



第四届全国木质素 科学与技术学术研讨会 暨第一届中国-东盟生物质 转化与利用论坛

The 4th NLSTS and
1st China-ASEAN Biomass Forum

会议摘要集

2024年8月22-24日

中国·大连

主办单位：中国科学院大连化学物理研究所 | 广东工业大学 | 华南理工大学

协办单位：辽宁省生物质能源转化与材料重点实验室 | 木质素高值化利用联盟

中国科学院大连化学物理研究所青年创新促进会



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

主题论坛 A+E

Theme Forum A+E



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

会议手册顺序	报告人	题目	邮箱号	单位
KN-A-01	高志民	毛竹木质素生物合成及其调控研究	gaozhimin@icbr.ac.cn	国际竹藤中心
KN-A-02	金明杰	基于代谢工程和体系设计的木质素生物转化	jinmingjie@njust.edu.cn	南京理工大学
KN-A-03	谢尚县	木质素的生物降解与资源化利用	shangxian_xie@hust.edu.cn	华中科技大学
KN-A-04	赵运军	非传统木质素单体的生物合成	yjzhao@cemps.ac.cn	中国科学院分子植物科学卓越创新中心
KN-A-05	肖毅	生物全利用来源于木质纤维素的葡萄糖、木糖和酚类化合物合成酪氨酸及其类似物	yi_xiao@sjtu.edu.cn	上海交通大学生命科学技术学院
KN-A-06	朱道辰	木质素生物转化合成高值化学品的技术关键与挑战	dczhucn@ujc.edu.cn	江苏大学
KN-A-07	桂金山	木质素合成精准调控与木材材性改良	jsgui@zafu.edu.cn	浙江农林大学
KN-A-08	刘志华	木质素生物转化路径与策略	zhliu@tju.edu.cn	天津大学
IL-E-01	岳凤霞	木质素定量方法的研究	yuefx@scut.edu.cn	华南理工大学
IL-E-02	陈景	木质素基医用抗菌敷料的制备及性能研究	chenjing@nimte.ac.cn	中国科学院宁波材料技术与工程研究所
IL-E-03	陈理恒	木质素分子模拟的优势、难点及未来发展	lihengchen@gdut.edu.cn	广东工业大学
IL-E-04	王静禹	原子力显微镜力谱在木质素分子间作用力研究中的应用	jingyuwang74@163.com	四川大学化学学院
IL-E-05	李海龙	X射线散射技术在纤维素材料研究中的应用	lihailong@dlut.edu.cn	大连理工大学
IL-E-06	张永胜	卤化金属催化剂促进木质素高效加氢解聚制备酚类单体	yzhang@zzu.edu.cn	郑州大学
IL-E-07	司晓勤	生物质的分离及催化转化研究	sixiaoqin@zzu.edu.cn	郑州大学
IL-E-08	文甲龙	木质素结构解析、可控高效分离与转化应用	wenjialong@bjfu.edu.cn	北京林业大学
IL-E-09	沈晓骏	利用木质纤维素可持续获取饮用水	shenxiaojun@bjfu.edu.cn	北京林业大学
IL-E-10	罗建新	两性性聚合物固体酸Pickering界面催化果糖脱水制5-HMF	luojianxin392@163.com	湖南工学院
IL-E-11	翟尚儒	基于木质素本征和富碳特性设计合成高性能功能材料	zhaisr@dlpu.edu.cn	浙江科技大学
IL-E-12	方志强	木质素聚集结构调控及其增韧纳米纤维素薄膜	lxq15621496181@163.com	华南理工大学
IL-E-13	石松	共价三嗪骨架材料催化木质素氧化裂解研究	shisong@dicp.ac.cn	中国科学院大连化学物理研究所
IL-E-14	蓝武	基于镍基催化剂的木质素电催化解聚	lanwu@scut.edu.cn	华南理工大学
IL-E-15	冯清华	木质素基近红外滤光片	fqhpaper@163.com	湖北工业大学
IL-E-16	王芬芬	Ru-Ni双金属催化剂的制备及其氨解聚乳酸废塑料性能研究	fenfenwang@njtech.edu.cn	南京工业大学



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

毛竹木质素生物合成及其调控研究

高志民^{*1, 2} 杨克彬^{1, 2} 孙化雨^{1, 2} **费本华**^{1, 2} 李慧^{1, 2}

(1 国家林业和草原局/北京市竹藤科学与技术重点开放实验室, 2 国际竹藤中心竹藤资源基因科学与基因产业化研究所, 北京 100102)

摘要: 【目的】竹子生长速度快, 生物量大, 资源丰富, 材质优良, 因此竹子已成为实现“双碳”目标、落实“以竹代塑”倡议和保障我国木材安全的有力抓手。尽管细胞壁中木质素的沉积增加了其机械强度, 符合建筑用等对高强度竹材的需求, 但木质素是纤维素可持续生产的一个重要障碍, 它增加竹浆造纸等纤维的解离能耗。因此研究竹子木质素的生物合成及其调控机制, 不仅对于丰富竹学基础遗传学理论具有重要科学价值, 而且对于培育满足“以竹代塑”工业化利用的竹子专用品种具有重要的现实意义。【方法】以代表性竹种毛竹 (*Phyllostachys edulis*) 为研究对象, 利用 X 射线光电子能谱、傅里叶变换红外光谱、拉曼光谱和固相核磁技术对毛竹木质素组分进行检测, 采用基因组、转录组、降解组测序技术发掘毛竹木质化过程中的差异表达基因, 使用分子生物学技术, 结合转基因、基因编辑技术以及解剖学和生理生化测定技术对木质素生物合成及其调控遗传因子进行功能验证。【结果】4 年生毛竹竹材中 C、O 元素相对含量和 O/C 比值均高于 1 年生竹材, 木质素相对含量高于 1 年生竹材, 纤维素和半纤维素相对含量低于 1 年生竹材; 4 年生竹材木质素中丁香酰丙烷单元(S)和愈创木酰丙烷单元(G)相对含量较高, 而羟基苯丙烷单元(H)相对含量较低, S/G 比值较大。在毛竹基因组中鉴定了参与木质素生物合成的 13 个基因家族 242 个成员, 明确了木质化过程中 48 个木质素生物合成酶基因的表达趋势。构建了毛竹茎秆木质化过程的调控网络, 包括 11 个 miRNA、22 个转录因子和 36 个木质素生物合成酶基因。提出了一个 miRNA 介导的‘MYB-PeLAC20’的木质素单体聚合调控模型, 验证了 miR397 通过剪接 *PeLAC* 调控其表达来影响木质素积累。发现木质素生物合成酶基因多个家族的多个成员受到泛素化的调控, 鉴定了一种在木质素生物合成中起负作用的 Kelch 重复结构域 F-box 蛋白 (PeKFB9), *PeKFB9* 过表达降低肉桂酸和木质素积累及 PAL 活性, PeKFB9 作为 E3 连接酶, 通过 26S 蛋白酶体途径促进 PePAL10 的泛素化和降解, 构建了基于 PePAL10 泛素化的木质素生物合成级联调控模型。另外, 发现 PeZIP28667 能够与 *PePAL10* 启动子结合, 负调控其表达蛋白的酶活性。验证了 PePAL 具有苯丙氨酸解氨酶和络氨酸酶双重活性, 成功实现了 *PePALs* 和 *PeCCRs* 的原位基因编辑, 降低了其编码蛋白的酶活性, 编辑后木质素含量降低。【结论】毛竹木质素生物合成及其调控是一个复杂的调控网络, 竹子育种正朝着智能化方向发展, 将融合生物育种、基因编辑、人工智能等技术以及大数据决策, 以实现对竹子木质素相关性状的精准定向改良, 培育出低木质素含量、高 S/G 比例等符合竹子工业化利用的新品种。

关键词: 毛竹、木质素、生物合成与调控、遗传操作、智能育种

基金项目: 资助项目名称 (2021YFD2200500)。

*作者为通讯作者



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

Lignin biosynthesis and its regulation in Moso bamboo

Gao Zhimin^{1, 2} Yang Kebin^{1, 2} Sun Huayu^{1, 2} Fei Benhua^{1, 2} Li Hui^{1, 2}

(1. Key Laboratory of State Forestry and Grassland Administration/Beijing on Bamboo and Rattan Science and Technology, Beijing 100102, China; 2. Institute of Gene Science and Industrialization for Bamboo and Rattan Resources, International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China)

Abstract: [Objective] Bamboo grows fast, has a large biomass, rich resources, and is of good wood quality. Therefore, bamboo has become a powerful hand to achieve the goal of “Carbon Peaking and Carbon Neutrality”, implement the initiative of “Bamboo as a Substitute for Plastic”, and ensure the safety of wood in China. Although the deposition of lignin in cell wall increases its mechanical strength in line with the demand for high-strength bamboo for construction and other uses, it is an important barrier to sustainable production of cellulose, which increases the energy consumption of bamboo pulp papermaking fiber. Therefore, the study of bamboo lignin biosynthesis and its regulation mechanism is not only of great scientific value to enrich the basic genetics theory of bamboo, but also of great significance to the research of bamboo lignin biosynthesis, furthermore, it is of great practical significance to cultivate special bamboo varieties which can meet the needs of industrial utilization of “Bamboo as a Substitute for Plastic”. **[Methods]** The lignin components of Moso bamboo (*Phyllostachys edulis*), a representative bamboo species, were detected by X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and Solid-state nuclear magnetic resonance, the differentially expressed genes of Moso bamboo during lignification were identified by genome, transcriptome and degradome sequencing, functional verification of lignin biosynthesis genes and their regulatory factors were performed by combining transgenic, gene editing and anatomical, physiological and biochemical techniques. **[Results]** The relative content of C and O and the ratio of O/C in four-year-old Moso bamboo wood were higher than those in one-year-old bamboo wood, and the relative content of lignin was higher than that in one-year-old bamboo wood, while the relative content of cellulose and hemicellulose was lower than that of one-year-old bamboo. The relative content of syringyl propane (S) and guaiacylpropane (G) and S/G ratio in four-year-old bamboo lignin was higher, while the relative content of hydroxyphenylpropane unit (H) was lower. In the genome of Moso bamboo, 242 members of 13 gene families involved in lignin biosynthesis were identified. A regulatory network including 11 miRNAs, 22 transcription factors and 36 lignin biosynthesis genes was constructed during the lignification process of Moso bamboo. A miRNA-mediated regulation model of lignin monomer polymerization of 'MYB-PeLAC20' was proposed, validating that miR397 influenced lignin accumulation by splicing *PeLAC* to regulate its expression. It was found that multiple members of multiple families of lignin biosynthesis genes were regulated by ubiquitination, a Kelch repeat domain F-box protein (PeKFB9) was identified as a negative factor in lignin biosynthesis, overexpression of *PeKFB9* reduced cinnamic acid and lignin accumulation and PAL activity. PeKFB9, as an E3 ligase, promoted the ubiquitination and degradation of PePAL10 through the 26S proteasome pathway. A cascaded regulation model of lignin biosynthesis based on PePAL10 ubiquitination was constructed. In addition, PEZIP28667 was found to be able to bind to the *PePAL10* promoter and negatively regulate the enzyme activity of its expressed protein. It was verified that PePAL had dual activities of phenylalanine ammonia-lyase and serine enzymes. The

基金项目：资助项目名称（2021YFD2200500）。

*作者为通讯作者



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

in-planta gene editing of *PePALs* and *PeCCR*s was successfully conducted in Moso bamboo, and the enzyme activity of the protein encoded by *PePALs* was reduced, and the lignin content was reduced after editing. **[Conclusion]** Lignin biosynthesis and its regulation in Moso bamboo is a complex regulatory network. Bamboo breeding is developing towards intelligentization, which will integrate biological breeding, gene editing, artificial intelligence and big data decision-making, in order to improve the related properties of bamboo new varieties with low lignin content and high S/G ratio.

Key words: Moso bamboo, lignin, biosynthesis and regulation, genetic manipulation, intelligent breeding



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

基于代谢工程和体系设计的木质素生物转化

金明杰*, 许召贤, 蔡成固, 李萍萍, 周华蓉, 李洁, 徐美林

南京理工大学 环境与生物工程学院, 江苏省南京市玄武区孝陵卫 200 号

E-mail: jinmingjie@njust.edu.cn

木质素是木质纤维素生物质的三大组分之一, 是自然界最丰富的可再生芳香族化合物, 其高效利用对木质纤维素炼制经济可行性提升及可持续发展均具有重要作用。结构上, 木质素是由苯丙烷单元通过碳碳键和醚键等连接而成的三维网状聚酚类化合物, 并且随物种来源不同木质素的结构也有所差异。通过热解、氢解、化学氧化、酶解等方法可以将木质素解聚为富含小分子芳香类化合物的木质素裂解液, 但由于其成分比较复杂, 很多情况下不适合单一化合物的分离和提取。相对于石化炼制中常用的先对各组分进行分馏后再进行炼制的技术路线, 微生物体内具有丰富的代谢途径使其能够同时转化多种底物, 并通过生物漏斗 (biological funnel) 式的代谢途径将多种底物汇集到一种化合物。如此, 不仅可以实现在一个反应器中的多底物转化, 而且方便产物分离。基于以上学术思想, 本课题组在一系列木质素降解菌株筛选、木质素降解途径解析的基础上, 对红球菌、鞘氨醇菌等的木质素降解途径和转化体系进行设计, 实现了木质素到聚羟基脂肪酸酯、黏糠酸、没食子酸等多种化学品的转化。相关研究拓展了木质素的利用价值, 为木质素的高值化利用提供了理论基础和实践经验。

References:

- [1] Jin*, et al. Valorization of lignin components into gallate by integrated biological hydroxylation, O-demethylation, and aryl side-chain oxidation. *Science Advances*, 2021, 7(36), eabg4585.
- [2] Jin*, et al. Efficient lignin biodegradation triggered by alkali-tolerant ligninolytic bacteria through improving lignin solubility in alkaline solution[J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2023, 8(4): 461-477.
- [3] Jin*, et al. Developing *Rhodococcus opacus* and *Sphingobium* sp. coculture systems for valorization of lignin-derived dimers. *Biotechnology and Bioengineering*, 2022, 119(11), 3162-3177.
- [4] Jin*, et al. Microbial polyhydroxyalkanoate production from lignin by *Pseudomonas putida* NX-1[J]. *Bioresource Technology*, 2021, **319**: 124210.
- [5] Jin*, et al. Development of a *Rhodococcus opacus* cell factory for valorizing lignin to muconate[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, **8**(4): 2016-2031.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素的生物降解与资源化利用

谢尚县

华中科技大学生命科学与技术学院环境资源微生物技术研究所，武汉，430074

Email: shangxian_xie@hust.edu.cn

木质素是由苯丙烷结构单元通过多种化学键交联组成的复杂芳香族高聚物，微生物利用漆酶和过氧化物酶类等降解酶对木质素不同化学连键进行非特异性断裂。我们最近研究发现，裂解性多糖单加氧酶（LPMO）不仅具有已揭示的纤维素氧化功能，同时具有氧化木质素的功能，可通过醌氧化还原循环途径增强胞外 Fenton 反应，并与过氧化物酶协同氧化断裂木质素内部的交联结构，降低木质纤维素的转化抗性。另外，木质素解聚后产生的芳香族化合物结构和组成复杂，不同芳香族单体在不同位置上都含有 1-2 个甲基，致使下游木质素转化以及产品纯化困难，这是木质素生物转化利用的瓶颈问题和最关键限速步骤。在我们的研究中发现，浑浊红球菌 PD630 具有高效地转化木质素解聚后混合芳香族单体的代谢能力，可实现多元芳香族化合物的非特异性去甲基化而转化为主要的芳香族中心代谢中间体。通过功能组学分析以及突变菌株构建，对所选基因进行了功能筛选，并且结合体外酶学验证了 PD630 对木质素源芳香族化合物的去甲基机制。在此基础上，进一步通过合成生物学以及代谢工程手段，构建菌株底物自诱导智能调控体系，并利用挖掘的新型芳香族脱甲基酶构建木质素转化人工菌株，实现木质素到生物塑料的高效转化。同时，利用木质素的高分子材料结构特性，设计温敏性木质素基纳米凝胶栓塞剂表现出极高的机械强度、肿瘤药物的高负载量和优异缓释特性，可显著抑制肿瘤生长和转移，从而实现木质素解聚后小分子与残留高分子的完全资源化利用。



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

非传统木质素单体的生物合成

蔡卓颖, 谢信心, 林华娜, 赵运军*

中国科学院分子植物科学卓越创新中心, 上海, 200032

*yjzhao@cemps.ac.cn

植物木质素具有很强的可塑性。除了三种传统的木质素单体——对香豆醇、松柏醇和芥子醇——之外, 很多酚类代谢物也可通过自由基耦合聚合进入特定植物组织的木质素中, 因此这些代谢物也被认为是真正的木质素单体。^[1]为了与传统的三种木质素单体相区分, 它们被称为非传统木质素单体。^[1]这些非传统木质素单体的掺入, 赋予了木质素独特的结构, 并影响其物理化学性质。^[2]近年来研究显示一些非传统木质素单体的合成基因可作为木质素品质改良的潜在工具或靶点, 用以提高木质纤维生物物质的利用效率。^[3, 4]目前人们对于一些重要的非传统木质素单体的生物合成与代谢途径仍然不清楚, 这极大的限制了对它们的改造与利用。我们实验室正在从事这些非传统木质素单体, 如酰基化木质素单体、含邻苯二酚基团的线性木质素单体和芪类化合物等, 生物合成及木质素基因工程的研究。本次会议我将汇报近期我们实验室在挖掘这些非传统木质素单体合成酶方面取得的一些进展, 讨论它们在植物生物质转化方面的价值。

参考文献

- [1] J.C. del Río, J. Rencoret, A. Gutierrez et al., Lignin monomers from beyond the canonical monolignol biosynthetic pathway: Another brick in the wall, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2020**, 8, 4997- 5012.
- [2] Y. Zhao, M. Abid, X. Xie et al., Harnessing unconventional monomers to tailor lignin structures for lignocellulosic biomass valorization, *For. Res.*, **2024**, 4: e004.
- [3] C.G. Wilkerson, S.D. Mansfield, F. Lu et al., Monolignol ferulate transferase introduces chemically labile linkages into the lignin backbone, *Science*, **2014**, 344, 90- 93.
- [4] Y. Zhao, X. Yu, P.Y. Lam et al., Monolignol acyltransferase for lignin *p*-hydroxybenzoylation in *Populus*, *Nat. Plants*, **2021**, 7, 1288- 1300.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

生物全利用来源于木质纤维素的葡萄糖、木糖和酚类化合物合成酪

氨酸及其类似物

肖毅* (报告作者)

上海交通大学生命科学技术学院, 上海, 200240

*yi_xiao@sjtu.edu.cn

木质纤维素生物炼制在替代石化资源用于燃料和化学品生产方面具有巨大潜力。木质纤维素中的糖类的生物利用已经获得了广泛的研究,近年来木质素来源芳烃单体的生物转化也受到了关注。然而,木质纤维素的完全利用仍然具有挑战性。木质纤维素的解聚主要产生葡萄糖、木糖和木质素衍生的酚类化合物。在本研究中,我们开发了葡萄糖-木糖-酚类(GXP)系统,在基本培养基中充分利用木质纤维素的三种成分生产 L-酪氨酸及其类似物。首先,我们构建了携带 CRISPR/dCas9 干扰系统的双菌系统,使其能同时利用葡萄糖和木糖来支持细胞生长并生产中间体丙酮酸,获得了 34.3 g L^{-1} 的丙酮酸,糖的产率为 0.68 g g^{-1} 。然后,我们将酪氨酸酚裂解酶和其他生物催化酶引入该双菌系统,生成了 GXP 系统,该系统可以将丙酮酸和木质素衍生的酚类化合物转化为 L-酪氨酸及其类似物。利用该系统,从 12.5 g L^{-1} 的苯酚纯品中生产出了 20.8 g L^{-1} 的 L-酪氨酸,产率为 86.4%。使用原料高粱髓的水解液,从 0.96 g L^{-1} 的对香豆酸中生产出 0.94 g L^{-1} 的 L-酪氨酸,产率为 88.7%,并保留了 8.1 g L^{-1} 的丙酮酸,总体产率为 0.163 g 产品/g 高粱髓 。GXP 系统展示了一种全利用木质纤维素生物质合成增值化学品的策略。

参考文献

M. Zhao, X. Wu, Y. Tao and Y. Xiao. Full use of lignocellulosic biomass for efficient synthesis of L-tyrosine and its analogues by engineering microbial consortia. *Green Chemistry*. 2024, 26, 6760-6773



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素生物转化合成高值化学品的技术关键与挑战

朱道辰*, 高嘉悦, 张正昊, 马珂宇

江苏大学, 镇江, 212013

*dczhucn@ujs.edu.cn

木质素的生物炼制不仅可以减少石油化工对环境的污染压力, 而且具有支持全球碳中和碳排放目标的潜力, 极具发展前景。但是木质素结构的异质性、复杂性和产物的多样性导致其难以真正的实现商业化利用。在长期进化中细菌演化出降解和利用木质素的能力, 通过代谢途径改造可以利用细菌生产目标芳香化学品, 因此利用木质素分解微生物通过生物方法进行木质素分解已经成为一种更好、更有效的获取增值化合物的方法。尽管在开发强化木质素生物转化的微生物底盘方面取得了重大进展, 但它们的降解效率仍然无法满足工业要求。此外, 复杂的副产物影响了菌株的转化效率, 阻碍了其商业化。我们意识到, 通过基因工程挖掘单一菌株的潜力可能无法解决木质素生物转化效率低下的问题, 因为没有任何一种细菌可以覆盖木质素衍生物转化所涉及的所有代谢途径。因此, 构建含有不同木质素代谢途径的微生物联合体可能是解决木质素生物转化效率的有效方法。我们利用这些策略, 利用木质素作为底物实现了姜黄素、白藜芦醇等芳香化合物的生物合成。在我们团队研究过程中, 还关注了木质素衍生芳香化合物的跨膜运输机制、木质素对细菌的生长抑制和毒性胁迫的问题, 并且开发了相应的策略来解决这些问题, 以提高细胞工厂的效率。此外, 在研究过程中还发现, 细菌不能利用全部的木质素, 在生产目标产物的发酵结束后仍然剩余部分大分子的木质素, 无论怎么优化发酵过程, 都难以完全利用这些剩余大分子木质素。由于含有丰富的酚羟基等活性基团, 细菌难以利用的发酵剩余木质素分子可以用于制备水凝胶, 我们通过与角蛋白、阿拉伯树胶等可降解材料的复合, 制备了用于土壤改良的可降解水凝胶。研究表明木质素水凝胶提高了小麦、玉米和油菜籽的发芽速率、叶片数和株高, 而且对于调节土壤含盐量 and 水土保持均具有显著调节作用。因此, 通过难降解木质素制备农业用水凝胶的方式, 解决了木质素的全部转化利用的问题。

参考文献

- [1] Xu, L., Nawaz, M. Z., Khalid, H. R., Alghamdi, H. A., Sun, J., & Zhu, D. Modulating the pH profile of vanillin dehydrogenase enzyme from extremophile *Bacillus ligninophilus* L1 through computational guided site-directed mutagenesis, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, 130359.
- [2] Zhu, D., Xu, L., Sethupathy, S., et al., Decoding lignin valorization pathways in the extremophilic *Bacillus ligninophilus* L1 for vanillin biosynthesis, *Green Chem*, 2021, 23, 9554 – 9570.
- [3] Mutanda, I., Sun, J., Jiang, J., & Zhu, D. Bacterial membrane transporter systems for aromatic compounds: Regulation, engineering, and biotechnological applications, *Biotechnol Adv*, 2022 59, 107952.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素合成精准调控与木材材性改良

桂金山*

浙江农林大学 林业与生物技术学院 亚热带森林培育国家重点实验室, 杭州, 311300 *jsgui@zafu.edu.cn

木质素和纤维素是植物细胞壁的主要成分, 决定了木材的强度和韧性, 以及植物的抗倒伏性。通过分子遗传和功能基因组学方法, 我们系统鉴定了植物细胞壁中木质素和纤维素合成的关键调控因子。研究发现, LTF1 直接结合木质素合成基因启动子, 抑制木质素合成途径的启动。LTF1 蛋白可被激活的 MPK6 激酶磷酸化, 通过蛋白酶体途径降解, 从而解除其对木质素合成的抑制作用。多种内外信号可激活 MPK6, 使 LTF1 作为木质素合成的“感应开关”, 通过 MPK6 感知多种信号, 动态调控木质素合成途径的开启与关闭[1]。

在此基础上, 我们利用 LTF1 基因的作用原理对其进行改造, 使 LTF1 蛋白更加持久稳定的控制木质素合成。结合细胞类型特异基因启动子, 建立了木质素合成细胞特异性调控技术, 实现对导管和纤维细胞木质素合成的精准调控[2]。研究发现, 在纤维细胞中降低木质素含量、改变单体组成和结构, 显著提高了木质纤维生物质的积累和糖化效率; 而在导管中调控木质素合成, 虽然降低了木质素含量和改变单体组成, 但也影响了植物正常生长, 导致木质纤维生物质积累显著降低。通过探索木质素合成的细胞特异性调控, 我们发现导管木质素含量降低是影响植物正常生长的主要原因。

此外, 我们利用转录因子抑制 (EAR) 和激活 (VP64) 策略, 构建了茎干高表达转录因子遗传群体, 鉴定出一个新的转录因子 TCP19。TCP19 同时抑制木质素合成并促进纤维素合成, 从而提高了木材品质和作物的抗倒伏性[3]。这些研究成果不仅丰富了植物细胞壁形成的理论, 也为制浆造纸、森林碳汇和作物育种等领域提供了新的分子工具和技术手段。

参考文献

- [1] J. Gui, L.Luo, Y. Zhong et al., Phosphorylation of LTF1, an MYB Transcription Factor in *Populus*, Acts as a Sensory Switch Regulating Lignin Biosynthesis in Wood Cells, *Molecular Plant*, **2019**, 12, 1325-1337.
- [2] J. Gui, P. Lam, Y. Tobimatsu et al., Fibre-specific regulation of lignin biosynthesis improves biomass quality in *Populus*. *New Phytologist*, **2020**, 226, 1074-1087.
- [3] S. Lv, Z. Lin, J. Shen et al., OsTCP19 coordinates inhibition of lignin biosynthesis and promotion of cellulose biosynthesis to modify lodging resistance in rice, *Journal Experimental Botany*, **2024**, 75, 123-136.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

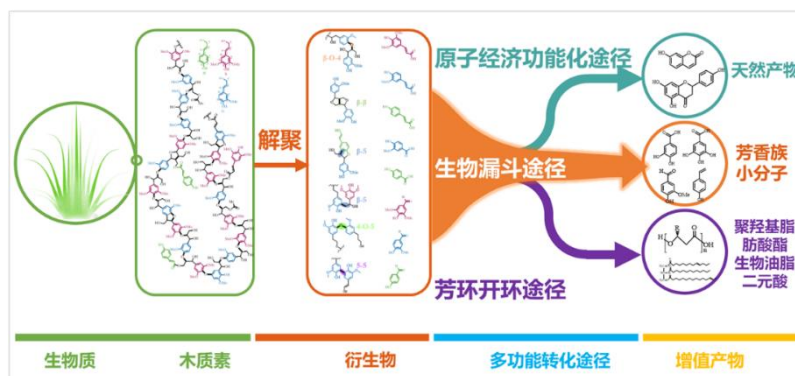
木质素生物转化路径与策略

刘志华*

天津大学化工学院，天津 300072，中国

* Email: zhliu@tju.edu.cn

木质素是自然界储量最丰富的可再生芳香化合物，是仅次于纤维素的第二大生物聚合物。木质素高值化利用是当前可再生生物质资源研究争夺的制高点。微生物经过亿万年进化形成天然“生物漏斗”途径，可以将异质木质素转化为能源、化学品和材料等，是一种绿色低碳新型生物制造模式。当前，制约木质素生物转化的关键挑战是如何提升木质素生物可获得性与促进生物代谢效率。针对上述难题，从木质素大分子和疏水本征特性出发，通过构建多级选择性多组分协同拆分技术，原位定向调节木质素结构特性，强化亲水基团并消除重聚合反应，提高了木质素的生物可获得性；然后，利用合成生物学方法构建木质素生物转化细胞工厂，设计开发多功能人工生物转化新路径，包括生物漏斗、芳香开环、原子经济功能化途径等，实现芳香精细化学品、二元酸、聚羟基脂肪酸酯 PHA 等高效合成；通过对代谢关键酶筛选、改造和异源表达策略开发，调控木质素代谢碳流强化了高价值产物的合成效率；提出木质素级联生物转化理念，建立木质素生物转化标准化工艺，木质素基产物合成达到报道的最高水平，通过进一步开发过程经济评估模型，提升木质素生物转化技术可行性，为木质素生物转化大规模应用提供了技术参考。



木质素生物转化途径

参考文献

- [1] Liu, Z.H., et al., *Nature Communications*, 2021
- [2] Liu, Z.H., et al., *Trends in Biotechnology*, 2022
- [3] Liu, Z.H*, et al., *Chemical Engineering Journal*, 2023
- [4] Liu, Z.H*, et al., *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2024
- [5] Liu, Z.H*, et al., *Green Chemistry*, 2024



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素定量方法的研究

岳凤霞*, 杨林杰, 王晨, 周鑫

华南理工大学轻工科学与工程学院/制浆造纸工程国家重点实验室, 广州, 510640

*yuefx@scut.edu.cn

木质素结构单元组成与含量是木质纤维原料的重要评价指标, 木质素及其结构单元的快、准确定量, 在木质素高值转化利用研究与实际生产中举足轻重。天然木质素一般是由愈创木基(G)、紫丁香基(S)和对羟基苯基(H)三种基本结构单元通过醚键、碳碳键等连接形成的复杂大分子。不同来源的木质素结构单元种类、比例和连接方式具有明显差异, 相应地影响了植物纤维原料的利用性能。由于结构的复杂性与不稳定性, 木质素结构解译及定量研究一直是领域内的难题。笔者针对现有木质素含量测定、结构单元定量方法的过程繁琐、准确性差等不足, 设计合成了代表性木质素模型物/标准物, 结合 GC/GC-MS、UV 等分析手段改进、开发了一系列木质素结构单元及木质素含量测定新方法, 提升了对木质素定量的准确性, 在木质素结构解译、木质素生物合成与调控等方面具有重要意义。

关键词: 木质素; 结构单元; 定量

参考文献

- [1] F. Yue, F. Lu, R. Sun, et al. Syntheses of lignin-derived thioacidolysis monomers and their uses as quantitation standards. *J. Agric. Food Chem.*, 2012, 60(4): 922-928.
- [2] L. Yang, J. Wang, C. Wang et al. A tailored fast thioacidolysis method incorporating multi-reaction monitoring mode of GC-MS for higher sensitivity on lignin monomer quantification, *Holzforschung*, 2022, 76 (7), 604-610.
- [3] F. Yue, F. Lu, M. Regner et al. Lignin-derived thioacidolysis dimers: reevaluation, new products, authentication, and quantification. *ChemSusChem*, 2017, 10 (5), 830-835.
- [4] F. Lu, C. Wang, M. Chen et al. A facile spectroscopic method for measuring lignin content in lignocellulosic biomass. *Green Chem.* 2021, 23(14), 5106-5112.



木质素基医用抗菌敷料的制备及性能研究**

陈景*, 李淑琪, 晁叶焱, 崔明辉, 徐晓波, 李景瑞, 马晓振, 朱锦

中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波, 315201

*chenjing@nimte.ac.cn

细菌感染导致伤口发炎化脓, 可能还会引起人体的其他组织病变, 威胁人类健康。传统的敷料可以起到保护伤口的作用, 却不能吸收伤口周围的渗出物, 生物相容性较差且易于与伤口组织发生粘连。因此, 在创面敷料中新型抗菌生物材料的合成与开发是预防伤口感染的核心, 也是当前研究的热点。近年来, 基于天然生物质的聚合物如木质素基复合材料因其无毒无害且可降解, 引起了广泛关注。

本文通过一步法制备得到了抗菌木质素基聚氨酯复合泡沫, 其达到了吸水、抗菌、可降解的效果, 作为伤口敷料具备促进伤口愈合的能力, 不仅有助于血管、毛囊等组织的生成, 而且表现出了胶原沉积。同时, 引入聚赖氨酸的纳米银木质素基聚氨酯泡沫复合材料的抗菌性得到进一步提升, 经过疏水改性后, 复合材料还表现出优异的抗细菌粘附性、抗生物膜性以及低细胞毒性。进一步地, 采用绿色环保路线, 制备出木质素基非异氰酸酯聚氨酯复合泡沫, 该泡沫具备了优异的机械性能、热稳定性和抗菌性能。

综上, 这一类木质素基可降解抗菌泡沫将在伤口护理敷料的临床应用方面具有巨大潜力。

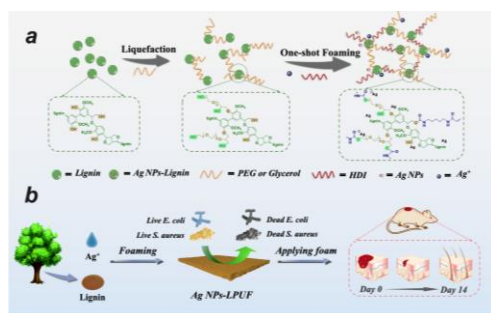


图1 木质素基聚氨酯泡沫材料制备及抗菌性能

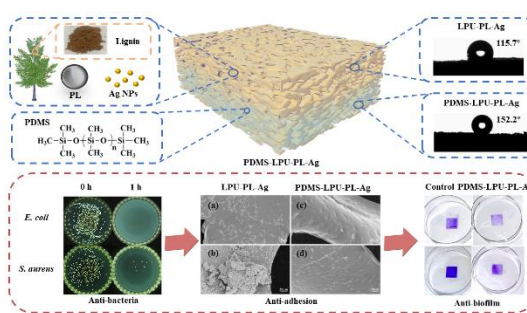


图2 抗粘附木质素基聚氨酯泡沫制备及性能

参考文献

- [1] S. Q. Li, Y. S. Zhang, J. Chen, et al., Antimicrobial Lignin-Based Polyurethane/Ag Composite Foams for Improving Wound Healing, *Biomacromolecules*, **2022**, 23, 1622-1632.
- [2] X. B. Xu, Y. Y. Chao, J. Chen, et al., A Photothermally Antibacterial Au@Halloysite Nanotubes/Lignin Composite Hydrogel for Promoting Wound Healing. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 258, 128704.
- [3] M. H. Cui, S. Q. Li, J. Chen, et al., Sustainable Janus Lignin-Based Polyurethane Biofoams with Robust Antibacterial Activity and Long-Term Biofilm Resistance. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 256, 128088.
- [4] J. R. Li, X. B. Xu, J. Chen, et al., Antimicrobial Nonisocyanate Polyurethane Foam Derived from Lignin for Wound Healing. *ACS Appl. Bio Mater.*, **2024**, 7, 1301-1310.
- [5] Y. Y. Chao, S. K. Yu, J. Chen, et al., Architecting Lignin/Poly(vinyl alcohol) Hydrogel with Carbon Nanotubes for Photothermal Antibacterial Therapy. *ACS Appl. Bio Mater.*, **2023**, 6, 1525-1535.



木质素分子模拟的优势、难点及未来发展**

陈理恒*

广东工业大学轻工化工学院，广州市，510006

*lihengchen@gdut.edu.cn

报告摘要: 木质素结构的复杂性及检测技术的局限性导致难以解析木质素的聚集微结构的影响因素，制约其精准功能化及高值利用。为此，我们团队借助分子模拟研究木质素的聚集微结构。本报告将通过简要介绍我们团队使用木质素分子模拟解析木质素聚集微结构的一些进展，如分子内分子间相互作用的定性定量解析对木质素聚集微结构调控的指导作用，展现它在处理复杂木质素分子方面的优势。另外，将介绍目前木质素分子模拟存在的诸多困难，特别是木质素分子动力学因其精确力场的缺失导致难以大量开展模拟计算。最后，对木质素分子模拟未来将如何有效结合实验检测技术以及如何借助深度学习等 AI 技术辅助力场构建等做出展望。

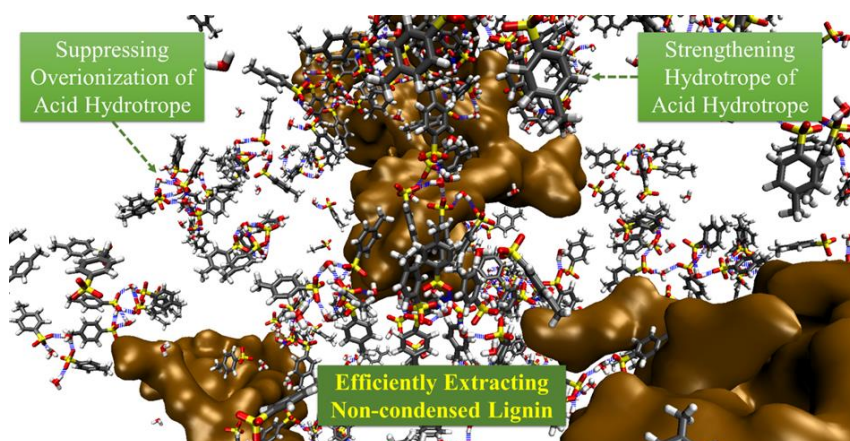


图 1 木质素在溶液中的分子动力学模拟示意图

参考文献

- [1] Jiayi Zheng, Liheng Chen, Zhichang Huang, et al., Unraveling lignin extraction: molecular dynamics insights into effective biomass valorization using a p-toluenesulfonic acid/solvents system, *Green Chemistry*, **2024**, 26 (5), 2783-2792.
- [2] Jiayi Zheng, Liheng Chen, Xueqing Qiu, et al., Synergizing mitigated spatial confinement and chemical stabilization of lignin facilitates full utilization of lignocellulose, *Green Chemistry*, **2023**, 25 (24), 10415-10423.
- [3] Liheng Chen, Si-Man Luo, Cong-Min Huo, et al., New insight into lignin aggregation guiding efficient synthesis and functionalization of a lignin nanosphere with excellent performance, *Green Chemistry*, **2022**, 24 (1), 285-294.



原子力显微镜力谱在木质素分子间作用力研究中的应用

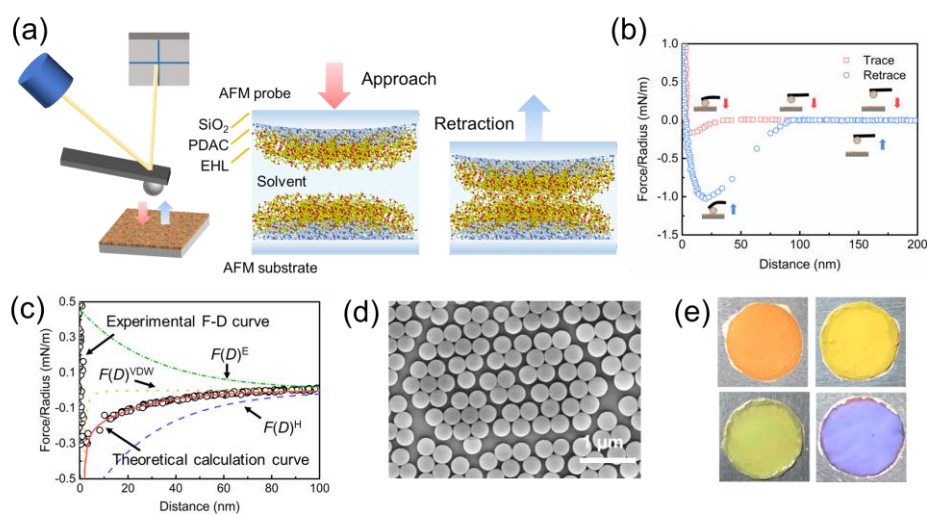
王静禹, 胡常伟*

四川大学 化学学院, 成都, 610064

*changwei.hu@scu.edu.cn

木质素有序超分子结构的构筑是其在制备功能材料过程中的重要挑战, 对增强其应用性能、提升应用价值以及拓展应用范围至关重要。木质素超分子结构调控过程受其分子间作用影响, 如何定量表征木质素复杂的分子间作用力一直是相关领域的瓶颈问题。作者利用原子力显微镜力谱技术, 从探针修饰、作用力测量、数据解析等方面建立了一套适用于木质素分子间作用力定量化研究的表征技术。利用上述方法, 系统性地研究了不同条件下木质素的溶解聚集行为, 并对各作用力(静电作用力、疏水作用力、范德华作用力等)进行了详细表征, 从而揭示了各作用力在超分子结构调控过程中的驱动机制以及影响规律。通过调控木质素分子间作用力, 实现木质素超分子结构的精确调控。首次成功制备了超均一、尺寸可控的单分散木质素胶体球, 并进一步开拓了木质素在光子材料领域的应用。

关键词: 木质素, 分子间作用, 超分子调控, 纳米粒子, 结构色



(a) 木质素分子间作用力测试示意图; (b) 水中木质素典型力-距曲线图; (c) 木质素各种分子间作用力解构; (d) 单分散木质素胶体球; (e) 木质素基光子材料

参考文献

- [1] J. Wang, W. Chen, D. Yang, et al., *ACS Nano* **2022**, 16(12), 20705-20713.
- [2] J. Wang, W. Chen, D. Yang, et al., *Small* **2022**, 18(19), 2200671.
- [3] J. Wang, Y. Qian, L. Li, et al., *ChemSusChem* **2020**, 13(17), 4420-4427.
- [4] J. Wang, Y. Qian, Y. Zhou, et al., *Engineering* **2021**, 7(8), 1140-1148.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

X 射线散射技术在纤维素材料研究中的应用

李海龙^{1*}, Torbjörn Pettersson², Lars Wågberg²

1 大连理工大学化工学院, 辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号 116024

2 KTH Royal Institute of Technology, Teknikringen 58, SE-100 44 Stockholm, Sweden

*lihailong@dlut.edu.cn

纤维素是地球上来源最广泛的生物质高分子材料, 由于其易降解、可再生, 同时具有优异的机械性能和生物相容性, 已被应用于各种领域。通过将纤维素以一定的方式溶解(再生纤维素溶液), 然后再成型的方法可以制造性能更优异的纤维素产品, 如再生纤维素纤维。再生纤维素产品的宏观性能取决于再生纤维素溶液转变为再生纤维素凝胶及产品过程中产生的微观聚集态结构。然而, 目前该过程中的微观结构演化机制尚不明确, 且对其进行定量研究较少。同时, 由于氢键及范德华力等相互作用而形成的复杂多级结构, 使得对纤维素微观结构与宏观性能关系的研究极为困难。针对上述问题, 我们通过溶解-非溶剂滴定的方法, 成功制备了分子分散、微观结构均匀、宏观尺寸大小的再生纤维素凝胶球模型样品体系, 从而有效克服了复杂多级结构的形成, 简化了样品体系。随后通过小角/宽角 X 射线散射(SAXS/WAXS)技术分别对不同再生纤维素凝胶小球在干燥过程中的微观结构进行了原位追踪, 成功揭示了在干燥过程中纤维素分子链从缠结的均匀网络结构转变成局部聚集且内部有序结构的演化过程[1,2]。此外, 我们通过建立新实验方法学(同步辐射掠入射 X 射线散射技术, GISAXS), 实现了对纤维素凝胶材料/固体基底两相界面处微观结构的无损检测, 成功揭示了在干燥过程中界面处纤维素分子链扩散与缠结的微观结构演化机制, 提出了干燥过程中界面处力学性能的变化源于纤维素分子链扩散与缠结的模型, 由此打破了氢键相互作用是影响纤维素材料界面力学性能主要因素的固有认知[3]。

参考文献

- [1] H. Li, M. Kruteva, M. Dull et al., Understanding the Drying Behavior of Gel Beads from Regenerated Cellulose: The Effects of Concentration and Non-solvents, *ACS Nano*, **2022**, *16*, 2608-2620.
- [2] H. Li, M. Kruteva, K. Mystek et al., Macro-and Micro-Structural Evolution during Drying of Regenerated Cellulose Beads, *ACS Nano*, **2020**, *14*, 6774-6784.
- [3] H. Li, S.V. Roth, G. Freychet et al., Structure Development of the Interphase between Drying Cellulose Materials Revealed by In Situ Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering, *Biomacromolecules*, **2021**, *22*, 4274-4283.



卤化金属催化剂促进木质素高效加氢解聚制备酚类单体

张永胜¹ (报告作者)*, 吴丹¹, 徐春保²

¹ 郑州大学化工学院, 郑州, 450001

² 香港城市大学, 香港

*yzhang@zzu.edu.cn

木质素高值化转化是实现生物质综合利用的关键与难点。通常情况下, 木质素解聚需要在高温、高氢气压力条件下, 在金属催化剂上进行^[1]。然而, 在此过程中往往伴随着苯环的加氢饱和, 从而只能得到附加值较低的饱和烃类。因此, 如何能够在提高 C-O 键氢解活性的同时, 避免催化剂对苯环加氢是其中的难点问题。近年来, 本课题组设计并开发了溴修饰的 Ru/C 和 Ni/Al₂O₃ 催化剂, 改性后催化剂在木质素加氢解聚反应中表现出更高的氢解反应活性和酚类单体收率, 实现了反应活性与选择性的同步提升 (如图 1) [2-3]。通过 XPS、原位 CO-FTIR 和原位同步辐射等一系列表征发现, 溴对金属纳米颗粒存在显著的电子和空间效应影响。一方面溴能够选择性毒化金属纳米颗粒的平台位, 保留台阶和顶点位。而平台位是苯环加氢的主要活性位点, 台阶和顶点位是 C-O 键氢解的活性位, 因此修饰后催化剂表现出苯环加氢抑制的效果。与此同时, 电负性较强的溴原子对金属纳米颗粒具有吸电子效应, 使得裸露的台阶和顶点位显正电性, 从而提升了该位点对富电子官能团的反应活性, 提高了对 C-O 键的氢解能力。

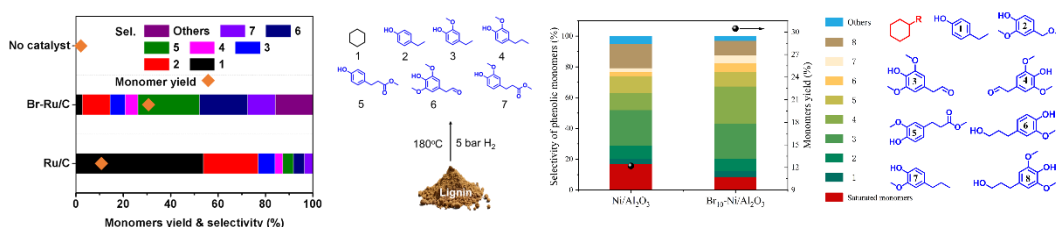


图 1. 卤化金属催化木质素加氢解聚制备酚类单体

参考文献

- [1] M. Tymchyshyn, Y. Zhang*, C. C. Xu*, et al., Transformation of organosolv lignin into sustainable aromatics: Catalytic hydrodeoxygenation using carbon-supported bimetallic MoRu catalyst, *Energy*, **2024**, 304, 132158.
- [2] X. Yang, D. Wu*, C. C. Xu, Y. Zhang*, et al., Synergy of electronic and steric effects of Br-Ni catalysts for selective hydrogenolysis of diphenyl ether to phenol, *Chem. Eng. J.*, **2023**, 475, 146144.
- [3] D. Wu, A. Y. Khodakov*, V. V. Ordonsky*, et al., Lignin Compounds to Monoaromatics: Selective Cleavage of C-O Bonds over a Brominated Ruthenium Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 12513-12523.



生物质的分离及催化转化研究**

司晓勤^{1*}, 陈非儿²

¹ 郑州大学, 郑州, 450001

² The University of Manchester, Manchester, M139PL

*sixiaoqin@zzu.edu.cn

木质素是自然界中含有芳香结构单元最为丰富的天然高分子聚合物,通常填充在纤维素和半纤维素中间,这阻碍生物酶对纤维素或半纤维素的接触和转化,而严重影响生物质的转化效率。因此,从生物质中分离出木质素,并对其进一步催化转化提高了生物质的利用效率。

我们发展一种简单高效的溶剂热处理方法可从木屑中同时分离得到高质量的纤维素和木质素,且四氢糠醇和甲醇等溶剂在木质素分离过程中会对其 β -O-4 结构中 α 位羟基进行醚化修饰而促进其 C-O 键氢解。设计和制备了短孔道介孔硅铝纳米球中缺陷锚定的 Ni 簇催化剂 Ni/MSN-Al,用于木质素模型化合物和有机溶剂解木质素中 C-O 键的氢解反应,该催化剂表现出优异的催化活性。在此基础上,进一步可在 ϵ -己内酯溶剂体系中高效分离木质素,且在 Ni-Al 合金催化剂上实现生物质全组分的高效转化为液体产物。针对生物质分离中存在的问题,此外我们还发展一种高效的催化策略,可催化原生生物质直接转化制备天然气和氢气,该过程具有一定的经济竞争性,且可减少初级能源消耗和温室气体排放,助力于我国“双碳”目标的实现。

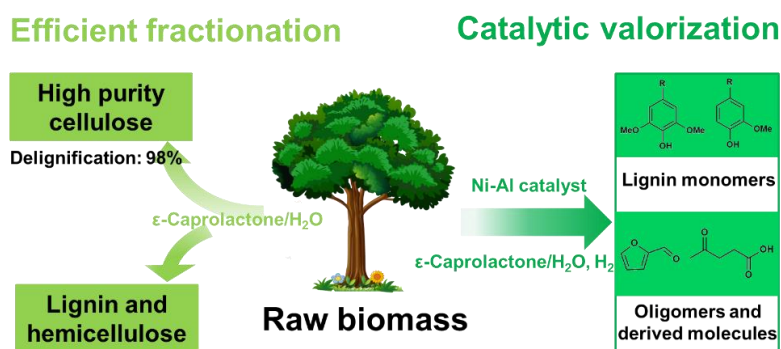


图 1. 生物质组分的分离和催化转化

参考文献

- [1] X. Si, Z. Zhao, J. Chen, et al., *ACS Catal.*, **2022**, 12, 10629-10637.
- [2] X. Si, R. Lu, Z. Zhao, et al., *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 258.
- [3] J. Chen, X. Si, Y. Wang, et al., *ChemSusChem*, **2023**, e202202162.
- [4] X. Si, F. Lu, J. Chen, et al., *Green Chem.*, **2017**, 19, 4849-4857.
- [5] X. Si, R. Lu, X. Liu, et al., *Ind. Crop. Prod.*, **2023**, 197, 116659.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素结构解译、可控高效分离与转化应用

文甲龙*

北京林业大学林木生物质化学北京市重点实验室，北京，100083

* wenjialong@bjfu.edu.cn

木质素是自然界中最丰富的可再生芳香族聚合物。然而，林木生物质细胞壁中三大组分（纤维素、半纤维素和木质素）通过共价键和氢键形成了致密而复杂的细胞壁结构，使得木质素难以高效分离，从而影响木质素大分子结构的准确解析和后续高值转化利用途径。

一般地，解析木质素分子结构特征是木质素化学和木质素高值化利用的基础。一方面，原本木质素结构解析对于木质纤维原料的材性分析、适合制浆和生物炼制的原料筛选，基因调控生物质的木质素结构验证和筛选至关重要。另一方面，由于分离的木质素品质及其高值化利用途径是制约当前生物质炼制可行性的核心，因此，木质素结构解析技术可以用来评估生物质预处理技术和组分分离技术的可行性。基于定向分离和结构系统表征的木质素组分，才能更有针对性地选择和扩展现有的转化途径，同时，这也为开发木质素的高值转化途径提供重要保障。

本报告将从原本木质素分离和结构解析展开，介绍本领域的主要技术手段及本团队在原本木质素高效分离和结构解析方面的主要进展，并介绍木质素结构解析在树木基因调控、木质素结构变化规律阐述等方面的应用实例。此外，主要介绍本团队在生物质组分高效分离、木质素定向可控分离及高值化转化方面的研究进展及探索。

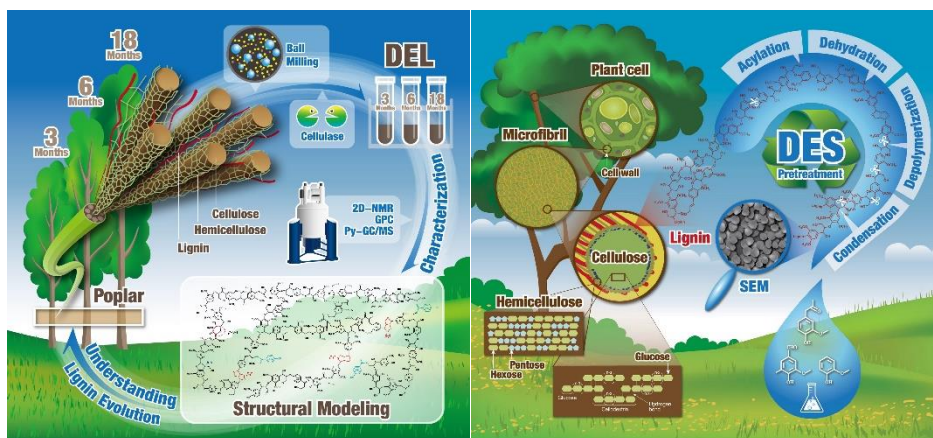


图 1. 原本木质素DEL制备方法（左）和预处理过程中木质素结构变化规律研究（右）



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

利用木质纤维素可持续获取饮用水**

沈晓骏* (报告作者), 王斌, 袁同琦*

北京林业大学木质纤维素化学北京市重点实验室, 北京, 100083

*通讯作者电子邮件地址: shenxiaojun@bjfu.edu.cn (沈晓骏), ytg581234@bjfu.edu.cn (袁同琦)

为利用可再生木质纤维素资源进行废水修复/海水淡化以获取安全生活用水, 分别开发了木质纤维素全组分升级为污水处理剂用于废水净化, 以及重组木材用于高效海水淡化。

废水向饮用水的可持续净化: 开发一种新的功能型低共熔溶剂(DES), 将工业木糖渣(XR)拆解成富含羧基化纤维素的残渣、含有羧基和季铵盐基团的木质素, 以及富含木质素碎片的DES残液。随后生产高效的废水处理剂, 即由羧基化纤维素的残渣制备的光催化剂, 源自功能化木质素的生物炭基吸附剂, 以及在室温下由DES残液通过自催化原位共聚合成的絮凝剂。该策略在无废弃物原则下, 将XR的全组分升级为高附加值的废水处理剂, 并展现了优异的普适性。这些材料相互适配, 可将高危的选矿废水逐级净化为饮用水, 其中悬浊物去除率达99.81%, 各种重金属离子几乎全部去除, COD_{Mn}去除率达97.09%。

海水淡化: 开发了激光刻蚀协助的木材重组策略, 制造了由适当木质素含量的木材作为基底, 以及激光刻蚀再生木质素作为光热转换层组成的木基太阳能蒸发器。重点探究了木质素对木材基质中水分形态的影响, 并通过调节木材的脱木质素率, 成功地提高其中间水的含量, 在保证水分向蒸发界面有效泵送的同时降低了水的蒸发焓。此外, 光热转换层具有有序的多孔结构, 并整合了石墨烯和石墨碳的优点, 对太阳光的吸收率超过95%。该蒸发器的蒸发速率高达2.24 kg/m²/h, 光热转换效率为91.52%, 优于几乎所有已报道的木基太阳能蒸发器。此外, 木质素的适当保留还能提升蒸发器的抗盐结晶性、回收性能和净化能力。

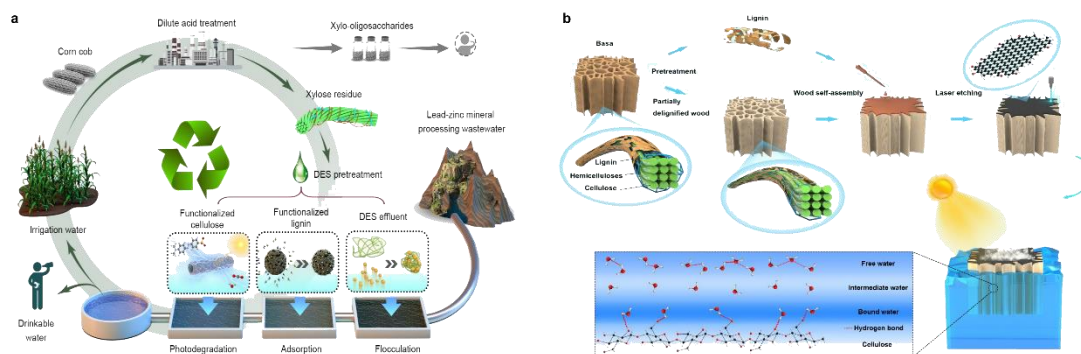


图1 (a) 利用XR全组分将选矿废水逐级净化为饮用水的示意图; (b) 重组木材用于海水淡化的示意图

参考文献

- [1] B. Wang, J. Wang, Z. Hu, et al., *Research*, 2024, 7: 0347.
- [2] B. Wang, X. Shen, T. Q. Yuan, et al., *Submitting*.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

两亲性聚合物固体酸 Pickering 界面催化果糖脱水制 5-HMF**

罗建新（报告作者），李文军，蔡松韬，陈虎，张春燕*

湖南工学院，湖南衡阳，421002

*chinachunyan@126.com

果糖脱水制备 5-羟甲基糠醛（5-HMF）是生物质资源化与能源化利用的重要途径，但反应的选择性和 5-HMF 收率受反应体系影响较大。Pickering 乳液体系具有较大的反应界面和独特的两相环境，在非均相反应中显示明显的优势。本工作首先以苯乙烯（St）、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸（AMPS）、二乙烯苯（DVB）为共聚单体，采用无皂乳液聚合制备了聚合物固体酸微球（PSMAS）。利用 AMPS 用量调控微球的粒径、形貌、表面性质和酸密度；当 AMPS 占比为 8wt% 时，所得微球 PSMAS-5 粒径均匀、酸密度较高（ $0.404 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ）且表现为两亲性（接触角 $\beta=109.2^\circ$ ）。然后用 PSMAS-5 将果糖水溶液/甲基异丁基酮（v/v=5/5）乳化形成 Pickering 乳液（图 1），通过 Pickering 界面催化果糖脱水产生 5-HMF 并快速萃取至有机相，具有下列优点：（1）较大的界面面积，有利于界面催化和萃取；（2）5-HMF 萃取分离打破反应平衡，促进果糖高效转化；（3）萃取分离避免 5-HMF 在水相发生副反应，提高选择性。当催化剂用量为 1wt%，在 150°C 下反应 2.5 h，果糖转化率接近 100%，5-HMF 选择性达到 81.23%，且催化剂循环使用 5 次后的催化性能仍然较高。

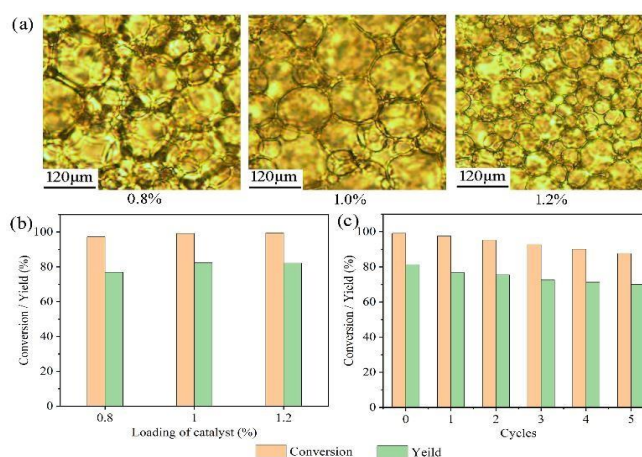


图 1 (a) Pickering 乳液微观形貌随催化剂用量的变化；Pickering 界面催化性能随 (b) 催化剂用量和(c)催化剂循环次数的变化

参考文献

- [1] B. Seo, M. Sung, B. J. Park, J. W. Kim. Recyclable 2D Colloid Surfactants with High Catalytic Activities at Pickering Emulsion Interfaces. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32, 2110439
- [2] Y.B. Zhang, R. Ettelaie, B.P. Binks, H.Q. Yang. Highly Selective Catalysis at the Liquid-Liquid Interface Microregion. *ACS Catal.*, 2021, 11, 1485–1494



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

基于木质素本征和富碳特性设计合成高性能功能材料

翟尚儒^{1,2*}

1 环境与资源学院, 浙江科技大学, 杭州, 310023 2 轻工与化学工程学院, 大连工业大学, 大连, 116034

*Email: zhaisrchem@163.com

基于可控合成手段实现生物质基功能材料的结构与性能调控是当前环境、化工和材料等交叉领域的前沿研究。利用木质素本征分子特点和廉价易得优势, 通过高效分离技术、可控合成手段、界面修饰和与金属组分集成制备了系列木质素基过氧化氢光催化材料和电磁波吸收材料, 借助性能探究和结构分析确立了合成过程对材料结构和性能的调控规律; 研究关联结构、组成与性能之间的构效关系, 揭示了材料结构性质和组成对其应用性能的调控过程与机制。同时扩展了基于海藻多糖、壳聚糖为前驱体制备新型功能材料的研究工作。围绕木质素和海藻多糖、壳聚糖创制绿色功能材料的研究, 丰富拓展了生物质资源的高值化利用路径。

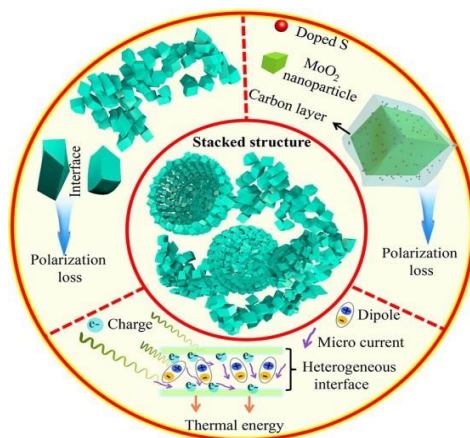


图 1 木质素碳基吸波材料性能损耗机制。

参考文献

1. Zhai* et al., *Small*, 2024, 2309773.
2. Zhai* et al., *Chem. Eng. J.*, 2024, 487, 150636.
3. Zhai* et al., *Chem. Eng. J.*, 2020, 359, 125063.



木质素聚集结构调控及其增韧纳米纤维素薄膜**

方志强*, 林晓琪, 王静禹, 邱学青

华南理工大学, 广州, 510640

* mszhqfang@scut.edu.cn

受木材中木质素-纤维素网络结构的启发, 木质素作为天然的“粘结剂”被广泛认为是解决纳米纤维素 (CNF) 薄膜韧性不足的潜力增韧剂^[1]。然而, 由于木质素受自身强 π - π 作用和氢键作用易团聚, 导致在 CNF 薄膜中分散差, 从而影响木质素对纳米纤维素薄膜增韧效果^[2]。本研究提出了通过调控木质素聚集结构来显著增韧 CNF 薄膜的策略。通过原料分级和溶剂置换调控木质素聚集结构, 获得尺寸可调的单分散木质素胶体球。利用单分散木质素胶体球 (LCS) 实现 CNF 薄膜的增韧。LCS (~250 nm) /CNF 薄膜展现出显著提升的韧性 (26.47 MJ/m³), 相较于纯 CNF 薄膜 (16.07 MJ/m³) 和木质素/CNF 薄膜 (13.11 MJ/m³), 韧性分别提升了 64.72% 和 101.91%。此外, 得益于木质素的引入, 赋予 CNF 薄膜优异的紫外屏蔽性能 (~100%) 和疏水性 (接触角 > 90°)。本研究通过调控木质素超分子结构改善其在 CNF 薄膜分布, 不仅有效提升了 CNF 薄膜韧性, 还实现了对木质素的高值化利用, 对推动我国绿色生物质材料战略新兴产业的发展有重要意义。

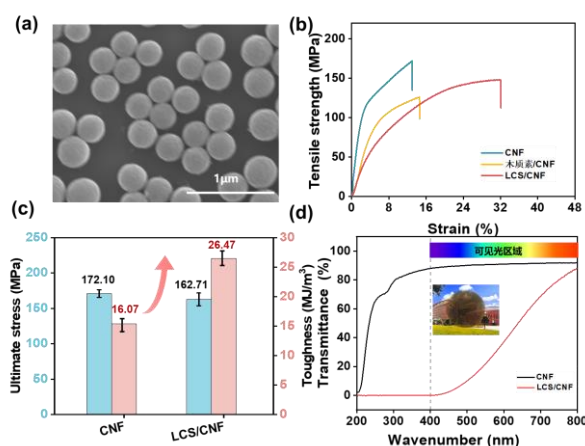


图1 (a) 粒径为 100 nm 的单分散木质素胶体球的 SEM 图; (b) CNF 薄膜、木质素/CNF 薄膜及 LCS/CNF 薄膜的应力-应变曲线; (c) CNF 薄膜和 LCS/CNF 薄膜的拉伸强度和韧性的对比; (d) CNF 薄膜和 LCS/CNF 薄膜的紫外屏蔽性能。

参考文献

- [1] J.Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, et al. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.*, **2010**, 110(6), 3552-3599.
- [2] Y.Chen, S. Sarkanen, Macromolecular replication during lignin biosynthesis. *Phytochemistry*, **2010**, 71(4),453-462.



共价三嗪基骨架材料催化木质素氧化裂解研究**

石 松*

*中国科学院大连化学物理研究所生物能源部, 大连, 116023

Email: shisong@dicp.ac.cn

在分子水平上选择活化或断裂木质素中的连接结构或化学键, 对于开发高效的木质素解聚催化体系具有重要的指导作用。木质素主要是由苯基丙烷基本结构单元通过 C-C 键和 C-O 键以复杂的连接方式形成的无定型三维大分子聚合物, 其结构复杂, 溶解困难, 连接的化学键惰性, 高效催化解聚木质素极具挑战性。

共价三嗪框架有机聚合物材料 (CTFs) 是近年来发展起来用的一类性能优异的多孔有机聚合物材料。[1-3] 本研究旨在以 CTFs 为基础, 开发高效催化剂, 通过催化分子氧氧化裂解木质素, 制备具有含氧官能团的芳香化合物。我们首先报道了 CTFs 本身可直接催化木质素氧化裂解。CTFs 对于甲氧基、C γ -OH 基团连接的 β -O-4 化学键具有高效选择性的催化裂解能力。进一步的, 我们发现氧化钾修饰 CTFs 为催化剂, 其可以高效的氧化活化 β -O-4 木质素芳香二聚体模型化合物 C β -H 键。在此基础上, 我们研制出负载型 Au-Pd-CTFs 双金属合金高效氧化裂解催化剂。动力学研究表明, 金-钯间形成合金的协同效应在催化 C α -OH 氧化到 C α =O 酮类化合物有关键作用, 该氧化步骤也是整个反应的决速步; 金-钯合金与载体 CTFs 共同作用促进了 C β -H 键的氧化活化和 β -O-4 化学键的选择裂解。我们将得到 Au-Pd-CTF 催化剂应用在溶剂解木质素的裂解过程中, 2D HSQC NMR 表明, β -O-4 与 α -O-4 结构完全裂解, 单体总质量收率约为 5.2 wt%。

本系列的研究为木质素的氧化裂解提供了新的催化剂设计思路和方法。

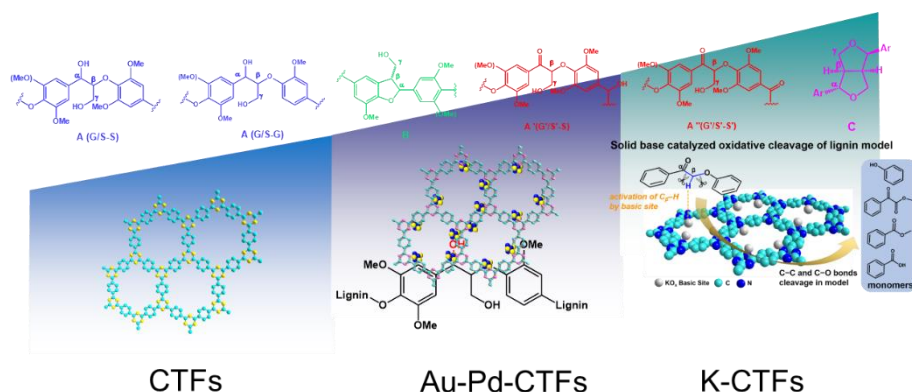


图 1 CTF 在木质素氧化裂解中的应用

参考文献

- [1] G. Zhu, S. Shi, L. Zhao, M. Liu, J. Gao, J. Xu, ACS Catalysis, 10 (2020) 7526.
- [2] L. Zhao, S. Shi, G. Zhu, M. Liu, J. Gao, J. Xu, Green Chemistry, 21 (2019) 6707.
- [3] L. Zhao, S. Shi, M. Liu, G. Zhu, M. Wang, W. Du, J. Gao, J. Xu, Green Chemistry, 20 (2018) 1270.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

基于镍基催化剂的木质素电催化解聚**

蓝武*, 张丹鹭, 王鹏, 代琪琪

华南理工大学轻工科学与工程学院, 广东省广州市天河区五山路 381 号, 邮编 510640

* lanwu@scut.edu.cn

木质素选择性解聚制备单酚类化学品是木质素高值化利用的重要手段之一。由于木质素结构的复杂性和多样性, 如何提高反应过程中单酚产物的选择性一直备受关注。与传统的热催化方法相比, 电催化可以在常温下进行, 减少了能量的输入, 通过调节电势可以调节产物选择性, 有利于增强单一反应系统中产物的多样性。本论文提出了一种绿色高效降解木质素模型物的电化学策略, 采用电沉积制备了泡沫镍支撑的羟基氧化物电极材料, 通过循环伏安曲线、奈奎斯特曲线和塔菲尔斜率等电化学表征, 发现 NiOOH 对木质素二聚体模型的电催化氧化反应的电化学活性最高。在优化反应条件后, 可以得到 90% 以上得率的藜芦酸。采用不同的木质素模型物进行反应后发现非酚型与酚型模型物的反应路径有较大差异, 非酚型底物发生 C α -C β 断裂形成苯甲酸类产物, 而酚型底物容易产生醌式结构, 并进一步发生氧化开环反应, 生成二元羧酸类产物。论文进一步采用原位拉曼光谱对木质素电催化氧化过程中的镍基催化剂继续跟踪表征, 发现 NiOOH 为反应活性位点, DFT 计算表明酚型木质素模型物与 NiOOH 催化剂具有更强的结合能, 有利于反应的进行。本研究开发了一种木质素 β -O-4 模型化合物的高效电氧化裂解策略, 为木质素电催化氧化及其反应机理提供了有价值的见解。

参考文献

- [1] Zhang, D. L.; Zeng, X.; Wang, S. N.; Xu, Y.; Dai, Q. Q.; Yue, F. X.; Wang, P.; Liu, C. F.; Lan, W. *Green Chem.* **2024**, 26, 7759-7768.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素基近红外滤光片

冯清华*（报告作者），李东勇

湖北工业大学，武汉，430068

*fqhpaper@163.com

近红外（near infrared, NIR）透射滤光片具有低雾度和深色外观，在夜视、隐私保护和法医鉴定等应用中引起了人们极大的兴趣。我们提出了一种新型的木质素捕捉-熔融策略，将废弃生物质制备成具有选择性透过的生物基近红外透射滤光片（optical biofilters）。研究发现，该近红外透射滤光片在 1400 nm 处的透过率达 90%，光学雾度接近 0%，可以屏蔽~100%的紫外光和选择性屏蔽不同波长的可见光。独特的光学性能和优异的综合稳定性，支撑了该近红外透射滤光片在水果检测近红外窗口、近红外夜视、隐私保护的应用潜力。

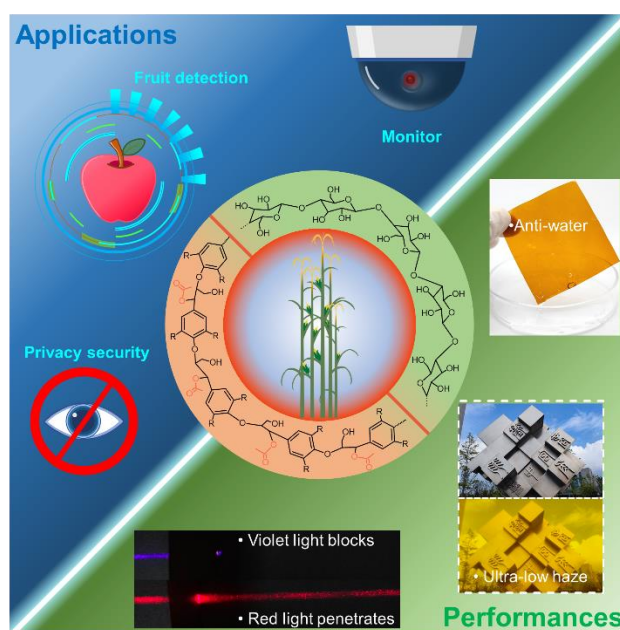


图 1 木质素基近红外滤光片的性能及应用

参考文献

- [1] S. Tian, J. Tan, T. Kang, et al. Harnessing polymer-matrix-mediated manipulation of intermolecular charge-transfer for near-infrared security applications. *Advanced Materials*, 2022, 34: 2204749.
- [2] S. Yu, Q. Feng, Chen C, et al. Lignocellulose-based optical biofilter with high near-infrared transmittance via lignin capturing-fusing approach. *Research*, 2023, 6, 0250



Ru-Ni 双金属催化剂的制备及其氨解聚乳酸废塑料性能研究

王芬芬*, 胡佳雪, 赵强, 桂振正

南京工业大学, 南京, 211816

* fenfenwang@njtech.edu.cn

生物可降解塑料是一种可完全降解为二氧化碳和水的高分子材料, 其中聚乳酸塑料因其加工简单、路径绿色、生物相容性好而备受关注。然而, 聚乳酸产品的广泛使用和垃圾堆积对人类生活环境造成了巨大的威胁^[1]。丙氨酸是组成人体蛋白质的主要氨基酸之一, 可以通过生物质衍生物或聚乳酸催化氨化生成^[2]。本研究通过制备一系列Ru、Ni双金属复合金属氧化物催化剂Ru-Ni/CeInO_x, 并研究其在催化氨解聚乳酸废塑料制丙氨酸反应中的性能。结果发现, 在0.1 MPa的N₂条件下, 当反应温度180 °C, 反应时间18 h, Ru-Ni/Ce₃In-MMO催化剂表现出优异的催化性能, 丙氨酸产率可达82.6%, 其生成速率为3.01mol_{Ala}·mol_{Ru-1}·h⁻¹, 催化活性明显高于Ru/CeO₂或Ru/In₂O₃催化剂。主要原因在于In的添加产生更高比例的Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺)以及更丰富的氧空位, 而且催化剂表面碱性含量明显增加, 这些因素之间的协同作用提高了催化剂活性和丙氨酸产率。此外, 所制备的催化剂在连续循环三次反应后依然表现出优异的催化性能。本研究为高效、绿色、环保型固体催化剂的设计及其聚乳酸废塑料的升级转化提供了新思路。

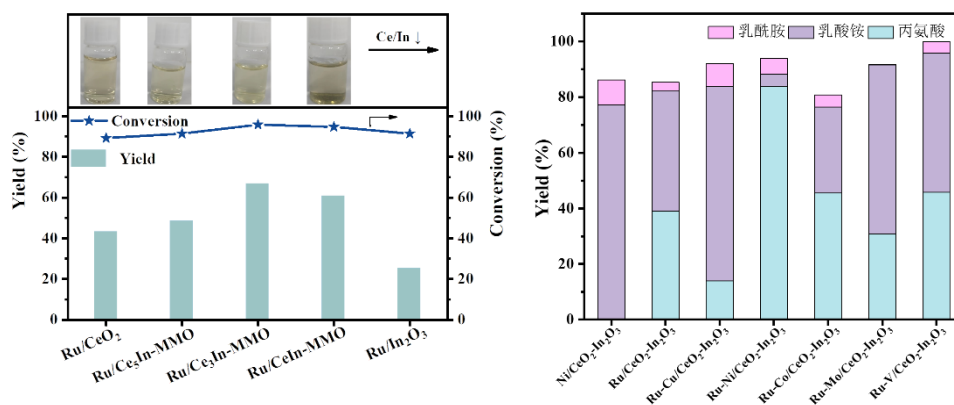


图 1 不同单金属 Ru 和双金属 Ru-M/CeO₂-In₂O₃ 催化活性比较

参考文献

- [1] G. Raia, S. Marullo, G. Lazzara, G. Cavallaro, S. Marino, P. Cancemi, F. Anna. Upcycling of Poly(lactic acid) Waste: A Valuable Strategy to Obtain Ionic Liquids. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2023**, *11*, 17870-17880.
- [2] Y. Nakaji, M. Tamura, S. Miyaoka, S. Kumagai, M. Tanji, Y. Nakagawa, T. Yoshioka and K. Tomishige. Low-Temperature Catalytic Upgrading of Waste Polyolefinic Plastics into Liquid Fuels and Waxes. *Appl. Catal., B-Environ.*, **2021**, *285*, 119805.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

主题论坛 B

Theme Forum B



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

会议手册顺序	报告人	题目	邮箱号	单位
KN-B-01	金永灿	木质素非共价网络高性能超分子水凝胶材料	jinyongcan@njfu.edu.cn	南京林业大学
KN-B-02	孔凡功	木质素基高性能隔膜材料的制备及应用	nancy5921@163.com	齐鲁工业大学
KN-B-03	时君友	杂多酸解聚落叶松木质素机制	bhsjy64@163.com	北华大学
KN-B-04	童朝晖	Data-driven lignin Valorization Processes for Biochemicals and Biofuels	zhaohui.tong@chbe.gatech.edu	佐治亚理工大学
IL-B-01	孙卓华	基于木质素优先策略的农林生物质的全组分高值化利用	sunzhuohua@bjfu.edu.cn	北京林业大学
IL-B-02	曾宪海	生物质预处理与转化制备化学品	xianhai.zeng@xmu.edu.cn	厦门大学
IL-B-03	张泽会	木质素解聚产物单酚选择性加氢还原	zehuizh@mail.ustc.edu.cn	中南民族大学
IL-B-04	王蕾	基于绿色溶剂的生物质炼制技术开发与评价	wang_lei@westlake.edu.cn	西湖大学
IL-B-05	刘永壮	低共熔溶剂可控分离木质素及其增稠聚氨酯弹性体研究	lyz@nefu.edu.cn	东北林业大学
KN-B-05	于海鹏	基于精准解离酯键的原本木质素高效分离方法	yuhaipeng20000@nefu.edu.cn	东北林业大学
KN-B-06	许凤	非缩合木质素分离及应用研究	xfx315@bjfu.edu.cn	北京林业大学
KN-B-07	徐俊明	木质素基染料分散剂的开发与示范	xujunming@icifp.cn	中国林业科学研究院林产化学工业研究所
KN-B-08	肖睿	生物质热化学高值化新体系探索	ruixiao@seu.edu.cn	东南大学能源与环境学院
IL-B-06	钱勇	木质素基仿生粘附材料构建及其机制研究	ceyqian@scut.edu.cn	华南理工大学
IL-B-07	李正龙	基于木质素优先的生物航煤和化学品合成研究与应用	zhenglongli@zju.edu.cn	生物基运输燃料技术全国重点实验室
IL-B-08	唐艳军	纤维素在超强碱离子液体复合体系中的溶解及其应用	yhtzu1995@163.com	浙江理工大学
KN-B-09	楼宏铭	秸秆二乙胺预处理技术及木质素高效解聚	cehmlou@scut.edu.cn	华南理工大学
KN-B-10	潘学军	O-Demethylation of Lignin and Lignin-Derived Aromatics for Valorization	xpan@wisc.edu	威斯康星大学-麦迪逊分校
KN-B-11	赵雪冰	基于内生电子传递的木质素转化新途径	zhaoxb@mail.tsinghua.edu.cn	清华大学
KN-B-12	彭新文	木质纤维素碳电极材料与电转化	fexwpeng@scut.edu.cn	华南理工大学
IL-B-09	Shao-Yuan LEU	通过直接解聚法从果壳食品残留物中生产高价值可持续芳香化合物	syleu@polyu.edu.hk	香港理工大学
IL-B-10	赵建	基于木质素优先策略的预处理纤维原料高效降解纤维素酶系定制及应用	zhaojian@sdu.edu.cn	山东大学
IL-B-11	崔演斌	木质素氧化解聚制备芳香单体产品的上下游技术研究	cuiyb2016@163.com	中国科学院广州能源研究所
IL-B-12	马纪亮	光催化生物质精炼联产增值化学品和能源燃料	jlma@dlpu.edu.cn	大连工业大学



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素非共价网络高性能超分子水凝胶材料

谷一辉, 姜波, 张超锋, 吴文娟, 金永灿*

南京林业大学轻工与食品学院, 城市, 邮编

*jinyongcan@nifu.edu.cn

天然承重材料, 如肌肉和软骨, 具有优良的机械性能(如高强度、韧性、快速恢复等)。然而在替代合成承重材料的开发中, 如何协同实现卓越机械性能与优异的生物相容性仍然面临巨大挑战。本研究采用“自下而上”的溶液界面诱导自组装策略以及多溶剂诱导梯度聚集态策略, 通过溶剂诱导木质素的自组装, 从纳米到分子的不同尺度上协同雕刻水凝胶结构, 创制了一类超强、坚韧、抗疲劳、力学特性优异的木质素基超分子水凝胶。其中木质素起到界面分子桥的作用, 在受到拉力或压力作用时通过共享互连点协同消散能量。构建的木质素基超分子水凝胶同时具有良好的体内、体外生物相容性和低温环境适应性, 并符合天然肌腱和韧带独特的生物和生物力学特性。本工作开发的水凝胶原料绿色可降解、加工过程简单、成本低廉, 为木质素基仿生材料创新开辟了新的途径。

参考文献

- [1] L. Fu, L. Li, Q. Bian et al., Cartilage-like protein hydrogels engineered via entanglement, *Nature*, **2023**, 618, 740–747.
- [2] A. J. Kerin, M. R. Wisnom, M. A. Adams, The compressive strength of articular cartilage, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, **1998**, 212, 273-280.
- [3] A. J. Almarza, K. A. Athanasiou, Design characteristics for the tissue engineering of cartilaginous tissues, *Annals of Biomedical Engineering*, **2004**, 32, 2-17.
- [4] L. Chen, S.-M. Luo, C.-M. Huo et al., New insight into lignin aggregation guiding efficient synthesis and functionalization of a lignin nanosphere with excellent performance, *Green Chemistry*, **2022**, 24, 285-294.
- [5] L. Wang, R. Wu, Q. Wang et al., Evolution of self-assembled lignin nanostructure into dendritic fiber in aqueous biphasic photocurable resin for DLP-printing. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34, 2315679.



木质素基隔膜的制备及其在锂离子电池中的应用**

孔凡功, 宋长永, 彭庆港, 刘玉, 王守娟*

齐鲁工业大学(山东省科学院), 济南, 250353 邮编

*nancy5921@163.com

本论文首先将硫酸盐木质素进行氧化改性, 增加羧基含量, 其次引入埃洛石纳米管, 采用静电纺丝的方法制备了 PI-OL@HNTs 锂离子电池隔膜。研究结果表明, PI-OL@HNTs 锂离子电池隔膜具有较高的吸液率(604%)、孔隙率(75.2%)和锂离子迁移系数(0.865)。组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{PI-OL@HNTs}$ /锂金属电池循环 300 次后, 容量保持率达到了 92.1%。

采用非溶剂诱导相分离的方法制备锂离子电池隔膜。首先对硫酸盐木质素进行季铵化改性, 然后与正硅酸四乙酯混合, 在高温高压下制备木质素/二氧化硅球。最后以木质素/二氧化硅球和聚偏氟乙烯-六氟丙烯为原料成功制备了多孔的 PVDF-HFP@QKL/SiO₂ 锂离子电池隔膜。QKL/SiO₂ 的存在使隔膜内形成了不同寻常的多孔结构, 有利于 SEI 层的形成, 并且可以有效的抑制锂枝晶的生长。PVDF-HFP@QKL/SiO₂ 隔膜具有更高的孔隙率(63%)、优异的热稳定性和更高的锂离子迁移系数(0.71)。此外, 组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{PVDF-HFP@QKL/SiO}_2/\text{Li}$ 电池具有较高的放电容量(1 C 下 138.3 mAhg⁻¹), 500 次循环后容量保持率达到 96%。

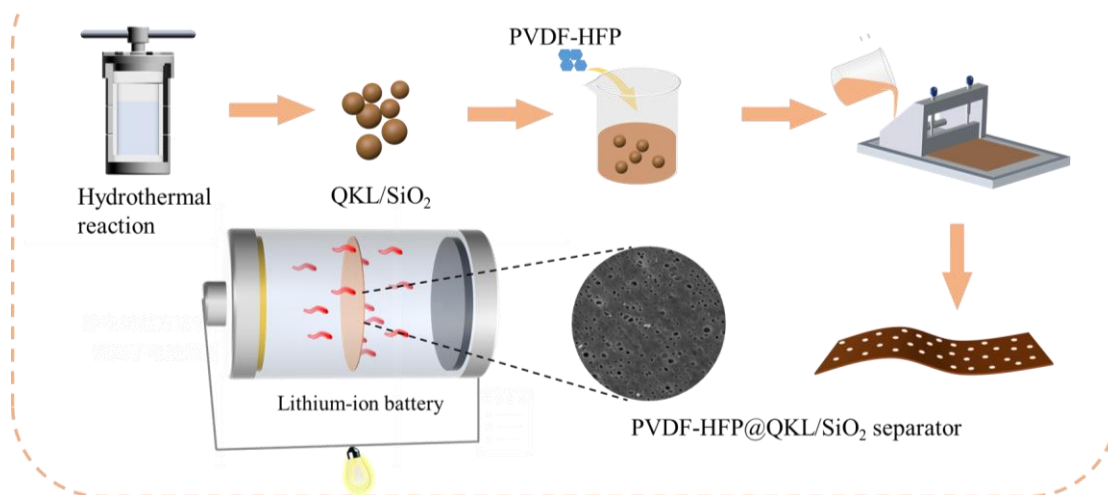


图 木质素/二氧化硅锂离子电池隔膜的制备

参考文献

- [1] X Gao, L Sheng, M Li, et al. Flame-Retardant Nano-TiO₂/Polyimide Composite Separator for the Safety of a Lithium-Ion Battery[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(7): 5125-5133.
- [2] S Yu, M Wang, Y Xie, et al. Lignin self-assembly and auto-adhesion for hydrophobic cellulose/lignin composite film fabrication[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 233: 123598..



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

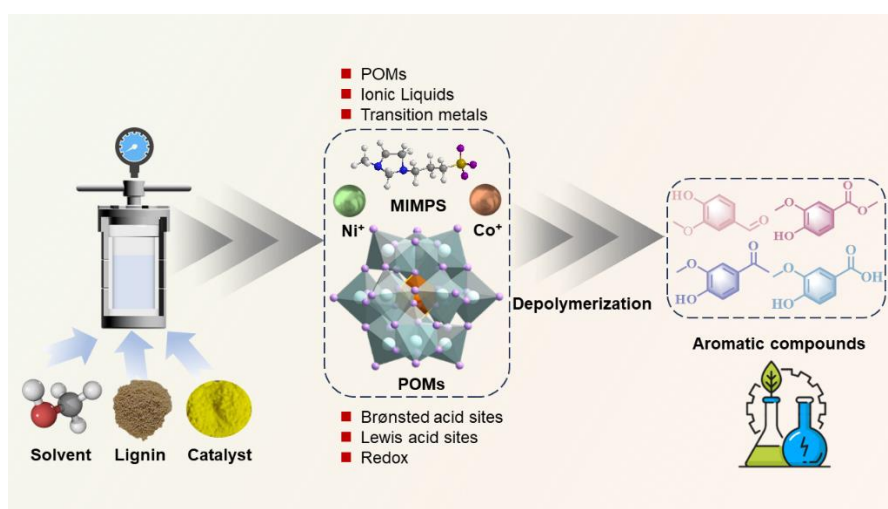
落叶松木质素多酸催化转化**

时君友

北华大学, 吉林, 132013

*吉林省吉林市滨江东路 3999 号

随着全球人口的增加和化石资源的日益枯竭, 生物质因其可再生性和丰富储量, 成为替代化石燃料的关键选择之一。为突破困扰人工林抚育材高效利用的关键科学问题, 消除林草资源保育中的野火隐患, 针对人工林落叶松木质素含量高, 转化利用效率低的问题, 充分利用长白落叶松三大组分组成单元(木质素由愈创木基构成, 纤维素和半纤维素主要由六碳糖构成)较为均一、产物选择性好的优势, 通过量子化学理论计算与实验结果耦合, 解析木质素分子结构与键接类型, 可控构建适合三大组分串联定向转化的多活性位点多酸催化剂, 研究温度梯度场调控下多活性位点 POMs 结构与各组分定向转化产物的对应规律。本研究在解析不同树龄和部位的落叶松木质素结构的基础上, 利用杂多酸其独特的酸性和氧化还原性能, 设计合成了系列双亲型 $(CTA)_nH_{5-n}PMo_{10}V_2O_{40}$ ($n=1\sim5$)、过渡金属取代型 $Ni_xCo_y@POMs$ 、离子液体型 $Ni/Co[MIMPS]POMs$ 等系列多活性位点催化剂, 通过对催化剂性能的调控与反应体系的优化, 成功实现了落叶松木质素的高效转化, 实现了香草醛及香草酸甲酯等芳香化合物的高附加值转化。同时, 在木质素模型物的基础上, 研究了催化剂在反应过程中的性能变化、可能的反应机理, 并对催化剂的循环再利用进行了深入探讨。这项研究有助于开发可持续和经济可行的木质素转化为有价值芳香化合物的策略, 推动生物质综合利用领域的发展, 并促进向更可持续的生物经济转型。





第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

Data-driven lignin Valorization Processes for Biochemicals and Biofuels^{**}

Wenbo Peng, Zhaoxian Qin, Xintong Xu, Ji Gao, Abigael Wahlen, Zhaohui Tong*

School of Chemical & Biomolecular Engineering, Renewable Bioproduct Institute,

Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA

* zhaohui.tong@chbe.gatech.edu

Abstract: Our society is facing long-term environmental challenges such as extreme climate change, resource and energy depletion, air pollution, food scarcity, and water and soil contamination. To tackle these environmental and sustainable concerns and challenges, my research focuses on the use of green chemistry and engineering techniques to produce value-added bioproducts including platform chemicals, functional biomaterials, and biofuels from abundant renewable resources, especially low-cost biowaste, e.g., lignin. Lignin is the most abundant aromatic polymer in nature. Due to its structure complexity, poor solubility, and heterogeneity derived from biomass and extraction processes, it is very challenging for transforming lignin into value-added biochemicals and functional biomaterials. In this talk, we will summarize how we explore new synthesis and functionalization methods/ reaction systems to attack these technical barriers. We will discuss the development of a wide range of lignin-derived value-added bioproducts (biochemicals and functional biocomposites) in the applications of agricultural and environmental applications. We will also mention some of our recent work on advanced process control on lignin valorization. The key problems during the self-assembling, catalytical valorization, and feedstock uncertainty will be also elucidated by several recent works.

参考文献

- [1] J. Gao., A. A., Wahlen, Z. Tong *et. al.*, Reinforcement learning-based control for waste biorefining processes under uncertainty, *Communication Engineering*, **2024**, 3, 38.
- [2] W., Peng, H. Bao, Z. Tong *et. al.*, Selective depolymerization of lignin towards isolated phenolic acids under mild conditions. *ChemSusChem*, **2023**, p.e202300750.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

基于木质素优先策略的农林生物质的全组分高值化利用^{**}

孙卓华*

北京林业大学，林木生物质化学北京市重点实验室，北京市海淀区清华东路 35 号，100083

[*sunzhuohua@bjfu.edu.cn](mailto:sunzhuohua@bjfu.edu.cn)

木质纤维素作为地球上储量最为丰富的碳中性可再生能源，因其分布广泛、便于存储和运输的优点被视为最佳的化石原料替代品。然而木质纤维素结构复杂且具有不均一性，特别是木质素结构极其复杂，如何低成本地将其大规模转化成高附加值的化学品和材料仍是公认的世界性难题。

近年来，随着木质素优先降解法的提出，木质素的催化降解效率被提升到了一个新的高度。与此同时，木质素单体的种类，选择性和产率也在不断提高。随着各种木质素降解产物的不断丰富，这一领域又迎来了新的挑战--在下游处理过程中如何将所得到的降解产物有效分离提纯并进行高值化利用。近年来，全球各地的研究者们针对所得到的单体的结构特点进行了多种探索。本次论坛，报告人将重点阐述近期在木质素降解产物的综合利用方面特别是制备精细化学品方面取得的研究成果。

参考文献

- [1] Sun, Z., Fridrich, B., De Santi, A., Elangovan, S., & Barta, K. (2018). Chemical reviews, 118(2), 614-678.
- [2] Sun, Z., Bottari, G., Afanasenko, A., Stuart, M. C., Deuss, P. J., Fridrich, B., & Barta, K. (2018). Nature catalysis, 1(1), 82-92.
- [3] Liu, M. Y., Zhang, Z. H., Wang, X. Q., Sun, Q., Zhang, C., Li, Y., & Yuan, T. Q. (2024). Green Energy & Environment. DOI: 10.1016/j.gee.2024.02.004
- [4] Zhang, Z. H., Liu, M. Y., Z. Sun, K. Barta, & Yuan, T. Q. (2024). Chemical Engineering Journal 496 153942



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

生物质预处理与转化制备化学品

曾宪海¹

厦门大学能源学院 福建厦门 361102

关键词：生物质，纤维素，催化，生物质基化学品；呋喃平台分子

生物质是重要的可再生碳资源。高效利用廉价易得的农林废弃物制备高价值化学品与功能材料，是可再生资源化工领域的重要课题，也是实现碳达峰碳中和目标的重要手段。然而，结构的致密复杂性对木质生物质的选择性催化转化利用带来诸多困难，需在生物质三大组分的高效拆解及组分选择性高效催化转化两个关键问题上实现突破。针对这两个关键问题，阐明了活性氧/固体碱催化苯丙烷结构侧链的C-C键及非酚型结构芳醚键高效断裂的木质素脱除新机制，提出完善了基于纤维素优先的竹生物质组分拆解新方法，设计了用于纤维素转化为平台分子5-羟/氯甲基糠醛的低共熔-有机反应体系及负载型金属纳米催化新体系，构建了5-羟甲基糠醛一步法高效定向还原及氧化酯化制新型聚合物单体呋喃二甲醇及呋喃二甲酸酯的途径。为构建绿色、经济的生物质基平台分子及下游产物的溶剂及催化反应体系提供新选择。

作者简介：曾宪海，教授，博导，长江学者青年学者，福建省青年基金获得者。一直致力于生物质多途径催化转化研究工作，主持国家重点研发课题、国家自然科学基金等项目 10 余项，获福建省青年科技奖、侯德榜科技奖青年奖等。以第一/通讯在 Chem. Soc. Rev.、ACS Catalysis、Nano Energy 等期刊发表 60 余篇论文，获授权发明专利 30 项。

参考文献

- [1] Chen B., Feng Y., Huang R., Yang S., Li Z., Sperry J., Yang S., Tang X., Sun Y., Lin L., **Zeng X. ***, Efficient Synthesis of the Liquid Fuel 2,5-dimethylfuran From Biomass Derived 5-(chloromethyl)furfural at Room Temperature, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 121842.
- [2] Feng Y., Long S., Chen B., Jia W., Xie S., Sun Y., Tang X., Yang S., **Zeng X. ***, Lin L. *, Inducing Electron Dissipation of Pyridinic N Enabled by Single Ni–N₄ Sites for the Reduction of Aldehydes/Ketones with Ethanol. *ACS Catal.*, 2021, 11: 6398-6405.
- [3] Feng Y., Long S., Tang X., Sun Y., Luque R., **Zeng X. ***, Lin L., Earth-abundant 3d-transition-metal catalysts for lignocellulosic biomass conversion, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50, 6042-6093.
- [4] Feng Y., Jia W., Yan G., **Zeng X. ***, Sperry J., Xu B., Sun Y., Tang X., Lei T., Lin L., Insights into the active sites and catalytic mechanism of oxidative esterification of 5-hydroxymethylfurfural by metal-organic frameworks-derived N-doped carbon, *J. Catal.*, 2020, 381, 570-578.
- [5] Feng Y., Li Z., Long S., Sun Y., Tang X., **Zeng X. ***; Lin L., Direct conversion of biomass derived L-rhamnose to 5-methylfurfural in water in high yield, *Green Chem.*, 2020, 22: 5984-5988.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素解聚产物单酚选择性加氢还原

张泽会

中南民族大学，武汉，430074

E-mail: zehuizh@mail.ustc.edu.cn

随着经济社会的发展,如何高效利用可再生生物质资源转化合成高附加值化学品和液体燃料具有战略意义。我们课题组近年来一直致力于开发温和条件下生物质及衍生的木质素解聚单体定向转化合成有机含氧化合物的研究工作。

本报告中我们主要介绍木质素解聚产物单酚选择性加氢还原的研究工作^[1-3],主要包括: 1) 设计了缺陷氧化钼负载镍阴极催化材料用于选择性的苯酚电催化还原体系,通过调控缺陷氧及载体与镍相互作用实现了苯酚还原选择性的调控; 2) 设计了钴纳米粒子-钴单原子协同催化体系用于选择性烷氧基苯酚还原,利用钴单原子 Lewis 酸性促进 C-O 键断键; 3) 构筑了缺陷硅酸盐负载镍纳米颗粒催化剂用于温和条件下选择性还原愈创木酚制备环己醇,利用缺陷硅酸盐的 Lewis 酸性促进 C-O 键解离。

参考文献

- [1] P. Zhou, S.-X. Guo, L. Li, T. Ueda, Y. Nishiwaki, L. Huang, Z. Zhang, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 135, e202214881.
- [2] B. Wang, P. Zhou, X. Yan, H. Li, H. Wu, Z. Zhang, J. *Energy Chem.*, **2023**, 79, 535-549.
- [3] X. Liu, Z. Zhu, N. Xiang, G. She, L. Zhu, Z. Zhang, *Nat. Commun.*, **2024**, In peer review.



基于绿色溶剂体系的生物质炼制技术与评价

王蕾^{1,*}

¹ 西湖大学工学院, 生物质能源与材料实验室

*Email: wang_lei@westlake.edu.cn

木质纤维素生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素构成,是地球上最丰富的有机碳氢资源,具有可再生性和“碳中性”等优点。工业发展、人口增长和化石资源过度消耗等问题驱动着生物质各组分向燃料、化学品及材料转化的生物精炼产业发展。然而,近50年来以液体燃料为产品的生物精炼研究没有获得大规模产业化的瓶颈难题有:(1)传统预处理(碱法、酸法等)破坏木质素天然结构,大大降低木质素活性和利用价值;(2)重要组分的高附加值利用没有得到全面开发;(3)缺乏对生物质精炼产业链的系统优化。王蕾博士课题组围绕绿色溶剂体系的开发与其在生物质炼制领域的应用开展系列研究。其中包括率先开发基于生物基溶剂异山梨醇二甲基醚(DMI)的生物质高效解构预处理技术,实现了木质素高脱除效率和高活性键含量的兼顾[1]。开发反应型低共熔溶剂(DES)用于生物质纤维素组分提取和改性,并制备系列新产品[2]。开发出基于导电DES体系的生物质预处理和溶剂回收工艺路线,重点研究DES体系的电化学性质,为DES体系在生物质炼制领域的应用提供新思路和工艺[3]。同时,提出了耦合化工过程模拟的前瞻性生命周期评价方法,为生物质精炼的可持续发展提供方法论和工具[4-7]。

关键词: 生物基溶剂、低共熔溶剂、生物质炼制、生命周期评价

参考文献

- [1] Yang S., Yang X., Meng X., Wang L.**Green Chem.*, **2022**, **24**: 4082-4094.
- [2] Yang X.P., Kentaro A., Hiroyuki Y., Wang L.**Nano Lett.*, **2022**, **22** (15): 6128-6134.
- [3] Zhang C., Yang X.P., Yang S., Liu Z., Zhang L., He H.L., Qiu W., Zhuo R.Y., Xu J.* and Wang L.**Green Chem.*, **2023**, **25**: 771-778.
- [4] Yu S., Dong X.Y., Zhao P., Luo Z.C., Sun Z.H., Yang X.X., Li Q.H., Wang L.*, Zhang Y.G.*, Zhou H.**Nature Comm.*, **2022**, **13**: 3613.
- [5] Liu F., Dong X.Y., Zhao X.B., Wang L.**Energy Convers. Manag.*, **246**: 114653.
- [6] Zhang Y., Guo S., Gong Y., Wang L.**Water Res.* **2022**, **215**: 118222.
- [7] Liu F., Sun L.Q., Wu W.X., Wang L.**Nature Food*, **2023**, **4**: 797 – 809.



低共熔溶剂可控分离木质素及其增韧聚氨酯弹性体研究**

刘永壮, 于海鹏, 李以琳, 赵鹏

东北林业大学, 哈尔滨, 150040

*Email: lyz@nefu.edu.cn

摘要正文: 木质素是林木资源中唯一的芳香结构组分, 能够转化制备多种高附加值材料和化学品, 但也存在利用难度大、转化效率低等问题。木质素的“废弃”与“高值利用”是直接影响林木资源整体利用效率和经济性的关键所在。本次报告研究基于低共熔溶剂设计多种功能型溶剂体系对林木剩余物进行解离处理, 分别解决了木质素的可控分离、定向解聚和交联增韧利用等关键问题。研究开展的绿色溶剂对林木剩余物中木质素优先的全组分高值转化, 为林木剩余物资源的高效高附加值利用提供新思路 and 理论参考。

主要汇报研究结果如下:

(1) 低共熔溶剂对木质素可控分离¹: 针对解聚转化过程中易出现的木质素缩合、在纤维素表面吸附性聚集等影响产物利用效率和价值链的问题, 提出构建功能可调型双氢键供体低共熔溶剂的研究思路, 通过氯化胆碱 (ChCl) / 草酸/乙二醇 (EG) 的科学配置以及计算分析它们与木质组分之间的构效关系, 在不同的路径实现了对木质素的高效解聚、缩合抑制和有效分离, 并同时保证了可分离纤维素组分的高纯度和后续转化活性。

(2) 氢键受体调控氢转移还原催化定向解聚木质素²: 研究以 ChCl 为氢键受体, 与供氢溶剂 EG 形成氢键供受体作用, 促进断裂木质素-碳水化合物复合体 (LCC) 键溶出木质素以参与后续氢解。通过调节 ChCl 添加量控制溶剂组分间的氢键相互作用强度, 实现溶剂供氢环境的调控, 从而实现丙基/丙烯基苯酚单体的高选择性可控生产。反应在相对低的工作压力 (<1 bar) 下进行。模型物反应验证了 ChCl-EG 溶剂高效断裂 LCC 键的效果, 揭示其解聚木质素芳基醚键定向制备芳香单体的反应路径和调控机理。

(3) 木质素多元醇分离和增韧聚氨酯弹性体³: 研究通过三元低共熔溶剂同步解离和功能化方法从木质纤维废料中提取具有独特芳香骨架和多反应位点的天然木质素多元醇 (LPs)。在聚氨酯中加入 10% 的 LPs, 大大提高了弹性体的强度和性能, 其性能超过了绝大多数类似材料。木质素增韧聚氨酯弹性体具有极高的韧性, 断裂应力高达 3.5 GPa, 能量吸收高达 1.3 GJ m⁻³。它们还表现出非凡的柔韧性, 伸展度可达 4800%, 能承受自身 20 万倍的重量。

参考文献

1. Y. Liu, et al., Tunable and functional deep eutectic solvents for lignocellulose valorization. *Nature Communications*, 2021, 12, 5424.
2. Y. Li, et al., Hydrogen-transfer reductive catalytic fractionation of lignocellulose: high monomeric yield with switchable selectivity. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62, e202307116.
3. P. Zhao, et al., Ultratough Polyurethane Elastomers for Artificial Ligaments. *ACS Materials Letters*, 2024, 6(8): 3226-3237.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

基于精准解离酯键的原本木质素高效分离方法**

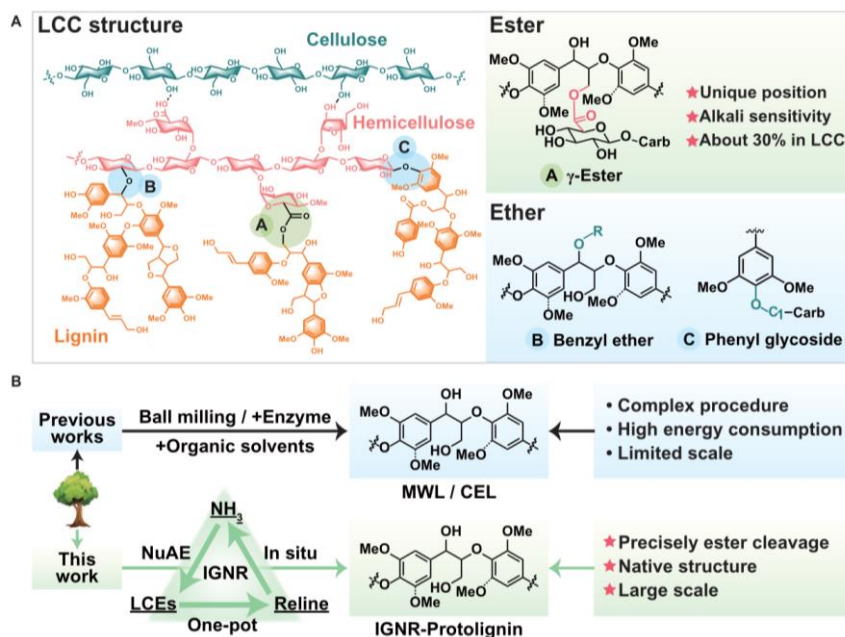
楼雨寒, 于海鹏* (报告作者)

东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨, 150040

*yuhaipeng20000@nefu.edu.cn

木质素是一种广泛存在于植物体中主要由三种甲氧基化程度不同的 4-羟基-肉桂醇经氧化聚合形成的无定形天然高分子。原本木质素的分离和结构解析对林木资源中木质素的形成路径、分离转化均具有重要的研究意义, 但由于植物细胞壁中木质素-碳水化合物复合体及木质素自身复杂的分子构效关系, 原本木质素的分离长久以来是一个令人困扰的难题。1954 年 Björkman 提出了机械研磨结合溶剂溶出的磨木木质素方法; 1975 年 Hou-min Chang 提出了酶解木质素的分离方法, 这两种木质素至今仍广泛用作原本木质素提取和研究的模板。但学界也一直期待着可以找到操作更简便、溶剂更环保、得率也更高的原本木质素分离方法。

2023 年, 我们课题组在深入解析木质素分子间和分子内构效的基础上, 发现苯基酯键一般只存在于木质素和半纤维素的连接处, 这为精准剪切化学键以分离原本木质素提供了可能。以此为突破口, 通过设计了一种可以原位生成氨气的多相低共熔溶剂 (IGNR) 体系, 在处理过程中原位生成的氨气作为亲核试剂精准作用于木质纤维素中的苯基酯键结构, 实现一步分离出结构完整的原本木质素。这种方法展现出操作更简单高效、溶剂更环保且可循环等优势, 有望为原本木质素的分离、木质素优先的林木资源精炼提供新的方法。



参考文献

- [1] Y. Lou, X. Sun, Y. Yu, et al., One-pot protolignin extraction by targeted unlocking lignin-carbohydrate esters via nucleophilic addition-elimination strategy, *Research*, **2023**, 6, 0069.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

非缩合木质素分离及应用研究**

许凤* 苗国华 李海潮 何源 叶海船

林木资源高效生产全国重点实验室, 北京林业大学, 北京, 100083

生物质化学北京市重点实验室, 北京林业大学, 北京, 100083

* Email: xfx315@bjfu.edu.cn

木质素是自然界中储量最丰富的天然可再生芳香类化合物,是生产化学品和功能材料的重要原料。然而,由于在提取过程中木质素发生了不同程度的降解和缩合,导致其反应活性低,严重限制了后续高值转化利用的潜力。近年来,由于低共熔溶剂(DES)具有易合成、稳定性强、生物相容性好、选择性强、可回收利用等优点,被广泛应用于木质素的分馏和增值等领域。基于此,我们构建了多种 DES 体系,包括盐酸胍/乳酸、硅钨酸-氯化胆碱/甘油、碱性氯化胆碱/咪唑和氯化胆碱/尿素、以及 L-半胱氨酸/乳酸,分别用于木糖渣,芒草,丹红杨和桉木的组分分离。结果表明,这些体系均能获得高得率、高纯度、低多分散性的富含 β -O-4 键的非缩合木质素。特别是,我们首次开发了一种具有 π - π 共轭结构和中等酸度的新型三官能团氯化胆碱/乙二酸二元 DES,以高产率、快速(1 小时超过 88%)分离出具有近原生结构的浅色木质素。将分离木质素通过掺杂混合或化学改性开发了具有不同功能性的生物基材料,包括基于木质素碳气凝胶/镍、木质素-苯酚甲醛树脂衍生的分级多孔碳/锰钴酸盐、MXene/木质素磺酸盐/还原氧化石墨烯气凝胶,以及 MXene/氧化石墨烯/木质素磺酸盐油墨的木质素材料,应用于超级电容器,展示出高面积电容值、高面积功率和高能量密度等优良特性。此外,通过掺杂和化学改性,制备了具备抗菌、抗氧化、紫外线屏蔽、阻水阻氧和高透明度特性的一系列木质素基复合膜材料,检测了其在食品包装和智能建筑等领域的应用性能。综上所述,不同的 DES 体系可以实现非缩合木质素的高效分离,在此基础上制备了木质素基多功能材料,在食品、能源、包装等多个领域具有显著的应用潜力,为生物质精炼技术的发展提供了重要参考和启示。

参考文献

- [1] M. Zhang, S. Din, J. Mao, Z. Guo, F. Xu, Sustainable production of fermentable sugars and antioxidant lignin from industrial xylose residue with facile deep eutectic solvents, *Industrial Crops & Products*. 2024, 219, 119079
- [2] Z. Guo, D. Li, T. You, X. Zhang, F. Xu, X. Zhang, Y. Yang, New lignin streams derived from heteropoly acids-enhanced neutral deep eutectic solvent fractionation: Towards structural elucidation and antioxidant performance, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, 32, 12110-12119.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

-
- [3] H. Li, X. Li, T. You, D. Li, H. Nawaz, X. Zhang, Feng Xu, Insights into alkaline choline chloride-based deep eutectic solvents pretreatment for *Populus deltoides*: Lignin structural features and modification mechanism, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2021, 193, 319-327.
- [4] S. Guo, H. Li, X. Zhang, H. Nawaz, S. Chen, X. Zhang, Feng Xu, Lignin carbon aerogel/nickel binary network for cubic supercapacitor electrodes with ultra-high areal capacitance, *Carbon*, 2021, 174, 500-508.
- [5] L. Ma, T. Zhao, F. Xua, T. You, X. Zhan, A dual utilization strategy of lignosulfonate for MXene asymmetric supercapacitor with high area energy density, *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405, 126694.
- [6] J. Mu, C. Li, J. Zhang, X. Song, S. Chen, F. Xu, Efficient conversion of lignin waste and self-assembly synthesis of $C@MnCo_2O_4$ for asymmetric supercapacitors with high energy density, *Green Energy & Environment*, 2023, 8 1479-1487.
- [7] Y. He, H. Ye, H. Li, F. Cui, F. Xu, T. You, Multifunctional films with superior mechanical performance, transparency, antibacterial properties enabled by a physical and chemical dual crosslinking network construction, *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479, 147546
- [8] Y. Song, Y. Xu, D. Li, S. Chen, and F. Xu, Sustainable and Superhydrophobic Lignocellulose-Based Transparent Films with Efficient Light Management and Self-Cleaning, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 49340-49347.
- [9] H. Ye, Y. He, H. Li, T. You, F. Xu, Customized compatibilizer to improve the mechanical properties of polylactic acid/lignin composites via enhanced intermolecular interactions for 3D printing, *Industrial Crops & Products*. 2023, 205, 117454.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素基染料分散剂的开发与示范

徐俊明

中国林业科学研究院林产化学工业研究所

木质素磺酸盐染料分散剂的开发提供了一种经济、环保的染料分散解决方案，具有国内外巨大的市场份额。我国木质素磺酸盐染料分散剂主要以工业制浆造纸得到的木质素黑液为原料，经单一位点磺化改性后制备而成。受限于低反应位点数量以及高结构复杂性，现有木质素磺酸盐分子量小，磺化度低，在染料分散过程中表现出反应活性差，稳定性弱，颜色沾染性强等问题。针对木质素磺酸盐染料分散剂的改善升级问题，设计了生物基助剂改性以及溶剂后处理策略。在甲醛引发剂下，将林木酚类（芳香型生物基助剂）以形成 C-C 键结果的方式引入到木质素结构当中，植物酚中苯环结构提供了更多的磺酸基团接枝位点，侧链的脂肪族长链提升了空间位阻效应，通过优化植物酚的添加比例，实现木质素磺酸盐分散剂反应活性以及磺化度的提升。在染料分散性测试中：残余物 $\geq A/3$ ，耐热 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ ，沾污性 ≤ 0.3 ；分散性 $\geq A/3$ 级，散纤（压差 ≤ 0.3 ，残余 ≥ 4 级）。通过简单的极性溶剂后处理洗涤过程，进一步脱除水分以及焦油等杂质，改善了木质素磺酸盐的均一性，降低木质素磺酸盐自身颜色。该路线有效提升了木质素磺酸盐的稳定性以及沾染性，工艺过程简单，经济效益高。



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

生物质热化学高值化新体系探索

肖睿*

1 东南大学能源与环境学院, 江苏省江宁区东南大学路 2 号, 210018)

*Email: ruixiao@seu.edu.cn

关键词: 生物质, 热化学转化, 高值利用, 新体系

生物质是唯一含碳的可再生能源, 是碳中和时代制备液体燃料、材料、化学品等含碳产品的理想原料。生物质热解气化是高效、规模化获得以上高值化产品的有效途径, 然而, 传统热解气化首先得到初级产品, 再提质得到高值化产品, 工艺流程长、目标产品收率低、经济性差, 难以产业化。报告主要介绍生物质定向热解气化高值化新体系, 通过热解中间产物在线原位提质, 实现生物质热解气化短流程高效制备液体燃料、炭材料和氢气等高值产品, 重点从生物质定向热解气化, 短流程一体化工艺和紧凑型一体化反应器等三方面汇报近期相关工作。

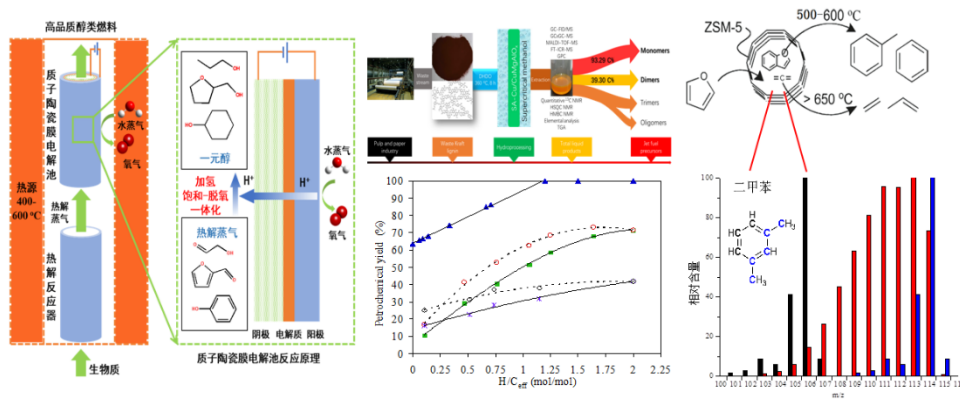


图 1. 生物质热解自由基调控原位提质方法

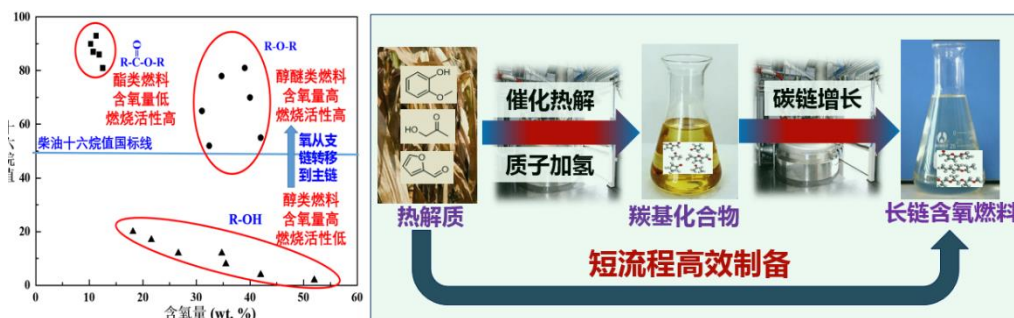


图 2. 生物质短流程定向转化制备高品质液体燃料

参考文献

1. Kong X, Liu C, Zeng H, Fan Y, Zhang H, Xiao R. Selective Cleavage of Methylene Linkage in Kraft Lignin over Commercial Zeolite in Isopropanol. ChemSusChem 2014, 2024, 17, e202300996
2. Zhang H, Yang K, Tao Y, Yang Q, Xu L, Liu C, Ma L, Xiao R. Biomass directional pyrolysis based on element economy to produce high-quality fuels, chemicals, carbon materials - A review. Biotech. Adv. 2023 69, 108262

* This work was supported by Key Program of the National Natural Science of China (52336007),



木质素基仿生粘附材料构建及其机制研究**

钱勇*, 卢铭津, 申金来, 陈柱钻, 邱学青*

化学与化工学院, 华南理工大学, 广州, 510640

[*ceyqian@scut.edu.cn](mailto:ceyqian@scut.edu.cn); qxq@gdut.edu.cn

木质素作为天然“粘合剂”，在植物中与半纤维素通过醚键、氢键等形成木质素/碳水复合物固定纤维素。但是，分离出来的木质素存在耐水性差、强度低等不足，限制了其粘附应用。受贻贝粘附蛋白中关键邻苯二酚结构启发，通过脱甲基改性制备邻苯二酚木质素，引入酸/碱性氨基酸，通过离子- π /空间关联作用等协同强化木质素的粘附性能，实现木质素从植物粘结向仿生粘附转变，如图 1。利用原子力显微镜测得在皮肤表面的粘附作用力达到 0.74 ± 0.05 mN/m，是未改性木质素的 5.31 倍，并成功应用于防水型天然防晒剂、粘附型表皮电极和锂离子电池粘结剂。在此基础上，通过分子动力学模拟和密度泛函理论计算揭示了改性木质素在皮肤表面的粘附机理。相关研究为木质素的仿生改性及在日化、电子、能源等领域的粘附应用提供理论与技术指导，推进木质素的高端、高值、高效利用。

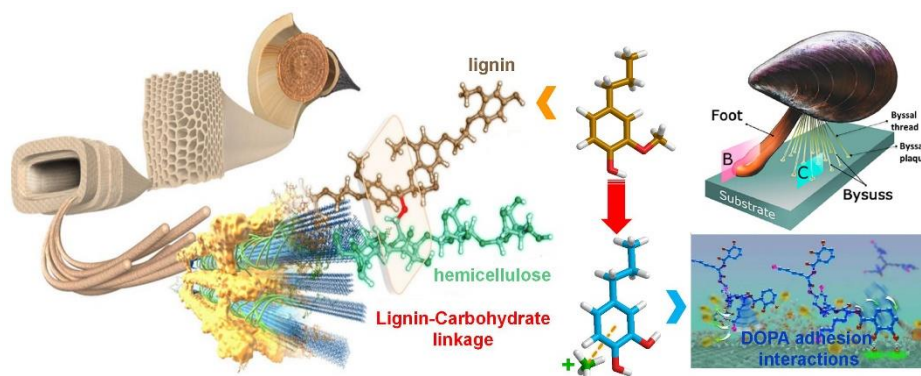


图 1 高效改性实现木质素从植物粘结向仿生粘附转变

参考文献

- [1] 钱勇, 卢铭津, 邱学青等, 一种仿贻贝足蛋白改性木质素粘附增强材料及其制备方法与应用, ZL 202111250017.9, 2022.
- [2] Z. Chen, M. Lu, Y. Qian et al., Ultra-low dosage lignin binder for practical lithium-sulfur batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2023, 13, 2300092.
- [3] Y. Wu, X. Wu, A. Zhang et al., Rational design and synthesis of lignin-derived smart sunscreens. Title, *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33, 2303889.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

基于木质素优先的生物航煤和化学品合成研究与应用**

李正龙^{1,2,3*}

1. 生物基运输燃料技术全国重点实验室（浙大），海宁，314400；2. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院，杭州，310058；3. 浙江大学衢州研究院生物基化学品研究所，衢州，324000

* zhenglongli@zju.edu.cn

木质素优先的还原催化分馏（RCF）是将木质纤维生物质一步催化炼制为木质素增值产物、综纤维素转化为高值碳水化合物产物的有效方法。RCF 方法通过溶剂促进木质素从生物质中解聚溶出，随后在负载型金属催化剂和 H_2 的作用下氢解，得到木质素油（含木质素单体、寡聚体等）和纸浆产物（主要含综纤维素）^[1,2]。木质素油和纸浆需要分别进一步催化转化制取高价值产物。

已有研究多将木质素油进一步加氢精制到苯酚类产物或者加氢脱氧到芳烃类产物，产物品种较单一^[3,4]。RCF 方法向产业化发展的一个关键点是实现木质素油向单一高附加值化学品的转化，因此研究制取除苯酚、芳烃类之外更高价值产品的反应路径十分关键。本课题组利用 RCF 过程所得木质素单体以及真实木质素油，通过精确设计催化剂活性位点的结构，调变反应物中芳环、羟基、甲氧基等官能团在催化剂表面的吸附构型，并且设计高选择性的催化加氢脱氧反应过程，实现了一步法高收率的制备出环己酮类产物。在木质素油所得酚类和酮类产物的基础上，进一步开发出来电催化开环制取直链二酸类产物的电催化反应过程，为链接生物基高分子合成的聚合反应提供基础。

综纤维素高值利用的一种方法是酶解发酵成生物乙醇，其后将生物乙醇催化炼制为可再生航油组分。本课题组提出了以醇为核心平台分子的分布-集中式航油生产的系统，用于同时合成生物基聚烯烃及航油^[5]；在新型多功能催化剂的作用下，乙醇高选择性合成乙烯、丁烯以及可再生航空燃油；本报告将重点分析醇转化多功能催化剂的设计与构建，催化位点结构的动态演变以及产物的调控策略等。此外，为提高生物精炼的整体经济性，通过对生物质大分子的功能改性，合成纳米纤维素等高价值生物基材料，用于可降解材料和储能等领域。

关键词：催化还原分馏，加氢精制，可再生航油，生物基化学品

参考文献

- [1] Y. Liao, S. F. Koelewijn, G. Van den Bossche et al., A sustainable wood biorefinery for low-carbon footprint chemicals production, *Science*, **2020**, 367, 1385-1390.
- [2] H. Zhou, K. Song, Y. Guo et al., Selective Production of 4-Propylphenol from Lignin Oil without Exogenous Hydrogen over a RuNi/NiAl₂O₄ Catalyst, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2023**, 11, 15052-15059.
- [3] J. Yan, Q. Meng, X. Shen et al., Selective valorization of lignin to phenol by direct transformation of C_{sp2}-C_{sp3} and C-O bonds, *Sci. Adv.*, **2020**, 6, edbd1951.
- [4] Q. Meng, J. Yan, R. Wu et al., Sustainable production of benzene from lignin, *Nat. Commun.*, **2021**, 12, 4534.
- [5] S. C. Purdy, G. Collinge, J. Zhang et al., Dynamic Copper Site Redispersion through Atom Trapping in Zeolite Defects, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146, 8280-8297.



纤维素在超强碱离子液体复合体系中的溶解及其应用**

慈玉辉, 陈天影, 李飞云, 唐艳军 (报告作者) *

浙江理工大学纺织科学与工程学院, 杭州, 310018

*E-mail: tangyj@zstu.edu.cn

纤维素是一种天然高分子材料, 因其可再生性和优异的力学性能, 在纺织、医药和食品等领域具有广泛的应用前景。然而, 纤维素分子间和分子内的强氢键网络使其难以溶解, 制约了其加工和应用。基于此, 开发了一种基于超强碱 (DBU, 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯) 离子液体的绿色、高效纤维素溶解体系, 并探索其在纤维素溶解、再生纤维素复合材料和纤维素衍生物中的应用。研究表明, DBU 作为亲核试剂, 能够有效破坏纤维素的氢键网络, 从而促进其溶解^[1]。在此基础上, 通过在超强碱离子液体中添加有机溶剂 (如二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺等), 进一步降低纤维素的溶解温度, 75°C时纤维素的溶解度高达 14 wt%。再生纤维素展现出典型的纤维素 II 型或无定形结构, 未发生衍生化^[2]。研究还发现, 超强碱离子液体/有机溶剂体系能够同时溶解纤维素和热塑性聚氨酯, 形成全互溶的高分子溶液, 在分子水平上实现均相复合。制备的复合薄膜在水接触角、光透过率和力学性能方面表现出优异的可控性, 湿纺复合纤维具有光滑的表面和致密的结构, 最大拉伸强度为 214 MPa, 断裂伸长率为 48.1%。此外, 还探索了在超强碱离子液体/有机溶剂体系中溶解纤维素并同步原位催化转酯的方法。初步结果表明, 超强碱离子液体作为原位催化剂, 能够显著降低反应的自由能垒, 可以通过控制反应条件和化学计量法实现纤维素酯交换反应的可控性。本研究不仅揭示了纤维素在超强碱离子液体复合体系中的溶解机制及再生过程的微观结构演变, 还为纤维素复合材料和纤维素酯的可控设计和应用提供了理论依据和实验基础。

关键词: 纤维素溶解, 超强碱离子液体, 再生纤维素复合材料, 纤维素酯

参考文献

- [1] Ci Y, Chen T, Li F, et al. Cellulose dissolution and regeneration behavior via DBU-levulinic acid solvents [J]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2023, 252: 126548.
- [2] Ci Y, Ma Y, Chen T, et al. Facile dissolution of cellulose by superbase-derived ionic liquid using organic solvents as co-solvents at mild temperatures [J]. *Carbohydr. Polym.*, 2024, 330: 121836.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

秸秆二乙胺预处理技术及木质素高效解聚

楼宏铭*, 徐力, 邱学青

华南理工大学化学与化工学院, 广州, 510641

*cehmlou@scut.edu.cn

农作物秸秆等木质纤维素中的纤维素和半纤维素可以通过预处理和酶解转变成糖类化合物, 再通过生物法或化学法制备生物燃料和其他化学品, 但目前仍然存在酶解效率偏低和酶解成本偏高的技术瓶颈问题。木质素占木质纤维素的 15%~35%, 其对纤维素酶的吸附是导致木质纤维素酶解效率低的重要原因。我们利用原子力显微镜测定了木质素对纤维素酶的作用力曲线, 并解构了主要的长程作用力和短程作用力的贡献及特点; 提出了二乙胺预处理工艺, 解释了其强化木质纤维素酶解的机制, 进一步采用氢解对预处理液中的木质素进行加氢解聚, 意外发现除了得到 15.6% 的单酚化合物外, 还得到 21.3% 的吡啶类化合物, 并初步揭示了其反应机制。

参考文献

- [1] Xu L, Cao MF, Zhou JF et al., Aqueous amine enables sustainable monosaccharide, monophenol, and pyridine base coproduction in lignocellulosic biorefineries. *Nature Communications*, **2024**, 15(1), 734.
- [2] Xu L, Wang JY, Zhang AT et al., Unveiling the role of long-range and short-range forces in the non-productive adsorption between lignin and cellulases at different temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2023**, 647, 318-330.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

O-Demethylation of Lignin and Lignin-Derived Aromatics for Valorization

Xuejun Pan

University of Wisconsin-Madison, Madison, WI 53706, USA

xpan@wisc.edu

O-Demethylation transfers the methoxy group into the phenolic hydroxy group and is one of the strategies to improve the reactivity of lignin toward downstream valorization. This presentation reports a new method for the O-demethylation of lignin and lignin-derived aromatics under moderate conditions. In a previous study, we found that a molten salt hydrate (lithium bromide trihydrate, ~61 wt% LiBr aqueous solution) can efficiently depolymerize lignin by cleaving β -O-4 linkage without causing condensation.^[1] Further study revealed that other ether bonds of lignin in methylphenyl, β -5, and β - β structures can also be cleaved in the LiBr system, which led to the new method for lignin demethylation.^[2] For example, kraft lignin can be extensively demethylated in the LiBr system, and the demethylated lignin showed excellent antioxidant activity and metal-scavenging capacity, compared with the original kraft lignin.^[3] In another study, the demethylation ensured the lignin reactivity toward the crosslinking to prepare lignin-based aerogels for solar steam generation.^[4] In addition to lignin, lignin-derived aromatic compounds, such as 4-propylguaicol, 4-propylsyringol, 4-propanolguaicol, and 4-propanolsyringol can be efficiently demethylated under mild conditions, leading to the corresponding catechol and pyrogallol derivatives in high yield.^[5]

References

- [1] N. Li, Y. Li, C. Yoo, et al., An uncondensed lignin depolymerized in the solid state and isolated from lignocellulosic biomass: A mechanistic study. *Green Chem.*, **2018**, 20, 4224–4235.
- [2] Z. Li, E. Sutandar, T. Goihl, et al., Cleavage of ethers and demethylation of lignin in acidic concentrated lithium bromide (ACLB) solution. *Green Chem.*, **2020**, 22, 7989–8001.
- [3] X. Yang, Z. Li, L. Li et al., Depolymerization and demethylation of kraft lignin in molten salt hydrate and applications as antioxidant and metal Ion scavenger. *J. Agric. Food Chem.*, **2021**, 69, 13568–13577.
- [4] X. Lin, P. Wang, R. Hong, et al., Fully lignocellulosic biomass-based double-layered porous hydrogel for efficient solar steam generation. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32, 2209262.
- [5] Y. Wang, M. Chen, Y. Yang, et al., Efficient O-demethylation of lignin-derived aromatic compounds under moderate conditions. *RSC Adv.*, **2023**, 13, 5925–5932.



基于内生电子传递的木质素转化新途径**

欧阳澄浩, 高代红, 赵雪冰*

清华大学, 北京, 100084

*北京市海淀区清华大学化学工程系应用化学研究所

木质素是木质纤维素的关键组分之一, 其苯丙烷单元结构之间通过碳-碳键或醚键连接, 使其难以被高效地转化利用。从木质纤维素中分离木质素有多种方法, 其中有机溶剂提取木质素具有木质素纯度高、溶剂可以循环使用等优点。本团队基于甲酸的酸性和对木质素具有较高溶解度的特性, 开发了木质纤维素生物质的组分分离技术 (Formiline 技术), 获得了较高纯度的木质素产品^[1]。此外, 木质素结构相对复杂, 难以通过简单的化学或生物方法进行转化, 但其具有较高的热值, 可作为清洁燃料用于热能和电能的生产。以木质素为燃料通过燃料电池技术生产电能是一个前沿且具有挑战性的课题。本团队基于生物体呼吸电子传递链和绿色植物光合电子传递链的仿生启发, 通过构建了人工电子传递链, 开发出温和条件下高效产电的直接木质素燃料电池新技术^[2]。基于可溶性电子载体的直接木质素燃料电池电子传递效率 > 90%, 峰值功率密度达 200.3 mW/cm² ^[3]。进一步开发出以负载 CoS 的泡沫镍为阳极的直接木质素燃料电池, 解决了可溶性电子载体难以分离和回收的问题, 电池峰值功率密度达 200 mW/cm², 阳极库伦效率达 97% ^[4]。木质素直接燃料电池不仅可以实现木质素的直接电能转化, 还可以将木质素有效氧化解聚, 获得芳香醛、芳香酸等产品^[5, 6, 7]。同时, 产生的电能可为氧的二电子还原提供电子, 实现基于木质素内生电子传递、空气氧为氧源的过氧化氢高效生产。该工作可为木质素的转化利用提供新思路和新途径。

参考文献

- [1] X. Zhao, D. Liu. Fractionating pretreatment of sugarcane bagasse by aqueous formic acid with direct recycle of spent liquor to increase cellulose digestibility—the Formiline process. *Bioresource Technol.* **2012**, 117, 25-32.
- [2] D. Ouyang, F. Wang, H., Yang, X. Zhao. Haze to electricity: Efficiently harvesting electric energy from air pollutants by construction of bioinspired electron transport chains in light- and heat-driven liquid flow fuel cells. *Chem Eng J.* **2021**, 420, 129716.
- [3] D. Ouyang, F. Wang, J. Hong., D. Gao, X. Zhao. Ferricyanide and vanadyl (V) mediated electron transfer for converting lignin to electricity by liquid flow fuel cell with power density reaching 200 mW/cm². *Appl. Energy*, **2021**, 304, 117927.
- [4] D. Ouyang, D. Gao, Y. Qiang, X. Zhao. Highly-efficient conversion of lignin to electricity by nickel foam anode loaded with solid electrocatalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* **2023**, 328, 122491.
- [5] Y. Bai, J. Jian, D. Liu, X. Zhao. Synthesis, characterization and application of a new biomass-based antioxidant derived from vanillin and methyl ethyl ketone. *J. Cleaner Prod.* **2021**, 316, 128315.
- [6] D. Gao, D. Ouyang, X. Zhao. Electro-oxidative depolymerization of lignin for production of value-added chemicals. *Green Chem.* **2022**, 24, 8585-8605
- [7] D. Gao, D. Ouyang, Y. Bai, X. Zhao. Synthesis and computational investigation of antioxidants prepared by oxidative depolymerization of lignin and aldol condensation of aromatic aldehydes. *ChemSusChem* **2023**, 16, e202300208



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质纤维素碳电极材料与电转化**

彭新文*

华南理工大学, 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东省广州市五山路 381 号, 510641

* Email: fexwpeng@scut.edu.cn

木质纤维生物质为自然界中最丰富、可再生的有机碳源, 立足“双碳”减排目标, 拓展开发木质纤维资源是解决未来碳基能源催化材料与化学品大宗制备与可持续发展的重要途径。本次会议报告人将分享在先进生物质电极材料构建与催化性能调控方面的研究进展。一是“自上而下”从木材生物质的天然结构出发, 以生物酶、路易斯酸预处理、冷冻导向结合高原子经济性的单分散金属掺杂等方法, 制备了一系列木质等级孔炭并研究其对能源催化反应、生物质光/电氧化、电合成氘代药物的催化性能。二是“自下而上”以制浆废弃物木质素磺酸、纳米纤维素等组分为碳骨架, 通过纳米焊接、异质结制造、无机盐介导热解途径等提升木质炭在催化过程中的电荷/传质能力, 制备了高比表面积生物质基柔性碳基催化材料, 并系统研究了其在氧还原及水分解反应过程的作用机制, 探索了生物质糖分子选择性光/电催化转化为糖酸等有机酸中反应机理; 报告还将进一步揭示了木质炭的结构、电子结构和配位环境等理化特性与电催化活性的影响规律。

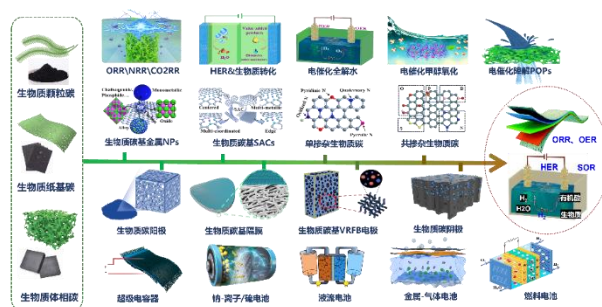


图1 木质纤维素碳电极材料的研究进展

参考文献

- [1] Xinwen Peng, Lei Zhang, Zhongxin Chen, Linxin Zhong, Dengke Zhao, Xiao Chi, Xiaoxu Zhao, Ligui Li, Xihong Lu, Kai Leng, Cuibo Liu, Wei Liu, Wei Tang, Kianping Loh. *Adv. Mater.* **2019**, **31**(16): 1900341.
- [2] Kunze Wu, Lei Zhang, Yifei Yuan, Linxin Zhong, Zhongxin Chen, Xiao Chi, Hao Lu, Zehong Chen, Ren Zou, Tingzhen Li, Chengyu Jiang, Yongkang Chen, Xinwen Peng, Jun Lu. *Adv. Mater.* **2020**, **32**(32): 2002292.
- [3] Hao Zhuo, Yijie Hu, Xing Tong, Zehong Chen, Linxin Zhong, Haihong Lai, Linxiang Liu, Shuangshuang Jing, Qingzhong Liu, Chuanfu Liu, Xinwen Peng, Runcang Sun. *Adv. Mater.* **2018**, **30**(18): 1706705.
- [4] Zhongxin Chen, Jingting Song, Xinwen Peng, Shibo Xi, Jia Liu, Wenhui Zhou, Runlai Li, Rile Ge, Cuibo Liu, Haisen Xu, Xiaoxu Zhao, Haohan Li, Xin Zhou, Lu Wang, Xing Li, Linxin Zhong, Alexandre I. Rykov, Junhu Wang, Ming Joo Koh, Kian Ping Loh. *Adv. Mater.* **2021**, **33**(34): 2101382.
- [5] Zehong Chen, Xinwen Peng, Zhongxin Chen, Tingzhen Li, Ren Zou, Ge Shi, Yongfa Huang, Peng Cui, Jian Yu, Yuling Chen, Xiao Chi, Kian Ping Loh, Zhaoqing Liu, Xuehui Li, Linxin Zhong, and Jun Lu. *Adv. Mater.* **2023**, **35**(15): 2209948.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

通过直接解聚法从水果和坚果壳残留物中生产高价值可持续芳

香化合物**

呂紹元（报告作者）， Rabia J. Khan, 管健宇, 呂紹元*

香港理工大学, 香港

* shao-yuan.leu@polyu.edu.hk

木质素是一种复杂的苯丙素聚合物，是最丰富的可再生芳香碳来源，具有成为可持续化学品平台的潜力。有效利用木质素对提高木质纤维素生物炼制的成本效益和经济可行性至关重要。水果和坚果壳废料是木质素生物炼制的有力候选者，但由于其广泛的物理化学差异，这些生物质类型的解聚性能仍不明确。本研究通过仪器分析（包括植物细胞壁化学成分、丁香基/愈创木基（S/G）比率和木质素结构键（ β -O-4， β - β ， β -5））的综合数据信息，调查了十大主要水果和坚果壳生物质的单体生产潜力。采用标准化的一锅还原催化分级工艺对单体产量进行基准测试，并对结果进行统计分析。芒果内果皮的单木质醇产量最高，达到干物质的 37.1%。S-木质素（70-84%）与更高的单体产量呈正相关，主要由于可裂解的 β -O-4 键较多且 C-C 键较少。本研究和分析、数值和实验结果为食品加工工业和废物管理中的木质素优先生物炼制工艺设计提供了参考。蛋白和豆科家族的澳洲坚果和红桐果壳显示出超过 40% 的木质素含量，核桃 38% 干质量基木质素含量紧随其后。核桃、樱桃核和花生皮的木质素含量在 30-40% 之间，其余样品接近或低于 20%。高木质素含量证明这些样品是木质素增值的理想生物质。芒果种子和核桃壳的单体产量最高（>70 mg/g 干生物质），桃子、红桐、樱桃和开心果的单体产量均高于 50 mg/g 干生物质。花生、澳洲坚果和枣的单体产量在 20-30 mg/g 干生物质范围内，鳄梨生物质最低，仅为 11 mg/g 干生物质。根据单木质醇产量分析和全球产量信息，进行了潜在单体产品的经济分析。花生、桃子和芒果是年产量最高的前三种水果/坚果，但某些种类在消除溶剂和催化剂成本后经济效益为负，而芒果、核桃和开心果则具有潜在的盈利机会。实际工业生产中需考虑能源消耗、原材料收集、催化剂开发等因素。尽管结果表明从废弃生物质中回收木质素单体具有一定盈利潜力，但需要进一步研究和现场分析以充分探索这一潜在产业。在设定的条件下，从澳洲坚果、鳄梨和花生中回收木质素单体在经济上不可行。而芒果、核桃和开心果等一些品种则具有潜在的盈利机会。经济评估仅对相对理想条件下木质素单体的潜在价值进行了初步分析。在实际工业生产中，需要考虑许多因素，例如能耗、原料收集、催化剂开发等。其中一些因素可能会增加运营成本，例如反应设备的建设，而其他因素可能会降低生产成



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

本，例如使用高效且经济的催化剂。虽然结果表明从废弃生物质中回收木质素单体具有一定的潜在盈利能力，但需要进一步研究和现场分析以充分探索这一潜在行业。

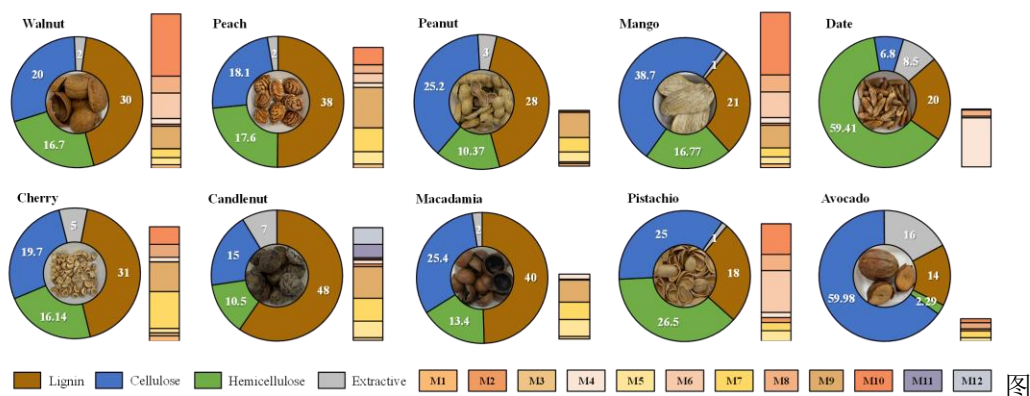


图 1. RCF 工艺后测试生物质的化学成分和木质素单体产量

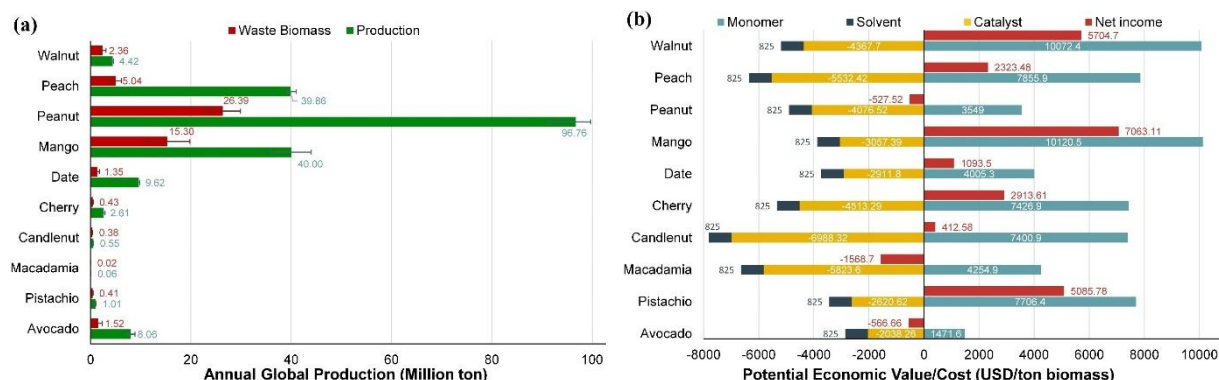


图 2. 潜在经济价值评估。(a) 部分水果和坚果壳的全球年产量（2019–2021 年）；(b) 潜在单体产品的经济价值。

参考文献

- [1] Khan, R. J.; Guan, J.; Lau, C. Y.; Zhuang, H.; Rehman, S.; Leu, S. Y., Monolignol Potential and Insights into Direct Depolymerization of Fruit and Nutshell Remains for High Value Sustainable Aromatics. *ChemSusChem* **2024**, 17 (7), e202301306



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

基于木质素优先策略的预处理纤维原料高效降解纤维素酶系定制及应用

赵建

山东大学

木质纤维素生物转化生产液体燃料和大宗化学品对社会可持续发展具有重要意义,生物转化重要的一步是利用纤维素酶将木质纤维素高效水解成可发酵糖,但高的用酶成本仍是目前限制生物转化规模化生产的重要因素。采用木质素优先分离的预处理策略,由于破坏了纤维原料的致密结构以及部分消除木质素对酶解的不利影响,因此改善了纤维原料的酶解性能,但预处理后原料中保留了大量的半纤维素组分,需要针对性定制纤维素酶系进行有效降解。报告从菌株改造、胞外酶系改良、酶的生产及其应用等几个方面,介绍了在生物转化用纤维素酶的研究情况。。



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素氧化解聚制备芳香单体产品的上下游技术研究

崔演斌

中国科学院广州能源研究所，广州，510640

cuiyb@ms.giec.ac.cn

现代工业高度依赖石油化工行业生产的苯基衍生产物，在我国 70%原油依赖进口和当今国际政治军事局势动荡的背景下，发展以生物质为原料制备芳香单体产品的新路线，对于保障我国能源安全和实现“双碳”战略目标具有重要意义。木质素的氧化解聚具有反应能耗低、条件温和、转化率高等优点，在断裂木质素大分子连键的过程中增加了解聚产物的功能基团，形成的醛酮酸类芳香单体可以直接用做平台化学品或转化为高附加值的精细化学品。然而，当前木质素氧化解聚的缺乏低成本、高选择性的催化氧化体系，产物选择性差和目标产物得率低，多组产物的下游分离过程繁琐、成本高昂。

本文将阐述木质素氧化解聚制备芳香单体产品的上下游技术的关键技术问题以及在相应方面取得的研究进展。针对木质素氧化解聚副反应多、目标产物得率低的问题，通过分步“选择性氧化-定向断键”的策略，建立了基于氮氧自由基选择性氧化木质素侧链羟基的方法，揭示了木质素 C-C、C-O 连键定向活化断裂和功能化的作用机制。针对生物质预处理过程导致木质素聚合严重、品质低下难以利用的问题，构建了基于“木质素优先”策略的生物质催化氧化解聚体系，保留了高品质的多糖组分用于高值转化，并开发了连续高压反应装置，首次实现生物质氧化裂解工艺的连续化放大。针对木质素解聚得到的裂解产物成分复杂、多组分单体产物的分离步骤繁琐的问题，构建了液-液分配的热力学平衡模型对溶质在双相体中的溶解度及分配系数进行预测，开发了液-液离心分配色谱分离方法和理论体系，实现了对木质素解聚制得的多种单酚产物进行一步高效分离。



光催化生物质精炼联产增值化学品和能源燃料

马纪亮*, 凌玮康, 李澳华, 柳振东, 孙润仓*

大连工业大学, 大连, 116034

*ilma@dlpu.edu.cn

可再生能源的发展与利用已成为推动社会可持续发展的重要途径。在众多可再生能源中, 生物质能和太阳能备受青睐。光催化技术作为太阳能利用的一种重要手段, 将其与生物质高值化利用结合是目前全球化研究热点, 对实现社会的可持续发展具有重要意义。而实现该目标的关键是设计构建一类高效、经济、环保的光催化剂。基于此, 前期研究工作设计构建得到了一系列功能性光催化剂, 并将其应用于生物质精炼及耦合光解水产氢或二氧化碳还原, 实现了①生物质基高附加值化学品的高效合成, ②同步生产高附加值化学品和能源燃料; 揭示了低碱度促进木糖酸合成和高碱度促进乳酸生成机制; 明确了氧化活性物种 (如 h^+ 、 $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$ 、 1O_2) 对目标产物的作用机制。相关工作的研究对推动世界低碳经济、维护能源安全、提升生态经济和社会经济具有重要的意义。

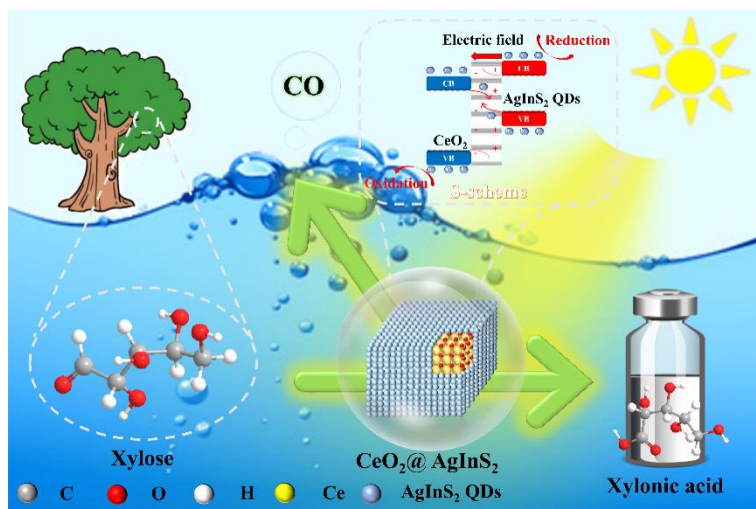


图1 光催化生物质精炼联产高附加值化学品和能源燃料研究

参考文献: (宋体, 五号)

1. Li, A.H.; Ma, J.L.*; Hong, M.; Sun, R.C*. *Appl. Catal. B-Environ.* **2024**, 348, 123834.
2. Liu, Z.D.; Ma, J.L.*; Guo, Y.Z.; Hong, M.*; Sun, R.C*. *Appl. Catal. B-Environ.* **2024**, 342, 123429.
3. Liu, K.N.; Zhang, J.Q.; Ma, J.L.*; Sun, R.C*. *Green Chem.* **2024**, DOI:10.1039/d3gc03990k.
4. Ling, W.K.; Ma, J.L.*; Liu, Z.D.; Cui, R.; Zhang J.Q.; Li, X.Z.; Hong, M.; Sun, R.C*. *Chem. Eng. J.* **2023**, 475, 146117.
5. Liu, Z.D.; Ma, J.L.*; Hong, M.*; Sun, R.C*. *ACS Catal.* **2023**, 13, 2106.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

主题论坛 C

Theme Forum C



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

会议手册顺序	报告人	题目	邮箱号	单位
KN-C-01	胡常伟	木质素衍生醛和酚类催化转化高质化研究	changwei.hu@scu.edu.cn	四川大学
KN-C-02	王艳芹	无外源氢条件下木质素及木质生物质的解聚、转化研究**	wangyanqin@ecust.edu.cn	华东理工大学
KN-C-03	刘会贞	木质素芳环和侧链综合利用制备重要化学品	liuhz@iccas.ac.cn	中国科学院化学研究所
IL-C-01	吴卫泽	木质素的结构及其催化加氢制备高收率的单环和多环芳烃	wzwu@mail.buct.edu.cn	北京化工大学
IL-C-02	王敏	木质纤维素催化转化制备能源分子研究	wangmin@dlut.edu.cn	大连理工大学
IL-C-03	吴雪娇	硫化物光催化木质素转化中的C-H键活化	wuxjxm@xmu.edu.cn	厦门大学
IL-C-04	罗能超	光催化生物质裂解	ncluo@dicp.ac.cn	中国科学院大连化学物理研究所
IL-C-05	袁占辉	光催化异质结驱动木质素定向解聚研究	zhanhuiyuan@fafu.edu.cn	福建农林大学材料学院
IL-C-06	张昉	可见光催化木质素转化利用的研究	zhangfang@shnu.edu.cn	上海师范大学
KN-C-04	邹吉军	木质纤维素转化合成高能碳氢燃料	jj_zou@tju.edu.cn	天津大学
KN-C-05	宋国勇	木质素选择性氢解与应用	songgg@bjfu.edu.cn	北京林业大学
IL-C-07	龙金星	Ni/ZrO ₂ -MoO ₃ 催化木质素选择性解聚与过程消炭	cejxlong@scut.edu.cn	华南理工大学
IL-C-08	廖玉河	催化转化木质素制备高值化学品	liaoyh@ms.giec.ac.cn	中国科学院广州能源研究所
IL-C-09	纪娜	磷化镍催化木质素C-O及C-C键高选择性断裂制环烷烃*	jina@tju.edu.cn	天津大学
IL-C-10	王威燕	木质素生物质油催化脱氧反应研究	wangweiyang@xtu.edu.cn	湘潭大学化工学院
IL-C-11	窦烁	木质素电催化解聚制备高值化学品	doushuo@nefu.edu.cn	东北林业大学
KN-C-06	李昌志	木质素催化转化制含氮杂环化合物	licz@dicp.ac.cn	中国科学院大连化学物理研究所
KN-C-07	王晨光	木质纤维素催化氧化分离联产高附加值化学品和纤维素	wangcg@ms.giec.ac.cn	广州能源研究所
IL-C-12	刘云	单宁酸刻蚀Fe-N@C单原子催化剂氧化木质素C-O和C-C键解聚制备酚类化合物	liuyun@mail.buct.edu.cn	北京化工大学
IL-C-13	张兴华	木质素解聚转化制备航空燃料组分	zhangxh@seu.edu.cn	东南大学
IL-C-14	陈祖鹏	生物质组分定向催化转化	czp@njfu.edu.cn	南京林业大学
IL-C-15	王晓红	酸/碱/氧化三中心POMs氧化解聚木质素构效关系研究*	wangjian@nenu.edu.cn	东北师范大学
IL-C-16	肖领平	木质素催化氢解为酚类化合物的铜基体系构建及机理研究	lpxiao@dlpu.edu.cn	大连工业大学



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素衍生醛和酚类催化转化高质化研究

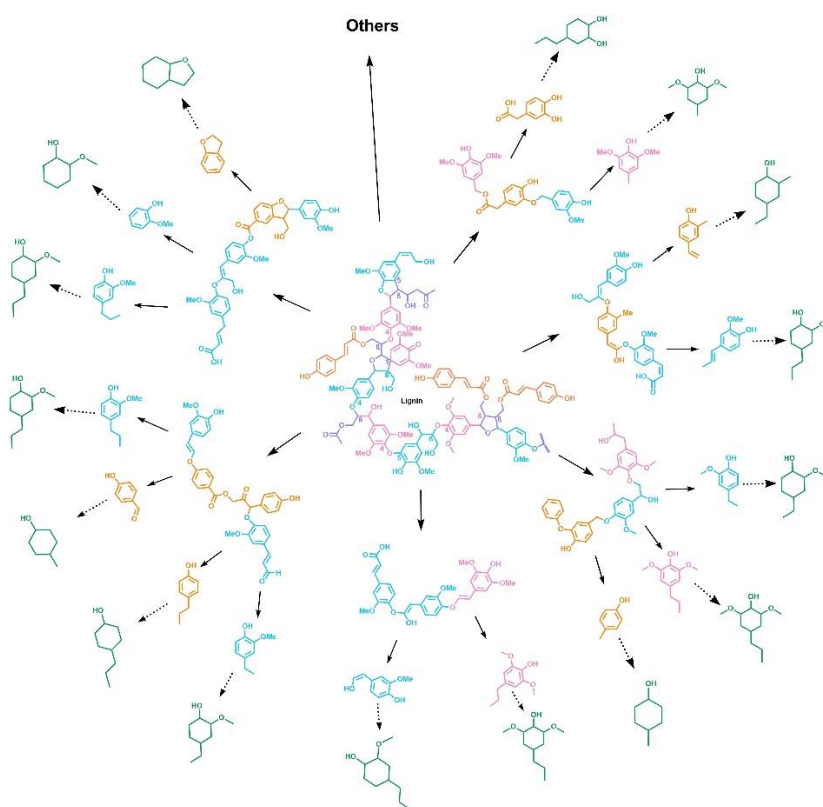
胡常伟*, 郑婉萍

四川大学 化学学院, 绿色化学与技术重点教育部实验室, 成都, 610064

*changwei.hu@scu.edu.cn

木质素是自然界丰富的可再生芳香族聚合物, 通过水热解聚、热解等方法可以将木质素转化成生酚类、芳香族醛类等, 据此可制备高值化学品。采用水热合成法制备了 HTS-1 和 Pd/NbOPO₄ 催化剂, 用于催化转化木质素及生物油制备芳香族酚和单酚类化合物。结合 GC-MS、ESI-MS、EA、GPC、2D HSQC NMR 等仪器表征方法, 研究了木质素衍生物香草醛的氨肟化反应及反应机理和生物质热解生物油加氢脱氧过程中木质素衍生寡聚物的解聚, 推测了多条可能的木质素寡聚物解聚路径。

关键词: 木质素, 寡聚物, 香草醛, 加氢提质, 香草酚



Pd/NbOPO₄ 作用下木质素寡聚物催化高值化路径

参考文献

- [1] Fang Q, Jiang Z, Guo K, et al. *Appl. Catal. B: Environ.* 2020, 263:118325.
- [2] Zheng W., Feng S., and Hu C. *. *ChemSusChem* 2023: e202301364.



无外源氢条件下木质素及木质生物质的解聚、转化研究**

周浩, 李凌啸, 郭勇, 刘晓晖, 王艳芹*

华东理工大学工业催化研究所

Email: wangyanqin@ecust.edu.cn

木质素作为地球上最丰富的具有芳香环结构的可再生资源,其催化转化制备含氧芳香化合物具有重要的意义和价值,但通常需要氢气的参与。我们利用木质素结构单元中的 H 和水介质中的 H,在 Pt/NiAl₂O₄ 催化剂上通过脱氢、脱羧,氢解,甲醇重整制氢的耦合,在不外加任何氢源的条件下,从有机木质素一步制备了附加值更高的 4-乙基苯酚,并发现脱甲氧基是反应的控速步骤。进一步地我们利用纤维素、半纤维素和木质素结构及反应性的不同,通过半纤维素的重整提供氢源,实现了桦木木屑无外源氢条件下的三素分离,在高收率得到木质素油的同时,保留了纤维素的完整结构。木质素的剥离率和纤维素的保留率可达 90%以上。

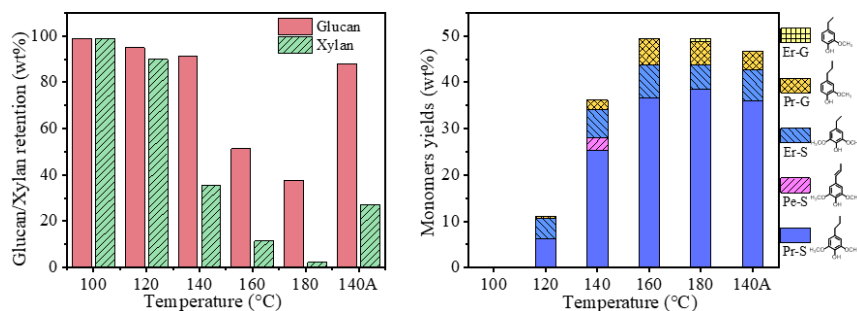


Figure 1. Retention of cellulose (glucan here) and lignin monomers yield under different temperature.

参考文献

- [1] L. X. Li, L. Dong, Y. Guo, Y. Q. Wang, et al. Hydrogen-Free Production of 4-Alkylphenols from Lignin via Self-Reforming-Driven Depolymerization and Hydrogenolysis, *ACS Catal.* **2020**, 10, 15197
- [2] L. X. Li, T. T. Zhang, Y. Guo, Y. Q. Wang, et al. Unraveling the Role of Metal in M/NiAl₂O₄ (M = Pt, Pd, Ru) Catalyst for the Self-Reforming-Driven Hydrogenolysis of Lignin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, 60, 11699
- [3] Y. Q. Wang, H. Zhou, Y. Guo, X.H. Liu, *PCT/CN2023/073712*
- [4] H. Zhou, X. H. Liu, Y. Guo, Y. Q. Wang, Self-Hydrogen Supplied Catalytic Fractionation of Raw Biomass into Lignin-Derived Phenolic Monomers and Cellulose-Rich Pulps, *JACS Au* **2023**, 3, 1911



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素芳环和侧链综合利用制备重要化学品**

刘会贞*

中国科学院化学研究所, 北京, 100190

*liuhz@iccas.ac.cn

木质素是自然界中存储量最大的无定形三维芳香聚合物碳资源, 每年造纸行业也会产生大量的木质素, 但是目前木质素的利用率不足 10%. 木质素中除含有大量的芳环结构外还含有大量的链, 实现木质素中芳环和侧链同时转化为重要化学品具有重要意义。我们通过 RhCl_3 、 LiI 以及 LiBF_4 的协同催化, RhCl_3 催化羰基化反应, LiI 与 LiBF_4 催化醚键的断裂, 实现了芳香甲基醚类转化制备苯甲酰酯类化合物。此外, 以真实的木质素为原料制备重要化学品具有更重要的意义, 然而木质素直接解聚往往得到混合物, 后续分离困难, 我们提出了一条木质素中甲氧基选择性利用的新思路, 实现了以真实木质素为原料制备重要化学品乙酸。提出官能团转化促进 C-C/C-O 键断裂活化新策略, 实现草本木质素中 4-羟基肉桂酸结构转化同时制备大宗化学品苯酚和高附加值化学品 N、N-二甲基乙胺, 实现了芳环和侧链结构同时转化为高附加值化学品。

参考文献

- [1] Q. Mei, H. Liu, X. Shen, Q. Meng, H. Liu, J. Xiang, B. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 129, 14868.
- [2] Q. Meng, M. Hou, H. Liu, J. Song, B. Han, *Nat. Comm.* **2017**, 8, 14190.
- [3] Q. Mei, Y. Yang, H. Liu, S. Li, H. Liu, B. Han, *Sci. Adv.* **2018**, 4, eaaq0266.
- [4] S. Li, M. Dong, J. Yang, X. Cheng, X. Shen, S. Liu, Z. Wang, X. Gong, H. Liu, B. Han, *Nat. Comm.* **2021**, 12, 584.
- [5] S. Liu, M. Dong, Y. Wu, S. Luan, Y. Xin, J. Du, S. Li, H. Liu, B. Han, *Nat. Comm.* **2022**, 13, 2310.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素的结构及其催化加氢制备高收率的单环和多环芳烃**

吴卫泽^{1,*}, 魏剑¹, 姜航¹, 王宇鹏¹, 任树行¹, 侯玉翠²

¹北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 化学工程学院, 北京, 100029

²太原师范学院化学与材料学院, 晋中, 030619

*wzwu@mail.buct.edu.cn

木质素是自然界提供的一种三维网状的含芳香结构单元的大分子。目前的各种转化方式得到的含芳香结构单元的收率并不高。众所周知, 结构决定其性质和应用。因此, 我们首先对木质素的结构进行了研究。我们基于木质素碱氧氧化得到苯羧酸收率、木质素和醇解残渣的 ¹³C NMR 的分析结果、木质素醇解的 GC-MS 和 LC-MS 分析结果, 以及同步荧光分析结果, 对木质素的结构进行深入分析。结果发现, 木质素结构中除了传统的单环芳烃外, 还存在多环(2-6 环)芳烃结构。有些芳烃结构单元之间采用 C-C 键相连, 导致传统转化方式中转化率低。这一结果对认识木质素和其转化具有重要影响。在这一信息的基础上, 我们对木质素进行催化加氢转化制备芳烃, 考察了溶剂、催化剂、温度、氢气压力等因素的影响, 发现在无溶剂条件下, 使用碳化钌催化剂和高温高压氢气的条件下, 提高加氢转化的温度和增加催化剂用量, 木质素可以完全转化, 产物芳烃的收率达到 57.1wt% (理论收率 66.8 wt%), 其中单环芳烃的产率为 16.7wt%, 多环(2-7 环)芳烃的产率为 40.4wt%, 木质素的元素氧几乎转化为水。结果表明在催化剂作用下木质素结构中芳香核之间连接的 C-C 键几乎全部断裂产生了单环和多环芳烃, 同时也证明木质素中存在多环芳烃的结构。

参考文献

- [1] J. Wei, J.J. Sun, Y. C. Hou, W. X. Zhang, S. H. Ren, W. Z. Wu. Hydroliquefaction of lignin: Can it generate recycle solvents by itself? *Fuel*, **2024**, 366, 131412.
- [2] Y.P. Wang, Y.C. Hou, W.Z. Wu, et al., Polycyclic aromatics observed in enzymatic lignin by spectral characterization and ruthenium ion-catalyzed oxidation. *J. Agric. Food Chem.*, **2021**, 69, 12148-12155.
- [3] Y. P. Wang, Y. C. Hou, H. Li, W. Z. Wu, S. H. Ren, J. W. Li. A new structural model of enzymatic lignin with multiring aromatic clusters. *ACS Omega*, **2022**, 7, 18861-18869.
- [4] Y. P. Wang, Y. C. Hou, H. Li, W.Z. Wu, S. H. Ren, J. W. Li. New insights into the coalification of lignite from lignin: A comparison of their chemical structures. *Fuel*, **2022**, 326, 125017.

*通讯作者。

**本项目得到了国家自然科学基金的资助(22178017)。



木质纤维素催化转化制备能源分子研究**

窦兆林, 周宏儒, 孔凡豪, 王敏*

大连理工大学化学学院, 大连, 116024

*wangmin@dlut.edu.cn

木质纤维素是储量最为丰富的可再生生物质资源, 由纤维素, 半纤维素和木质素组成。以木质纤维素为资源制备能源化学品, 补充和部分替代化石资源, 具有重要的意义。本报告将介绍我们在木质纤维素催化转化方面的工作。

木质素解聚得到的木质素油是一个酚类的混合物, 分离提纯较为困难。直接将木质素油混合物转变为液体燃料, 不需要进行分离, 是一种很有前景的策略。从木质素 C8-C9 酚类单体制备柴油, 需要增长碳链。研究发现 Au/CdS 对于此偶联反应具有很高的反应活性。Au 的引入提高了光生载流子的分离效率, 促进了光催化偶联反应, 进一步加氢脱氧得到柴油组分烷烃^[1]。纤维素/半纤维衍生得到单糖和多元醇进一步通过光催化转化合成气。合成气是石油化工、煤化工产业中大宗的化工原料, 可用来合成烯烃、芳烃等大宗化学品。首次报道了光催化的方法, 实现了室温条件下生物质裂解制备合成气。本报告详细介绍光催化制合成气机理过程及其催化剂的设计^[2-5]。

进一步研究了木质纤维素直接转化为甲烷。目前生物甲烷主要通过高温气化 (> 400 °C)/甲烷化 (> 200 °C)多步过程制备, 温度高, 能耗大。通过微生物厌氧发酵生成的沼气中含有 30-55%的二氧化碳, 降低了沼气的热值, 需要进一步分离纯化。发展了一种载体氧空位介导催化方法, 将生物质氧化到二氧化碳与二氧化碳加氢到甲烷过程耦合起来, 成功实现了较温和条件下 (< 200 °C)生物质资源直接甲烷化过程^[6]。

参考文献

- [1] Dou, Z.; Zhang, Z.; Wang, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(30): 16399-16403.
- [2] Zhang, Z.; Wang, M.; Zhou, H.; Wang, F.; *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143(17): 6533-6541.
- [3] Zhou, H.; Wang, M.; Wang, F.; *Chem*, 2022, 8(2), 465-479.
- [4] Kong, F.; Zhou, H.; Chen, Z.; Dou, Z.; Wang, M.. *Angew. Chem Int. Ed.* 2022, 61(42), e202210745
- [5] Wang, M.; Liu, M.; Lu, J.; Wang, F.; *Nat. Commun.* 2020, 11: 1083.
- [6] Zhou, H.; Wang, M.; Wang, F.; *Joule*, 2021, 5(11): 3031-3034.



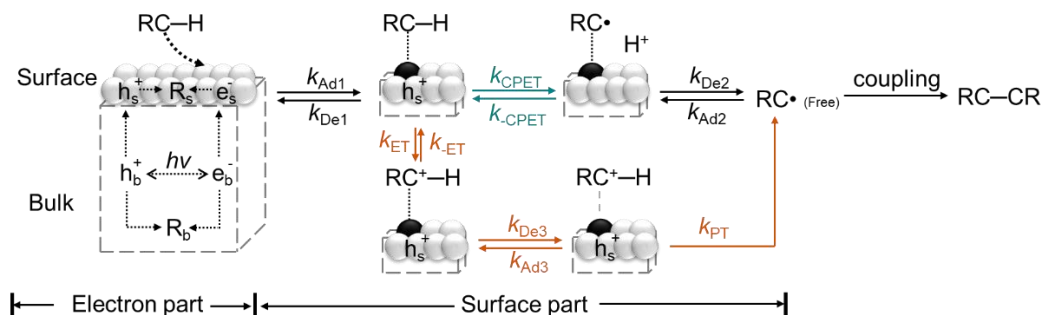
硫化物光催化木质素转化中的 C-H 键活化

吴雪娇*, 王野

厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005

* wuxjxm@xmu.edu.cn

C-H 键活化是木质素光催化转化为高价值化学品的关键基元反应之一, 但 C-H 键固有的化学稳定性使得其高效活化过程面临巨大挑战 [1]。近期研究揭示, 某些半导体硫化物能够有效促进 C-H 键的活化, 然而相关过程的机制尚不明确。本项研究成功将硫化物半导体催化剂用于多个木质素相关的 C-H 键活化过程中, 并高产率获得相应产物。我们的深入实验与理论分析挑战了传统上广为接受的逐步电子-质子转移 (ET-PT) 机制, 揭示了质子协同电子转移 (CPET) 的反应路径[2]。通过对表面化学反应基本步骤的微观动力学研究, 我们发现硫化物催化的 C-H 键活化不仅速度更快, 而且避免了 ET-PT 路径中生成的强吸附带电自由基, 强吸附带电自由基的生成会导致反应速率的减缓反应。在半导体硫化物催化的 CPET 反应中, 形成中性自由基的步骤是限速步骤, 其能垒比 ET-PT 路径的决速步骤低。基于这些微观动力学分析得到的速率表达式, 可为设计基于 CPET 机制的半导体催化剂提供科学的理论依据 (图一)。



$$r_{\text{CPET}} = k_{\text{CPET}} \times \frac{K_{\text{Ad1}} \times c_{\text{RC-H}}}{2 \times (K_{\text{Ad1}} \times c_{\text{RC-H}} + K_{\text{Ad2}} \times c_{\text{RC}\cdot} + 1)} \times h_s^+$$
$$r_{\text{ET-PT}} = k_{\text{De3}} \times \frac{K_{\text{ET}} \times K_{\text{Ad1}} \times c_{\text{RC-H}}}{2 \times (K_{\text{Ad1}} \times c_{\text{RC-H}} + K_{\text{ET}} \times h_s^+ \times K_{\text{Ad1}} \times c_{\text{RC-H}} + 1)} \times h_s^+$$

图一：半导体表面木质素衍生苺基 C-H 键活化微观动力学分析

参考文献

- [1] Wu, X. *et al.* Metal sulfide photocatalysts for lignocellulose valorization. *Adv. Mater.* 2021, **33**, 200712.
- [2] Wu, X. *et al.* Zinc-indium-sulfide favors efficient C-H bond activation by concerted proton-coupled electron transfer. *Nat. Commun.* 2024, **15**, 4967.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

光催化生物质裂解

罗能超*

中国科学院大连化学物理研究所，大连，116023

*ncluo@dicp.ac.cn

生物质碳链骨架的重构是生物质炼制的关键过程。光催化能够产生强氧化性的空穴和活性氧自由基，是生物质通过自由基路径实现碳链骨架重构的重要方式。长期以来，光催化侧重研究光催化剂的光吸收和电荷分离，对自由基介入的复杂表面催化反应认识不足，导致生物质碳链重构效率和产物的选择性控制困难。

该部分研究工作针对木质素的裂解制酚类化合物^[1]。提出了氧化-氢解策略，通过波长切换，采用一锅两步法先后实现木质素 β -O-4 模型物的 C_{α} -OH 的氧化脱氢及 C_{β} -O 键的还原断裂^[2]；首次提出光催化自转氢裂解，以 $ZnIn_2S_4$ 为催化剂，通过木质素 β -O-4 模型物 C_{α} -OH 氢的脱除并转移至 C_{β} -O 键实现了氢解^[3]；进一步研究发现，低功函数金属 Cd 负载在 ZnS 催化剂上有助于选择性断裂 C_{α} -H 键，从而通过自旋中心转移（SCS）机制裂解木质素 β -O-4 模型物的 C_{β} -O 键^[4]。在此基础之上，研究工作发现通过乙酸根钝化 CdS 表面的空穴捕获态可以促进空穴迁移至表面，从而有利于 C_{α} -H 键的氧化，从而有利于实现 SCS 机制并促进木质素 β -O-4 模型物的裂解制单酚^[5]。

参考文献

- [1] Z. Gao, P. Ren, N. Luo*, F. Wang*, et al. *Nat. Syn.*, **2024**, 3, 438-451.
- [2] N. Luo, F. Wang*, et al. *ACS Catal.*, **2016**, 6, 7716-7721
- [3] N. Luo, F. Wang*, et al. *ACS Catal.*, **2017**, 7, 4571-4580.
- [4] L. Sun, N. Luo*, F. Wang*, et al. *Chem. Commun.*, **2023**, 59, 2102-2105.
- [5] P. Ren, N. Luo*, et al. *Unpublished results*.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

光催化异质结驱动木质素定向解聚研究

袁占辉

福建农林大学材料学院

zhanhuiyuan@fafu.edu.cn

S 型异质结实现木质素中 C-O 键和 C-C 键高选择性裂解。木质素是自然生物质的的重要组成部分，解聚木质素是获得高附加值芳香产物的可持续途径。近年来，光催化木质素解聚由于太阳能的清洁性和木质素解聚过程的无污染特性，已成为一种有前景的方法。然而，现有光催化剂存在可见光吸收窄、选择性差和光生载流子快速复合的问题。为解决这一难题，本研究提出通过不同半导体之间进行复合构建 S 型异质结实现高选择性 C-O 键和 C-C 键裂解。研究表明，在可见蓝光 LED（420nm）照射下，S 型异质结显著提高了载流子的分离和氧化还原活性，将木质素模型化合物 2-苯氧基-1-苯乙酮 C-O 键裂解转化为苯酚和苯乙酮，产率分别高达 94%和 80%。此外，还能实现键能更高的 C-C 键切割，生成产物苯甲醛和甲酸苯酯，产率分别高达 78%和 62%。通过原位 XPS 和密度泛函理论计算等系列测试进一步验证了异质结内建电场在 S 型异质结在增强光催化过程中的关键作用。本文的研究为可再生生物质资源的可持续利用提供了重要的理论和实验基础。



可见光催化木质素转化利用的研究**

张昉^{1*}, 蒋花婷, 廉晓, 杨文彩

上海师范大学, 上海, 200030

* zhangfang@shnu.edu.cn

可再生碳资源绿色高效利用在减少碳排放和应对气候变化等方面具有重大意义。木质纤维素是最大的丰富且不可食用的生物资源,作为生产生物燃料和生化制品的原料具有广阔的前景。然而,与纤维素和半纤维素相比,木质素对化学和生物转化技术的敏感性最低,成为生物炼制过程的瓶颈。

本课题组利用钙钛矿量子点 CsPbBr₃ 与汉斯酯协同催化模式,发展了一种全新的可见光催化半加氢/还原策略,实现了氧化木质素高效定向解聚至芳香化合物。与已报道的铈配合物催化剂相比,该反应体系的 TOF 值可达 476 h⁻¹,提高了 17 倍,催化剂成本减低约 100 倍。此外,该体系能够实现解聚具有真实木质素结构单元的模拟物、聚合物及桦木木质素。由于 Pb 毒性较大,汉斯酯价格偏高不利于工业应用,我们进一步发展了 Cs₃Bi₂Br₉ 与 CBrCl₃ 协同光催化体系,该体系可以选择性的断裂 β-O-4 与 α-O-4 中的 C-O 键,转化率超过 99%。木质素油可以生产具有更高能量密度环烷烃和芳烃。我们创新性的将 ZnIn₂S₄ 基光催化剂用于光催化木质素油改质为柴油前驱体,与已报道的 Au/CdS 光催化剂相比更加高效和廉价。

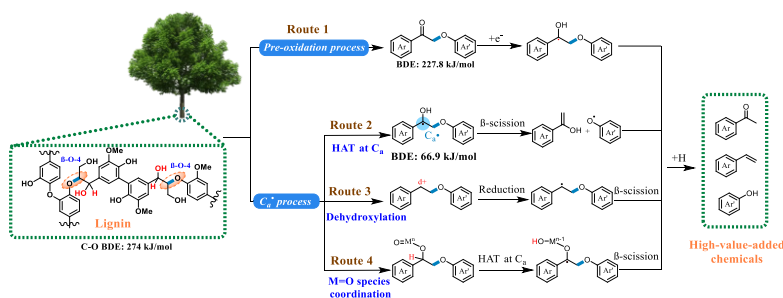


图 1 半加氢/还原光催化解聚氧化木质素 β-O-4 键示意图

参考文献

- [1] H. Jiang, M. Liu, X. Lian et al., CsPbBr₃ quantum dots promoted depolymerization of oxidized lignin via photocatalytic semi-hydrogenation/reduction strategy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202318850.
- [2] C. Zeman IV, S. Kim, F. Zhang et al., Direct Observation of the Reduction of Aryl Halides by a Photoexcited Perylene Diimide Radical Anion, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 5, 2204–2207.
- [3] S. Li, Z. Hao, K. Wang et al., Visible light-enabled selective depolymerization of oxidized lignin by an organic photocatalyst, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 11243–11246.

¹ 国家自然科学基金 (22076122)



木质纤维素转化合成高能碳氢燃料

邹吉军*

天津大学化工学院, 天津 300072

* jj_zou@tju.edu.cn

液体碳氢燃料可应用于涡喷、涡扇、冲压、液体火箭及组合动力发动机等。燃料的能量是决定飞行性能的关键因素, 提高燃料的能量可以在不增加油箱体积的情况下增加航程。同时, 为满足严寒天气和高空低温的工作环境, 要求燃料具有很好的低温流动性能, 即较低冰点和运动粘度。

以生物质平台化合物为原料制备高密度燃料符合国家可持续发展战略并可拓展燃料来源。本课题组以木质纤维素衍生物, 包括环酮(醇)、呋喃醛(醇)、芳香族含氧化合物(苯酚、苯甲醚、愈创木酚)、蒎烯、月桂烯等为原料, 发展酸催化烷基化、缩合、光化学环加成等环增长反应, 设计制备高活性和高选择性催化剂, 发展反应高效耦合集成方法, 实现生物质原料混合物直接转化。合成出具有单环、双环、螺环以及多环结构的燃料, 密度可超过石油基高密度燃料 JP-10, 通过引入支链取代基等调控燃料分子结构, 可改善燃料的低温性质。上述工作为开发生物质燃料高效合成工艺提供了重要基础。

参考文献

- [1] J.-J. Zou, X. Zhang, L. Pan, High-energy-density fuels for advanced propulsion: design and synthesis, 2020, Wiley-VCH.
- [2] X. Zhang, L. Pan, L. Wang, J.-J. Zou, *Chem. Eng. Sci.*, 2018, 180: 95-125.
- [3] G. Nie, X. Zhang, L. Pan, M. Wang, J.-J. Zou, *Chem. Eng. Sci.*, 2018, 180: 64-69.
- [4] X. Zhang, Q. Deng, P. Han, J. Xu, L. Pan, L. Wang, J.-J. Zou, *AIChE J.*, 2017, 63: 680-688.
- [5] J. Xie, X. Zhang, L. Pan, G. Nie, X. E, Q. Liu, P. Wang, Y. Li, J.-J. Zou, *Chem. Commun.*, 2017, 53: 10303-10305.
- [6] Q. Deng, G. Nie, L. Pan, J.-J. Zou, X. Zhang, L. Wang, *Green Chem.*, 2015, 17: 4473-4481.
- [7] J. Xie, L. Pan, G. Nie, J. Xie, Y. Liu, C. Ma, X. Zhang, J.-J. Zou, *Green Chem.* 2019, 21: 5886-5895.
- [8] L. Pan, J. Xie, G. Nie, Z. Li, X. Zhang, J.-J. Zou, *AIChE J* 2020, 66, e16789.
- [9] G. Nie, C. Shi, Y. Dai, Y. Liu, Y. Liu, C. Ma, Q. Liu, L. Pan, X. Zhang, J.-J. Zou, *Green Chem.*, 2020, 22: 7765.
- [10] Genkuo Nie, Hongyu Wang, Qi Li, Lun Pan, Yanan Liu, Zhanqian Song, Xiangwen Zhang, Ji-Jun Zou, Shitao Yu, *Appl. Catal. B* 2021, 292, 1201811.
- [11] S. Yang, C. Shi, Z. Shen, L. Pan, Z. Huang, X. Zhang, J.-J. Zou, *J. Energy Chem.* 2023, 77: 452-460.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素选择性氢解与应用**

宋国勇*

北京林业大学, 北京, 10086

* songg@bjfu.edu.cn

木质素是自然界最丰富的可再生芳香碳资源,是替代化石资源制造可再生芳香化学品的理想原料,木质素结构的复杂性及易变性是实现这一转化过程的最大障碍与难点。

依据木材、草本及果壳等植物原料不同类型木质素的结构特点,我们设计了一系列多相催化剂开展木质素氢解研究,实现了高负载贵金属到超低负载廉价金属催化活性中心的升级。来自于不同植物的木质素可以通过催化氢解高效高选择性转化为酚类单体,并实现了产品的纯化分离。针对木质素降解产物结构的特殊性,设计了不同的转化路线,完成了木质素转化为天然产物、活性药物分子、功能高分子材料的转化过程。

参考文献

- [1] X. Li, R. Ma, X. Gao, H. Li, S. Wang, G. Song, Harnessing Atomically Dispersed Cobalt for the Reductive Catalytic Fractionation of Lignocellulose, *Adv. Sci.*, **2024**, 2310202.
- [2] Q. Du, B. Hu, Q. Shen, S. Su, S. Wang, G. Song, Creating tough Mussel-Inspired underwater adhesives from plant catechyl lignin, *Chem. Eng. J.*, **2024**, 148828.
- [3] S. Wang, Q. Shen, S. Su, J. Lin, G. Song, The temptation from homogeneous linear catechyl lignin. *Trends Chem.*, **2022**, 4, 948.
- [4] Z. Liu, H. Li, X. Gao, X. Guo, S. Wang, Y. Fang, G. Song, Rational highly dispersed ruthenium for reductive catalytic fractionation of lignocellulose. *Nature Commun.*, **2022**, 13, 4716.



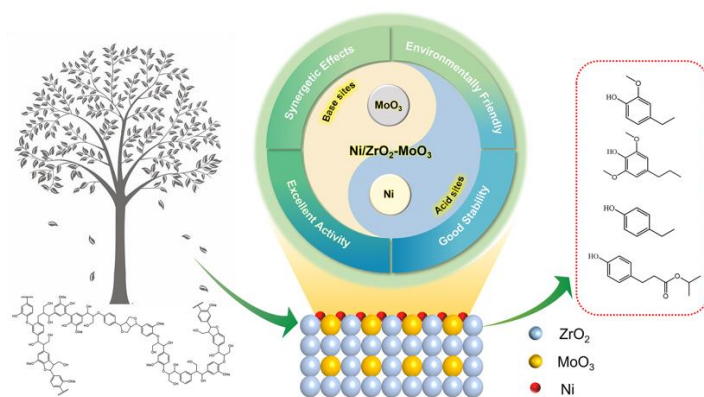
Ni/ZrO₂-MoO₃ 催化木质素选择性解聚与过程消炭**

龙金星*

华南理工大学化学与化工学院，广州，510640

*cejxlong@scut.edu.cn

木质素高效利用对实现“双碳”战略目标具有重要意义。然而，其解聚过程中易结焦的特征导致木质素有效碳利用率低、催化剂易失活等系列问题。鉴于此，我们以木质素溶剂热解聚为探针反应，研究了不同环境中木质素焦的形成与生长过程，并采用 DFT 计算和模型化合物的转化实验相结合的手段对木质素炭形成与生长机制进行了研究。发现，木质素焦的主要形成路径为愈创木基和紫丁香基结构（S 单元）的甲氧基集团通过醚重排机制和 α -羟基偶联反应形成双苯环之间的 CH₂ 桥的方式实现分子间的聚合。在此基础上，基于金属镍优异的催化加氢活性、ZrO₂ 酸碱特性可调以及 MoO₃ 具有良好 C-C 键断裂性能的特点，构建了以 Ni/ZrO₂-MoO₃ 为催化剂的木质素氢解与消炭体系，在 250°C 和 2 MPa H₂ 条件下反应 4 h 的条件下，获得了 15.4% 的单酚收率和 5.1% 的 2,6-二甲氧-4-丙基苯酚；木质素的表征结果表明该催化剂可以实现木质素 S 单元中 C-O 和 C-C 键的有效断裂，并抑制了 G 单元的重聚，进而降低了过程积炭。在 250°C 和 2 MPa H₂ 条件下反应 4 h 后，获得了 15.4% 的单酚收率和 5.1% 的主产物 2,6-二甲氧-4-丙基苯酚收率；针对 MoO₃ 在还原过程中被部分转化为低活性的 MoO₂ 物种从而降低了催化剂的活性的问题，引入第二活性金属 Co，利用金属 Co 和 Ni 的相互作用降低前驱体的还原温度，保留 MoO₃ 物种，提高催化剂的木质素氢解活性。在最佳反应条件下，单酚总收率提高至 26.1%，其中 2,6-二甲氧-4-丙基苯酚的收率达到 9.3%。



参考文献

- [1] J. Long et al., *Chem. Eng. Sci.*, **2024**, 293, 120036.
- [2] J. Long et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202304662
- [3] J. Long et al., *ChemSusChem*, **2023**, 7, e202202325.
- [4] J. Long et al., *Chem. Eng. Sci.*, **2023**, 271, 118570.
- [5] J. Long et al., *Green Chem.*, **2021**, 23, 10116-10122.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

催化转化木质素制备高值化学品

廖玉河*

中国科学院广州能源研究所, 广州, 510640

*Email: liaoyh@ms.giec.ac.cn

生物质是自然界中广泛存在的可再生碳资源,可用于制备液体燃料、高值化学品和材料。高值化利用农林废弃物等木质纤维素类生物质不仅可以变废为宝,还能利用生物质实现 CO₂ 减排,助力碳中和。但是,木质纤维素类生物质的三大组分(纤维素、半纤维素和木质素)相互交联,结构复杂,且存在多种不同的化学键,导致了难定向利用生物质各组分,生物质利用率低。当前生物质的利用主要以高值转化半纤维素和纤维素为首要目标,木质素往往以预处理方式脱除或以固体残渣形式存在。这些木质素往往用于混凝土、水煤浆、高分子材料等领域,而在定向转化制取高值化学品领域存在着诸多挑战。

本报告将从生物质的分子结构入手,介绍如何针对不同的化学键开发催化体系,定向断裂化学键,实现木质纤维素类生物质的选择性分离。与此同时,基于分离后木质素的分子结构,开发不同的催化转化策略高效转化制取高值化学品。此外,还将阐述催化剂在这些转化过程的作用机制。

参考文献

- [1] B. Wang, J. Huang, H. Wu, X. Yan, Y. Liao, H. Li, *J. Energy Chem.*, **2024**, 92,16-25.
- [2] J. Bai, H. Li, Y. Zhu, Y. Zhu, C. Wang, H. Wang, Y. Liao, *ChemSusChem*, **2023**, 16, e202300558.
- [3] T. Chen, P. Wang, Z. Du, Y. Liao, *Chem. Eng. Sci.*, **2023**, 275, 118712.
- [4] X. Wu, Y. Liao, J. Bomon, G. Tian, S. Bai, K. Van Aelst, Q. Zhang, W. Vermandel, B. Wambacq, B. UW Maes, J. Yu, B. F Sels, *ChemSusChem*, **2022**, 15, e202102248.
- [5] Y. Liao, S. Koelewijn, G. Van den Bossche, J. Van Aelst, S. Van den Bosch, T. Renders, K. Navare, T. Nicolai, K. Van Aelst, M. Maesen, H. Matsushima, J. M Thevelein, K. Van Acker, B. Lagrain, D. Verboekend, B. F Sels, *Science*, **2020**, 367, 1385-1390.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

磷化镍催化木质素 C-O 及 C-C 键高选择性断裂制环烷烃**

贾志超, 刁新勇, 纪娜*

天津大学环境科学与工程学院, 天津, 300350

*jina@tju.edu.cn

木质素加氢精炼制环烷烃是极具潜力的木质素高值化利用途径, 而 C-C 键的精准活化及选择性断裂是突破环烷烃单体收率瓶颈的关键。针对目前存在的依赖贵金属催化剂及反应条件苛刻的难点问题, 创新性地提出界面策略调控磷化镍电子结构并耦合酸位点构筑 Ni_2P -B 酸双功能催化剂的研究思路。研究表明, 在 300 °C 的反应温度下, 该催化剂可以选择性断裂 5-5、 β -1 及 α -1 等 C-C 键, 并且同时实现含氧官能团的脱除及苯环的深度氢化, 生成以环烷烃为主的产物分布。机理研究表明, 特殊的 Ni_2P - Al_2O_3 -USY 表界面结构有利于氢溢流及 Ni_2P -B 酸双位点协同, 从而促进 C-C 键的吸附解离。进一步研究发现该催化剂高效催化榆木、杨木、草木等天然木质素以及工业碱木质素解聚生成环烷烃, 且收率远高于 NBO 法测定的理论单体收率, 说明该催化剂在真实木质素解聚反应中也实现了 C-O 及 C-C 键的高效断裂。研究为木质素 C-C 键精准活化及选择性断裂提供理论依据与技术支持, 对木质素高选择性催化制环烷烃具有重要的理论及现实意义。

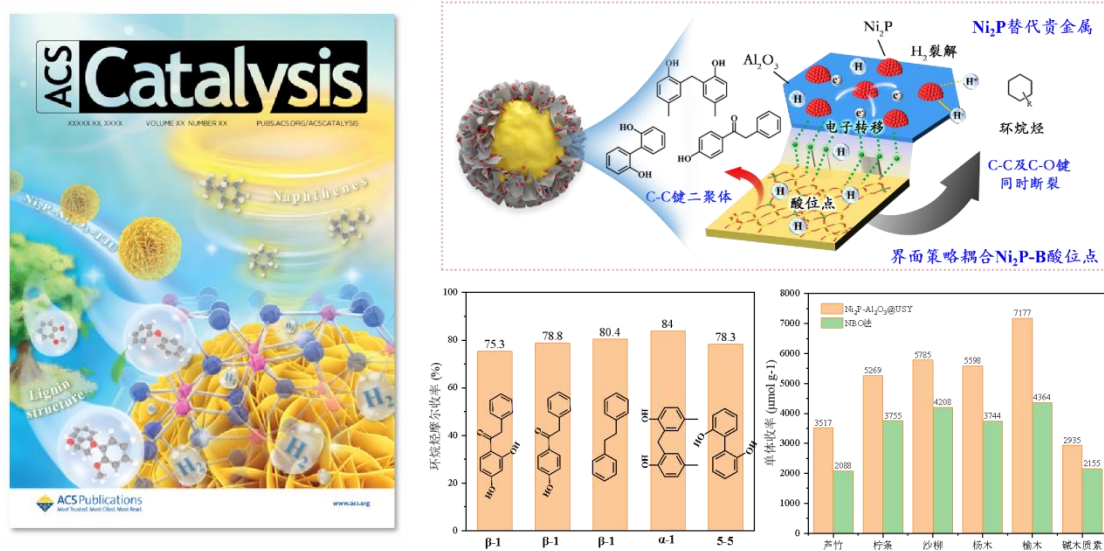


图1 Ni_2P -B 酸双功能催化剂设计策略及其催化木质素 C-C 及 C-O 键断裂制环烷烃

参考文献

- [1] Z, Jia, N. Ji*, X. Diao et al., *ACS Catal.*, Highly selective hydrodeoxygenation of lignin to Naphthenes over three-dimensional flower-like Ni_2P derived from hydrotalcite, **2022**, 12, 1338–1356
- [2] N. Ji*, S. Chen, Z, Jia et al., *ChemCatChem*, Fabricating bifunctional $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ @USY catalyst via in-situ growth method for mild hydrodeoxygenation of lignin to naphthenes, **2022**, e202200274



木质素生物质油催化脱氧反应研究

王威燕（报告作者）*, 仵奎, 李尚剑, 李昌志

湘潭大学, 湘潭, 411105

*wangweiyan@xtu.edu.cn

生物质是仅次于煤、石油、天然气之后的第四大能源。木质素作为生物质三大成分之一，占木质生物质质量的 25~35%，能量的 40% 左右，其化学结构是苯丙烷类单元通过碳-碳键和醚键连接而成的复杂酚类聚合物，降解主要生成烷基酚类和愈创木酚类单体，是地球上唯一大量存在的具有天然芳环结构的可再生绿色资源。本论文通过构筑新型催化剂及优化催化剂的组分组成及形貌结构，使木质素酚类化合物及其实际油品直接脱氧、加氢脱氧和选择性脱氧后转化为芳烃、清洁燃油及烷基苯酚等（如图 1 所示）^[1-3]。该研究为木质素的高值转化提供技术支持，助力我国实现碳中和目标、生态环境保护和绿色可持续发展。

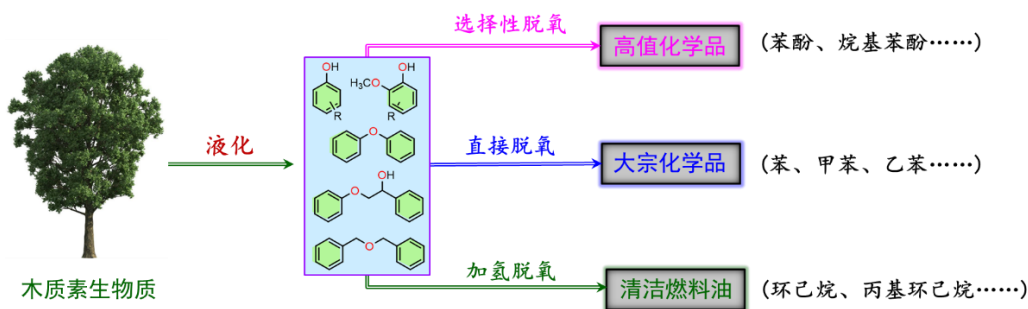


图 1 木质素生物质转化制备高附加值的化学品与清洁燃料油

参考文献

- [1] K. Wu, W. Wang, H. Guo, Y. Yang, Y. Huang, W. Li, C. Li, Engineering Co nanoparticles supported on defect MoS_{2-x} for mild deoxygenation of lignin-derived phenols to arenes, *ACS Energy Lett.* **2020**, 5, 1330-1336.
- [2] K. Wu, X. Li, W. Wang, Y. Huang, Q. Jiang, W. Li, Y. Chen, Y. Yang, C. Li, Creating Edge Sites within the Basal Plane of MoS₂ Catalyst for Substantially Enhanced Hydrodeoxygenation Activity, *ACS Catal.*, **2022**, 12, 1, 8-17
- [3] W. Wang, S. Li, Q. Qiang, K. Wu, X. Pan, W. Su, J. Cai, Z. Shen, Y. Yang, C. Li, T. Zhang, Catalytic Refining Lignin-derived Monomers: Seesaw Effect between Nanoparticle and Single-Atom Pt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, e202404683.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素电催化解聚制备高值化学品**

窦烁*

东北林业大学 生物质材料与科学教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040

*通讯作者电子邮件: doushuo@nefu.edu.cn

随着工业社会不断增长的能源需求,过度开采和使用的化石资源带来了环境问题和潜在能源危机。因此,可再生生物质资源的高效利用成为当前的重要议题。作为木质纤维素的重要组成部分,木质素是地球上最丰富的芳香结构可再生资源,是生产生物基化学品、生物基燃料和生物基材料最有潜力的来源之一。因此对木质素进行解聚处理,制备芳香族高附加值产品,对减少化石燃料资源的依赖,优化能源结构供应关系,具有十分重要的现实意义。

然而,由于木质素结构的复杂性,其解聚过程仍面临着许多挑战。木质素是由三种苯丙烷单元间通过不同的连接方式(如 β -O-4、 α -O-4、4-O-5、 β -1、 β -5、5-5 等)相互连接。其中 β -O-4 结构约占总连接结构的 45~62%。因此,木质素利用的关键在于选择性地裂解 β -O-4 连接,同时保留完整的芳香环结构。为此,研究者采用了诸多策略来裂解 β -O-4 连接中的 C-C 键和 C-O 键,例如催化氢解、热解、催化水解和催化氧化等。但是传统的解聚方法通常需要在复杂的反应条件下进行,如高温高压,造成成本的增加,同时苛刻的反应条件还会造成芳香单体产物的二次聚合。近年来使用电催化的方式对木质素进行解聚吸引了研究者的广泛关注。通过电催化将木质素转化为增值化学品和燃料具有反应条件温和、可再生电力供电碳排放低等优点,同时通过调整催化剂结构及反应条件还可实现木质素的选择性断键。^[1]

但电化学反应的动力学惰性、无定型的木质素分子在催化剂表面的吸附困难,电催化反应机理有待深入探究等问题,是目前木质素电催化解聚制备高附加值化学品所面临的重要科学问题。基于此,本团队相继开展了过渡金属基电催化剂活性中心电子调控增强催化活性^[2]、金属-有机框架晶格应力工程促进反应物吸附^[3]、原位耦合的电解水增强木质素 C-C 键断裂等一系列研究工作。相关工作的开展旨在科学层面对木质素的电催化解聚过程进行深入探究,为进一步工况条件下木质素的电催化解聚提供思路和指导。

参考文献

- [1] J. Xu, W. Bai, Y. Lou et al., Electrocatalytic Oxidative Cleavage of Lignin: Facile and Efficient Biomass Valorization Strategy, *Chem. J. Chinese Universities*, 2023, 44(5), 20220749.
- [2] J. Xu, J. Meng, Y. Hu et al., Electrocatalytic Lignin Valorization into Aromatic Products via Oxidative Cleavage of C α -C β Bonds, *Research.*, **2023**, 6, 0288.
- [3] W. Bai, X. Wang, J. Xu et al., Lattice Strain Engineering on Metal-Organic Frameworks by Ligand Doping to Boost the Electrocatalytic Biomass Valorization, *Advanced Science*, **2024**, 2403431.



木质素催化转化制含氮杂环化合物**

强倩, 罗奇, 苏文韬, 李昌志*

中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023

*licz@dicp.ac.cn

含氮芳香化合物是一类对于现代社会至关重要的化工产品, 由于具有独特的生物活性, 被广泛应用于合成医药分子和杀虫剂, 还用于染料、橡胶助剂等领域。目前, 含氮芳香化学品的生产方法主要来源于不可再生的化石资源。从含有芳环结构单元的木质素资源出发, 开发出简单高效转化策略制备高附加值芳香胺类化合物对拓展木质素应用领域和生物质高值化转化具有重要意义。

本报告将汇报我们近年在木质素胺化解聚中的新进展。以具有一定碱性的有机胺为氮源, 在 Pd/C 催化作用下, 发展了一步法将木质素含量最丰富的 β -O-4 结构片段选择性胺化解聚生成苄胺的新策略, 并通过两步法转化实现木质素原料制备苄胺化合物。进一步发展了以 β -O-4 模型化合物为原料, 定向合成嘧啶、喹啉、喹喔啉衍生物的可持续通用方法, 成功获得具有抗肿瘤活性的海洋生物碱药物分子、临床镇静剂咯环利定骨架分子、选择性血小板衍生长因子受体 (PDGFR) 酪氨酸激酶抑制剂 AG 1295 药物分子。该反应路线的特点是无需过渡金属催化、无需外部氧化剂/还原剂、由 NaOH 通过高效的一锅多组分级联反应介导。最新进展通过接力催化的一锅反应策略, 由 β -O-4 模型化合物一锅两步法合成了咪唑并[1, 2-a]吡啶衍生物。该方法使用 2-氨基吡啶作为氮源, Pd/C 作为催化剂, 碘和 NaHCO₃ 作为促进剂。基于 Pd/C、碘和 NaHCO₃ 之间的接力催化作用, 实现 β -O-4 模型分子脱氢、C-O 键断裂、卤代、分子内脱水偶联、咪唑吡啶环原位构建的多步反应高度耦合, 最终获得目标产物。上述策略具有普适性, 不同的有机胺源和具有不同取代基的 β -O-4 结构片段都可高效反应生成目标化合物, 为从木质素出发制备高附加值含氮化学品提供了新思路。

参考文献

- [1] Q. Luo, Q.D. An, C.Z. Li, et al. *J. Environ. Sci.* 2024, **151**, 505-515.
- [2] Y. M. Ding, T. L. Guo, C. Z. Li, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, e202206284.
- [3] Y. X. Liu, C. Z. Li, T. Zhang, et al., *ChemSusChem*, 2023, e202201401.
- [4] L. X. Guo, Y. M. Ding, C. Z. Li, et al., *iScience*, 2023, **26**: 106834.
- [5] B. Zhang, T. L. Guo, C. Z. Li et al., *Nat. Commun.* 2022, **13**: 3365.
- [6] B. Zhang, X. Liu, C. Z. Li et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, **60**: 20666-20671.
- [7] C. Z. Li, A. Q. Wang, T. Zhang et al., *Chem. Rev.*, 2015, **115**: 11559-11623.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质纤维素催化氧化分离联产高附加值化学品和纤维素**

王晨光*, 朱好婷

广州能源研究所, 广州, 510650

*wangcg@ms.giec.ac.cn

与传统生物炼制主要关注纤维素高值化利用不同, 新一代生物炼制同时关注纤维素和木质素的高值化利用, 以提高木质纤维素的全组分利用率。近年来, 国内外研究学者开发了许多“木质素优先”技术, 以实现高效的组分分离和木质素催化转化。作者首次提出催化氧化分离这一“木质素优先”技术, 在温和条件下将木质素转化为芳香醛酮, 并保留高纯度纤维素。^{1,2} 研究发现, 木质纤维素催化氧化分离过程中, 高碱浓度有利于木质素分离和选择性氧化为芳香醛, 但也容易引起纤维素和单酚的氧化分解。通过调节搅拌转速调控氧气与底物之间的传质, 实现了高收率芳香醛酮与高纯度纤维素的联产。在 160° 和 1 MPa O₂ 的条件下, 以松木为原料, 单酚收率达 29 wt%, 纤维素保留率为 45%。使用廉价氧化铜作为催化剂时, 单酚和纤维素收率进一步提高 49 wt% (桉木) 和 80% (玉米秸秆和狼尾草)。结合木质素模型物反应和木质素油结构分析可知, 纳米氧化铜能显著促进木质素单元间 C-O 键和 C-C 键的断裂, 并抑制木质素碎片重聚, 因此单酚收率等于甚至超过理论值。结合多种表征手段和模型物反应发现, 反应过程中纤维素与铜离子形成稳定的铜-纤维素络合物, 有效抑制了纤维素的氧化降解。此外, 纳米氧化铜能将溶解的半纤维素选择性转化为草酸, 极大减小产物复杂性和产物分离难度。该催化氧化分离体系普遍适用于软木、硬木和草本植物原料, 芳香醛酮产物种类与木质素单元组成密切相关, 催化剂可重复利用性高, 为生物质温和全组分高值化利用研究提供方向和参考。

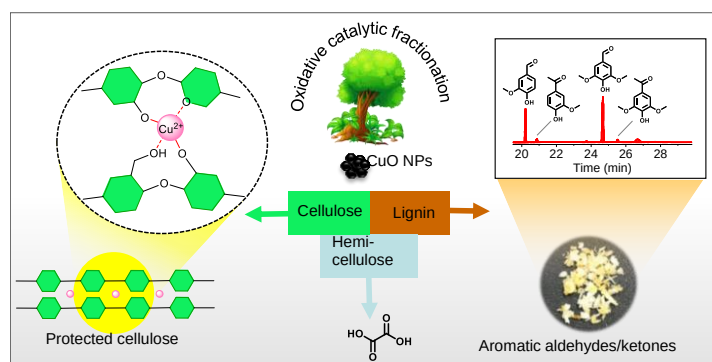


图. 木质纤维素催化氧化分离联产芳香醛酮和纤维素

参考文献

- [1] Y. T. Zhu, Y. H. Liao, W. Lv, et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8, 2361–2374.
- [2] Y. Zhu, Y. Liao, L. Lu, et al., *ACS Catal.* **2023**, 13, 7929–7941.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

单宁酸刻蚀 Fe-N@C 单原子催化剂氧化木质素 C-O 和 C-C 键

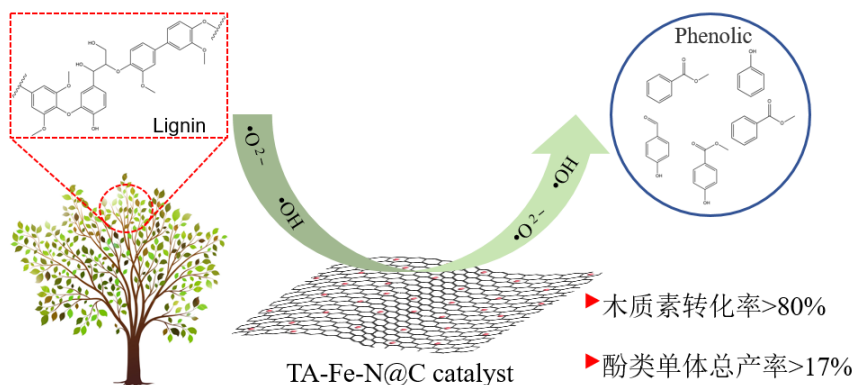
解聚制备酚类化合物

扈明洋, 于言言, 刘云*

(北京化工大学生命科学与技术学院, 北京, 100029)

*liuyun@mail.buct.edu.cn

木质素是自然界中唯一可再生的大分子芳香聚合物, 可用于制备高附加值化学品^[1]。木质素具有复杂而无序的交联结构, 由 G/H/S 三种苯丙烷单元通过 C-O 和 C-C 键随机连接组成, 解聚转化具有极大挑战^[2]。因此, 深入理解木质素之间 C-O 和 C-C 键的断裂机理对于实现木质素高值化利用至关重要。本研究采用酚类化合物刻蚀剂原子级分散 Fe-N@C 催化剂, 以最大程度地裸露催化位点, 用于氧化解聚木质素。首先, 我们评估了单宁酸 (TA)、茶多酚 (EGCG)、没食子酸 (GA) 和水杨酸 (SA) 等四种酚类化合物的刻蚀效果, 木质素静态吸附实验发现, TA-Fe-N@C 表现出最佳的吸附性能。其次, 我们氧化解聚包括 2-苯氧基-1-苯基乙醇、联苯、二苯醚、苯甲酸和苯乙二醛等木质素模型化合物的单体和二聚体。结果显示, 模型化合物的解聚路径主要涉及 C-O 和 C-C 键的断裂: 首先通过 C-O 键断裂转化成苯酚和苯乙二醛, 随后苯乙二醛经进一步氧化酯化转化成苯甲酸甲酯; 而 C-C 键断裂则直接转化成甲酸苯酯和苯甲酸甲酯, 进而生成苯酚。最后, 我们还研究了木质素中其他化学键如 β - β 、 β -5 和 4-O-5 键的氧化断裂, 发现它们均表现出良好的解聚效果。在甲醇/H₂O₂/O₂ 反应体系中, 通过使用自由基捕获剂如硫脲、对苯醌、异丙醇和 L-组氨酸, 我们确定了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}^{2-}$ 自由基对木质素解聚的重要贡献, 揭示了它们之间的协同作用。基于上述结果, 我们对真实木质素进行了氧化解聚, 最优条件下木质素转化率达 80% 以上, 酚类单体总产率达 17% (如图)。这些研究结果为木质素氧化解聚制备酚类化合物提供了技术支持。



参考文献

- [1] H. Guo, Z. Chen, Q. Yin et al., *Appl. Catal. B. Environ. Energy.*, **2023**, 339, 123129.
[2] T. Cui, L. Ma, S. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 9429-9439.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素解聚转化制备航空燃料组分**

张兴华*, 龙金星, 马隆龙

东南大学, 南京, 210096

*zhangxh@seu.edu.cn

高能量密度喷气燃料对延长飞行器航程具有重要意义。增加燃料分子的碳环数量可以提升燃料密度。本文首先提出了以木质素解聚产物衍生的苯酚和乙酸苄酯为原料合成以全氢苄组分的技术路线。在优选的蒙脱土催化剂上, 以苯酚与乙酸苄酯为原料通过烷基化反应实现碳-碳偶联, 130°C 条件下制备的航油前驱体 4-苄基苯酚和 2-苄基苯酚的总收率达到 82%以上。以水为溶剂, Pd/C 为催化剂, 180°C 的温和条件下即可完成加氢脱氧反应, 获得以环己基甲基环己烷和全氢苄为主的烃类组分, 其中密度、热值与冰点分别为 0.956 g/cm³、40.64 MJ/kg、-21.5°C。

为改善高密度燃料的低温流动性能, 进一步提出了环戊酮与香草醛类物质的偶联增碳与加氢脱氧技术路线。在乙醇胺类离子液体作用下, 环戊酮与香草醛的羟醛缩合反应产物总收率达到 96.9%, 再经加氢脱氧与碳链重排后, 得到收率为 73.4% 的液体燃料 (密度为 0.88 g/cm³), 其主要组分为环己基环戊基甲烷。由于燃料分子的碳链结构同时中存在五元环和六元环, 打破了分子的对称结构, 其冰点低于 -60°C, 适合作为具有优异低温流动性能的高密度喷气燃料组分。

参考文献

- [1] X. Zhang, M. Song, et al., Journal of Energy Chemistry, 2023, 79:22-30.
- [2] J. Bai, Y. Zhang, X. Zhang, et al., ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2021, 9, 7112-7119.
- [3] Z. Fang, X. Zhang, X. Zhuang, et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024, 202:114715
- [4] Y. Liu, X. Zhang, L. Chen, et al., Chemical Engineering Science, 2024, 285:119616.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

生物质组分定向催化转化**

陈祖鹏*

南京林业大学, 江苏省南京市玄武区龙蟠路 159 号, 210037

*Email: czp@njfu.edu.cn

现代工业体系高度依赖传统的非可再生化石能源, 它的过度消耗不仅带来了能源短缺问题, 而且造成了严重的环境问题。当前, 煤炭依然在我国能源结构中占据着主导地位(60%), 而可再生能源仅占 4%。因此迫切需要大力发展可再生能源, 优化能源结构, 减少对化石能源的过度依赖, 是实现“碳中和”战略目标的有效途径。申请人主要从事农林生物质资源高效增值转化的应用基础研究工作, 包括木质素及衍生物定向解聚和增值提质、生物质平台化合物选择性催化转化、生物质光重整制氢耦合高附加值化学品合成。迄今已发表 SCI 论文 101 篇, 被引>8000 次, H-Index 指数 40, 封面论文 14 篇, 高被引论文 12 篇, 热点论文 3 篇。其中以第一或通讯作者在 Nat. Nanotechnol.、Nat. Commun.、Nat. Sci. Rev.、Angew. Chem. Int. Ed. (4)、Adv. Mater. (2)、ACS Catal. (5)、Appl. Catal. B-Environ. (2)、Adv. Funct. Mater. (2)、ACS Nano (3) 等高水平期刊发表 50 篇论文。担任中科院一区 J. Energy Chem.、Chin. Chem. Lett.、Rare Metals 等 9 个学术期刊编委或青年编委, 在国内外重要学术会议作邀请报告 20 余次。主持国家/省部级课题 4 项, 入选江苏省特聘教授(2020)、德国洪堡学者(2022)等人才计划, 入围全球前 2% 顶尖科学家榜单(2022), 获得江苏省能源研究会青年科学技术奖(2023)。

参考文献

- [1] Z. Chen, E. Vorobyeva, S. Mitchell, E. Fako, M. A. Ortuño, N. López, S. M. Collins, P. A. Midgley, S. Richard, G. Vilé, J. Pérez-Ramírez*. Nat. Nanotechnol. 2018, 13, 702-707.
- [2] L. Dong, Y. Wang*, Y. Dong, Y. Zhang, M. Pan, X. Liu, X. Gu, M. Antonietti, Z. Chen*. Nat. Commun. 2023, 14, 4996.
- [3] E. Zhao, M. Li, B. Xu, X. Wang, Y. Jing*, D. Ma, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez*, Z. Chen*; Angew. Chem. Int. Ed., 2022, 61, e2022074.
- [4] E. Wang, A. Mahmood, S. Chen*, W. Sun, T. Muhmood, X. Yang*, Z. Chen*; ACS Catal., 2022, 12, 11206-11215.
- [5] W. Li, X. Zheng, B.-B. Xu, Y. Yang, Y. Zhang, L. Cai, Z.-J. Wang, Y.-F. Yao, B. Nan, L. Li, X. L. Wang*, X. Feng*, M. Antonietti, Z. Chen*. Angew. Chem. Int. Ed., 2024, 63, e202320014.



酸/碱/氧化三中心 POMs 氧化解聚木质素构效关系研究**

王晓红*, 王启文, 陈远楠

东北师范大学, 长春, 130024

*wangxh665@nenu.edu.cn

木质素是一种复杂的三维高分子聚合物, 是生物质中最难降解的成分之一。针对木质素分离及高值化利用的世界级难题^[1], 在分子水平上精准控制合成制备多中心多金属氧酸盐 (POMs) 纳米催化剂, 有助于深入理解其各个组分间的协同作用机制、提出新的固体 POM 催化理论、发展几种高效多中心 POM 新催化材料, 实现一个 POM 分子催化剂串联转化木质纤维素高选择性制备高附加值有机化学品、替代或开发区别于目前的工艺路线, 突破制约生物质利用的技术瓶颈。

本研究设计一种酸/碱/氧化三中心双亲型 POM 催化剂 $[\text{NLL}]_n\text{H}_{6-n}\text{V}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ ($[\text{NLL}]_n\text{H}_{6-n}\text{V}_2\text{Mo}_{18}$, $n = 1-6$, NLL 为氨基酸型表面活性剂 (N-(十二酰基) 赖氨酸)。探究在木质素模型化合物和天然木质纤维素中的催化活性和构效关系。发现:

(1) 通过调整 NLL 与 POMs 的配比可以调节 $[\text{NLL}]_n\text{H}_{6-n}\text{V}_2\text{Mo}_{18}$ ($n = 1-6$) 的酸性、碱性及氧化还原性。在木质素模型化合物 2-苯氧基-1-苯乙醇 (pp-ol) 氧气氧化转化中, 活性随 NLL 的含量提高氧化解聚效率下降。表明高酸量和较强的氧化还原性能对于 $\beta\text{-O-4}$ 键的氧化断裂起主要作用。 $[\text{NLL}]\text{H}_5\text{V}_2\text{Mo}_{18}$ 表现出最佳活性, 在 130°C 、10 h、1.0 MPa O_2 、催化剂与底物摩尔比 1: 5 时, pp-ol 转化率达 96.8%, 苯酚和苯乙醛的选择性分别为 91.2% 和 83.3%。

(2) 在 pp-ol 氧化过程中, 有机链 NLL 起到吸附底物和氧化的作用, 有利于 pp-ol 中 $\text{C}_\alpha\text{-OH}$ 优先氧化转化为 $\text{C}_\alpha=\text{O}$, 降低 $\beta\text{-O-4}$ 键键能, 后续分解生成苯酚和苯乙酮。碱中心的存在促进苯乙酮进一步氧化为苯甲酰甲醛, 最终生成苯甲酸, 降低苯乙酮的选择性。

(3) $[\text{NLL}]\text{H}_5\text{V}_2\text{Mo}_{18}$ 表现出优异的催化氧气解聚天然木质素 (松木木质素和杨木木质素) 的催化活性。

(4) 双亲型 $[\text{NLL}]\text{H}_5\text{V}_2\text{Mo}_{18}$ 催化剂表现优良的非均相催化特性和稳定性。

酸/碱/氧化三中心双亲 POMs 催化剂在氧气氧化解聚木质素反应中表现出一定的协同催化作用, 为 POMs 氧化催化剂的设计合成提供一定借鉴。

参考文献

- [1] C. Zhang, X. Shen, Y. Jin et al., Catalytic strategies and mechanism analysis orbiting the center of critical intermediates in lignin depolymerization, *Chem. Rev.*, **2023**, 123, 4510-4601.



木质素催化氢解为酚类化合物的铜基体系构建及机理研究**

肖领平*

大连工业大学, 大连, 116034

*E-mail: lpxiao@dlpu.edu.cn

木质素是自然界中唯一可提供可再生芳基化合物的非化石资源,但是由于其自身异质结构的复杂性和非均一性从而难以被高值化利用。通过设计并制备新型催化剂实现木质素 C-O 键的有效断裂,将其定向解聚制备芳香族化合物是当前木质素利用的研究热点。然而该领域仍存在以下难点,如①木质素结构与催化性能的相关性,②新型金属催化剂的构建与催化活性的匹配性,③催化反应路径与选择性调控机制,④降解产物的鉴定分离与高效利用。报告人将针对上述问题,着重介绍课题组近五年在该领域的研究进展,包括廉价金属铜基催化体系的构建及通过真实木质素和结合模型化合物揭示木质素定向制备酚类化合物的反应机理和路径¹⁻⁴, 以期为木质素催化解聚方向提供新的研究思路。

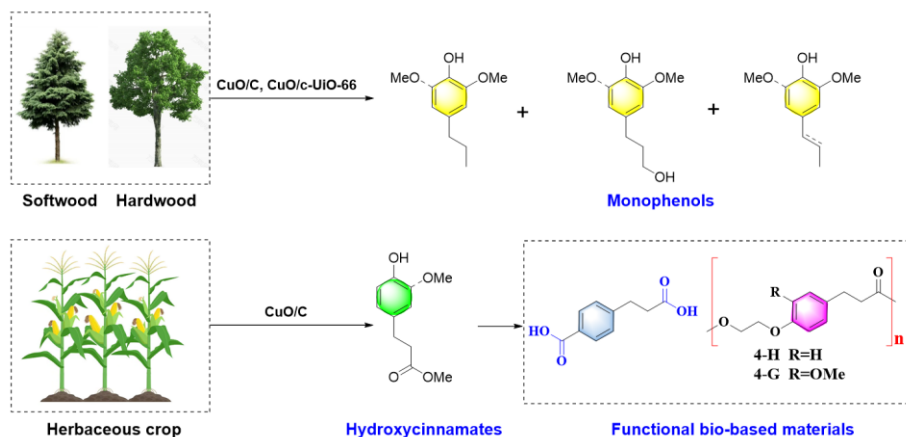


图1 基于铜基体系的木质素催化氢解反应示意图

参考文献

- [1] Q. Wang, L.-P. Xiao, Y.-H. Lv et al., Metal–Organic-Framework-Derived Copper Catalysts for the Hydrogenolysis of Lignin into Monomeric Phenols, *ACS Catal.*, **2022**, 12, 11899-11909.
- [2] Q. Xu, L.-P. Xiao, Q. Wang et al., Efficient hydrogenolysis of woody plant lignin into phenolic compounds over a CuO/CeO₂ catalyst, *J. Catal.*, **2024**, 435, 115552.
- [3] Q. Xu, Q. Wang, L.-P. Xiao et al., Metal–organic framework-derived CuO catalysts for the efficient hydrogenolysis of hardwood lignin into phenolic monomers, *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11, 23809-23820.
- [4] W.-Z. Yin, L.-P. Xiao, Q. Wang et al., Herbaceous lignin valorization through integrated copper-catalyzed hydrogenolysis and chemical functionalization, *Compos. Part B: Eng.*, **2023**, 266, 111013.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

主题论坛 D

Theme Forum D



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

会议手册顺序	报告人	题目	邮箱号	单位
KN-D-01	陈志俊	林木资源光理化特性与定向转化	chenzhijun@nefu.edu.cn	东北林业大学
KN-D-02	刘伟峰	工业木质素在聚氨酯材料中的应用研究	weifengliu@scut.edu.cn	华南理工大学
KN-D-03	刘小青	基于木质素的平台化合物合成及应用	liuxq@nimte.ac.cn	中国科学院宁波材料技术与工程研究所
IL-D-01	王基夫	基于“自由基聚合反应”的木质素基功能材料制备及应用研究	wjf118@126.com	中国林科院林产化学工业研究所
IL-D-02	张文礼	木质素聚集结构调控构筑先进碳电极材料	hiteur@163.com	广东工业大学
IL-D-03	曲望达	热压法促进木质素石墨化结构形成的创制研究	wqu@qau.edu.cn	青岛农业大学
IL-D-04	林绪亮	木质素基碳材料功能催化剂及应用	ylqin@gdut.edu.cn	广东工业大学
IL-D-05	刘艳艳	林木生物质催化活性炭材料的可控构建	jiangjc@icifp.cn	河南农业大学
IL-D-06	烜喜红	木质素基锂电负极与燃料电池	xhzu@gdut.edu.cn	广东工业大学
KN-D-04	王海松	木质素基智能材料的制备与应用	wanghs@dlpu.edu.cn	大连工业大学
KN-D-05	王志国	木质纤维素的解离分散及其功能材料构建	wzg@njfu.edu.cn	南京林业大学
KN-D-06	袁同琦	木质素-木质纤维生物质高值化利用的关键	ytq581234@bjfu.edu.cn	北京林业大学
IL-D-07	戴林	木质素光热转化性能及其在功能材料领域的应用	dailin@tust.edu.cn	天津科技大学
IL-D-08	赵大伟	生物质基离子凝胶与柔性电子	348626583@qq.com	沈阳化工大学
IL-D-09	杨伟军	木质素基功能材料	weijun.yang@jiangnan.edu.cn	江南大学
IL-D-10	宋雪萍	木质素基碳点的制备、形成机制及荧光性能调控	sx_ping@gxu.edu.cn	广西大学
IL-D-11	孙少龙	木质素基腐植酸液肥改良红壤促进香蕉生长的机理	sunshaolong328@scau.edu.cn	华南农业大学
KN-D-07	付时雨	木素与离子的结合调控表面性能及其应用	shyfu@scut.edu.cn	华南理工大学
KN-D-08	帅李	木质素基胶黏剂的制备策略	lishuai@fafu.edu.cn	福建农林大学
IL-D-12	邵长优	木质素快速成胶体系构建及其在柔性传感和光热转换领域的应用研究	shaocy@dlpu.eun.cn	大连工业大学
IL-D-13	王勤华	强粘韧木质素-聚合物水凝胶的设计与制备研究	wangzk6@ahau.edu.cn	安徽农业大学
IL-D-14	熊文龙	木质素在锌离子电池电解质及锌负极涂层构建中的应用	xiongwenlong@zzu.edu.cn	郑州大学
IL-D-15	王洪亮	木质素改性及组装备农业绿色投入品	HIwang@cau.edu.cn	中国农业大学
IL-D-16	任文锋	木质纤维生物质基电池粘结剂可控制备及作用机理研究	wfren@dlpu.edu.cn	大连工业大学
IL-D-17	王兆江	Enhanced bond strength of lignin-based thermosetting adhesive by phenolation of organosolv lignin	wzj820415@126.com	齐鲁工业大学



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素的光理化特性与定向转化**

陈志俊*

东北林业大学，哈尔滨，150040

* chenzhijun@nefu.edu.cn

充分发挥林木资源自身优势，创新林木生物质，特别是包括工业木质素在内的废弃生物质转化研究工作，开发具有高附加值的生物基化学品与材料，对实现林木资源精细与高值化利用具有重要意义，也是实现“森林四库”中“钱库”价值的重要途径。在研究中，课题组发现了多类天然木材在撤去紫外光激发后的余辉发射现象，这表明林木资源在转化为光功能材料方面具有独特的优势。因此，课题组提出了“定向转化林木资源为光功能材料”的创新学术思想，以期通过该类转化促进林木资源的高附加值利用与光功能材料的低碳制造。为突破该类转化过程中的理论与方法瓶颈，围绕转化过程中的林木资源光学特性成因以及构效关系不清晰、缺乏高效转化方法等关键科学问题，课题组进行了系统的研究，做出的主要学术贡献为：1) 解译了木材余辉现象为细胞壁中限域木质素所发出室温磷光的科学本质；2) 发展了分子限域策略，定向转化多类工业木质素为室温磷光材料，并探明所获室温磷光材料构效规律；3) 将所发展分子限域方法拓展至多类林木资源，实现了这些林木资源向室温磷光材料的定向转化，并阐明相关室温磷光材料的多效光学特性调控策略。通过上述研究深化了对林木资源光学特性的认识，初步形成了“林木生物质光学特性解译与转化”的特色学术方向，创立起一套基于光学特性对林木资源进行定向转化的科学方法，实现了林木资源向高附加值发光、光催化与光热材料的定向转化。



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

工业木质素在聚氨酯材料中的应用研究**

刘伟峰 1*, 邱学青 2

华南理工大学化学与化工学院, 广州, 510640

[*weifengliu@scut.edu.cn](mailto:weifengliu@scut.edu.cn)

摘要:

木质素是自然界中仅次于纤维素的第二大可再生资源, 被誉为 21 世纪可被利用的最丰富的绿色资源之一。聚氨酯是一种应用非常广泛的合成高分子材料, 庞大的聚氨酯产量需要消耗大量长链多元醇。目前, 多元醇严重依赖于石化资源。开发和寻找新的原料替代石化多元醇是聚氨酯行业可持续发展的关键。木质素含有大量羟基等活性官能团, 本身还具有天然的抗氧化和抗紫外功能。使用廉价易得的工业木质素部分替代石化多元醇合成聚氨酯, 不仅能降低聚氨酯的生产成本, 还能提升材料的综合性能。然而与普通长链多元醇相比, 木质素分子结构复杂、空间位阻大、官能团的反应活性较低、合成过程中需使用高沸点溶剂, 并且木质素在聚氨酯基体中存在不易分散、相容性差的难题, 所制备的木质素改性聚氨酯材料力学性能差、功能单一。近年来, 基于聚合物产品工程的指导思想, 我们通过对工业木质素进行适当的预处理, 部分替代石化多元醇, 合成了系列高性能的木质素改性聚氨酯弹性体, 系统探究了木质素对聚氨酯材料综合力学性能、热稳定性以及抗老化性能的影响, 为木质素在聚氨酯合成中的应用提供了一些可行的探索借鉴。



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

基于木质素的平台化合物合成及应用

刘小青*

中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201

*liuxq@nimte.ac.cn

以可再生资源为原料的生物基高分子材料是当前高分子研究的重要方向之一。天然木质素是一种由三种苯基丙烷类结构单元通过化学键形成的复杂高分子酚类聚合物,是制备可再生芳香类单体的主要原料之一。本文将在综述香草醛、丁香酚、愈创木酚等木质素基平台化合物在热固性树脂合成中应用现状的基础上,重点介绍本团队通过对上述单体进一步化学修饰后合成新型生物基平台化合物,及其在阻燃、可降解等功能性热固性树脂合成方面的研究进展。

参考文献:

- [1] Na Teng, Jinyue Dai, Shuaipeng Wang, Jingyuan Hu, Xiaoqing Liu*, Chemical Engineering Journal, 2022, 428, 131226
- [2] Jingkai Liu, Shuaipeng Wang, Yunyan Peng, Jin Zhu, Weiwei Zhao, Xiaoqing Liu*, Progress in Polymer Science, 2021, 113, 101353
- [3] Jingkai Liu, Jinyue Dai, Shuaipeng Wang, Yunyan Peng, Lijun Cao, Xiaoqing Liu*, Composites Part B, 2020, 190, 107926;



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

基于“自由基聚合反应”的木质基功能材料制备及应用研究

罗通, 卢传巍, 谢孝文, 王基夫* (报告作者)

中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京, 210042

[*wjf118@126.com](mailto:wjf118@126.com)

摘要: 木质素是一种天然高分子, 利用丰富的木质素资源开发高分子新材料, 是木质素高值化利用的重要方向。报告总结了研究团队在木质素高分子新材料研究方向上取得的最新工作进展, 从木质素的结构特性以及“自由基聚合反应”的技术角度出发, 通过常规自由基聚合、可控自由基聚合、UV 光引发自由基聚合等技术手段, 开发了木质素基弹性体、木质素基热熔胶、木质素基热固性离子弹性体等系列高分子新材料, 并探讨了材料制备的技术策略, 阐明了木质素结构特性对材料性能的影响规律, 拓展了木质素基功能材料在紫外光过滤材料、热熔胶、应变传感等智能化领域中的应用, 为木质素分子结构特性定向利用提供了重要的理论依据和技术支持。

关键词: 木质素, 高分子新材料, 可控聚合, UV 光引发自由基聚合

参考文献

- [1] T. Luo, C. Lu, J. Qi et al., Fabrication of well-defined lignin-derived elastomers by atom transfer radical polymerization and Diels-Alder reaction towards sustainable, super-tough and high temperature-resistant hot-melt adhesives, *Chem. Eng. J.*, **2024**, 479, 147729.
- [2] X. Wang, Y. Shen, S. Xu et al., Lignin in situ self-assembly facilitates biomimetic multiphase structure for fabricating ultra-strong and tough ionic conductors for wearable pressure and strain, *Advanced Composites and Hybrid Materials*, **2023**, 6, 84.
- [3] C. Lu, C. Wang, J. Wang et al., Integration of hydrogen bonding interaction and Schiff-base chemistry toward self-healing, anti-freezing, and conductive elastomer, *Chem. Eng. J.*, **2021**, 425, 130652.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素聚集结构调控构筑先进碳电极材料

张文礼*, 邱学青

1 广东工业大学 轻工化工学院, 广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, 510006; 2 广东工业大学 先进制造学院, 揭阳, 522000; 3 化学与精细化工广东省实验室揭阳分中心 (榕江实验室), 广东揭阳,

515200 *E-mail: wzhang@gdut.edu.cn

木质素是重要的可再生碳资源, 是一种重要的功能碳材料前驱体。木质素分子存在分子结构、聚集结构和与客体分子组装结构等多尺度结构的差别。研究上述多尺度结构对木质素基碳材料结构和性能的影响机制, 对于开发高性能的碳电极材料意义重大。

碳基材料具有较低的嵌/脱K电势、较高的容量和稳定性, 是最有前景的钾离子电池负极材料。传统石墨电极具有较低的理论容量 (KC_8 , 278 mAh/g) 和在嵌K过程中较大的体积变化 (61%), 因此其应用受限。无定形碳材料具有较大的层间距和丰富的缺陷结构, 可以突破石墨的理论容量限制 ($>300 \text{ mAh/g}$), 是潜在的钾离子电池碳负极材料。氮掺杂是有效提升无定形碳负极材料容量的策略。然而, 木质素的聚集结构导致氮源与木质素无法有效复合, 氮掺杂效率低。我们提出木质素分子聚集体的概念 (lignin molecule aggregate, LMA), 利用木质素和超分子间分子作用, 打破木质素的聚集态, 实现木质素和氮源分子的分散, 提升氮掺杂动力学, 从而实现了分子层面的高氮掺杂 (21 at.%), 提升了储钾容量 (420 mAh/g)。

作为钠离子电池负极的硬炭材料, 调控硬炭的微晶结构和封闭孔结构可以实现硬炭的电化学行为的调控, 通过对木质素分子或者木质纤维素进行结构改性、聚集状态调控, 可以实现硬炭封闭孔结构及其电化学性能的调控, 实现高性能硬炭的制备。

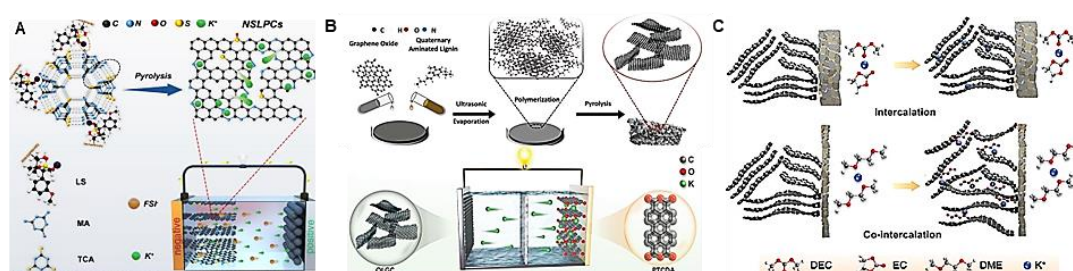


Fig. 1 (A) Schematic illustrating the synthesis process of the ultra-high nitrogen doped carbon, (B) Schematic illustration of the synthesis process for hard carbon with local graphitic lattice, (C) Schematic illustration of K^+ intercalation and co-intercalation of K^+ ions and solvents of HC in ester and ether-based electrolytes.

参考文献

- [1] Yin, J.; Alshareef, H.; Zhang, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*(17), e202301396.
- [2] Zhao, L.; Alshareef, H.; Qiu, X.; Zhang, W. *Nano-Micro Lett.* **2023**, *15*, 41.
- [3] Zhong, L.; Qiu, X.; Zhang, W. *Energy Storage Mater.* **2023**, *61*, 102887.
- [4] Zhong, L.; Zhang, W. Alshareef, H.; Qiu, X. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *33*(8), 2211872.
- [5] Jian, W.; Qiu, X.; Zhang, W. *Adv. Energy Mater.* **2023**, *13*(43), 2301303.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

热压法促进木质素石墨化结构形成的创制研究**

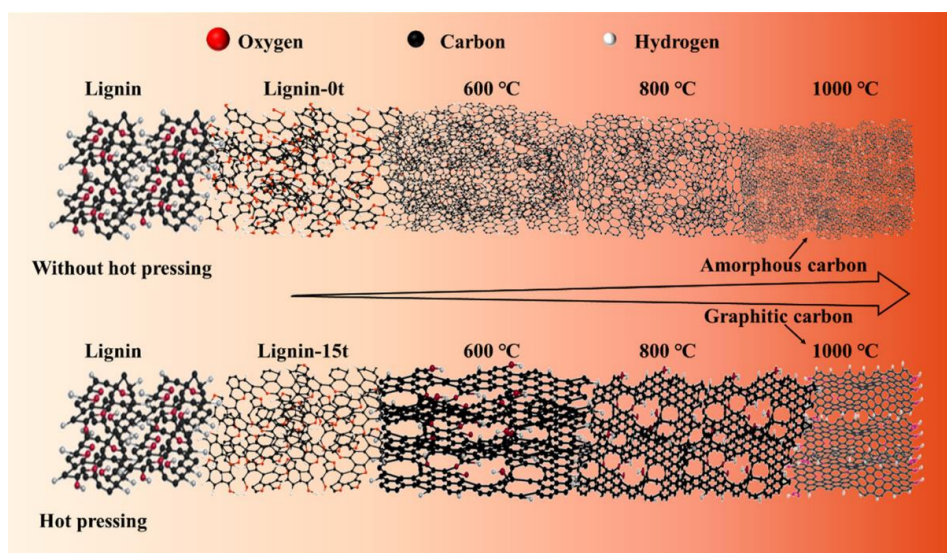
曲望达*¹（报告作者），韩笑¹，张秀霞¹，胡鹏宇¹，刘晶²，尹令红¹，梁晨¹

¹ 青岛农业大学，青岛，266109

² 深圳技术大学，深圳，518118

[*wqu@gau.edu.cn](mailto:wqu@gau.edu.cn)

木质素是自然界储量第二丰富的天然高分子，富含芳香结构。木质素在高温惰性环境下可保留较多的残余碳，因此将木质素转化为碳材料是实现其高值化利用的重要途径之一，也是木质素基材料研究的重要特色分支。然而，木质素的复杂结构导致其不易石墨化，其衍生的无定形碳限制了木质素基碳材料在多领域的广泛应用。针对木质素的石墨化难题，本团队提出了一种通过热压预处理，进而显著提升木质素石墨化能力的新方法。该方法无需引入任何外源物质，仅通过温度和压力的协同作用即可在较低的碳化温度大幅提升木质素衍生碳材料的石墨化程度。研究表明，热压/未热压处理的木质素的化学结构明显不同，在碳化升温过程中二者的结构演变也存在显著差异。多项数据显示，热压处理使得木质素形成了更易石墨化的化学结构。基于以上主题，本报告将主要对热压法的理论创新意义，热压-碳化下木质素的转化机制，热压法对于木质素石墨化倾向的影响规律及机制进行介绍。本报告还将简要介绍热压木质素碳的结构特点及潜在应用场景。





第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素基碳材料功能催化剂及应用

林绪亮, 刘江淋, 秦延林*, 邱学青*

广东工业大学, 广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, 510006

Email: ylqin@gdut.edu.cn, qxq@gdut.edu.cn

摘要: 木质素生物质高值化利用有利于解决日益严峻的资源、环境和能源问题, 助力实现“碳中和”“碳达峰”战略目标。木质素具有三维网状苯环结构、来源丰富、含碳量高、官能团丰富可控等特点, 是一种理想的碳材料前驱体。采用分级梯度精制提炼、分子活化预处理和定向改性修饰等方法制备不同分子结构的高纯度木质素衍生物。木质素衍生物作为有机大分子配体, 与 Fe、Co、Ni 或 Ru 等金属离子配位后形成木质素-金属超分子框架, 原位掺杂碳化合成系列结构可控的功能化氮掺杂木质素基碳材料功能催化剂, 并建立木质素-金属超分子框架复合物的原位热解碳化过程及其行为的原位监控表征方法, 研究其碳化过程对所制备催化剂组成结构和形貌的影响规律, 明晰其碳化行为及调控方法。通过组分和结构等调控研究催化剂的 OER/HER 催化活性和提高服役寿命^[1-4]、乙醇偶联制备高级醇的收率和选择性^[5], 进一步通过 DFT 计算明晰其强化作用机制, 拓宽木质素碳基功能材料的高值化利用领域。

关键词: 木质素; 碳材料; 电催化; 高级醇;

参考文献

- [1] Lin X.L., Liu J.L., Wu L.J., Chen L.H., Qi Y., Qiu Z.J., Sun S.R., Dong H.F., Qiu X.Q. *, Qin Y.L. *, AICHE Journal, 2022, 68(10): e17785.
- [2] Chen D.L., Liu J.L., Qiu X.Q., Liu B.W., Wang X.F., Qiu Z.J., Lin X.L. *, Qin Y.L. *. AICHE Journal. 2024, 70 (3), e18323.
- [3] Lin X.L., Liu J.L., Qiu X.Q. *, Liu B. W., Wang X.F., Chen L.H., Qin Y. *, Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62 (33): e202306333.
- [4] Lin X.L., Chen D.L., Qiu X.Q., Liu B.W., Liu J.L., Wang X.F., Sun S.R. and Qin Y.L. *, Advanced Energy Materials, 2024, 10.1002/aenm.202303442.
- [5] Lin X.L., Fei X., Chen D., Qi Y., Xu Q., Liu Y., Zhang Q., Li S., Wang T., Qin Y. *, Qiu X. *, ACS Catalysis, 2022, 11573-11585.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

林木生物质催化活性炭材料的可控构建**

刘艳艳, 蒋剑春*

河南农业大学, 郑州, 450002

中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京, 210042

jiangjc@icifp.cn

催化活性炭材料, 是指对特定化学反应具有催化活性的炭材料。其主要特征是在催化反应过程中, 炭材料直接作为活性组分提供活性位点参与催化反应, 而不仅仅是作为活性组分的载体或者导电集流体。研究表明, 通过碳结构的电子性质调控及其他活性组分的引入, 可赋予炭材料优越的催化性能。在林木生物质炭化过程中引入外源物质对碳骨架结构进行掺杂改性形成反应分子吸附活化位点, 在炭化后进行温和氧化或电场诱导耦合纳米结构形成催化活性界面集团, 构建了氮掺杂炭、原子级金属位点改性炭、表面磷化尖晶石炭、氮铁共掺杂尖晶石炭、过渡金属磷化物修饰炭等一系列催化活性炭材料, 这些炭材料具有活化反应分子的共同特征^[1-5]。将上述催化活性炭材料应用于锌空电池氧转换反应, 取得优异性能, 充放电电压差低至 0.65 V 以下, 功率密度达到 240 mW cm⁻¹, 在准固态电池中仍然达到 120 mW cm⁻¹, 循环性突破 10000 周; 在催化硼氢化合物产氢反应中, 最好的转换频率比肩贵金属催化剂。这些催化性能表明基于生物质炭材料, 通过理性的催化位点特别是界面集团的设计, 可以成功构建具有普遍适用性和优异性能的催化活性炭材料, 展现了一种实现林木生物质高值化新质化利用的新途径。

参考文献

- [1] H. Liu, Y. Liu, S. Mehdi, et al., Surface phosphorus-induced CoO coupling to monolithic carbon for efficient air electrode of quasi-solid-state Zn-air batteries. *Adv. Sci.*, **2021**, 8 (19), 2101314.
- [2] X. Wu, T. Zhou, T. Teng, et al., Electric field-induced phosphorization to prepare CoP@Biochar composites for efficient bifunctional oxygen electrocatalysis. *Green Chem.*, **2024**, 26 (11), 6520–6531.
- [3] Y. Liu, L. Zhou, S. Liu, et al., Fe, N-Inducing Interfacial Electron Redistribution in NiCo Spinel on Biomass-Derived Carbon for Bi-functional Oxygen Conversion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63 (16), e202319983.
- [4] Y. Liu, S. Liu, P. Zhang, et al., Electronic Structure Regulation of MnCo₂O₄ via Surface-Phosphorization Coupling to Monolithic Carbon for Oxygen Electrocatalysis in Zn–air Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34, 2400522.
- [5] P. Zhang, Y. Liu, S. Wang, et al., Wood-Derived Monolithic Catalysts with the Ability of Activating Water Molecules for Oxygen Electrocatalysis. *Small*, **2022**, 18 (34), 2202725.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素基锂电负极与燃料电池**

俎喜红, 邱学青

广东工业大学轻工化工学院, 广州, 510006

*Email: xhzu@gdut.edu.cn

目前, 大部分工业木质素通过焚烧发电或回收热能等低值方式利用, 造成了资源浪费和环境污染, 有悖我国“双碳”目标, 亟待开发新型清洁高值化利用技术。

木质素碳含量高, 含氧官能团丰富, 是制备碳基复合材料的理想前驱体。利用碳包覆策略, 制备用于锂离子电池的高比能、高稳定锡碳、硅碳负极材料, 是突破商业化石墨负极比容量低、倍率性能差的有效途径。我们利用木质素原位碳热还原制备了木质素碳包覆 SnS 复合材料。作为锂电池负极时, 呈现优异倍率性能和长循环稳定性。在 1 A g^{-1} 下, 经 1000 次循环仍有 1103.2 mAh g^{-1} 的比容量。利用木质素碳包覆硅制备了硅碳纳米粒子, 并镶嵌于石墨, 制备了锂电硅碳负极, 在 1 A g^{-1} 下循环 200 次容量仍有 956 mAh g^{-1} , 保持率达 77%。

此外, 木质素含有大量酚羟基、醇羟基、醚键等活性基团, 是生物质燃料电池理想燃料。我们利用木质素自身结构特性, 设计高电压差电池体系, 无需任何阳极电子载体和预处理, 即可实现木质素自发电, 在 90°C 下功率密度达 159.9 mW cm^{-2} 。进一步地, 利用 CoMn-LDH 电催化剂, 通过电极催化进一步提升电池性能, 90°C 下功率密度可达 269.3 mW cm^{-2} 。

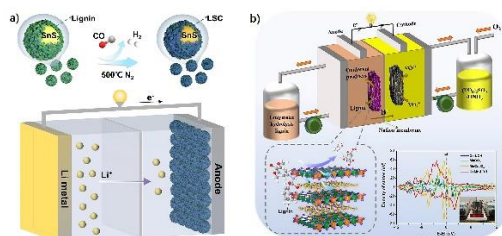


图 1 a) 木质素碳/SnS 锂电负极; b) 基于 CoMn-LDH 电催化剂的木质素燃料电池

参考文献

- [1] Z.X. Xie, X.H. Zu*, J.X. Lin, X.Q. Qiu*, et al. A high-performance lignin flow fuel cell based on self-generating electricity of lignin at low temperature via a privileged structure and redox chemistry, *Green Chem.*, 2024, 26, 2021-2030.
- [2] T.D. Liang, X.H. Zu*, B.W. Liu, X.Q. Qiu*, et al, Low temperature and high-power density lignin flow fuel cell via efficient CoMn-LDH electrocatalyst with super-hydrophilic intercalation, *Green Chem.*, 2024, 26, 4811-4819.
- [3] S.Y. Sun, X.H. Zu*, et al, Low-cost integrated silicon-carbon anode based on Si-Cu bonds and asphalt-derived carbon towards high-performance lithium-ion battery, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2023, 6, 11376-11384.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素基智能材料的制备与应用

王海松*, 鲁杰, 吕艳娜, 杜健, 陶叶晗

大连工业大学轻工与化学工程学院, 辽宁省生物质化学与材料重点实验室, 大连, 116034

*Email: wanghs@dlpu.edu.cn

摘要: 源自于制浆过程分离的木质素是最常用的工业木质素, 具有产量大价格低的优点, 但也存在成分复杂、反应活性低、分子量分布不均一导致其难以利用的问题。利用制浆过程获得的木质素改性制备了运动传感材料、智能缓释材料、摩擦电正极材料、锂离子电池电极材料等, 以提高其应用价值。胺化改性木质素构建动态可逆化学键制备的弹性体具有良好的压力敏感度和抗疲劳特征, 可以监测不现方向上的压力信号; 磺化改性木质素与 Fe 离子螯合作为牺牲键来耗散能量制备可降解地膜的最大断裂伸长率和韧性高达 210.9%和 1426 kJ/m, 并且显示出良好的土壤保水、保温和控制尿素释放效果; 丙酮分级木质素作为正极材料构建的摩擦纳米发电机 (TENG) 在 1 Hz 接触频率下, 最大电压 204.34V, 瞬时输出功率密度高达 836.64mW/m²。过渡金属(铁)离子配位碱木质素作为正极材料构建的 TENG, 开路电压达到 110 V, 最大输出功率密度为 147.19 mW/m², 并且制备的木质素基摩擦电膜材料存在丰富的动态可逆非共价键, 薄膜在经历 5 次溶解重铸后仍表现出稳定且优异的摩擦电信号; 木质素羧甲基化改性后与 MOF 前驱体配位制备的碳材料作为锂离子电池负极, 其初次放电比容量可达 500mAhg⁻¹, 在循环 1000 圈后其容量保持率为 99%; 木质素代替苯酚 (代替甲醛) 聚合制备的胶粘剂的粘合强度 1.68 MPa, 远高于商业酚醛胶的 0.7 Mpa, 并且具有更低的游离甲醛含量, 而用酶解木质素制备的粘合剂显示出高于粘合强度 (1.7 MPa) 和湿粘合强度 (1.1 MPa), 与传统工艺相比具有无甲醛、防潮性好、工艺绿色、成本相对较低、易于实现等优点。

参考文献

- [1] W. C. Chen, J. Du, H. C. Wang et al., Modulating spatial charge distribution of lignin for eco-friendly and recyclable triboelectric nanogenerator, *Nano Energy*, 2023, 116, 108802
- [2] W. B. Luo, Y. Cheng, H. C. Wang et al., Lignin-Based Polymer Networks Enabled N, S Co-Doped Defect-Rich Hierarchically Porous Carbon Anode for Long-Cycle Li-Ion Batteries, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024,
- [3] J. J. Yue, J. Du, H. C. Wang et al., Synergistic defect and heterojunction engineering of carbonized MOF@MoS₂ for self-powered sensing micro-system with photothermal therapy, *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495, 153367
- [4] C. Li, J. Du, H. C. Wang et al., Unveiling the mechanism of lignin nanofiller in boosting the performance of triboelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 2024, 126, 109631



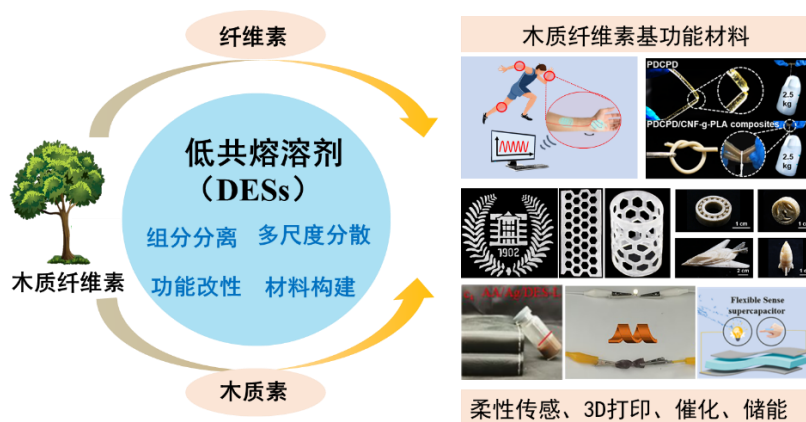
木质纤维素的解离分散及其功能材料构建

张莉莉, 王志国*

南京林业大学, 南京, 210037

*通讯作者电子邮件地址: wzg@njfu.edu.cn

随着生物质炼制技术和生物质科学的发展, 农林生物质资源全组分高值、高效转化利用受到人们的高度重视。然而, 木材细胞壁中三大结构组分——纤维素、半纤维素及木质素之间通过共价键和非共价键相互链接, 构成了极其复杂且顽固的“屏障”。因此, 破解木材细胞壁的天然抗解离屏障是林业生物质高值化利用中亟需解决的关键问题, 也是从根本上找到农林生物质高值化利用途径的重要保障。为此, 我们团队建立了一种基于低共熔溶剂体系 (DESs) 的绿色、清洁、高效木质纤维素的预处理策略, 着重于挖掘 DESs 作为溶剂、分散介质、催化剂和反应媒介等多重角色, 实现木质纤维素的高效组分解离、微纳米多尺度分散以及功能改性, 开发一系列木质纤维素基功能材料并探索其在柔性传感、3D 打印、催化及储能等领域的应用潜力, 为木质纤维素的高值化利用提供了新思路。



参考文献

- [1] L. Zhang, J. Chu, S. Gou et al., Direct fractionation of wood chips by deep eutectic solvent facilitated pulping technology and application for enzyme hydrolysis, *Industrial Crops & Products*, 2021, 171, 113927.
- [2] T. Li, S. Wang, Y. Huang et al., Lignin-induced rapid-synthesis of deep eutectic solvent-based gel with high robustness and conductivity applied for flexible quasi-solid-state supercapacitors, *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472, 144864.
- [3] S. Wang, X. Cheng, E. Zhu et al., One-pot preparation of physical and chemical double-cross-linked nanocellulose/poly(deep eutectic solvent) conductive elastomers in acidic deep eutectic solvent (DES) system for 3D-printable information-storage expansion, *Chemical Engineering Journal*, 2024, 488, 151066.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素：木质纤维生物质高值化利用的关键**

袁同琦 *

北京林业大学，北京，100083

* ytq581234@bjfu.edu.cn

木质素的高值化利用一直是研究的热点及难点。我国是第一造纸大国，每年纸和纸板的产量超过 1 亿吨，对纸浆的需求不断增加，伴生的工业木质素大多以直接焚烧回收热能为主，难以实现木质素的高值化利用。我国也是世界人造板生产第一大国，年用胶量约 3000 万吨，但以脲醛树脂胶黏剂为主，存在胶合强度低及甲醛释放量偏高等缺陷。此外，不可降解塑料制品的大规模使用和遗弃，已带来严重的环境污染。本团队长期致力于木质纤维生物质的清洁高效分离及高值化利用。提出了基于碱处理、水热/超稀酸预处理的秸秆生物质炼制等新模式。以分离木质素为原料，开发出系列木质素基环保胶黏剂及无醛人造板等产品。此外，通过对木质素和可降解塑料基体的界面增容改性，制备出木质素高取代 PBAT 垃圾袋、农用地膜等产品。研究表明，基于木质素高值化利用的生物炼制，可显著提高整体经济效益、改善人居及生态环境。



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素光热转化性能及其在功能材料领域的应用

戴林*, 郑勇, 杨妍帆, 周昊

天津科技大学, 轻工科学与工程学院, 天津, 300457

*dailin@tust.edu.cn

木质素是自然界中最丰富的天然多酚类化合物, 拥有大量不饱和基团和共轭结构。目前木质素主要经制浆、生物质精炼等工业过程获得。分离过程会大幅度破坏木质素的天然结构, 发生缩合反应, 并产生更多的发色团和同色基团, 这使得木质素的颜色进一步加深。近年来, 我们尝试利用工业木质素开发光热转化材料。(1) 提出利用木质素光热性能替代传统热压成型, 通过光控实现木质素基复合材料的回收、自修复及重塑。该方法不仅能够大幅度降低能耗, 而且可实现远程、局部精准成型, 有效拓宽了木质素基环氧树脂等材料的应用范围^[1];

(2) 进一步通过酚化改性, 将木质素酚羟基含量大幅度提升至 7.94 mmol g^{-1} , 在红外光 (808 nm , 1.00 W cm^{-2}) 照射下, 25 秒内表面温度可达 229°C 。该材料可用于胶黏剂的粘附/解粘附过程^[2]; (3) 申请人对木质素进行脱甲基化, 提升木质素的酚羟基含量, 增加分子间作用力及 π - π 相互作用, 大幅度提高木质素在实际光照条件下的光热转化效率。标准太阳光照射 10 分钟, 脱甲基木质素表面温度可达 67.8°C 。该生物基材料可完全基于太阳光驱动实现大气水的快速解吸, 显示了在极端环境和基础设施相对落后地区等场景下良好的实用性^[3]。

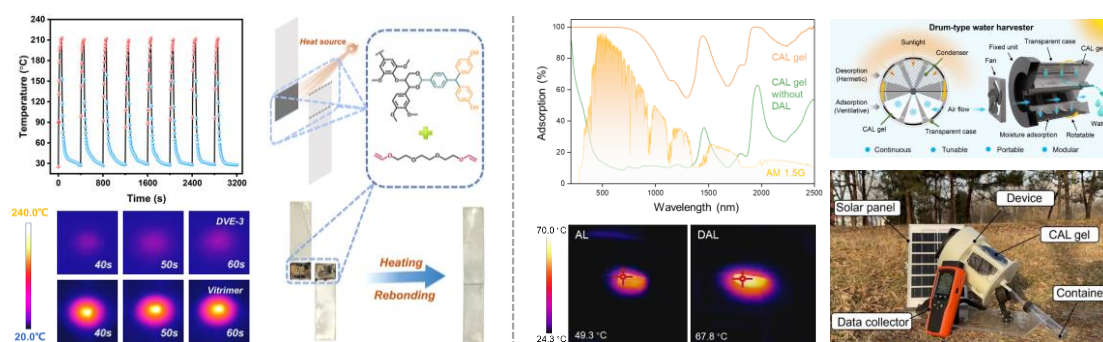


图 1. 木质素的光热转化性能替代传统电加热实现材料光控重塑、集水等功能

参考文献

- [1] Y. Zheng, T. Liu, H. He, et al. *Adv. Compos. Hybrid. Ma.*, **2023**, 6, 53.
- [2] Y. Yang, H. Zhou, X. Chen, et al. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 477, 147216.
- [3] H. Zhou, L. Yan, D. Tang, et al. *Adv. Mater.*, **2024**, 33, 2403876.
- [4] Y. Zheng Y, A. Moreno, Y. Zhang, et al. *Trends Chem.*, **2024**, 6, 62-78.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

生物质基离子凝胶与柔性电子

赵大伟*, 于海鹏*

沈阳化工大学, 资源化工与材料教育部重点实验室, 沈阳, 110142

东北林业大学, 资生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨, 150040

[**yuhaipeng20000@nefu.edu.cn](mailto:yuhaipeng20000@nefu.edu.cn)

生物质资源是地球上最丰富, 人类最宝贵的可再生、绿色资源, 如何高效且高附加值地利用以木质纤维素为主的生物资源来开发功能性材料已成为当今研究热点。基于生物质中纤维素与木质素分子链均相体系, 我们提出了纤维素超分子自组装设计与动态氢键拓扑网络构建策略来实现新型功能性凝胶材料的开发及新颖性能如自愈合性、自机械调控性、自我强化性、极端高导电稳定性等挖掘, 并展示了生物质功能材料在柔性储能、生物电子、可植入器件、智能创造及个性防护等领域的应用潜力,¹⁻⁶极大的提升了生物质材料的高附加值特性与新奇性能的开发及前沿性领域应用前景。

关键词: 生物质纤维素, 木质素, 分子设计, 离子凝胶, 柔性电子

参考文献

- [1] D. Zhao, Y. Zhu, W. Chen, G. Xu, Q. Wang, S. Liu, J. Li, C. Chen*, H. Yu*, L. Hu*, *Matter*, 2020, 2, 390-403.
- [2] D. Zhao, Y. Zhu, W. Cheng, W. Chen, Y. Wu*, H. Yu*, *Advanced Materials*, 2021, 33, 2000619.
- [3] D. Zhao, B. Pang, Y. Zhu, W. Cheng, K. Cao, D. Ye, C. Si, G. Xu, C. Chen*, H. Yu*, *Advanced Materials*, 2022, 34(10): 2107857.
- [4] G. Jiang, G. Wang, Y. Zhu, W. Cheng, G. Xu, D. Zhao*, H. Yu*, *Research*, 2022, 2022, 9814767.
- [5] Y. Zhu, Y. Guo, K. Cao, S. Zeng, G. Jiang, Y. Liu, W. Cheng, W. Bai, X. Weng, W. Chen, D. Zhao*, H. Yu*, G. Yu*, *Nature Synthesis*, 2023: 1-9.
- [6] Wanke Cheng, Zihao Zheng, Xiaona Li, Ying Zhu, Suqing Zeng, Dawei Zhao*, Haipeng Yu*, A General Synthesis Method for Patterning PEDOT toward Wearable Electronics and Bioelectronics. *Research* 2024, 7, 0383.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

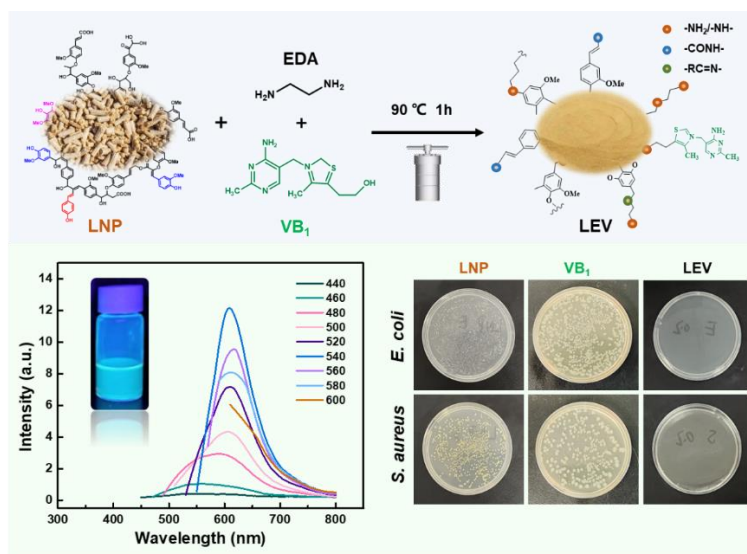
木质素基功能材料**

杨伟军*, 马丕明

江南大学化学与材料工程学院, 无锡, 214122

*电子邮件: weijun.yang@jiangnan.edu.cn

木质素来源丰富, 具有天然无毒, 抗紫外、抗氧化、抗菌等特性。但其生物活性功能不足(自由基清除、抗菌等), 极大地限制了它的高值化应用。本研究通过简单的自组装法制备高产率木质素纳米粒子(lignin nanoparticles, LNP)。并利用 Mannich 反应、表面接枝、金属离子还原等方法对 LNP 进行改性得到高性能纳米木质素(α -LNPs), 其抗氧化、抗菌效率得到显著提升, 且具有一定的荧光性能(如图所示), 有望用于食品药品包装、生物医药、个人化妆等领域。同时, 我们还利用木质素基衍生物单体(例如香草醛、丁香酚等)合成了系列本征无卤阻燃、可自修复高分子材料, 如环氧树脂、聚氨酯、聚硫醚等, 并探讨其阻燃与自修复机理。



参考文献

- [1] Weijun Yang*, Xujing Zhang, Piming Ma* et al. Preparation of vitamin-g-lignin nanohybrids with excellent biological activity and fluorescence performance, *Biomacromolecules* (In proof)
- [2] Weijun Yang*, Yanlin Zhu, Piming Ma* et al. Multiple Structure Reconstruction by Dual Dynamic Crosslinking Strategy Inducing Self-Reinforcing and Toughening the Polyurethane/Nanocellulose Elastomers. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 2213294.
- [3] Qi Zhou, Weijun Yang*, Piming Ma* et al. Constructing Robust and Recyclable Self-Powered Polysaccharides-Based Hydrogels via Adjusting $\text{Zn}^{2+}/\text{Li}^{+}$ Bimetallic Networks. *Green Chemistry*, 2024, 26, 4609-4621.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素基碳点的制备、形成机制及荧光性能调控**

宋雪萍^{1*}, 赵思宇², 陈新瑞³, 王双飞⁴

广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室, 广西大学轻工与食品工程学院, 南宁, 530004

*sx_ping@gxu.edu.cn

碳点 (CDs) 是一种新型的准零维荧光纳米碳材料, 是继富勒烯、碳纳米管及石墨烯之后最热门的碳纳米材料之一。其具有生物相容性好、性质稳定和荧光可调等优势, 在生物医药、传感和纳米催化等领域具有极大的应用潜力。木质素中含有大量的苯环以及羟基、甲氧基等含氧官能团, 这与高石墨化程度及高表面缺陷含量的 CDs 结构较为相近, 是制备 CDs 的潜在优质原料。近年来, 本研究团队以多种不同性质的木质素为碳前体物^[1-5], 采用水热、溶剂热和化学氧化等方法制备了一系列的木质素基碳点 (L-CDs), 并对它们的理化性质、光学特性和形成机制进行系统性地研究, 为 L-CDs 的制备和性能改善提供了理论依据。然而, 相比于小分子化合物 (如柠檬酸、L-抗坏血酸和茚等) 制备的 CDs, L-CDs 的量子产率仍偏低。故为拓宽 L-CDs 的应用领域, 提出利用超临界催化裂解木质素、氮掺杂或向 L-CDs 表面引入供电子取代基等手段^[1-5], 实现了 L-CDs 荧光性能的有效改善; 通过使用梯度分子量的木质素制备 L-CDs, 明确了木质素分子量对 L-CDs 结构与性能的影响, 实现了仅调控原料本身性质就可制备高性能的 L-CDs, 并阐明了其影响机制^[2]; 以及通过分析木质素形成 L-CDs 的过程、木聚糖与木质素对 L-CDs 形成的相互作用及其对 L-CQDs 荧光性能改善的机理, 推测了天然木质纤维原料形成 CDs 的路^[5]。



Fig. 1 Preparation, properties and application of LC-CDs

参考文献

- [1] Xinrui Chen, Xing Han, Xueping Song, et al. Small Struct., 2024, 2300449.
- [2] Xiaoli Liu, Siyu Zhao, Xueping Song, et al. Green Chem., 2024, 26, 3190–3201.
- [3] Xinrui Chen, Siyu Zhao, Xueping Song, et al. Adv. Compos. Hybrid Mater., 2023, 6: 131.
- [4] Caixia Zhang, Siyu Zhao, Xueping Song, et al. Compos. Pt. B-Eng., 2023, 260, 110752.
- [5] Siyu Zhao, Guihua Yue, Xueping Song, et al. Adv. Compos. Hybrid Mater., 2023, 6: 73.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

Mechanism of lignin-based humic acid liquid fertilizer improving red soil and promoting banana growth

Shaolong Sun*

华南农业大学，资源环境学院，广州，510642

[*sunshaolong328@scau.edu.cn](mailto:sunshaolong328@scau.edu.cn)

木质素，天然生物大分子，腐植酸的前体物质，并与腐植酸具有相似的生物活性^[1]，通过调节代谢可促进植物生长发育^[2]。同时，木质素分子含有多种官能团，能够在农业上发挥重要作用，如吸附土壤重金属，减少土壤养分流失^[3]。综上，木质素作为来源广泛和绿色经济的功能性物质，其在农业上具有一定的应用价值。本研究在传统腐植酸肥料基础上添加木质素，研制一种新型的木质素基腐植酸液体肥料。通过在两种红壤（赤红壤和砖红壤）上进行香蕉种植，评估木质素基腐植酸液体肥料对土壤养分含量、酶活性、微生物丰度和香蕉植株生物量的影响。研究表明，与常规施肥相比，木质素基腐植酸液体肥料显著增加了硝态氮、铵态氮、有效磷等土壤养分，还可有效提高土壤细菌、真菌和放线菌数量。同时，木质素基腐植酸液体肥料有效提高香蕉植株的养分吸收积累量，从而促进植株的生长发育。土壤是由物理、化学和生物部分共同组成的一个复杂综合体，为进一步探究木质素基腐植酸液体肥料对土壤的作用机制，本研究利用皮尔逊法对土壤理化性质和微生物进行相关性分析，结果显示在赤红壤中，三种微生物活性均与土壤铵态氮、硝态氮、碱解氮和有效磷有显著性正相关，而在砖红壤中，三种微生物活性均与土壤有效磷和有机质具有显著性正相关。本研究中，无论是在赤红壤还是砖红壤，木质素基腐植酸液体肥料均有效提高土壤的氮含量，证明木质素具有提高土壤肥力和减少土壤氮素损失的功能。基于上述讨论，木质素在农业中的应用具有光明前景，可根据土壤特性制定正确的施肥策略，促进可持续农业发展。

参考文献

- [1] Smidt E, Meissl K, Schmutzer M, Hinterstoisser B. Co-composting of lignin to build up humic substances - strategies in waste management to improve compost quality. *Ind Crops Prod* 2008; 27(2): 196 - 201.
- [2] Shu F, Jiang B, Yuan Y, Li M, Wu W, Jin Y, et al. Biological activities and emerging roles of lignin and lignin-based products—a review. *Biomacromolecules* 2021; 22(12): 4905 - 18.
- [3] Sadeghifar H, Ragauskas A. Lignin as a bioactive polymer and heavy metal absorber- an overview. *Chemosphere* 2022; 309(1): 136564.



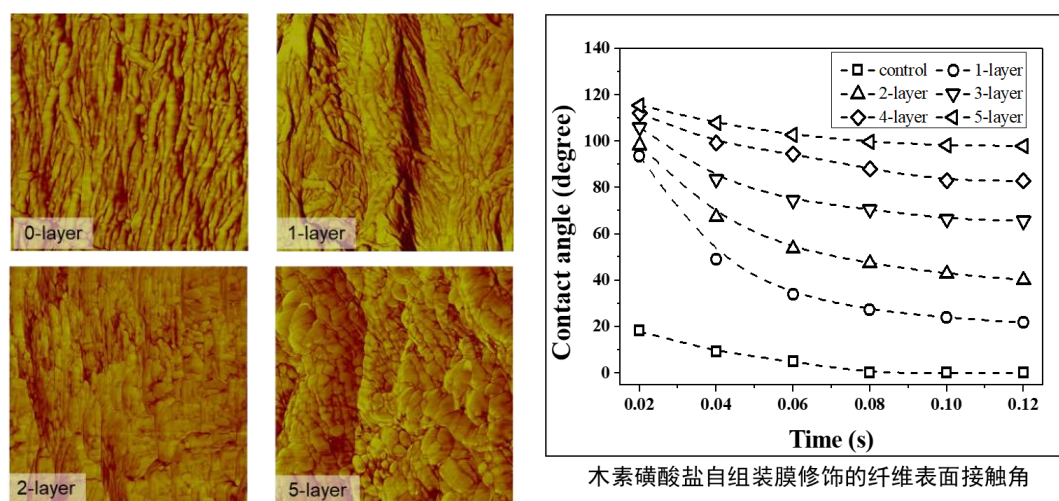
木素与离子的结合调控表面性能及其应用*

付时雨

华南理工大学, 广州, 510640

*电子邮件地址: shyfu@scut.edu.cn

木素具有两亲性(即亲水的羟基和羧基,以及疏水的苯环),其自组装可以形成亲水性表面,也可以形成疏水性表面。利用其亲水基团与离子形成配位的能力,使木素在界面上进行多层自组装,改变材料表面的性能,达到有效利用。在纤维表面,利用木素磺酸盐和铜离子或者正电荷的高分子聚合物的配位结合,可以进行层层自组装,当进行多层组装后,纤维的表面从亲水性变为疏水性;通过碱土金属离子与纤维表面的木素结合,能够消除木素对于生物质酶水解的影响,提高生物质的酶水解效率,达到生物质预处理后无需水洗,可以直接进行酶解,为生物质炼制提供了节能、节水、节省生物酶试剂的效果。



木素磺酸盐自组装膜修饰的纤维表面接触角

图 1 植物纤维表面多层自组装改变润湿性能

英文字体: 文中所有英文、数字、符号均采用 Times New Roman 字体。

行距: 全篇论文采用 1.25 倍行距。

参考文献

- [1] H. Liu, S. Fu, H. Zhan, Surface hydrophobicity modification of cellulose fibers by layer-by-layer self-assembly of lignosulfonates, *BioResources*, 2011, 6(2): 1681–1695
- [2] H. Liu, S. Fu, H. Li, et al, Layer-by-layer assembly of lignosulfonates for hydrophilic surface modification, *Industrial Crops and Products*, 2009, 30(2): 287–291
- [3] Effects of lignin-metal complexation on enzymatic hydrolysis of cellulose, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2010, 58(12): 7233–7238
- [4] Eliminating inhibition of enzymatic hydrolysis by lignosulfonate in unwashed sulfite-pretreated aspen using metal salts, *Bioresource Technology*, 2010, 101(23):9120–9127



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素基胶黏剂的制备策略

帅李*, 杨光绪, 龚正刚

福建农林大学, 福州, 350002

* lishuai@fafu.edu.cn

木质素可作为苯酚的可持续替代品用于合成木质素基酚醛树脂 (LPF) 胶黏剂。然而, 木质素在分离提取过程中易发生缩合反应。木质素中活性基团被消耗殆尽、分子量增大、反应活性低。利用缩合木质素代替苯酚所制备的 LPF 树脂胶黏剂粘度高、颜色深、固化条件严苛 (图 1A)。

为了解决上述问题, 本研究提出了多种新的木质素基胶黏剂的制备策略。首先, 开发出苯酚辅助降解策略, 降低了缩合木质素的分子量并在木质素中产生大量的儿茶酚结构, 提高了木质素的反应活性, 从而提升了 LPF 树脂胶黏剂的胶接性能^[1]。此外, 开发了酸性羟甲基化改性^[2]和缩醛保护^[3]策略, 制备出活性较高的木质素。利用木质素在高温下缩合的特性, 直接将制得的活性较高的木质素与水混合形成的悬浮液用作胶黏剂, 无需进行任何额外的物理或化学处理 (图 1B), 同时在很宽的热压温度范围 (100–190 °C) 和较短时间 (如 2 min) 内制备出性能优异的胶合板产品, 解决了胶合板甲醛释放的问题。在不同的细分市场中, 这种木质素基胶黏剂有望成为传统木材胶黏剂 (如 PF 树脂和 UF 树脂) 的极具潜力的替代品。

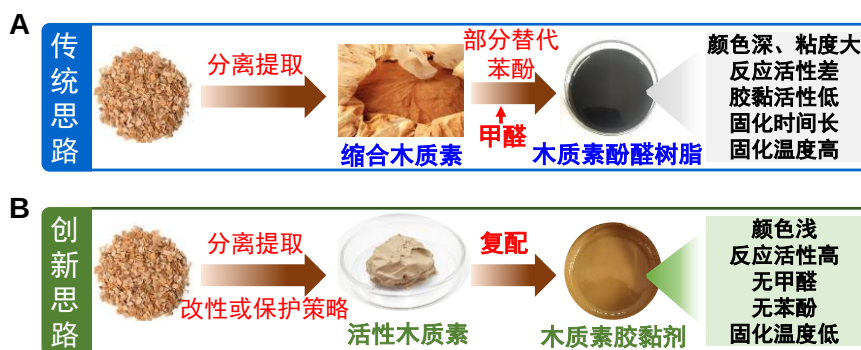


图 1 木质素基胶黏剂的制备策略。(A) 传统思路; (B) 本研究的思路。

参考文献

- [1] Z. Gong, G. Yang, L. Huang, L. et al., Phenol-assisted depolymerisation of condensed lignins to mono-/poly-phenols and bisphenols, *Chem. Eng. J.*, **2022**, 455, 140628.
- [2] G. Yang, Z. Gong, B. Zhou et al., Hydrodeoxygenation of condensed lignins followed by acid-mediated methylation enables preparation of lignin-based wood adhesives, *Green Chem.* **2024**, 26, 753–759.
- [3] G. Yang, Z. Gong, X. Luo et al., Bonding wood with uncondensed lignins as adhesives, *Nature*, **2023**, 621, 511–515.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素快速成胶体系构建及其在柔性传感和光热转换领域的 应用研究**

邵长优*, 孙润仓

大连工业大学, 大连, 116034

* shaocy@dipu.edu.cn

摘要: 智能可穿戴柔性电子产品的快速发展对多功能集成柔性传感器和自供电设备提出了更高要求。导电水凝胶因其优异的粘弹性、透明度和生物相容性, 成为制备柔性电子的理想材料, 广泛应用于电子皮肤、软机器人、运动检测、人机交互及个性化健康监测等领域。然而, 现有的水凝胶制备方法复杂、耗时且成本高, 限制了其广泛应用。此外, 这些材料在极端环境中的稳定性和性能也亟需提升。为了解决这些挑战, 我们提出并研究了一系列基于木质素的快速成胶体系, 探讨其在柔性传感和光热转换领域的应用。

1. 金属多酚氧化还原快速成胶体系: 我们设计了基于碱性木质素的自催化系统, 通过碱性水-乙二醇 (EG) 快速制备导电透明有机水凝胶。该水凝胶在-40 至 60°C 下表现优异, 可用于摩擦电纳米发电机 (O-TENG) 在极端温度下产生和存储电能。

2. 碱-多酚协同自催化系统: 提出碱-多酚协同自催化系统, 用于快速制备自修复和自粘附的导电水凝胶。碱激活过硫酸铵 (APS) 加速自由基生成, 多酚作为稳定剂避免爆发性聚合。该水凝胶用于自供能摩擦电纳米发电机 (TENG), 展现优异电输出性能和自修复、自粘附特性, 适用于自供能楼梯灯条和可穿戴运动传感器。

3. 木质素纳米复合增强有机凝胶体系: 我们开发了通过 DMSO/H₂O 二元溶剂诱导木质素自组装纳米颗粒的方法, 并通过冻融过程制备木质素纳米复合有机凝胶。DMSO 作为共溶剂溶解木质素和 PVA 基质, 实现纳米颗粒自组装和凝胶化。该材料展示卓越的抗冻性 (-80°C) 和持久保湿性能, 具备快速应变响应能力, 适用于低温下的运动和生理信号监测。

4. 木质素驱动的多功能光热弹性体: 我们通过木质素自组装成纳米颗粒并引入聚合物基体, 开发了一种多功能生物弹性体, 显著提高了材料的机械和光热性能。该材料在环境友好性和高效性能方面表现优异, 有望在智能光热应用中得到广泛应用。

通过构建基于木质素的快速成胶体系, 我们开发出一系列高透明度、高导电性、自修复和自粘附的导电水凝胶材料。这些材料在柔性传感和光热转换领域展示了广阔应用前景, 为可持续柔性电子设备的发展提供了新思路和技术支持。



通过木质素诱导自组装制备超强超分子水凝胶**

王勤华（报告作者），汪钟凯*

安徽农业大学，合肥，230036

[*wangzk6@ahau.edu.cn](mailto:wangzk6@ahau.edu.cn)

超分子水凝胶通常通过弱非共价相互作用组装而成，因此在使其具备超高强度方面存在重大挑战^[1]。基于分子/纳米尺度工程概念以开发更高强度的水凝胶是一种可行的改进策略^[2]。由此将木质素磺酸钠（LS）逐步扩散到聚乙烯醇（PVA）溶液中，组装成一种超强超分子水凝胶。模拟和分析结果均表明，交联网络的组装和后期的增强主要归因于 LS 诱导的水凝胶内部结晶域的形成和逐渐致密化。优化后的水凝胶表现出优异的机械性能，拉伸强度约为 20 MPa，杨氏模量约为 14 MPa，韧性约为 50 MJ m⁻³，使其成为迄今为止最强的木质素-聚乙烯醇/聚合物水凝胶。此外，LS 赋予超分子水凝胶优异的低温稳定性（< -60°C）、抗菌性和抗紫外线能力（≈100%）。值得关注的是可自修复的受损超分子水凝胶证实了 LS 的扩散能力，该能力也实现其在水凝胶表面的 3D 图案化，并增强冻融 PVA 水凝胶的局部强度。通过将环保的 LS 与具有生物相容性的 PVA 结合，创建一个多功能的水凝胶平台，以期为生物医学、工程材料和林业科学的创新和跨学科研究铺平道路。

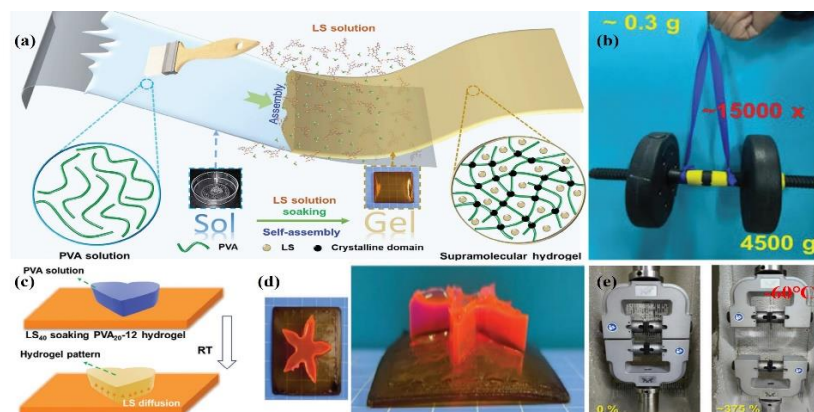


图 1. a) LS 溶液诱导 PVA 溶液自组装成为超分子水凝胶示意图. b) 超强水凝胶举起沉重的哑铃. c) LS40 浸泡 PVA₂₀₋₁₂ 水凝胶表面生成三维水凝胶图案过程示意图. d) LS40 浸泡 PVA₂₀₋₁₂ 水凝胶形成的 3D 海星图案照片. e) LS40 浸泡 PVA₂₀₋₁₂ 水凝胶在 -60°C 下拉伸应变为 0 和 ≈375% 时的照片.

参考文献

- [1] C. Rizzo, P. Cancemi, L. Mattiello, et al., Naphthalimide Imidazolium-Based Supramolecular Hydrogels as Bioimaging and Theranostic Soft Materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12, 48442.
- [2] L. Xu, Y. Qiao, D. Qiu, Coordinatively Stiffen and Toughen Hydrogels with Adaptable Crystal-Domain Cross-Linking, *Adv. Mater.* **2023**, 35, 2209913.



木质素在锌离子电池电解质及锌负极涂层构建中的应用**

熊文龙*, 谢启媛, 王乐乐, Abdul Rahman Abbasi

郑州大学, 郑州, 450001

* xiongwenlong@zzu.edu.cn

木质素是自然界中储量最丰富的芳香族高聚物, 与众多金属离子之间有较强的相互作用, 在调控金属离子电化学行为方面已实现应用(如铅酸电池负极膨胀剂等)。以 ZnSO_4 水溶液为电解液的 Zn/MnO_2 二次电池不仅理论比容量和能量密度较高, 而且具有成本低、安全性高、绿色环保等优势, 同时还拥有锌锰一次电池产业化背景, 是未来二次电池市场的最有力竞争者之一, 在大规模储能领域应用潜力巨大。然而在水溶液环境中, 枝晶、腐蚀、钝化、析氢等锌负极问题严重, 导致 Zn/MnO_2 电池的循环和倍率等电化学性能较差。本研究旨在将木质素的三维网状结构特征和调控金属离子电化学行为的能力引入 Zn/MnO_2 二次电池体系, 缓解锌负极问题以提升电池性能, 从而开拓新型木质素高值化应用领域。

本研究构建了保水性好、孔道结构规整且离子电导率高的羟基化木质素(HyKL)掺杂明胶水凝胶电解质(HyKL@GHE); HyKL 掺杂提升了水凝胶电解质抑制析氢、降低腐蚀、促进 Zn^{2+} 平整致密沉积的能力, 同时能够大幅增强锌电极与水凝胶电解质间的界面电化学反应稳定性和可逆性; 基于 HyKL@GHE 构筑的 Zn/MnO_2 电池性能良好, 在 $1.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下充放电循环 500 次后的放电比容量达 $92 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且电池循环后锌负极表面平整, 无锌枝晶和副产物($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)生成。进一步基于离子交联工艺构建了磺化硫酸盐木质素($\text{SKL}_{0.6}$)掺杂明胶水凝胶电解质($\text{SKL}_{0.6}\text{@GHE}$); $\text{SKL}_{0.6}\text{@GHE}$ 比 HyKL@GHE 的保水性更强、机械强度更大且离子电导率更高, 可显著提升 Zn/MnO_2 电池的循环寿命, 使电池在 $1.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下充放电循环 4500 次后的放电比容量仍旧保持 $71 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

此外, 本研究还探索了在锌金属表面构建木质素(KL)掺杂修饰的聚偏二氟乙烯(PVDF)涂层(KL@PVDF)。PVDF 涂层能够有效减少水、氧与锌电极接触, 且 KL 拓宽了 PVDF 涂层的孔道结构, 使得所构建的 KL@PVDF 涂层具有良好抑制析氢和腐蚀、促进 Zn^{2+} 均匀沉积的能力, 并且显著增强了锌电极与水相电解液间的界面电化学反应稳定性和可逆性; 基于 KL@PVDF 涂覆的锌负极所构筑的 Zn/MnO_2 电池不仅倍率性能优异, 且在 $1.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下充放电循环 1000 次后的放电比容量达 $94 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 此外, 电池循环后 KL@PVDF 涂层完好, 锌负极表面平整, 无枝晶和副产物($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)生成。



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素改性与组装制备农业绿色投入品

王亦彤, 于晓娜, 负一新, 王洁, 王洪亮* (报告作者)

中国农业大学 生物质工程中心/农学院, 北京, 100193

[*Hlwang@cau.edu.cn](mailto:Hlwang@cau.edu.cn)

肥料、农药和种衣剂等是现代农业生产中不可缺少的投入品。然而, 这些投入品在制备和应用的过程中面临诸多挑战, 严重限制了农业的高质、低碳和可持续发展。为了解决这些问题, 利用秸秆等生物质替代传统的石化材料, 研制靶向递送农药、智能控释肥料以及多功能种衣剂等绿色农业投入品, 不仅能够推动现代农业的绿色转型, 而且能够实现木质素等物质的高值化利用。本论文针对农药在施用过程中存在的脱靶流失问题, 如蒸发、光解、飞溅、弹跳和聚并等现象, 研究如何利用农业有机废弃物中的重要成分—木质素, 构建高效的农药载药体系。这种体系旨在改善农药在喷施过程中的空间传递和界面传递特性, 从而提高农药对靶点的传递效率。针对尿素等氮肥在使用过程中出现的淋溶流失严重、有效利用率低以及对环境造成的潜在危害等问题, 研究了以秸秆等木质纤维素为基础的新型绿色尿素缓释肥技术。这项技术将有助于提升肥料的利用效率, 并创新秸秆还田模式, 使其在农业生产中发挥更大的价值。此外, 针对种衣剂的可降解性差、功能性不足等问题, 采用改性木质素和纤维素为主要成分, 通过可控共组装技术制备可降解且多功能的种衣剂, 推动高品质种衣剂的绿色化研发, 提高其在实际应用中的效能。通过上述研究, 期望实现木质素的高值化利用, 也为现代农业的发展提供新的思路和解决方案, 助力实现可持续的农业生产。

参考文献

- [1] X. Yu, X. Li, Y.H. Wang et al., Biomass-based, Interface tunable, and Dual-Responsive Pickering Emulsions for Smart Release of Pesticides. *Advanced Functional Materials*, **2023**, 27, 202214911.
- [2] J. Wang, Y. Fan, H. Wang, Y. Wang et al., Lignin/Surfactin Coacervate as an Eco-friendly Pesticide Carrier and Antifungal Agent against Phytopathogen. *ACS Nano*, **2024**, 202407173.
- [3] X. Yu, S. Chen, C. Wang, H. Wang et al., Empowering alkali lignin with high performance in pickering emulsion by selective phenolation for the protection and controlled-release of agrochemical. *Journal of Cleaner Production*, **2022**, 339, 130769.
- [4] Y. Wang, X. Yu, H. Wang et al., High-value Utilization of Lignin: Construction of Intelligent Release System for Targeting Delivery of Pesticides. *Green Chemistry*, **2024**, 26, 42-56



木质纤维生物质基电池粘结剂可控制备及作用机理研究

任文锋*, 宿婷婷, 袁江孟, 徐秋帅, 孙润仓*

大连工业大学轻工与化学工程学院, 辽宁大连, 116034

*通讯作者邮箱: wfren@dlpu.edu.cn; rcsun3@dlpu.edu.cn

锂离子电池粘结剂将活性材料和导电剂粘附于金属集流体上, 在保持电极完整性方面起着至关重要的作用。一方面, 粘结剂良好的性能可以保证在反复的充放电过程中, 调节活性材料的体积变化, 保持电极结构的完整, 利于循环稳定性的提高。另一方面, 粘结剂还可以均匀包覆于活性材料的表面, 改善电极/电解液界面的稳定性, 提高首次库伦效率。因此, 锂离子电池优良粘结剂的开发利于锂离子电池综合电化学性能的提高。目前, 正极粘结剂以 PVDF 为主, 存在成本高和使用有毒溶剂的问题; 负极粘结剂以 CMC/SBR 为主, 不能适用当前主流硅碳负极材料。因此, 亟需开发低成本和可再生的功能性生物质基粘结剂。

木质纤维素是地球上最丰富的生物质资源, 主要由纤维素、木质素和半纤维素三部分组成。木质纤维素组分丰富的官能团结构利于发生改性反应获得特殊性能。聚合物粘结剂是锂离子电池电极制备过程的必要材料, 用量少成本高。本团队在木质纤维生物质基聚合物粘结剂的开发方面进行了系列研究工作: (1) 将羧甲基纤维素与硫脲复合制备双功能型复合粘结剂, 在粘结剂与金属集流体界面构筑机械互锁层来提高粘附性能; (2) 将木质素与聚丙烯酸共聚制备超高弹性复合粘结剂, 在活性材料嵌脱锂过程中保持电极结构完整; (3) 将木质素基酚醛胶进行改性制备韧性好的复合粘结剂, 在硅碳负极中表现出较优电化学性能。这些工作将木质纤维素组分复合改性后高值转化为聚合物粘结剂, 实现了其资源化利用, 同时可以有效降低锂离子电池成本。

参考文献

- [1] W.F. Ren, J.T. Li, S.G. Sun et al., Improving the Electrochemical Property of Silicon Anodes through Hydrogen-Bonding Cross-Linked Thiourea-Based Polymeric Binders, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2021**, *13*, 639-649.
- [2] J.M. Yuan, W.F. Ren, R.C. Sun et al., Ultrahighly Elastic Lignin-Based Copolymers as an Effective Binder for Silicon Anodes of Lithium-Ion Batteries, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, *10*, 166-176.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

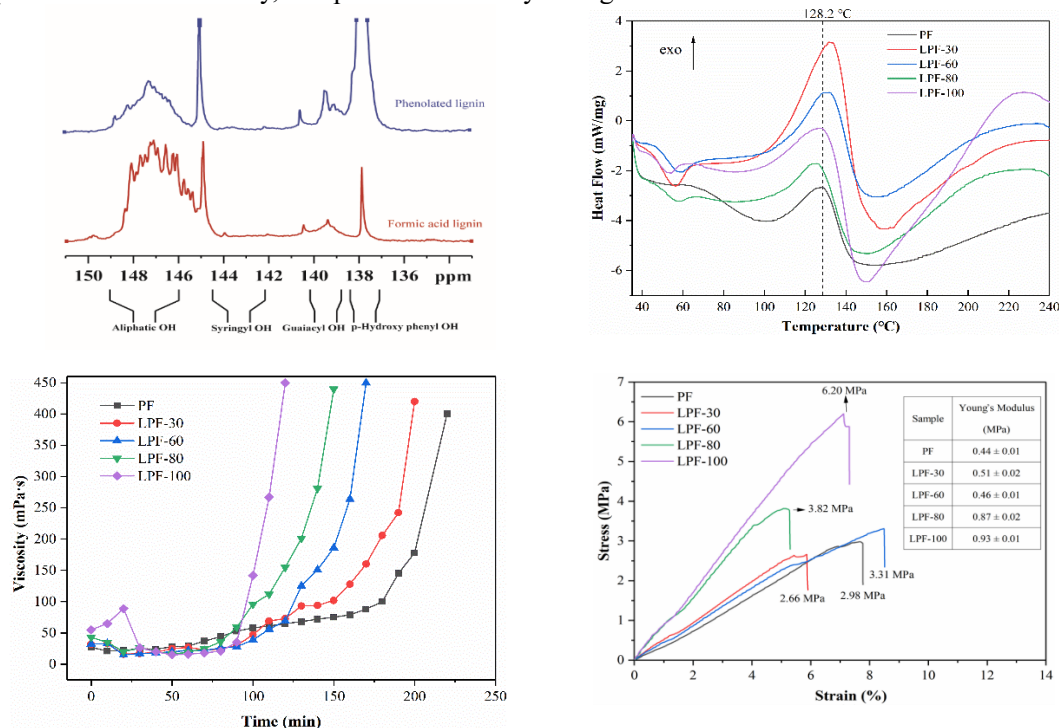
Enhanced bond strength of lignin-based thermosetting adhesive by phenolation of organosolv lignin

Zhulin Li, Yongchao Zhang, Yongzheng Li, Yingjuan Fu, Zhaojiang Wang *

State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China

* Corresponding author: wzj@qlu.edu.cn

Phenolation of formic acid lignin of pine wood was conducted under acid-catalyzed condition to increase active sites by phenol grafting. The phenolated lignin (PL) showed an increase of phenolic hydroxyl content from 0.44 mmol/g to 6.12 mmol/g. The molecular weight of lignin decreased significantly from 4112 g/mol to 1923 g/mol after phenolation. Lignin-phenol-formaldehyde adhesives (LPF) containing various percentages of phenolated lignin (LPF-30, 60, 80, 100) were successfully synthesized under alkaline condition, and showed superior performance in plywood application in terms of curing temperature and shear strength compared with commercial phenol-formaldehyde adhesive (PF). LPF adhesive showed a lower curing temperature of 124 °C than 128.2 °C of commercial PF adhesive. The shear strength of single-lap-joint plywood using adhesive increased along with PL content, and reached maximum value of 6.20 MPa, much higher than 2.98 MPa of commercial PF adhesive. This work reveals the positive effects of lignin phenolation on reactivity, and provides new way for lignin valorization.



Figures interpretations: (top left) ^{31}P NMR spectra of the formic acid lignin and the phenolated formic acid lignin (PL) for quantitative determination of hydroxyl groups. (top right) DSC curves of phenol-formaldehyde adhesive (PF) and Lignin-phenol-formaldehyde adhesives (LPF); (bottom left) The viscosity development in the process of LPF adhesive synthesis; (bottom right) stress strain curves of PF adhesive and LPF adhesives containing different amount of phenolated lignin from 30% to 100%. LPF adhesives were cured at 145°C for 6 min.

References

- [1] S. Liu, Y. Wu, G. Du, H. X. Yang, K. L. Ni, H. Su, X. Ran, X. J. Zhou, W. Gao, L. Yang, *Ind. Crop. Prod.* 2022, 188, 115714.
- [2] U. M. K. Anwar, M. Asniza, K. Tumirah, Y. Alia Syahirah, A. H. Juliana, *Oil Palm Biomass for Composite Panels.* 2022, 87-97.
- [3] P. N. Moghadam, M. Yarmohamadi, R. Hasanzadeh, S. Nuri, *Int. J. Adhes. Adhes.* 2016, 68, 273-282.
- [4] C. Kumar, W. Leggate, *Int. J. Adhes. Adhes.* 2022, 118, 103187.
- [5] Z. Góral, J. Mastalska-Popławska, P. Izak, R. Paweł, G. Joanna, M. Tomasz M, P. Krzysztof, *Eur. J. Wood Wood Prod.* 2020, 79, 177-189.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

青年论坛 A

Young Scholar Forum A



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

会议手册顺序	报告人	题目	邮箱号	单位
OL-YA-01	薛白亮	木质素基聚氨酯及聚酯vitrimers的制备及性能研究	xuebailiang@sust.edu.cn	陕西科技大学
OL-YA-02	郝翔	仿细胞器纳米木质素构建及其功能组装机应用	xianghao@bjfu.edu.cn	北京林业大学
OL-YA-03	姜伟坤	木质素基树脂微纳米材料的可控构筑及其应用研究	weikun0709@126.com	齐鲁工业大学生物基材料与绿色造纸国家重点实验室
OL-YA-04	叶海船	木质素基3D打印材料的设计及其在超级电容器中的应用	haichuan.ye@foxmail.com	北京林业大学
OL-YA-05	刘强	硫酸木质素水热改性产物通过提高植物养分的生物可利用性促进植物生长	liuqiang85@westlake.edu.cn	西湖大学工学院
OL-YA-06	高珊	木质素磺酸钠水相稳定Ru催化二甲甲烷及衍生物氢化反应	13563783139@163.com	青岛科技大学
OL-YA-07	杨伟胜	木质素及其衍生物基储能器件的组装与应用研究	wys123@njfu.edu.cn	南京林业大学
OL-YA-08	王兴	补丁结构木质素基纳米颗粒设计与个人清洁护理应用	wangxing@dlpu.edu.cn	大连工业大学
OL-YA-09	李爱朋	抗氧化剂在微生物木质素降解中的作用: 抗坏血酸强化木质素降解酶活性	liaipeng@xjtu.edu.cn	西安交通大学
OL-YA-10	吕力婷	改造产油红酵母耐受利用木质素基酚类化合物	lyult@dlut.edu.cn	大连理工大学
OL-YA-11	席跃宾	木质素基功能材料的制备及应用研究	qlgdxbyb@qlu.edu.cn	齐鲁工业大学 (山东省科学院)
FT-YA-01	孙家宝	DBD等离子体快速制备多功能超疏水/超亲水生物物质碳化膜	120794655@qq.com	大连海事大学
FT-YA-02	李明	木质素基天然橡胶补强材料的设计开发	m.li@njtech.edu.cn	南京工业大学
FT-YA-03	李俊潇	过渡金属离子催化制备木质素基硬碳及其储钠性能研究	ljx1398205268@163.com	中国林业科学研究院林产化学工业研究所
FT-YA-04	李国庆	木质素纳米瓶的设计与开发: 开发新型多功能纳米复合材料	1874736929@qq.com	齐鲁工业大学
FT-YA-05	徐晨晨	氧化木质素改性酚醛树脂用于制备高性能硬碳材料	1378417253@qq.com	中国林业科学研究院林产化工研究所
FT-YA-06	肖添远	胺化富羟基木质素增强反应型聚氨酯泡沫阻燃性能研究	xiaotianyuan0725@163.com	大连工业大学
FT-YA-07	何源	基于改性木质素多功能材料的构建与性能研究	hy941813@163.com	北京林业大学
FT-YA-08	杜博宇	制备功能化磁性氧化石墨烯/木质素复合纳米颗粒吸附废水中重金属离子并重复用于电磁波吸收器	duboyu0501@163.com	广西大学
FT-YA-09	管健宇	精确预测快速木聚糖3F和半乳聚糖解离以获取有价值的木质素单体——面向全木质纤维素生物炼制的创新预处理解聚因子	20034577r@connect.polyu.hk	香港理工大学
FT-YA-10	孔祥琛	分子筛催化工业木质素亚甲基键选择性水解制备酚类单体	zjahhn3n4@msn.com	东南大学
FT-YA-11	陈炳玮	以生物质平台化合物当归内酯为原料制备共聚酯单体	19844193073@163.com	中国矿业大学
FT-YA-12	姚明珠	Preparation of homogeneous lignin nanoparticles by efficient extraction of lignin and modification of its molecular structure using a functional deep eutectic solvent containing γ -valerolactone	yaomingzhu@st.gxu.edu.cn	广西大学



木质素基聚氨酯及聚酯 vitrimer 的制备及性能研究**

晏泉, 赵伟, 李新平, 薛白亮* (报告作者)

陕西科技大学, 陕西省西安市未央大学园区, 邮编 710021

* Email: xuebailiang@sust.edu.cn

热固性树脂由于其优异的性能被广泛应用于涂料、胶黏剂、复合材料等各个领域。然而, 热固性树脂原料来源于石化资源, 并且内部的永久交联网络使其无法再加工, 难以重复使用, 造成环境污染和资源浪费。Vitrimer 是在热固性网络中引入动态共价化学键, 引发交换反应的同时能够维持恒定的交联密度, 是传统热固性高分子发展的再升级。木质素作为制浆造纸和生物质炼制中主要副产物, 大多数通过碱回收系统产生热能进行利用, 难以实现木质素高值化利用。本报告将聚焦于木质素基非异氰酸酯聚氨酯 vitrimer 的合成及其在胶黏剂中的应用, 以及木质素基环氧 vitrimer 的合成及其在可降解塑料中的应用。一方面, 基于六元环碳酸酯和 vitrimer 化学, 构建了一系列高木质素含量、可自修复和可再加工的木质素基非异氰酸酯聚氨酯, 开辟了其在胶黏剂领域中的应用。另一方面, 基于分级木质素和 vitrimer 化学, 制备了不同木质素结构的全生物质基环氧 vitrimer, 建立了木质素的分子量、酚羟基含量、分子间连接键类型及基本结构单元与其机械性能、自修复性能、再加工性能和热性能之间的构效关系, 开辟了木质素基 vitrimer 在可降解塑料的应用。

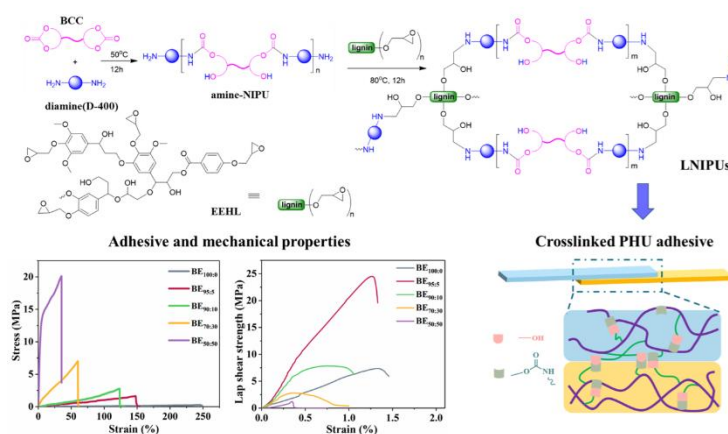


Fig. 1 Synthesis of lignin-based non-isocyanate polyurethane vitrimer and its application in adhesives

关键词: 木质素; 非异氰酸酯聚氨酯; 环氧树脂; vitrimer

参考文献

- [1] Xue, B.; Zhao, W.; Li, X. Industrial Crops and Products, 2021, 168: 113583.
- [2] Tang, R, Xue, B.; Zhao, W. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(2): 1117-1125.
- [3] Yan, Q, Xue, B.; Zhao, W. Polymer Chemistry, 2024, DOI: 10.1039/d4py00511b



仿细胞器纳米木质素构建及其功能组装材料应用

郝翔, 王海荣, 彭锋*

北京林业大学, 材料科学与技术学院, 北京, 100083

*Email: xianghao@bjfu.edu.cn

细胞是生物体基本的结构和功能单位, 细胞的生命历程就是人类生命历程。木质素是植物细胞壁的重要组成部分, 其独特的两亲性使其能够在水中自组装成中空纳米结构。在前期工作中^[1], 仿照免疫系统中穿孔素在细胞打孔过程, 我们利用不同结构烷烃小分子成功在纳米木质素组装体上诱导形成 10-200 nm 不同尺寸孔喉, 并实现一步对纳米木质素表面进行非共价修饰。一方面, 所制备得到的纳米木质素表面由于进行反应性官能团的修饰, 可进一步制备高效甲醛纳米催化剂、高弹性凝胶材料以及高强度纳米胶黏剂 (~18 MPa); 另一方面, 所制备得到的材料性能表现出典型的孔喉依赖性, 伴随着孔喉的变大, 性能也表现出指数级的变化, 实现了由微至著的多尺度材料性能调控。

在近期研究中, 我们进一步利用分子工程对纳米木质素表面进行精准调控, 通过比表面积改变和引入小分子抗氧化剂, 进一步调控纳米木质素抗氧化性, 制备了抗氧化性能可调控的香烟过滤嘴, 从而实现植物细胞壁组分向仿生功能细胞器转化, 同时完成木质素基功能组装材料性能的跨尺度协同调控。

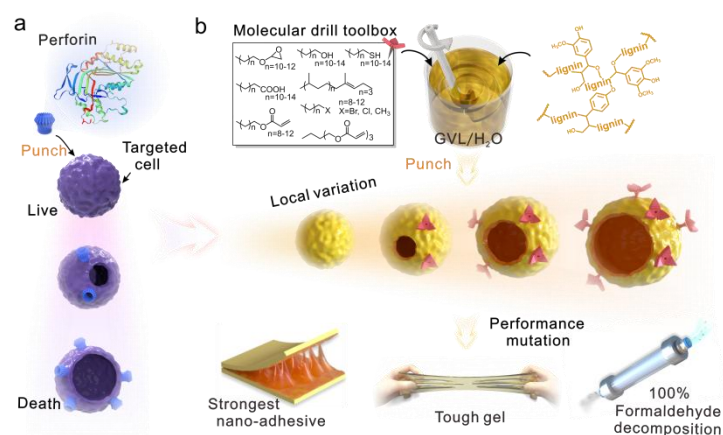


图 1 a) 免疫系统穿孔素工作原理; b) 仿穿孔素构建多孔仿细胞器木质素组装体

参考文献

- [1] H. Wang, X. Hao, F. Peng et al., Perforin-Mimicking Molecular Drillings Enable Macroporous Hollow Lignin Spheres for Performance-Configurable Materials, *Adv. Mater.*, **2024**, 2311073.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素基树脂微纳米材料的可控构筑及其应用研究

姜炜坤（报告作者）*，刘玉

齐鲁工业大学 生物基材料与绿色造纸国家重点实验室，济南，250000

*weikun0709@126.com

在林木生物质资源中，木质素储量丰富，是一种功能基团多、生物相容性好、无毒、含碳量高的可再生生物质资源。同时，在制浆造纸和生物质精炼行业中，木质素又是一种副产物，其应用受到很大限制。鉴于木质素独特的苯基结构特点，加上其独特的物化性质，木质素被认为是合成树脂材料的理想基材。基于此，项目申请人长期开展新型木质素基树脂微纳米材料设计相关的基础理论和应用研究工作。在本次报告中，我们将对我们最近提出的由木质素作为“牺牲模板”、乙醇作为“分子剪刀”构筑新型中空树脂基微纳米材料的设计相关成果进行介绍。如通过构建具有优异物理/化学性能的木质素基树脂微纳米反应器，来提升贵金属催化剂在复杂催化环境中的催化性能和应用潜力。通过构建小尺寸高负载量的新型银基复合抗菌材料来提升其在生物医学等领域的应用。相关工作的实施开展对于丰富木质素的应用手段、拓展其应用领域，提升现代精细化工领域氢化反应的催化效率、选择性，满足当前复杂、特殊催化环境下的催化需求以及拓展其在生物医学等领域的应用多样性等均具有重要意义。

参考文献

- [1] Yang Wang, **Weikun Jiang***, *et al.* Ternary systems engineered conductive hydrogel with extraordinary strength, environmental adaptability and excellent electrochemical performances for flexible power supply devices. *Energy Storage Materials* **2024**, 70, 103483.
- [2] Chen Wu, **Weikun Jiang***, *et al.* Green preparation of versatile silver-based nanocomposites using whole biomass-based Tannin-Furfural as raw materials. *Chemical Engineering Journal* **2024**, 489, 151407.
- [3] Shunli Li, **Weikun Jiang***, *et al.* Integrated preparation of functional lignin nanoparticles and levulinic acid directly from the pre-hydrolysis liquor of poplar wood. *International Journal of Biological Macromolecules* **2024**, 265, 130906.
- [4] Yu Yang, **Weikun Jiang***, *et al.* Preparation of strong and tough conductive hydrogel based on Grafting, Fe³⁺-Catechol complexations and salting out for triboelectric nanogenerators. *Journal of Colloid and Interface Science* **2024**, 661, 450 – 459.
- [5] Wenliang Wang, **Weikun Jiang***, *et al.* Microwave Depolymerization of Lignin via Dynamic Vapor Flow Reaction System: HCOOH as Pretreatment Solvent or Reforming Solvent Vapor. *ChemSusChem* **2024**, e202400151.



木质素基 3D 打印材料的设计及其在超级电容器中的应用**

叶海船, 游婷婷*, 许凤*

北京林业大学, 北京, 100091

*youtingting0928@bjfu.edu.cn; xfx315@bjfu.edu.cn

超级电容器因其快速充放电速度等优势在现代储能系统中备受关注。随着环境问题和可持续发展的推动, 环保材料在储能设备中变得越来越重要。木质素因其丰富、低成本和独特结构, 成为一种有前景的超级电容器材料, 但由于其结构复杂多样, 在材料性能控制和结构设计方面仍面临挑战。3D 打印技术凭借其灵活的材料组合、精准的结构控制能力以及复杂结构制造的优势, 在超级电容器的构造以及各组件调控设计中展现出巨大的潜力 (图 1)。

首先, 基于木质素制备出一种多功能熔融沉积 (FDM) 3D 打印线材, 并用于 3D 打印薄膜。结果表明这种木质素基 3D 打印薄膜不仅在机械性能、紫外线阻隔能力和抗氧化性能方面表现优异, 还具有在超级电容器包装领域的潜在应用^[1,2]。其次, 基于木质素开发了一种具有优异流变性能的油墨, 并利用油墨直写 (DIW) 3D 打印技术成功制备了具有垂直排列结构的 3D 厚电极。结果表明, 3D 厚电极实现了极高的面积比电容 8.6 F/cm^2 , 比同样厚度的块状电极的 0.9 F/cm^2 高出约 10 倍, 可作为优异的超级电容器电极材料。除此之外, 还可以利用光固化 (SLA) 3D 打印技术来构造木质素基固态聚合物电解质, 以实现全固态超级电容器的构建。

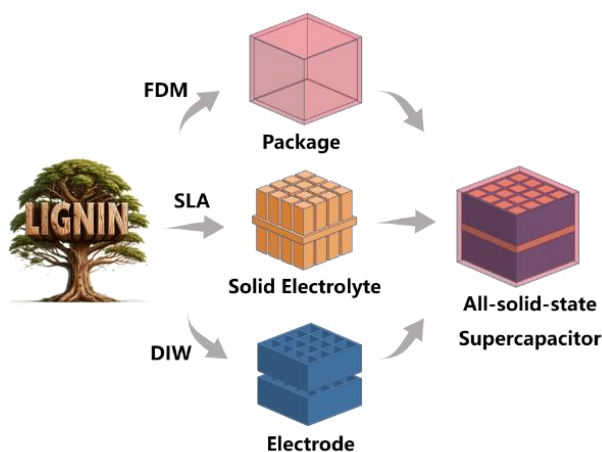


图 1 木质素基 3D 打印超级电容器的构建示意图

参考文献

- [1] Ye, H, You T*, Xu F*, et al. *Ind. Crop. Prod.*, **2023**, 205, 117454.
- [2] Ye, H, You T*, Xu F*, et al. *Polymers*, **2023**, 15, 2806.



硫酸木质素水热改性产物通过提高植物养分的生物可利用性

促进植物生长

刘 强^{1,2}, 王 蕾^{1*}

¹ 西湖大学工学院, 杭州, 中国, 310030

² 牧原实验室, 郑州, 中国, 450000

* wang_lei@westlake.edu.cn

木质纤维生物质精炼工业是实现全球碳净零排放目标的重要组成部分。然而, 当前精炼工业排放的大量含木质素废弃物的低价值利用严重限制了生物质精炼工业的可持续性。另一方面, 粮食作物中的中微量营养素缺乏导致严重的隐性饥饿, 影响到世界约三分之一的人口。肥料添加剂可有效提高中微量营养素的生物利用度, 促进粮食作物中微量营养素积累且可缓解土壤中微量营养元素及有机质缺乏等土质劣化导致的边际产量下降问题。然而, 这些肥料添加剂价格昂贵, 且由于它们不可生物降解, 持续富集重金属可能会造成严重的环境破坏。

作为一种丰富的可再生有机碳资源, 精炼后的工业木质素的高度缩合结构是限制其高值开发的核心瓶颈。本研究发现将硫酸木质素进行水热碱切, 不仅可以高效解聚缩合木质素, 而且还导致水热产物甲氧基的减少和酚羟基的增加。这种改变的结构使其成为一种环保的金属离子螯合剂, 通过螯合金属离子来提高水稻和拟南芥生长培养基和质外体空间中的微量金属的生物利用度, 从而促进植物生长。木质素改性材料的农业运用, 不仅将极大缓解生物质精炼产生的大量木质素基废弃物难题, 还可以有效提高土壤有机质含量及缓解土壤中以铁为代表的中微量元素和有机质缺乏导致的植物生长抑制, 助力我国农业绿色高效的持续发展。



参考文献

- [1] Matsushita, Y., et al. Solubilization and functionalization of sulfuric acid lignin generated during bioethanol production from woody biomass. *Bioresour Technol.*, **2009**, *100*, 1024-1026.
- [2] Liu, Q., Kawai, T., Inukai, Y. et al. A lignin-derived material improves plant nutrient bioavailability and growth through its metal chelating capacity. *Nat Commun.*, **2023**, *14*, 4866.



木质素磺酸钠水相稳定 Ru 催化二苯甲烷及衍生物氢化反应**

高珊 (报告作者), 袁冰*

青岛科技大学, 青岛, 266042

*yuanbing@qust.edu.cn

二苯甲烷 (DPM) 及邻羟基二苯甲烷 (HDPM) 可由木质素裂解产物烷基化反应生成, 其完全加氢的饱和环烃产物二环己基甲烷 (DCHM) 与全氢茚 (PHF) 是重要的液态有机氢载体, 也是具有潜力的生物质燃料添加剂^[1-3]。本研究利用木质素磺酸钠 (SLS) 的天然大分子骨架及官能团特征, 以醋酸钌为前体制备出了稳定于水相的 Ru 纳米粒子体系 Ru@SLS_{aq} , 实现了 DPM 及 HDPM 的高效催化氢化。在 80 °C, 1.5 MPa 氢压反应 4 h 的温和条件下, DCHM 和 PHF 的收率分别高达 99.1% 和 98.8%。且水相催化体系与产物具有自分离特征, 回收和循环使用性能良好。UV-Vis、FT-IR、Raman、XRD、XPS、HR-TEM 等分析结果表明, SLS 改变了醋酸钌 Ru_3O 核心的配位状态, 对醋酸根配体进行了取代, 结构中的羟基将大部分 Ru 还原为 Ru^0 , 从而制备出水相稳定分散的 Ru 纳米粒子催化剂, 在 DPM 及 HDPM 的清洁温和催化氢化反应中表现出优异的活性、选择性和稳定性。

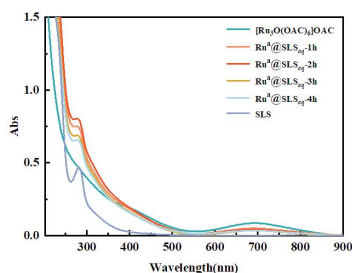


图 1. Ru@SLS_{aq} 的 UV-Vis 图

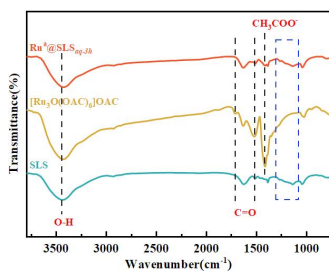


图 2. Ru@SLS_{aq} 的 FT-IR 图

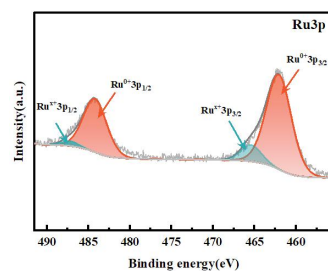


图 3. Ru@SLS_{aq} 的 $\text{Ru}3p$ XPS 谱图

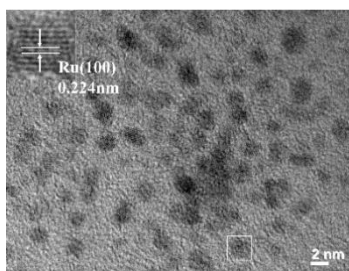


图 4. Ru@SLS_{aq} 的 HRTEM 图

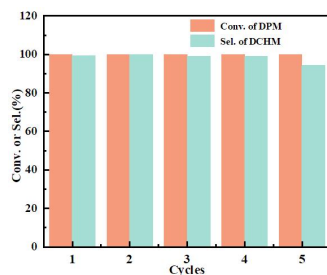


图 5. Ru@SLS_{aq} 催化 DPM 循环性能

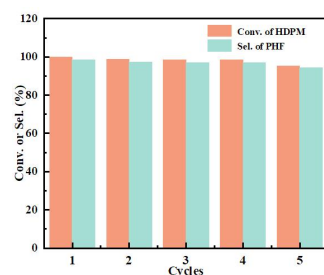


图 6. Ru@SLS_{aq} 催化 HDPM 循环性能

参考文献

- [1] Nie G, Zhang X, Han P et al. Lignin-derived multi-cyclic high density biofuel by alkylation and hydrogenated intramolecular cyclization. Chemical Engineering Science, 2017, 158: 64–69.
- [2] Zhang Z, Wei J, Yuan B et al. Hydrodeoxygenation of vanillin over Pd nanoparticles reduced and stabilized by sodium lignosulfonate in aqueous phase. Industrial Crops and Products, 2023, 192: 116055.
- [3] Jander J H, Schmidt P S, Giraudet C et al. Hydrogen solubility, interfacial tension, and density of the liquid organic hydrogen carrier system diphenylmethane/dicyclohexylmethane. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(37): 19446–19466.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素及其衍生物基储能器件的组装与应用研究**

杨伟胜*

南京林业大学 材料科学与工程学院, 南京, 210037

* wys123@njfu.edu.cn

摘要:

工业木质素作为纤维纸浆生产过程中的副产物, 具有大量的酚羟基官能团, 是一种典型的类醌有机大分子, 其基本单元愈创木基和紫丁香基上的酚羟基和邻位甲氧基, 经电化学氧化可转化为邻苯二醌, 进而通过醌/醌氢的相互转化实现电子的储存和释放。针对缩合型酚羟基和对储能无贡献的脂肪族支链结构的存在所造成的木质素内部活性醌结构含量低的关键瓶颈问题, 首次将木质素结构与其醌结构含量进行一定关联, 并率先提出对工业木质素内部醚键 (β -O-4、 α -O-4、4-O-5) 进行定向破除, 释放缩合的酚羟基和破除无效的脂肪族支链, 基于化学结构以及空间构型设计与优化思路, 合成了木质素衍生富醌聚合物, 揭示了木质素衍生富醌聚合物化学结构和其空间构型对储能性能的影响机制, 建立结构和其储能性能间的构-效关系, 为木质素基醌基电极材料的制备提供理论基础。此外, 工业木质素含大量苯环结构, 具有高含碳量和热稳定特性, 是一种价格低廉、低碳足迹的生物质碳化前驱体, 可用于多尺度碳电极材料制备。针对高负载碳电极离子传输受限关键瓶颈问题, 提出基于界面工程策略, 以杏鲍菇气凝胶为模版, 磺化木质素为主要碳源, 构建了具有多级孔隙结构和丰富杂原子修饰的自支撑高负载碳电极, 探究了多级孔隙结构和杂原子修饰种类对离子传输和电子的储存的影响机制 (图 1)。通过多级孔隙结构构建和杂原子掺杂, 增加了电解液浸润性, 促进了电子/离子快速传输, 相较于已报道自支撑电极, 实现了极高的质量负载 (58 mg/cm^2) 和能量密度 (1.24 mWh/cm^2)。

关键词: 木质素; 储能; 构效关系; 高质量负载

参考文献

- [1] Weisheng Yang, Danning Wang, Shu Feng, Shuijian He, Huining Xiao, Hongqi Dai and Jingquan Han*. Heteroatom-doped hierarchically porous thick bulk carbon derived from a *Pleurotus eryngii*/lignin composite: a free-standing and high mass loading electrode for high-energy-density storage[J]. Green Chemistry, 2024.
- [2] Weisheng Yang, Yifei Qu, Bingjie Zhou, Chang Li, Liang Jiao, Hongqi Dai*. Value-added utilization of lignin-derived aromatic oligomers as renewable charge-storage materials[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 171: 113848.
- [3] Weisheng Yang, Xiu Wang, Liang Jiao, Huiyang Bian, Yongzheng Qiao, Hongqi Dai*. Synthetic polymers based on lignin-derived aromatic monomers for high-performance energy-storage materials[J]. Journal of materials chemistry A, 2020, 8: 24065-24074.



补丁结构木质素基纳米颗粒设计与个人清洁护理应用

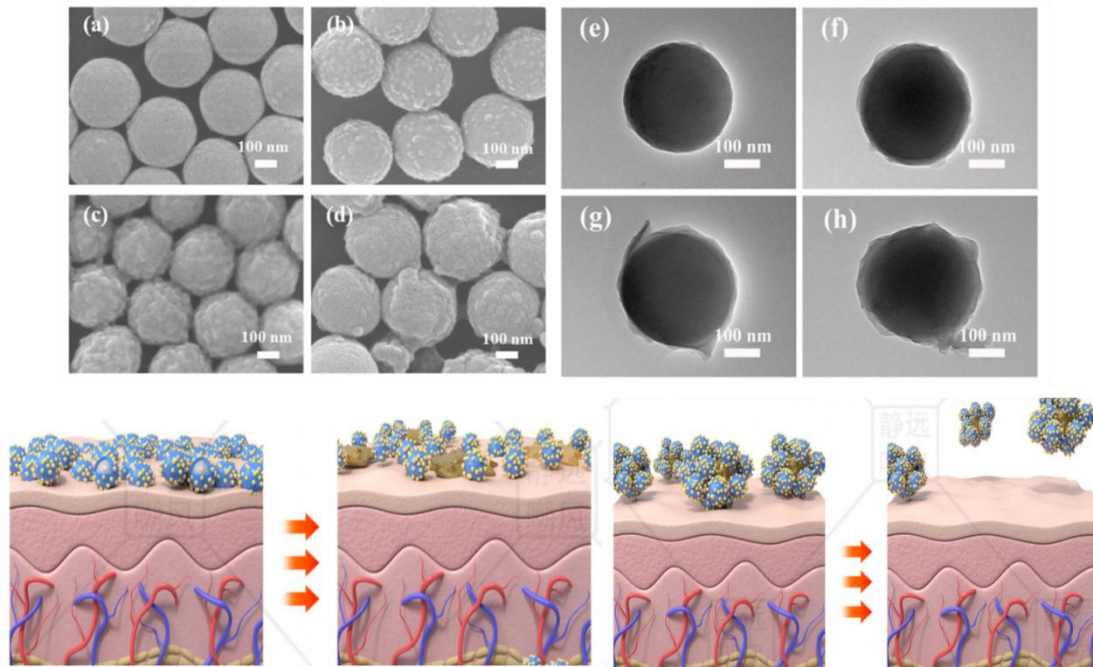
王兴^{1*} (报告作者)

¹大连工业大学, 大连, 116034

*wangxing@dlpu.edu.cn

木质素作为一种新兴的绿色材料, 生物相容性、抗氧化性、抗菌性等都显示出巨大的发展潜力。而木质素纳米粒子的制备增加了木质素应用上的稳定性, 提高了这种生物质的潜在价值。此外, 木质素与无机复合颗粒兼具了无机颗粒的稳定性、刚性、特殊的光电性质, 是对木质素资源高值化利用的重要途径之一。但是如何将木质素纳米粒子和无机物复合物的有机结合仍存在许多问题。在未来的研究中, 木质素在纳米尺度上的增值及其在纳米尺度上的潜力有望成为一个重要的研究领域。

本文采用通过单溶剂组装介导的内交联方法实现了交联木质素纳米颗粒与不同纳米尺度二氧化硅微球表面的复合, 获得具有独特“补丁状”结构的二氧化硅@木质素杂化颗粒。该颗粒在硬度上低于传统的摩擦剂如二氧化硅, 可以为敏感的牙本质提供较温和清洁, 并且通过软态联锁群体清洁行为, 突破了传统摩擦剂的高固含量团聚摩擦模式, 有效降低牙齿磨损, 增强口腔清洁产品中抗菌剂和赋形增稠剂的效果。





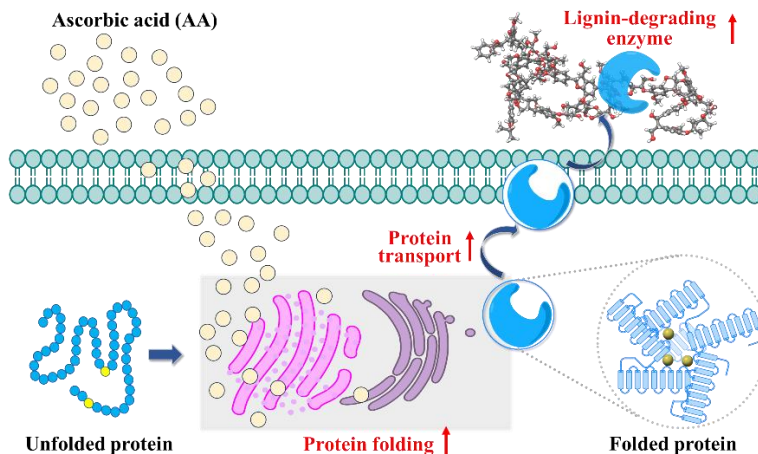
抗氧化剂在微生物木质素降解中的作用：抗坏血酸强化木质素降解酶活性**

李爱朋，费强*

西安交通大学化学工程与技术学院，西安，710049

*feiqiang@xjtu.edu.cn

微生物驱动的木质素解聚因具有显著的绿色特征而成为木质素降解的优选途径。然而，该途径常受到木质素降解酶活性不足的困扰。抗氧化剂对于维持细胞的氧化还原稳态至关重要，是调控木质素降解酶合成和活性构象形成的潜在切入点。因此，本研究以广泛使用的天然抗氧化剂—抗坏血酸为模式抗氧化剂，探究抗氧化剂对变色栓菌(*Trametes versicolor*)木质素降解酶活性的影响。结果表明，抗坏血酸的加入使得漆酶活性增加了 4.9 倍，锰过氧化物酶活性增加了 3.9 倍，分别达到 10736 U/L 和 8659 U/L。木质素的降解率也从 17.5% 提高到了 35.2%。此外，含抗坏血酸组的木质素分子量更低且降解产物中分子量低的化合物含量更高，表明抗坏血酸的添加使木质素被降解的更彻底。蛋白质组学分析表明，木质素降解酶活性的提高主要归因于抗坏血酸对蛋白折叠和运输的增强，而不是酶表达量的变化。本研究为提高微生物木质素降解酶活性提供了一种简便、可行的策略，为强化微生物对木质素的降解新策略开发提供了有价值的参考信息。



参考文献

- [1] S. Rath, D. Pradhan, H. Du, S. Mohapatra, H. Thatoi, *Adv. Compos. Hybrid Ma.*, **2024**, 7, 27.
- [2] D. Pozzer, R. W. Invernizzi, B. Blaauw, O. Cantoni, E. Zito, *Antioxid Redox Sign.*, **2021**, 34, 845-855.
- [3] A. Szarka, T. Lorincz, *Protoplasma*, **2014**, 251, 489-497.



改造产油红酵母耐受利用木质素基酚类化合物

吕力婷（报告作者），张珺璐，梁世玉，赵宗保*

大连理工大学，大连，116024

*zhaozb@dlut.edu.cn

木质纤维素是自然界中储量丰富的廉价生物质，存在巨大的开发利用空间。利用产油酵母转化生物质资源合成油脂及脂质代谢产品，对生物质能源和先进生物制造具有重要战略意义，受到广泛关注¹。木质纤维素水解过程中伴生大量的木质素基酚类化合物（lignin-derived aromatic compounds, LDACs），抑制微生物生长或产物合成，从而影响生物质水解液的可发酵性²。高效生物炼制技术要求生物质充分水解以获得高浓度糖，意味着微生物细胞将暴露在较高浓度酚类化合物存在的环境中。因此，克服木质素基酚类化合物对微生物的毒性，是生物炼制的共性“瓶颈问题”之一。

本文以典型产油酵母——圆红酵母（*R. toruloides*）为研究对象，分别通过基因工程改造及诱变技术，拟提升该酵母对广谱 LDACs 的耐受性能及转化利用能力，取得以下结果：

1) 将外源基因锰过氧化物酶基因（*MNP*）和多功能过氧化物酶基因（*VP*）整合至 *R. toruloides* 基因组，通过高通量筛选获得锰过氧化物酶及多功能过氧化物酶有效表达的工程菌株，发现其对香草醛和 5-羟甲基糠醛的耐受性能显著提高；

2) 模拟玉米秸秆水解液组分，配制浓缩水解液对工程菌株进行培养，发现工程菌株 VP18 的发酵性能较野生菌有显著提高，生物量和油脂含量分别增加 30%、25%；

3) 利用重离子加速器对 *R. toruloides* 进行诱变，结果表明诱变混合菌能够耐受的玉米秸秆水解液极限固载量较出发菌株有所增加，且具有更高的最大比生长速率和更短的延滞期；

4) 对诱变混合菌进行自适应进化，逐步提高培养基中玉米秸秆水解液的固载量，连续传代 9 次后分离单菌落，发现 L11、L12 两株单基因型诱变菌能够在 17% 的水解液中生长并积累油脂，该条件下野生菌株已无法生长。

参考文献

- [1] Osorio-González, C. S., Hegde, K., Brar, S. K., et al. Challenges in lipid production from lignocellulosic biomass using *Rhodosporidium* sp.; A look at the role of lignocellulosic inhibitors. *Biofuels Bioprod. Biorefining* **2019**, 13 (3), 740–759.
- [2] Erickson, E., Bleem, A., Kuatsjah, E., et al. Critical enzyme reactions in aromatic catabolism for microbial lignin conversion. *Nat. Catal.* **2022**, 5 (2), 86–98.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素基功能材料的制备及应用研究

席跃宾¹ (报告作者), 孔凡功*

齐鲁工业大学 (山东省科学院), 济南, 250353

*qlgdxyb@qlu.edu.cn

木质素是一种天然富含芳香结构的高分子聚合物, 储量仅次于纤维素。工业木质素主要来源于制浆造纸黑液和生物炼制残渣, 具有丰富的含氧官能团、高芳香性和高碳含量等特点, 是合成功能材料的理想原材料。通过精准改性工业木质素, 调控工业木质素的亲疏水性、带电量及微结构, 创新性的开发出气相剥离技术, 制备得到可控微结构的木质素基功能碳材料, 借助热分析技术探究了活化剂的活化机理, 研究木质素基功能碳材料作为电极材料、催化剂载体及微生物载体的性能, 该工作有利于推动生物质资源的高值化利用以及缓解能源危机。

参考文献

- [1] Yuebin Xi, Si Huang, Dongjie Yang*, Xueqing Qiu*, Huajian Su, Conghua Yi, Qiong Li, Hierarchical porous carbon derived from gas-exfoliation activation of lignin for high-energy lithium-ion batteries, *Green Chemistry*, 2020, 22: 4321-4330.
- [2] Xue Liu, Qi Liu, Shoujuan Wang, Zhong ming Liu, Gaixiu Yang, Huan Wang, Wenlong Xiong, Peng Li, Feng Xu, Yuebin Xi*, Fangong Kong*, Effect of functional group and structure on hydrophobic properties of environment-friendly lignin-based composite coatings, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 215, 132-140.
- [3] Zhong, Yunlei, Zhang, Xia, Zhang, Yong, Jia, Peng, Xi, Yuebin, Kang, Lixing, Yu, Zhenjiang*, Understanding and unveiling the electro-chemo-mechanical behavior in solid-state batteries, 2024, 4(2), 190.
- [4] Xi, Yuebin, Guo, Weiqi, Wang, Xianjiao, Lin, Xuliang*, Lyu, Gaojin*, Photothermal Properties and Solar Water Evaporation Performance of Lignin-Based Polyurethane Foam Composites, 2024, 40(13): 7205-7214.



DBD 等离子体快速制备多功能超疏水/超亲水生物质碳化膜

孙家宝, 孙冰, 范新飞, 信延彬*

大连海事大学, 大连, 116026

*xinyb33@dlmu.edu.cn

淡水资源和电力的供应与人类生产和日常生活息息相关。太阳能作为一种绿色能源, 可以驱动太阳能蒸发器进行海水淡化, 产生淡水^[1]。特别是与热差发电(TEG)模块结合时, 通过 TEG 模块不同表面形成的温度梯度产生开路电压, 利用蒸发器光热作用同时实现海水淡化和绿色发电^[2]。然而, 在长时间脱盐过程中, 蒸发界面处形成的盐结晶降低了蒸发性能并损害了热电输出的稳定性, 因此迫切需要有效的解决方案来解决这一问题^[3]。表面润湿性不对称的蒸发器具有一定的抗盐结晶作用, 这种蒸发器被命名为 Janus 蒸发器^[4]。尽管在 Janus 蒸发器的研发已经取得了显著的进展, 但是在长时间的脱盐过程中, 蒸发界面的稳定运行仍是一个值得研究的问题。

木质素及纤维素等物质是木材的主要组成部分。本研究以杨木为基材, 聚四氟乙烯溶液为疏水试剂, 硅酸钠溶液为亲水试剂。通过简单的刷涂, 利用介质阻挡放电等离子体技术对木材中的木质素、纤维素等成分处理 12 分钟, 可以快速获得超亲水/超疏水的 Janus 等离子体生物质炭化膜(JPBCF)。JPBCF 在 3.5 wt% NaCl 溶液中的蒸发率高达 $1.82 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。值得注意的是, 在 100 小时的脱盐过程中, 超疏水的蒸发界面保持无盐结晶生成。结合商用 TEG 模块, 该系统实现了 $1.65 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 稳定的高功率密度的电能输出。此外, JPBCF 在处理受染料污染水体和藻类水华水体方面表现出卓越的净化能力。这项工作为木质素、纤维素等可再生资源的综合利用及改性方法提供了一种可拓展的实用策略。

参考文献

- [1] Y.M. Dong, Y. Tan, K.L. Wang et al., Reviewing wood-based solar-driven interfacial evaporators for desalination, *Water Res.*, **2022**, 223, 119011.
- [2] C. Ge, D. Xu, Y. Qian et al., Carbon materials for hybrid evaporation-induced electricity generation systems, *Green Chem.*, **2023**, 25, 7470-7484.
- [3] Y.Q. Sun, X.Y. Tan, B. Xiang et al., Solar-driven interfacial evaporation for sustainable desalination: Evaluation of current salt-resistant strategies, *Chem. Eng. J.*, **2023**, 474, 145945.
- [4] R.F. Zhu, D. Wang, J.C. Zhang et al., Biomass eggplant-derived photothermal aerogels with Janus wettability for cost-effective seawater desalination, *Desalination*, **2022**, 527, 115585.



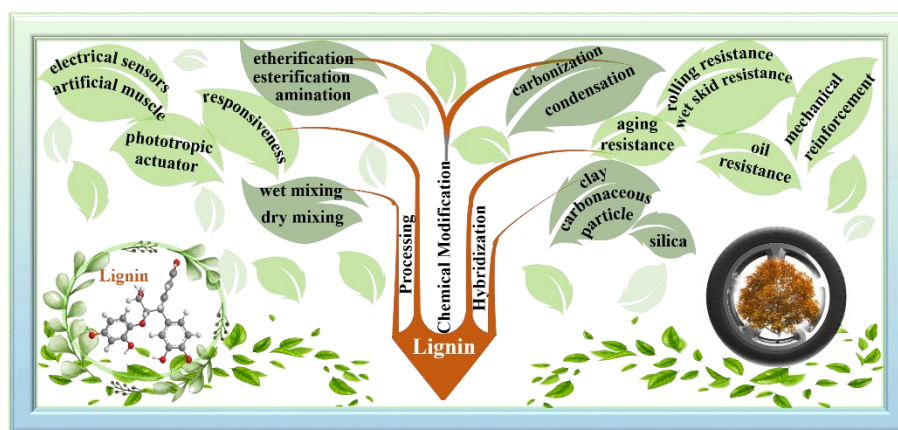
木质素基天然橡胶补强材料的设计开发

李明, 朱晨杰*, 应汉杰*

南京工业大学, 南京, 211816

m.li@njtech.edu.cn, zhucj@njtech.edu.cn

橡胶复合材料中的补强助剂以炭黑、酚醛树脂等石化基原材料为主, 开发面向橡胶应用的可再生补强材料, 有助于推动橡胶行业低碳发展。木质素来源广泛、产能巨大, 既有致密的内核刚性网络结构, 又有丰富的表面功能基团和活性位点, 是新一代橡胶补强材料的理想来源。南京工业大学生化中心团队聚焦木质素化学改性, 通过分子结构设计与界面作用优化, 解决木质素与橡胶基体相容性低、分散性差、反应性弱、硫化效率低、轮胎橡胶强度与滚动阻力难以兼顾等难题, 开发与传统补强助剂相媲美的天然橡胶补强体系, 通过探讨木质素化学结构与材料力学行为的构效关系, 为设计高性能木质素复合材料提供技术借鉴。



参考文献

- [1] Z. Wu, X. Lin, J. Teng, M. Li; J. Song, C. Huang, R. Wang, H. Ying, L. Zhang, C. Zhu. *Biomacromolecules*, **2023**, 24, 4553-4567.
- [2] M. Li, L. Zhu, H. Xiao, T. Shen, Z. Tan, W. Zhuang, Y. Xi, X. Ji, C. Zhu, H. Ying. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2022**, 10, 8031-8042.
- [3] J. Qiu, S. Yuan, H. Xiao, J. Liu, T. Shen, Z. Tan, W. Zhuang, H. Ying, M. Li, C. Zhu. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2023**, 233, 123547.
- [4] J. Liu, Y. Zhu, Z. Gong, Z. Chang, Y. Meng, W. Qu, C. Zhao, M. Li, C. Zhu. Preparation and Characterization of Lignin Copolymerized Phenolic Resins with Superior Stiffening Effect for Natural Rubber Composites. *Polymer*, **2024**, 308, 127366.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

过渡金属离子催化制备木质素基硬碳及其储钠性能研究**

李俊潇, 张高月, 王傲, 徐晨晨, 周立敏, 孙康*

中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏 南京, 210042

*sunkang0226@163.com

钠离子电池作为锂离子电池的补充甚至替代品受到了广泛关注, 负极材料限制了其进一步发展, 生物质基硬碳材料被认为是具有前景的钠电负极材料, 木质素具有丰富的碳源和功能化学基团, 可作为制备硬碳材料的理想原料, 同时木质素作为造纸黑液的主要成分, 实现其高值化利用是很有必要的。木质素直接制备的硬碳具有大片层类石墨结构, 排列具有各向同性且层间距较小, 不利于钠离子的存储, 因此对木质素基硬碳进行结构调控至关重要。本研究以木质素为原料, 使用过渡金属离子催化炭化构建大层间距、高无序度、多闭孔的硬碳材料, 通过低温催化炭化-高温精炼的两步法制备木质素基硬碳。TEM 结果显示催化剂的加入能够有效阻断长程有序类石墨微晶的形成, 同时增加纳米级碳微晶数量; 通过热重-红外-质谱联用解析催化机理, 过渡金属离子的加入能够改变氧的迁移方式从而改变炭化路径。同时研究了不同过渡金属离子的催化效果, 锰离子催化制备的硬碳具有最优的结构, 应用于钠离子电池显示出优异的电化学性能, 在 50 mA/g 的电流密度下可逆比容量为 349.6 mAh/g, 首次库伦效率为 75.1%, 同时展现出良好的倍率性能和循环稳定性。



木质素纳米瓶的设计与开发：开发新型多功能纳米复合材料

李国庆¹, 王超^{1*}

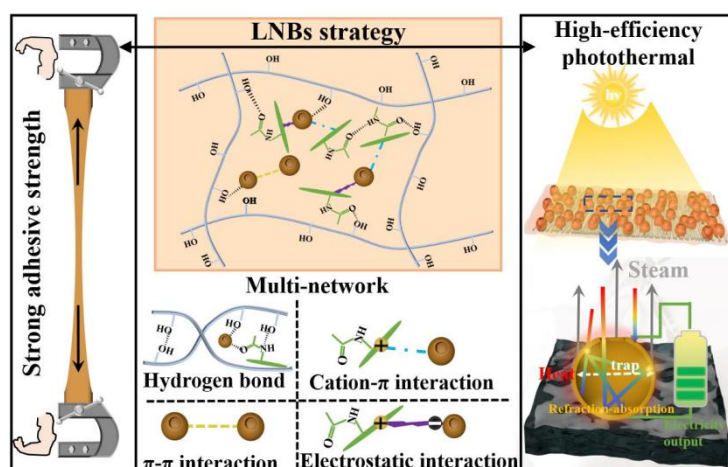
1: 齐鲁工业大学(山东省科学院), 生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 山东省, 济南市 250353

* chaowang@qlu.edu.cn

在过去的十年中, 关于循环经济的持续辩论重新激发了人们对用木质纤维素生物质替代化石资源的兴趣。木质素是仅次于纤维素的第二大最丰富的天然材料, 具有巨大的潜力。然而, 目前木质素主要用作纸浆厂发热的燃料源。这极大的浪费了宝贵的生物质资源。因此, 木质素具有尚未开发的增值潜力, 提高其高利用率是开发循环经济的关键领域。而与此同时, 木质素基纳米材料的出现重新引发了对木质素高值化利用的广泛研究。

众所周知, 具有不同形貌的材料会影响功能材料的性能和应用效果。因此, 本研究提出一种新的绿色、简单、有机的方法制备不同形貌的木质素纳米颗粒。并通过将不同形貌的木质素纳米颗粒与聚乙烯醇-甲壳素混合来研究复合材料多种性能。作为本研究制备的独特形貌的木质素纳米瓶, 其结构特点是空心体与表面的单个开口相连。而由于木质素纳米瓶相较于传统的木质素纳米球独特的“瓶”结构。因此导致了木质素纳米瓶相较于木质素纳米球在机械性能、水蒸气透过性能、抗氧化、抗菌、紫外线屏蔽性等方面表现出优异的性能、并且具有优异的光热能力(木质素纳米瓶复合薄膜能在 2 min 内升到 62.1 °C)。这些发现为开发具有生物降解性的高性能木质素纳米复合材料提供了指导。除此之外, 本研究实现了木质素在高效太阳能界面蒸发(在太阳光强度下光热蒸发速率 1.89 kg m⁻² h⁻¹)和光热发电(0.83 V 的输出电压)领域的高价值实际应用。

因此我们的研究既具有理论意义, 又具有实际实用价值。



摘要图



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

氧化木质素改性酚醛树脂制备高性能钠电硬碳材料^{**}

1 徐晨晨（报告作者），2 孙康，3 蒋剑春*

中国林业科学院林产化工研究所，南京，210000

*通讯作者电子邮件地址：

随着锂离子电池（LIB）的工业使用的发展，一些挑战出现[1]。钠离子电池（SIB）因其大量和部分可替代锂离子电池（LIB）而在能源行业中越来越受欢迎[2]。目前国内和国际市场需求凸显了研究 SIB 负电极材料的必要性。近年来，硬碳在国内和国际电池制造商中都很受欢迎。因此，它在国内商品、移动电源和电池存储市场上备受期待[3]。具有可逆钠储存能力和低电荷放电性能的硬碳可以为 SIB 赋予高能量密度[5]。

酚醛树脂因其高碳含量和卓越的电化学特性，被认为是钠离子电池（SIB）非常有前途的硬碳来源。酚醛树脂基硬碳一直面临初始库仑效率低、循环性能受限和严重毒性等挑战。为了解决这些问题，我们通过在酚醛树脂中添加木质素来生产硬碳前体材料。木质素由苯丙烷单体组成，可以通过化学键与酚醛树脂共聚，形成高氧含量的碳骨架结构，从而改变硬碳的碳微晶结构，并增强其钠储存能力。然而，木质素具有复杂的分子结构，可以用醛树脂冷凝，反应性很小。因此，木质素酚醛树脂的化学结构在环境温度和压力下用氧化木质素修饰，以增强酚醛树脂基硬碳的钠储存能力。通过木质素氧化修饰的酚醛树脂基硬碳，表现出增加的层间间距、减少比表面积和增强的微孔数量。这些变化对于改善硬碳材料的钠电性能至关重要。酚醛树脂基硬碳实现了 $356 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的更高容量，初始库仑效率（ICE）为82%。在4000个周期后，它保留了80%的容量，超过了未更改的样本。因此，成功制造了具有最高整体性能的氧化木质素酚醛树脂硬碳阳极材料。

参考文献

- [1] Saurel D, Orayech B, Xiao B, et al. From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(17), 1703268.
- [2] Zhao L-F, Hu Z, Lai W-H, et al. Hard carbon anodes: Fundamental understanding and commercial perspectives for Na-ion batteries beyond li-ion and k-ion counterparts [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(1), 2002704.
- [3] Dou X, Hasa I, Saurel D, et al. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry [J]. Materials Today, 2019, 23: 87- 104.
- [4] Deng J, Luo W-B, Chou S-L, et al. Sodium-ion batteries: From academic research to practical commercialization [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(4), 1701428.
- [5] Zhang M, Li Y, Wu F, et al. Boost sodium-ion batteries to commercialization: Strategies to enhance initial Coulombic efficiency of hard carbon anode [J]. Nano Energy, 2021, 82, 105738.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

胺化富羟基木质素增强反应型聚氨酯泡沫阻燃性能研究**

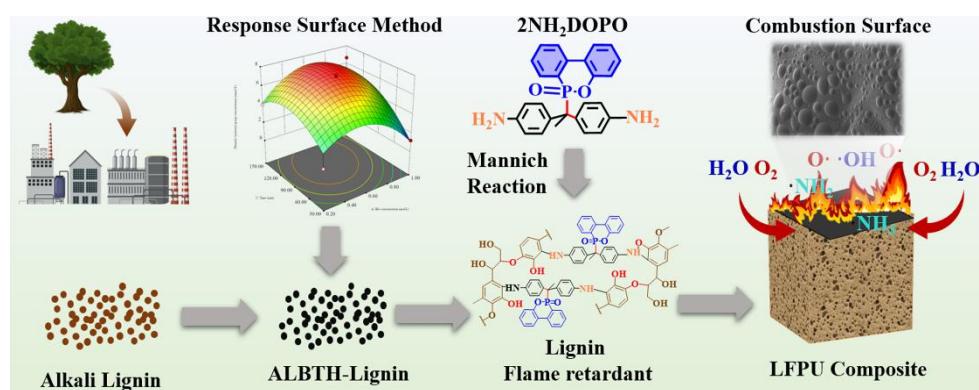
肖添远^{1,2} (报告作者), 石海强^{1,*}

1. 大连工业大学, 辽宁大连, 116000

2. 齐齐哈尔大学, 黑龙江齐齐哈尔, 161006

*辽宁省大连市甘井子区轻工苑1号大连工业大学

摘要: 木质素作为世界上唯一具有芳香族可再生天然高分子化合物, 其特殊的化学结构使其具有高成炭性, 可作为高分子材料的主要原料发挥高增值作用。本研究采用 Box-Behnken 响应面实验设计方法, 在最佳工艺条件下 (110 °C, 90 min, 0.6 mol/L 酸浓度), 制备具有 7.32 mmol/L 酚羟基含量的木质素。再利用曼尼希反应与有机磷杂菲类双苯胺发生反应, 形成含磷阻燃木质素低聚物 LF。随后, LF 与聚乙二醇 (PEG400)、异氰酸酯缩合聚合制备反应型阻燃聚氨酯泡沫。通过傅里叶红外变换光谱、核磁共振氢谱、X 射线光电子能谱仪和扫描电子显微镜对木质素阻燃剂的化学结构和形貌进行表征。并采用差示扫描量热仪和热失重分析仪探究木质素酚羟基浓度对其胺化阻燃改性影响。以及通过氧指数仪、垂直水平燃烧测试和微型量热仪观察了胺化木质素增强聚氨酯泡沫的阻燃性能。结果显示, 具有高酚羟基的木质素聚氨酯氧指数可达到 28%, 并达到 UL_94 v-0 阻燃等级的自熄灭效应, 热释放量从 785 W/g 降低到 285 W/g。通过对阻燃聚氨酯残炭的化学结构和形貌分析, 表明胺化富羟基木质素能在木质素高成炭性的基础上, 实现多元素协同凝聚相阻燃效应。



参考文献

- [1] A. Zhang, J. Zhang, L. Liu, J. Dai, X. Lu, S. Huo, M. Hong, X. Liu, M. Lynch, X. Zeng, P. Burey and P. Song, J. Mater. Sci. Technol., 2023, 167, 82–93.
- [2] Z.-M. Zhao, X. Meng, B. Scheidemantle, Y. Pu, Z.-H. Liu, B.-Z. Li, C. E. Wyman, C. M. Cai and A. J. Ragauskas, Bioresour. Technol., 2022, 347, 126367.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

基于改性木质素多功能材料的构建与性能研究

何源, 游婷婷*, 许凤*

北京林业大学, 北京, 100083

* Email: tingtingyou0928@bjfu.edu.cn; xfx315@bjfu.edu.cn

木质素是可再生的天然聚合物, 具有出色的生物降解性、抗菌性和抗氧化性等综合优势, 利用木质素开发增值化学品和材料的研究发展迅速。本研究设计了一种结合有机溶剂分馏和酸沉淀分馏的两步分馏方案, 获得了四种异质性低、羟基含量和紫丁香基(S)/愈创木基(G)比例合适的木质素馏分。并以此为基础制备了四种尺寸可控(100-500 nm), 且具有优异的抗菌、抗氧化、疏水性和热稳定性的木质素纳米粒子。本研究还制备了一种基于木质素的智能荧光传感器(Lum-MDI-Lignin), 其骨架为乙醇木质素馏分, 荧光基团为luminol。由于木质素高分子链的放大效应以及传感器与被分析物之间的不同相互作用, 在测试的多种胺中实现了对吡咯的可视化、超灵敏和选择性检测。此外, 通过对木质素和纤维素进行胺化改性, 氧化改性, 并利用希夫碱化学和多重氢键相互作用, 成功制备了一种具有优异机械性能和高透明度的多功能木质素-纤维素薄膜。这种薄膜在食品包装和自动售货机贴膜等领域具有很大的应用潜力。综上, 本研究以木质素为基础通过分馏和化学改性构建了多种基于分馏木质素的多功能材料, 为木质素的商业化和高价值利用奠定了重要的理论基础。

关键词: 改性木质素; 木质素纳米粒子; 荧光传感器; 多功能复合膜

参考文献

- [1] Y. He, F. Xu, T. You et al., Multifunctional films with superior mechanical performance, transparency, antibacterial properties enabled by a physical and chemical dual crosslinking network construction, *Chem. Eng. J.*, **2024**, 479, 147546.
- [2] Y. He, H. Nawaz, F. Xu et al., Facile preparation of lignin-based material for fluorescent detection of pyrrole, *Chem. Eng. J.*, **2023**, 474, 145935.



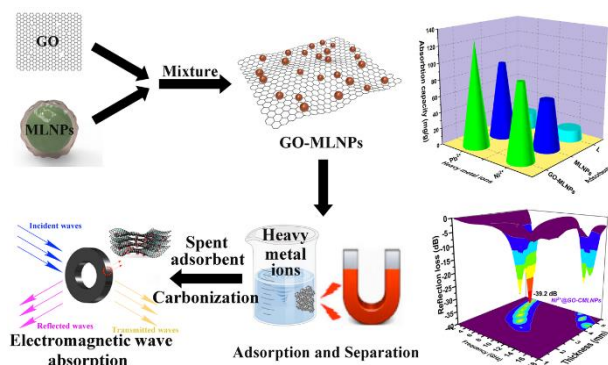
制备功能化磁性氧化石墨烯/木质素复合纳米颗粒吸附废水中重金属离子并重复用于电磁波吸收器^[1]

杜博宇^{1*}, 陈小红^{2,3*}, 邵长优², 孙润仓^{2*}, 聂双喜¹, 王双飞¹

广西大学轻工与食品工程学院, 广西壮族自治区南宁市, 530004

*duboyu@gxu.edu.cn; xhchen@dlpu.edu.cn; rcsun3@dlpu.edu.cn

近年来, 水体中重金属离子污染对生态环境造成的严重危害引起了人们广泛关注。其中, 吸附法因操作简便、成本低廉、处理效率高等优势而被广泛推广。木质素作为仅次于纤维素的生物质资源, 具有多种活性基团和反应位点, 如羧基、羟基和甲氧基等, 可用于制备低成本绿色吸附剂的理想原材料。因此, 开发具有高吸附能力的环境友好型木质素基吸附剂尤为重要。同时, 在吸附过程发生后, 对废弃吸附剂的高效利用也是一个关键性问题, 如不妥善处理也会极大影响吸附过程的绿色环保理念。本研究通过曼尼希反应和自组装方法成功制备了一种氧化石墨烯/磁性木质素复合纳米颗粒(GO-MLNP)用于吸附废水中的重金属离子。随后, 为实现废弃吸附剂的高值化应用, 又通过碳化工艺制备了一种电磁波吸收材料($M^{2+}@GO-CMLNP$)。实验分析结果显示, GO-MLNP对 Pb^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附过程符合Langmuir等温吸附模型和伪二阶动力学吸附模型, 表明其为单层的化学吸附过程。经拟合计算, GO-MLNPs对 Pb^{2+} 和 Ni^{2+} 最大吸附量(Q_{max})分别达到147.88 mg/g和110.25 mg/g。经过五次吸附-解吸循环后, GO-MLNPs的吸附效率仍能保持在初始值的85%以上。而对于电磁波吸收器, 碳化后 $Ni^{2+}@GO-CMLNP$ 具有优异的电磁波吸收性能。当匹配厚度为5.0 mm时, 在4.56 GHz处显示出最小反射损耗为-39.2 dB, 对应的有效吸收频带为3.98-5.32 GHz, 表明 $Ni^{2+}@GO-CMLNP$ 可以有效吸收实际应用中99.9%的电磁波。以上研究不仅可以为重金属离子的高效吸附提供理论指导, 也可以为废弃吸附剂的高值化利用指明出一条新途径。



参考文献

- [1] B. Du, L. Chai, W. Li, X. Wang, X. Chen, J. Zhou, R. Sun, Preparation of functionalized magnetic graphene oxide/lignin composite nanoparticles for adsorption of heavy metal ions and reuse as electromagnetic wave absorbers. Separation and Purification Technology, 297 (2022) 121509.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

精确预测快速木聚糖^{3f}和半乳聚糖解离以获取有价值的木质素

单体——面向全木质纤维素生物炼制的创新预理解聚因子**

管健宇（报告作者），吕绍元*

香港理工大学，香港

* shao-yuan.leu@polyu.edu.hk

从木质纤维素生物质中收获功能性芳香族化合物和多糖衍生化学品是实现碳中和的关键步骤。生物炼制过程通过酸性有机溶剂分级法对生物质进行分离，随后通过催化转移加氢裂解（CTH）收集有价值的木质素单体。然而，单木质素的生产力受到系统理解缺乏和过程控制策略不足的阻碍，这些策略应用于防止过程中不利的副反应，例如木质素缩合。为了阐明生物质分级过程的机制和数值见解，进行了超过 62 次生物炼制实验，以构建一种新颖的“预理解聚因子（PDF）”，该因子在综合变化的预处理条件下（即温度、时间和催化剂剂量）模拟木质素解聚状态。应用定量固态 NMR 监测特定多糖（包括木聚糖^{2f}（平面结构）、木聚糖^{3f}（旋转结构）、阿拉伯糖和半乳糖）在未标记生物质样本中的水解动力学。PDF 成功模拟了木质素去除效率、木质素缩合（即通过-OH 基团和 β-O-4 键合）以及木质素单体产率，准确率达到 90.9%。此外，通过元素分析、二维 HSQC 和 31P NMR 分析，揭示并阐述了一种新的木质素缩合途径。在有机溶剂中，木质素 Cα 和 Cγ 位置羟基的丢失证实了木质素的重新沉淀。实验室规模的 CTH 实验表明，PDF 辅助控制策略可以预测和提升生物炼制操作，通过精确地将过程从批处理转换到序列批处理，使木质素单体产量增加了 30%。本研究旨在探索木质素优先生物炼制中关键基础化学品的命运和动力学。我们设计了全面的实验室实验，处理一种特殊的食品加工生物质，该生物质具有高含量的木质素和半纤维素，涵盖了广泛的反应条件和性能。应用最先进的定量固态核磁共振技术（ss-NMR）来表征和量化各种半纤维素成分，包括木聚糖^{2f}、木聚糖^{3f}和半乳聚糖。利用二维 HSQC 核磁共振、磷核磁共振和元素分析技术，对木质素结构的变化进行了表征，并与木聚糖^{3f}的敏感去除和单木质素的生产率进行了比较。我们的分析阐明了木质素羟基和 C-O 键之间新发现的木质素裂解机制。基于这些发现，我们引入了一种新颖的模拟方法，“预理解聚因子（PDF）”，该因子准确预测了基于木聚糖^{3f}信号的木质素产率和完整性的变化。本研究的发现为利用整个木质纤维素生物质以最大价值提供了机制和数值上的洞察，展示了优化资源利用和提高生物炼制效率的潜力。

关键词：生物燃料，木质素-半纤维素相互作用，固态 NMR，催化分级，动力学建模



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

分子筛催化工业木质素亚甲基键选择性水解制备酚类单体

孔祥琛, 刘超, 肖睿*

东南大学能源与环境学院, 南京, 210096

*ruixiao@seu.edu.cn

摘要: 木质素是木质纤维素类生物质的三大组分之一, 占干物质重量的 15%-30%, 同时也是自然界中唯一的可再生芳香资源, 可用于制备多种具有高附加值的燃料、化学品和材料。全球造纸业每年产生的工业木质素即超过 2500 万吨, 而其中的 98%以上用于燃烧供热, 难以推动工业木质素利用价值的攀升, 亟待开辟其 高值化利用新途径。工业木质素在生产过程中经过强酸/强碱高温处理后, 原有解离能较低的 C-O 键被大部分降解, 而降解活性中间产物之间又会发生缩合反应形成大量以亚甲基键为主的解离能较高、难以降解的 C-C 键, 导致工业木质素催化解聚所得高附加值单体化合物的产率较低, 大部分解聚产物仍以酚类多聚体的形式存在而未被有效利用, 成为工业木质素高值化利用的一大“瓶颈”问题。针对这一问题, 本文提出采用商业分子筛催化剂对工业木质素中缩聚所产生的亚甲基键进行定向水解, 进而获得更高产率的酚类单体化合物。相较于传统的只涉及 C-O 键断裂的木质素解聚方法, 本方法可从各类工业木质素中额外获得 7-10%的酚类单体, 从而将工业木质素解聚所得总单体产率提高了 59-102% (如图 1 所示)。

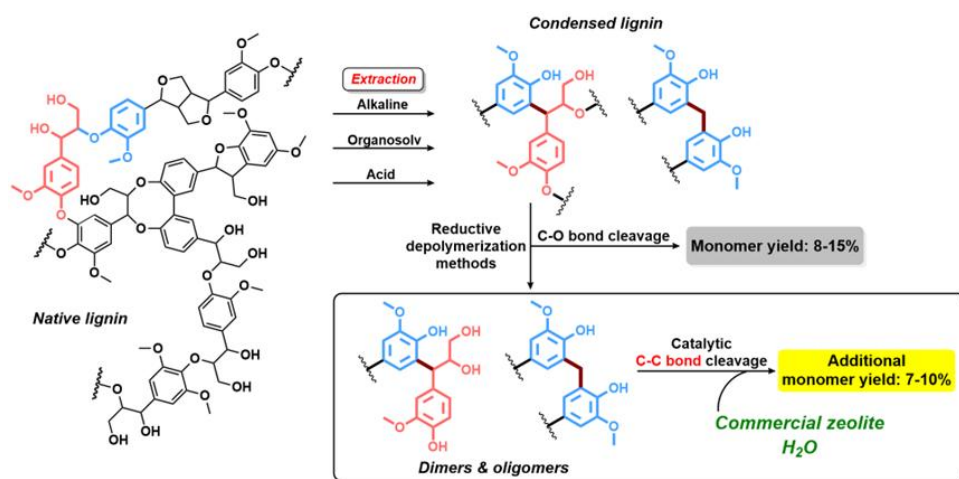


图 1 商业分子筛催化工业木质素亚甲基键定向水解制备酚类单体技术路线



以生物质平台化合物当归内酯为原料制备共聚酯单体

陈炳玮，呼延成*

中国矿业大学，徐州，221112

*ychu@cumt.edu.cn

随着化石能源的日益减少以及“双碳”背景下碳排放法规的不断出台，推动了全球范围内对可再生资源利用的研究。另一方面，传统的塑料制品在世界范围内造成了严重的污染，大力发展可降解的塑料是解决问题的关键。木质纤维素是农林废弃物的主要成分，与其它形式的生物质相比价格便宜、来源广阔。 α -当归内酯可由乙酰丙酸（由木质纤维素通过化学和生物方法获得）脱水制得。

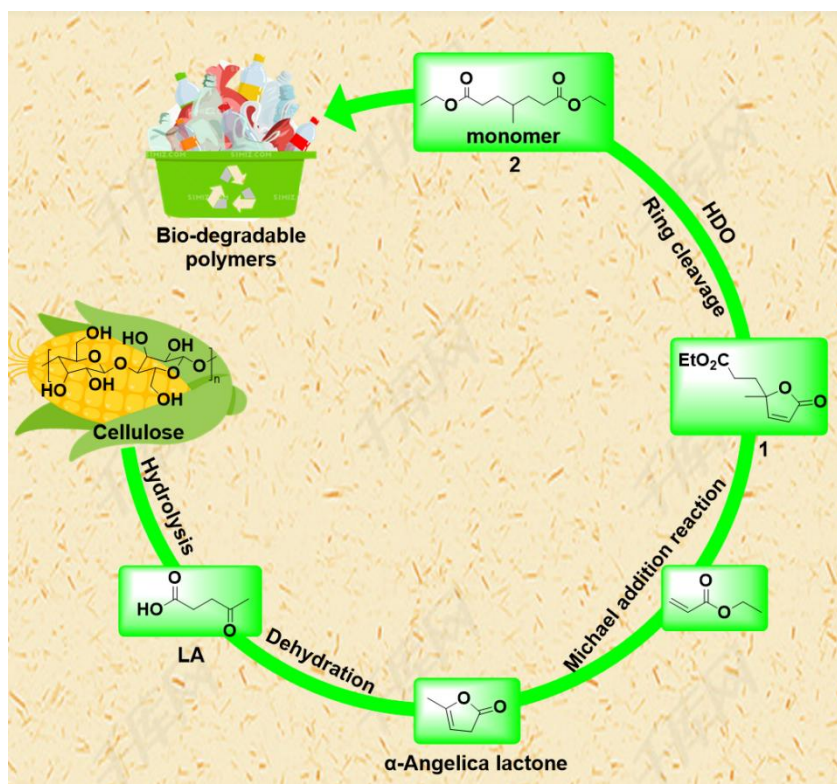


图1 当归内酯与丙烯酸乙酯的合成路线

我们开发出了一种生物质路线合成的新型可降解塑料单体。从生物质原料木质素出发得到 α -当归内酯，再以当归内酯为原料，在碱性条件下，与丙烯酸乙酯进行迈克尔加成反应，选择性地获得产物1。在这部分工作中，我们发现反应温度对加成反应的选择性有影响。较低温能够有效的抑制当归内酯的自身二聚，获得的产物1收率较高。加成产物1与乙醇进一步开环和加氢脱氧一步制得加氢产物2。同理，我们以当归内酯和衣康酸二甲酯为原料，在碱性条件下进行迈克尔加成反应，获得目标产物，收率同样最高，加成产物与甲醇进一步开环和加氢脱氧制得对应的加氢产物。这两种加氢产物可以与对苯二甲酸二甲酯、丁二醇合成共聚酯。



Preparation of homogeneous lignin nanoparticles by efficient extraction of lignin and modification of its molecular structure using a functional deep eutectic solvent containing γ -valerolactone

Mingzhu Yao ^a, Baojie Liu ^a, Lina Qin ^a, Zicheng Du ^a, Zenglin Wang ^a, Chengrong Qin ^{a*}, Chen Liang ^a, Caoxing Huang ^b, Shuangquan Yao ^{a*}

^aGuangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, School of Light Industrial and Food Engineering, Guangxi University, Nanning, 530004, PR China

^bJiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, PR China

*Corresponding author: qinchengrong@gxu.edu.cn (Chengrong Qin)

yaoshuangquan@gxu.edu.cn (Shuangquan Yao)

Abstract: Deep eutectic solvent (DES) is widely used as a recyclable green solvent for the separation of lignin from lignocellulosic biomass. However, the poor permeability of DES solution limits the green advancement of separation system. In addition, lignin fragment molecules are susceptible to repolymerization reactions during separation, resulting in reduced lignin reactivity. In this study, a DES consisting of choline chloride (ChCl) as a hydrogen acceptor, 5-sulfosalicylic acid (5Saa) as a hydrogen donor, and a certain amount of γ -valerolactone (GVL) as an additive was designed. The system not only efficiently fractionated lignin from poplar (71.35%) but also selectively retained an almost complete cellulose (retention 92.87%) under the optimal fractionation (ChCl/5Saa/GVL molar ratio 1/4/15, temperature 120 °C, time 3.0 h). Pre-crushing processing of raw materials was avoided due to the new DES solution has stronger permeability compared to the previous DES solution. Selective deconstruction of lignocellulose was achieved due to a strong hydrogen network structure. The lignin fragments was effectively dissolved. The results showed the stability of the carbo-positive active intermediates was enhanced by ChCl-5Saa/GVL. The lignin with low molecular weight (2305 g·mol⁻¹), high purity (98.77%) and high total phenolic hydroxyl content (6.92 mmol · g⁻¹) was obtained. The homogeneous lignin nanoparticles (LNPs) was prepared with an average particle size of 23 nm. LNPs had high dispersion stability and excellent UV shielding properties. The green advancement of the new DES has been significantly improved and the efficient fractionation of high-value lignin was realized.

Keywords: Hemicellulose; Lignin; Separation; Deep eutectic solvents; γ -valerolactone; Condensation



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

青年论坛 B

Young Scholar Forum B



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

会议手册顺序	报告人	题目	邮箱号	单位
OL-YB-01	李飞云	pH-UCST响应木质素表面活性剂的构建及其在纤维素酶回收中的应用	tsefyli@zstu.edu.cn	浙江理工大学
OL-YB-02	蔡诚	木质素定向改造强化木质纤维素酶解糖化	chengcai@dicp.ac.cn	华南农业大学
OL-YB-03	谢君健	木质纤维素基高密度航空燃料的精准设计与合成	xiejunjian@nwpu.edu.cn	西北工业大学
OL-YB-04	董琳	木质素催化转化制备多巴胺	donglin@njfu.edu.cn	南京林业大学
OL-YB-05	邓强	表面氧化的MXene催化二苯醚可控加氢-水解制备环己醇	dengqiang@ncu.edu.cn	南昌大学
OL-YB-06	张晓华	无碱体系中稀土钛酸镧钙钛矿催化氧化木质素基香草醇制备香草醛	xiaohuazhang0417@163.com	江西农业大学
OL-YB-07	房震	绿色温和条件下木质素的电催化还原途径解聚	fangzhen@amgm.ac.cn	烟台先进材料与绿色制造山东省实验室
OL-YB-08	田兵	基于苄位烷氧自由基构筑的木质素 β -O-4官能团化解聚	tianbing@nefu.edu.cn	东北林业大学
OL-YB-09	孙永刚	木质素及其衍生低聚物的催化解聚与转化过程研究	cassyg2015@163.com	宁夏大学
OL-YB-10	杨华美	非贵金属Co-NC催化木质素自供氢解聚	yhmcumt@yeah.net	中国科学院大连化物所
FT-YB-01	董煜国	调控催化剂形貌提高CeO ₂ 在木质素C-C键断裂中的催化活性	yuguodong@njfu.edu.cn	南京林业大学
FT-YB-02	邓昊宇	Enhanced Oxidative Depolymerization of Lignin Using Transition Metal-Doped Polyoxometalate Catalysts	dhy20421@163.com	北华大学
FT-YB-03	尹琪琪	高分散Ru-N-C催化剂氧化解聚木质素研究	202221303013@stu.hebut.edu.cn	河北工业大学
FT-YB-04	何宇璐	二元二醇低共熔溶剂高效解离桉树生物质及木质素纳米瓶自组装	xheziya@163.com	齐鲁工业大学
FT-YB-05	张文静	生物质平台化合物制备高密度螺环航空燃料	ts22040150p31@cumt.edu.cn	中国矿业大学
FT-YB-06	刘娜	氮掺杂的木质素衍生炭氧化断裂木质素C-O/C-C键研究	202321303021@stu.hebut.edu.cn	河北工业大学
FT-YB-07	陈婷珺	木质素改性增效木质纤维素酶解的机制研究	ctj19937065985@163.com	中国林业科学研究院林产化学工业研究所
FT-YB-08	程金元	“木质素优先”的低共熔溶剂设计策略及木质素的分离与利用	chnchengjinyuan@163.com	中国林业科学研究院林产化学工业研究所
FT-YB-09	马成业	基于低共熔溶剂预处理策略的生物质组分定向高效分离及转化研究	chengye.ma@foxmail.com	浙江大学衢州研究院
FT-YB-10	邵鲁鹏	熔盐水合物预处理蓖麻壳分离儿茶酚木质素	shaolp@qlu.edu.cn	齐鲁工业大学
FT-YB-11	王敏	糠醛渣木质素的提取及其增强壳聚糖膜性能研究	3231976296@qq.com	德州学院



pH-UCST 响应木质素表面活性剂的构建及其在

纤维素酶回收中的应用

李飞云^{1,*}, 唐艳军¹, 楼宏铭²

¹浙江理工大学纺织科学与工程学院（国际丝绸学院），杭州，310018

²华南理工大学化学与化工学院，广州，510641

*Email: tsefyli@zstu.edu.cn

酶解是木质纤维素糖平台技术助力“碳中和”和“绿色低碳发展”重大国家战略落地的重要环节。酶解效率低和酶解成本高严重限制其产业化发展，通过利用 pH-UCST 响应木质素表面活性剂强化酶解和回收纤维素酶，可有效减少酶解用酶量、降低酶解成本。

在酶解残渣木质素上接枝磺基甜菜碱合成具有灵敏 pH 和最高临界溶解温度（UCST）响应的木质素磺基甜菜碱 LSB，其在木质纤维素酶解条件（50℃，pH 5.0）下溶解；酶解后调低酶解液 pH 值和温度（25~38℃，pH 4.0），可与纤维素酶通过静电和疏水作用产生共沉淀。在玉米芯残渣酶解体系添加 3.0 g/L LSB，可节约 70% 的纤维素酶用量。

为进一步强化木质纤维素酶解，利用磷酸酯甜菜碱接枝改性酶解木质素构建 pH-UCST 响应双功能木质素磷酸酯甜菜碱 LPB，将 LPB 用于强化木质纤维素酶解和回收纤维素酶。在高固玉米芯残渣酶解体系中添加 3.0 g/L LPB，酶解效率提高 1.3 倍，节约 50% 酶用量。

木质素占木质纤维素原料的 15%~35%，纤维素乙醇生产过程中残留木质素约占原料的 50%，然而目前主要用作燃料，尚难以得到资源化高效利用。将酶解木质素改性制备木质素表面活性剂，并用于强化木质纤维素酶解和回收纤维素酶，不仅可实现木质素残渣的资源化高效利用、增加其附加值，还可降低木质纤维素糖平台技术产业化成本。

参考文献

- [1] F. Y. Li, C. Cai, H. M. Lou, et al., Synthesis of temperature and pH responsive lignin-grafted sulfobetaine for efficiently recycling cellulase, *Bioresource Technol.*, **2023**, 369, 128357.
- [2] F. Y. Li, H. N. Liang, J. X. Shan, et al., Lignin-grafted quaternary ammonium phosphate with temperature and pH responsive behavior for improved enzymatic hydrolysis and cellulase recovery, *Int. J. Biol. Macromol.* **2023**, 234, 123779.
- [3] F. Y. Li, C. Cai, H. M. Lou, et al., Enhancement of recyclable pH-responsive lignin-grafted phosphobetaine on enzymatic hydrolysis of lignocelluloses, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 7926.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素定向改造强化木质纤维素酶解糖化

蔡诚, 楼宏铭*, 潘学军*, 朱俊勇*, 王峰*

华南农业大学

Email: chengcai@scau.edu.com

通过酶解将木质纤维素水解成单糖, 然后通过生物或化学方法将糖类转化为化学品和燃料, 是生物精炼的重要环节。在木质纤维素生物质中, 木质素通常被认为是木质纤维素底物酶解的抑制物。团队通过深入分析木质素对纤维素酶水解的抑制作用, 开发出了针对木质素的预处理的技术来以克服木质素对酶解的抑制。同时, 也将木质素改性为木质纤维素酶解糖化的活化剂/促进剂来提高葡萄糖的得率。此外, 利用木质素可以非生产性吸附纤维素酶的特点, 将木质素改造为纤维素酶的载体用来回收纤维素酶, 从而降低纤维素酶的用量和成本。这些工作表明木质素可以在木质纤维素的酶解中发挥积极作用。

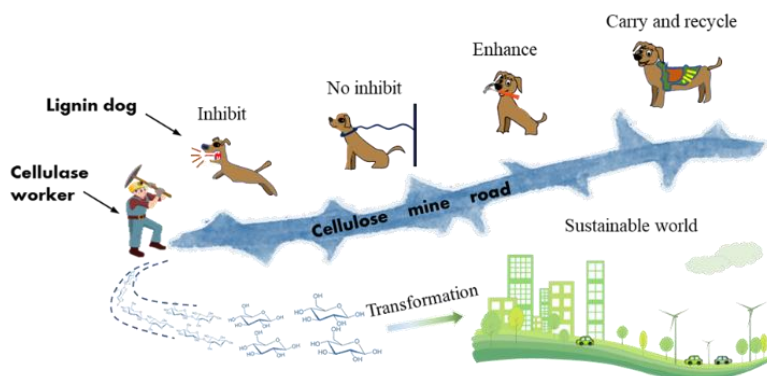


图1 木质素在木质纤维素酶解糖化过程中的角色变化

参考文献

1. C. Cai, H. M. Lou, et al., ACS Sustain. Chem. Eng., 2018, 6: 10679-10686.
2. C. Cai, Q. X. Qiu, et al., Green Chem., 2019, 21: 1141-1151.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质纤维素基高密度航空燃料的精准设计与合成**

谢君健*, 张琚, 张秋禹

西北工业大学化学与化工学院, 西安, 710072

*xiejunjian@nwpu.edu.cn

高密度液体燃料具有比常规航空燃料更大的密度和更高的能量,是低成本提高飞行器航程、航速和载荷的有效途径。传统高密度燃料大多由石油化工中间体为原料,通过聚合、加氢、异构等合成,反应条件苛刻,工艺较为复杂。利用太阳能驱动木质纤维素高值化制备高品质航空燃料可改善能源结构并助力实现航空业“双碳”目标。基于液体碳氢燃料分子构效关系,从木质纤维素原料及其平台化合物(苯甲醛、环酮、呋喃、环烯等)出发,我们开发了多种太阳能驱动木质纤维素衍生物链增长(Conia 反应)和环增长([2+2]/[4+2]环加成等)策略构建高能量密度生物质燃料新方法。通过理性结构分析,设计不对称多环烷烃来提升燃料的低温性能,构筑新型螺环烷烃来提高燃料密度,构建高张力四元环结构来强化燃料质量热值,从而制备出性能可与石油基高密度燃料媲美的木质纤维素基高密度航空燃料。

参考文献

- [1] Xie, J., Pan, L., Nie, G., Xie, J., Liu, Y., Zhang, X., Zou, J.-J., Green Chem., 2020, 21, 5886-5895.
- [2] Pan, L., Xie, J., Nie, G., Li, Z., Zhang, X., Zou, J.-J., AIChE J., 2020, 66, e16789.
- [3] Xie, J., Liang, Y., Yang, B., Zhang, J., Xie, J., Zou, J.-J., Zhang Q., Fuel, 2023, 340, 127539.
- [4] Xie, J., Zhang, H., Jia, T., Xie, J., Zou, J.-J., Fuel Process. Technol., 2023, 244, 107707.
- [5] Xie J., Zhang J., Wang X., Xie J., Yang B., Liang Y., Zou, J.-J., Zhang Q., Fuel, 2024, 361, 130738.



木质素催化转化制备多巴胺

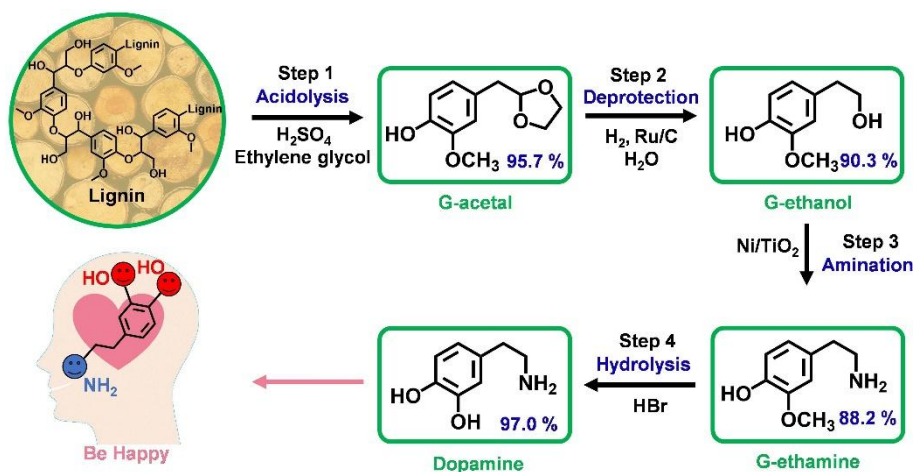
董琳¹, 王艳芹^{2*}, 陈祖鹏^{1*}

南京林业大学, 南京, 210037

*donglin@njfu.edu.cn

多巴胺不仅是一种广泛应用于治疗神经系统疾病（如阿尔茨海默病、帕金森病、精神分裂症、躁狂、抑郁症、药物滥用和饮食障碍）的商品药物，而且由于其生物相容性和自聚合能力，在新型碳基材料领域也被广泛应用。2022 年全球多巴胺市场收入超过 3.2 亿美元，预计未来十年全球多巴胺需求将以每年 8.2% 的速度增长。木质素约占木质生物质质量的 15-35%，能量的 30-40%，是自然界中最丰富的天然芳香族化合物来源。然而，由于木质素复杂的组成成分和稳定的聚合结构，利用难度很大。在我国，工业木质素主要来源于制浆造纸废液，年产量约为 5000 万吨，大部分工业木质素以直接焚烧的方式获取能量，造成了环境污染和资源浪费。因此，发展高效的木质素利用策略，将木质素转化为高附加值多巴胺，实现工业废弃物的变废为宝，具有重要的经济价值和社会效益。

这里，我们开发了一种从木质素中可持续生产多巴胺的新策略，基于木质素的质量产率为 5.7 wt.% (基于木质素单体理论量的产率为 72.2 mol%)。特别是，通过简单的过滤就可以获得高纯度的固体多巴胺，从而避免了复杂的分离纯化步骤。该策略从木质素的酸催化解聚开始，然后经过去保护、借氢胺化、甲氧基水解过程，将木质素催化转化为高附加值化学品多巴胺。技术经济分析表明，该策略是一条具有经济竞争力的生产工艺，为可再生生物质资源催化合成医药化学品提供了巨大潜力。



参考文献

- [1] L. Dong, Y. Wang*, Z. Chen* et al., *Nat. Commun.* **2023**, 14:4996.
- [2] Y. Zou, L. Dong*, Z. Chen* et al., *J. Catal.* **2024**, 429, 115241.
- [3] Y. Dong, L. Dong*, X. Gu, et al., *Green Chem.* **2023**, 25: 3791-3815.
- [4] L. Dong, Y. Wang* et al., *Chem.* **2019**, 5:1521-1536.



表面氧化的 MXene 催化二苯醚可控加氢-水解制备环己醇

邓强*, 彭意成, 胡仰业, 王琚, 曾哲灵

化学化工学院化工系, 南昌大学, 南昌, 330031

Email: dengqiang@ncu.edu.cn (邓强)

摘要:

发展一种高效的催化剂将二苯醚转化为环己醇对于精细化学合成至关重要, 但反应网络复杂, 选择性较差。本工作制备了一种表面氧化的 MXene $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{-O}$, 在 70°C 的温和条件下, 二苯醚部分加氢生成环己烯基苯基醚, 水解生成环己酮和苯酚, 随后加氢生成环己醇, 最终产率达到 96.3% (图 1A, 1B)。而未氧化的 Mo_2TiC_2 只能催化二苯醚全加氢副反应 (图 1C)。催化机理研究表明, Mo-C 位点活化生成的活性氢会溢流到 Mo-O-Ti 位点产生了受阻的 $\text{H}^+\text{-H}^-$ 对, 它们不仅是二苯基醚底物和苯酚中间体的加氢位点, 而且作为环己烯基苯基醚中间体水解的 Brønsted 酸位点, 从而提高了环己醇的生成速率。此外, 它们对各种二苯基醚和苯基醚合成环己醇具有普遍性。这个工作通过利用表面氧化的 MXene 催化剂生成瞬态 $\text{H}^+\text{-H}^-$ 对双功能催化了环己醇的合成。

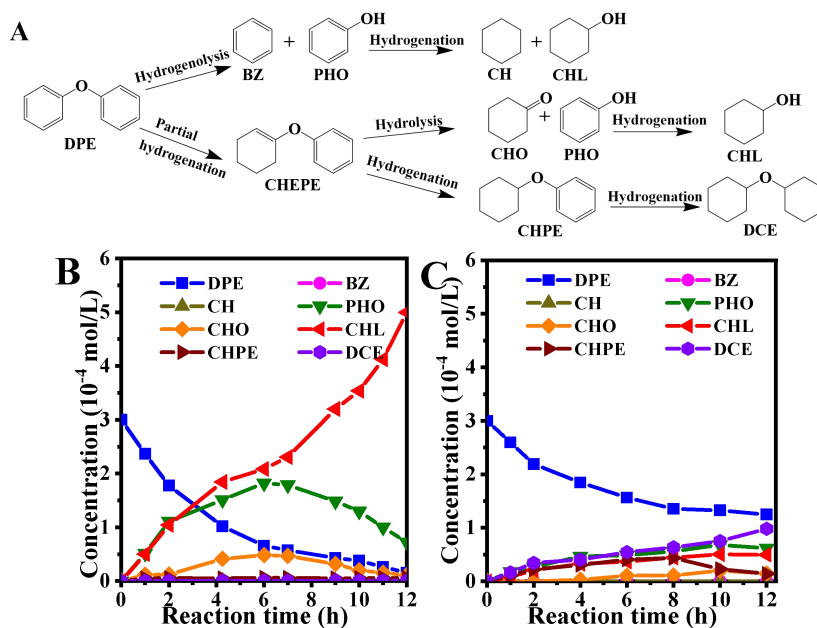


图 1. (A) 二苯醚反应的反应路径; (B) $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{-O}$ 和 (C) Mo_2TiC_2 催化二苯醚的时间-产物分布曲线。反应条件: H_2O (40 mL), 催化剂 (0.05 g), 温度 (70°C), 二苯醚 (0.012 mmol), H_2 压力 (3.0 MPa)。

参考文献

- [1] Y. Peng, Y. Hu, Y. Chen, J. Wang, Z. Zeng, X. Zeng, S. Deng, J.-J. Zou, Q. Deng, Enhancing tandem partial hydrogenation–hydrolysis of diphenyl ethers to cyclohexanols with surface-oxidized Mxene, *ACS Catal.* 2024, accepted.



无碱体系中稀土铁酸镧钙钛矿催化氧化木质素基香草醇制备香草醛**

张晓华*

江西农业大学, 江西南昌, 330045

*Email: xiaohuazhang0417@163.com

摘要: 采用直接煅烧法合成了稀土铁酸镧 (LaFeO₃) 钙钛矿催化剂, 随后用于无碱体系中催化氧化木质素基香草醇制备香草醛, 并通过单因素控制变量法获得了最佳工艺条件¹。在此基础上, 采用改进 Pechini 法并通过添加不同的螯合剂以调节稀土钙钛矿催化剂的酸碱强度和氧空位浓度。研究发现, 香草醛收率与 LaFeO₃ 催化剂的酸碱强度、氧空位浓度之间存在非线性相关。机理研究表明, 分子氧吸附在阴离子缺陷产生的氧空位而形成活性氧, 随后与路易斯酸位点结合产生 FeO_x 活性对, 共同主导了香草醇氧化成香草醛的路径 (图 2)²。

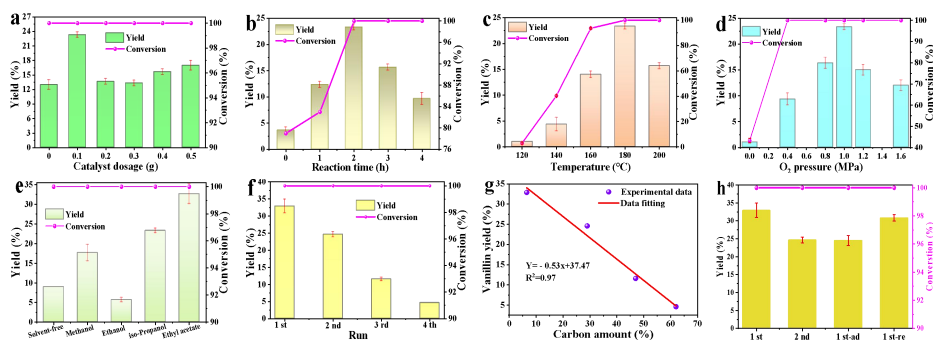


图1 香草醛收率随催化剂用量 (a)、反应时间 (b)、反应温度 (c)、O₂ 压力 (d) 和溶剂影响 (e) 的变化, 循环性测试 (f), 积碳量与香草醛产率的关联性 (g), 催化性能再生实验 (h)。

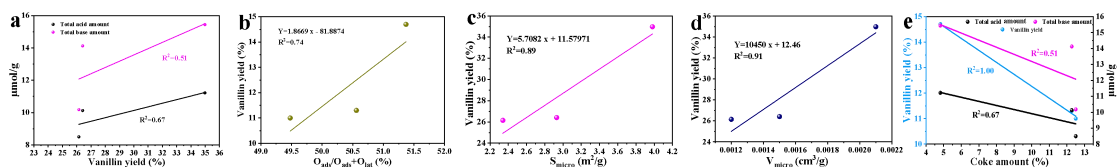


图2 香草醛产率与总酸碱量、O_{ads} 百分比、S_{micro} 和 V_{micro} 及积碳量 (a~e) 之间的关系。

参考文献

- [1] Y. Zhou, W. Xiong, Y. Jin, et al. Catalytic aerobic oxidation of lignin-based vanillyl alcohol under base-free conditions over an efficient and reusable LaFeO₃ perovskite for vanillin production, *Green Chem.*, **2023**, 25, 1179-1190.
- [2] Y. Zhou, W. Wang, Y. Jin, et al. Catalytic aerobic oxidation of lignin-based vanillyl alcohol over LaFeO₃ perovskite towards vanillin production: Relationships between the activity and acid-base property as well as oxygen vacancy, *Ind. Crop. Prod.*, **2024**, 209, 118041.



绿色温和条件下木质素的电催化还原途径解聚

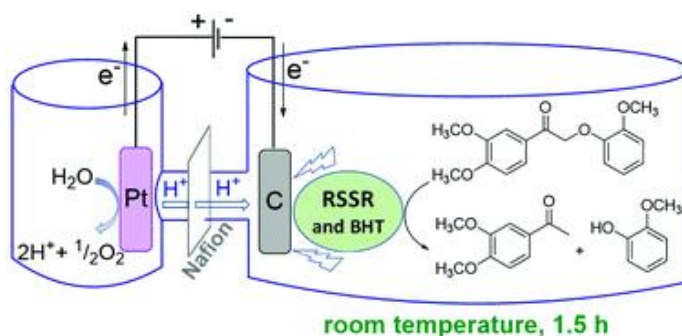
Zhen Fang, Michael G. Flynn, James E. Jackson,* and Eric L. Hegg*

烟台先进材料与绿色制造山东省实验室

Great Lakes Bioenergy Research Center

*erichegg@msu.edu

复杂稠密的网状空间化学结构、无规则的分子聚集及不确定的分子构象是木质素化工工艺的主要难点，温和条件下快速降解大分子量的木质素为小分子芳香单体仍是一个重要挑战。本工作首次提出了一种二硫化物辅助的电化学还原解聚木质素的方法，实现了常温常压条件下木质素 β -O-4 模型化合物中 C-O 键的高效断裂，避免高温高压、无氧等严苛条件以及昂贵的催化剂及有害试剂等的使用，实现化学垃圾零排放。同时，该电化学法表现出良好的普适性，反应条件温和且反应时间极大地缩短。仅需在常温常压水溶液中处理 6 小时，可将四种常见的实际木质素（Kraft、Soda、GVL 及 Cu-AHP 木质素）快速解聚。相较已报道的诸多木质素降解方法，如催化电解法不溶物残留率 77-82%（100 °C, 18 小时），有氧氧化水解法 47-78%（110 °C, 24 小时）和两步催化氧化法 50-91%（120 °C, 24 小时）等，此法显著提升了酚类单体产率且不溶物残留率仅 38%。相关成果揭示了木质素 β -O-4 连接的还原途径断裂机理，解决了木质素解聚过程中不溶物残留率高、反应条件严苛等难题，为温和条件下木质素的高效裂解提供了新思路。



参考文献

- [1] Z. Fang, M. G. Flynn, J. E. Jackson and E. L. Hegg, Thio-assisted reductive electrolytic cleavage of lignin β -O-4 models and authentic lignin, *Green Chem.*, **2021**, 23, 412-421.
- [2] Z. Fang, J. E. Jackson and E. L. Hegg, Mild, Electroreductive Lignin Cleavage: Optimizing the Depolymerization of Authentic Lignins, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, 10, 7545-7552
- [3] W. Schutyser, T. Renders, S. Van den Bosch, S.-F. Koelewijn, G. T. Beckham and B. F. Sels; Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 852-908



基于苄位烷氧自由基构筑的木质素 β -O-4 官能团化解聚

田兵

东北林业大学, 哈尔滨, 150040

tianbing@nefu.edu.cn

将木质素转化为高附加值化学品, 特别是官能团化芳香分子, 是实现可持续发展和环境友好型发展的重要策略之一。然而, 由于木质素的复杂结构与较强的键能导致其解聚活性较低, 并且其解聚过程中生成的高活性自由基、碳正离子等中间体定向转化较为困难。因此, 木质素解聚过程中官能团在木质素碎片上的组装具有很大的挑战性。

本研究通过以下两种策略: 1) 有机光敏剂与 β -O-4 单元分子间质子耦合电子转移(PCET)作用; 2) 廉价铁催化剂的配体金属电荷转移(LMCT)过程产生的氯自由基的氢原子转移(HAT)攫氢作用, 对木质素 β -O-4 单元中的苄位羟基进行定向选择性活化, 得到基于烷氧自由基的高活性反应中间体, 进一步通过具有较低能垒的 β -裂解过程实现木质素 C_{α} - C_{β} 连接键的有效断裂, 得到苯甲醛与活性氧邻位烷基自由基。该富电子自由基可与亲电性自由基捕获试剂(同时也是官能团化试剂)进行自由基加成作用生成缺电子官能团邻位烷基自由基, 最终通过单电子还原与质子化完成催化循环, 实现了木质素 β -O-4 单元的断裂与发散性官能团化。该策略具有宽广的木质素模型化合物范围和优异的官能团化试剂兼容性, 首次实现了含 $C(sp^3)$ - $C(sp^2)$ 、 $C(sp^3)$ - $C(sp)$ 、 $C(sp^3)$ -S/Se、 $C(sp^3)$ -Cl/Br/I 键的木质素基官能团化芳香化合物。

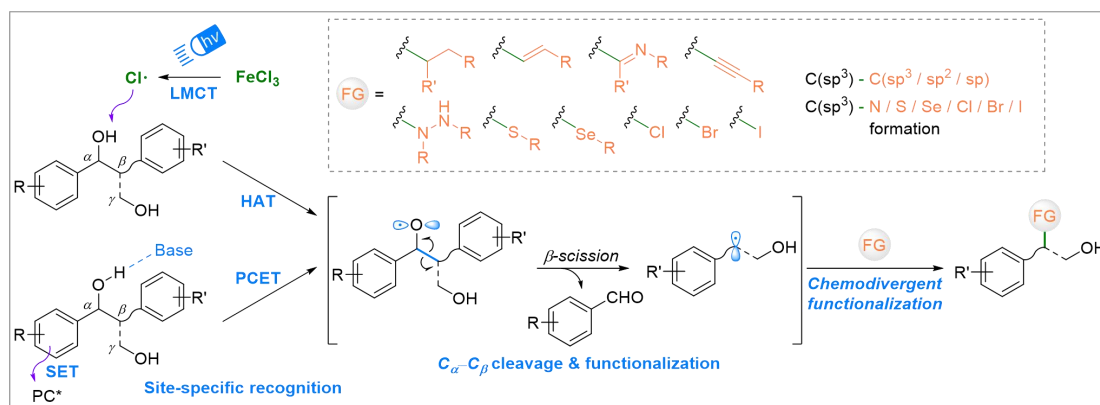


图 1. 基于 PCET 与 LMCT 策略木质素 β -O-4 单元官能团化解聚

参考文献

- [1] H. Li, A. Bunrit, N. Li, et al., Heteroatom-participated lignin cleavage to functionalized aromatics. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, 3748-3763.
- [2] Y. Li, J. Wen, S. Wu, et al., Photocatalytic Conversion of Lignin Models into Functionalized Aromatic Molecules Initiated by the Proton-Coupled Electron Transfer Process. *Org. Lett.* **2024**, *26*, 1218-1223.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素及其衍生低聚物的催化解聚与转化过程研究**

孙永刚*, 魏金鹏, 马玉龙

宁夏大学, 银川, 750021

*宁夏银川市西夏区贺兰山西路 489 号

催化木质素资源能源化制备高附加值的液体燃料和化学品是目前木质纤维碳质资源高效利用的有效手段。本团队针对碱木质素、木质素生物油、木质素衍生低聚物及单体化合物的解聚及高值转化开展相关研究。开展了系列单双金属及复合氧化物修饰不同维度分子筛纳米片高效催化体系的构筑, 对木质素定向解聚制备环烷烃、芳烃等化学品过程和机制进行了深入研究。以木质素单体 $C_{aromatic}-O$ 键和二聚体 $\beta-O-4$ 键、 $\alpha-O-4$ 键和 $4-O-5$ 键为核心研究对象, 构筑双金属协同缺陷及双金属协同酸位点等多类型活性结构催化木质素解聚的过程研究, 了解关键的 $C_{aromatic}-O$ 键、 $C_{\beta}-O$ 键、 $\alpha-O-4$ 键和 $4-O-5$ 化学键的断键机制。其中, 稀土改性的功能催化剂通过电子结构调控实现水相高选择性地断裂 $C-O$ 键催化转化木质素及其单体生成 KA 油, 并通过解聚木质素到愈创木酚经胺化获得环己胺功能化学品。阐明了金属-酸位协同下实现催化剂电子转移与苯环相互作用有效切断愈创木酚中的 $C_{aromatic}-O$ 键。 $NiCe/HZ5$ 在催化木质素二聚体 $\beta-O-4$ 断裂制备乙苯方面发挥重要作用, 乙苯最高选择性达到 63.4%。 Ce 物种有效调控了脱水和氢解过程。制备的具有 b 轴可控的金属修饰二维纳米片层分子筛实现催化木质素获得 16.1% 的单酚收率。片层结构诱导调控酸位分布和金属活性相方面发挥重要作用。

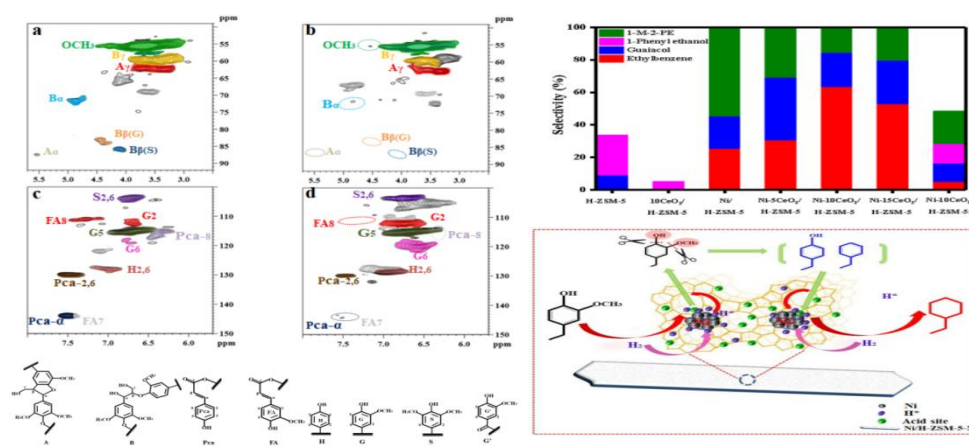


图 1 木质素及延伸单体的催化转化性能研究

参考文献

- [1] F. Lin, Y.L. Ma, Y.G. Sun*, et al. *Renewable Energy*, **2022**, 189: 1278-1291
- [2] F. Lin, Y.L. Ma, Y.G. Sun*, et al. *Renewable Energy*, **2021**, 170: 1070-1080
- [3] Y.G. Sun, X. Zhang, N. Li, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2019**, 251: 295-304



非贵金属 Co-NC 催化木质素自供氢解聚

杨华美^{1,2} (报告作者), 刘宇轩¹, 李昌志^{1,*}

1.中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023; 2.徐州工程学院材料与化学工程学院, 徐州, 221018

*通讯作者: licz@dicp.ac.cn

木质素的绿色转化和高效解聚是生物质资源利用中的一个巨大的挑战。本报告聚焦于木质素自供氢解聚过程, 利用廉价非贵金属负载的掺氮碳材料 (Co-NC), 在不使用额外的氧化剂和/或还原剂的情况下, 高效切断木质素结构中 C_{β} -O 键, 实现木质素的自供氢解聚。基于控制反应和同位素氘标记实验的机理研究表明, C_{α} -OH 通过金属催化脱氢得到羰基中间体, 在活性中心 Co 和氢的作用下 C_{β} -O 键断裂得到单酚和芳香酮, 其中 C_{β} -O 键氢解断裂的氢来源于底物结构中 C_{α} 上的氢。该反应体系将级联脱氢和氢解过程高度耦合, 为木质素的转化应用提供了一种高效和高原子经济性的技术过程。

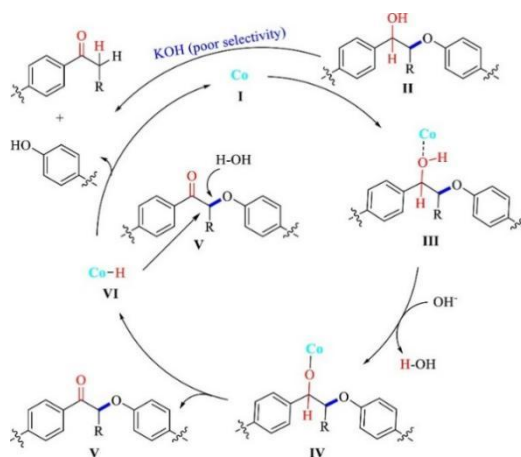


图 1. Co-NC 催化解聚木质素 C_{β} -O 键断裂过程

参考文献

- [1] F. Song, K. Du, H.M. Yang, et al., Depolymerization of lignin over heterogeneous Co-NC catalyst, *J. Environ. Sci.*, **2025**, *152*, 654–663.
- [2] Y. Liu, C. Li, W. Miao, et al., Mild Redox-Neutral Depolymerization of Lignin with a Binuclear Rh Complex in Water, *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 4441–4447.
- [3] Y. Liu, C. Li, W. Miao, et al., Rhodium-terpyridine catalyzed redox-neutral depolymerization of lignin in water, *Green Chem.*, **2020**, *22*, 33.



调控催化剂形貌提高 CeO₂ 在木质素 C-C 键断裂中的催化活性

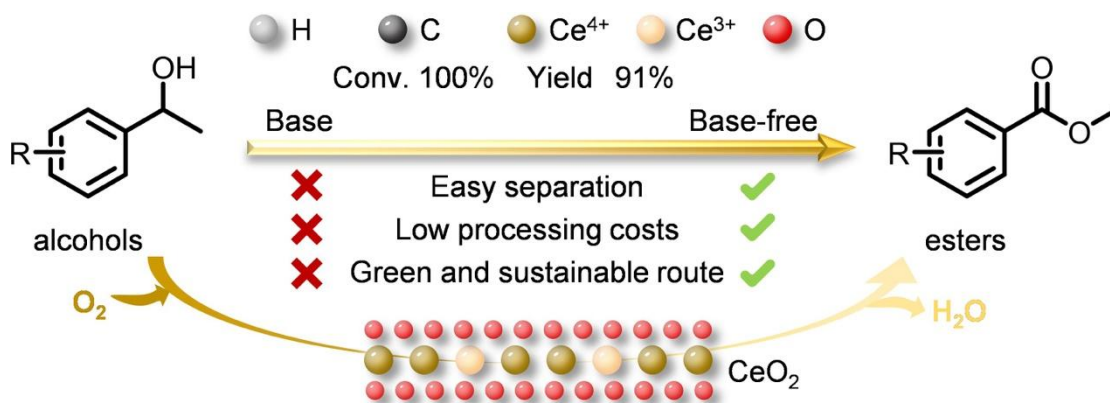
董煜国, 董琳*, 顾晓利*, 陈祖鹏*

南京林业大学, 南京, 210037

*czp@njfu.edu.cn

由于木质素单元间 C-C 键的动力学惰性和热力学稳定性, 木质素选择性催化转化制备小分子精细化学品仍然是一个巨大的挑战。围绕木质素中 C-C 键的断裂发展了多种策略, 如氧化、氢解、酶解等。其中氧化途径能够增加木质素产物中的官能团, 提高木质素的原子利用率, 被认为是一种极具前景的木质素利用策略。由于 C-C 键的顽固性, 现阶段对于木质素及其模型化合物催化氧化的研究仍局限于采用均相的盐(如 CuCl₂, VO(acac)₂, NaNO₃ 等)作为催化剂, 并且额外使用碱作为助催化剂来提高催化活性。然而这些均相盐、碱的使用会存在分离困难的问题, 同时生成大量废弃物。二氧化铈 (CeO₂) 是一种两性金属氧化物, 同时具有酸和碱的性质, 并具有良好的储氧能力, 在催化氧化反应中表现出良好的活性。

我们制备了具有不同形状 CeO₂ 催化剂(球状, 棒状, 颗粒状, 立方体状), 研究了其在非碱性条件下对于木质素模型化合物中 C-C 键断裂的影响。结果表明, 球状的 CeO₂ 对 1-(4-甲氧基苯基)-1-乙醇转化为 4-甲氧基苯甲酸甲酯有显著的促进作用, 1 小时内产率可达 77.6%, 远高于其他形貌的 CeO₂ 催化剂 (6.4-40.2%)。采用多种表征手段研究了催化剂表面的物理化学性质, 结果表明, CeO₂ 表面的弱碱和氧空位的数量与产率呈正相关。明确了氧化反应路径, 底物分别经过醚化和脱氢反应生成相应的醚和酮, 随后这些中间体经过复杂的官能团转化, 最终生成酯。本工作为木质素定向催化转化制备高附加值化学品提供了新思路。



参考文献

- [1] Y. Dong, L. Dong*, X. Gu*, et al., *Green Chem.* **2023**, 25: 3791-3815.
- [2] L. Dong, Y. Wang*, Z. Chen* et al., *Nat. Commun.* **2023**, 14:4996.
- [3] Y. Zou, L. Dong*, Z. Chen* et al., *J. Catal.* **2024**, 429, 115241.



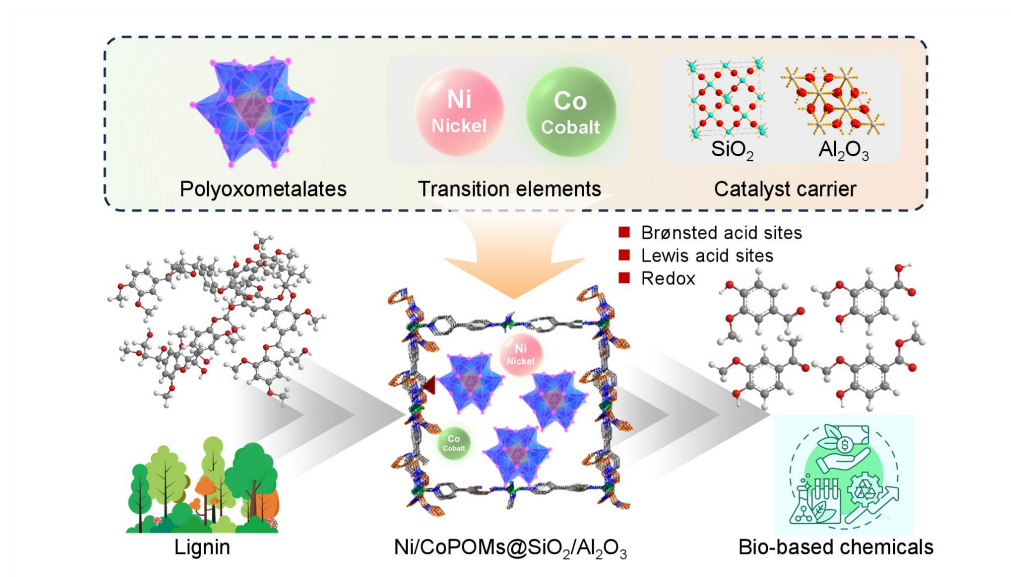
第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

过渡金属掺杂的杂多酸催化剂增强木质素的氧化解聚作用**

邓昊宇, 张丹, 时君友, 张玉, 徐文彪*

北华大学, 吉林, 132013

*xuwenbiao1989@126.com



木质素具有独特的芳香结构, 是一种很有前景的芳香化合物转化原料^[1]。在本研究中, 我们合成了掺杂过渡金属的杂多酸(前体为十二磷钨酸/磷钼酸), 命名为 Co/NiPOMs@SiO₂/Al₂O₃, 以探索 POMs、载体和过渡金属之间的相互作用。我们研究了该系列催化剂在松木木质素氧化解聚过程中的氧化还原特性和 Brønsted 酸度。其中, CoPMo@SiO₂ 是最有效的催化剂, 在最佳条件下可获得 18.01% 的芳香族化合物产率。它能有效裂解β-O-4 二聚体模型化合物中的 C-C 和 C-O 键^[2]。该催化剂在五个循环中表现出卓越的稳定性, 表明其具有在非均相木质素解聚系统中良好的应用潜力。这项研究强调了非均相 POMs 催化剂在木质素高值化利用方面的潜力, 符合绿色化学原则, 并为木质素的氧化解聚提供了一定的见解。

参考文献

- [1] Dong, L., Lin, L., Wang, Y et al., Breaking the Limit of Lignin Monomer Production via Cleavage of Interunit Carbon–Carbon Linkages, Chem, 2019, 5(6), 1521-1536.
- [2] Jing, Y., Guo, Y., Wang, Y et al., Catalytic Production of Value-Added Chemicals and Liquid Fuels from Lignocellulosic Biomass, Chem, 2019, 5(10), 2520-2546.



高分散 Ru-N-C 催化剂氧化解聚木质素研究

尹琪琪, 郭海威*

河北工业大学能源与环境工程学院, 天津, 300401

*guohaiwei@hebut.edu.cn

木质素, 作为自然界中唯一可再生的芳香族资源, 可替代不可再生的化石能源制备高附加值化学品和燃料。在木质素众多高值化利用技术中, 氧化解聚是较为可行的转化途径之一。但其面临以下瓶颈: (1) 木质素存在特殊的空间网状结构和复杂而稳定的连接键 (C-C/C-O 键), 其催化解聚需要苛刻的反应条件; (2) 传统催化剂活性位点利用率较低, 造成产物的收率和选择性较低。因此, 开发有效金属活性位的催化剂对实现其高效利用具有重大的意义。高分散的贵金属催化剂, 如单原子催化剂 (SACs) 或金属团簇催化剂, 由于金属基非均相催化剂的催化活性和选择性显著提高、活性位点利用效率最大化等优点而受到广泛关注。

本研究采用球磨法合成了高分散 Ru 负载氮掺杂碳载体 (图 1), 结合同步辐射表征, 识别催化剂中 Ru 的配位环境。活性测试表明 Ru-N-C 可实现木质素无外加碱以及温和的条件下 (空气气氛和 120 °C) 高效氧化解聚, 并得到一系列高收率芳香族物质。以木质素模型化合物 β -O-4 为底物, 其底物转化率 > 85%, 苯酚收率达到 80.6%。自由基淬灭实验证明氧气被活化超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)。结合 CO_2 程序升温脱附 (CO_2 -TPD) 证明碱位可以促进 β -O-4 模型底物中连接键断裂。本研究推动了高分散催化剂氧化解聚木质素制备高附加值化学品的进程。

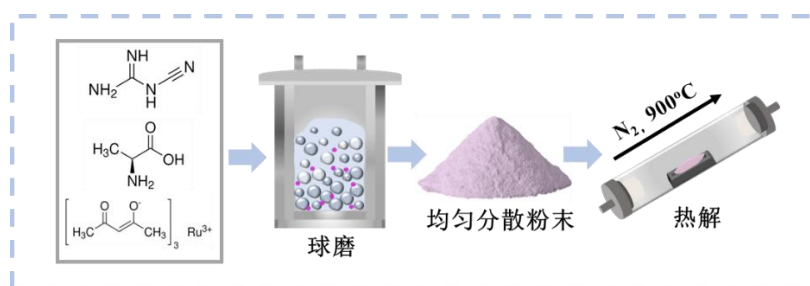


图 1 高分散 Ru-N-C 催化剂制备过程

参考文献

- [1] Z. Liu, H. Li, X. Gao et al., Rational highly dispersed ruthenium for reductive catalytic fractionation of lignocellulose, *Nat. Commun.*, **2022**, *13*, 4716.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

二元二醇低共熔溶剂高效解离桉树生物质及

木质素纳米瓶自组装

何宇璐, 王超*

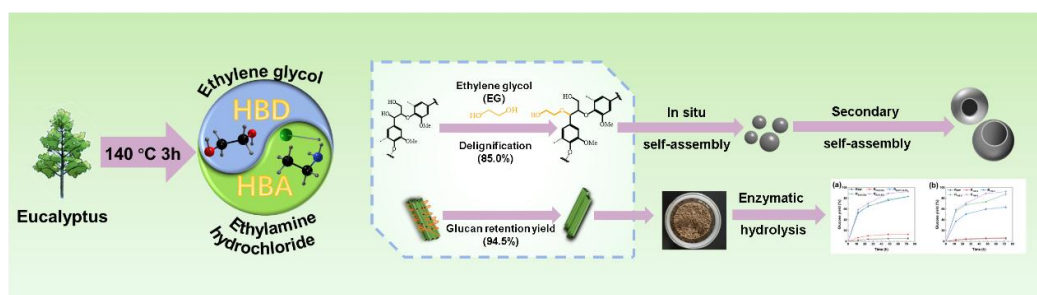
齐鲁工业大学(山东省科学院)生物材料与绿色造纸国家重点实验室, 山东济南, 250353

[*chaowang@qlu.edu.cn](mailto:chaowang@qlu.edu.cn)

与不可再生的石化资源不同, 农林生物质一直被认为是一种潜在的可再生资源。木质纤维生物质可用作生产生物燃料和功能性生物材料的前体。然而, 生物质的顽固性严重阻碍了碳水化合物的有效生物转化和木质素的分离。基于低共熔溶剂 (DES) 的生物质组分分离技术对于实现生物质高值化利用具有重要意义。

本研究开发了一种新型的二元 DES 解离木质生物质技术, 即乙胺盐酸盐-乙二醇 (EaCl-EG) 用于桉木生物质组分分离。与氯化胆碱的 DES 相比, EaCl-EG 可高效分离木质素 (85.0%) 和木聚糖 (80.0%), 同时浆料中保留了大量的纤维素 (94.5%)。值得注意的是, 桉木浆料经过酶解反应糖化率超过 92.5%。重要的是, 从 DES 中分离出高纯度木质素, 其回收率达到 97.8%, 该木质素保留较高的 β -O-4 结构, 原位自组装成近似球形纳米粒 (<100nm)。利用改进溶剂置换技术将木质素纳米粒组装成木质素纳米瓶, 极大提高木质素附加值。

本研究开发了一种二元二醇 DES 解离木质生物质组分技术, 并且原位自组装得到木质素纳米粒, 进一步自组装得到木质素纳米瓶, 可极大地提高生物炼制木质素价值。



摘要图



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

生物质平台化合物制备高密度螺环航空燃料

张文静, 呼延成*

中国矿业大学, 徐州, 221112

*ychu@cumt.edu.cn

高密度航空燃料是人工合成的密度大于 0.80 g/mL 的液体碳氢化合物, 如 JP-10、RJ-4 等, 它被广泛应用于航空航天领域中。与常规燃料相比, 它具有高密度和高体积燃烧热值等优点, 能有效提高飞行器的航程、航速、载荷等飞行性能。随着航天航空事业的不断发展, 对飞行器的性能指标要求越来越高。其中, 提高燃料的密度、体积热值是低成本提高飞行器推进性能的重要方式。在燃料箱体积一定的情况下, 燃料密度越高、体积热值越大, 飞行器航程就越远。因此, 开发高密度航空燃料, 已成为当前的研究热点之一。由于日益严峻的化石能源短缺和环境污染危机, 使得生物质基高密度航空燃料的研究受到越来越多的重视。以生物质基航空燃料替代传统石油基航空燃料也有助于我国早日实现“碳达峰、碳中和”的远大目标。更重要的是, 传统航空燃料由于自身组成结构等限制, 其密度很难再大幅提升, 而生物质自身的多环结构在制备高密度航空燃料组分方面表现出巨大的潜力。

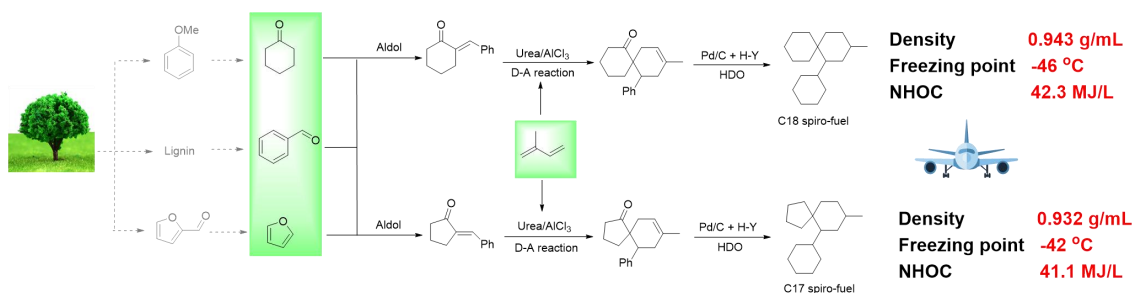


图 1 以生物质平台化合物为原料制备高密度航空燃料

我们开发出了生物质路线合成 C₁₇ 和 C₁₈ 高密度螺环航空燃料。首先以生物质平台化合物环己酮/环戊酮和苯甲醛为原料, 在碱性条件下发生羟醛缩合反应。然后, 以 Lewis 酸离子液体作为催化剂, 羟醛缩合产物与异戊二烯在室温下发生螺 D-A 反应得到产物, Urea/AlCl₃ 离子液体表现出了优异的催化性能且能循环使用。最后, 螺 D-A 反应产物以 Pd/C 和 H-Y 作为催化剂, 进行加氢脱氧得到 C₁₇ 和 C₁₈ 高密度航空燃料。所制备的高密度航空燃料, 密度大于 0.93 g/mL、热值大于 41 MJ/L、冰点小于 -40 °C。其性能优于传统使用的 RJ-4, 具有良好的应用前景。



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

氮掺杂的木质素衍生炭氧化断裂木质素 C-O/C-C 键研究

刘娜, 郭海威*

河北工业大学能源与环境工程学院, 天津, 300401

*guohaiwei@hebut.edu.cn

木质素具有丰富的芳香化合物单元, 作为可再生能源和有价值的化学品的候选者, 开发高效、经济的催化体系推进木质素的高效利用对于实现双碳目标具有重要研究意义。木质素高效解聚为高附加值芳香族单体关键在于构建高效活化 O_2 和 C-O/C-C 键催化体系。

前期研究发现^[1], 氮掺杂木质素炭 (NC) 在木质素氧化解聚中表现出一定活性, 然而其在氧气活化及 C-O/C-C 键断裂活性尚不明确。基于此, 本研究制备了一系列氮掺杂碳材料, 对木质素模型底物及真实木质素氧化降解活性进行了评价。研究发现, 以碱木素为碳源制备的 NC 800 对 β -O-4 氧化解聚表现出良好的催化活性 (转化率 > 95%, 单体产率最高 80%), 远高于其他碳源衍生 NC 材料。结合 CO_2 程序升温脱附 (CO_2 -TPD) 发现碱木素衍生 NC 800 表面含有丰富的碱位, 这些碱位可以活化底物中的 C_{β} -H 键并促进 β -O-4 模型底物中 C-O 键断裂。进一步, 本研究通过一系列的对照试验以及表征手段揭示碳源在催化剂制备过程中对催化剂结构和性能的影响, 提出了可能的反应路径 (图 1), 为设计更高效的木质素衍生炭载体提供理论支持。

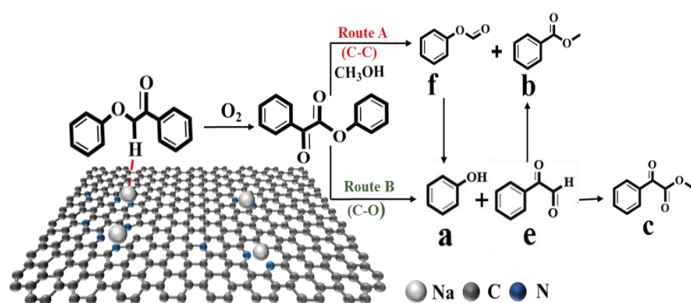


图 1 本研究提出的氮掺杂碳材料木质素炭氧化解聚木质素反应路径

参考文献

- [1] Guo H, Chen Z, Yin Q, et al. Waste to wealth: H₂S-free fabrication of Fe-ZnS/NC by industrial lignin self S-doping for efficient lignin aerobic oxidation[J], Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 339: 123129.



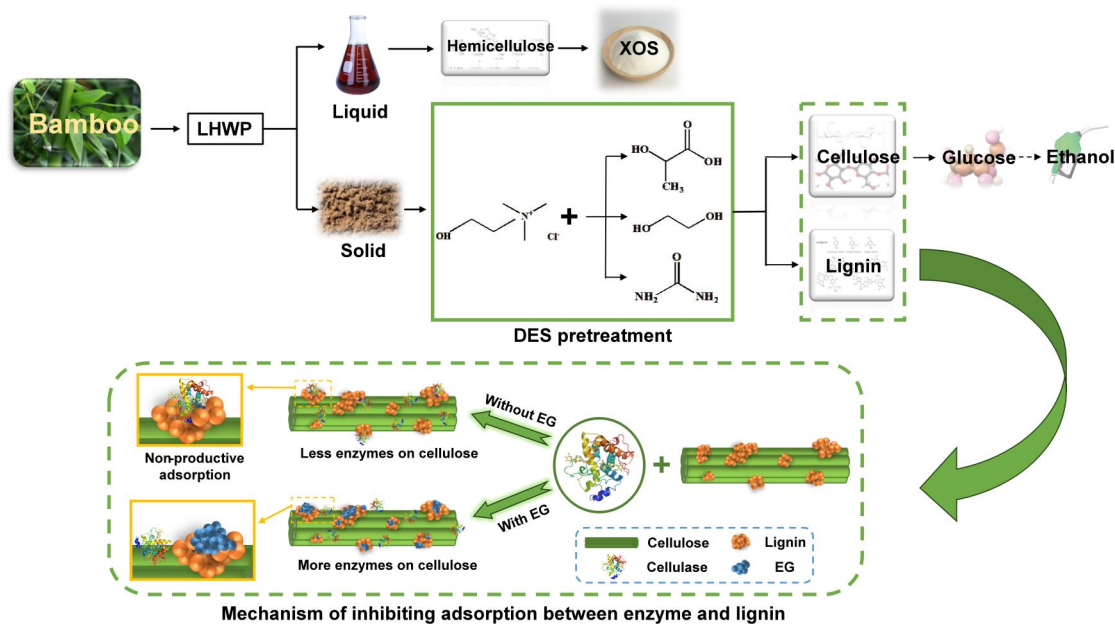
木质素改性增效木质纤维素酶解的机制研究**

陈婷琨, 黄晨, 房桂干*

中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京, 210042

*fangguigan@icifp.cn

水热预处理 (LHWP) 能够将木质纤维原料中的半纤维素转化为高价值的低聚糖, 但过程中木质素的缩聚反应会增强其疏水性, 并导致其同酶的无效吸附增加, 进而抑制纤维素酶水解。为减轻水热预处理残留木质素对纤维素酶的无效吸附, 本研究对水热预处理物料进行多元醇基的低共熔溶剂 (DES) 预处理, 解构木质纤维的同时在木质素侧链引入亲水性基团, 有效降低了预处理残留木质素的疏水性 (8.1L/g 至 2.8L/g), 有效提高了纤维酶水解得率, 提升后可达 100%, 约为原料的 7.7 倍, 在木质素脱除率接近的前提下, 相较于酸性和碱性 DES 体系增加了 2.3 倍和 5.5 倍; 同时获得了含有较高脂肪族羟基的改性木质素, 为制备结构完整的高品质木质素以及林木生物质的高值化利用提供了新的思路。



参考文献

- [1] 陈婷琨, 周雪莲, 詹云妮等, 三元低共熔溶剂快速解离毛竹及提高酶水解得率研究, *林业工程学报*, **2023**, 8(05), 86-92.
- [2] Chen Huang, Yunni Zhan, Jia Wang et al., Valorization of bamboo biomass using combinatorial pretreatments, *Green. Chem.*, **2022**, 24, 3736-3749.
- [3] Jinyuan Cheng, Chen Huang, Yunni Zhan et al., Effective biomass fractionation and lignin stabilization using a diol DES system, *Chem. Eng. J.*, **2022**, 443 (April), 136395.



“木质素优先”的低共熔溶剂设计策略及木质素的分离与利用

程金元, 刘旭泽, 房桂干*

中国林科院林产化学工业研究所, 南京, 210042

*fangguigan@icifp.cn

低共熔溶剂 (DES) 的开发对木质素的分离具有重要意义。针对酸性低共熔溶剂分离过程中木质素解构破坏严重, 我们以多元醇为氢供体, 以氯化胆碱为氢受体, 并辅之以氯化铝、草酸等助剂, 设计合成了可用于分离高品质木质素的多元醇基低共熔溶剂¹。如图 1 所示, 该溶剂中的多元醇可猝灭木质素降解过程中产生的正碳离子, 有效降低了木质素的解聚与缩聚反应, 获得木质素侧链 α 位衍生化的高品质木质素。木质素侧链 α 位多元醇衍生化后可抑制木质素中发色基团的产生, 获得高白度的木质素, 该木质素表现出较强的抗紫外特性²。此外, 该衍生化可显著增加木质素的亲水性, 减少了木质素微球核生长过程中木质素大分子之间的团聚, 构建了过程简单、得率高、成本低的木质素微球制备新策略, 该木质素微球可作为吸附剂用于污水处理^{3,4}。

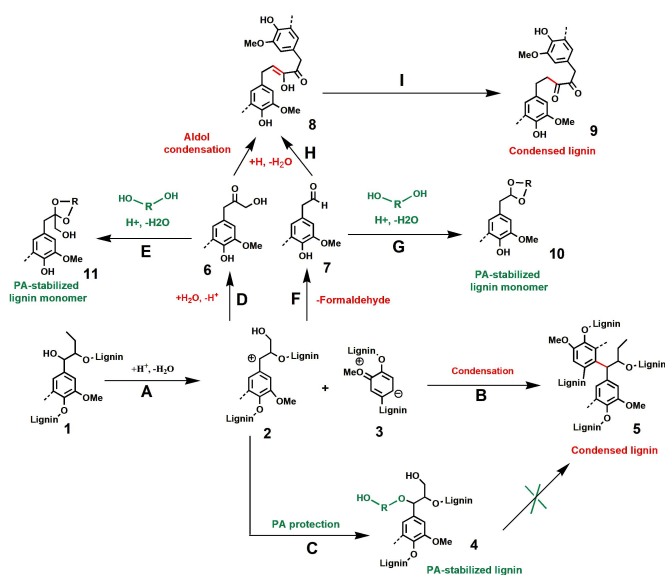


图 1 多元醇接入木质素侧链抑制木质素解聚和缩聚的示意图

- 1 J. Cheng, X. Liu, et al., *Green Chem.*, 2023, **25**, 6270–6281.
- 2 J. Cheng, X. Zhou, et al., *Green Chem.*, 2024, **26**, 8298–8314.
- 3 J. Cheng, C. Huang, et al., *Green Chem.*, 2023, **25**, 1571–1581.
- 4 J. Cheng, Y. Zhan, et al., *J. Clean. Prod.*, 2023, **394**, 136322.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

基于低共熔溶剂预处理策略的生物质组分定向高效分离及转化研究

马成业, 文甲龙*, 李正龙, 袁同琦

北京林业大学, 北京, 100083

浙江大学衢州研究院, 衢州, 324000

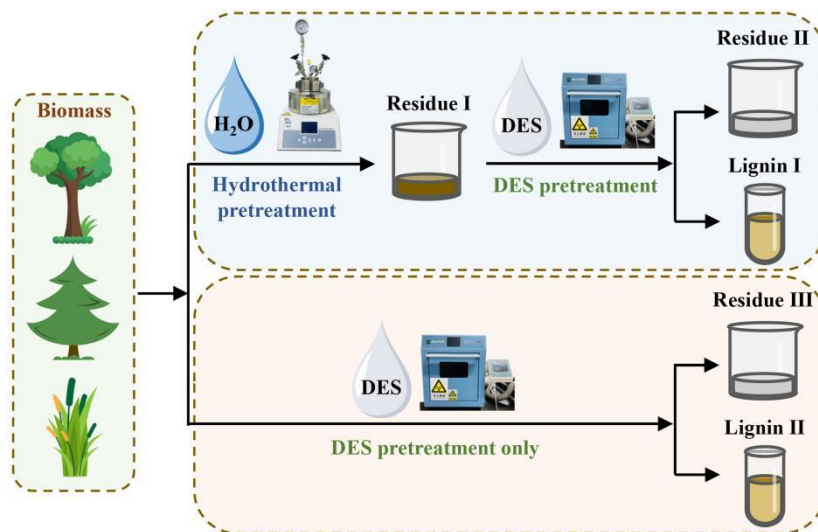
*wenjialonghello@126.com

当前, 利用储量丰富的木质纤维生物质资源开发生物质能源、材料和化学品是世界各国的广泛共识。然而, 如何构建低成本绿色的生物质资源全组分高效拆解和转化利用途径, 是生物质化学加工领域的重点和难点问题。多年来, 全球众多研究人员在纤维素乙醇及生物质炼制的大背景下提出了众多的生物质预处理策略和技术手段, 但目前大多数预处理策略仍然只关注生物质中特定组分的拆解分离及转化, 而忽略了生物质全组分的高效拆解及转化利用, 这导致其他组分结构遭到破坏, 严重限制了其下游高附加值转化利用潜力, 制约着当前生物质全组分拆解和转化技术的低成本规模化。本论文以国家对于木质纤维生物质全组分分离及化学转化利用制备生物基化工产品等关键领域技术的重大需求为明确导向, 针对高活性/高芳基醚键木质素的定向分离、纤维素的高效分离及酶解增效策略、半纤维素优先脱除等领域目前尚存在的相关技术瓶颈及其科学问题, 以代表性的木质纤维生物质资源为研究对象, 设计并构建生物质抗降解屏障破除和木质素定向分离为核心目标的酸性/碱性低共熔溶剂 (DES) 绿色环保预处理体系, 从而实现细胞壁主要组分的拆解分离, 获得高活性/高芳基醚键木质素和易于转化利用的纤维素组分, 为解决生物质全组分拆解及转化利用的瓶颈提供可行的技术支撑。

关键词: 生物质, 木质素, 半纤维素, 低共熔溶剂预处理, 组分分离



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连



参考文献

- [1] **Cheng-Ye Ma**, Ling-Hua Xu, Qian Sun, Xiao-Jun Shen, Jia-Long Wen*, Tong-Qi Yuan. Tailored one-pot lignocellulose fractionation to maximize biorefinery toward controllable producing lignin nanoparticles and facilitating enzymatic hydrolysis, *Chem. Eng. J.* 450 (2022) 138315.
- [2] Yu-Fei Gao, **Cheng-Ye Ma***, Qian Sun, Xin-Xu Zhang, Jing Liu, Jia-Long Wen*, Rou-Xi Chen, Hsing-Lin Wang, Tong-Qi Yuan, Rapid and efficient preparation of cationized lignin for downstream high value-added utilization of biodegradable antimicrobial nanofibrous membranes, *Chem. Eng. J.* 481 (2024) 148514.
- [3] **Cheng-Ye Ma**, Ling-Hua Xu, Qian Sun, Shao-Ni Sun, Xue-Fei Cao, Jia-Long Wen*, Tong-Qi Yuan, Ultrafast alkaline deep eutectic solvent pretreatment for enhancing enzymatic saccharification and lignin fractionation from industrial xylose residue, *Bioresour. Technol.* 352 (2022) 127065.
- [4] **Cheng-Ye Ma**, Ling-Hua Xu, Chen Zhang, Kai-Ning Guo, Tong-Qi Yuan, Jia-Long Wen*, A synergistic hydrothermal-deep eutectic solvent (DES) pretreatment for rapid fractionation and targeted valorization of hemicelluloses and cellulose from poplar wood, *Bioresour. Technol.* 341 (2021) 125828.
- [5] **Cheng-Ye Ma**, Xi-Tao Luo, Ling-Hua Xu, Qian Sun, Jia-Long Wen, Xiang-Feng Liang, Hui-Zhou Liu, Tong-Qi Yuan, Structural elucidation and targeted valorization of untractable lignin from pre-hydrolysis liquor of xylose production via a simple and robust separation approach, *Int. J. Biol. Macromol.* 253 (2023): 127029.



熔盐水合物预处理蓖麻壳分离儿茶酚木质素**

邵鲁鹏^{1,*}, 夏伟宇¹, 刘玉¹, 许凤^{1,2,*}

1. 齐鲁工业大学(山东省科学院)生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 山东济南, 250353;

2. 北京林业大学, 林木生物质化学北京市重点实验室, 北京, 100083

*shaolp@qlu.edu.cn; xfx315@bjfu.edu.cn

儿茶酚木质素(C-型木质素)因其较强的耐酸性可以从生物质原料中分离出来而结构不被破坏,这使得C-型木质素成为一种可被高值化利用的“理想木质素”^[1]。本研究开发了一种有效的方法,即使用酸化的溴化锂熔盐水合物(LiBr-AMSH)从蓖麻籽壳中分离C-型木质素。在最佳条件下(用60mM HCl的60 wt% LiBr溶液在150℃条件下反应1h),96 wt%的固体样品(基于蓖麻籽壳中的克拉森木质素)被分离出来。结构鉴定表明分离出的木质素样品中苯并二恶烷(BD)结构占比高达99%。此外,在最佳条件下,C-型木质素的产率为12.8 wt%(基于原料)。本研究为蓖麻籽壳中C-型木质素的分离提供了一种绿色高效的方法,有利于C-型木质素的高值化利用。

关键词: 儿茶酚木质素; 蓖麻籽壳; 酸化溴化锂; 苯并二恶烷; 咖啡醇



酸化溴化锂熔盐体系处理蓖麻籽壳分离C-木质素

参考文献

- [1] W. Xia, C. Cui, L. Shao, Y. Liu, X. Li, C. Wang, D. Zhao, F. Xu, Efficient separation of catechyl lignin from castor seed coats via molten salt hydrate, *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, 353, 128487.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

糠醛渣木质素的提取及其增强壳聚糖膜性能研究

王敏^{a,b}, 王烟霞^{a*}, 刘伟^a, 郭腾飞^a, 李伟伟^b, 王志刚^{a,b*}

^a 德州学院 化学化工学院山东 德州 253023

^b 中北大学 化学化工学院山西 太原 030001

王烟霞, E-mail: wangyanxia318@163.com; 王志刚, E-mail: wangzhigang158@163.com

摘要: 糠醛渣是一种生物质类废弃物, 其含有大量的木质纤维素, 实现其木质素与纤维素、半纤维素组分的分离不仅可以实现固废高值化利用, 还可以解决糠醛渣堆放导致的环境污染问题。本文制备了氯化胆碱-乳酸低共熔溶剂, 采用低共熔溶剂法提取糠醛渣中木质素, 并以获得的木质素-低共熔溶剂为反应液, 制得木质素增强的壳聚糖膜。结果显示: 低共熔溶剂法提取的糠醛渣木质素的得率为 73.61%, 且富含愈创木基与对羟基苯甲酸酯亚结构, 具有分子量小、分散性高 (465 g/mol, PDI=1.55)、孔道结构丰富等特点^[1]。通过对木质素-壳聚糖膜的表征, 发现木质素的加入, 改善了壳聚糖膜材料的疏水性、抗氧化性等, 有效拓展了其应用。DES 作为低分子增塑剂增加了壳聚糖链的间距, 提高了链的灵活性; 同时, 木质素对壳聚糖基质的亲和力可以增强结晶度, 并进一步增强木质素膜的耐水性及力学性能^[2]。以工业生物质类废弃物源的木质素和壳聚糖为原料, 制备高性能复合膜, 不仅可以进一步拓宽木质素的下游市场, 也有望实现环境保护与资源化利用的双重目标。

关键词: 糠醛渣; 低共熔溶剂; 木质素; 木质素-壳聚糖膜

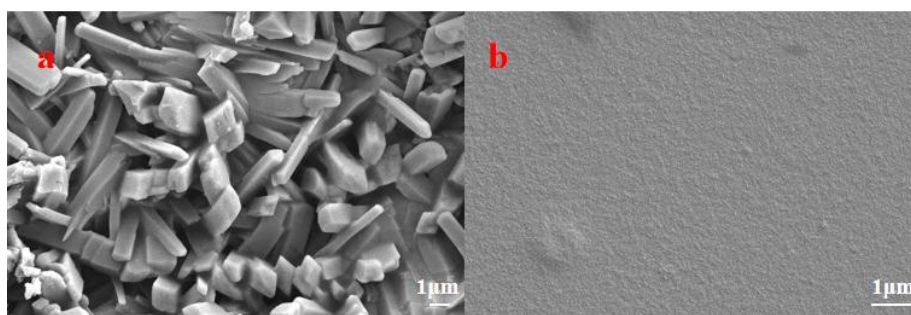


图 1 木质素-壳聚糖膜 SEM 图, a: 香草酸-壳聚糖膜, b: 木质素-壳聚糖膜

参考文献

- [1] Owhe E O, Kumar N, Lynam J G. Lignin extraction from waste biomass with deep eutectic solvents: molecular weight and heating value[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2021, 32: 101949.
- [2] Catarina F, Elodie M, Solange M, et al. New deep eutectic solvent assisted extraction of highly pure lignin from maritime pine sawdust (Pinus pinaster Ait.)[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 177: 294-305.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

青年论坛 C

Young Scholar Forum C



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

会议手册顺序	报告人	题目	邮箱号	单位
OL-YC-01	张北	木质素基宏观碳材料的开发及环境应用	beizhang@zju.edu.cn	浙江大学长三角智慧绿洲创新中心
OL-YC-02	杜健	高性能木质素基摩擦正极材料的制备及在传感中的应用	dujian01@dlpu.edu.cn	大连工业大学
OL-YC-03	曹阳	木质素碳材料负载铜物种促进界面*OH催化氧化生物质分子	yang.cao@polyu.edu.hk	香港理工大学
OL-YC-04	朱旭海	木质素支化型烷基醚结构的探索	zhuxh@dicp.ac.cn	中国科学院大连化学物理研究所
OL-YC-05	聂根阔	木质纤维素提质转化与催化机制	niegenkuo@qust.edu.cn	青岛科技大学
OL-YC-06	刘启予	木质纤维素高效解构制取非缩合木质素	liuqiyu@gdut.edu.cn	广东工业大学
OL-YC-07	代可欣	基于原位低共熔溶剂的三素高效分离及巨菌草木质素结构特性研究	512068412@qq.com	大连理工大学
OL-YC-08	王水众	原子级分散金属钨催化降解木质素制备烯炔功能化苯酚	szwang@bjfu.edu.cn	北京林业大学
OL-YC-09	呼延成	生物质催化转化制备可降解聚酯单体多元酸	ychu@cumt.edu.cn	中国矿业大学
OL-YC-11	陈露	高效催化剂用于木质素的还原催化解聚	lc962@cam.ac.uk	剑桥大学
OL-YC-12	吕玉苗	催化剂结构有序度在木质素C-O键断裂过程中的作用机制研究	ymlv@ipe.ac.cn	中国科学院过程工程研究所



木质素基宏观碳材料的开发及环境应用

张北*, Toshihiro Isobe, Manabu Fujii, 陈宝梁

浙江大学长三角智慧绿洲创新中心, 嘉兴, 314100

*beizhang@zju.edu.cn

将木质素基固体废弃物资源化用于环境污染治理,能够优化技术路径,突出协同增效,推进减污降碳 [1,2]。结合目前生物质基碳材料的制备及研究现状 [3],开发具有宏观自支撑结构的新型碳材料,能够拓展环境应用范围,增强应用潜能。本研究利用木质素特有的芳香结构、热塑性及热固性,通过调控其热转化过程中的构型及孔结构,成功开发了具有多孔结构的木质素基宏观碳材料。其多层次孔结构能够有效吸附去除环境污染物。此外,在热转化过程中构筑的石墨化结构赋予其出色的电化学性能 [4],可用于木质素基自支撑电极材料。本研究利用制备的宏观碳材料作为电极材料,构建电化学高级氧化体系,研究对环境污染物双酚 A (Bisphenol A) 和地塞米松 (Dexamethasone) 的去除效果。结果表明,木质素宏观碳电极的多孔结构能够增强污染物与电解过程中的活性氧相互作用,促进降解效率。通过阳极氧化及阴极电芬顿协同耦合,能在短时间内实现污染物的有效矿化,矿化机制主要是通过羟基自由基的加成及开环反应。基于以上分析,本研究提供了一种绿色、可持续性制备木质素宏观碳电极的途径,有望同步实现木质素废弃物的资源化及环境污染治理。

参考文献

- [1] He, M.; Xu, Z.; Hou, D.; Gao, B.; Cao, X.; Ok, Y. S.; et al. 2022 Waste-Derived Biochar for Water Pollution Control and Sustainable Development. *Nat. Rev. Earth Environ.* 3 (7), 444–460.
- [2] Zhang, B., Biswal, B. K., Zhang, J., & Balasubramanian, R. 2023 Hydrothermal Treatment of Biomass Feedstocks for Sustainable Production of Chemicals, Fuels and Materials: Progress and Perspectives. *Chem. Rev.* 123, 7193–7294.
- [3] Zhang, B.; Jiang, Y.; Balasubramanian, R. 2021 Synthesis, Formation Mechanisms and Applications of Biomass-Derived Carbonaceous Materials: A Critical Review. *J. Mater. Chem. A* 9 (44), 24759–24802.
- [4] Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan, M. A. 2009 Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.* 109 (12), 6570–6631.



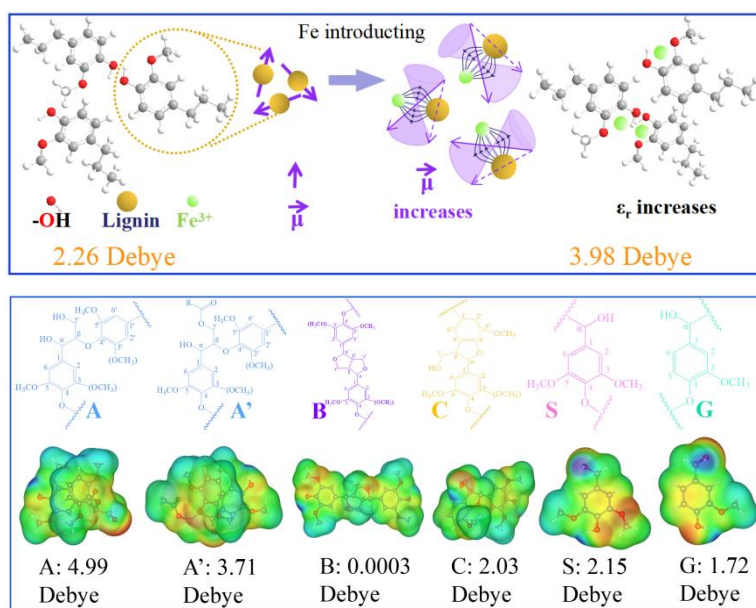
高性能木质素基摩擦正极材料的制备及在传感中的应用

杜健, 李超, 王海松*

大连工业大学, 大连, 116034

*wanghs@dlpu.edu.cn

木质素材料由于具有良好的生物可降解性和生物相容性,被认为是构建高性能摩擦电纳米发电机(TENG)的可持续和有应用前景的摩擦电极。采用木质素作为纳米填料来提高TENG的输出性能,创新地采用5种不同结构的木质素分级产物作为羧甲基纤维素的摩擦正性纳米填料。计算模拟和实验结果验证了具有更多S单元、A型键和大分子量的木质素具有更高的介电常数和摩擦电性能。基于该发现,在1 Hz接触频率下,丙酮木质素具有最高的介电性能,所构建的TENG的最大瞬时输出功率密度为836.64 mW/m²。此外,过渡金属(铁)离子配位碱木质素作为可生物降解羧甲基纤维素(CMC)的高性能摩擦正纳米填料来构建可生物降解的纳米材料。由于外源铁离子与木质素上的芳香环连接相互作用导致木质素骨架上电子云的扩大和摩擦极性的增强,最大输出功率密度为147.19 mW/m²。木质素作为纳米填料为提高生态友好型TENG摩擦电输出性能提供新思路,用于自供电传感或机械能收集。



参考文献

- [1] Chao Li, Jiaji Yue, Bing Wang, Yehan Tao, Jinwen Hu, Jie Lu, **Jian Du***, Haisong Wang. Unveiling the mechanism of lignin nanofiller in boosting the performance of triboelectric nanogenerators. Nano Energy, 126, 109631 (2024).
- [2] Wencan Chen, Chao Li, Yehan Tao, Jie Lu, **Jian Du***, Haisong Wang, Modulating spatial charge distribution of lignin for eco-friendly and recyclable triboelectric nanogenerator. Nano Energy, 116, 108802 (2023)



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质素碳材料负载铜物种促进界面 $\cdot\text{OH}$ 催化氧化生物质分子**

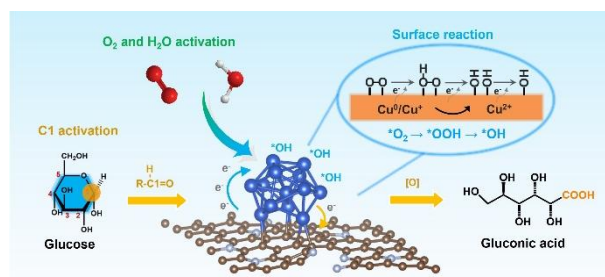
曹阳¹, Qiaozhi Zhang², Iris K.M. Yu^{2*}, Daniel C.W. Tsang^{3*}

¹ 香港理工大学, 土木与环境工程系, 中国香港; ² 新加坡国立大学, 土木与环境工程系, 新加坡;

³ 香港科技大学, 土木与环境工程系, 中国香港

* irisyu@nus.edu.sg; cedan@ust.hk

催化氧化生物质制备高附加值化学品为生物炼制技术提供了经济可行性。^[1,2] 本研究设计制备氮改性木质素碳载体负载高活性铜物种制备 Cu/C-N 催化剂, 在空气氛围下 (21% O₂), 此催化剂表面原位生成 $\cdot\text{OH}$ 物种并实现选择性氧化葡萄糖制备糖酸。结合多种 X-光谱分析 (XAFS、XPS、XRD), 葡萄糖分子在低化学态 Cu 位点上发生葡萄糖醛基 (C₁HO) 氧化。通过在 D₂O 溶液中同位素效应 (KIE) 的动力学研究和原位拉曼实验, 证实 O₂ 在 Cu⁰/Cu⁺ 位点上被原位活化, 形成局部吸附的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 其作为主要活性氧物种参与催化反应。KIE 结果表明, 在 D₂O 溶液中的葡萄糖氧化速率低于在 H₂O 溶液中的氧化速率, 证明了水 (H₂O/D₂O) 或其中间活性产物 (例如 $\cdot\text{OH}/\cdot\text{OD}$) 参与了催化氧化反应。结合 DFT 理论计算, 我们提出了 O₂ 活化通过 $\cdot\text{OOH}$ 中间体生成 $\cdot\text{OH}$ 的反应路径。与外加过氧化氢分解产生 OH 自由基相比 (选择性为 40%), O₂ 活化原位产生的界面 $\cdot\text{OH}$ 物种对葡萄糖分子醛基的氧化更为具选择性 (选择性 91%)。研究结果表明, 使用非贵金属催化剂可以活化 O₂ 和 H₂O, 通过调整界面 $\cdot\text{OH}$ 的原位生成实现生物质醛基化合物的高效催化氧化。



Cu/C-N 催化氧化葡萄糖醛基反应机理

参考文献

- [1] Y. Cao, J. Gao, C. Zhang, D.C.W. Tsang et al., Fast and Selective Production of Aromatics via Efficient Lignin Depolymerization: Critical Factors and Mechanism Studies, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2022**, *10*, 15273-15283.
- [2] Y. Cao, M. He, S. Dutta et al., Hydrothermal carbonization and liquefaction for sustainable production of hydrochar and aromatics, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2021**, *152*, 111722.



木质素支化型烷基醚结构的探索

朱旭海^{1,*}, Mikhail Balakshin^{2,†}, 路芳¹,

¹ 中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 600020

² 芬兰阿尔托大学, 艾斯堡, 02150

* zhuxh@dicp.ac.cn

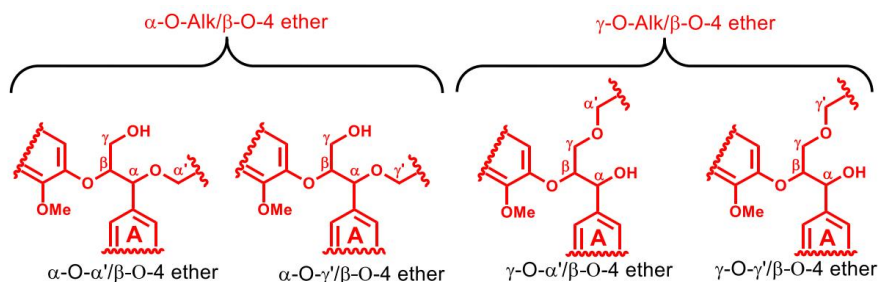


图 1. 烷基醚/ β -O-4 结构

对木质素结构的了解是合理利用木质素的前提。最近的研究表明, 云杉的磨木木质素 (SMWL) 中含有大量的多类型支链烷基醚部分^[1]。然而, 有关它们的结构信息仍然不明确, 木质素生物合成过程中的确切形成机制也尚不清楚。因此, 我们基于真实木质素模型化合物和计算机模拟中可用的 NMR 数据, 重点研究了 SMWL 的 HSQC 光谱中木质素侧链 α 和 γ 位置上这些部分的确切结构信息^[2]。结果显示 HSQC 光谱中的特定区域归因于烷基醚/ β -O-4 (图 1) 和烷基醚/ β - β' 结构中的不同烷基醚片段。随后, 我们利用所开发的氢键识别方法研究了木质素中各种烷基醚/ β -O-4 结构的形成^[3,4]。首先使用了核磁共振波谱法对多种 β -O-4 型亚甲基醌结构化合物 (分别为 GS-、GG-和 GH-QM, 它们在 β -醚化芳环位置上有所差异) 的结构进行表征, 并在 25°C 下进行了醇亲核加成实验, 以模拟植物细胞壁中烷基醚/ β -O-4 结构的形成。通过结构-反应关系分析表明, 氢键和空间位阻之间的竞争效应决定了亲核试剂接近平面亚甲基醌结构的方向和可及性, 从而导致了加合产物的立体构型分化。该模型实验将为木质素中烷基醚结构的结构信息和生物合成路线提供参考。

参考文献

- [1] M. Balakshin, E. A. Capanema, X. Zhu, I. Sulaeva, A. Potthast, T. Rosenau, O. J. Rojas, Spruce milled wood lignin: linear, branched or cross-linked?, *Green Chemistry*, **2020**, 22, 3985-4001.
- [2] X. Zhu, J. Sipila, A. Potthast, T. Rosenau, M. Balakshin, Exploring Alkyl-O-Alkyl ether structures in softwood milled wood lignins, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2022**, 71, 580-591.
- [3] X. Zhu, C. Zhang, H. Ma, F. Lu, Stereo-Recognition of Hydrogen Bond and Its Implications for Lignin Biomimetic Synthesis, *Biomacromolecules*, **2022**, 23, 4985-4994.
- [4] X. Zhu, D. Zhang, R. Lu, F. Lu, Formation of lignin alkyl-O-alkyl ether structures via 1,6-addition of aliphatic alcohols to β -O-4-aryl ether quinone methides, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2023**, 21, 5840-5854.



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

木质纤维素提质转化与催化机制

聂根阔*

青岛科技大学，青岛，266000

* Email: niegenkuo@qust.edu.cn

高品质燃料具有高热值和良好的低温性能，为飞行器（导弹、火箭、战机、空天飞行器）提供动力，增加射程和有效载荷，是一类封闭的多环和特定空间构型的烃类化合物。作为燃料，其性质远远超过由木质纤维素直接制备的燃料如低碳醇、链烷烃、单环烷烃和芳烃等。木质纤维素是地球上最丰富的可再生清洁资源(1700 亿吨/年)，由其合成高品质燃料可以极大提高木质纤维素的利用价值。但木质纤维素结构复杂，含氧丰富，由其合成高品质燃料需要精准设计燃料分子结构和合成路线，需要高选择性加氢脱氧、特定 C-C 键偶联和碳骨架异构等，过程生成水。这需要集约的多功能结构性催化剂，具备强酸、耐水、疏水、加氢、孔道择型并抑制结焦的作用。本文围绕木质纤维素高品质燃料合成，设计及构筑了多种功能性固体酸催化剂，催化合成了一系列多环高密度燃料并研究了其催化机制。此外，本文还介绍了通过构筑金属-酸-还原性固体酸以及高氧缺陷复合氧化物催化五羟甲基糠醛选择性加氢脱氧合成高碳醇（端二醇），以及氧化制备呋喃二甲酸的工作。

总之，利用木质纤维素合成高品质燃料及精细化学品，减少碳足迹，不仅顺应世界能源变革潮流和产业发展大势，也符合国家对能源化学化工行业发展的战略需求。

参考文献

- [1] Y. Xu, G. Nie, X. Jiang, et al., Synthesis of 1-hexanol by highly selective hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural using Ni/MCM-41 and Pt-WO_x/t-ZrO₂, *Chem. Eng. J.* 2024, 150695.
- [2] Q. Li, G. Nie, H. Wang, et al., Synthesis of high-grade Jet fuel blending precursors by aldol condensation of lignocellulosic ketones using HfTPA/MCM-41 with strong acids and enhanced stability, *Appl. Catal. B-Environ.* 2023, 325: 122330.
- [3] G. Nie, H. Wang, Q. Li, et al., Co-conversion of lignocellulosic derivatives to jet fuel blending by an efficient hydrophobic acid resin, *Appl. Catal. B-Environ.* 2021, 292: 120181.



木质纤维素高效解构制取非缩合木质素

刘启予（报告作者），邱学青*

广东工业大学，广州，510006

Email: liuqiyu@gdut.edu.cn

木质纤维素主要由纤维素、半纤维素和木质素组成，三组分的理化性质差异大，同步转化利用难。因此，高效拆解木质纤维素结构，获取高纯度单一组分是实现木质纤维素高值化利用的前提。然而，木质纤维素的组分分离通常依赖苛刻的反应条件以保证分离产物的纯度，这极易导致木质素的结构缩合，限制了其在后续的高值化利用。报告人长期从事基于非缩合、高纯度木质素获取的三素分离技术的开发和应用。①提出了高浓度甲酸低温溶解木质素新技术；②开发了对甲苯磺酸耦合乙醇体系、微波辅助甲醇分离体系等新体系；③开发了热过滤新型分离设备。均实现了高纯度、非缩合木质素的高效分离。分离出的木质素的 β -O-4键含量均可超过原料中含量的80%，催化解聚得到的单酚收率也可以达到理论最大收率的80%以上。该分离技术为高活性、高纯度的木质素获取提供了理论基础和技术支持。

参考文献

- [1] Qiyu Liu, Xinping Ouyang, Xueqing Qiu. J. Agr. Food Chem., **2022**, 70: 15430-15438
- [2] Qiyu Liu, Xinping Ouyang, Xueqing Qiu. Chem. Eng. J., **2023**, 454: 140237
- [3] Qiyu Liu, Xinping Ouyang, Xueqing Qiu. Green Chem., **2023**, 25, 9272-9281
- [4] Qiyu Liu, Xinping Ouyang, Xueqing Qiu. Ind. Crop. Prod., **2024**, 207: 117744



第四届全国木质素科学与技术学术研讨会暨第一届中国-东盟生物质转化与利用论坛
中国·大连

基于原位低共熔溶剂的三素高效分离及巨菌草木质素结构特性研究

代可欣, 孙亚琴*, 修志龙

大连理工大学生物工程学院, 大连, 116024

*sunyaqin@dlut.edu.cn

低共熔溶剂 (DES) 作为一种新型绿色溶剂, 具有制备工艺简单、可生物降解、生物相容性好等优点, 对木质纤维素具有较高的溶解性, 是生物质分离常用的绿色溶剂。原位 DES 能够降低时间和能耗成本、保持较高的木质素去除率, 同时解决了 DES 易结晶、易损失等问题。本研究通过酸性原位和碱性原位 DES 实现巨菌草 (*Pennisetum giganteum*, PG) 生物质三素高效分离, 并获得具有抗氧化性及抑菌性能的原位 DES 木质素。基于碱性原位 DES 去除木质素高达 95.25%, 极大程度保留纤维素 (94.62%) 和半纤维素 (73.43%), 显著提高了葡聚糖和木聚糖的酶解率, 分别为 99.70% 和 97.31%。此外, 采用现代分析技术对不同预处理方法及木质素回收方法得到的 8 种木质素进行表征。结果表明, 原位 DES 木质素结构单元保存较为完整, 具有低多分散性指数 ($PDI=1.01-1.45$) 和良好的 DPPH 抗氧化性能 ($RSI=10.93-13.43$)。当木质素添加量为 0.50 mg/mL 时, 其对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌、白色念珠菌具有显著抑菌效果。综上所述, 基于原位 DES 可实现木质纤维素三素组分的高效分离, 开发环境友好型生物质高效利用工艺和实现木质素高值化应用具有重要意义。

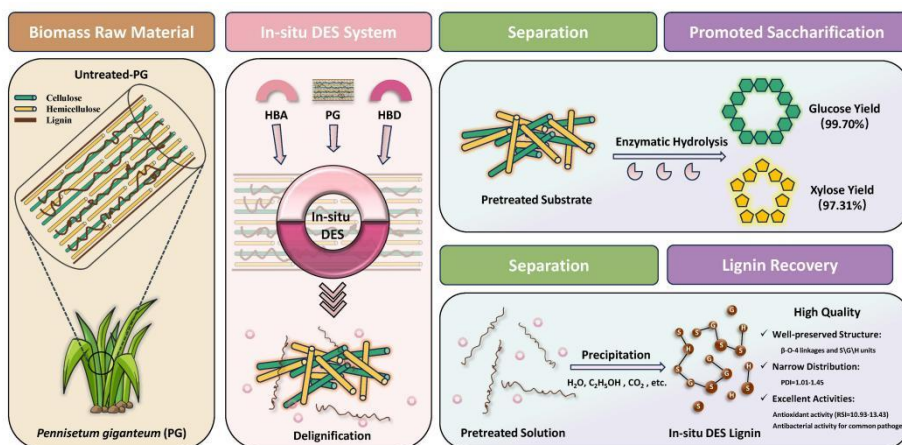


图 1 图文摘要

参考文献

- [1] J.K. Saini, Himanshu., Hemansi et al., Strategies to enhance enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass for biorefinery applications: A, *Bioresour. Technol.*, **2022**, 360, 127517.



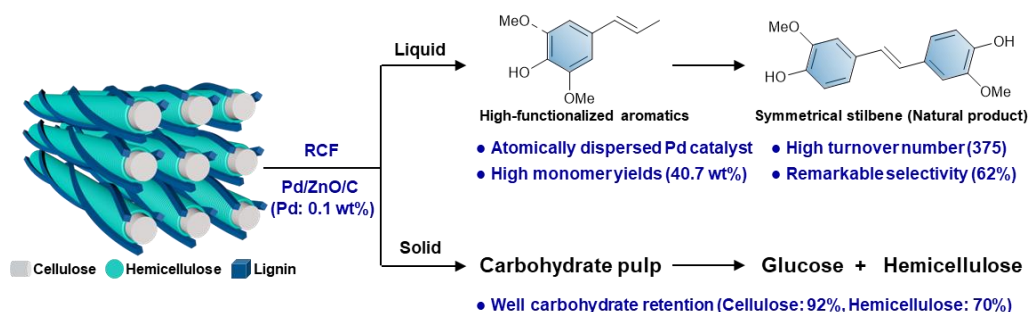
原子级分散金属钯催化降解木质素制备烯烃功能化苯酚

王水众（报告作者）*，宋国勇*

北京林业大学材料科学与技术学院，北京，100083

*北京市海淀区清华东路 35 号 szwang@bjfu.edu.cn

木质素作为林木生物质的主要成分之一，是自然界中唯一可再生的芳香碳氢资源，开发高效的多相金属催化剂将其转化为功能化酚类化合物对木质素高值化利用具有重要意义，同时也具有较大的挑战性。本研究报道了一种含量极低、原子级分散的金属钯催化剂（Pd/ZnO/C），可以有效地将木质纤维素中原生木质素转化为烯烃功能化苯酚单体，主要体现在四方面：1）单体产率为 40.7 wt%，接近木质素降解单体产率理论最高值；2）单一类型产物选择性为 62%，易于分离纯化；3）纤维素和半纤维素的保留率分别为 92 wt% 和 70 wt%，可一步酶催化转化为单糖；4）催化剂中金属钯的摩尔转化数为 375 mol_{酚类单体} mol_钯⁻¹，是商品化 Pd/C 的 46 倍。催化剂回收实验表明该催化剂具有良好的稳定性和可循环使用性。基于一系列模型化合物结果，本研究提出了当前催化体系下木质素降解的可能反应途径。鉴于功能化苯酚单体的高选择性，本研究以分离的 4-丙烯愈创木酚为底物，合成了一种用于药物研发的天然产物（二苯乙烯），实现了从木质素到高附加值低碳产品的开发过程。



参考文献

- [1] Y. Liao, S.-F. Koelewijn, G. Van den Bossche et al., A sustainable wood biorefinery for low-carbon footprint chemicals production, *Science*, **2020**, 367, 1385-1390.
- [2] S. Van den Bosch, W. Schutyser, R. Vanholme et al., Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 1748-1763.
- [3] Z. Liu, H. Li, X. Gao et al., Rational highly dispersed ruthenium for reductive catalytic fractionation of lignocellulose, *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 4716.
- [4] S. Wang, X. Li, C. Fu et al., Atomically Dispersed Palladium Driving Reductive Catalytic Fractionation of Lignocellulose into Alkene-Functionalized Phenols, *ACS Catal.*, **2024**, 14, 3565.



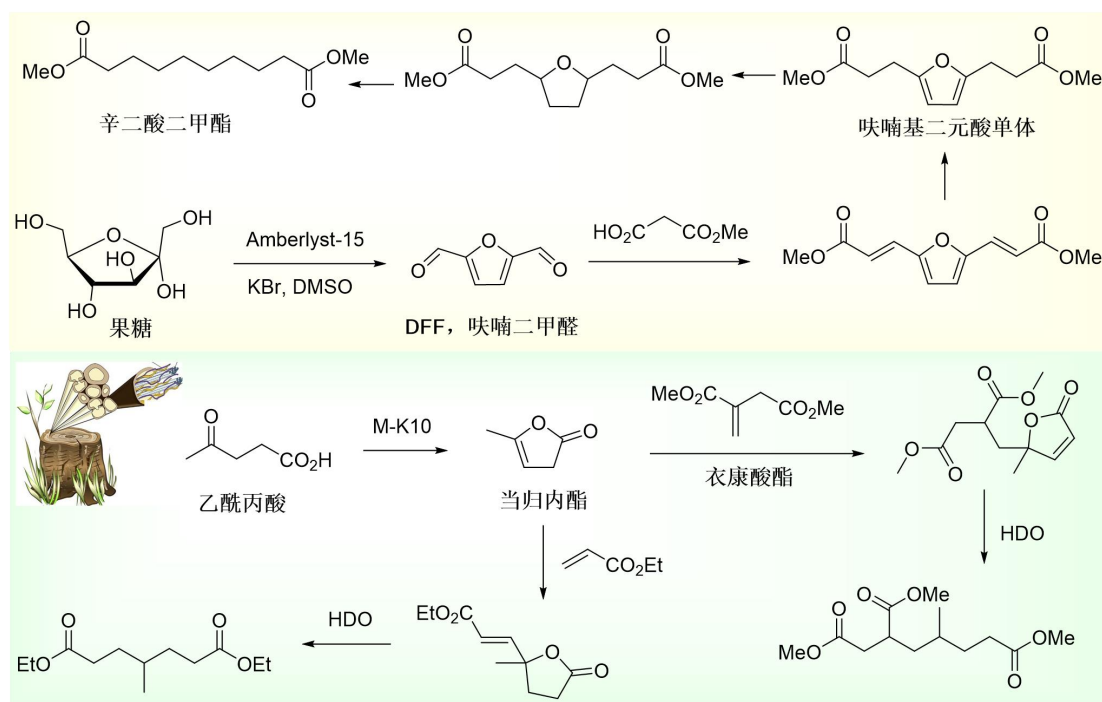
生物质催化转化制备可降解聚酯材料单体多元酸**

呼延成*

中国矿业大学，徐州，221116

*Email: ychu@cumt.edu.cn

我国已将“碳达峰”和“碳中和”纳入经济社会发展和生态文明建设整体布局，上升为了国家战略。对现占主导地位的石油能源体系进行变革替代是成功的关键。多元酸类能源化学品是重要的化工原料，可以制备可降解聚酯材料，广泛用于生产生活的各个行业。充分利用生物质及其衍生物制备多元酸，有可能提供一条不依赖化石资源的技术路线。本工作选择可从生物质获得的平台分子为原料，通过催化碳碳偶联反应以及后续的脱氢与氧化等工艺合成了常用的有机酸类化学品（下图）。主要包括如下几个方面：



以果糖为原料，在 DMSO 溶剂中，固体酸催化下，可以一步获得呋喃二甲醛。继续与丙二酸酯反应生成呋喃基不饱和酸酯，通过调控后续加氢深度，可以选择性获得不同骨架的二元羧酸酯，包括呋喃基二元酸、四氢呋喃基二元酸与辛二酸。

以乙酰丙酸为原料，经过脱水反应获得当归内酯，再与丙烯酸酯或者衣康酸酯反应可得到加成产物，最后再加氢脱氧，可以选择性获得可降解聚酯单体二元酸与三元酸。

参考文献

- [1] L. Yuan, Y. Hu, G. Li, F. Han, A. Wang, Y. Cong, T. Zhang, F. Wang and N. Li, Biomass-based production of trimellitic and trimesic acids, *Green Energy & Environment*, **2024**, 9, 1267-1278.



高效催化剂用于木质素的还原催化解聚**

陈露 (报告作者) *

剑桥大学化学系, 剑桥, CB2 1EW

*lc962@cam.ac.uk

我们开发多种高效催化剂用于木质素还原解聚, 其中包括高效的铂纳米颗粒-离子液体类均相催化体系 (Pt-ILs)¹、分散在碳空心球中的 Rh 纳米颗粒非均相相催化剂 (Rh@HCS, 图 1 a)^{2,3}, 以及负载在碳上的高活性 Pt-Ni 单原子合金催化剂 (Pt₁Ni/C, 图 1 b)⁴。铂纳米颗粒-离子液体类均相催化体系是木质素单体和二聚体模型化合物加氢脱氧的优良催化剂。然而, 在实际木质素转化过程中, 反应条件苛刻, Pt-ILs 稳定性有待提高。为了提高催化剂的稳定性, 我们将 Rh 纳米颗粒分散在碳空心球中, 用于木屑的直接转化。这种特殊的催化剂结构在分子水平上将催化位点与木质素分离开来, 这证明了甲醇溶剂几乎完全负责木质素的加氢解聚。原子分散催化剂具有独特的优势, 尤其是在单原子合金中可能产生协同效应。Pt₁Ni/C 将铂单原子分散在镍纳米粒子表面, 以最少的贵金属用量生产出 37% 的木质素单体, 活性显著高于镍纳米粒子或铂单原子催化剂。

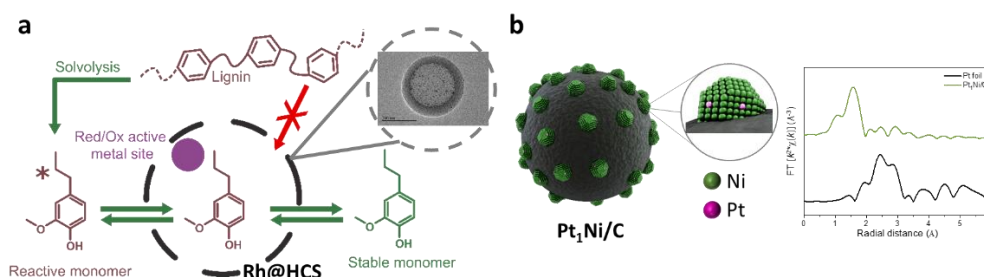


图 1. (a) Rh@HCS 催化剂证明醇解有助于木质素解聚; (b) Pt-Ni 单原子合金催化剂。

参考文献

- [1] L. Chen, *et al.* An efficient Pt nanoparticle-ionic liquid system for the hydrodeoxygenation of bio-derived phenols under mild conditions. *Green Chem.*, 2017, 19, 5435–5441.
- [2] L. Chen, *et al.* Selective hydrogenation of lignin-derived compounds under mild conditions. *Green Chem.*, 2020, 22, 3069–3073.
- [3] L. Chen, *et al.* Lignin First: Confirming the Role of the Metal Catalyst in Reductive Fractionation. *JACS Au*, 2021, 1, 729–733.
- [4] L.Chen, *et al.* Anchoring single platinum atoms onto nickel nanoparticles affords highly selective catalysts for lignin conversion. *Cell Reports Phys. Sci.*, 2021, 0, 100567.



催化剂结构有序度在木质素 C-O 键断裂过程中的作用机制研究

吕玉苗 (报告作者), 翟子琦, 刘光勇, 丁伟璐, 陆俊凤, 何宏艳*

中国科学院过程液体工程研究所离子清洁过程北京市重点实验室, 北京市海淀区中关村北二条 1 号, 100190

*hyhe@ipe.ac.cn

木质素作为自然界最丰富的芳香族聚合物, 其高值转化及利用为缓解能源危机和环境问题提供了有效途径, 因此, 亟需开发高效、绿色的木质素降解方法。电催化技术具有反应可控、环境友好等优势, 近年来受到越来越多的关注, 其中催化剂开发及设计是实现电催化木质素解聚的关键。我们设计并合成了系列多元金属催化剂, 涵盖晶态和非晶态结构, 通过构建金属催化剂-离子液体电解质电催化体系, 成功实现了真实木质素中 C-O 键的定向高效解聚, 并获得较高的酚、酮、酸等芳香类单体产率。研究发现, 催化剂有序度与产物选择性之间紧密关联, 晶态催化剂可以实现 C-O 键断裂, 而非晶态催化剂在 C-O 键断裂基础上, 还可以在不丢失产物芳香性的条件下进一步实现产物的加氢升值。模拟研究揭示了非晶催化剂通过有效提升底物吸附和产物脱附促进了后续加氢反应的机理。离子液体电解质则在稳定酮类中间体方面发挥了重要作用。本研究为木质素解聚过程中高效催化剂的设计提供了新思路, 为木质素高值转化利用提供了良好的基础。

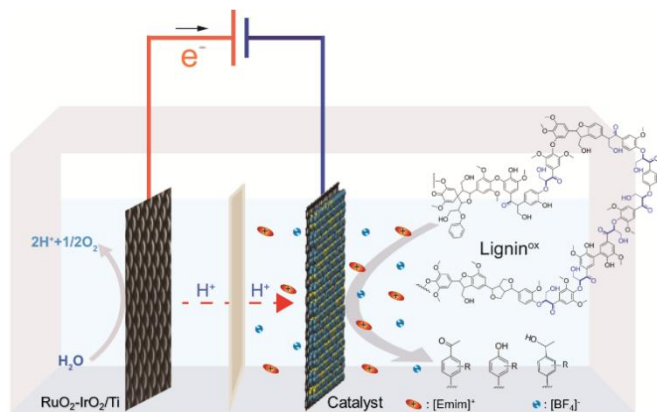


图 1 金属催化剂-离子液体电解质体系电催化木质素解聚

参考文献

- [1] G. Y. Liu, Y. M. Lu, J. F. Lu et al., Ionic Liquid-Trimetallic Electrocatalytic System for C-O Bond Cleavage in Lignin Model Compounds and Lignin under Ambient Conditions. *Nano Res.*, **2024**, 17, 2420-2428.
- [2] G. Y. Liu, Z. Q. Zhai, Y. M. Lu et al., Electrocatalytic Cleavage of C-C Bonds in Lignin Models Using Nonmetallic Catalysts at Ambient Conditions. *Chem Bio Eng.*, **2024**, 1, 357-365.
- [3] Y. T. Zhou, G. E. Klinger, E. I. Hegg et al., Multiple Mechanisms Mapped in Aryl Alkyl Ether Cleavage via Aqueous Electrocatalytic Hydrogenation over Skeletal Nickel. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 4037-4050.