

生物质在光催化体系中的应用研究进展

孙 娟, 张 斌, 于 晴, 陈文鑫, 刘 洁

(华北电力大学环境科学与工程系, 河北 保定 071000)

摘 要: 不可再生资源的损耗和环境问题的日益严峻引起了人们的广泛关注, 针对这些问题, 生物质能和太阳能等可再生资源的开发利用尤为重要。光催化技术在生物质的应用方面符合社会可持续发展的要求, 本文综述了生物质改性光催化剂和生物质参与光催化重整反应的研究进展。重点介绍了生物质改性光催化材料参与光催化反应的作用机制, 分析了生物质和生物质衍生基质在光催化重整反应体系中的效用, 阐述了采取的制备方法、表征手段以及生物质与光催化反应体系的构效关系, 并提出了目前生物质在光催化体系中的应用存在的一些问题及未来的发展方向。

关键词: 光催化; 生物质; 生物质衍生基质; 可持续

中图分类号: TK6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1847-11

网络出版时间: 2023-05-29



Research Progress on Application of Biomass in Photocatalytic Systems

SUN Juan, ZHANG Bin, YU Qing, CHEN Wenxin, LIU Jie

(Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071000, Hebei, China)

Abstract: The loss of non-renewable resources and the increasingly severe environmental problems have attracted much attention. It is thus important to develop and utilize renewable resources such as biomass energy and solar energy. The application of photocatalytic technology in biomass meets the requirement of social sustainable development. This review represented the research progress on the biomass-modified photocatalyst and biomass involved in photocatalytic reforming. The mechanism of biomass-modified photocatalytic materials engaging in the photocatalytic reaction was introduced. The effectiveness of biomass and biomass-derived substrates in photocatalytic reforming reaction systems was investigated. Some methods used for the preparation and characterization as well as the structure-activity relationship between biomass and the photocatalytic reaction system were discussed. In addition, some aspects and potential research prospects in the application of biomass in photocatalytic systems were also given.

Keywords: photocatalysis; biomass; biomass-derived substrates; sustainable

当前, 能源危机是人类面临的全球性问题, 随着各国不断推动经济发展, 温室气体猛增, 建立健全绿色低碳循环发展体系、改善能源结构变得尤为重要^[1]。能源和环境是人类社会实现可持续发展的 2 个重要方面。太阳能作为取之不尽的非化石能源为解决 21 世纪面临的化石燃料耗尽和环境污染问题发挥了巨大作用。特别是, 将光催化转化通过资源丰富、可持续的生物质和取之不尽的太阳能作为唯一的能量输入来实现, 有效地促进了碳循环利用,

不仅可以降低 CO₂ 排放, 还有助于减缓能源危机^[2]。

光催化技术具有环境友好、反应条件温和、价格低廉、清洁而高效等优势, 广泛应用于水分解, 二氧化碳转化, 有机污染物的降解, 细菌消毒, 以及有机化合物的选择性合成等方面^[3]。1972 年, Fujishima 和 Honda^[4]在紫外光(UV)下使用 TiO₂ 电极进行光催化水分解, 极大推进了光催化的发展和应用。然而, 传统的半导体材料(CdS、Ag₃PO₄、Bi₂WO₆、SnS₂、ZnO 等)^[5-9]不仅会在一定程度上加剧金属和

收稿日期: 2022-12-28。 修订日期: 2023-01-17。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2022MS110); 河北省自然科学基金(E2022502071)。

第一作者: 孙 娟(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 刘 洁(1986—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2022-12-28. Revised date: 2023-01-17.

First author: SUN Juan (1998—), female, Master candidate.

E-mail: sjhg20202020@163.com

Correspondent author: LIU Jie (1986—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: liujiedut@hotmail.com

非金属元素资源的消耗,而且在样品制备的过程中释放有毒物质。因此,将低成本、无毒、可再生的生物质应用到光催化活性的驱动中是一项不错的选择。

生物质是指经光合作用而生成的各种有机体,包括所有的动植物和微生物。生物质能则是太阳能以化学能形式储存在植物中的能量形式,富有可再生性、清洁、低碳性,是仅次于煤炭、石油、天然气之后第 4 大能源^[10]。生物质能作为唯一的可再生的碳源,能够更好地维持碳中性,是比矿物质更为清洁的能源。针对这一优势,学者们在生物质的可见光诱导光催化转化做了大量研究,发现生物质在储备天然的非金属元素和成为转化基质等方面意义巨大。此外,生物质还可凭借其独特的形貌和孔径结构增加光催化反应的活性位点,提高光转化效率等^[11]。Wang 等^[12]以鸡蛋花为原料,采用简单、绿色、可靠的方法合成了高质量的多孔石墨烯纳米片,采用铜纳米颗粒原位负载石墨烯的方法,用于高效的光催化析氢。该种合成策略为可再生生物质废弃物生产石墨烯提供了一种有效的方法,对能源相关应用具有借鉴意义。壳聚糖作为一种生物高分子,其结构中含有大量氨基与羟基,这一特性有助于与各种功能化小分子发生配合^[13]。曹锰等^[14]通过一锅法合成了含壳聚糖结构的钴酞配合物(Cs-Co)催化剂,该研究通过在壳聚糖结构中引入配位能力较强的配体以延长催化寿命,最终获得光解水制氢速率为 $30\,258\,\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。葡萄酒残渣含有丰富的有益物质,如多酚、糖、蛋白质、膳食纤维和葡萄籽油等,Yuan 等^[15]采用一锅法将回收的葡萄酒残渣负载铂纳米颗粒制备高效光催化析氢体系,为低价值资源的利用提供了新的途径。Zhang 等^[16]通过将纤维素固定于 TiO_2 上,在紫外线或阳光照射下,实现了纤维素转换和制氢的同步进行。在整个反应过程中产生的表面键合纤维素和可溶性产物可作为牺牲剂提高 H_2 产率,不仅降低了制氢成本,还为回收糖作为液体燃料提供了可能性。但由于同一品种的天然生物质因地域环境、气候等因素的差异,其质地及内在结构也会有变化,引发催化剂效果稳定性问题,催化剂实用性能差。因此,研制更加广泛应用于实际、绿色环保的、可持续的高效光催化剂是实现生物质能和太阳能综合利用的关键。

本文基于生物质源在光催化领域的卓越贡献,重点介绍了生物质光催化材料和生物质衍生基质参与光催化重整反应的作用机制,论述了采取的制备

方法、表征手段以及生物质与光催化反应体系的构效关系,并对未来生物质在光催化体系中的应用进行了展望,以期废弃生物质的高效回收和可再生能源的持续利用供理论指导。

1 以生物质源元素进行改性的光催化剂研究进展

众所周知,元素掺杂是调节半导体材料的电子结构和带隙的有效方法,有利于拓宽光响应范围并增强电荷分离^[17]。与金属元素掺杂相比,非金属元素掺杂成本较低,更不会在复杂的化学溶液中浸出或失活^[18]。大自然作为最廉价的材料制造商,在如今的基础研究中起着举足轻重的作用。

1.1 以植酸为主的光催化剂

植酸是一类从植物种籽中提取的有机磷类化合物,这种天然生态友好和可再生的生物化合物被认为是一种合适的前体,其中 6 个磷酸基团不仅可以提供 P 源,而且还可用来交联金属前体。Fang 等^[19]使用植酸生物质作为 P 源,尿素作为石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)前体,并通过连续的超声破碎、冷冻干燥和热处理,以将制备的磷掺杂石墨相氮化碳(PCN)纳米片裁剪成更小尺寸的碎片化的磷掺杂石墨相氮化碳纳米片(PCNNFs),相关的制备流程如图 1a。该研究通过分析 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、 ^{31}P 固态核磁数据和理论计算,可知与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比, P_{bay} (替代 bay C 位置的 P)掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 构型的氮化物孔的平面内距离从 $7.25\,\text{\AA}$ 缩短至 $7.18\,\text{\AA}$,相反, P_{corner} (替代 corner C 位置的 P)掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 构型的氮化物孔的平面内长度从 $7.25\,\text{\AA}$ 延长至 $7.28\,\text{\AA}$,这意味着 P_{corner} 掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 构型中的这种延伸与 X 射线衍射结果相匹配,即 P 掺杂后增大的氮化物孔隙距离,具体的 P_{bay} 、 P_{corner} 位置见图 1b。紫外可见吸收光谱表明,掺杂 P 表现出宽的吸收尾,光学吸收区域从 $420\,\text{nm}$ 延伸到 $800\,\text{nm}$ 。结合光致发光光谱,光电流相应和阻抗的结果表明,P 掺杂和碎片化的纳米片结构可以协同提高 PCNNFs 的电荷分离和转移效率。

Huang 等^[20]使用植酸镍(PA-Ni)仿生复合物和聚合氮化碳(PCN)构建半导体光催化系统,制备的 PA-Ni 物种在可见光下担任助催化剂的角色,显著加速电荷分离和转移,同时降低活化能,能够在近红外(NIR)区域有效地收集更多的太阳光谱,相关的构效图见图 1c。更重要的是,最佳比例的样品在 $\lambda=940\,\text{nm}$ 时表现出 2.8% 的光量子产率,特别是

$\lambda > 900 \text{ nm}$, 超过了迄今为止报道的不添加任何贵金属的所有 NIR 混合光催化剂。PA-Ni@PCN(1:1)样品的 ^{13}C 固态核磁共振表征在 $\delta \approx 31.1$ 和 38.5 处显示信号, 分别对应着 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ 化学键的伸缩振动, 表明 PA-Ni 与 PCN 实现结合。相比于 PCN 显示出有限的可见吸收, PA-Ni 络合物对光谱的吸收边缘可超过 $1\,000 \text{ nm}$ 。PA-Ni 络合物的 NIR 吸收主要源于中心低自旋 Ni(II)离子的 $d-d$ 跃迁。Ni(II)在 $d-d$ 单激发态中具有 2 个未配对电子, 占据 $3d$ 或 $4s$ 轨道的移动电子有助于光学吸收。此外, 通过 DFT 计算预测了 H_2 吸附能(ΔG_{H}), 观察到 ΔG_{H} 的值从 PCN 的 2.39 eV 减小到与 PA-Ni 物种组合后的 1.02 eV , 这表明在 PA-Ni@PCN 系统中 H_2 生成更加容易。该研究有助于推进具有 NIR 收集能力的廉价光系统方面的进展, 以实现更稳定和高效的太阳能制氢。

光催化材料与反应介质不能有效分离将会导致对环境造成二次污染, 为解决这一问题, Pan 等^[21]采用植酸做为络合剂和交联剂, 通过苯胺的原位聚合形成聚苯胺-植酸(PANI-PA)水凝胶, 并且植酸借助其高配位能力作为螯合剂使 Cu^{2+} 在 PANI-PA 的

3D 基质中均匀分布, 不仅有效促进了电子和空穴的分离, 还解决了传统光催化剂不易回收的问题, 相关的样品制备流程图见图 1d。在实际的反应过程中, 由于表面等离子体共振效应, Cu 纳米粒子会产生光生电子-空穴对, PANI-PA 充当空穴收集器, 机理图见图 1d。植酸富含磷源, 结构稳定, 是良好的掺杂剂、交联剂和络合剂, 适用于和金属离子螯合, 显著提高光催化性能, 具有较好的应用前景, 为学者寻求绿色稳定的催化剂指明了方向。

1.2 以生物质衍生碳为主的光催化剂

碳基材料, 如石墨烯、碳纳米管和活性炭, 作为一类广泛使用的基质, 考虑到碳基的成本, 生物质衍生碳材料由于其低成本、易于合成和高物理化学稳定性而引起了越来越多的关注。碳元素在地表含量丰富, 成本低, 无毒, 选用生物质做为碳源有很好的生物相容性^[22]。在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中使用 C 作为掺杂材料是一方面是由于 C 与 N 的原子大小相当、电离能小; 另一方面, C 掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的热力学结构较稳定, 具有合适的光催化氧化的导电和价带能级。

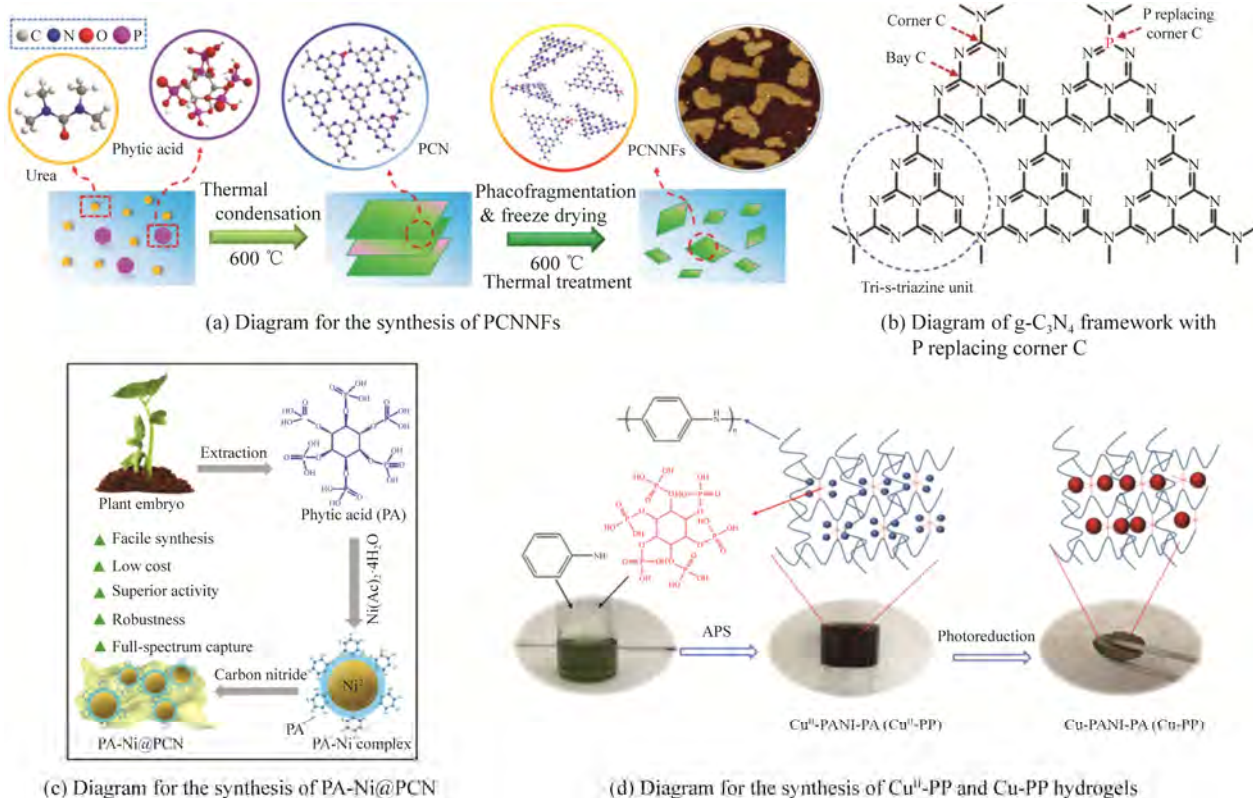


图 1 (a) 制备 PCNNFs 的示意图^[19]; (b) P 代替角 C 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 框架的示意图^[19]; (c) 制备 PA-Ni@PCN 的示意图^[20]; (d) 制备 Cu^{II} -PP 和 Cu-PP 水凝胶的示意图^[21]

Fig. 1 (a) Diagram for the synthesis of PCNNFs^[19]; (b) Diagram of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ framework with P replacing corner C^[19]; (c) Diagram for the synthesis of PA-Ni@PCN^[20]; (d) Diagram for the synthesis of Cu^{II} -PP and Cu-PP hydrogels^[21]

生物质衍生碳材料是将可再生的生物质资源利用简单的无氧热处理得到的^[23–24]。该种碳材料不仅继承了生物质独特的多孔结构,还可以继承生物质资源的 N、P 和 S 等杂元素,减少废弃生物质资源的环境污染^[25–26]。Yang 等^[27]以可再生竹笋做为碳源和氮源,制备了 N 掺杂分层多孔碳基非贵金属钴纳米杂化结构催化剂(CoOx@NC-T)实现有机合成。值得注意的是,生物质碳点在催化方面也起到了不容忽视的作用^[28–29]。

与传统的无机量子点相比,生物相容性较好的碳点能够克服其高毒性,更好的应用于生物体。同时,碳点还拥有表面官能团丰富,颗粒尺寸易于调控,电子传输能力良好等优势,这些特性均有利于研究人员开展对碳点的研究工作。事实上,与其他碳源相比,生物质碳源是生态友好的天然产物,在制备碳点方面具有廉价、易获取、绿色、丰富等优势;天然生物质生产碳点可以将低价值的生物质废料转化为有价值的材料。各种生物质被用作碳源制备碳点,例如土豆^[30]、西瓜皮^[31]、洋葱^[32]、花生壳^[33]和冬瓜^[34]等。一直以来,碳点因其水溶性、低毒性、生物相容性、体积小、荧光性好、易于修饰等优点而备受关注。以生物质为碳源,通过绿色、简易的方法合成的碳点在集成特定的光学特性上发挥了很大的作用。Sim 等^[35]以甘蔗汁为碳源,采用水热法合成了碳点(CDs)和石墨碳氮化合物($\text{g-C}_3\text{N}_4$)的复合光催化剂。虽然 CDs 没有显示转换光致发光特性,但 π 共轭 CDs 作为光敏剂使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 敏感并接受来自 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带的电子,使可见光扩展到红外区域。总之,光催化重整生物质为光催化应用提供了一种发展方向,特别是考虑到生物质成本低和资源丰富的特点,将其应用到光催化的可持续应用中是一种不错的方案。

Mohamad 的研究团队^[36]采用木棉纤维作为生

物模板和原位碳掺杂剂制备生物模板化多孔微管碳掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (BTCPM $\text{g-C}_3\text{N}_4$)光催化剂。研究通过对比直接浸渍和水热浸渍 2 种制备方法,结合 X 射线衍射、Fourier 变换红外光谱、X 射线光电子能谱等表征手段,得出水热浸渍法更有利于构造良好的微管结构和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中的 sp^2 杂化氮原子易被更多的碳取代的结论。该研究中光催化剂的制备为开发高性能可见光驱动光催化剂提供了一种经济、简便和绿色的方法。Zhang 等^[37]将木棉纤维(KF)与三聚氰胺混合,通过一步热解制备碳改性石墨氮化碳(CCN),研究了水分解制氢的光催化活性,制备流程见图 2。木棉纤维衍生的纳米生物炭带边缘为快速电子转移提供了通道,并提高了光催化活性, H_2 释放速率($18.89 \mu\text{mol/h}$)是原始 CN ($0.28 \mu\text{mol/h}$)的 67.5 倍。通过扫描电子显微镜和原子力显微镜表征了 CCN 的纳米片形貌和厚度,可以看到来自三聚氰胺热聚合的原始 CN 呈片状,而 KF 改性的 CN 蓬松且分散,纳米片结构呈堆叠的银耳状,厚度比 CN 薄的多。事实上木棉纤维作为一种生物质来修饰 CN 并不是 1 个单一因素,纤维素和石蜡对催化活性都有积极影响,这预示着生物质量 KF 是无需预处理的天然碳源,从环境角度突出了其巨大潜力。

Liu 等^[38]采用葡萄糖作为碳源,以超分子自组装的形式制备 C 掺杂空心球状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (GCN-x),流程图见图 3。结合 Fourier 变换红外光谱, X 射线光电子能谱和 ^{13}C 固态核磁相关表征,分析结果可知, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中桥连键的 N 原子被掺杂的 C 原子取代,有助于产生离域大 π 键,构效关系图见图 3。与此同时,该种空心球的形貌不仅赋予 GCN-x 高表面积、中等孔隙率和电荷扩散距离短等优势,光电流响应和阻抗结果还显示了低可见光响应和高电子-空穴复合率得到有效抑制。该项工作为低成本、实用地合成高效光催化剂提供了不错的参考。

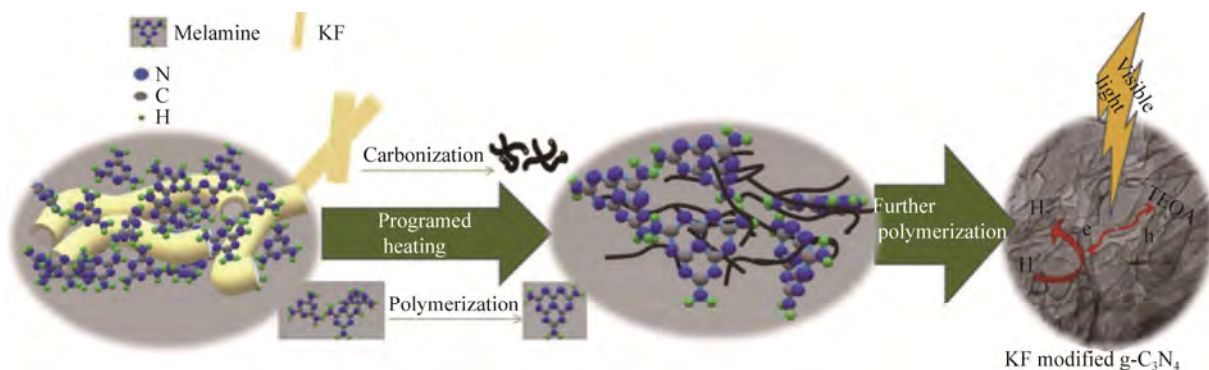
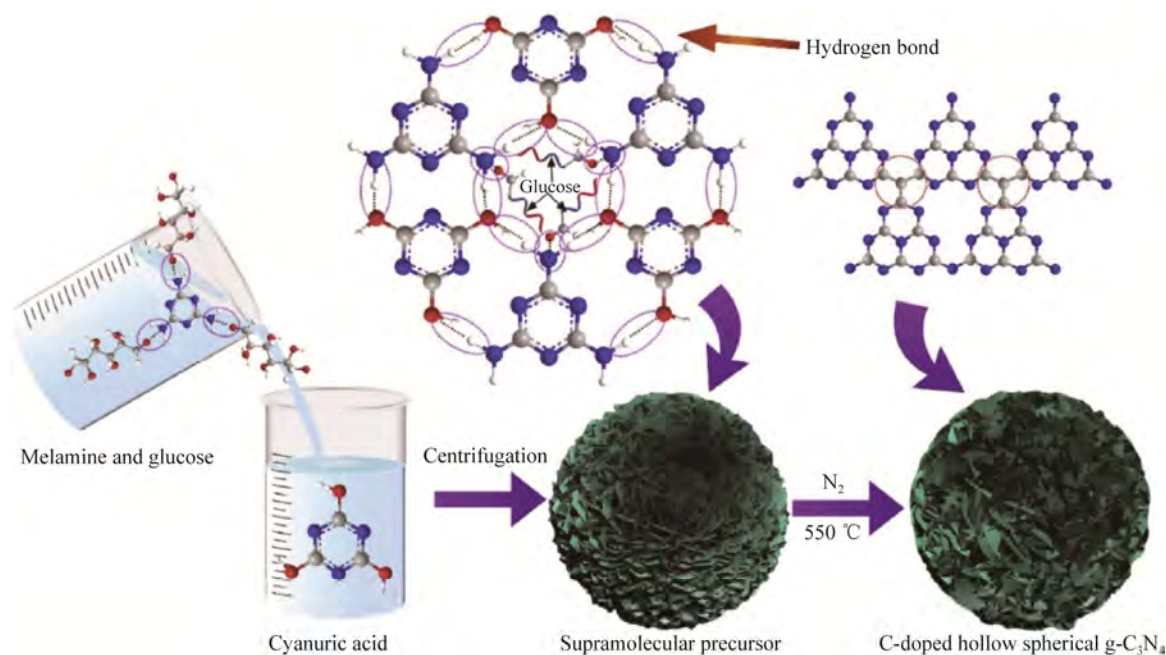


图 2 制备 CCN 的示意图^[37]
Fig. 2 Diagram for the synthesis of CCN^[37]

图 3 制备 C 掺杂空心球状 g-C₃N₄ 的示意图^[38]Fig. 3 Diagram for the synthesis of C-doped hollow spherical g-C₃N₄^[38]

寡甘腐霉是一类对于人类和环境来说相对安全的霉菌。Zheng 等^[39]在惰性气氛中直接煅烧制备寡甘腐霉衍生碳(POC)。POC 敏化基质的导电性能优于氧化石墨烯(GO), 且制备 POC/Pt 催化剂显示出更高的染料敏化光催化产氢(PHE)活性, 表观量子产率(AQE)显著高于 GO, 流程图见图 4a。Raman 光谱结果表明, POC 中 G 和 D 带的移动归因于无序晶格环境变化, POC 的碳晶格结构比 GO 更无序, POC 具有更多的层状结构。结合热重分析, POC 的质量损失(10.3%)显著小于 GO (56.5%), 这意味着 POC 与 GO 相比具有更好的热稳定性。该团队制备的催化剂的析氢活性比 Pt 辅助的氧化石墨烯高 1.63 倍, 在光催化制氢中备受关注。

不少研究人员受活生物体独特的 3D 层次结构的启发, 利用天然材料作为生物模板, 如蝴蝶翅膀、蛋壳膜和树叶, 充分发挥其精细复制的生物材料分级支架结构的优势, 能够更好地应用在吸附有机污染物和加速光催化降解方面。蛋壳膜是介于蛋壳和蛋清之间的一层富含蛋白质的膜, 具有交织的大孔网络结构。其纤维表面上存在大量—OH、—SH、—COOH 和—NH₂ 等官能团, 适合金属氧化物或硫化物的原位生长。蛋壳膜还富含碳元素, 可用作生物模板和原材料, 能够制备具有高度多孔和交织纤维结构的新型碳复合材料。出于“资源回收”的想法, Zhou 等^[40]以鸡蛋壳膜为生物模板, 合成了一系列碳量子点(CQDs)修饰的 BiOCl/碳化蛋壳

膜复合材料(BiC-x), 相关的样品流程图见图 4b。所制备的复合材料, 对盐酸四环素(TC)、罗丹明 B(RhB)和邻硝基苯酚(NP)等有机污染物均表现出优异的去效率。结合扫描电子显微镜和 X 射线衍射表征分析, BiC-0.05 显示出明显减弱和加宽的(001)衍射峰, 表明 BiOCl 沿结晶方向形成了超薄纳米片, 这说明 BiOCl 独特的 3D 分层结构和主要暴露的(001)晶面能够增强吸附。氧空位和 CQDs 的存在均有利于增强光吸附能力和更有效地分离光诱导的 e⁻/h⁺对。在主要的活性物种·O₂⁻作用下, 实际废水样品在可见光照射 8 h, COD (化学需氧量)的去除率可达到 73%。该研究提供了一种新的策略, 即通过利用蛋壳膜设计和构建新型复合材料, 潜在地将生物废物的回收再利用与废水修复相结合。

总之, 以生物质源元素进行改性的光催化剂的应用已被研究为一种有前景的可持续战略。天然提取物植酸凭借其独特的化学结构优势, 不仅提供了丰富的 P 源, 优化了改性催化剂的电荷特性, 而且能够交联金属前体, 保持了改性光催化剂的结构稳定。与此同时, 通过木棉纤维、葡萄糖、寡甘腐霉和蛋壳膜等生物质热处理得到的生物质衍生碳改性获得的光催化剂, 在生物质资源化利用发挥了重大意义。生物质改性光催化剂已被广泛应用于光催化产氢、光催化还原 CO₂、光催化降解污染物等, 是缓解能源危机的一种有效策略。

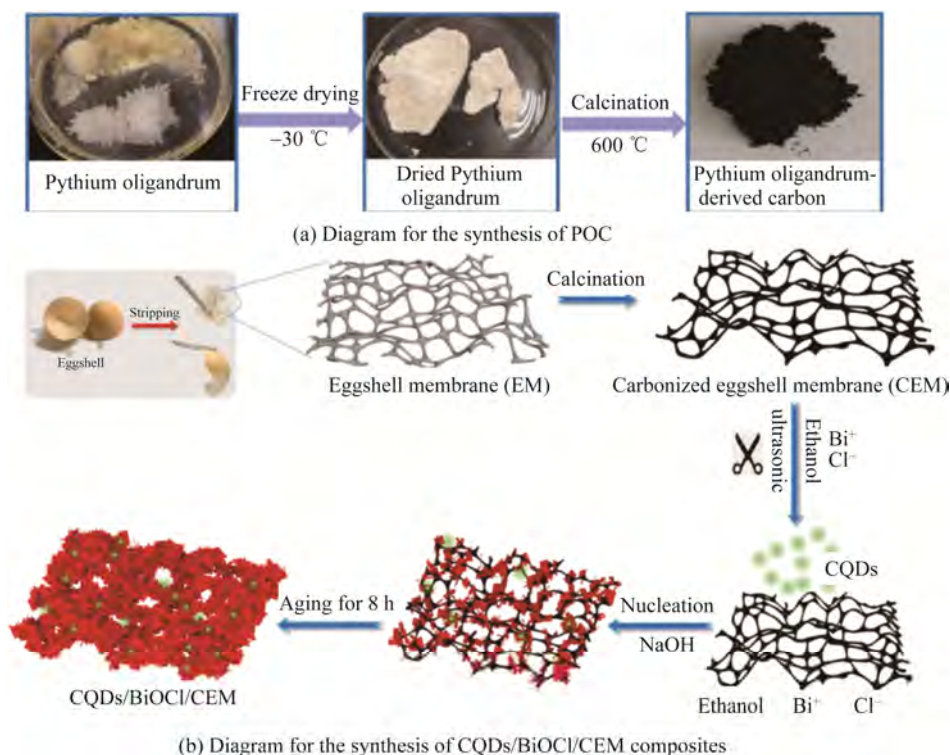


图4 (a)制备 POC 的示意图^[39]; (b)制备 CQDs/BiOCl/CEM 复合材料的示意图^[40]

Fig. 4 (a) Diagram for the synthesis of POC^[39]; (b) Diagram for the synthesis of CQDs/BiOCl/CEM composites^[40]

2 生物质和生物质衍生基质参与光催化重整反应的研究进展

传统的析氢反应总是依赖于牺牲剂,受半导体材料的限制,为了规避析氢过程中显露的缺点,生物质的光重整技术便是一种有效的解决方案。使用地球上资源丰富的半导体材料来参与光催化反应,来维持生物质衍生基质和水的太阳能转化是意义重大的。生物质被氧化和重整的过程,能够生产精细的、增值的化学品^[41]。生物质的结构和光催化剂的性能是决定重整过程效率的2个关键点。

Xu 等^[42]通过水热法制备平均尺寸约为 10~15 nm 的 ZnS 纳米颗粒,分别与三聚氰胺、双氰胺和尿素热聚合生成的 g-C₃N₄ (MCN、DCN 和 UCN)构建异质结,探究在葡萄糖光催化重整制氢过程的转化机制。研究发现,0、5、10 mg/L 和 30 mg/L 的葡萄糖溶液均可以促进光催化制氢,10 mg/L 葡萄糖溶液效率最高,可见,葡萄糖的参与了析氢过程。由于 MCN 中 VB 的电势较低,ZnS 的空穴易迁移到 MCN 的 VB 中对葡萄糖起到进一步的转化作用。葡萄糖被空穴氧化可以获得阿拉伯糖、赤藓糖、葡萄糖酸和甲酸,同时葡萄糖的重组将提供电子,这些电子会迁移到 ZnS 和 MCN 的表面以驱动还原反应。

该研究为更好地利用太阳能和生物质能提供了借鉴意义,有利于朝着可持续的未来发展。葡萄糖和木糖等单体糖被认为是在光催化反应中产生 H₂ 的良好电子供体^[43]。生物质牺牲剂用于光催化产氢,产氢量因牺牲剂分子量和复杂性不同略有差异。Rajneesh Jaswal 的研究团队^[44]在高温高压的条件下对磨碎的黄松(松木)进行稀酸水解,用于制备光催化析氢的牺牲剂。松木是一种复杂的木质纤维素物质,盐酸水解会释放葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖等,同时,更高的温度和压力也有助于木质素、纤维素和半纤维的聚合复合物在酸化水中分解成更小的碎片。在优化的反应条件下,8 次连续光催化循环实验最终可以得到 19.9 mL H₂/g 松木基质的累积产率。

葡萄糖的光重整是一项有前景的技术,然而在实验的操作条件下反应器都非常小,且对反应器的光功率没有严格的控制,不利于工业扩大规模试验。此外,稀释的葡萄糖溶液不适用工厂的装置容量效率。为解决上述问题,Ramis 等^[45]试图优化 2 种类型的光反应器的操作条件(压力、温度、催化剂和葡萄糖浓度),探究了乙酰丙酸和乙酰丙酸与甲酸 1:1 混合物的光重整转化产物。研究发现,压力的影响格外显著,可以降低析氢速率,但会提高基质的转

化率。反应条件在略高于环境压力、高温(80 °C)下时,可以提高氢气产量。当选用乙酰丙酸作为基质时,可以发现氢生产率非常低,相反甲酸的产量是较高的,同时还可生成大量乙烯和乙烷。该生物质重整体系为氢生产工业转化的提供了一种有效的方法,也为基于复杂工况下乙酰丙酸作为基质在光催化转化中的应用提供了新的见解。

在“生物质光-精炼”中,光生电子被用来还原水质子以产生 H_2 ,而光生空穴触发生物质氧化反应,同时产生增值的生物化学物质。以往大多数研究集中在使用可溶性生物质衍生物(如蔗糖、葡萄糖和甘油)作为牺牲剂来延长载流子寿命和加速析氢反应。然而,从经济的角度来看,仅仅生产氢的过程实际上无法满足生产生物质能衍生物的能源需求。Wu 等^[46]利用低成本的 $CoO/g-C_3N_4$ 光催化剂,采用自下而上的方法系统地研究了葡萄糖、不同类型的纤维素以及原始生物质的光转化

性能。研究发现,在优化条件下,葡萄糖在 3 h 内全部消耗完毕,乳酸的转化率接近 78%。还进一步评估了有/无各种生物质预处理策略的木质纤维素生物质小麦秸秆的光精炼能力,研究采用磷酸、液体加热、蒸汽和有机溶剂等 4 种预处理方法,发现与原生物质相比,预处理生物质的 H_2 、乳酸产量和纤维素转化率显著提高。反应 12 h 后,磷酸预处理的生物质表现了最佳的性能,产氢量达到 $129 \mu mol \cdot g_{catalyst}^{-1}$,纤维素转化率达到 81%,这是因为磷酸预处理过程中纤维素可及度增加,纤维素异象体发生变化,相关的构效关系见图 5。虽然木质素也可以实现光催化转化,但实验证明磷酸预处理的木质素降解非常有限,这是因为磷酸预处理后木质素残渣的高度浓缩和疏水性质。总之,该研究为太阳能驱动生物质耦合优化催化剂和适当的生物质预处理用于生产氢气和增值生物化学品提供了参考。

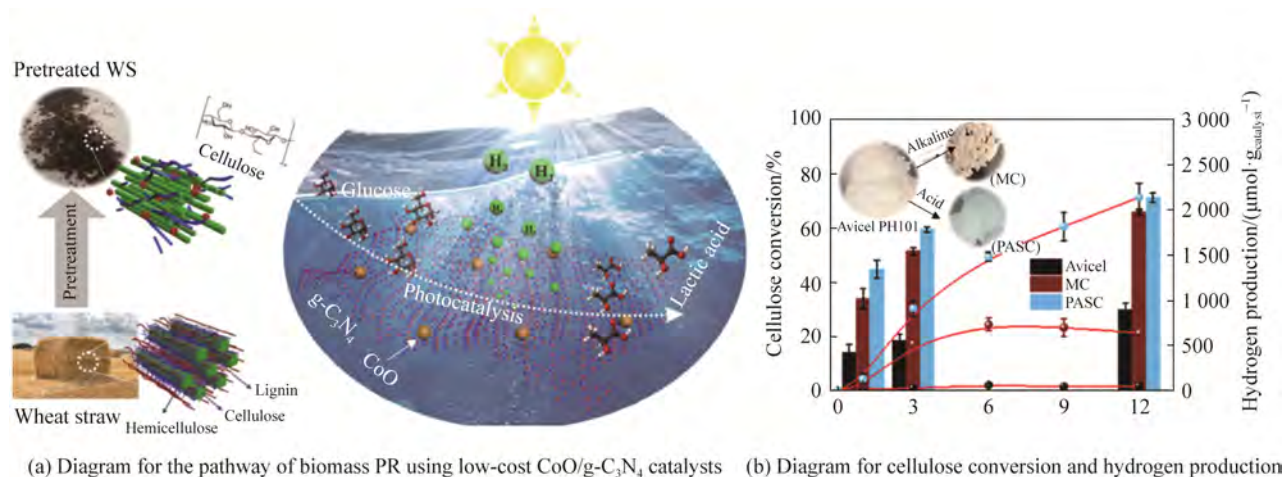


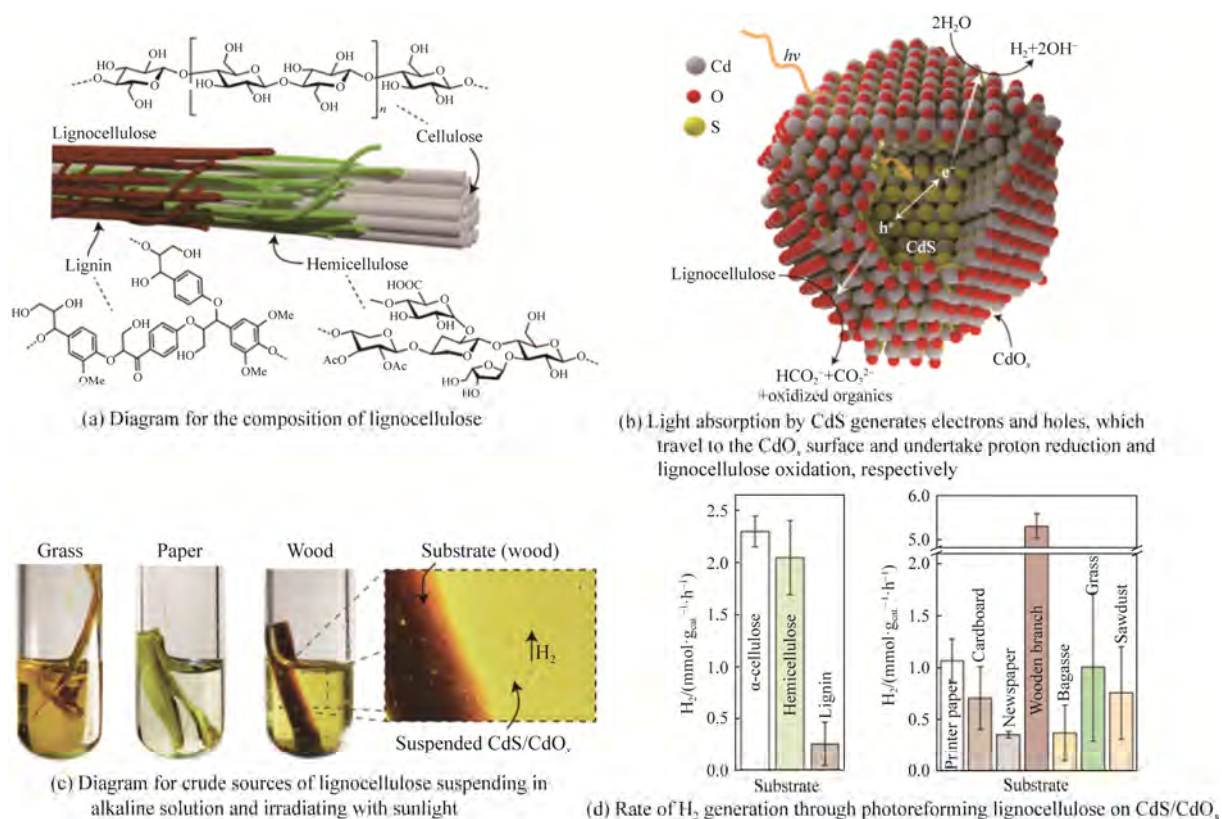
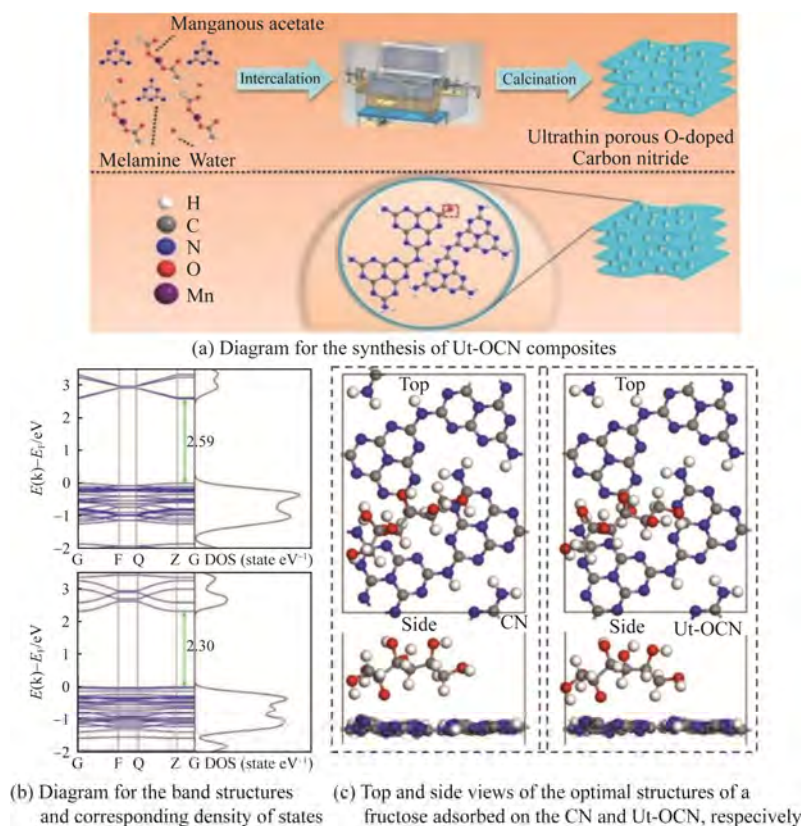
图 5 $CoO/g-C_3N_4$ 催化剂的生物质光精炼(PR)途径,纤维素转化与制氢量之间关系的示意图^[46]

Fig. 5 Schematic diagram of $CoO/g-C_3N_4$ catalyst biomass photorefinery (PR) pathway and the relationship between cellulose conversion and hydrogen production^[46]

木质纤维素结构稳定,不易被自然界的微生物和动物直接消耗。Wakerley 等^[47]报道了一种基于半导体 CdS 量子点的光催化体系,该催化剂系统可在可见光下稳定性超过 6 d,甚至能够在室温下的太阳照射下改造未加工的木质纤维素,如木材和纸张,为废物生物质氧化驱动水质子还原为 H_2 提供了一种的低成本途径。在高碱性条件下,促进 $Cd(OH)_2/CdO$ 在 CdS 表面的形成,制得的 $CdS/CdOx$ 量子点能够在没有光腐蚀的情况下进行光催化,在室温下将纤维素、半纤维素和木质素光转化为 H_2 ,相关的构效关系见图 6。结合 X 射线衍射、固态 ^{13}C 固态核磁

和透射电子显微镜相关表征可知,不溶性底物表面也可能发生少量光重整反应, $CdOx$ 表面与不溶性纤维素之间会发生强相互作用。木质纤维素底物可通过 $Cd-O-R$ 键与 $CdS/CdOx$ 表面结合,促使光催化剂快速将醇氧化为醛。

乳酸是一种重要的可再生生物炼制化学原料,传统的乳酸的生物合成是通过葡萄糖或玉米淀粉的发酵,但没有 1 个单一的发酵系统适用于所有不同类型的生物质原料。Ma 等^[48]研究了氧原子掺杂超薄多孔氮化碳($Ut-OCN$)在可见光照射下转化果糖生成乳酸的光催化活性,制备流程见图 7a。第一性

图6 木质纤维素的组成, 木质纤维素与 CdS/CdO_x 光催化反应体系的构效关系^[47]Fig. 6 Composition of lignocellulose and structure-activity relationship between lignocellulose and CdS/CdO_x photocatalytic reaction system^[47]图7 Ut-OCN 样品制备流程和基于 CN 和 Ut-OCN 样品的理论计算相关的态密度和吸附果糖分子的模型^[48]Fig. 7 Preparation process for Ut-OCN sample and theoretical calculations based on CN and Ut-OCN samples related to density of state and the model of adsorbed fructose molecules^[48]

原理计算结果可知, 在 CN 单元中引入羟基后, Ut-OCN 的带隙产生掺杂态, Ut-OCN 的带隙能量从 2.59 eV (CN) 下降到 2.30 eV, 态密度分布见图 7b。对称氢键被破坏, 致使 Ut-OCN 的正交结构发生了轻微的扭曲, 有利于调节电子结构稳定。为了揭示羟基对单元骨架的影响, 计算了位于 CN 和 Ut-OCN 上的果糖分子的吸附能。计算结果表明, Ut-OCN 表面对果糖的吸附能略强于 CN, 果糖的羧基部分倾向于吸附在 $-\text{NH}_2$ 基团或 $-\text{OH}$ 基团上。CN 和 Ut-OCN 分子优先吸附位置的不同, 这是因为不同单元上引入羟基时存在很强的局部静电位差, CN 和 Ut-OCN 分别吸附果糖的优化最佳结构的顶部和侧面视图见图 7c。可见, Ut-OCN 框架中引入羟基是增强果糖吸附的有效策略。该体系乳酸产率可达 89.7% 以上, 适用于生物质单糖合成乳酸。电子自旋共振图谱结果表明, $\cdot\text{O}_2^-$ 的选择性依次优于 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 h^+ , 均有利于果糖生成乳酸。该反应体系进行乳酸的工业化生产是可行的, 为生物单糖光催化选择性氧化生成乳酸提供了一条新的途径。

生物质或生物质衍生物通过光催化转化获得具有工业价值的化学品, 是生物质在光催化领域的一个重要应用。探究包括采用生物质作为牺牲剂在光催化重整制氢过程的转化机制, 光重整工业大规模试验的限制条件, 光催化产氢和纤维素转化同时实现的可能性, 木材和纸张等改造未加工的木质纤维素在光条件下与 CdOx 表面的相互作用以及生物单糖光催化选择性氧化生成乳酸的可行性在内的内容, 有助于进一步减缓不可再生资源储备的压力。

3 总结与展望

生物质能资源化以自然界中可再生的低成本生物质为载体, 以太阳能为能源, 为可持续利用太阳能和农林废弃物提供了一种绿色的途径, 在促进资源循环、减轻环境和能源压力方面发挥了巨大潜力^[49]。实际的光催化系统并不是互相适用的, 对于一些特定的光催化剂, 拥有完美的生物质重整效率, 其环境毒性却仍待解决。因此, 接下来的重点应关注开发光催化效率高、无毒、环境相容的催化剂。与此同时, 生物质本身, 而不是预先精制的生物质衍生分子, 参与光催化反应的机理关系需要进一步探讨, 通过表征方法和理论计算的方法明确活性组分的可用性, 有助于激发光重整生物质成为替代能源的潜力并筛选更实用的光催化剂^[10]。考虑到扩大生物质光催化转化的可能性, 还应鼓励开发能够大

规模运行这些过程的反应器。因此, 反应器的设计需要优化, 更应该将反应过程与太阳能利用、原材料生产场所等设施联系在一起^[50]。尽管目前生物质参与的光催化应用还存在一定的局限性, 但是可持续发展任重而道远, 高效地实现与生物质相关的光催化剂结构和性能的优化, 将具有潜在而广泛的研究前景和应用价值。

参考文献:

- [1] 李亮荣, 彭建, 付兵, 等. 碳中和愿景下绿色制氢技术发展趋势及应用前景分析[J]. 太阳能学报, 2022, 43(6): 508–520.
LI Liangrong, PENG Jian, FU Bing, et al. Acta Energiae Solaris Sin (in Chinese), 2022, 43(6): 508–520.
- [2] XIONG S, TANG R D, GONG D X, et al. Environmentally-friendly carbon nanomaterials for photocatalytic hydrogen production[J]. Chin J Catal, 2022, 43(7): 1719–1748.
- [3] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability? [J]. Chem Rev, 2016, 116(12): 7159–7329.
- [4] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37–38.
- [5] YANG K H, YANG Z Z, ZHANG C, et al. Recent advances in CdS-based photocatalysts for CO_2 photocatalytic conversion[J]. Chem Eng J, 2021, 418: 129344.
- [6] NACIRI Y, HSINI A, BOUZIANI A, et al. Photocatalytic oxidation of pollutants in gas-phase via Ag_3PO_4 -based semiconductor photocatalysts: Recent progress, new trends, and future perspectives[J]. Crit Rev Environ Sci Technol, 2022, 52(13): 2339–2382.
- [7] QIANG Z M, LIU X M, LI F, et al. Iodine doped Z-scheme $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ photocatalysts: Facile synthesis, efficient visible light photocatalysis, and photocatalytic mechanism[J]. Chem Eng J, 2021, 403: 126327.
- [8] SHARMA K, PATIAL S, SINGH P, et al. Strategies and perspectives of tailored SnS_2 photocatalyst for solar driven energy applications[J]. Sol Energy, 2022, 231: 546–565.
- [9] GOKTAS S, GOKTAS A. A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review[J]. J Alloys Compd, 2021, 863: 158734.
- [10] DAVIS K A, YOO S, SHULER E W, et al. Photocatalytic hydrogen evolution from biomass conversion[J]. Nano Converge, 2021, 8(1): 6.
- [11] HUANG C W, NGUYEN B S, WU J C S, et al. A current perspective for photocatalysis towards the hydrogen production from biomass-derived organic substances and water[J]. Int J Hydrog Energy, 2020, 45(36): 18144–18159.
- [12] WANG Y L, SONG T, ZHANG P Y, et al. Gas-exfoliation assisted fabrication of porous graphene nanosheets derived from *Plumeria rubra* for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2018, 6(9): 11536–11546.
- [13] CAO M, WANG Z X, YUAN Z C, et al. Synthesis and photocatalytic properties of two different chitosan-based structural hydrogenase

- models[J]. *Inorg Chem Commun*, 2019, 103: 128–135.
- [14] 曹锰, 柳阳, 张尚玺, 等. 壳聚糖钴配合物的合成及光催化产氢性能[J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(4): 735–741.
- CAO Meng, LIU Yang, ZHANG Shangxi, et al. *Chem J Chin Univ (in Chinese)*, 2020, 41(4): 735–741.
- [15] YUAN Z, XU Z P, WANG Y M, et al. Unique processing of grape wine residue and its biosynthetic platinum nanoparticles for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chem Select*, 2019, 4(39): 11523–11530.
- [16] ZHANG G, NI C S, HUANG X B, et al. Simultaneous cellulose conversion and hydrogen production assisted by cellulose decomposition under UV-light photocatalysis[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(8): 1673–1676.
- [17] MISHRA A, MEHTA A, BASU S M, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based metal-free photocatalysts for water splitting: A review[J]. *Carbon*, 2019, 149: 693–721.
- [18] ZHENG Q, DURKIN D P, ELENEWSKI J E, et al. Visible-light-responsive graphitic carbon nitride: Rational design and photocatalytic applications for water treatment[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(23): 12938–12948.
- [19] FANG H B, ZHANG X H, WU J J, et al. Fragmented phosphorus-doped graphitic carbon nitride nanoflakes with broad sub-bandgap absorption for highly efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 225: 397–405.
- [20] HUANG Y Y, JIAN Y P, LI L H, et al. A NIR-responsive phytic acid nickel biomimetic complex anchored on carbon nitride for highly efficient solar hydrogen production[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(10): 5245–5249.
- [21] PAN X L, WU S, WANG T T, et al. Copper containing 3D polyaniline/phytic acid hydrogels for photocatalytic hydrogen production[J]. *J Mater Sci*, 2022, 57(27): 12836–12847.
- [22] SHIMURA K, YOSHIDA H. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(7): 2467–2481.
- [23] 王赛娅, 陈颖颀, 金彦礼, 等. “双碳”目标下多联产技术发展方向探究[J]. *现代化工*, 2022, 42(4): 12–16.
- WANG Saiya, CHEN Yingqi, JIN Yanli, et al. *Mod Chem Ind (in Chinese)*, 2022, 42(4): 12–16.
- [24] 乔春珍, 赵媛, 罗贤吏, 等. 太阳能热源生物质催化制氢研究[J]. *科技创新导报*, 2012, 9(33): 17.
- QIAO Chunzhen, ZHAO Yuan, LUO Xianli, et al. *Sci Technol Innov Her (in Chinese)*, 2012, 9(33): 17.
- [25] VARMA R S. Biomass-derived renewable carbonaceous materials for sustainable chemical and environmental applications[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7(7): 6458–6470.
- [26] MENG W X, BAI X, WANG B Y, et al. Biomass-derived carbon dots and their applications[J]. *Energy Environ Mater*, 2019, 2(3): 172–192.
- [27] SONG T, REN P, DUAN Y N, et al. Cobalt nanocomposites on N-doped hierarchical porous carbon for highly selective formation of anilines and imines from nitroarenes[J]. *Green Chem*, 2018, 20(20): 4629–4637.
- [28] CHENG K, SHAO W F, LI H T, et al. Biomass derived carbon dots mediated exciton dissociation in rose flower-like carbon nitride for boosting photocatalytic performance[J]. *Ind Crops Prod*, 2023, 192: 116086.
- [29] DHENADHAYALAN N, LIN K C, SALEH T A. Recent advances in functionalized carbon dots toward the design of efficient materials for sensing and catalysis applications[J]. *Small*, 2020, 16(1): 1905767.
- [30] XU J Y, ZHOU Y, LIU S X, et al. Low-cost synthesis of carbon nanodots from natural products used as a fluorescent probe for the detection of ferrum(III) ions in lake water[J]. *Anal Methods*, 2014, 6(7): 2086–2090.
- [31] ZHOU J J, SHENG Z H, HAN H Y, et al. Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source[J]. *Mater Lett*, 2012, 66(1): 222–224.
- [32] BANDI R, GANGAPURAM B R, DADIGALA R, et al. Facile and green synthesis of fluorescent carbon dots from onion waste and their potential applications as sensor and multicolour imaging agents[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(34): 28633–28639.
- [33] XUE M Y, ZHAN Z H, ZOU M B, et al. Green synthesis of stable and biocompatible fluorescent carbon dots from peanut shells for multicolor living cell imaging[J]. *New J Chem*, 2016, 40(2): 1698–1703.
- [34] FENG X, JIANG Y Q, ZHAO J P, et al. Easy synthesis of photoluminescent N-doped carbon dots from winter melon for bio-imaging[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(40): 31250–31254.
- [35] SIM L C, WONG J L, HAK C H, et al. Sugarcane juice derived carbon dot-graphitic carbon nitride composites for bisphenol A degradation under sunlight irradiation[J]. *Beilstein J Nanotechnol*, 2018, 9: 353–363.
- [36] MOHAMED M A, ZAIN M F M, JEFFERY MINGGU L, et al. Constructing bio-templated 3D porous microtubular C-doped g-C₃N₄ with tunable band structure and enhanced charge carrier separation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 236: 265–279.
- [37] ZHANG L H, JIN Z Y, HUANG S L, et al. Bio-inspired carbon doped graphitic carbon nitride with booming photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 246: 61–71.
- [38] LIU G Q, XUE M W, LIU Q P, et al. Facile synthesis of C-doped hollow spherical g-C₃N₄ from supramolecular self-assembly for enhanced photoredox water splitting[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(47): 25671–25679.
- [39] ZHENG Q, WANG P Y, ZHU Y, et al. A novel sensitized matrix Pythium oligandrum-derived carbon for enhancement photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Mater Lett*, 2021, 284: 128939.
- [40] ZHOU Q, HUANG W Y, XU C, et al. Novel hierarchical carbon quantum dots-decorated BiOI nanosheet/carbonized eggshell membrane composites for improved removal of organic contaminants from water via synergistic adsorption and photocatalysis[J]. *Chem Eng J*, 2021, 420: 129582.
- [41] KUEHNEL M F, REISNER E. Solar hydrogen generation from lignocellulose[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57(13): 3290–3296.
- [42] XU X Y, ZHANG J Q, WANG S J, et al. Photocatalytic reforming of biomass for hydrogen production over ZnS nanoparticles modified carbon nitride nanosheets[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 555: 22–30.

- [43] KONDARIDES D I, DASKALAKI V M, PATSOURA A, et al. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions[J]. Catal Lett, 2008, 122(1): 26–32.
- [44] JASWAL R, SHENDE R, NAN W, et al. Photocatalytic reforming of pinewood (*Pinus ponderosa*) acid hydrolysate for hydrogen generation[J]. Int J Hydrog Energy, 2017, 42(5): 2839–2848.
- [45] RAMIS G, BAHADORI E, ROSSETTI I. Design of efficient photocatalytic processes for the production of hydrogen from biomass derived substrates[J]. Int J Hydrog Energy, 2021, 46(22): 12105–12116.
- [46] WU X X, ZHAO H, KHAN M A, et al. Sunlight-driven biomass photorefinery for coproduction of sustainable hydrogen and value-added biochemicals[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2020, 8(41): 15772–15781.
- [47] WAKERLEY D W, KUEHNEL M F, ORCHARD K L, et al. Solar-driven reforming of lignocellulose to H₂ with a CdS/CdO_x photocatalyst[J]. Nat Energy, 2017, 2(4): 1–9.
- [48] MA J L, JIN D N, LI Y C, et al. Photocatalytic conversion of biomass-based monosaccharides to lactic acid by ultrathin porous oxygen doped carbon nitride[J]. Appl Catal B Environ, 2021, 283: 119520.
- [49] SHI C, KANG F Y, ZHU Y L, et al. Photoreforming lignocellulosic biomass for hydrogen production: Optimized design of photocatalyst and photocatalytic system[J]. Chem Eng J, 2023, 452: 138980.
- [50] DE ASSIS G C, SILVA I M A, DOS SANTOS T G, et al. Photocatalytic processes for biomass conversion[J]. Catal Sci Technol, 2021, 11(7): 2354–2360.