

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

木质素高效解聚策略、作用机制及产物高值转化研究进展

王佳佳^{1,2}, 王小飞^{1,2}, 王亚黎^{1,2}, 马坤^{1,2}, 王玉琪^{1,2}, 吴乐^{1,2}, 丁鑫^{1,2}

(1 西北大学化工学院, 陕西 西安 710127; 2 西安市绿色氢能制储用一体化技术重点实验室, 陕西 西安 710127)

摘要: 木质素作为自然界中储量最丰富的可再生芳香族聚合物, 如何实现其高效解聚与解聚产物高值转化利用对替代化石资源、构建可持续生物经济体系至关重要。本工作就近年来研究者在木质素高效解聚及解聚单体高值转化利用方面取得的突出成果进行系统综述。首先, 在木质素高效解聚方面, 重点讨论了如何通过精准构筑催化活性位点以实现关键化学键(如 β -O-4、 C_α - C_β 等)的选择性断裂, 并调控中间产物反应路径, 以有效提升芳香族单体的产率与选择性。其次, 在解聚单体高值利用方面, 重点讨论了解聚单体产物转化为芳烃燃料、高附加值化学品、聚合物前体及功能材料等多种应用场景。本综述能够为木质素高效转化利用的催化剂设计、反应过程优化及工业化应用提供重要借鉴。

关键词: 生物质; 木质素; 解聚; 催化; 生物燃料; 芳香族单体; 生物精炼

中图分类号: TQ 35

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-35

Recent advances in efficient lignin depolymerization: strategies, mechanisms, and product valorization

WANG Jiajia^{1,2}, WANG Xiaofei^{1,2}, WANG Yali^{1,2}, MA Kun^{1,2}, WANG Yuqi^{1,2}, WU Le^{1,2}, DING Xin^{1,2}

(1 School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710127, Shaanxi, China; 2 Xi'an Key Lab of Green Hydrogen Integration Technology, Xi'an 710127, Shaanxi, China)

Abstract: Lignin, the most abundant renewable aromatic polymer in nature, possesses a highly complex structure and strong resistance to depolymerization. Achieving its efficient depolymerization and the high-value utilization of the resulting products is of critical importance for reducing dependence on fossil resources and establishing a sustainable bioeconomy. This review systematically summarizes the significant advances made in recent years in the efficient depolymerization of lignin and the valorization of lignin-derived monomeric products. First, with respect to lignin depolymerization, particular emphasis is placed on the precise engineering of catalytic active sites to enable the selective cleavage of key chemical bonds (e.g., β -O-4 and C_α - C_β linkages), while simultaneously regulating the reaction pathways of intermediate species to enhance the yield and selectivity of aromatic monomers. Second, regarding the high-value utilization of depolymerized monomers, this review highlights their conversion into aromatic fuels, value-added chemicals, polymer precursors, and functional materials across a broad range of application scenarios. The insights presented herein provide important guidance for catalyst design, reaction process optimization, and the industrial implementation of lignin valorization technologies, while also identifying promising directions for the future green and sustainable development of this field.

Keywords: biomass; lignin; depolymerization; catalysis; biofuels; aromatic monomers; biorefinery

收稿日期: XXXX-XX-XX 修回日期: XXXX-XX-XX

引用本文: 王佳佳, 王小飞, 王亚黎, 马坤, 王玉琪, 吴乐, 丁鑫. 木质素高效解聚策略、作用机制及产物高值转化研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1-35

Citation: WANG Jiajia, WANG Xiaofei, WANG Yali, MA Kun, WANG Yuqi, WU Le, DING Xin. Recent advances in efficient lignin depolymerization: strategies, mechanisms, and product valorization[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1-35

引 言

在当前全球能源危机和环境污染日益严峻的大背景下,寻求可再生、可持续替代资源以减少对化石燃料的依赖已成为全球共识。木质纤维素类物质是一类储量丰富、绿色可再生的有机碳资源,其在制备生物燃料、生物基化学品和材料方面具有巨大潜力^[1-2]。其中,木质素约占其总量的20%~30%^[3-4]。与纤维素和半纤维素不同,木质素是一种结构复杂的芳香族聚合物,其主要由苯丙烷单元组成,不同单元之间通过多种醚键(如 β -O-4、 α -O-4、4-O-5)和碳-碳键(如 β - β 、 β -5、5-5、 β -1)连接,键能较高,不易断裂,这使得植物细胞壁具有较优的机械强度和抗生物降解能力^[5-7]。此外,这种独特的芳香结构使木质素成为自然界中唯一富含芳香碳的可再生资源,特别适用于制备高附加值芳香化学品,同时也是替代石油基芳烃的理想原料^[8-9]。

尽管木质素储量丰富,但其利用率却极低,全球每年产生的工业木质素约有98%被直接焚烧,未能实现其高值资源化利用^[10-11]。这主要是由于木质素结构的高度复杂性、异质性以及其在解聚过程中易发生缩合反应等,导致其解聚效率低、产物选择性差、分离纯化困难^[5,8,12-15]。因此,设计开发新型高效的木质素解聚方法,并将解聚产物定向转化为目标产品,是当前木质素高值资源化利用领域的研究热点和难点,研究成果对于推动全球经济与社会可持续发展具有深远意义。而木质素的高值利用并非局限于单一的解聚反应,而是涉及原料来源与结构特征、解聚路径与催化体系、产物分离及后续定向转化等多个相互关联的环节。基于此,图1系统展示了木质素从原料供给、解聚转化到产物应用的完整技术体系。

本综述系统性地梳理和评述近年来在木质素高效解聚及其解聚单体与二聚体高值转化利用方面的最新研究进展。我们以木质素高效解聚为主线,首先从木质素原料结构差异、化学键特征和解聚难题出发,重点介绍多种先进的木质素解聚策略,包括热催化解聚、光催化解聚、电催化解聚、光电催化解聚、离子液体与深共熔溶剂辅助解聚等方法,并对不同方法的优缺点、作用机制及产物特征进行比较分析;随后进一步讨论解聚机制以及解聚技术的工业化应用瓶颈。在此基础上,讨论了解聚产物(主要是单酚和双酚类化合物)在芳烃燃料、高

附加值化学品、聚合物前驱体及功能材料等方面的高值转化利用途径,以突出解聚过程与后续应用之间的内在联系。最后,本文将总结当前研究面临的关键挑战,并展望未来木质素高值化利用热点研究方向,以期对相关科研人员提供有益参考和启示。

1 木质素高效解聚方法

1.1 木质素原料结构差异、化学键特征及解聚难题

木质素主要是由对羟基苯基(H)、愈创木基(G)和紫丁香基(S)三类苯丙烷结构单元通过不同种C-O(如 β -O-4、 α -O-4和4-O-5)和C-C(β - β 、 β -5和5-5')键连接形成的复杂芳香型大分子物质。其结构、连接键类型及其键解离能是影响解聚效果的关键因素(如图2所示)。其中,C-O键含量最高但键能相对较低,是温和解聚体系优先活化的目标键;而C-C键键能较高、断键难度大,通常需要更强的氢解、氧化或多步级联反应才能实现有效断键。需要指出的是, β - β 型二聚体和5-5'联苯型结构本身多属于未完全断裂的C-C缩合结构,通常是高键能C-C结构在解聚过程中保留或部分转化后的形态,只有在更强反应体系中才可能进一步转化为低分子酚类、芳香酸或燃料前驱体^[5,14,16-19]。此外,不同原料中的木质素结构并非固定不变,而是随原料来源、生长条件等因素变化而发生变化。因此,不同木质素原料在可断裂键数量、反应活性、催化剂适应性和产物分布方面存在显著差异^[17,20-21]。一般来说,阔叶木质素,如杨木、桦木和桉树等,通常具有较高S/G比和较多 β -O-4醚键,芳环C5位缩合倾向相对较低,适合采用温和还原解聚或木质素优先分级方法实现其高效解聚,产物多以S/G型酚类、愈创木酚、紫丁香酚、香兰素和紫丁香醛等芳香单体为主;针叶木质素,如松木等,主要由G单元构成,其C5位未被甲氧基取代,更容易形成5-5'、 β -5等C-C缩合结构,解聚难度相对较高,需要更强的加氢氢解、氧化预活化或酸-金属协同催化方法实现其高效解聚,产物中往往含有较多愈创木酚类、烷基酚类、联苯型低聚物和其他缩合芳香结构单体;草本木质素,如玉米和小麦秸秆等,主要含有H/G/S单元,并常含阿魏酸、对香豆酸等羟基肉桂酸结构,因而其解聚产物组成更复杂,适合采用温和氧化或溶剂分级方法实现其高效解聚,产物除一般酚类物质外,还可能包括羟基肉桂酸衍生物和芳香酸类化合

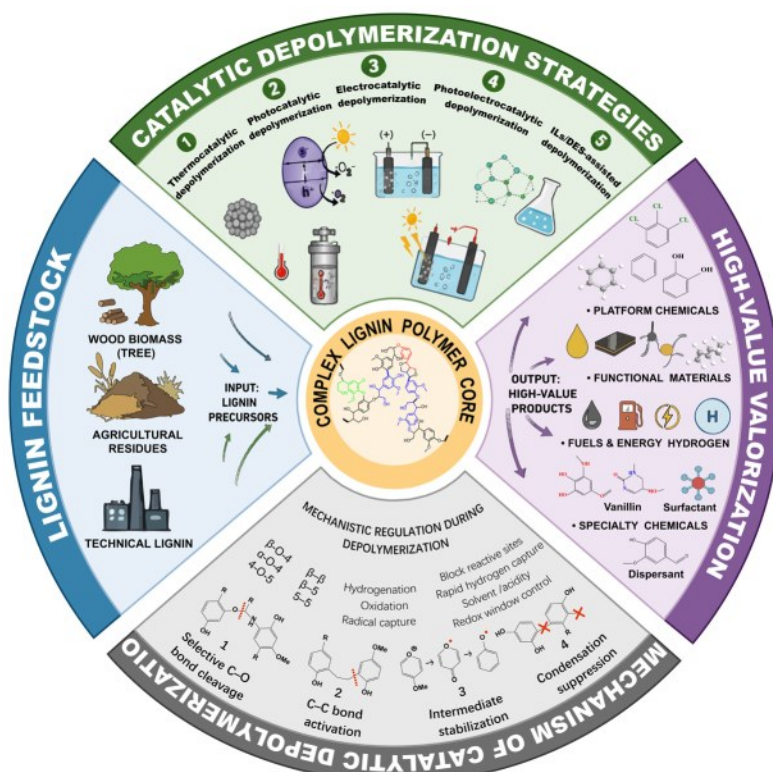


图1 木质素转化利用总示意图

Fig.1 Full-process schematic of lignin conversion and valorization

物等^[17,22]；相比之下，造纸黑液、碱木质素、硫酸盐木质素等工业木质素，原料中所含 β -O-4键大量断裂，C-C缩合结构比例增加，分子量分布变宽，并可能含有硫、钠盐、灰分和其他无机杂质，仅依赖醚键断裂难以获得高收率产物单体，通常需要预处理、强氢解、选择性氧化或“解聚-加氢脱氧”级联反应过程实现其高效解聚。总体而言，木质素解聚并不是单纯的C-O或C-C断键过程，而是不同原料中C-O/C-C键选择性活化、断裂、中间体稳定和产物定向转化过程共同作用的结果。

基于前述对木质素原料组成、结构特征及连接键类型的分析可以看出，其高度异质的分子结构与复杂的键合方式共同制约了其高效解聚过程，相关解聚难题主要体现在四个方面。首先，木质素结构高度异质，不同原料的S/G/H单元比例、 β -O-4键含量、分子量分布和杂质含量差异显著，使同一催化体系在不同原料中表现出不同适用性；其次，低键能C-O醚键虽较易断裂，但断键过程中形成的苄基正离子、醌甲基、酚氧自由基和羰基中间体容易发生二次缩合，提高副反应发生概率，降低单体收率；第三，高键能C-C键难以选择性断裂，是限制针叶木质素和工业木质素深度解聚的重要因素；最后，

解聚产物通常包含酚类、芳香醛/酮/酸、低聚物、未反应木质素和焦炭等复杂组分，增加了后续产物分离提纯和高值化利用难度。因此，木质素解聚方法的设计应围绕“不同原料适配、易裂解醚键选择性断裂、高能C-C键活化、缩合副反应抑制和产物分布调控”展开。基于上述结构与反应难题，本文将着重从热催化、光催化、电催化、光电催化及溶剂辅助解聚等方面系统讨论近年来主要关注的木质素解聚策略及其作用机制。

1.2 木质素催化解聚方法

1.2.1 热催化解聚

1.2.1.1 催化氢化解聚 催化氢化解聚一般是指在临氢气氛和温和条件下实现木质素的高效解聚，同时抑制中间体缩合反应，从而获得高产率目标产物。由于催化氢解方法能够有效的选择性断裂木质素中的C-O键和C-C键，因此已成为木质素解聚制备酚类单体的重要方法之一。催化氢解方法的供氢方式主要分为外加氢气直接供氢与供氢溶剂介导的氢转移供氢两类。此外，研究者还需使用催化剂，以期在解聚反应活性、产物选择性与经济性之间寻求最佳平衡。

在氢气直接供氢体系中，由于氢气强还原能力

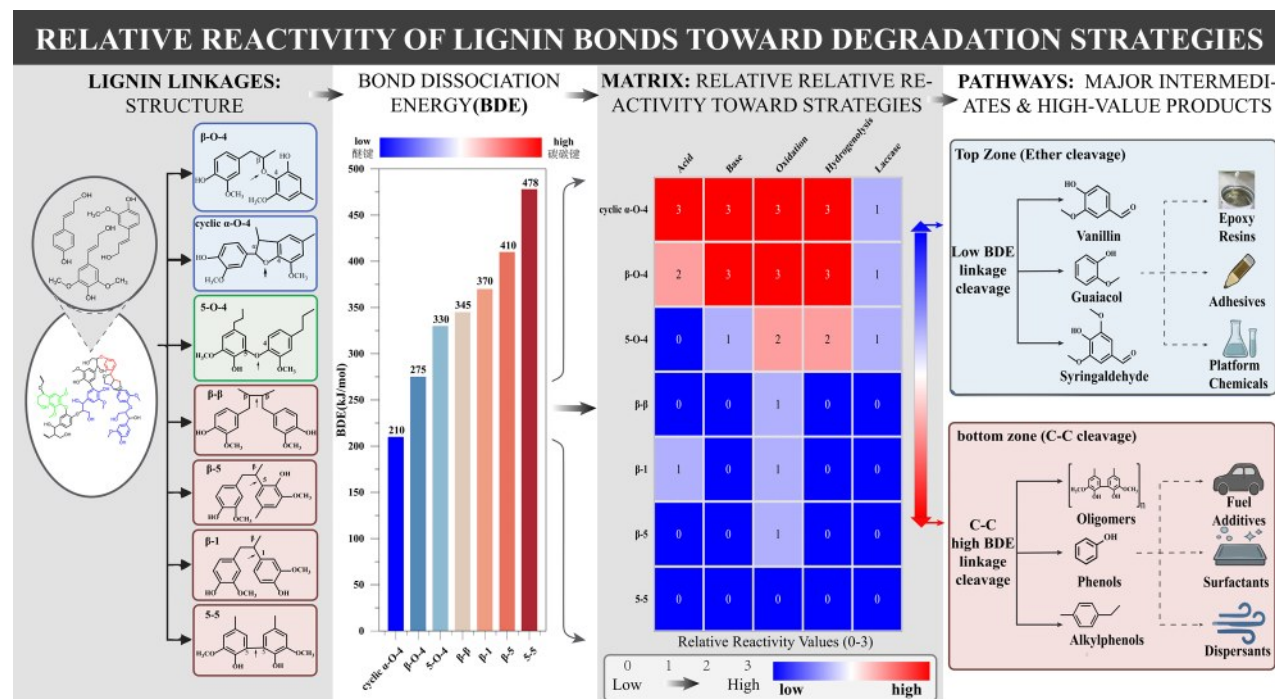


图2 木质素化学键解离能分布、相对降解反应活性及醚键断裂和C-C键断裂途径的主要中间体和 high 价值化学品

Fig.2 Lignin bond dissociation energies, relative degradation reactivities, and key intermediates and value-added chemicals in ether and C-C bond cleavage pathways

和高效氢转移特性,可加快断裂木质素中 β -O-4型醚键及C-C键,同时有效抑制芳环缩合与过度加氢副反应。Saini等^[23]在120℃、 N_2 和 H_2 气氛、甲醇-水共溶剂条件下研究了碱性木质素解聚过程。结果表明,在15 bar H_2 氛围下,解聚产物中香兰素产率最高(68.56%)。他们发现,高压氢气环境有助于促进 β -O-4键的断裂,且该键在碱木质素中含量高、解离能低,因此得到了最优香兰素产率。Xu等^[24]以CuO/CeO₂为催化剂、针叶木(落叶松、松树)和阔叶木(桉树、杨树)为原料,在200℃、3 MPa H_2 条件下,通过还原催化降解(RCD)策略将木质纤维素进行氢解。对于软木木质素(落叶松、松树),单体酚产率为8.8-9.6wt%;对于硬木木质素(桉树、杨树),单体酚产率为24.4-31.4wt%。并将酚类 β -O-4'二聚体模型化合物在相同条件下反应,得到产物二氢松柏醇G1(12.1%)、二氢丁香酚G2(32.1%)和愈创木酚3(65.1%),以及少量4-乙基愈创木酚4(9.4%)。机理分析表明,CuO/CeO₂催化剂的酸碱位点与金属位点协同促进木质素解聚(酸性位点可阻止中间体重聚),其与氢气协同作用可高效断裂C-O键;同时,模型化合物脂肪族羟基发生甲基化,C-O键选择性断裂,最终生成不同侧链的单体酚。Liu等^[25]制备了Ni-Cu/Nb₂O₅@Fe₃O₄复合催化剂,采用一种串联催化

方法。在180℃、2.0 MPa H_2 催化加氢的条件下,实现了桦木木质素解聚为单体酚,产率高达58wt%,约为先前报道的最佳非均相催化剂的两倍。可能形成的串联机制是Ni-Cu合金通过种间电子转移,调节了催化活性与氢溢流强度,使氢物种与配位空位协同作用,选择性断裂含氧桥键(如 β -O-4等),生成具有不同程度甲氧基取代基的愈创木酚和4-乙基-2-甲氧基苯酚中间体,同时氧空位与中等强度Lewis酸位点偶联,精准断裂Ph-OMe键,最终得到苯酚和4-乙基苯酚,且Ni的电子重构有效抑制了芳环加氢。Cao^[4]制备了Pt/Nb₂WO₈催化剂,在300℃、1.2 MPa H_2 作用下,解聚杨木有机溶剂木质素,所得芳香族单体收率高达49.08wt%。然后添加Pd/C,促使贵金属解离产生的活性 H^* 物种溢流到载体上,引发载体的电子相互作用,进而产生第二活性机制,提升氢解效率,芳香单体收率可达55.89wt%。DFT计算表明,在C-C键解构过程中,Nb₂WO₈载体和原子分散的Pt位点的界面协同效应降低了过渡态的能垒,更易促进C _{α} -C _{β} 键均裂。上述研究表明,以外氢气为氢源的直接氢解是木质素解聚的传统途径,催化剂金属位点将 H_2 解离为活性 H^* 后直接攻击C-O键,实现高效断裂。其中 β -O-4键因其键解离能较低而优先断裂,且高压条件可促进均裂与自

由基重排,以提高香兰素等目标单体产率,但随着 H_2 覆盖度增加,会容易出现芳环过度加氢和发生缩合反应生成焦炭等问题。Wang等^[26]制备了一种负载于碳载体上的原子分散钯催化剂(Pd/ZnO/C),该催化剂,以杉木为原料,甲醇为溶剂,在190 °C、3 MPa H_2 条件下反应3 h,该催化剂实现了接近理论最大值的芳香族单体产率(40.7wt.%)、对4-正丙基取代酚类化合物有良好选择性(62 mol%)。并基于对一系列木质素模型化合物的详细研究,提出了Pd/ZnO/C催化木质素氢解的合理反应路径(图3)。Wang等^[27]在4 MPa H_2 条件下,通过Ni/Al-SiO₂催化

剂将2-苯氧基-1-苯乙醇完全转化为苯酚和乙苯,产率超过99%;此外,该催化体系在催化工业木质素解聚过程中获得23%芳香族单体。机理分析表明,铝诱导的界面极化效应增强了底物与催化剂的结合,同时降低了C-O和C-C键断键能垒。此外,极性氧网络促进活性氢从镍位点溢流至相邻的酸性区域,从而实现苜基和不饱和片段的快速氢化封端,进而抑制中间体再聚合。并且更强的金属-载体相互作用在氢解条件下稳定了高度分散且易于接近的Ni⁰位点,维持了界面氢通量并提高了氢解效率。

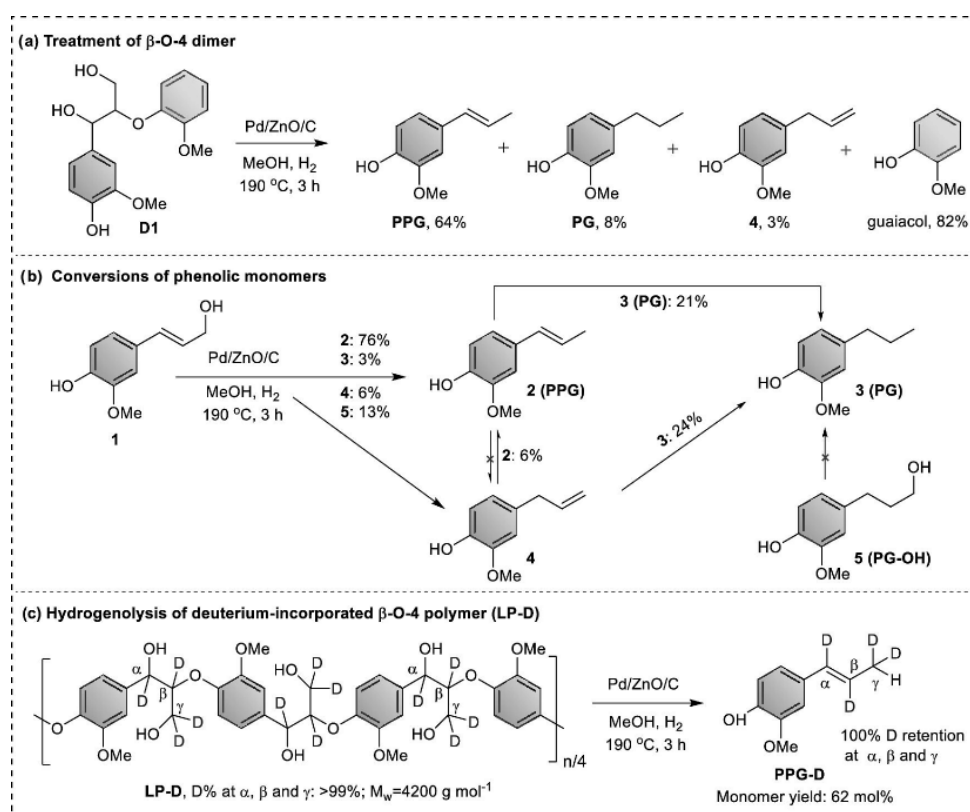


图3 Pd/ZnO/C催化 β -O-4类似物和单体化合物的解聚反应路径^[26]

Fig.3 Depolymerization pathways of β -O-4 mimics and monomeric compounds over Pd/ZnO/C catalysts^[26]

除氢气直接供氢外,利用供氢溶剂进行氢转移氢解是实现木质素氢化解聚的另一重要路径。该方法避免高压氢气的使用,安全性较好,并且供氢溶剂可通过调控反应动力学、中间体稳定性、产物选择性及抑制重聚副反应等多重溶剂效应,灵活地调控反应路径。Zhang等^[28]制备Ni₁Zn₁/HY_a催化剂,用甲酸原位分解产氢,并将产生的氢气用于木质素解聚。在290 °C、N₂气氛、反应12小时的条件下,酚类单体(甲基/乙基/丙基愈创木酚)产率为38.09%。可能是因为Ni₁Zn₁/HY_a的路易斯酸位点与

加氢活性位点之间的协同相互作用显著提高了碱木质素的解聚效率,同时避免了芳环的过度加氢。HY分子筛丰富的孔结构为解聚单体的迁移提供了通道,并保护活性中间体免于缩合。Dolan等^[29]使用Pd/水滑石催化剂,乙醇为氢供体和溶剂,对具有芳香醚键(α -O-4、 β -O-4和4-O-5键)的木质素模型化合物(图4)进行高效催化转移氢解。研究发现,以 α -O-4模型化合物苜基苯基醚(L-1)为底物,在150 °C、30分钟内即可实现完全转化。此外,还考察了对整个松木木质纤维素进行还原催化分级的效

能。最优催化剂实现了 97% 的脱木质素率和 22% 的单体产率,接近理论最大值,并且有一种化合物(4-(3-羟丙基)-2-甲氧基苯酚)占有已鉴定单体的 64%。Zhou 等^[30]提出了一种自供氢催化分馏策略(图 5),用半纤维素结构氢作氢源, Pt/NiAl₂O₄ 作催化剂,实现了木质素的分馏和解聚。以水为溶剂,在 140℃ 反应 24 小时,桦木锯末转化为酚类单体的理论产率为 46.6wt.%, 主要产物为丙基(乙基)端基丁香酚和愈创木酚。Shen 等^[31]利用 Ni/HY₃₀ 催化剂,在 200℃、水和甲醇作溶剂的条件下,一锅串联催化 C-木质素氢解,可选择性地从 C-木质素中得到 49mol% 的邻苯二酚,且该生物质路线对邻苯二酚的选择性高达 96%。DFT 计算表明,中间体 4-丙烯基邻苯二酚的侧链易于被 HY₃₀ 催化脱烷基,其机理包括布朗斯特酸位点(BAS)介导的质子化、 γ -甲基迁移及 C_{aryl}-C_{alkyl} 键断裂。Chen 等^[32]利用木质素衍生的微孔生物炭负载 Ni-Ce 催化剂(3Ni-Ce/BC),在水相甘油介质中高效解聚硫酸盐木质素,得到愈创木酚和 4-烷基愈创木酚,产率分别达 243.94 和 265.65mg/g 木质素。表征结果表明,催化剂中 Ni-CeO_{2-x} 界面和氧空位活化 C-C 与 C-O 键, Ni 活化甘油产生活性氢并溢流稳定中间体。动力学分析表明, 3Ni-Ce/BC 显著降低了 β -O-4 键的键解离能和表观活化能。Luo^[33]在甲醇水相还原解聚体系中引入 NaOH 助剂,构建金属-碱耦合催化体系(CoTi@BC)。该体系对 β -O-4 模型化合物转化率达 95.2%, 芳香族单体产率 40.5wt. %。机理分析知表明, NaOH 提供羟基阴离子促进醚键亲核断裂, Co⁰ 位点则活化氢并抑制缩合副反应。Zhu 等^[34]制备了

Ru/Zn@Beta 双金属催化剂,使用二氧环己烷-甲醇-甲酸溶剂供氢,在 290℃ 下反应 9h,将木质素磺酸盐解聚为乙酸乙酯可溶产物收率最高可达 96%,其中 G 型选择性达 74.7%。这归因于 Beta 分子筛上 Zn Lewis 酸位点与 Ru 加氢位点之间的静电相互作用。Ogunbiyi 等^[35]使用 HZSM-5 负载 MoO₃ 催化剂、以异丙醇为氢供体,在 300℃ 下反应 24 小时,用一锅法水热解聚硫酸盐木质素,实现了高达 85.1% 的石油醚可溶产物收率(可作为潜在汽油替代品)、前所未有的 45.3% 芳香单体收率,以及仅 4.9% 的残炭收率(对应木质素转化率为 95.1%)。催化剂表征结果表明,适宜的酸性质以及适当的 Mo-沸石相互作用,是高效断裂硫酸盐木质素中 C-O 和 C-C 键的关键。Ogunbiyi 等^[36]还制备了 Mo_xW_y/H-Beta 双金属催化剂,以异丙醇为氢供体,在 300℃ 条件下解聚硫酸盐木质素,液体燃料收率达 84.3%,硫酸盐木质素转化率为 71.6%。该催化剂中金属位点与酸位点的近距离分布促进了中间产物的有效扩散,进而强化了 Lewis 酸位点、氢活化位点以及载体上 Mo-W 相互作用之间的协同效应,从而使其在硫酸盐木质素选择性解聚中表现出高活性并实现醚类 C-O 键的断裂。上述研究表明,以甲醇、乙醇等为氢供体的转移氢解是无需高压 H₂ 的替代策略。供氢溶剂在金属位点上脱氢产生活性 H,同时溶剂自身的极性、氢键与传质性质共同调控醚键的断裂优先级和产物的侧链结构。Ni 等金属位点活化溶剂产生的 H 可溢流至载体氧空位稳定中间体,协同抑制活性碎片的缩合重聚。醇类溶剂还能与木质素结构单元间形成氢键网络,促进 C-O 键活化。

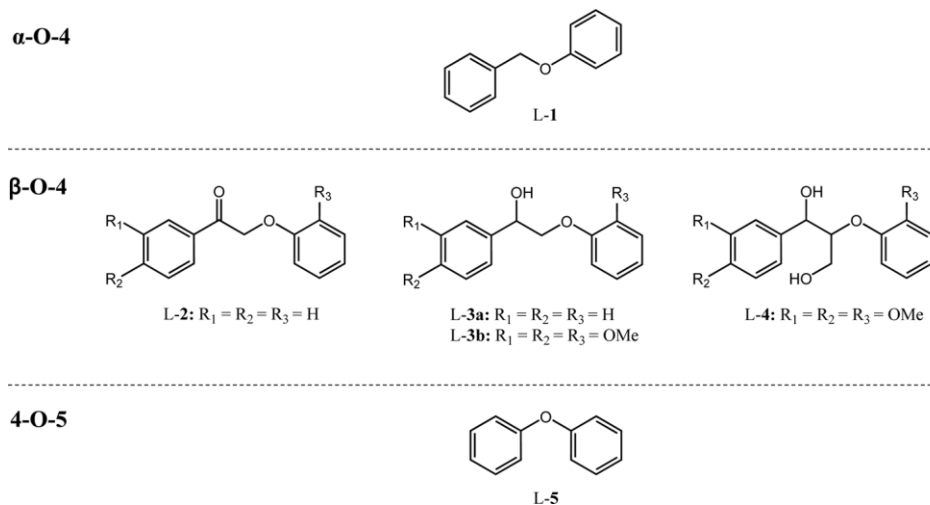


图 4 具有 α -O-4、 β -O-4 和 4-O-5 结构单元的模型化合物 L-1 至 L-5^[29]

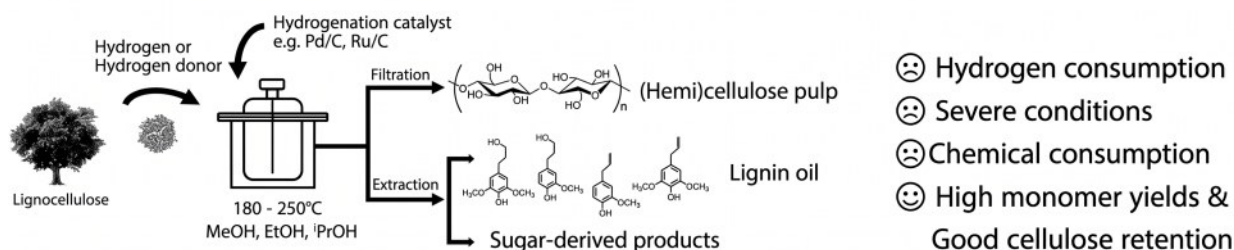
Fig.4 Model compounds L-1 to L-5 with α -O-4, β -O-4, and 4-O-5 structural units^[29]

除了直接加氢和溶剂供氢两种主流途径外,在完全无外加氢源的条件下,利用催化剂自身的活性位点或木质素内部的氢转移实现解聚,也成为一条值得关注的简约化路径。Qiu等^[37]研究发现,使用5wt% Pd/MgAl₂O₄催化剂可在无氢条件下实现接近有氢气氛的酚类单体产率。该催化剂对杨木的酚类单体产率达39%,对松木中丙醇取代单体的选择性高达91.3%。其优异性能归因于金属与Pd/MgAl₂O₄载体的强相互作用形成了尺寸小(约1.7nm)、高度分散的Pd颗粒,以及金属态/氧化态共存和中强酸性位点协同促进C-O键氢解与侧链加氢。尽管无氢条件的解聚效率通常低于有氢体系,但其操作简便、安全性高,且在Qiu等人的研究中,

发现了可获得接近有氢条件的单体产率的可行无氢方案,为木质素的温和转化提供了备选策略。

基于上述进展,催化氢解在木质素解聚领域潜力显著,但仍面临产率与选择性提升、缩合反应抑制、低成本高稳定性催化剂开发等挑战^[6,38-39],且真实木质素的机制研究与催化剂设计有待深入^[40]。需要指出的是,热催化解聚过程中生成的自由基中间体若不能被及时氢化稳定,容易发生二次缩合和焦炭生成,因此催化体系设计不仅需要促进C-O键断裂,也需要同步抑制活性中间体的再聚合。针对这些问题,研究者正从催化剂电子结构调控、反应体系优化及原位表征技术开发等方面寻求突破。

A: Traditional reductive catalytic fractionation (RCF)



B: Innovative self-hydrogen supplied catalytic fractionation (SCF)

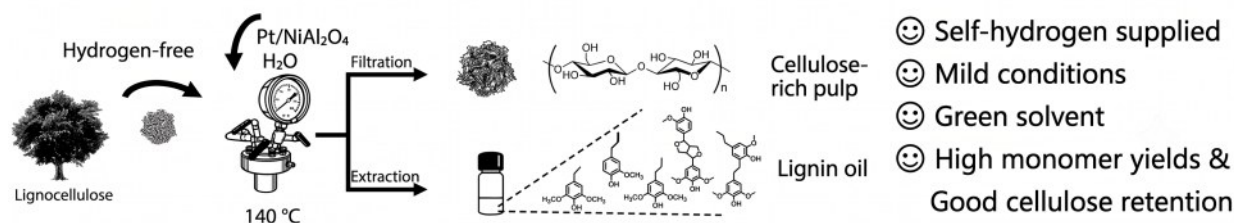


图5 传统还原催化分馏(RCF)与新型自供氢催化分馏(SCF)的比较^[30]

Fig.5 Comparison between traditional reductive catalytic fractionation (RCF) and newly developed self-sustained catalytic fractionation (SCF)^[30]

1.2.1.2 催化氧化解聚氧化解聚与依赖氢源还原断裂的氢解不同,它通过催化剂活化氧气或其他氧化剂从木质素结构中“抽取”电子、引发键裂^[110,41-42]。因为木质素主要依赖C-O和C-C键连接,氧化能显著降低这些化学键的键能,尤其适用于切断连接芳香单体单元之间的C-C键,生成芳香醛、芳香酸等高氧化态产物,弥补了氢解产物以酚类为主、难以获得醛酸产物的缺憾。

对于氧化解聚也可分为直接通氧氧化与外加氧化剂氧化两类路径。直接氧气为氧源,具有原料廉价、绿色无污染、反应体系简单及易于工业化放大的优势。Gu等^[43]使用Co/Mn/Br催化剂,乙酸为溶

剂,在120°C、6 bar O₂条件下,反应2小时,将杨木RCF油的乙酰化低聚物成功断裂C-C键,生成乙酰香草酸、乙酰丁香酸等芳香族单体,总产率为0.59 mmol/g低聚物(约13 wt%)。相比于单独RCF(仅断C-O键),单体产率提高了17%。可能是自氧化自由基机制,Co/Mn/Br催化体系促进氢原子转移、氧气捕获和烷氧自由基的β-断裂,选择性切断C_α-C_β键。Zhao等^[44]提出了一种基于多金属氧酸盐(POM)的催化剂,以甲醇为溶剂,在150°C、1MPa O₂、木质素与催化剂的质量比为1:1的条件下反应180分钟,松木中木质素转化为芳香族单体的收率达到11.01wt.%。机理研究表明Pd与POM存在

协同作用,可选择性氧化 C_{α} -OH。Li等^[45]以多级孔纳米薄片15Ce-5Cu/MFI-ns为催化剂,乙醇为溶剂,氧气为氧化剂时,150°C反应24h,可得到马来酸二乙酯的收率为18.1wt.%。实验结果得出的木质素氧化开环反应历程,首先,木质素的C-C键发生断裂,生成芳香化合物;其次,生成的单酚类产物进一步开环和酯化形成马来酸二乙酯。但是由于氧气溶解性有限,常温常压下氧化效率偏低,高温高压条件下易发生过度氧化,生成小分子羧酸、CO₂等副产物,酚类单体选择性较差。故研究者们使用氧化剂来氧化,发现氧化剂活性高、作用均一,可在温和条件下精准断裂木质素醚键,酚类单体选择性更高,可通过氧化剂种类、投加量精准调控氧化程度。Palumbo等^[46]开发了一种Mn/Zr催化自氧化体系,在Mn(OAc)₂·4H₂O和Zr(acac)₄为催化剂,乙酸为溶剂,150°C、6 bar O₂条件下,能有效裂解模型化合物中的 β -1、 β -5和 β - β 键(芳香单体产率30-45 mol%)。松木和杨木分别获得1.01和0.96mmol单体/g低聚物,相当于其RCF过程单体总产率的28%,主要产物为藜芦酸和藜芦醛。该方法的机制基于金属催化的自氧化自由基链反应,金属离子促进氢过氧化物分解为烷氧自由基,通过 β -断裂选择性切断 C_{α} - C_{β} 键;Zr助剂的加入提高了选择性并防止MnO₂沉淀;同时,酚羟基需预先甲基保护以避免氧化偶联副反应。Peng等^[47]利用氧化石墨烯-尿素过氧化氢(GO-UHP)催化剂,在<120°C、常压条件下,从甜高粱和杨树中提取的木质素选择性地转化为高产率(高达木质素的20wt.%)的酚酸。机理研究表明,预乙酰化木质素在氧化石墨烯(GO)催化下,通过 β -O-4键的 C_{α} 活化选择性解聚为芳香醛;随后利用尿素-过氧化氢(UHP)氧化将醛转化为多不饱和脂肪酸(PAs),乙酰基的吸电子效应有效抑制了达金副反应。Tang等^[48]在微波加热(200 °C, 20 min)条件下,采用CuO/CNT催化剂结合H₂O₂与空气氧化体系,对生物酶解木质素进行氧化解聚,单酚产率达到13.9%,高于传统水热加热(7%)。这一效果归因于碳纳米管优异的微波吸收性能与CuO的协同作用,有效活化H₂O₂和空气生成·OH和O₂·⁻等活性氧物种,进而断裂木质素中的 C_{β} -O和 C_{α} - C_{β} 键,选择性生成醛酮类单体。

综上所述,氧化解聚通过活化分子氧或过氧化物,在金属催化剂(如Co/Mn/Br、GO-UHP、POM等)作用下,断裂木质素中的C-O键及C-C键(尤其是

β -O-4、 β -1、 β -5、 β - β 等),生成芳香醛、芳香酸等氧化态单体,弥补了还原氢解以酚类为主的产物局限。微波辅助、预乙酰化保护及自由基路径调控等策略可提升选择性与产率,但过度氧化、产物复杂化及芳环开环副反应仍是主要挑战^[42]。未来通过催化剂结构设计、流动化学精准控时以及与生物漏斗耦合,有望实现氧化解聚的高效、可控转化。为便于比较催化氢化解聚与催化氧化解聚两类策略在催化剂设计、反应条件及作用机制方面的异同,表1汇总了近年来代表性催化体系的关键参数。

1.2.2 光催化解聚

光催化解聚是在光的激发下,通过催化剂产生电子-空穴对来驱动木质素化学键断裂的绿色转化技术。其核心优势在于可在常温常压下实现C-O键(以 β -O-4为主,同时涵盖 α -O-4、4-O-5等)与C-C键(如 β -1、 β -5、 β - β 、5-5等)的选择性裂解,具有环境友好、能耗低、反应条件温和的显著特点^[49-51]。与依赖热能的还原解聚或氧化解聚不同,光催化通过光生电子-空穴对驱动催化剂表面生成活性氧物种(如·OH、O₂·⁻等)或引发自由基反应,进而调控C-C与C-O键的断裂路径,为木质素增值转化提供了低能耗、高选择性的新路径。

由于异质结的能级匹配优势,通过构建Z型、S型等复合结构可有效优化光生载流子分离效率,提升木质素解聚性能,故其成为一个研究热点。Liu等^[49]采用Z型异质结g-C₃N₄/CQD/CdZnS光催化剂,在模拟太阳光下实现木质素的光催化解聚。当十二烷基硫酸钠溶液(SDS-8)与甲酸的体积比为4:1时,反应2小时内木质素解聚所得香兰素和香草酸的总质量为36.3mg·g⁻¹木质素。实验与理论计算表明,碳量子点可通过Z型电子路径加速CN/CZS界面的光生电荷分离,所构建的Z型异质结既提升电子传输效率,又保持强氧化还原能力,进而通过光生电子-空穴的氧化还原作用实现 β -O-4键的选择性断裂。Han等^[52]构建了Z型异质结光催化剂Pt@CDs-2/TiO₂-MP,在365 nm LED照射下,模型化合物二苯醚(4-O-5)几乎完全转化,在可见光下转化率也达到90.0%。该体系还能有效裂解 α -O-4(苄基苯醚,77.8%)和 β -O-4(苯乙氧基苯,99.6%)模型。即使对于解离能较高的C-C键(联苯,99.0%),该方法也表现出显著的键裂解能力。此外,该光催化方法成功地将不同类型的木质素转化为高价值的芳香族单体。Jiang等^[53]构建了一种无

表1 木质素催化氢化解聚与氧化解聚代表性催化剂及性能对比

Table 1 Representative catalysts and performance comparison of catalytic hydrogenative and oxidative depolymerization of lignin

催化剂/体系	反应条件	作用机制	主要产物	文献
无外加催化剂	120°C、N ₂ /H ₂ 氛围、15bar	醚键(β -O-4)、C-C键(5-5)裂解	香兰素 68.56%, 同时得到 2-甲氧基苯酚	Saini 等 ^[23]
CuO/CeO ₂	200°C、3MpaH ₂	C-O键氢解	软木木质素单体酚产率 8.8-9.6wt%, 硬木木质素 24.4-31.4wt%	Xu 等 ^[24]
Ni-Cu/Nb ₂ O ₅ @Fe ₃ O ₄	180°C、H ₂ 、2Mpa	C-O、 β -O-4键氢解	单体酚(苯酚和 4-乙基苯酚)产率 58wt%	Liu 等 ^[25]
铈钨氧化物负载 Pt 和 Ni 基多功能催化剂	300°C、1.2MpaH ₂	C-O/C-C键	芳香族单体收率 49.08wt%; 添加 Pd/C 后达 55.89wt%	Cao 等 ^[4]
Pd/ZnO/C(原子分散)	190°C、3MpaH ₂	C-O键裂解	芳香族单体产率 40.7wt%(接近理论最大值)	Wang 等 ^[26]
Ni/Al ₂ -SiO ₂	300°C、4MpaH ₂	C-O键裂解	工业木质素解聚单体产率 23%	Wang 等 ^[27]
Ni ₁ Zn ₁ /HYa 改性 Y 型分子筛	290°C、N ₂ 、甲酸为氢源	C-O键氢解	酚类单体产率 38.11%	Zhang 等 ^[28]
Pd/水滑石	150°C、乙醇为供氢溶剂	C-O转移氢解	实现 97% 脱木质素率和 22% 单体产率	Dolan 等 ^[29]
Pt/NiAl ₂ O ₄	140°C、自供氢催化分馏	醚键氢解	酚类单体理论产率 46.6wt%	Zhou 等 ^[30]
Ni/HY ₃₀	200°C、甲醇作溶剂、一锅法氢解-脱烷基	C _{$\alpha\beta$} -OAr 键、Caryl-烷基键裂解	得到 49mol% 的邻苯二酚	Shen 等 ^[31]
Ni-Ce/生物炭	180°C、N ₂ 、0.5Mpa、水相甘油为氢源	C-O/C-C键	愈创木酚 243.94mg/g 木质素, 4-烷基愈创木酚 265.65mg/g 木质素	Chen 等 ^[32]
Co 基催化剂(生物炭包覆)	270°C、甲醇水相	C-O键氢解	β -O-4 模型化合物转化率 95.2%, 芳香族单体产率 40.5wt. %	Luo 等 ^[33]
Pd/MgAl ₂ O ₄	无氢条件	C-O键氢解	杨木酚类单体产率 39%, 松木中丙醇取代单体选择性 91.3%	Qiu 等 ^[37]
Co/Mn/Br 催化剂	120°C、6 barO ₂ 、乙酸为溶剂	自氧化自由基, C-C键断裂	芳香族单体, 总产率 0.59 mmol/g 低聚物	Gu 等 ^[43]
Pd/CsPMA(POM 基)	150°C、1MPaO ₂	β -O-4键氧化裂解	芳香族单体收率 11.01 wt. %	Zhao 等 ^[44]
Ce-Cu/MFI-ns(多级孔纳米薄片)	150°C、1MPaO ₂	C-O、C-C键裂解	马来酸二乙酯收率 18.1 wt. %	Li 等 ^[45]
锰(Mn)、锆(Zr)盐	150°C、6barO ₂ 、乙酸为溶剂	C-C键裂解	松木和杨木分别获得 1.01 和 0.96 mmol 单体/g 低聚物	Palumbo 等 ^[46]
氧化石墨烯-尿素过氧化氢(GO-UHP)催化剂	<120°C、常压	β -O-4键(C α 位点活化)、C-C键氧化	酚酸产率 20 wt. %	Peng 等 ^[47]
CuO/CNT 催化剂	H ₂ O ₂ 与空气氧化、微波加热、200°C	C-O、C-C键裂解	单酚产率 13.9%	Tang 等 ^[48]

铅的 S 型 Cs₃Bi₂Br₉/Bi₂WO₆ 异质结结构光催化剂, 将各种 C _{α} -C _{β} 模型化合物解聚成相应的芳香醛和芳香酸产物, 产率范围为 76% 至 88%。机理研究表明, C _{β} 自由基与 $\cdot$ O²⁻ 形成的六元环过渡态能够稳定反应中间体并降低 C _{α} -C _{β} 键断裂能垒, 是实现高效 C-C 键裂解的关键步骤。Liang 等^[54] 采用锌离子插层法制备了 MoS₂/ZnO 异质结催化剂, 在超声-可见光协同条件下对木质素模型化合物 PP-ol 及碱木质素进行解聚。结果显示, 该体系可在 3 小时内实现 95.8% 的 PP-ol 转化率并高效断裂 β -O-4 键, 4 小时

内碱木质素解聚率达 33.2%, 且在低乙腈比例 (20%) 下仍保持高活性; 其高效解聚的原因在于超声压电场与异质结协同抑制光生载流子复合, 促进 $\cdot$ OH 活性物种大量生成, 同时超声强化了底物与催化剂的接触, 最终实现木质素解聚。

在单一光催化材料体系中, 通过掺杂改性、缺陷工程、表面功能化调控等手段, 可精准优化催化剂能带结构与活性位点分布, 实现木质素化学键的定向活化。Ma 等^[55] 通过 K⁺ 掺杂与表面碱化协同改性 g-C₃N₄, 并首次将其应用于木质素 β -O-4 模型化

合物(2-苯氧基-1-苯乙醇)的光催化解聚。实验结果表明,碱化后的 $g-C_3N_4$ 能够实现对2-苯氧基-1-苯乙醇的完全解聚,通过调节反应时间和催化剂用量,可以将主要产物从苯甲醛(选择性高达77.28%)转变为苯甲酸。机理分析表明,表面碱性位点通过增强底物吸附与促进活性氧物种($\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$)的生成,协同优化了 $C_\beta-O$ 键的断裂路径。Dai等^[56]通过缺陷工程增强了 $ZIF-8-NH_2@Bi/Bi_2MoO_6$ 复合材料的光催化性能,在空气或纯 O_2 气氛中实现对木质素模型化合物2-苯氧基-1-苯乙醇(PP-ol)及马尾松碱木质素的 $C_\beta-O$ 键的高效断裂。结果表明,在空气中PP-ol转化率达93%,苯酚和苯乙酮产率分别为57%和48%;在纯 O_2 中转化率达100%,苯酚和苯乙酮产率分别升至69%和68%;对碱木质素可获得25 mg/g木质素的香草醛。该性能归因于Bi纳米颗粒表面等离子体共振效应、 $ZIF-8-NH_2$ 与 Bi_2MoO_6 之间的异质结以及Bi与 Bi_2MoO_6 之间的肖特基结共同促进了电荷分离与传输。更重要的是,氧空位能有效促进 O_2 的捕获与活化,生成 1O_2 ,该物种在促进 $C_\beta-O$ 键断裂中起主导作用。Geng等^[57]制备Ni掺杂 $ZnIn_2S_4$ 光催化剂,耦合乙醇-乙腈供氢溶剂体系,实现了木质素 $\beta-O-4$ 模型化合物2-苯氧基-1-苯乙醇(PP-ol)的高效 $C_\beta-O$ 键断裂,成功转化为苯酚、苯乙酮等芳香单体,产率分别为25.9%和24.2%。对真实甲氧基木质素,解聚总产率约为7.8%,主要产物为对羟基苯乙酮衍生物。其优异性能源于Ni物种作为电子捕获中心有效抑制光生载流子复合、提升光量子效率,同时光生空穴氧化底物形成 C_α 自由基中间体,大幅降低 $C_\beta-O$ 键解离能,而乙醇供氢进一步推动反应向氢解路径进行。

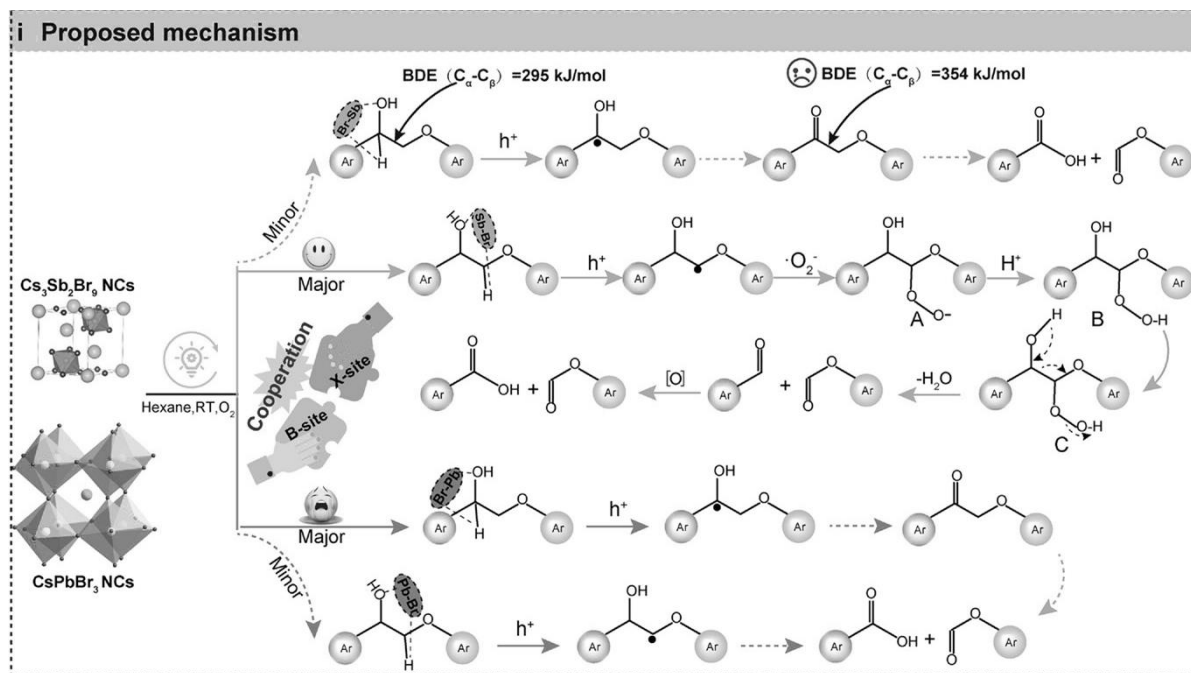
为进一步突破传统光催化体系对顽固C-C键活化受限的瓶颈,卤化物钙钛矿、自由基介导等新型特殊催化路径被相继开发。Qin等^[58]利用 $Cs_3Sb_2Br_5$ 纳米晶体作为光催化剂,木质素模型化合物2-苯氧基-1-苯乙醇(PP-ol)转化率达100%,C-C键选择性裂解率达97.5%,苯甲酸及苯甲酸盐产率分别达93.7%和97.4%。机理研究表明,催化剂表面SbLewis酸位点与Br位点协同作用,显著降低C-C键裂解能垒。如图6所示,该光催化体系通过Sb位点活化底物 $C_\beta-H$ 键,Br位点协同稳定反应中间体,形成六元环过渡态,从而使 $C_\alpha-C_\beta$ 键断裂。Jiang等^[59]采用 $CsPbBr_3$ 量子点(CPB-QDs)和Hantzsch酯(HEH₂)协同催化,解聚多种木质素底物生成相应的

酮和酚类产品。在光催化解聚木质素模型二聚体中,该方法的周转频率(TOF)比已报道的Ir催化体系高出17倍。其高效性能归因于,HEH₂经CPB-QDs单电子转移活化生成 $HEH_2^{\cdot+}$,该物种兼具氢供体与空穴淬灭作用,并通过氢键与底物形成过渡态,随后经质子耦合电子转移生成 $C_\alpha\cdot$ 自由基中间体,从而显著降低 $C_\beta-O-Ar$ 键的解离能。Hu等^[60]以 $\beta-O-4$ 木质素模型化合物为底物,采用Ir基光催化剂、乙酸四丁基铵为碱、二甲基亚砜(DMSO)/丙酮为溶剂,与三氟烯烃化合物发生氧化还原中性的光催化反应,实现木质素模型中C-C键选择性断裂,最优条件下可得到3,4-二甲氧基苯甲醛收率99%。该结果得益于Ir光催化剂高效产生单电子转移与自由基中间体、乙酸四丁基铵有效调控反应路径、DMSO显著提升反应选择性,同时蓝光、光催化剂与碱三者协同是实现 $\beta-O-4$ 键定向裂解的关键。Wang等^[61]制备了巯基烷酸包覆的胶体状超薄 $ZnIn_2S_4$ (ZIS)微带作为催化剂,在可见光下解聚桦木粉中的天然木质素,8小时后获得功能化芳香单体的收率达28.8 wt%,表面包覆的巯基烷酸不仅可使ZIS在胶体态(高效反应)与聚集态(简易分离)之间实现溶剂调控的可逆转换,还可作为光引发活性硫自由基的前体,实现天然木质素 $\beta-O-4$ 键的断裂。

综上,光催化解聚可在常温常压、紫外光或可见光照射条件下,断裂木质素C-O键($\beta-O-4$ 等)和C-C键($\beta-1$ 、 $\beta-5$ 等),通过异质结、缺陷、掺杂等策略提升载流子分离效率,辅以供氢溶剂降低键能、调控产物分布。当前瓶颈包括量子效率低、真实木质素适应性差、副反应多^[50]。此外,过量自由基积累也可能诱导自由基偶联和再缩合,因此需要通过调控光生载流子转移和活性氧物种浓度来平衡解聚与缩合。未来需开发窄带隙长寿命催化剂,引入光-热/电/超声多场耦合,推进连续流光反应体系,以实现木质素高效稳定光催化解聚。

1.2.3 电催化解聚

电催化解聚是利用电能直接驱动氧化还原反应,实现木质素选择性断键的绿色转化技术。与依赖热能或光能的解聚方式不同,电催化通过调节外加电位,可精准调控氧化/还原半反应的热力学与动力学,进而控制C-O和C-C键的断裂路径与产物分布。该过程可在常温常压下运行,无需额外氧化剂或还原剂,具有反应条件温和、电位选择性高、能量输入可控及环境兼容等优势^[62]。这一技术为木质素

图6 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 纳米晶体光催化裂解木质素 C-C 键反应机理示意图^[58]Fig.6 Reaction mechanism for photocatalytic C-C bond cleavage of lignin over $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ nanocrystals^[58]

的高值转化利用提供了电力驱动的新路径。

根据电极反应类型的不同,电催化解聚可分为阳极氧化与阴极还原两条主要路径。氧化性电催化解聚利用阳极直接夺取木质素分子中的电子,生成阳离子自由基中间体,进而引发 C-C 或 C-O 键的断裂。Xu 等^[63]制备了 MoS_2 异质结负载钴掺杂镍(羟基)氧化物电催化剂,通过常温电化学氧化,可使有机溶剂木质素中 49.82wt% 的可溶组分发生解聚,芳香族单体收率高达 13wt%。此外,以木质素模型化合物 2-苯氧基-1-苯乙醇(1a)为底物,底物转化率高达 93.69%,主要产物为苯甲醛、苯甲酸甲酯与苯酚,无明显副产物; $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ 键的断裂选择性达 85.36%,并接着开展了 $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ 键电催化氧化断裂研究。实验与 DFT 计算揭示了一种双路径自由基机理(图 7),反应以 TBHP 为自由基源,生成 $\text{tBuO}\cdot$ 夺取 $\text{C}_\beta-\text{H}$ 形成 $\text{C}_\beta\cdot$ 中间体,分别经氧气参与的过氧路径与无 O_2 的自由基偶联路径实现断键,生芳香族单体。Yang 等^[64]使用富含阳离子与氧双空位的氢氧化镍催化剂 $\text{Ni}(\text{OH})_2-\text{V}$,在电催化氧化条件下,催化 $\beta\text{-O-4}$ 型木质素模型化合物(2-PPE)、杨木及玉米秸秆解聚生成苯酚、苯甲酸等芳香族单体。其中,2-PPE 实现完全转化,苯酚收率 85.7%、苯甲酸收率 96.5%;对于真实木质素芳香单体最高收率达 19.54wt%,其优异性能源于双空位协同作用,有效增强底物吸附、降低决速步反应能垒,并促进苯酚及时脱附以抑制过度

氧化,从而显著提升 $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ 键的断裂效率与产物选择性。Li 等^[65]制备了三元 $\text{FeCoNi}(\text{OH})_x/\text{NF}$ 催化剂,将木质素电氧化解聚以生产增值芳香族化学品。在 1.42V 时,PP-ol 转化率达到最高值 55.0%。其中,苯甲酸和苯酚的法拉第效率分别高达 45.9% 和 30.3%。Waura-angkura 等^[66]采用连续流微反应器结合电化学高级氧化技术,在常温、1mA 电流、水-乙腈共溶剂、停留时间 100s 条件下实现脱碱木质素解聚。 $\beta\text{-O-4}$ 结构的 2-苯氧基-1-苯乙醇(PPE)与含 $\alpha\text{-O-4}$ 结构的苄基苯基醚(BPE)两种木质素模型化合物转化率达 75% 和 92%;共溶剂通过调控原位 $\cdot\text{OH}$ 浓度与木质素溶解度影响解聚效率。

还原性电催化解聚则通过阴极原位还原,通过电子注入与质子耦合实现木质素 C-O 键断裂。He 等^[67]以含残留 Cu(I)的 CuO 纳米棒为电催化剂,在电化学还原条件下,实现木质素 2-苯氧基-1-苯乙醇(PPE)与真实杨木木质素中 $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{O}(\text{C})$ 键的高选择性断裂,生成对苯二酚、苯甲醇及愈创木基甘油;其中 PPE 转化为对苯二酚收率为 95.3%、苯甲醇收率 88.6%,真实木质素产物收率 10.9wt% 且选择性 > 63.0%;其高效断键源于 Cu(I)位点强化底物吸附并降低质子进攻氧原子的能垒,从而实现高选择性断裂 $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{O}(\text{C})$ 键并抑制过度还原(图 8)。Lindenbeck 等^[68]以碳材料为电催化剂,在常温、水/碳酸钠溶液、还原性电化学条件下,实现木质素的同步解聚

与完全脱芳构化,生成乙酰丙酸钠、4-羟基戊酸钠、甲酸钠与乙酸钠等脂肪族中间体。该团队^[69]进一步采用银电极为电催化剂,在相同条件下,也实现了木质素向高附加值芳香族与脂肪族化合物的转化,生成乙酰丙酸钠、乙酸钠、甲酸钠等产物。Liu等^[70]以镍为电催化剂,在常温常压、碳酸钠水相介质、5–20h电化学还原条件下,实现硫酸盐木质素的解聚与部分脱芳构化,得到4-羟基苯甲醛、乙酸盐、甲酸盐等产物。Ren等^[71]采用分子型钨催化剂,在常温电化学条件下催化PP-ol转化,实现底物99%转化率与32%苯甲醛收率,同时副产氢气,高效转化的原因可能是体系中tBuO·自由基通过自由基交叉偶联诱导C–C键断裂。Huang等^[72]提出了一种新型的双电解法,可在室温常压、吩噻嗪为偶联试剂条件下,解聚木质素模型化合物和实际木质素中的C_{β-0-4}键。该方法首次将“C_{β-0-4}键的阴极氢解”和“C–H/N–H交叉偶联反应”在无隔膜电解池中配对,从而以节能的方式实现C–O键的断裂,高选择性得到3',4'-二甲氧基苯乙酮与酚类偶联产物,同时阴极产氢。机理研究表明,C_{β-0-4}键阴极氢解的途径可能是间接H*(化学吸收的氢)还原而不是直接电子转移。

对于电催化体系而言,外加电位不仅决定断键效率,也影响中间体的氧化还原状态;过高阳极电位可能促进芳香中间体进一步氧化和聚合,因此缩合抑制同样是提高单体选择性的关键因素。其的核心挑战还包括催化剂稳定性不足、活性位点难以精准调控、电极材料匹配度低及产物分离困难^[62]。未来应聚焦高效稳定电催化剂的开发,结合原位谱学技术(如拉曼、XPS、EIS)解析C–O/C–C键活化机理,并优化流动电解槽结构,以实现木质素在温和条件下的高选择性解聚与产物分离。

1.2.4 光电催化解聚

光电催化解聚是耦合光能激发与电场调控的协同催化转化技术。该技术通过光照协同外加偏压的耦合作用,高效剥离并定向分离光生载流子、抑制电子–空穴对复合,可在温和条件下精准断裂木质素中占比最高的β–O–4醚键等化学键,实现木质素定向解聚。相较于单一光催化、电催化体系,光电协同耦合机制兼具光催化低能耗、电催化高选择性的双重优势,可精准调控反应动力学、优化解聚路径,大幅提升木质素解聚效率与产物选择性,为木质素绿色高效高值转化提供了全新技术路径。

为提升木质素光电催化解聚性能,研究者们采用异质结界面工程、元素掺杂及晶格应变调控等改性策略。通过诱导活性自由基产生、优化电子结构以及构筑双活性位点,从而精准断裂C–O/C–C键。Zhang等^[73]采用二维ZnIn₂S₄纳米片与碳纳米颗粒的异质结材料,在室温条件下,实现C_α–C_β键100%断裂。其中,G型木质素(马尾松)质量转化率超90%;β–O–4二聚体解聚产物中,苯甲醛、苯乙酮、苯酚最高产率分别为233.34、66.03、54.98mg·g⁻¹。机理研究表明,氧自由基与碳中心自由基结合生成C_β–OOH过氧化物中间体,进而引发C–C键断裂,并且在光电解聚体系中引入氯自由基(·Cl),可触发C_β–H官能化、环化及开环反应。Liu等^[74]制备了CoMn–P催化剂,在光电条件下,木质素模型化合物(3,4,5-三甲氧基苯甲醇)完全转化为3,4-二甲氧基苯乙醇。此外,还选用2-苯氧基-1-苯乙醇开展实验,在还原条件下,转化为1-苯乙醇与苯酚的转化率为70%,而在光照120min后,转化率达到90%。CoMn的异构调节催化剂表面对β–O–4键、酚羟基和甲氧基的吸附,通过分裂p轨道和s轨道促进电子快速转移,从而降低能量消耗。Morais等^[75]以铈掺杂TiO₂光阳极为光电催化材料,在光电化学流动池体系中,对造纸黑液提取的碱性硫酸盐木质素进行解聚,定向生成芳香酸、醛、酮等低分子量酚类产物,最高产量26±1mg·kg⁻¹,其核心原因是光电催化体系可有效破坏木质素稳定大分子结构,实现大分子木质素的定向氧化裂解,从而高效富集低分子量芳香类高值产物。Li等^[76]采用镍掺杂CdS光阳极为光电催化剂,实现苯乙酮等木质素衍生物中C(O)–C键高效氧化断裂,苯甲酸产率最高97.6%。机理研究表明,镍掺杂促进电子转移并引发晶格畸变,形成利于·OH生成与苯乙酮吸附的双活性中心,缓解竞争吸附;同时应变使Ni位点d轨道下移,促进·OH解离并亲核进攻底物,实现C(O)–C键高效断裂。

光电催化解聚利用光激发与电场调控的协同效应,在常温常压下精准断裂木质素C–O/C–C键,实现高值产物富集。表2汇总了光催化、电催化及光电催化三类技术的典型体系与性能特征,以展示不同能量驱动模式下的催化剂多样化设计。未来研究应聚焦于光催化活性中心构筑、电催化动力学优化、光电协同效应强化三大方向,深入解析多场耦合界面机理,开发高活性稳定电极,设计高效连续化反应器,突破现有转化效率受限、产物选择性

不足、体系稳定性差的技术瓶颈。

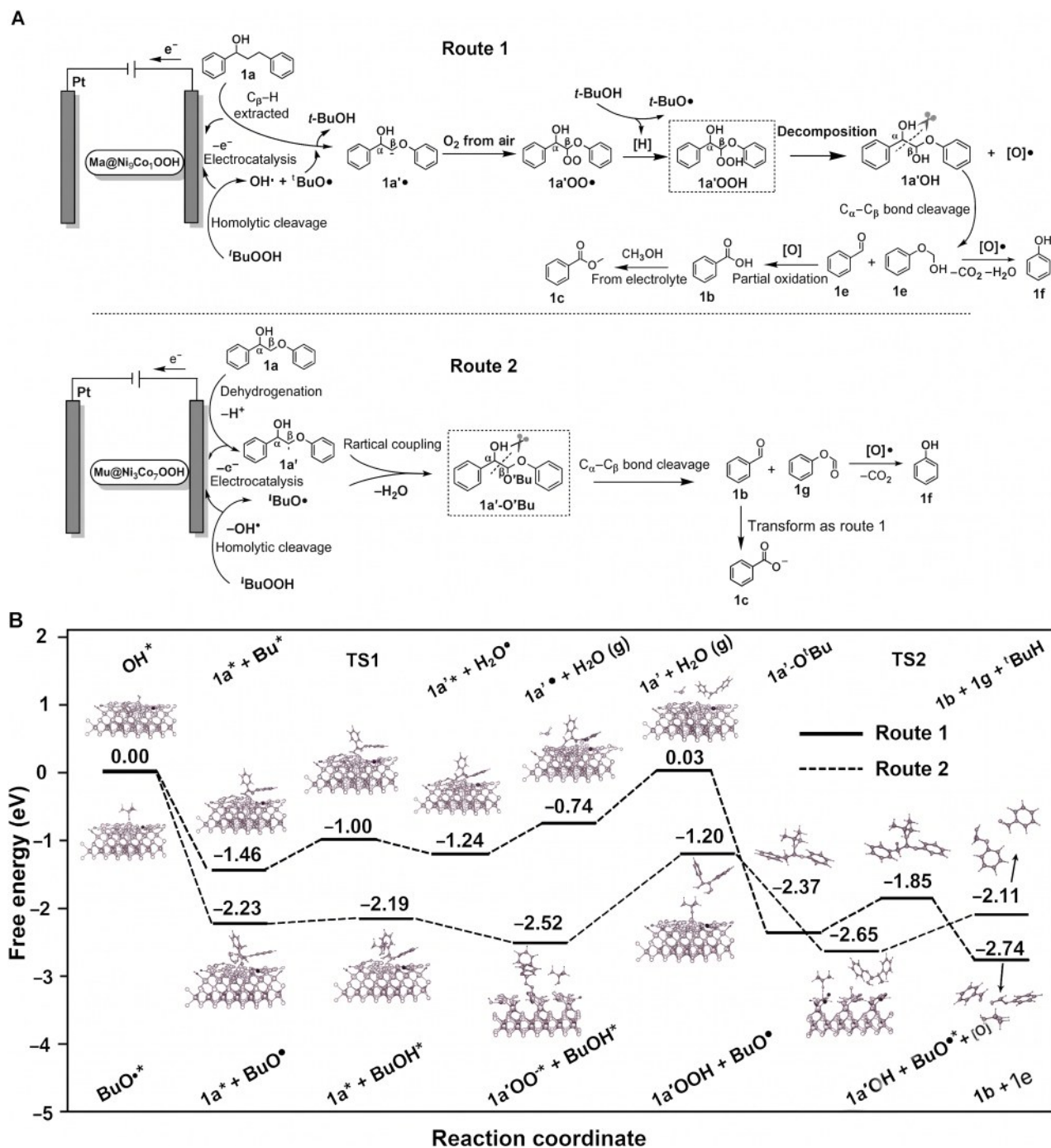


图7 基于实验和DFT计算的反应路径:(A)Mo@NiCoOOH催化1a转化作用机制;(B)DFT计算的Gibbs自由能图及通过两种途径优化Mo@NiCoOOH活性位点上1a转化的中间体结构^[63]

Fig.7 Experimental and DFT-calculated reaction pathways: (A) Mechanism for the catalytic conversion of 1a over Mo@NiCoOOH; (B) Gibbs free energy diagram and optimized intermediate structures for 1a transformation at Mo@NiCoOOH active sites via two routes^[63]

1.2.5 离子液体(ILs)辅助催化解聚

离子液体(ILs)由有机阳离子与有机/无机阴离子组成的室温型熔融盐,具有蒸气压极低、热稳定性优异、阴阳离子结构可精准调控等特性,在木质素解聚领域具备突出的结构可设计优势。通过调

控阳离子烷基链长度、筛选阴离子类型、定向修饰官能团,可同步优化离子液体对木质素的溶解能力与催化活性;其内置酸碱活性位点可直接进攻β-O-4等化学键,高效断裂木质素大分子连接键,从分子层面实现溶解木质素、同步催化解聚的一体化

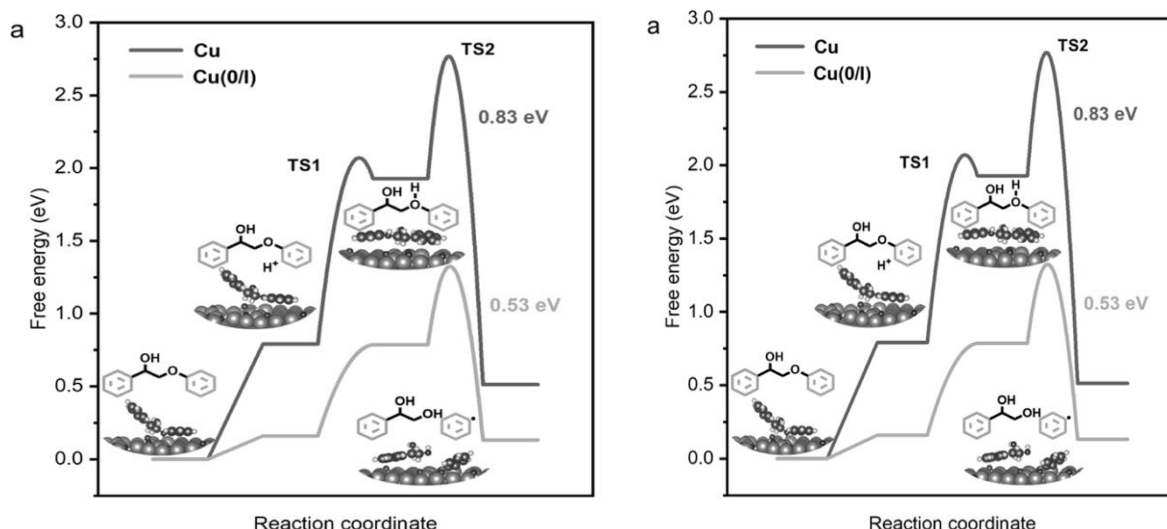


图8 CuO电催化选择性裂解木质素 β -O-4键的反应机理^[67]

Fig.8 Schematic illustration of the reaction mechanism for photocatalytic/electrocatalytic lignin β -O-4 bond cleavage using CuO catalysts^[67]

设计^[77-78]。Qin等^[79]选取[BMIM]Im、[Ch]Im、[N4222]Im三种咪唑阴离子型碱性离子液体,在微波辅助条件下开展木质素催化氧化降解研究。实验结果表明,微波环境下[Ch]Im的降解效果最优。在优化条件下,降解后木质素固体的醇羟基含量由48.62mgKOH/g提升至280.75mgKOH/g,酚羟基含量由1.223mmol/g升至1.30mmol/g。木质素降解液中芳香类物质占比73.84%,其中约62.86%的产物含有愈创木酚基团结构,仅愈创木酚单体占比就达27.15%。机理研究表明,该体系中木质素降解以 β -O-4、 α -O-4醚键断裂为主,促使降解后木质素低聚物的羟基含量显著升高;同时脱烷基反应使芳香类产物以愈创木酚型结构为主。Mohan等^[77]通过COSMO-RS模型对5670种离子液体进行木质素溶解性能虚拟筛选,发现乙酸根、甲基碳酸根、甘氨酸根等阴离子与四烷基铵、四烷基磷、吡啶类阳离子组合溶解能力优异。根据参数进一步评价,确定四丁基铵([TBA]⁺)与四丁基磷([TBP]⁺)基离子液体为优良溶剂,其特征为阴阳离子间相互作用弱、黏度低、汉森参数匹配度高、氢键碱性强。又通过分子动力学模拟表明,木质素在[TBA]⁺基离子液体中呈舒展构象,且接触概率与分子间氢键强于胆碱赖氨酸盐([Ch][Lys])体系。Khan等^[80]开发了一种质子型离子液体木质素分级分离工艺(图9),采用甲基磺酸三乙基铵([N222H][OMS])对樟子松进行分级处理,得到低分子量木质素组分(LF)与高分子量木质

素组分(HF),得率分别约为70.32%、17.58%,且HF碳水化合物含量为59.92 $\pm$ 2.12mg/g,而LF仅为27.37 $\pm$ 1.13mg/g。研究证实,质子型离子液体分级工艺可有效脱除碳水化合物杂质、提升木质素纯度,为木质素高效高值化利用提供可行路径。

离子液体(ILs)凭借阴阳离子精准可调的分子设计特性,在木质素解聚中优势显著,但其制备成本偏高、产物分离回收难度大、部分离子液体生物毒性突出等问题,严重阻碍其工业化规模化应用。未来需重点开发低成本、可生物降解的功能型离子液体体系,耦合原位光谱表征与多尺度理论模拟计算,系统阐明离子液体、木质素和催化剂之间如何相互作用。

1.2.6 深共熔溶剂(DES)辅助催化解聚

深共熔溶剂(DES)作为离子液体的类似物,由氢键受体(如季铵盐)与氢键供体(如酰胺、多元醇、羧酸)通过氢键网络自组装形成,兼具制备简便、成本低廉、生物可降解等绿色特性。其独特的氢键网络不仅赋予其高效溶解木质素的能力,更可通过选择功能化氢键供体(如有机酸)原位引入催化活性中心,在温和条件下实现醚键的选择性断裂^[77-78],同时凭借其三维氢键结构抑制中间体的缩合副反应,兼具溶剂溶解与催化反应双重作用,应用潜力突出。

在木质素温和分级与结构保留方面,Li等^[81]以三功能氯化胆碱/乙醛酸(ChCl/GA)二元深共熔溶剂

表2 木质素光催化、电催化及光电催化降解聚代表性催化剂及性能对比

Table 2 Representative catalysts and efficiency comparison of lignin depolymerization via photocatalysis, electrocatalysis, and photoelectrocatalysis

催化剂/体系	反应条件	作用机制	主要产物/效果	文献
$g-C_3N_4/CQD/CdZnS$ (Z型异质结)	模拟太阳光	C-O键裂解	香兰素和香草酸总质量 $36.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 木质素	Liu 等 ^[49]
$Pt@CDs-2/TiO_2-MP$ (Z型异质结)	365nmLED照射	C-O、 β -O-4、C-C键裂解	二苯醚几乎完全转化(可见光90.0%)	Han 等 ^[52]
$Cs_3Sb_2Br_9/Bi_2WO_6$ (S型异质结)	光催化、温和条件	$C_\alpha-C_\beta$ 键裂解	芳香醛和芳香酸,产率76%-88%	Jiang 等 ^[53]
MoS_2/ZnO 异质结(超声增强)	超声协同光催化	β -O-4键裂解	碱木质素解聚率33.2%	Liang 等 ^[54]
K^+ 掺杂 $g-C_3N_4$ (表面碱化)	光催化	C_β -O键裂解	PP-ol完全解聚	Ma 等 ^[55]
$ZIF-8-NH_2@Bi/Bi_2MoO_6$ (缺陷工程)	光催化、空气/ O_2	C_β -O键裂解	纯 O_2 中,碱木质素得香草醛 $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 木质素	Dai 等 ^[56]
$Ni/ZnIn_2S_4$	可见光、乙醇-乙腈供氢溶剂	C_β -O键氢解	PP-ol转化为苯酚25.9%、苯乙酮24.2%	Geng 等 ^[57]
$Cs_3Sb_2Br_9$ 纳米晶体	可见光	C-C键裂解	苯甲酸产率93.7%、苯甲酸盐97.4%	Qin 等 ^[58]
$CsPbBr_3$ 量子点+Hantzsch酯	光催化半氢化/还原	C_β -O-Ar键裂解	酮和酚类产物;TOF比已报道Ir体系高17倍	Jiang 等 ^[59]
Ir基光催化剂	蓝光照射、中性	C-O、C-C键裂解	3,4-二甲氧基苯甲醛收率99%	Hu 等 ^[60]
巯基封端超薄 $ZnIn_2S_4$ 微带	可见光	β -O-4键裂解	功能化芳香单体收率28.8 wt%	Wang 等 ^[61]
Co掺杂 $Ni(OH)_2/MoS_2$ 异质结	电催化氧化	$C_\alpha-C_\beta$ 键裂解	芳香族单体收率13 wt%;PP-ol转化率93.69%	Xu 等 ^[63]
$Ni(OH)_2-V$ (富空位)	电催化氧化	$C_\alpha-C_\beta$ 键裂解	真实木质素芳香单体最高收率19.54 wt. %	Yang 等 ^[64]
三元 $FeCoNi(OH)_x@NF$ 催化剂	电催化氧化	C-O、C-C键裂解	PP-ol转化率55.0%,苯甲酸法拉第效率45.9%,苯酚30.3%	Li 等 ^[65]
连续流微反应器(EAOP)	1mA电流、水-乙腈共溶剂	C-O、C-C键电氧化裂解	β -O-4模型化合物PPE转化率75%, α -O-4模型BPE转化率92%	Waura-angkura 等 ^[66]
含残留Cu(I)的CuO纳米棒	电化学还原,水相	$C_{aryl}-O(C)$ 键电催化氢解	真实木质素产物收率10.9 wt. %	He 等 ^[67]
碳基催化剂	水/碳酸钠溶剂	芳香环脱芳基化	乙酰丙酸钠、4-羟基戊酸钠、甲酸钠、乙酸钠脂肪酸族中间体	Lindenbeck 等 ^[68]
Ag电极	水/碳酸钠溶剂	C-O键裂解	乙酰丙酸钠、乙酸钠、甲酸钠等芳香族与脂肪酸族化合物	Lindenbeck 等 ^[69]
Ni电极	水/碳酸钠溶剂	C-O、C-C键电催化裂解	4-羟基苯甲醛、乙酸盐、甲酸盐等	Liu 等 ^[70]
分子钯催化剂	常温	C-C键裂解	PP-ol转化率99%,苯甲醛收率32%	Ren 等 ^[71]
双电解法(吩噻嗪为偶联试剂)	室温常压,无隔膜电解池	C_β -O-4键氢解	3',4'-二甲氧基苯乙酮与酚类偶联产物	Huang 等 ^[72]
$ZnIn_2S_4$ /碳纳米颗粒(异质结)	光电室温,引入氯自由基	$C_\alpha-C_\beta$ 键裂解	G型木质素质量转化率>90%	Zhang 等 ^[73]
CoMn-P光电催化剂	光辅助电化学	β -O-4键裂解	完全转化为3,4-二甲氧基苯乙醇	Liu 等 ^[74]
Nb掺杂 TiO_2 光电极	光电化学流动池	芳香环间的C-C键	芳香酸、醛、酮等低分子量酚类产物,最高产量 $26 \pm 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Morais 等 ^[75]
Ni掺杂CdS光阳极(应变工程)	光电化学氧化	C(O)-C键裂解	苯甲酸产率最高97.6%	Li 等 ^[76]

为催化剂,1小时内脱木质素率即可超过88%,可快速提取出近原生结构的浅色木质素(45.80/100个C9单元,保留率79%),该木质素解聚后芳香单体收率接近理论值。主要是由于ChCl与GA产生协同作用,降低缩醛反应吉布斯自由能、捕获活性中间体,

实现稳定 β -O-4键、抑制缩合反应、屏蔽羟基的效果。Wang等^[82]以ChCl/EG基分别添加草酸(OA)、三氟甲磺酸(HOTf)的三元深共熔溶剂为反应介质,作用于天然残留酶木质素(RELs),得到乙二醇接枝率80%-85%、芳基醚键保留率60%-80%的木质素片

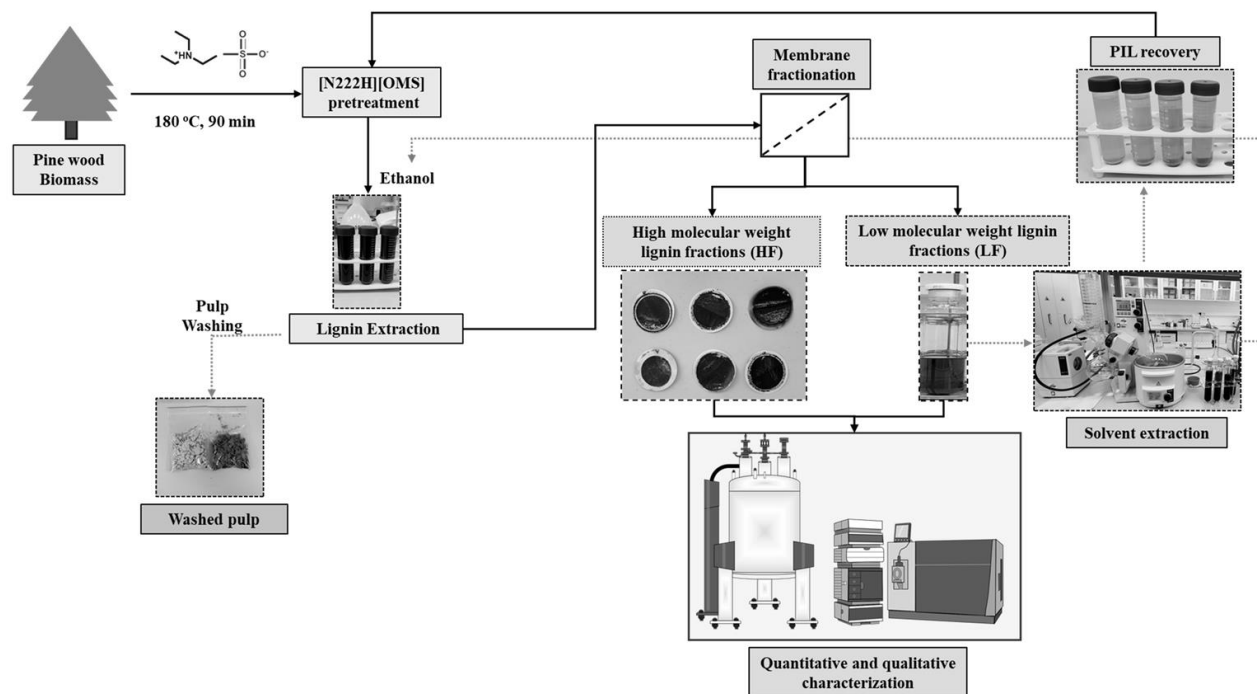


图9 通过[N222H][OMS]亲质离子液体预处理及乙醇膜分馏从PWB中提取与分馏木质素^[80]

Fig.9 Process flowchart for lignin extraction and fractionation from PWB via [N222H][OMS] protic ionic liquid pretreatment and ethanol membrane fractionation^[80]

段, HOTf体系在较长时间反应下实现85%的乙二醇接枝率且键转化效率更高, 质量损失主要源于改性低聚物、解聚小分子与糖类脱除, 原因是酸用量、温度、时间提升加剧了木质素接枝、解聚及杂质脱除过程, 证实该类三元DES适用于高分子量近原生木质素处理(图10)。Kim等^[83]采用氯化胆碱-乳酸深共熔溶剂(DESs)对牛皮纸木质素(KL)进行解聚, 其中氯化胆碱(ChCl)作为氢键受体(HBA), 乳酸(LA)作为氢键供体(HBD)。在180℃、反应7小时的条件下, 木质素的重均分子量(Mw)降低了40.8%, 多分散性指数(PDI)从3.37降至2.31, 表明DES有效地断裂了木质素中的 β -O-4键, 同时保持其芳香结构, 并生成松脂醇和苯基香豆素等缩合产物。证明了其作为传统有机溶剂木质素分馏方法的环保替代方案的潜力。Yan等^[84]以NiCu/Al₂O₃为催化剂, 以玉米秸秆为原料, 使用四种不同的溶剂, 包括对甲苯磺酸(PTS)、乙二醇/硫酸、乳酸-氯化胆碱(DES)和1-烯丙基-3-甲基咪唑氯化物(ILs), 对木质素解聚生成酚类单体进行研究。结果表明, 低共熔溶剂(DES)预处理在木质素回收率(92.93%)和纯度(91.76%)方面表现最佳。Zhou等^[78]综述了一种利用DES良好的木质素分级分离能力和漆酶的高底物及产物选择性进行木质素解聚的策略。阐明了

漆酶与DES主要通过氢键、静电、疏水、阳离子- π 及离子作用产生相互作用, DES借助离子效应、氢键网络和水环境改变漆酶构象与活性稳定性; 提升二者相容性主要采用表面电荷与底物结合裂隙理性设计, 以及定向进化、计算机辅助诱变等蛋白质工程策略, 改造酶关键结构以增强DES耐受性; 同时漆酶自身对木质素G/S/H单元具有降解偏好, 搭配介体体系可调控酚型与非酚型结构氧化路径, 通过调控DES组分还能定向控制 β -O-4键断裂、抑制木质素再聚合, 实现木质素降解芳香产物的选择性调控。

深共熔溶剂(DES)虽制备简便、成本低廉, 但氢键网络稳定性差、酸性体系易引发缩合副反应, 且对酶活性存在潜在抑制, 仍为主要技术挑战。未来应致力于开发动态响应型智能DES体系, 通过调控氢键供/受体的结构与比例优化催化选择性, 并借助原位光谱/散射技术揭示超分子网络对木质素断键路径的调控机制。表3汇总了离子液体及深共熔溶剂辅助木质素解聚的代表性体系, 对比了不同催化介质在反应条件、作用机制等方面的差异。

1.3 木质素其他解聚方法

除了上述主要方法, 还有一些其他解聚方法在木质素解聚中发挥作用, 如木质素优先解聚策略、

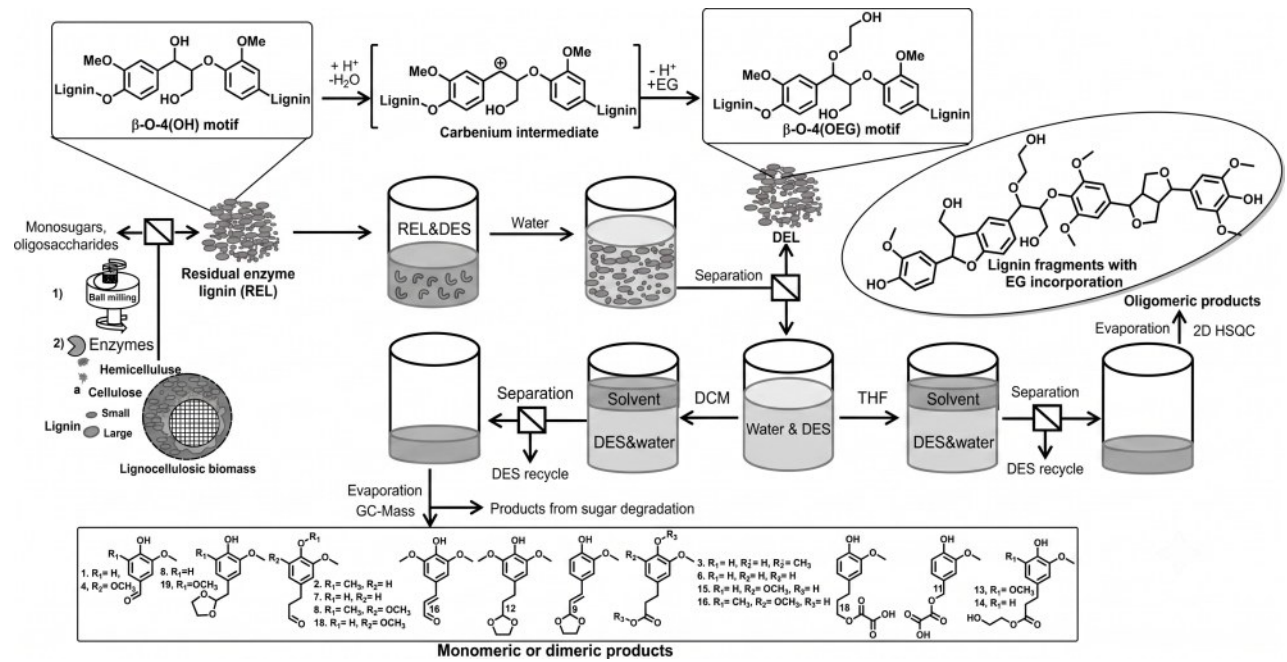


图 10 酸性三元低共熔溶剂(DES)处理天然木质素示意图^[82]

Fig.10 Schematic diagram of native lignin treatment with acidic ternary deep eutectic solvents (DES)^[82]

表 3 离子液体与深共熔溶剂辅助木质素解聚代表性体系对比

Table 3 Comparison of representative systems for lignin depolymerization assisted by ionic liquids and deep eutectic solvents

催化剂/体系	反应条件	作用机制	主要产物/效果	文献
咪唑阴离子碱性离子液体	微波辅助	β -O-4、 α -O-4 键裂解	降解液中芳香类物质占 73.84%，其中 62.86% 含愈创木酚基团	Qin 等 ^[79]
四丁基铵([TBA ⁺])与四丁基鏻([TBP ⁺])基离子液体	虚拟筛选与分子动力学模拟	离子间相互作用	筛选出优良木质素溶剂，具有高溶解能力	Mohan 等 ^[77]
三乙铵甲磺酸盐([N222H][OMS])	质子离子液体分馏	分级分离脱除碳水化合物杂质	低分子量木质素组分得率约 70.32%，高分子量组分得率约 17.58%	Khan 等 ^[80]
氯化胆碱/没食子酸(ChCl/GA)	二元 DES 内 1 小时	稳定 β -O-4 键(抑制缩合)	脱木质素率>88%	Li 等 ^[81]
三元深共熔溶剂(ChCl/EG 基)	作用于天然残留酶木质素	加剧接枝，杂质脱除	乙二醇接枝率 80%~85%，芳基醚键保留率 60%~80%	Wang 等 ^[82]
氯化胆碱/乳酸深共熔溶剂	180℃，反应 7 小时	β -O-4 键裂解	生成松脂醇和苯基香豆素等缩合产物	Kim 等 ^[83]
NiCu/Al ₂ O ₃ 催化剂	对比四种溶剂	不同溶剂预处理	最佳为木质素回收率 92.93% 和纯度 91.76%	Yan 等 ^[84]
DES 与漆酶协同体系(综述)	/	氢键等离子相互作用、 β -O-4 键断裂	实现木质素降解芳香产物的选择性调控	Zhou 等 ^[78]

热解、水热液化和溶剂分解与预处理等方法。表 4 系统归纳了木质素优先解聚、热解、水热液化及溶剂分解与预处理等其他解聚方法的代表性研究，涵盖催化剂体系、反应条件、作用机制及主要产物特征。

1.3.1 木质素优先解聚策略 木质素优先解聚是一种以木质纤维素全组分高值利用为导向的新型生物质炼制策略。与传统“先分离木质素、再进行

催化转化”的路线不同，该策略在木质素从植物细胞壁中溶出和分级的同时，通过还原、氧化或官能团保护等方式及时断裂木质素化学键并稳定活性中间体，从源头抑制其二次缩合，在获得高值芳香化合物的同时，保留以纤维素为主、可用于后续糖化发酵或材料制备的固体组分^[85-87]。因此，木质素优先解聚的核心并非单纯提高断键效率，而是实现木质素溶出、催化解聚、中间体稳定和碳水化合物

保留之间的协同调控^[88]。

现有木质素催化分级研究多聚焦于还原催化分级体系, Song等^[89]以桦木为原料, 首先在醇类溶剂中释放并溶解木质素片段, 随后利用Ni/C催化剂促进其氢解, 在木质素转化率约为50%时, 单体酚产物选择性最高达到97%。研究表明, 甲醇不仅作为反应介质, 还参与木质素醚键断裂及活性中间体稳定。Sun等^[90]采用Cu20-PMO催化剂, 在180°C、40 bar H₂和甲醇体系中处理杨木、山毛榉和松木(图11)等木质纤维素, 芳香单体收率分别达到36%、31%和10%, 其中松木来源产物中单一G型芳香单体的选择性超过90%。研究发现, Cu20-PMO可同步促进木质素溶出、醚键断裂和中间体加氢稳定, 有效抑制缩合反应。相比预提取木质素, 直接处理原始木质纤维素可保留更多可裂解 β -O-4结构, 具有更高的单体产率。Li等^[86]综述了木质素优先解聚最新研究进展, 对比酸、碱、贵金属及非贵金属催化剂的优缺点, 发现金属负载催化剂可有效断裂木质素C-C、C-O键, 提升芳香单体产率; 同时指出醇类溶剂既能解离木质素与半纤维素连接键, 又能保护碳水化合物完整, 保障生物质全组分高值化。Liu等^[87]进一步聚焦木质素优先解聚对碳水化合物的影响, 系统综述了该策略对木质素产物及碳水化合物保留的影响。

随着催化技术的迭代升级, 木质素优先解聚策略逐步摆脱使用高压外加氢源、贵金属纳米颗粒的传统工艺限制, 转向应用内源供氢、原子级活性位点构筑与产物结构定向调控的精准化发展方向。Zhou等^[91]制备了Pt₁Ni合金催化剂, 在140°C、常压N₂且无外加氢条件下对木质素进行催化分馏, 实现了50.9wt.%的酚类单体收率和约90%的葡聚糖保留率, 其中约50%的酚类单体保留丙烯基侧链。机理分析表明, 孤立Pt位点与Ni基体之间的协同作用降低了C _{α} -OH脱羟基能垒, 并促进C _{α} =C _{β} 中间体形成, 从而实现木质素高效定向解聚。Wang等^[92]开发了层状铜硅酸盐纳米管催化剂, 利用其可还原Cu物种、表面酸性位点和孔道限域结构的协同作用, 分别催化软木和硬木解聚获得22.5wt.%和38.5wt.%的芳香单体, 并较好地保留了碳水化合物组分。该结果表明, 通过构建兼具氢活化、醚键断裂和传质功能的多级催化结构, 可在不依赖贵金属的条件下实现木质素原料高效还原分级利用。Zhu等^[93]通过催化氧化分级将木质纤维素中的木质素定向转化为

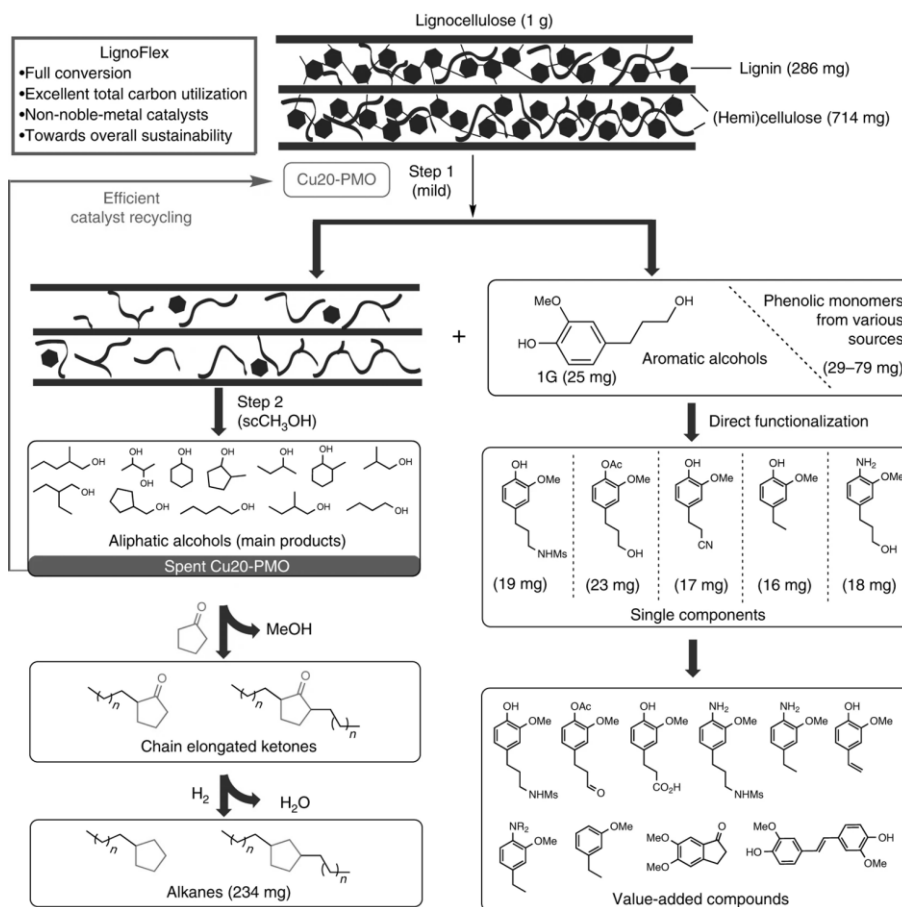
香草醛和丁香醛等产物, 其中香醛单体收率最高达到48.6wt.%, 同时获得高纯度纤维素固相。其单体收率可超过仅依据 β -O-4键含量计算的理论值, 说明该体系还能够促进部分木质素C-C键的选择性氧化断裂。Cui等^[94]采用Co-N-P-C催化剂对杨木进行有氧分级转化, 使芳香单体收率由Co-N-C催化剂的15wt.%提高至24wt.%; 随后一步分离出丁香酸、丁香醛、香草酸、香草醛和对羟基苯甲酸等主要单体, 实现了催化解聚与产物分离同步完成。Zhu等^[95]利用在线高分辨质谱实时跟踪Pd/C催化桦木还原分级过程, 揭示了木质素首先由胞间层向次生细胞壁逐步溶出, 随后溶出的低聚片段快速解聚为单体和二聚体的时序演变规律。研究还发现, 过长反应时间会加剧全纤维素降解, 说明最佳反应条件应同时兼顾木质素脱除、单体稳定和碳水化合物保护。

总体而言, 木质素优先解聚已从单纯追求芳香单体收率, 转向供氢方式、活性位点、产物结构和碳水化合物保留的协同调控。无外加氢源及使用非贵金属催化剂降低了氢气与贵金属消耗, 氧化分级和在线表征进一步拓展了产品类型与机理认识。然而, 该策略仍面临催化剂稳定性、溶剂循环、产物分离和复杂原料适应性问题, 未来需结合连续反应器设计、技术经济及生命周期评价方法, 推动其规模化应用。

1.3.2 热解与水热液化 热解与水热液化是两种典型的木质素热化学解聚技术, 二者均通过热能驱动化学键断裂, 但在反应环境与产物取向上存在本质差异。热解在无氧或缺氧条件下进行, 依赖热能直接裂解木质素大分子, 操作相对简单, 但高温过程易导致自由基缩合, 产物复杂且选择性低^[12,15]。水热液化则以高温高压水为反应介质, 利用水的亚临界性质参与断键与稳定中间体, 在处理高含水率原料时无需干燥预处理, 更具原料适应性^[96]。

热解产物的分布主要取决于反应温度与加热速率。Tan等^[12]综述指出, 低温慢速热解倾向于生成生物炭, 中温快速热解可获得高达85wt.%的生物油, 高温快速热解则以气体产物为主。然而, 热解产物的复杂性及其分离难度仍是制约其高值化应用的主要瓶颈。

水热液化通过水的介导作用实现木质素解聚, 反应路径与产物分布受温度、压力及原料结构协同影响。Wörner等^[97]研究以造纸黑液为原料, 在250-

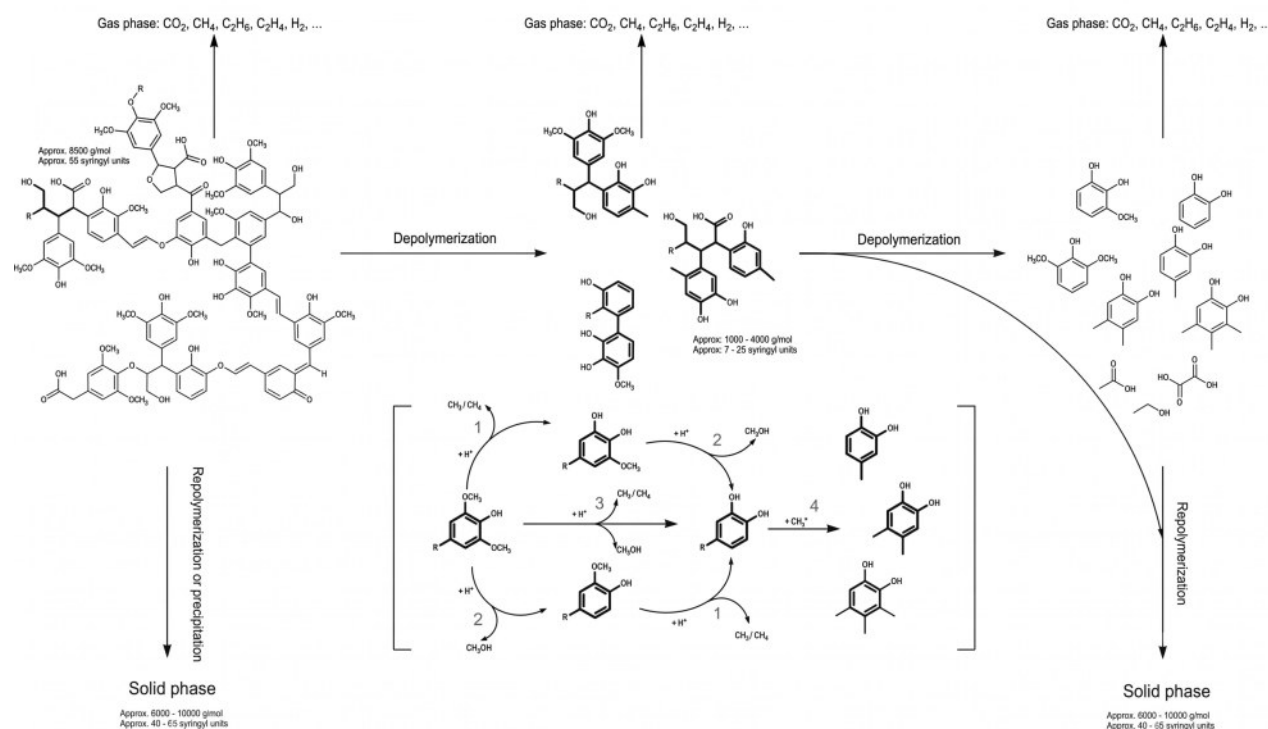
图 11 松木木质纤维素整体催化工艺示意图及物料平衡结果^[90]Fig.11 Schematic diagram of the overall catalytic process and mass balance results for pine wood lignocellulose^[90]

400℃、20min 的间歇与连续反应体系中,木质素主要经脱甲氧基、脱甲基、烷基化反应转化为邻苯二酚类。此外,发现高温易促使芳香单体发生再聚合向固相产物富集,造成单体收率显著下降。基于实验结果提出了木质素在黑液水热液化过程中的解聚反应路径(图 12)(涵盖木质素、低聚物与单体三个层次),为后续动力学模型构建提供了理论支撑。Yu 等^[98]以 G 型松柏醇基本木质素为底物,在水热解耦温压条件下探究了其结构演变与液相产物的规律。发现水热处理可断裂木质素 β -O-4 等 C-O 键,使甲氧基及含氧脂肪族结构重构为脂肪族碳骨架;液相产物先生成香草醛与 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙醇,再经单体转化及末端愈创木基 β -O-4 键裂解生成愈创木酚。并进一步探究得出高压条件会抑制液相产物生成并降低异丁香酚选择性的规律,可为木质素水热转化工艺参数优化提供理论依据。

1.3.3 溶剂分解与预处理 溶剂分解是利用有机溶剂在温和加热或加压条件下解聚木质素的一类

方法,其核心特点在于通过溶剂-木质素间的相互作用(如氢键、极性匹配)实现木质素的选择性溶出与化学键断裂。与热解或水热液化依赖高温热能驱动不同,溶剂分解可在相对温和的条件下进行,且可通过溶剂类型的选择调控产物分布。然而,木质素结构复杂,且与纤维素、半纤维素相互交联形成网状结构,限制了溶剂的有效渗透。因此,若要实现溶剂分解的高转化率,通常需要先采用高效的预处理策略。

化学预处理可有效活化木质素结构,降低后续解聚难度。Fontecha-Cámara 等^[99]进行了提取木质素并进行后续解聚的研究。使用河芦苇、稻壳、西兰花茎、麦秸和橄榄核等不同的废弃物,采用传统的苏打提取法提取木质素,不同废弃物的提取率分别为是河芦苇(28.21%)、稻壳(24.27%)、西兰花茎(6.48%)、麦秸(17.66%)和橄榄核(24.29%)。木质素提取后,通过高压反应器法、超声辅助溶剂解聚法和微波溶剂分解法三种不同的方法进行解聚。以金纳米颗粒(GNPs)为催化剂的微波辅助解聚法

图 12 基于造纸黑液(BL)水热液化实验结果提出的木质素解聚反应路径示意图^[97]Fig.12 Schematic diagram of lignin depolymerization pathways proposed based on experimental results from hydrothermal liquefaction of paper mill black liquor (BL)^[97]

最为有效,解聚率高达 90.89%,并得到了多种结构单元,包括愈创木酚、香兰素、阿魏酸和乙酰香兰酮等多种芳香族单体。通过该实验可以看出经过预处理的木质素可达到很高的解聚效率。Ye 等^[100]采用 DDQ 预氧化与甲酸萃取相结合的方法,实现了甘蔗渣中木质素的高值化利用。其中,木质素经改性后可高效解聚为芳香族单体。结果表明,DDQ 预氧化使芳香单体(愈创木基二酮(G-二酮)和 2-甲氧基苯酚等)收率提高近 2 倍,木质素转化率达到 95.1%。机理研究发现,DDQ 可将木质素中的 $C_{\alpha}-OH$ 氧化为 $C_{\alpha}=O$,从而降低 $\beta-O-4$ 键键能并促进解聚。

溶剂分离可有效破坏木质素与碳水化合物之间的复杂缔合作用,实现木质素的选择性提取与结构保护。Li 等^[81]开发一种新型三功能二元低共熔溶剂该溶剂包含氯化胆碱(ChCl)和愈创木酚甘油醚(GA),实现了高产率快速分离未缩合木质素。分离得到的木质素呈现非缩合结构,富含 $\beta-O-4$ 键(C9 含量为 45.80/100,保留率为 79%)。GA 和 ChCl 的协同作用显著降低了缩醛反应的吉布斯自由能,并彻底捕获了反应中间体,从而精确地激活了稳定 β

$-O-4$ 键、抑制缩合反应以及屏蔽 $\gamma-OH$ 基团的关键功能(图 13)。这项工作通过一种相对绿色、快速的策略,释放了木质素的增值潜力,为可持续生物炼制提供了可能。

这些其他解聚方法各有优缺点。热解和水热液化通常在高温条件下进行,产物复杂、选择性低,且易发生缩合反应形成焦炭^[87]。溶剂分解和预处理虽可在温和条件下进行,但往往需要多步分离且难以同步保留纤维素完整性。相比之下,木质素优先解聚通过原位催化、选择性断键和活性中间体稳定,在温和条件下实现木质素转化,为生物质全组分高值利用提供了理想平台。未来的研究应致力于开发更具选择性的催化剂和工艺,优化反应介质与工艺条件,并结合多步反应或级联转化策略,以克服单一方法的局限性,实现木质素的高效解聚。

1.4 木质素解聚机制:断键中间体演化、产物导向与缩合抑制

木质素催化解聚的本质是通过催化剂、反应介质和外部能量场输入协同调控 C-O/C-C 键断裂及中间体演化最终得到目标产物的过程。不同催化解聚方法虽然在能量输入方式上存在差异,如热催

表4 木质素其他高效解聚方法

Table 4 Other highly efficient methods for the depolymerization of lignin

方法	催化剂/体系	反应条件	作用机制	主要产物/效果	文献
木质素优先解聚	Ni/C 催化剂	醇类溶剂	β -O-4 键断裂	单体酚选择性最高 97%	Song 等 ^[89]
	Cu2O-PMO 催化剂	甲醇溶剂、180℃、40 barH ₂	稳定木质素解聚中间体,抑制再缩合	杨木、山毛榉、松木芳香单体收率分别为 36%、31%、10%	Sun 等 ^[90]
热解与水热液化	无催化剂(直接处理造纸黑液)	250-400℃、保温 20 分钟	烷基化反应	转化为邻苯二酚类	Wörner 等 ^[97]
	无催化剂	水热解耦温压条件	断裂 β -O-4 等 C-O 键	液相产物生成香草醛、3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙醇,最终生成愈创木酚	Yu 等 ^[98]
	Pd 催化剂	180℃、30 分钟	微波辅助水热液化耦合催化氢化	生物油产率 50.4-60.7%;G 型产物选择性 97%	Gao 等 ^[101]
溶剂分解与预处理	石墨烯纳米片(GNPs)	微波加热耦合碳基催化	C-O 键裂解	解聚率高达 90.89%,得到愈创木酚、香兰素、阿魏酸、乙酰香兰酮等芳香族单体	Fontecha-Cámara 等 ^[99]
	DDQ 与甲酸	预氧化+萃取耦合	选择性氧化 C α -OH 为 C α =O	芳香单体(愈创木基二酮、2-甲氧基苯酚等)收率提高近 2 倍,木质素转化率 95.1%	Ye 等 ^[100]
	氯化胆碱(ChCl)/愈创木酚甘油醚(GA)	1 小时	稳定 β -O-4 键、抑制缩合、屏蔽 γ -OH	脱木素率>88%, β -O-4 键含量 45.80/100C9 单元,保留率 79%	Li 等 ^[81]

自由基、碳中心自由基、硫自由基和自由基阳离子等关键中间体^[49,52,57,60-61]。通常情况下,C $_{\alpha}$ 或C $_{\beta}$ 位碳中心自由基的形成可改变侧链电子结构,并通过自由基诱导裂解及产物共振稳定作用降低C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ 键的断裂能垒,从而促进木质素侧链C-C键断裂,生成芳香醛、芳香酸或酚类衍生物;而C $_{\beta}$ -O键附近的电子转移或供氢溶剂加入,则更有利于C $_{\beta}$ -O键断裂,生成酚类、芳香酮或芳香醇。电催化体系中,外加电位可调控底物与催化剂表界面间的电子转移过程。阳极氧化路径通常生成 α -羰基中间体、自由基阳离子、金属氧羟化物活性氧物种或吸附氧化中间体,产物偏向芳香醛、芳香酸和酚类;阴极还原路径则更容易形成自由基阴离子、吸附氢中间体和金属-烷氧基物种,产物更倾向于生成酚类、芳香醇、低氧芳香物和燃料相关中间体^[62-66,68-70,72]。因此,光/电催化解聚的核心并非单纯增强体系的氧化或还原能力,而在于通过精准调控电子转移路径、自由基生成速率及反应体系的氧化还原电位范围,维持活性中间体的动态平衡,避免自由基过度积累所引发的单体偶联与再聚合反应^[73-76]。

不同的反应介质及溶剂环境同样会显著影响解聚过程。醇类、甲酸、甘油等供氢溶剂不仅可以促进木质素解聚,还能提供可转移氢,促进活性中间体还原稳定。离子液体和深共熔溶剂则可通过

构建氢键网络、增强极性溶剂化作用、调节酸碱协同效应和重塑局部离子微环境,改变木质素分子链的伸展与聚集状态,提高C-O键暴露程度,并调控活性中间体的生成与稳定时间^[77-78,103-104]。因此,溶剂的作用不应被简单理解为“溶解木质素”,而应视为调控木质素可及性、中间体稳定性和缩合竞争副反应的重要微环境。为进一步比较不同催化体系下 β -O-4键断裂过程中的关键中间体、主要断裂路径及产物分布特征,本文对热催化、光催化、电催化、光电催化以及ILs/DES辅助体系进行了归纳,如表5所示。

需要强调的是,木质素解聚过程中生成的活性中间体并不一定全部生成芳香单体。苄基正离子、醌甲基、 α -羰基中间体、酚氧负离子、酚氧自由基和碳中心自由基若不能被及时稳定,容易与芳环亲核位点或其他自由基发生二次反应,形成更难断裂的C-C或C-O缩合结构,导致低聚物、焦炭和残渣生成^[105-106]。缩合位点主要包括两类,一类是C $_{\alpha}$ 位苄基正离子、醌甲基和碳中心自由基等侧链活性位点;另一类是酚羟基活化后的芳环亲核位点,尤其是G单元C $_5$ 位和酚氧自由基位点^[107-109]。木质素解聚过程中主要缩合位点及其阻断策略如图14所示,缩合抑制的关键在于稳定侧链活性中间体、封闭芳环亲核位点、保护酚羟基/酚氧自由基位点,并控制自由

基或羰基衍生的二次反应。因此,抑制缩合的核心不是单纯提高断键速率,而是缩短高活性中间体寿命,并阻断其与芳环或自由基物种发生偶联的机会。

基于上述认识,木质素解聚中的缩合抑制主要通过下述四类方式实现。第一,利用H₂、供氢溶剂、氢化转移体系或金属活性位快速捕获苄基正离子、醌甲基和自由基中间体,将其转化为较稳定的醇类、酚类或烷基芳香物^[22,110]。第二,通过甲基化、酰基化、醚化、甲醛稳定化或缩醛化保护酚羟基、芳环C5位和侧链 α/γ -二醇结构,从源头降低芳环亲核性和醌甲基生成概率^[111-115]。第三,通过调控酸碱

性、溶剂极性、氢键环境、木质素浓度和反应停留时间,减少苄基正离子、酚氧自由基等高活性中间体积累^[81,103,116]。第四,在光催化和电催化体系中通过改变能带结构、电极电位、牺牲剂和电子/空穴捕获剂调控自由基浓度和氧化还原窗口,避免酚氧自由基、芳氧自由基和碳中心自由基发生非选择性偶联^[67,117-120]。

总的来说,木质素催化解聚机制可概括为木质素大分子溶胀、活性键暴露、选择性断键、中间体稳定和最终产物生成等关键环节。因此,未来催化体系设计应由单纯追求“更高断键效率”,转向断键效率、中间体稳定性、缩合抑制和产物分布的协同调控,才能真正提高芳香单体收率并减少副产物生成。

表5 不同催化体系下 β -O-4键断裂中间体及产物分布对比

Table 5 Comparison of β -O-4 Bond Cleavage Intermediates and Product Distributions under Different Catalytic Systems

催化体系	主要活化方式	关键中间体	主要断裂路径	产物分布特征
热催化	金属氢物种、酸性位点、供氢溶剂、热诱导活化	α -羰基 β -O-4、苄基正离子、醌甲基、芳氧基/烷氧基物种、自由基碎片	C _{β} -O氢解;C _{α} -C _{β} 断裂;酸催化重排	酚类、芳香酮、芳香醇;强加氢条件下生成烷基芳烃、环醇、环烷烃;中间体不稳定时生成缩合物和焦炭
光催化	光生电子-空穴、单电子转移、HAT/PCET、活性氧物种	α -羰基 β -O-4酮、烷氧自由基、碳中心自由基、自由基阳离子、过氧中间体	C _{β} -O断裂或C _{α} -C _{β} 氧化断裂	酚类、芳香醛、芳香酮、芳香酸;过度氧化时生成小分子酸或开环产物
电催化	阳极氧化、阴极还原、电位调控电子转移	阳极自由基阳离子、 α -羰基中间体、MOOH活性氧物种;阴极自由基阴离子、酮基还原中间体、吸附解氢中间体	阳极氧化断裂;阴极还原氢解	阳极偏向芳香醛、酸、酯和酚类;阴极偏向酚类、芳香醇和低氧芳香单体
光电催化	光生载流子+外加电场协同、自由基路径	酚氧自由基、碳中心自由基、半氧化芳香中间体、表面吸附氧化物种	C _{α} -C _{β} 断裂、C-O/C-C选择性断裂	芳香酸、芳香单体、航空燃料前驱体
ILs/DES辅助体系	溶剂化、氢键网络、酸碱协同、离子环境稳定	苄基正离子、醌甲基、酚氧负离子、芳氧基中间体、氢键稳定中间体	C-O键极化断裂;酸催化断裂;溶剂辅助稳定	酚类、芳香醇、低聚物;氢供体不足时易缩合生成残渣

1.5 解聚技术的工业化应用瓶颈与发展路径

尽管木质素解聚技术已在模型化合物和真实木质素反应中取得显著进展,但其工业化应用仍受到催化剂、产物分离和反应器放大等因素制约。首先,催化剂成本是木质素解聚工业化应用的重要瓶颈。当前高效解聚体系常聚焦于Pd、Ru、Pt等贵金属且具复杂纳米结构或精细设计的催化材料,但真实木质素中 β -O-4键含量低、富含C-C缩合结构,并含有灰分、硫、无机盐和金属离子等杂质,容易造成催化剂积炭、中毒、失活、金属流失和孔道堵塞,进一步增加催化剂更换、再生和纯化成本。因此,应用于工业体系的催化剂设计不能只追求初始单体收率,而应同时关注具低成本、长寿命、抗杂质能

力强和可再生性能优等特性。基于上述讨论,未来可重点开发Ni、Cu、Fe、Co、Mo等非贵金属-酸双功能且具高效抗积炭结构催化材料^[121],并建立催化剂循环使用、失活诊断和再生评价体系^[122]。Daelemans等^[123]从技术经济角度比较了还原催化分级和还原催化解聚路线,指出木质素解聚过程需要在单体产率、连续化运行和催化剂稳定性之间取得平衡。Ranganathan^[124]对稻秆木质素优先生物炼制过程的技术经济性进行分析,进一步指出低成本催化剂等是提升RCF商业化潜力的关键方向。

其次,产物组成复杂、分离困难是木质素解聚技术工业化应用的另一重要瓶颈。木质素解聚液通常含有酚类单体、芳香醛/酮/酸、二聚体、低聚物、

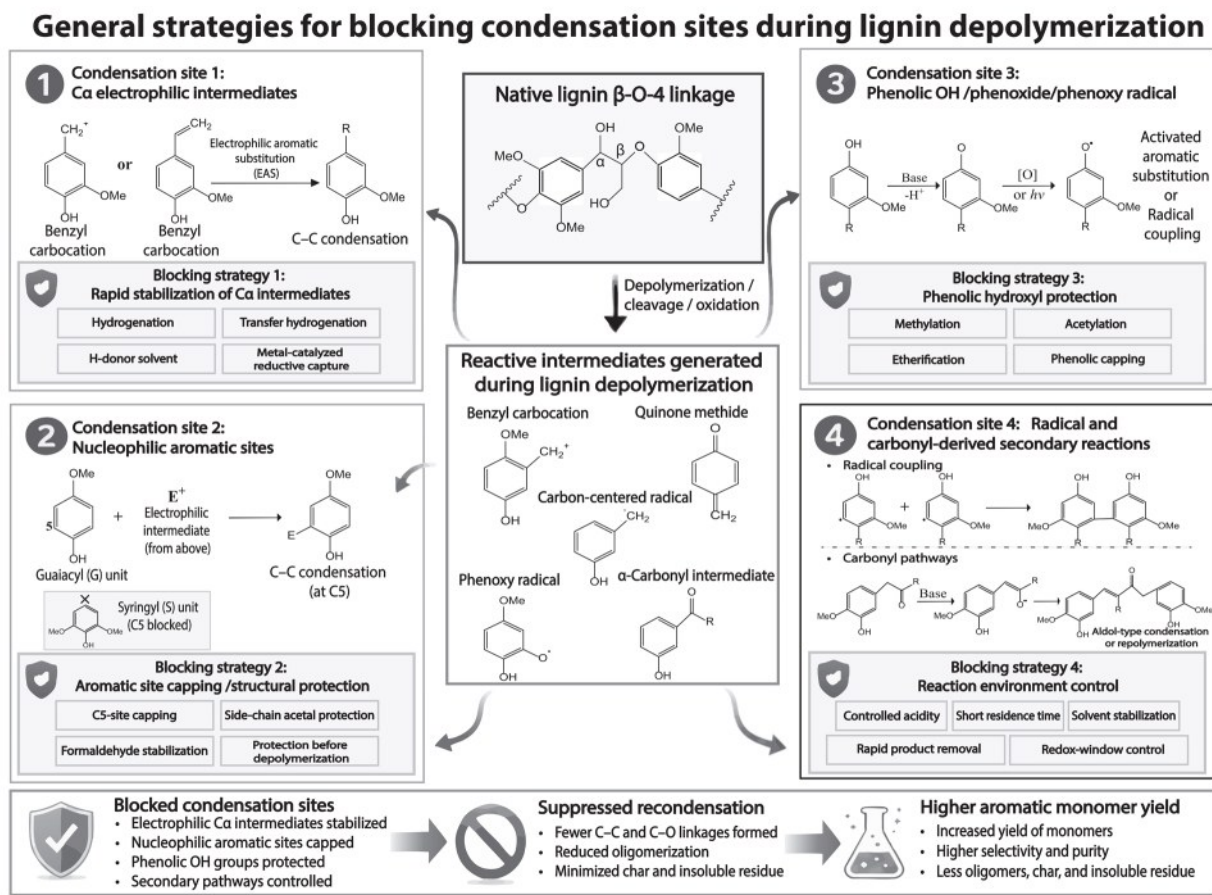


图 14 木质素解聚过程中缩合位点阻断的通用策略

Fig.14 General strategies for blocking condensation sites during lignin depolymerization

焦炭、溶剂和无机杂质等多种组分,各组分在沸点、极性和分子量上的差异有限,导致单体纯化、低聚物分离和溶剂回收过程复杂,显著增加能耗和运行成本。研究表明,木质素解聚液中单体、二聚体和低聚物比例会直接影响后续芳香单体与低聚组分的分级分离与纯化难度,并进一步影响解聚产物的后续应用路径。如果生成的产物组成较为简单,其更适合后续制备得到精细化学品,而对于组成更为复杂的混合产物,其更适合转化得到材料、树脂或燃料前驱体^[123]。此外,溶剂循环也是影响过程经济性的关键因素,Xu等^[125]对木质素解聚液溶剂回收和纯化过程进行技术经济分析,结果表明,不同溶剂回收方案会显著影响工艺经济性,说明产物分离与溶剂循环应作为解聚工艺放大的重要环节。总体而言,未来木质素解聚过程应更加重视产物选择性与分离过程的协同优化,通过提高目标产物纯度、强化溶剂循环和发展混合产物升级路线,提升整体工业化可行性。

最后,反应器类型与设计也是决定解聚技术能

否从实验室级别走向工业化应用的关因素。现有实验室级别研究多采用间歇反应釜、光反应器或小型电化学池,难以充分反映工业生产装置中实际的传热传质、固液混合、催化剂回收、浆料堵塞和长期稳定运行等问题。因此,未来应根据不同解聚体系选择合适的连续化反应器。例如,热催化和还原氢解体系可发展固定床、浆态床或连续搅拌釜,以提高催化剂利用效率并简化分离过程;氧化解聚体系可采用管式或微通道连续流反应器,以强化混合和传质过程;光/电催化体系则需重点发展流动光反应器、流动电解池、电极面积放大和催化剂固定化装置^[126-128]。总体来说,连续化反应器有助于缩短停留时间、强化传质并提高过程可控性。因此,木质素解聚反应器放大不应是简单扩大间歇釜体积,而应围绕原料输送、传质强化、催化剂固定与回收、堵塞控制和长期稳定运行等因素进行系统设计。

2 解聚单体高值转化利用

木质素解聚产生的芳香族单体与低聚物,是制

备高值化学品、生物燃料及功能材料的理想平台分子。将这些复杂混合物选择性转化为特定目标产物,是实现木质素高值化利用的另一核心步骤^[5,129-130]。表6围绕芳烃燃料、高附加值化学品、聚合物前体及功能材料与其他应用四个方向,系统对比了当前木质素解聚单体高值转化的主要技术路线与关键工艺参数。

2.1 转化为芳烃燃料

木质素解聚所得酚类混合物经加氢脱氧(HDO)转化为芳烃燃料,是替代化石燃料的重要路线。该过程通过脱除含氧官能团,降低产物氧含量,从而提升燃料的热值与化学稳定性^[6,11,131]。

为提升木质素制芳烃燃料的合成效率,研究者开发了新型催化体系并优化反应工艺,实现了木质素向高能量密度液体燃料及芳烃组分的高效定向转化。Wang等^[132]合成了一系列Cs修饰的铜基催化剂(Cs/Cu@NS-SiO₂),将其应用于木质素及其衍生酚类化合物的选择性加氢脱氧(HDO)反应。最优条件下,苯甲醚制备芳烃的选择性达到83%,芳烃本征产率显著提高至0.34mmol·m⁻²·h⁻¹。结果表明,Cu位点周围的电子密度显著增加,同时Cu的配位环境也得到了精确调控。加氢和脱氧活性得到了有效平衡。由于富电子的Cu^δ位点与Cs中心之间的协同作用,芳环的饱和加氢反应被有效抑制,从而实现了对芳醚C-O键断裂的优先选择性。Bi等^[133]首先以HZSM-5(25)为催化剂,催化木质素热解制C₆-C₈低碳芳烃,500℃时有机液相收率达到26.2wt.%,C₆-C₈芳烃芳香选择性为78.9mol%。随后芳烃在[bmim]Cl-2AlCl₃离子液体中与低碳烯烃定向烷基化合成柴油和航空煤油范围的C₈-C₁₅芳烃组分,在优化条件(T=60℃,t=60min)下,C₈-C₁₅芳烃的最大收率为79.1wt.%(在烷基化产物中含量),以木质素为基,合成C₈-C₁₅芳烃的收率为0.173kg芳烃/kg木质素。此外,该团队利用HZSM-5与电流(4A)协同,在400℃下将生物焦油转化为芳烃化合物,BTX的产率和芳香选择性分别达到36.0C-mol%和92.9C-mol%。电流的引入使催化反应过程低温化,同时降低了反应中固体碳的生成。Dong等^[134]首先对甲醛稳定的木质素进行还原解聚,然后在Au/Nb₂O₅催化剂的作用下进行木质素单体间的转甲基化反应,最后在Ru/Nb₂O₅催化剂的作用下进行加氢脱氧反应,从桦木中获得高碳数芳烃,产率高达23.1wt%,得益于稳定剂和木质素中甲氧基的充分

利用。Yu等^[135]采用一步热解脱氧法从木质素制备芳烃。以PtMo/Ti@SiO₂为催化剂,使木质素催化热解制得的单体芳烃收率提高了34.4%,液相芳烃的选择性达到了100%。归因于Pt和Mo分别负责氢活化和C-O键活化,二者的协同作用显著促进了愈创木酚的加氢脱氧反应(脱氧率从31%提高到95%),并显著提高了中间产物苯酚的脱氧效率。纳米TiO₂载体具有更小的晶粒尺寸和丰富的氧空位,使其加氢脱氧活性优于其他载体的催化剂。通过引入保护性的SiO₂壳层,催化剂的活性位点得以保留,减少了木质素及其衍生的酚类化合物在催化剂表面的积炭。近期,Wang等^[136]构筑了配位工程调控的Ni-Pd/C催化剂,用于工业木质素向富含芳烃航空燃料前驱体的升级转化。其将酶解木质素制备芳香族单体的产率提高至23wt.%,优于商业Pd/C催化剂(约16wt.%)。该催化剂以木质素衍生碳为载体,通过痕量Pd调控Ni的电子结构,形成Ni^{δ+}-Pd^{δ-}极化界面位点,从而增强惰性C-O键活化能力,而Ni-Pd合金化可降低脱氢和醚键C-O断裂能垒,加速苯氧基中间体转化。

尽管已有研究取得重要进展,木质素衍生物转化为燃料仍面临产物氧残留量高、目标芳烃选择性低、催化剂易积碳/失活等核心挑战^[39,131]。未来应着力开发高活性、耐稳定的加氢脱氧(HDO)催化剂,并结合C-C偶联等碳链增长策略,提升燃料热值与产率,推动木质素基芳烃燃料的规模化应用。

2.2 转化为特定高附加值化学品

木质素解聚产物中的单酚和双酚类化合物因其结构多样性与官能团可修饰性,已成为合成多种高附加值化学品的理想平台分子。近年来,随着催化体系的创新和反应路径的优化,木质素的精准裂解与定向转化取得显著突破,形成了多条技术路径。

木质素解聚产生的酚类单体可进一步转化为多种芳香族高值化合物,如儿茶酚、苯甲酸、酚酸、双酚、苯胺衍生物、二芳基醚及药物活性中间体等。Shen等^[31]构建了一锅法氢解脱烷基串联催化体系,实现了定向断裂碳木质素苯并二氧六环结构中的C_{α/β}-Oar与C_{aryl}-C_{alkyl},制备儿茶酚。利用Ni/HY₃₀催化剂,在200℃下得到49mol%的儿茶酚。Qin等^[58]报道了Cs₃Sb₂Br₉纳米晶光催化剂,该催化剂可直接将木质素模型化合物(PP-ol)高选择性C-C键断裂,一步转化为高价值芳香族衍生物苯甲酸和甲酸苯酯,

产率分别高达93.7%和97.4%。Peng等^[47]利用氧化石墨烯-尿素过氧化氢(GO-UHP)催化剂,在温和条件下($<120^{\circ}\text{C}$),从甜高粱和杨树中提取的木质素选择性地转化为高产率(高达木质素的20wt.%)的酚酸。机理研究表明,乙酰化预处理可活化 β -O-4键的碳位,借助氧化石墨烯催化实现木质素定向解聚生成芳香醛;后续经尿素过氧化氢氧化体系转化,乙酰基的吸电子效应可抑制达金副反应,进而将醛类产物转化为酚酸。Subbotina等^[137]首先利用还原催化分馏法将木质素转化为富含异丁香酚和丙烯基丁香酚的油,然后进行烯烃复分解反应生成双酚,从而实现所有生物基碳的增值利用。为了进一步展示所得双酚的合成应用价值,将其转化为具有高玻璃化转变温度($T_g = 140.3^{\circ}\text{C}$)和高热稳定性($T_{d50\%} = 330^{\circ}\text{C}$)的聚酯(图15d所示)。Castillo-Garcia等^[138]将木质素衍生的愈创木酚和紫丁香酚经电化学氧化生成环己二烯酮中间体;该中间体在温和条件下与盐酸甘氨酸乙酯反应,得到木质素基苯胺类化合物。该方法可联用还原催化分馏工艺,定向合成4-丙醇基-2-甲氧基苯胺与4-丙基-2-甲氧基苯胺,产物最高收率达4.6%。Liu等^[139]利用氧化交叉偶联反应从木质素中提取芳香族单体,得到功能化二芳基醚。将苯硼酸与木质素反应,可将活性酚类中间体转化为性质稳定的二芳基醚产物;以 β -O-4键含量核算,山毛榉木质素产物收率达92%,杨木木质素可达95%,接近理论最大值。该策略抑制了木质素氧化解聚反应中通常遇到的副反应。Zhang等^[140]开发了一锅串联催化体系裂解 β -O-4结构,制备无烷基侧链的甲氧基芳香化合物。以铱(I)-BINAP络合物为催化剂,发生 γ -羟基的选择性无受体脱氢、随后裂解 $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ 键的逆羟醛反应,可从G型木质素二聚体中获得1,2-二甲氧基苯,选择性达75%。随后,又将该方法应用于合成G型聚合物,得到11wt%的1,2-二甲氧基苯。此外,这种多功能化合物可通过酶催化方法轻松转化为3,4-二甲氧基苯酚。Dong等^[141]系统地阐述了对木质素的利用,特别是以木质素基苯甲酸衍生物(LBADs)为原料合成活性药物成分(API)的观点。首先介绍了通过氧化断裂C-C和C-O键将木质素或木质素平台化合物转化为LBADs的过程;随后着重探讨了LBADs转化过程中官能团修饰策略,提出了“需求导向”的概念,并介绍了六种典型的原料药(曲美布汀、阿尼西坦、多巴胺等)合成路线。Qi等^[142]首先概述了木质素脱

聚方法及其产生的主要芳香族单体。随后,遵循天然生物活性化合物(NBCs)的分类框架,系统评估利用化疗催化、生物催化和化化生物级联策略,从木质素及其衍生原料合成高价值天然产物(如黄酮、姜黄素类似物和四氢异喹啉)的研究进展。Liu等^[143]报道了一种体外多酶协同表达结合辅因子自循环(iMECS)策略,通过整合辅酶再生和无细胞表达技术,将木质素废料转化为有价值的芳香族化合物。在无辅酶条件下,姜黄素、香草醛和覆盆子酮的合成转化率均超过90%;通过酶替换和途径扩展,可以获得多种苯丙素类化合物。此外,通过将化学解聚与iMECS系统相结合,富含木质素的农业废弃物可直接转化为高价值化学品,与已报道的产率水平相比,整体催化效率提高了高达48倍。

除芳香族产物外,木质素解聚产物还可通过脱芳构化、烯烃复分解等策略转化为丙烯及短链脂肪族羧酸盐等非芳香族小分子平台化学品。Shen等^[31]构建了一锅法氢解脱烷基串联催化体系,实现了定向断裂碳木质素苯并二氧六环结构中的 $\text{C}_{\alpha/\beta}\text{-Oar}$ 与 $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-C}_{\text{alkyl}}$,制备丙烯。利用Ni/HY₃₀催化剂,在 200°C 下得到45mol%的丙烯。Lindenbeck等^{[68][69]}采用水/碳酸钠作为溶剂体系,在还原电化学条件下,以碳为电催化剂选择性解聚木质素。还原电催化后,通过核磁共振(NMR)光谱检测,未再检测到芳香族化合物的存在,通过进一步表征,发现主要产物为乙酰丙酸钠、4-羟基戊酸钠、甲酸钠和乙酸钠。实现了完全脱芳构化,选择性地获得了具有增强反应活性的重要脂肪族中间体。

上述研究表明,木质素解聚产物在基础化学品及药物中间体合成方面具有良好应用前景。但目前仍面临共性问题,比如产物分离纯化效率低、目标产物选择性不足、催化剂稳定性与循环性差,以及工业化放大缺乏系统评估等问题。未来应重点发展分离-纯化-衍生化集成工艺,开发高活性、高稳定的催化材料,并加强全流程的经济与环境效益量化评估,推动木质素高值化利用向工业化迈进。

2.3 转化为聚合物前体及功能材料

木质素解聚所得芳香族单体可替代石油基单体,用于合成聚合物与功能材料,实现其高值转化^[1,130,144]。近年来,研究者从增塑剂、高性能聚酯、胶粘剂、聚氨酯、陶瓷添加剂、超级电容器及碳纤维前体等多个方向,系统探索了木质素衍生物在材料领域的应用潜力。

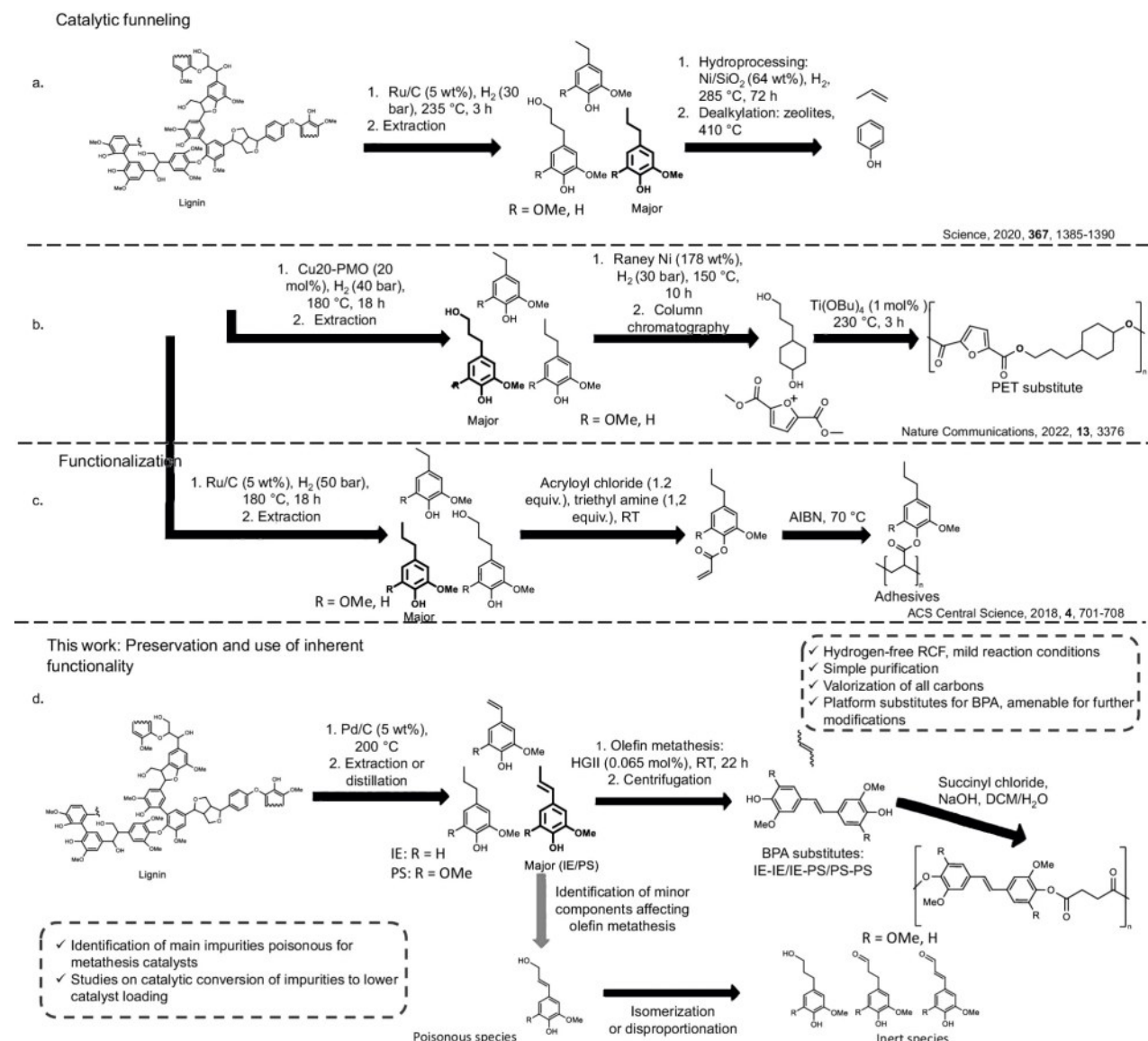


图15 (a)Sels等用两步催化工艺,将含丙基类木质素单体油转化为苯酚、丙烯;(b)Barta等使用镍催化还原制备环己醇衍生物,可合成生物基PET材料;(c)Epps III等把木质素单体经丙烯酸酯化聚合,制得压敏胶;(d)木材还原催化分馏、萃取富集烯烃型木质素单体,经烯烃复分解反应将木质素衍生单体油催化转化为双酚A-BPA的替代品和2-丁烯,最终聚合制得聚酯材料^[137]

Fig.15 (a) Conversion of propyl-lignin monomer oil to phenol and propylene via a two-step catalytic process (Sels et al.); (b) Ni-catalyzed reduction to cyclohexanol derivatives for bio-based PET synthesis (Barta et al.); (c) Pressure-sensitive adhesives prepared from acrylated polymerization of lignin monomers (Epps III et al.); (d) Wood RCF and extraction for olefinic monomer enrichment, followed by olefin metathesis of lignin-derived monomer oil into BPA alternatives and 2-butene for final polyester polymerization^[137]

木质素解聚所得芳香族单体可转化为高性能聚酯、聚氨酯、酚醛树脂等聚合物前体,用于合成生物基高分子材料。Subbotina等^[137]将木质素转化为富含异丁香酚和丙烯基丁香酚的油,然后进行烯烃复分解反应产生双酚和2-丁烯,从而使所有生物基碳增值,并进一步将其转化为具有高玻璃化转变温度($T_g=140.3^{\circ}\text{C}$)和热稳定性($T_{d50\%}=330^{\circ}\text{C}$)的聚酯。Jin等^[145]综述了木质素羟基化改性及其在聚氨酯合成中的应用,指出羟基化改性可提高木质素的反应

活性与相容性,减少聚集、增强力学性能,并使聚氨酯具有抗紫外、吸油、可降解等功能。Guo等^[146]系统总结了以生物质热解油为原料合成的酚醛树脂,其中酚类和醛类活性高,替代率可达20-75 wt%,显著降低生产成本。通过优化催化剂与反应温度等工艺,可进一步提升树脂的力学性能、耐热性和环保性。

此外,木质素衍生物还可用作增塑剂、胶粘剂、陶瓷添加剂、超级电容器电极材料及碳纤维前体,

在功能材料领域展现出广阔应用前景。Su等^[147]开发了多种催化剂体系(如 NiCl_2 /双膦用于S-S, NiCl_2 /菲咯啉/ PdCl_2 /膦用于交叉偶联),利用木质素衍生的三种酚酸(对羟基苯甲酸H、香草酸G、丁香酸S)为原料,通过化学与电化学催化还原偶联方法,制备联苯二甲酸酯类化合物,用作邻苯二甲酸酯增塑剂的生物基低毒替代品。其中,H-G和G-G衍生物在聚氯乙烯(PVC)增塑测试中表现出优于传统石油基邻苯二甲酸酯的性能。图16总结了木质素衍生的芳基磺酸酯还原偶联的相关先例及该工作。Li等^[81]将氯化胆碱/乙醛酸(ChCl/GA)体系中回收溶解的木质素样品(CGL)用作粘合剂,制备高性能木质纤维素生物塑料。实验发现,与混合了工业木质素和脲醛树脂粘合剂的木质纤维素生物塑料相比,在相同的固化条件下,使用CGL粘合剂粘合的木质纤维素生物塑料表现出更优异的机械强度,表明CGL具有更好的自粘合性能。Wang等^[148]通过汽爆秸秆木质素分级,制备了低游离甲醛与苯酚含量、胶合强度满足要求的木质素基胶粘剂。Chen等^[149]以木质素解聚产物为原料制备了改性三聚氰胺系SLMF陶瓷添加剂,其热稳定性优于传统SMF添加剂,并改善了陶瓷浆料的流变性能。Li等^[150]将木质素解聚产物作为添加剂,用于制备聚苯胺导电聚合物。所制得的LDP/PANI纳米复合材料在1A/g电流密度下的比电容为416.6F/g,可作为木质素基超级电容器,具有良好的导电性。又将其组装成对称超级电容器器件后,其能量密度达57.86Wh/kg,功率密度达952.43W/kg,且具有优异的循环稳定性。Li等^[151]指出C-木质素独特的线性结构使其成为制备碳纤维材料的潜在有前途的原料。

综上,木质素解聚产物在聚合物与功能材料领域的应用已从单一替代拓展至高性能化与功能化,形成了涵盖增塑剂、高性能聚酯、胶粘剂、聚氨酯、陶瓷添加剂、储能材料及碳纤维前体的多元化材料体系。未来应聚焦解聚产物的结构精准调控、材料性能的定向优化以及规模化制备工艺的开发,推动木质素基材料从实验室研究走向实际应用。

2.4 其他应用

除上述高值转化路径外,木质素解聚产物的应用场景仍在持续拓展。Yu等^[144]系统综述了木质素在聚合物、染料、肥料、医疗(伤口敷料、药物、药物

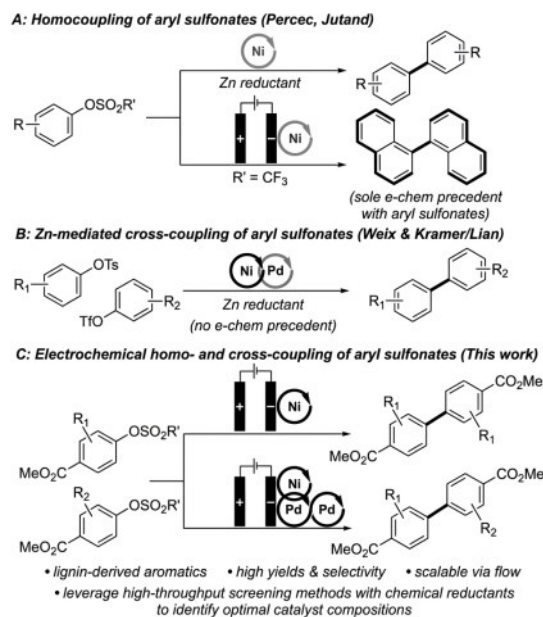


图16 木质素衍生芳基磺酸酯还原偶联相关策略^[147]

Fig.16 Strategies associated with the reductive coupling of lignin-derived aryl sulfonates^[147]

递送)、电化学(能源材料)及3D打印(木质素-塑料复合材料)等领域的应用研究进展。Rath等^[1]则从木质素基生物复合材料与木质素降解酶生产等角度,探讨了木质素向高价值产品转化的多元路径。值得关注的是,木质素衍生物的应用已从传统材料领域延伸至碳捕获与利用(CCU)等前沿方向。Long等^[152]报道了一种无卤素的N,O共掺杂碳基催化剂,用于 CO_2 与木质素衍生的氧化苯乙烯的环加成反应。在 $\text{C}_{0.75}\text{N}_{1-180}$ 催化剂作用下,氧化苯乙烯转化率达89%,苯乙烯碳酸酯选择性为92%。这一研究为利用木质素衍生物构建 CO_2 高值化转化体系提供了新思路,展现了木质素基材料在碳中和背景下的潜在价值。

综上所述,木质素解聚产物作为多功能平台分子,已在燃料、高附加值化学品、聚合物、功能材料、医疗、碳捕获等多个领域展现出应用潜力。然而,当前仍面临木质素衍生物在材料中的替代率偏低、复合材料的力学/电化学性能有待提升、规模化制备工艺不成熟等问题。未来应重点开发低成本、高效的分级分离与官能团修饰技术,改善木质素衍生物与聚合物基体的相容性,建立材料性能与结构之间的构效关系,推动木质素基材料从实验室研究迈向实际应用。

表 6 木质素解聚单体高值转化利用途径对比

Table 6 Comparison of high-value valorization pathways for lignin-depolymerized monomers

转化方向	目标产物	转化方法	关键催化剂/体系	性能/应用	文献
芳烃燃料	芳烃	选择性加氢脱氧(HDO)	Cs 修饰的铜基催化剂(Cs/Cu@NS-SiO ₂)	苯甲醚制备芳烃选择性 83%, 芳烃本征产率 0.34 mmol·m ⁻² ·h ⁻¹	Wang 等 ^[132]
	C ₆ -C ₈ 低碳芳烃	催化热解	HZSM-5(25)	C ₆ -C ₈ 低碳芳烃选择性 78.9C-mol%, 有机液相收率 26.2 wt. %	Bi 等 ^[133]
	航空煤油组分(C ₈ -C ₁₅ 环烷烃)	烷基化	{bmim}Cl-2AlCl ₃ 离子液体	烷基化产物中 C ₈ -C ₁₅ 芳烃收率 79.1 wt. %	Bi 等 ^[133]
	芳烃(BTX)	电辅助热解	HZSM-5+电流(4A)	BTX 产率 36.0 C-mol%	Bi 等 ^[133]
	高碳数芳烃	还原解聚+转甲基化+加氢脱氧	甲醛稳定木质素, Au/Nb ₂ O ₅ , Ru/Nb ₂ O ₃	从桦木获得芳烃产率 23.1 wt%	Dong 等 ^[134]
	芳烃	一步热解脱氧	PtMo/Ti@SiO ₂ (SiO ₂ 壳层保护)	单体芳烃收率提高 34.4%, 愈创木酚脱氧率从 31% 提至 95%	Yu 等 ^[135]
	富含芳烃的航空燃料前驱体	溶剂/反溶剂法制备催化剂催化工业木质素	Ni-Pd/C 催化剂	酶解木质素芳香族单体产率达 23wt%	Wang 等 ^[136]
高附加值化学品	儿茶酚	一锅法氢解脱烷基串联催化	Ni/HY ₃₀	儿茶酚产率 49mol%	Shen 等 ^[31]
	苯甲酸、苯甲酸苯酯	光催化 C-C 键裂解	Cs ₃ Sb ₂ Br ₉ 纳米晶体	产率分别高达 93.7% 和 97.4%	Qin 等 ^[58]
	酚酸	GO-UHP 催化氧化	氧化石墨烯+尿素过氧化氢(GO-UHP)	酚酸产率高达木质素的 20 wt. %	Peng 等 ^[47]
	双酚	还原催化分馏+烯烃复分解	无磷化氢的钨基烯烃催化剂(HGII)	生物基碳全利用, 双酚用于聚酯合成	Subbotina 等 ^[137]
	木质素基苯胺类化合物	电化学转化	Cu ₂₀ PMO 和 Ru/C 介导	4-丙醇基-2-甲氧基苯胺与 4-丙基-2-甲氧基苯胺, 收率 4.6%	Castillo-Garcia 等 ^[138]
	功能化二芳基醚	氧化交叉偶联	苯硼酸与木质素反应	以 β-0-4 键核算, 山毛榉木质素收率 92%, 杨木 95%	Liu 等 ^[139]
	1,2-二甲氧基苯	一锅法催化级联	铱(I)-BINAP 络合物	从 G 型二聚体得 75% 选择性, 从 G 型聚合物得 11 wt. % 的 1,2-二甲氧基苯	Zhang 等 ^[140]
	活性药物成分(API)	氧化断裂 C-C/C-O 得 LBADs, 再官能团修饰	/	介绍了曲美布汀、阿尼西坦、多巴胺等六种 API 合成路线	Dong 等 ^[141]
	高价值天然产物(黄酮等)	生物催化、生物级联策略	/	系统评估从木质素合成天然产物的进展	Qi 等 ^[142]
	姜黄素、香草醛、覆盆子酮等	体外多酶协同表达+辅因子自循环(iMECS)	多酶协同体系	转化率均>90%; 整体催化效率提高 48 倍	Liu 等 ^[143]
	丙烯	氢解脱烷基串联	Ni/HY ₃₀	得 45 mol% 丙烯	Shen 等 ^[31]
	脂肪族中间体(乙酰丙酸钠、还原电化溶解聚(完全脱芳 4-羟基戊酸钠等))	碳电催化剂 ^[58] 或银电极 ^[59] , 水/碳酸钠溶剂		完全脱芳构化, 选择性地获得重要脂肪族中间体	Lindenbeck 等 ^[68-69]
	双酚和 2-丁烯(及聚酯)	还原催化分馏+烯烃复分解	与烯烃反应	双酚及 2-丁烯; 聚酯 T _g = 140.3 °C, T _{ds0%} = 330 °C	Subbotina 等 ^[137]
聚合物前体及功能材料	聚氨酯	羟基化改性木质素	/	提高反应活性与相容性, 赋予抗紫外、吸油、可降解等功能	Jin 等 ^[145]
	酚醛树脂	以生物质热解油为原料合成	/	替代 20-75% 苯酚	Guo 等 ^[146]

续表

转化方向	目标产物	转化方法	关键催化剂/体系	性能/应用	文献
	联苯二甲酸酯类(生物基增塑剂)	化学与电化学催化还原偶联	NiCl ₂ /双膦、NiCl ₂ /菲咯啉/ PdCl ₂ /膦等	H-G 和 G-G 衍生物在 PVC 增塑中性能优于传统石油基邻苯二甲酸酯	Su 等 ^[147]
	木质纤维素生物塑料	使用回收 CGL 木质素作为粘合剂	氯化胆碱/乙醛酸(ChCl/ GA)体系	机械强度优于工业木质素/脲醛树脂复合体系	Li 等 ^[81]
	木质素基胶粘剂	汽爆分级	汽爆预处理	低游离甲醛与苯酚,胶合强度达标	Wang 等 ^[148]
	陶瓷添加剂(SLMF)	改性三聚氰胺系陶瓷添加剂	木质素解聚产物	热稳定性优于传统 SMF,改善陶瓷浆料流变性	Chen 等 ^[149]
	超级电容器	酚类/聚苯胺复合	LDP/PANI 纳米复合材料	比电容 416.6F/g,能量密度 57.86Wh/kg	Li 等 ^[150]
	碳纤维材料	C-木质素利用	/	综述 C-木质素作为碳纤维潜在有前途原料	Li 等 ^[151]
其他应用	高价值产品(生物复合材料等)	多元转化路径	木质素化学、生物复合、酶解	探讨木质素向高价值产品转化	Rath 等 ^[1]
	苯乙烯碳酸酯	CO ₂ 与氧化苯乙烯环加成	C _{0.75} N ₁₋₁₈₀ (N,O 共掺杂碳基)	氧化苯乙烯转化率 89%,苯乙烯碳酸酯选择性 92%	Long 等 ^[152]

3 总结与展望

木质素是自然界最丰富的可再生芳香族聚合物,其高效利用对构建可持续生物经济、减少化石资源依赖具有重要意义。本综述系统总结了近年来木质素高效解聚及其解聚产物高值转化利用的研究进展。在解聚方面,主要包括催化氢解利用催化剂和氢源选择性断裂 C-O/C-C 键,高效生成酚类单体;氧化解聚可精准制备芳香羧酸和醛类;电催化和光催化在温和条件下实现绿色解聚,拓展了新路径;深共熔溶剂与离子液体兼具溶解和催化作用,提升了解聚效率;“木质素优先”策略则在保留纤维素的同时高效分离木质素,为后续转化打下基础;热解与水热液化通过高温或亚临界水直接解聚木质素,获得生物油和酚类单体;溶剂分解与预处理利用有机溶剂或酸/碱体系破坏木质素-碳水化合物复合结构,提高后续反应的底物可及性。在解聚产物的高值转化利用方面,木质素衍生物可用于加氢脱氧制备芳烃燃料、转化为苯胺衍生物、香草醛等高附加值化学品、作为聚合物前体合成生物基聚酯、酚醛树脂和聚氨酯,还可应用于碳纤维、超级电容器等功能材料领域,展现出广阔的应用前景。

尽管木质素高值转化利用已取得显著进展,但仍面临多重挑战。木质素结构异质性导致断键选择性难以精确控制,解聚过程中易发生缩合副反应,降低目标单体收率;高效催化体系多依赖贵金属,

经济性受限;产物分离纯化成本高;真实木质素反应机理认识不足,工业放大可行性有待验证。未来应重点发展多功能集成催化体系,结合理论计算与机器学习,实现催化剂理性设计;深化“木质素优先”解聚策略,开发高效分离技术,拓展高值化产品链;同时开展全生命周期评估与工业化示范。木质素的高效解聚与高值转化是生物炼制领域最具挑战性、也最具前景的方向之一。通过持续的技术创新与多学科协同,有望充分释放木质素的潜力,为可持续能源与材料体系建设提供关键支撑。

参考文献

[1] Rath S, Pradhan D, Du H S, et al. Transforming lignin into value-added products: Perspectives on lignin chemistry, lignin-based biocomposites, and pathways for augmenting ligninolytic enzyme production[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2024, 7(1): 27.

[2] Jiju P S, Patel A K, Shruthy N S, et al. Sustainability through lignin valorization: recent innovations and applications driving industrial transformation[J]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2025, 12(1): 88.

[3] 魏剑. 木质素结构及其氢解制备芳烃[D]. 北京:北京化工大学, 2025.

Wei J. Structure of lignin and its hydrogenolysis to aromatic hydrocarbons[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2025.

[4] 曹美芳. 铌钨氧化物负载金属催化剂的制备及其在木质素氢解中的应用[D]. 广州:华南理工大学, 2024.

Cao M F. Preparation of niobium tungsten oxide supported metal catalyst and its application in hydrogenolysis of lignin[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2024.

- [5] Zhang B, Meng Q L, Liu H Z, et al. Catalytic conversion of lignin into valuable chemicals: full utilization of aromatic nuclei and side chains[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2023, **56**(24): 3558–3571.
- [6] 龙金星, 徐莹, 王铁军, 等. 木质素催化解聚与氢解[J]. *新能源进展*, 2014, **2**(2): 83–88.
Long J X, Xu Y, Wang T J, et al. Catalytic depolymerization and hydrogenolysis of lignin[J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2014, **2**(2): 83–88.
- [7] Chen M J, Li Y D, Lu F C, et al. Lignin hydrogenolysis: phenolic monomers from lignin and associated phenolates across plant clades[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, **11**(27): 10001–10017.
- [8] Wang S Z, Li X C, Ma R M, et al. Catalytic hydrogenolysis of lignin into serviceable products[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2025, **58**(4): 529–542.
- [9] 刘家鹏. 木质素在供氢溶剂中高效解聚制备酚类化学品的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
Liu J P. Study on efficient depolymerization of lignin in hydrogen donor solvents for the preparation of phenolic chemicals[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.
- [10] 胡育珍, 张琦, 王晨光, 等. 木质素催化氧化解聚研究进展[J]. *高校化学工程学报*, 2019, **33**(3): 505–515.
Hu Y Z, Zhang Q, Wang C G, et al. Progress in catalytic oxidative depolymerization of lignin[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2019, **33**(3): 505–515.
- [11] 孔劫琛, 骆治成, 李博龙, 等. 木质素解聚和加氢脱氧的进展[J]. *中国科学(化学)*, 2015, **45**(5): 510–525.
Kong J C, Luo Z C, Li B L, et al. Advances in depolymerization and hydrodeoxygenation of lignin[J]. *SCIENTIA SINICA Chimica*, 2015, **45**(5): 510–525.
- [12] Tan Z Q, Li Y Y, Chen F F, et al. Challenges and perspectives of the conversion of lignin waste to high-value chemicals by pyrolysis[J]. *Processes*, 2024, **12**(3): 589.
- [13] Ali S, Rani A, Dar M A, et al. Recent advances in characterization and valorization of lignin and its value-added products: challenges and future perspectives[J]. *Biomass*, 2024, **4**(3): 947–977.
- [14] Yang C R, Qin J X, Sun S X, et al. Progress in developing methods for lignin depolymerization and elucidating the associated mechanisms[J]. *European Polymer Journal*, 2024, **210**: 112995.
- [15] 陈冰玉, 邸明伟. 木质素解聚研究新进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, **35**(6): 157–164.
Chen B Y, Di M W. Progress on research of depolymerization of lignin[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, **35**(6): 157–164.
- [16] Sun Z H, Fridrich B, de Santi A, et al. Bright side of lignin depolymerization: toward new platform chemicals[J]. *Chemical Reviews*, 2018, **118**(2): 614–678.
- [17] Obrzut N, Hickmott R, Shure L, et al. The effects of lignin source and extraction on the composition and properties of biorefined depolymerization products[J]. *RSC Sustainability*, 2023, **1**(9): 2328–2340.
- [18] Wang X, Xu W B, Zhang D, et al. Structural characteristics–reactivity relationships for catalytic depolymerization of lignin into aromatic compounds: a review[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, **24**(9): 8330.
- [19] Palumbo C T, Ouellette E T, Zhu J, et al. Accessing monomers from lignin through carbon – carbon bond cleavage[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2024, **8**(11): 799–816.
- [20] Abu–Omar M M, Barta K, Beckham G T, et al. Guidelines for performing lignin–first biorefining[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, **14**(1): 262–292.
- [21] Rinaldi R, Jastrzebski R, Clough M T, et al. Paving the way for lignin valorisation: recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**(29): 8164–8215.
- [22] Liu X D, Bouxin F P, Fan J J, et al. Recent advances in the catalytic depolymerization of lignin towards phenolic chemicals: a review[J]. *ChemSusChem*, 2020, **13**(17): 4296–4317.
- [23] Saini K, Kumar A, Biswas B, et al. Low-temperature alkali lignin depolymerization to functional chemicals[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, **12**(1): 209–219.
- [24] Xu Q, Xiao L P, Wang Q, et al. Efficient hydrogenolysis of woody plant lignin into phenolic compounds over a CuO/CeO₂ catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2024, **435**: 115552.
- [25] Liu Z Q, Yu Y Y, Liu Y J, et al. Unlocking birch lignin hydrocracking through tandem catalysis: unraveling the role of moderate hydrogen spillover[J]. *ACS Catalysis*, 2024, **14**(3): 2115–2126.
- [26] Wang S Z, Li X C, Fu C, et al. Atomically dispersed palladium driving reductive catalytic fractionation of lignocellulose into alkene–functionalized phenols[J]. *ACS Catalysis*, 2024, **14**(5): 3565–3574.
- [27] Wang N, Deng Y X, Liao Z J, et al. Al–doped silica nanospheres supported Ni catalyst for active sites modulating in the reductive depolymerization of technical lignin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, **537**: 176364.
- [28] Zhang X, Jiang Y H, Li W Z, et al. Production of liquid fuels via catalytic transfer hydrogenation promoting lignin depolymerization on modified Y zeolite: Formic acid as a continuous hydrogen source[J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, **302**: 118144.
- [29] Dolan D, Brucato R, Reid C, et al. Selective lignin depolymerization via transfer hydrogenolysis using Pd/hydrotalcite catalysts: model compounds to whole biomass[J]. *Chemical Science*, 2024, **15**(48): 20223–20239.
- [30] Zhou H, Liu X H, Guo Y, et al. Self–hydrogen supplied catalytic fractionation of raw biomass into lignin–derived phenolic monomers and cellulose–rich pulps[J]. *JACS Au*, 2023, **3**(7): 1911–1917.
- [31] Shen X J, Zhao Z T, Wen J L, et al. Standardization transformation of C–lignin to catechol and propylene[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 6245.
- [32] Chen M Q, Li H, Wang Y S, et al. Lignin depolymerization for aromatic compounds over Ni–Ce/biochar catalyst under aqueous–phase glycerol[J]. *Applied Energy*, 2023, **332**: 120489.
- [33] 罗柏文. 生物炭包覆钴基催化剂的设计与制备及其在木质素还原解聚中的应用[D]. 广州: 广东工业大学, 2025.
Luo B W. Design and synthesis of biochar–encapsulated cobalt catalysts for lignin reductive depolymerization[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2025.
- [34] Zhu L Y, Li W Z, Zhang H, et al. Bimetallic ruthenium– and zinc–doped beta zeolite for efficiently depolymerizing Kraft lignin[J].

- Fuel, 2023, **349**: 128766.
- [35] Ogunbiyi A T, Li W Z, Zhu L Y, et al. Moderated molybdenum-zeolite interaction and tunable lewis-Brønsted acid sites' synergy for efficient kraft lignin depolymerization in solvent-donated hydrogen[J]. Energy & Fuels, 2025, **39**(23): 11159-11172.
- [36] Ogunbiyi A T, Li W Z, Hamza A, et al. Harnessing hydrogen activation capability and Lewis acidity in bimetallic Mo-W/H-Beta catalysts for enhanced lignin depolymerization[J]. Journal of Catalysis, 2026, **453**: 116542.
- [37] Qiu S K, Wu Z P, Liu X D, et al. Selective catalytic depolymerization of lignin to targeted phenolic monomers using noble metals supported on MgAl_2O_4 without external hydrogen[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2025, **73**(36): 22540-22553.
- [38] 舒日洋, 徐莹, 张琦, 等. 木质素催化解聚的研究进展[J]. 化工学报, 2016, **67**(11): 4523-4532.
- Shu R Y, Xu Y, Zhang Q, et al. Progress in catalytic depolymerization of lignin[J]. CIESC Journal, 2016, **67**(11): 4523-4532.
- [39] 张颖, 翟勇祥. 木质素的催化加氢转化[J]. 化工学报, 2017, **68**(3): 821-830.
- Zhang Y, Zhai Y X. Catalytic hydroprocessing of lignin[J]. CIESC Journal, 2017, **68**(3): 821-830.
- [40] 胡珺. 木质素定向解聚制备单酚类化合物的研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
- Hu J. Study on depolymerization of lignins into monomeric phenolic compounds[D]. Nanjing: Southeast University, 2016.
- [41] 沈晓骏, 黄攀丽, 文甲龙, 等. 木质素氧化还原解聚研究现状[J]. 化学进展, 2017, **29**(1): 162-178.
- Shen X J, Huang P L, Wen J L, et al. Research status of lignin oxidative and reductive depolymerization[J]. Progress in Chemistry, 2017, **29**(1): 162-178.
- [42] 万欢爱, 盛志远, 邵礼书, 等. 催化氧化法解聚木质素生产高值化学品的研究进展[J]. 生物加工过程, 2024, **22**(1): 1-8, 32.
- Wan H A, Sheng Z Y, Shao L S, et al. Progress on value-added chemicals from lignin through catalytic oxidative depolymerization[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2024, **22**(1): 1-8, 32.
- [43] Gu N X, Palumbo C T, Bleem A C, et al. Autoxidation catalysis for carbon-carbon bond cleavage in lignin[J]. ACS Central Science, 2023, **9**(12): 2277-2285.
- [44] Zhao L Y, Wang S M, Li X Y, et al. Selective oxidative depolymerization of lignin into aromatic monomers using a palladium-doped polyoxometalate catalyst[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, **311**: 143644.
- [45] 李立霞. 多级孔分子筛负载铜基催化剂的制备及其催化木质素选择性氧化解聚[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- Li L X. Preparation of copper-supported hierarchical zeolite catalyst for selectively catalytic oxidative depolymerization of lignin[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [46] Palumbo C T, Gu N X, Bleem A C, et al. Catalytic carbon-carbon bond cleavage in lignin via manganese-zirconium-mediated autoxidation[J]. Nature Communications, 2024, **15**: 862.
- [47] Peng W B, Bao H X, Wang Y G, et al. Selective depolymerization of lignin towards isolated phenolic acids under mild conditions[J]. ChemSusChem, 2023, **16**(20): e202300750.
- [48] Tang C, Cao Y, Gao J, et al. Oxidative catalytic depolymerization of lignin into value-added monophenols by carbon nanotube-supported Cu-based catalysts[J]. Molecules, 2024, **29**(19): 4762.
- [49] Liu X T, Jiang Z J, Cao X R, et al. Z-scheme heterojunction $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQD}/\text{CdZnS}$ with high redox capability for enhancing visible light-driven photocatalytic depolymerization of lignin into aromatic monomers[J]. Green Chemistry, 2024, **26**(4): 1935-1948.
- [50] He G H, Hu J H, Sun C Y, et al. Advances in photocatalytic lignin depolymerization: photocatalytic materials and mechanisms[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2024, **44**(2): 65-87.
- [51] 吴可嘉. 氧缺陷型催化剂光驱动木质素氧化解聚[D]. 广州: 华南理工大学, 2024.
- Wu K J. Photocatalytic oxidative conversion of lignin over oxygen-deficient catalysts[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2024.
- [52] Han S, Zhao Y, Liang M N, et al. A mesoporous TiO_2 /carbon dot heterojunction photocatalyst efficiently cleaves entire types of C-O bonds in lignin under visible light[J]. Green Chemistry, 2025, **27**(29): 8883-8900.
- [53] Jiang H T, Yang W C, Lian X, et al. S-scheme $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunctions for efficient photocatalytic cleavage of C-C bonds in β -1 lignin models[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, **12**(42): 28744-28752.
- [54] Liang J K, Han J Y, Zhou M, et al. Ultrasonic-enhanced photocatalysis through piezoelectric and cavitation effects for lignin depolymerization[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, **264**: 130526.
- [55] Ma Z M, Zhang L, Zang L H, et al. Modification of $\text{G-C}_3\text{N}_4$ by the surface alkalization method and its photocatalytic depolymerization of lignin[J]. Materials, 2025, **18**(14): 3350.
- [56] Dai D L, Qiu J H, Xia G L, et al. Defect engineering promoted photocatalysis for lignin depolymerization: performance and mechanism insight[J]. ACS Catalysis, 2023, **13**(22): 14987-14995.
- [57] Geng X L, Wang B J, Jia Y, et al. Enhanced photocatalysis efficiency of flower-like $\text{Ni/ZnIn}_2\text{S}_4$ coupling with supplying-hydrogen alcohols to catalyze lignin β -O-4 models into aromatic monomers[J]. Renewable Energy, 2025, **251**: 123428.
- [58] Qin Q, Liu W Q, Xia Z H, et al. Efficient and selective C-C bond cleavage of lignin into aromatic derivatives on $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ nanocrystal photocatalysts[J]. Advanced Functional Materials, 2025, **35**(44): 2504563.
- [59] Jiang H T, Liu M X, Lian X, et al. CsPbBr_3 quantum dots promoted depolymerization of oxidized lignin via photocatalytic semi-hydrogenation/reduction strategy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, **63**(7): e202318850.
- [60] Hu X, Ribadeau-Dumas L, Nevado C. Redox-neutral photocatalytic cleavage and gem-difluoroalkenylation of lignin linkages[J]. Science Advances, 2025, **11**(33): eady2227.
- [61] Wang J Q, Li Y X, Liu H, et al. Depolymerization of native lignin over thiol capped ultrathin ZnIn_2S_4 microbelts mediated by photogenerated thiyl radical[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, **63**(37): e202410397.
- [62] Liu X, Wang Y, Duan H H. Recent progress in electrocatalytic conversion of lignin: from monomers, dimers, to raw lignin[J]. Precision Chemistry, 2024, **2**(9): 428-446.
- [63] Xu J N, Meng J, Hu Y, et al. Electrocatalytic lignin valorization into aromatic products via oxidative cleavage of $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ bonds[J].

- Research, 2023, **6**: 288.
- [64] Yang Y L, Kong L Y, Xia Z C, et al. Dual-vacancy-induced selective oxidative cleavage of $C_{\alpha} - C_{\beta}$ bonds for the electrocatalytic depolymerization of lignin[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, **147**(39): 35924–35934.
- [65] Li P F, Zhang J Q, Liu S S, et al. Multimetal synergy in an iron – cobalt – nickel hydroxide electrocatalyst for electro-oxidative lignin depolymerization to produce value-added aromatic chemicals[J]. Chemical Communications, 2024, **60**(73): 9982–9985.
- [66] Waura-angkura L, Matsagar B M, Lee K, et al. Efficient lignin depolymerization by continuous flow microreactor-assisted electrochemical advanced oxidation in water/co-solvent system[J]. Green Chemistry, 2024, **26**(4): 1889–1900.
- [67] He Y Q, Zeng X, Lu Z R, et al. Aqueous electrocatalytic hydrogenation depolymerization of lignin $\beta - O - 4$ linkage via selective $C_{aryl} - O(C)$ bond cleavage: the regulation of adsorption [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, **146**(46): 32022–32031.
- [68] Lindenbeck L M, Barra V C, Dahlhaus S, et al. Organic chemicals from wood: selective depolymerization and dearomatization of lignin via aqueous electrocatalysis[J]. ChemSusChem, 2024, **17** (9): e202301617.
- [69] Lindenbeck L, Brand S, Stallmann F, et al. Silver-catalyzed aqueous electrochemical valorization of soda lignin into aliphatics and phenolics[J]. Polymers, 2024, **16**(23): 3325.
- [70] Liu Y B, Lindenbeck L M, Frauscher M, et al. Nickel-driven electrochemical upgrading of kraft lignin to value-added aliphatic and phenolic products[J]. Molecules, 2025, **30**(12): 2544.
- [71] Ren P D, Shi L, Kan Z W, et al. Molecular palladium catalyst enabling efficient electrochemical C–C bond cleavage within lignin model compounds[J]. Catalysis Science & Technology, 2024, **14**(4): 973–979.
- [72] Huang Z H, Yu Z H, Guo Z G, et al. Selective cleavage of $C_{\beta - O - 4}$ bond for lignin depolymerization via paired-electrolysis in an undivided cell[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, **63**(37): e202407750.
- [73] Zhang J F, Suo C C, Hao X C, et al. Radical-mediated $C_{\alpha} - C_{\beta}$ cleavage by $ZnIn_2S_4$ -based heterojunction materials in photo-electro-catalysis[J]. Journal of Catalysis, 2025, **448**: 116189.
- [74] Liu B W, Qi Y, Qiu X Q, et al. Photoelectrocatalytic pathway for the preparation of power-effective aviation fuel precursors from lignin[J]. Advanced Functional Materials, 2025, **35**(20): 2421552.
- [75] Morais D F S, Sena L M G, Ribeiro J M, et al. Insights into photoelectrocatalytic lignin oxidation to value-added products using a niobium-doped titanium dioxide photoanode[J]. Green Chemistry, 2025, **27**(22): 6537–6555.
- [76] Li W L, Huang J S, Liao Y H, et al. Rectifying lattice strain for selective photoelectrocatalytic conversion of lignin to aromatic acids[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2026, **249**: 56–66.
- [77] Mohan M, Simmons B A, Sale K L, et al. Multiscale molecular simulations for the solvation of lignin in ionic liquids[J]. Scientific Reports, 2023, **13**: 271.
- [78] Zhou M, Fakayode O A, Ren M N, et al. Laccase-catalyzed lignin depolymerization in deep eutectic solvents: challenges and prospects[J]. Bioresources and Bioprocessing, 2023, **10**(1): 21.
- [79] Qin Y X, Li D, Mahmood S, et al. Microwave-assisted oxidative degradation of lignin catalyzed by hydrogen peroxide – alkaline ionic liquid system[J]. Catalysts, 2025, **15**(4): 367.
- [80] Khan S, Rauber D, Veerabagu U, et al. Tailored lignin fractions via ionic liquid pretreatment for sustainable polymer systems[J]. Molecules, 2025, **30**(12): 2630.
- [81] Li H C, Li D Q, He Y, et al. Unleashing the potential of lignin with innovative trifunctional binary deep eutectic solvent strategy: Isolation of uncondensed lignin[J]. Science Advances, 2025, **11** (27): eadv7299.
- [82] Wang Z W, Liu Y Z, Barta K, et al. The effect of acidic ternary deep eutectic solvent treatment on native lignin[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, **10**(38): 12569–12579.
- [83] Kim J, Kim C, Jeong C, et al. Integrated process for lignin depolymerization and nanoparticle production using deep eutectic solvent[J]. Scientific Reports, 2025, **15**: 11770.
- [84] Yan B C, Lin X Y, Xiao J, et al. Comparative study for the separation and depolymerization behavior of lignin from different separation methods[J]. Fuel, 2024, **358**: 130145.
- [85] Giardino G J, Wang H Y, Niu J, et al. From technical lignin to native lignin: Depolymerization, functionalization, and applications [J]. Chemical Physics Reviews, 2024, **5**(2): 021302.
- [86] 李治宇, 逯炆炆, 王文文, 等. "木质素优先解聚"策略下生物质定向解聚研究进展[J]. 农业工程学报, 2024, **40**(1): 129–141.
- Li Z Y, Lu Y Y, Wang W W, et al. Progress in directed biomass depolymerisation under the "lignin-first depolymerisation" strategy[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2024, **40**(1): 129–141.
- [87] 刘国祥, 孙恩惠, 黄红英, 等. 木质素优先解聚对碳水化合物影响的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2024, **58**(6): 73–84.
- Liu G X, Sun E H, Huang H Y, et al. Advances in research based on the effects of preferential lignin depolymerisation on carbohydrates[J]. Biomass Chemical Engineering, 2024, **58**(6): 73–84.
- [88] Liu Z Z, Li H L, Gao X Y, et al. Rational highly dispersed ruthenium for reductive catalytic fractionation of lignocellulose[J]. Nature Communications, 2022, **13**: 4716.
- [89] Song Q, Wang F, Cai J Y, et al. Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation–hydrogenolysis process[J]. Energy & Environmental Science, 2013, **6**(3): 994–1007.
- [90] Sun Z H, Bottari G, Afanasenko A, et al. Complete lignocellulose conversion with integrated catalyst recycling yielding valuable aromatics and fuels[J]. Nature Catalysis, 2018, **1**(1): 82–92.
- [91] Zhou H, Xiang Q, Guo Z R, et al. Efficient Pt₁Ni single-atom alloy catalyst for hydrogen-free catalytic fractionation of lignocellulose [J]. Nature Communications, 2026, **17**: 4316.
- [92] Wang Q, Xiao L P, Xu Q, et al. Reductive catalytic fractionation of lignocellulose over copper phyllosilicate nanotube catalysts[J]. Cell Reports Physical Science, 2024, **5**(7): 102055.
- [93] Zhu Y T, Liao Y H, Lu L Y, et al. Oxidative catalytic fractionation of lignocellulose to high-yield aromatic aldehyde monomers and pure cellulose[J]. ACS Catalysis, 2023, **13**(12): 7929–7941.
- [94] Cui Y B, Weeda E P, Omolabake S, et al. Oxidative catalytic fractionation of lignocellulosic biomass using a Co–N–P–C catalyst and one-step isolation of aromatic monomers via

- centrifugal partition chromatography[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, **12**(26): 9795–9804.
- [95] Zhu L Y, Cui C H, Auersvald M, et al. Unveiling the mechanism of reductive catalytic fractionation via online high-resolution mass spectrometry: insights into lignin valorization[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, **13**(14): 5434–5443.
- [96] Rahman M M, Reza T. Hydrothermal liquefaction of structurally diverse lignins: insights into biocrude yield, fuel properties, and reaction mechanisms[J]. Energies, 2025, **18**(17): 4773.
- [97] Wörner M, Barsuhn A, Zevaco T, et al. From pulp to aromatic Products—Reaction pathways of lignin depolymerization[J]. Energy & Fuels, 2024, **38**(7): 6020–6035.
- [98] 于士杰, 赵鹏, 刘茂清, 等. 温度-压力解耦对木质素水热过程中结构变化及解聚产物的影响[J]. 燃料化学学报(中英文), 2023, **51**(8): 1106–1113.
- Yu S J, Zhao P, Liu M Q, et al. Effects of decoupled temperature and pressure on the hydrothermal process of lignin[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2023, **51**(8): 1106–1113.
- [99] Fontecha-Cámara M Á, Delgado-Blanca I, Mañas-Villar M, et al. Extraction and depolymerization of lignin from different agricultural and forestry wastes to obtain building blocks in a circular economy framework[J]. Polymers, 2024, **16**(14): 1981.
- [100] Ye J M, Yu H P, Jia Z W, et al. Promotion of lignin depolymerization and cellulose utilization via the coupling effects of DDQ pre-oxidation and HCOOH extraction[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **493**: 152267.
- [101] Gao J, Cao Y, Zhang Y T, et al. Highly efficient lignin depolymerization and enhanced bio-oil upgrading via in-situ hydrogenation: Impact of lignin structure[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **498**: 155837.
- [102] De Santi A, Monti S, Barcaro G, et al. New mechanistic insights into the lignin β -O-4 linkage acidolysis with ethylene glycol stabilization aided by multilevel computational chemistry[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, **9**(5): 2388–2399.
- [103] Zhai Z Q, Lu Y M, Ding W L, et al. Ionic liquids for sustainable lignin biorefinery: from dissolution mechanisms to electrocatalytic upgrading[J]. Green Chemistry, 2026, **28**(23): 9548–9573.
- [104] Schröder A, Wu R J, Eklund P, et al. Active lignin stabilization in lignocellulosic biomass fractionation: mechanisms and advancements[J]. Green Chemistry, 2026, **28**(15): 6562–6584.
- [105] Brienza F, Cannella D, Montesdeoca D, et al. A guide to lignin valorization in biorefineries: traditional, recent, and forthcoming approaches to convert raw lignocellulose into valuable materials and chemicals[J]. RSC Sustainability, 2024, **2**(1): 37–90.
- [106] Questell-Santiago Y M, Galkin M V, Barta K, et al. Stabilization strategies in biomass depolymerization using chemical functionalization[J]. Nature Reviews Chemistry, 2020, **4**(6): 311–330.
- [107] Gong Z G, Shuai L. Lignin condensation, an unsolved mystery[J]. Trends in Chemistry, 2023, **5**(3): 163–166.
- [108] Kim K H, Kim C S. Recent efforts to prevent undesirable reactions from fractionation to depolymerization of lignin: toward maximizing the value from lignin[J]. Frontiers in Energy Research, 2018, **6**: 92.
- [109] Komatsu T, Yokoyama T. Revisiting the condensation reaction of lignin in alkaline pulping with quantitativity partIII: predominant formation of α - β -type over α -5-type condensation product in soda cooking treatments of apocynol and creosol[J]. Journal of Wood Science, 2022, **68**(1): 60.
- [110] Zhang C F, Li H J, Lu J M, et al. Promoting lignin depolymerization and restraining the condensation via an oxidation - hydrogenation strategy[J]. ACS Catalysis, 2017, **7**(5): 3419–3429.
- [111] Lan W, Luterbacher J S. Preventing lignin condensation to facilitate aromatic monomer production[J]. Chimia, 2019, **73**(7/8): 591–598.
- [112] Shuai L, Amiri M T, Questell-Santiago Y M, et al. Formaldehyde stabilization facilitates lignin monomer production during biomass depolymerization[J]. Science, 2016, **354**(6310): 329–333.
- [113] Mu X L, Han Z, Liu C B, et al. Mechanistic insights into formaldehyde-blocked lignin condensation: a DFT study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, **123**(14): 8640–8648.
- [114] Zhao Y L, Zhao D Q, He J P, et al. Protective fractionation of highly uncondensed lignin with high purity and high yield: new insights into propanediol-blocked lignin condensation[J]. Green Chemistry, 2025, **27**(16): 4244–4258.
- [115] Zhao D Q, He J P, Zhao Y L, et al. Efficient and protective upgrading of uncondensed lignin extraction with high yield and high purity: mechanistic insights into lewis acid catalysis coupled with PEG stabilization[J]. Biomacromolecules, 2025, **26**(7): 4675–4689.
- [116] Lindenbeck L M, Brand S, Schatz F, et al. One-pot electrocatalytic lignin depolymerization with in situ extraction: a feasible approach for the production of biomass-based oils[J]. Green Chemistry, 2025, **27**(33): 9927–9936.
- [117] Shao S B, Wang X Z, Li W B, et al. A mini review on photocatalytic lignin conversion into monomeric aromatic compounds[J]. Catalysis Science & Technology, 2025, **15**(4): 962–987.
- [118] Tan F F. Photocatalytic valorization of lignin: radical-mediated scission of recalcitrant bonds to aromatics[J]. RSC Advances, 2025, **15**(27): 21947–21961.
- [119] Pei Z F, Liu X F, Chen J S, et al. Research progress on lignin depolymerization strategies: a review[J]. Polymers, 2024, **16**(17): 2388.
- [120] Lindenbeck L M, Barra V C, Beele B B, et al. Revisiting the electrocatalyst role on lignin depolymerization[J]. Advanced Energy and Sustainability Research, 2024, **5**(10): 2400130.
- [121] De Saegher T, Atanasova B, Vermeir P, et al. Enhancing the performance of heterogeneous palladium based catalysts in the mild reductive depolymerization of soda lignin through addition of a non-noble metal and tuning of the preparation strategy[J]. RSC Sustainability, 2024, **2**(5): 1551–1567.
- [122] Nilza N, Salam M D. Recent advances in generation of bioproducts from lignin: a comprehensive review[J]. Discover Sustainability, 2025, **6**(1): 1083.
- [123] Daelemans B, Sridharan B, Jusner P, et al. From lignin to market: a technical and economic perspective of reductive depolymerization approaches[J]. Green Chemistry, 2025, **27**(42): 13160–13178.
- [124] Ranganathan P. Techno-economic analysis of lignin-first biorefinery using reductive catalytic fractionation of rice straw[J]. Bioresource Technology Reports, 2026, **33**: 102617.
- [125] Xu Y L, Rios D C, Wang S, et al. Process design and techno-

- economic analysis for the lignin oil solvent recovery and purification process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, **434**: 139999.
- [126] Jusner P, Sridharan B, Daelemans B, et al. Assessing the potential for upscaling the continuous production of lignin oils through reductive catalytic depolymerization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **499**: 156474.
- [127] Lian P F, Liu S J, Ma Z H, et al. Lignin oxidative depolymerization to phenolic compounds in a continuous-flow manufacturing platform[J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, **212**: 118376.
- [128] Sun D Y, Liu H J, Wu H W, et al. Oxidative depolymerization of lignin in a Fixed-Bed tubular membrane reactor[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, **364**: 132478.
- [129] Wu X Y, De bruyn M, Barta K. Deriving high value products from depolymerized lignin oil, aided by (bio)catalytic funneling strategies[J]. *Chemical Communications*, 2023, **59**(66): 9929–9951.
- [130] Pei F Y, Liu L J, Zhu H E, et al. Recent advances in lignocellulose-based monomers and their polymerization[J]. *Polymers*, 2023, **15**(4): 829.
- [131] 简雅婷, 余强, 陈小燕, 等. 木质素制备生物液体燃料进展[J]. *化工进展*, 2021, **40**(S2): 109–116.
- Jian Y T, Yu Q, Chen X Y, et al. Progress in the preparation of liquid biofuels from lignin[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, **40**(S2): 109–116.
- [132] Wang X F, Wang M Y, Li M S, et al. Selective hydrodeoxygenation of lignin via aryl ether C–O bond cleavage: Cs-mediated Cu surface engineering[J]. *ACS Catalysis*, 2024, **14** (24): 18774–18785.
- [133] 毕培燕. 木质素定向合成航空煤油环烷烃和芳烃组分研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- Bi P Y. Directional synthesis of jet and diesel fuel range cycloparaffins and aromatics using lignin[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015.
- [134] Dong L, Fang Z Q, Yuan Q B, et al. Selective utilization of formaldehyde stabilizing additive and methoxy groups in lignin for the production of high-carbon-number arenes[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2025, **68**: 356–365.
- [135] Yu J J, Gao Y, Hu L D, et al. Production of aromatic hydrocarbons from lignin via catalytic gas-phase pyrolysis over a PtMo/Ti@Si core-shell catalyst[J]. *Energy*, 2026, **351**: 140815.
- [136] Wang N, Liao Z J, Deng Y X, et al. Coordination-engineered Ni–Pd on lignin-derived carbon for the upgrading of technical lignin toward aromatic-rich aviation fuel precursors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, **36**(49): e75770.
- [137] Subbotina E, Souza L R, Zimmerman J, et al. Room temperature catalytic upgrading of unpurified lignin depolymerization oil into bisphenols and butene-2[J]. *Nature Communications*, 2024, **15**: 5892.
- [138] Castillo-Garcia A A, Kappe C O, Cantillo D, et al. Aniline derivatives from lignin under mild conditions enabled by electrochemistry[J]. *ChemSusChem*, 2024, **17**(3): e202301374.
- [139] Liu M Y, Dyson P J. Direct conversion of lignin to functionalized diaryl ethers via oxidative cross-coupling[J]. *Nature Communications*, 2023, **14**: 2830.
- [140] Zhang Z L, Guo G, Yang H Z, et al. One-pot catalytic cascade for the depolymerization of the lignin β -O-4 motif to non-phenolic dealkylated aromatics[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(49): e202410382.
- [141] Dong Y G, Dong L, Gu X L, et al. Sustainable production of active pharmaceutical ingredients from lignin-based benzoic acid derivatives via "demand orientation"[J]. *Green Chemistry*, 2023, **25**(10): 3791–3815.
- [142] Qi S Y, Zhang X W, Zhang Z Y, et al. Valorizing lignin to bioactive natural compounds[J]. *ChemSusChem*, 2025, **18**(23): e202501617.
- [143] Liu L X, Wang X T, Wu Y Y, et al. Chemoenzymatic platform with coordinated cofactor self-circulation for lignin valorization[J]. *Nature Synthesis*, 2025, **4**(9): 1151–1160.
- [144] Yu O, Kim K H. Lignin to materials: a focused review on recent novel lignin applications[J]. *Applied Sciences*, 2020, **10**(13): 4626.
- [145] 靳汇奇, 贾文超, 盛雪茹, 等. 木质素羟基化改性及其在聚氨酯合成中的应用[J]. *中国造纸*, 2021, **40**(10): 108–119.
- Jin H Q, Jia W C, Sheng X R, et al. Hydroxylation of lignin and its application in synthesis of polyurethane[J]. *China Pulp & Paper*, 2021, **40**(10): 108–119.
- [146] 郭瑶, 李瀛, 李春苗, 等. 生物质热解油酚醛树脂制备与应用研究进展[J]. *材料导报*, 2025, **39**(S2): 718–723.
- Guo Y, Li Y, Li C M, et al. Research progress in preparation and application of biomass pyrolysis oil phenolic resin[J]. *Materials Reports*, 2025, **39**(S2): 718–723.
- [147] Su Z M, Twilton J, Hoyt C B, et al. Ni- and Ni/Pd-catalyzed reductive coupling of lignin-derived aromatics to access biobased plasticizers[J]. *ACS Central Science*, 2023, **9**(2): 159–165.
- [148] 王冠华. 汽爆秸秆木质素分级及其材料的制备[D]. 北京: 中国科学院研究生院(过程工程研究所), 2015.
- Wang G H. Fractionation of lignin from steam-exploded corn stalk and lignin-based materials preparation[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [149] 陈涛, 李思宇, 曾奇斌, 等. 木质素解聚产物改性三聚氰胺系陶瓷添加剂的研究及应用[J]. *硅酸盐通报*, 2025, **44**(7): 2608–2616.
- Chen T, Li S Y, Zeng Q B, et al. Research and application of lignin depolymerisation products modified melamine-based ceramic additives[J]. *Bulletin Of The Chinese Ceramic Society*, 2025, **44**(7): 2608–2616.
- [150] Li P H, Yu J D, Wang M K, et al. Preparation of symmetrical capacitors from lignin-derived phenol and PANI composites with good electrical conductivity[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, **24**(10): 8661.
- [151] Li Y B, Meng X Z, Meng R Q, et al. Valorization of homogeneous linear catechyl lignin: opportunities and challenges[J]. *RSC Advances*, 2023, **13**(19): 12750–12759.
- [152] Long G C, Liu X H, Li X, et al. CO₂ cycloaddition with lignin-derived oxidized styrene catalyzed by the halogen-free N, O Co-doped carbon-based materials[J]. *ChemCatChem*, 2025, **17**(21): e01216.