

光催化降解木质素机理与影响因素的研究进展

徐雪雯, 李鹏辉, 童国林

(南京林业大学江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏 南京 210037)

摘要:光催化降解木质素,使大分子木质素降解为小分子增值产品,是一种高效且环保的方法。文中首先综述了光催化降解木质素的作用机理,包括光生空穴(h^+_{VB})/电子(e^-_{CB}), $\cdot OH$ 和 $O_2\cdot^-$ 的生成路径以及其各自对木质素 β -O-4键断裂的作用机制;其次是反应pH,光催化剂种类、改良和用量,氧化剂种类、用量和与光催化剂组合对光催化降解木质素的影响;最后对光催化降解木质素进行了总结与展望。

关键词:光催化降解;木质素; β -O-4;机理;影响因素

中图分类号:

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2023)02-000

随着人们对生活质量的要求提高,能源的需求量日益增加,传统能源的使用不仅会造成化石资源的枯竭,还会严重地污染环境,生物质是一种公认的有前途的化石燃料替代品^[1]。木质素,纤维素和半纤维素是生物质的三大主要成分,其中木质素占木质生物质的30%,被认为是可再生芳香烃的最大来源。但直到今天,在制浆造纸行业中,仍有超过99%的木质素被作为副产品丢弃或燃烧,这不仅浪费资源还造成了环境污染^[2]。

木质素主要由苯丙烷单元通过碳碳键(如: β -1和 β -5等)和醚键(如: β -O-4和 α -O-4等)无序交联而成的复杂三维网状大分子结构,其复杂性与无序性使得木质素的降解成为一种挑战^[3]。木质素的高值化利用,主要是通过裂解结构中的 β -O-4键来解聚木质素大分子得到增值的小分子产品,其中 β -O-4键占天然木质素键的43%~62%,因此要想通过裂解木质素实现其高值化利用,重点在于研究 β -O-4键的断裂^[4]。

常规处理难以有效去除制浆造纸工业废水中的木质素,导致废水中存有高浓度的溶解性有机物(Dissolved organic carbon, DOC)及深棕的颜色和难闻的气味,对环境造成严重的污染^[5]。关于木质素降解方面的研究已有很多,如:酸碱催化降解^[6]、氢

解^[7]、电化学法降解^[8]及光催化法降解等。Fujishima等^[9]最先提出:适当能量的光可以促进电子从价带到导带,产生的光生电子(e^-_{CB})和光生空穴(h^+_{VB})能使有机化合物矿化为水和二氧化碳。与其他方法相比,光催化降解木质素是一种绿色环保、节能的方法,可以实现在常温常压下选择性地破坏C—O键和C—C键:光生空穴/电子与氧化剂相互作用产生的活性自由基(羟基自由基 $\cdot OH$ 和过氧负离子自由基 $O_2\cdot^-$)可使木质素结构中的C—O键和C—C键断裂,实现木质素的增值化利用^[10]。

为进一步说明光催化降解木质素的作用过程,本文主要从光催化降解木质素机理、光生空穴/电子及活性自由基的生成、 β -O-4键的断裂和光催化降解木质素的主要影响因素几方面进行综述。

1 光催化降解木质素机理

1.1 光生空穴/电子及活性自由基的形成

半导体作为光催化剂辅助光催化降解难处理的化合物,既简单又经济有效。二氧化钛(TiO_2)和紫外光(UV)结合的非均相光催化降解木质素中:紫外光波长短,能量高; TiO_2 是一种无毒、便宜、对光和化学腐蚀稳定性高的优异光催化剂材料,将电子从价带移动到导带以形成 e^-_{CB} 和 h^+_{VB} 物质所需的最小

波长为 388 nm^[11]。反应机理如图 1 所示。

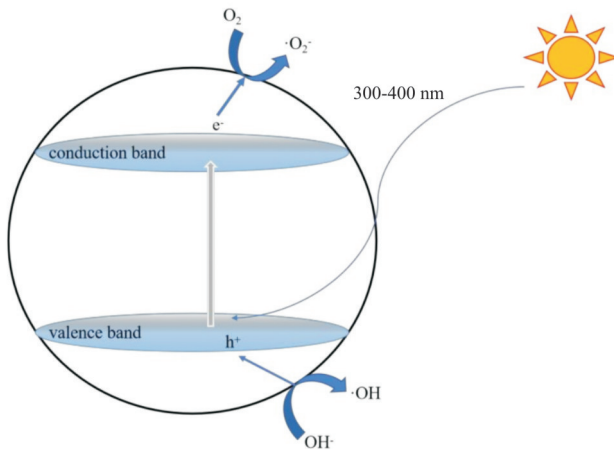
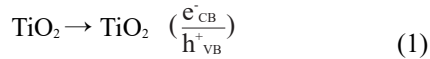


Fig.1 Generation mechanism of h^+_{VB}/e^-_{CB} and active radicals^[12]

在 UV 光照射下,其能量等于或超过 TiO_2 能带(锐钛矿相为 3.2 eV), TiO_2 价带 (Valence band, VB) 上的电子 (e^-) 被激发, 越过禁带到导带 (Conduction band, CB), 在价带上留下光生空穴 (h^+_{VB})、导带上产生光生电子 (e^-_{CB})^[13]。如反应式(1)



价带光生空穴侧: 高度氧化的 h^+_{VB} ($E_0=2.8$ V) 可以直接与表面吸附的有机分子反应。在有水或碱的条件下, 利用光生空穴的强氧化电位可以产生 $\text{HO}\cdot$, 是活性物质中最活跃的物种, 通过夺取氢或连接到芳环上引发反应^[14]。如反应式(2)和反应式(3)所示

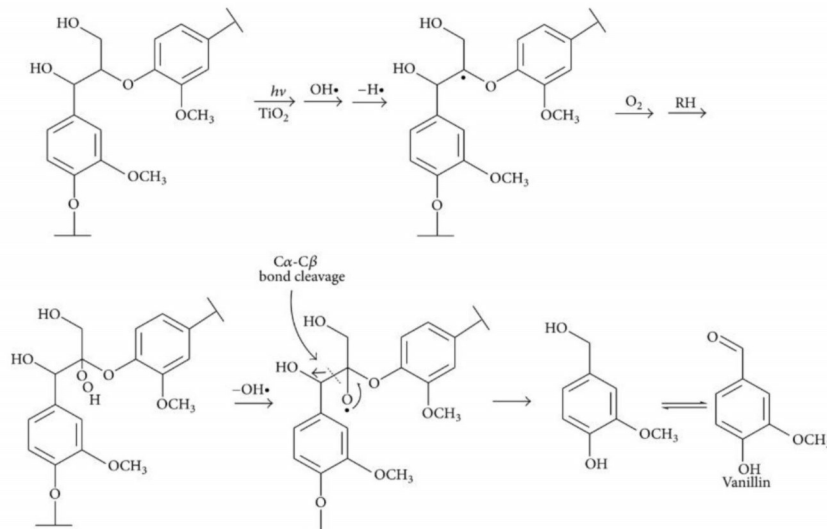
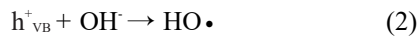
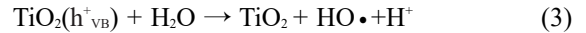
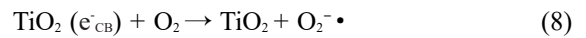
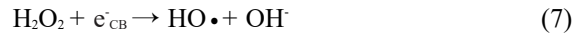


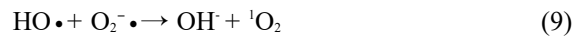
Fig.2 $C_\alpha-C_\beta$ bond breaking under UV irradiation^[24]



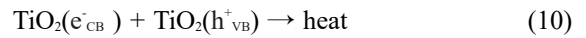
导带光生电子侧: 氧气作为氧化剂是一种有效的电子受体, 捕获电子发生还原反应生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 有利于 $\beta\text{-O-4}$ 键的断裂, 此外氧气可转化为氧化性更强的过氧化氢^[15]。主要反应步骤如反应式(4)~(8)所示



体系中的 $\cdot\text{OH}$ 可能会与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 结合生成单线态氧 ($^1\text{O}_2$), 如反应式(9), $^1\text{O}_2$ 是激发态的氧分子, 具有高化学反应性, 具有选择性氧化降解木质素的能力^[16,17]。



在光激发下产生 h^+_{VB}/e^-_{CB} 是光催化降解木质素的核心步骤, 然而随着反应的进行 h^+_{VB}/e^-_{CB} 会复合成为热量, 如反应式(10), 不利于光催化降解木质素的效率和反应活性^[18]。



1.2 $\beta\text{-O-4}$ 键断裂

$\beta\text{-O-4}$ 键在木质素总连接键中占比为 40%~65%, 是研究木质素增值化利用的主要目标^[19]。其中, 对键能低的 C—O 键断裂能够有效实现, 然而对键能高的 C—C 键断裂尚具挑战性^[20,21]。

C—C 键的选择性断裂可产生许多有价值且功能丰富的产品, 包括香兰素和醛类化合物等^[22]。与

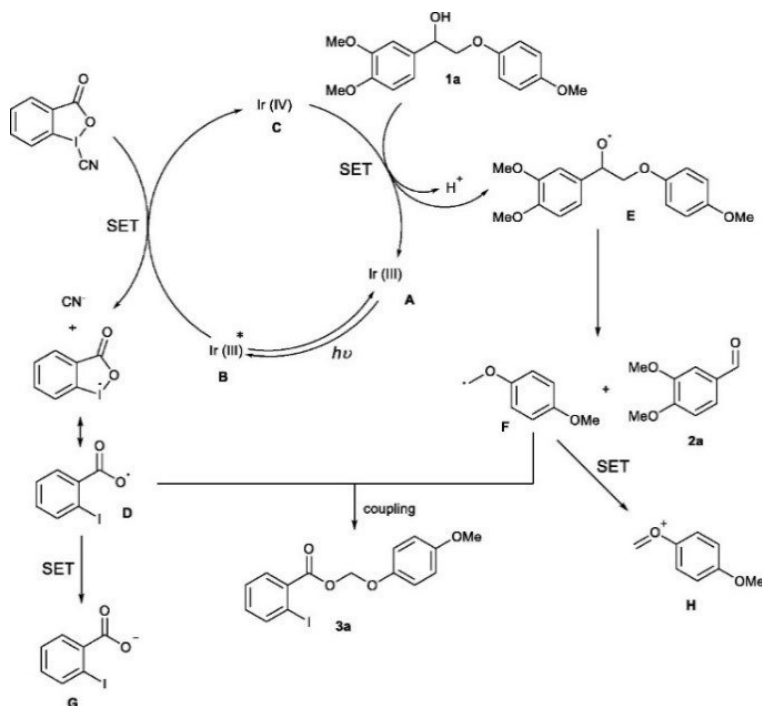


Fig.3 C_α-C_β bond breaking under visible-light irradiation^[26]

C—O键选择性断裂相比,C—C键的选择性断裂的研究较少。Stein等^[23]描述了一种新的钌催化氧化还原中性C—C键裂解1,3-二醇木质素模型化合物,提出了基于氢转移的逆醛醇机理途径,实现了高催化活性和选择性。Miyata等^[24]以二氧化钛/聚环氧乙烷(TiO₂/PEO)为光催化剂,根据¹H-NMR发现有香草醛生成,证明了TiO₂/PEO光催化降解引发的木质素C_α-C_β键断裂与酶引发的C_α-C_β键断裂机理相同,产物为香草素。如图Fig.2所示。

相比于传统的UV/TiO₂光催化降解体系,近年来对可见光作光源的研究逐渐增多^[25]。Zheng等^[26]提出了一种以Ir为光催化剂的可见光诱导β-O-4木质素模型化合物C—C键选择性断裂的合理机制,如图Fig.3所示。无论是紫外光还是可见光作光源,主要都是通过·OH对木质素C_α-OH的进攻导致C_α-C_β键断裂。

C—O键断裂后主要得到一些芳香醛和酚醛类产物。Fig.4是Li等^[27]以RuC-TiO₂ NPs为光催化剂,可见光为光源,对非酚类底物β-O-4键断裂机制进行的研究,首先,光催化剂受到可见光激发,发生电子转移,DMP-2ol上C_γ-OH被氧化生成3号中间体。然后,3号中间体被TiO₂(e⁻_{CB})或Ru(II)⁺还原,C_β-O键裂解生成4和5中间体。最后,4和5中间体分别经逆醇醛缩合降解反应和质子化得到产物1

和2。在没有额外氧化剂,常温常压条件下实现β-O-4键的裂解,裂解产物转化率大于80%,由光激发的RuC-TiO₂产生的电子/空穴可将DMP-2ol转化为简单的芳香醛和酚醛产物。

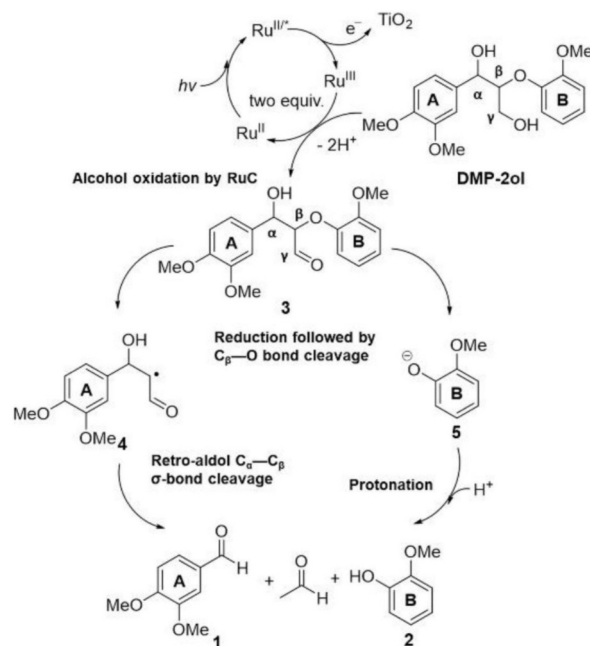


Fig.4 Fracture of C—O and C—C bond of substrate^[27]

光生空穴与电子具有氧化性,可使木质素β-O-4键断裂。Lin等^[28]研究了Zn_mIn₂S_{m+3}(m=1~6)作光催化剂,在可见光照射条件下,木质素模型化合物β-O-4

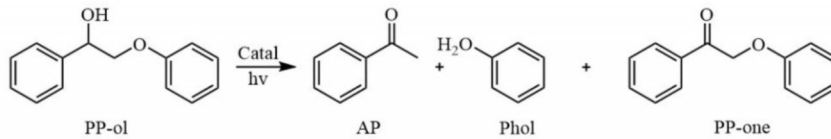


Fig.5 Breaking of β -O-4 bond for lignin depolymerization^[28]

键被破坏的情况(如 Fig.5 所示),结果显示, $Zn_4In_2S_7$ 上 β -O-4 键断裂效果最好,主要是因为它表面的一SH 基团捕获光生空穴形成硫自由基使得 C_α -OH 键形成 C_α 自由基,随后接收光生电子发生还原反应 C_β -O 键断裂。

活性物质($\cdot OH$, $O_2^{\cdot -}$ 和 1O_2)对木质素 β -O-4 键的断裂影响各不相同。Felício 等^[29]在碱性甲醇溶液(pH~11)体系中采用3种不同的光解方法降解4种 β -O-4 型木质素模型化合物,如 Fig.6 所示, $\cdot OH$ 最有利的攻击位置是3,5,12和13,模型化合物降解产物为松柏醇。 $O_2^{\cdot -}$ 主要攻击位置12和13,形成内过氧化合物中间体,而 1O_2 则是加成到位置12和14的C上使得 β -O-4 键断裂。

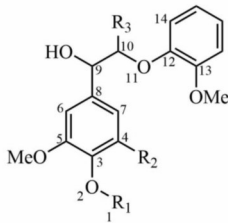


Fig.6 Schematic diagram of lignin model sites^[29]

2 光催化降解木质素主要影响因素

2.1 pH 值

不同pH影响木质素降解反应中的主导物质,使其光催化降解木质素的效率不同。Chang 等^[30]以废水颜色褪去情况来间接反映木质素降解情况,探究了pH对光催化降解木质素的影响。加入1 g/L的 TiO_2 ,在5种不同pH值(3,5,7,9和11)条件下进行实验,结果显示:在pH=3,反应时间10 min后废水ADMI与初始ADMI₀的比值降到了0.07,废水几乎完全褪色,然而在碱性(pH=9或11)时,同样条件下,比值分别为0.6和0.8。在反应结束(960 min)后,废水颜色最终去除效率分别为99%(pH=3),92%(pH=5),64%(pH=7),42%(pH=9)和21%(pH=11),这表明在酸性条件下,尤其是pH=3时,更有利于木质素的降解。从光催化剂 TiO_2 吸附角度分析,主要是因为

TiO_2 -P25 Degussa 的pH约为6,在碱性条件下 TiO_2 带负电,木质素去质子化也带负电,相互排斥不利于木质素反应。从反应主导物质考虑,主要是因为酸性条件下空穴氧化占据主导地位,并产生大量的 $\cdot OH$ 自由基,有助于木质素 β -O-4 键的断裂。Chen 等^[31]以醇作为 $\cdot OH$ 的清除剂,KI作为空穴清除剂, $K_2Cr_2O_7$ 作为 $O_2^{\cdot -}$ 清除剂,在其他条件相同的情况下,探究了加入各清除剂后对偶氮染料酸性橙7降解的影响。结果证明,在酸性条件下,光生空穴作用最大,其次 $\cdot OH$,最后 $O_2^{\cdot -}$ 。随着pH的升高,在碱性或中性反应体系中, e_{CB}^- / h_{VB}^+ 与 OH^- , H_2O 发生氧化还原反应生成 $\cdot OH$ 和 $O_2^{\cdot -}$,反应逐渐由活性自由基主导。

2.2 光催化剂

不同的光催化剂对木质素降解率的影响不同。光催化剂在被光激发后,量子效率与光催化剂种类和用量有关。光催化剂的选用决定了反应体系 e_{CB}^- / h_{VB}^+ 的分离效果,常用的光催化剂有 TiO_2 和 ZnO 。

在准一级光催化降解中, ZnO 可以比 TiO_2 更快地降解木质素,且具有优异的电学、光学特性及对环境友好,可以通过掺杂金属(如:Pt和Ag)或非金属(碳或氮)等其他材料的方法来帮助光生电子和空穴的分离^[32,33]。Gouvêa 等^[34]通过硝酸银的光还原在反应介质中制备Ag掺杂 ZnO 光催化剂,研究了Ag- ZnO 光催化剂对降解木质素的影响,证明了Ag- ZnO 对降解木质素的效果比 ZnO 好,并且反应120 min后对木质素的降解程度更高。Ramos-Corona 等^[35]以尿素、乙二胺和硫脲为氮前体成功合成:负载在氧化石墨烯上的氮掺杂 ZnO ,光催化活性与 ZnO 相比显著增加。无论是金属掺杂还是非金属掺杂,光催化降解木质素程度改善的根本原因都在于抑制了 h_{VB}^+ / e_{CB}^- 的复合。

与 ZnO 相比, TiO_2 具有良好的化学/光腐蚀稳定性及可用性,被认为是一种在所有反应条件下都具有高光催化活性的优良光催化剂,应用广泛,尤其是 TiO_2 -P25,被证明是比锐钛矿更好的光催化

剂^[36]。Barros等^[37]选取TiO₂作为光催化剂降解木质素,降解率可达46%,污染物减少率为66%。使用半导体作光催化剂进行非均相催化降解木质素在制浆造纸废液处理中的具有很高的应用潜力。Ksibi等^[38]首次报道了UV/TiO₂氧化降解碱性苜蓿蒸煮黑液中的木质素, Degussa TiO₂ P-25(锐钛矿/金红石为3:1;表面积50 m²/g,无孔颗粒,平均尺寸30 nm)作为光催化剂,在室温用NaOH调节pH=9,平衡吸附后进行实验,木质素降解量在420 min内增加到56%,采用GC-MS技术鉴定了香草醛和香草酸等降解产物的存在。

若无光催化剂,木质素光反应器中吸收微弱的紫外光,不会产生·OH,木质素难以降解。为研究在反应体系中对木质素降解效果最佳的TiO₂添加量,Chang等^[39]以Degussa TiO₂-P25作催化剂,氢氧化钠调节商业木质素粉末溶液pH。结果发现,当pH=3, TiO₂添加量为1 g/L时,颜色去除率(ADMI)大于99%,但当TiO₂用量超过1 g/L后,光催化反应并不会成比例的增强,甚至有所下降。这是因为较高的TiO₂用量,会抑制·OH自由基形成,过量添加不仅造成资源浪费还不利于木质素降解^[39]。

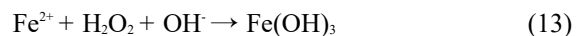
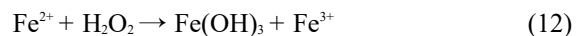
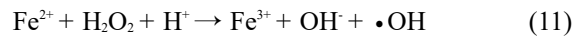
其他光催化剂在降解木质素效果上也表现出优异的特性。Zhang等^[40]采用g-C₃N₄改性的TiO₂作光催化剂,在可见光照射下木质素降解率是纯TiO₂的2倍,通过Fe₃O₄掺杂后,在可见光照射3 h, pH=7条件下,光催化降解木质素可达90%^[41,42]。使用制浆造纸过程中的木质素作为复合光催化剂的碳(C)和活性碳(AC)前驱体,可以减少半导体的禁带宽度,成本低、毒性低、官能团丰富,有利于光催化反应的发生,廉价的黑液衍生物C/AC与半导体TiO₂结合的光催化剂虽在木质素降解率上有所欠缺,但从成本角度出发,C/AC/TiO₂具有更好的发展前景^[43]。

2.3 氧化剂

制浆造纸废水中的木质素是不可生物降解的污染物,高级氧化工艺(AOP)使得光催化氧化反应更加清洁,能够将污染物转化为无害物质,其原理是各种氧化剂的光解会产生强氧化性的自由基,如·OH,可使木质素小分子化^[44]。

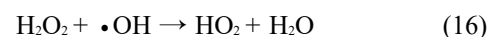
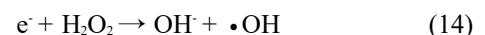
光催化氧化在·OH生成方面具有很强的优势,如:使用H₂O₂和O₂氧化剂的紫外/半导体非均相光催化氧化(UV/TiO₂/O₂, UV/TiO₂/H₂O₂)和光-芬顿均相光催化氧化(UV/H₂O₂/Fe²⁺)反应体系,利用光生电子与氧化剂(O₂, H₂O₂)发生的还原反应生成·OH,电子转移速度快,·OH生成迅速,有利于

催化氧化降解木质素。在光催化氧化体系中加入Fe²⁺主要是利用H₂O₂/Fe²⁺芬顿反应^[45],如反应式(11)。Peralta-Zamora等^[46]以木质素磺酸二钠盐和苯酚为底物,当pH=2, H₂O₂浓度为200 mg/dm³和Fe²⁺浓度为10 mg/dm³时降解效率最高,反应10 min内苯酚迅速降解,但UV芬顿系统中,需要通过人工辐射源和石英材料来提供H₂O₂的均值分解所需的紫外线辐射(254 nm),并且当pH>3后,铁氧化物会沉淀, H₂O₂会分解,如反应式(12)~(13)。



过硫酸盐氧化剂,在紫外线照射下产生硫酸盐自由基,相比于H₂O₂和O₂这2种常规的氧化剂,硫酸盐自由基更活泼、更具氧化性以及矿化木质素更高效,但硫酸根在酸性体系中占主导地位,硫酸盐氧化剂的酸性使用条件在实际应用中具有局限性^[47]。

作为电子受体与光生电子结合,氧化剂可以防止h⁺_{vb}/e⁻_{cb}的复合,其使用量影响光催化降解木质素的效果。H₂O₂可直接光催化分解为·OH促进木质素降解,如反应式(14)~(15)。但超过一定用量范围,氧化剂的使用甚至会对木质素的降解产生阻碍。这是因为过量的·OH可能会引发于酚类片段/反应中间体的二次反应,降低光降解效率,此外高剂量的H₂O₂是一种强大的·OH清除剂,见反应式(16),不利于木质素大分子键的断裂。



Asha等^[48]为确定用于降解模型底物的最佳氧化剂用量,做了一系列的实验,结果表明,氧化剂与底物摩尔比分别在1:1和2:1时,反应30 min底物降解率超过90%,而摩尔比为3:1时,降解率最高只能在反应20 min时达到70%左右,随着时间的延长呈下降趋势。在氧化剂的选择上需要考虑pH、用量以及哪种光催化剂进行组合等问题,在已有的氧化剂与光催化剂基础上进行深一步的机理探究,以便开发出能够相互促进的组合用于光催化降解木质素。

3 结语

光催化降解木质素对降解产物具有选择性,目前已有应用在制浆造纸污水处理中,之后的研究可

以从光催化降解的定向解聚出发,生产高质高量的化学单品。紫外光和可见光下的均相和非均相光催化降解木质素的研究已有很多,之后应该以对自然太阳光条件下光催化降解木质素的研究为主,争取早日实现光催化降解木质素在污水处理上的广泛应用。催化剂方面,组合或新发现的金属与非金属负载的半导体作光催化剂在光腐蚀,高效分离 h^+_{VB}/e^-_{CB} 方面仍需进一步完善。在光催化剂与氧化剂的结合使用上,需要更深一步的挖掘其作用于降解木质素的机理,以便更好地利用其协同作用提高木质素降解率和颜色的脱除。

与电化学或超声波结合的光催化降解木质素是目前研究的热门话题,光结合电化学降解可以降低电能的消耗,光结合超声波有利于提高木质素降解速率,在今后研究中,如何将光催化降解木质素与其他技术结合以得到更高的木质素降解率尤为重要。

参考文献:

- [1] Demirbas A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals[J]. *Energy Conversion & Management*, 2001, 42: 1357-1378.
- [2] Li S H, Liu S, Colmenares J C, *et al.* A sustainable approach for lignin valorization by heterogeneous photocatalysis[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18: 594-607.
- [3] Pandey M P, Kim C S. Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods[J]. *Chemical Engineering and Technology*, 2010, 33: 1-14.
- [4] Luo N, Wang M, Li H, *et al.* Photocatalytic oxidation-hydrogenolysis of lignin beta-O-4 models via a dual light wavelength switching strategy[J]. *ACS catalysis*, 2016, 6: 7716-7721.
- [5] Haghghi M, Rahmani F, Kariminejad F, *et al.* Photodegradation of lignin from pulp and paper mill effluent using TiO₂/PS composite under UV-LED radiation: optimization, toxicity assessment and reusability study[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 122: 48-57.
- [6] Lindsay A C, Kudo S, Sperry J. Cleavage of lignin model compounds and lignin^{ox} using aqueous oxalic acid[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2019, 17: 7408-7415.
- [7] Piñkowska H, Wolak P, Złocińska A. Hydrothermal decomposition of alkali lignin in sub- and supercritical water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 187: 410-414.
- [8] Xu L, Qian X, Wu J. Electrochemical degradation of aqueous bisphenol A using Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode[J]. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 2020, 508: 012130.
- [9] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [10] Lin J, Wu X, Xie S, *et al.* Visible-light-driven cleavage of C-O linkage for lignin valorization to functionalized aromatics[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12: 1-10.
- [11] Donar Y O, Bilge S, Sina A. Utilisation of lignin as a model biomass component for preparing a highly active photocatalyst under UV and visible light[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 118: 105151.
- [12] Srisasiwimon N, Chuangchote S, Laosiripojana N, *et al.* TiO₂/lignin-based carbon composited photocatalysts for enhanced photocatalytic conversion of lignin to high value chemicals[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2018, 6: 13968-13976.
- [13] Portjanskaja E, Stepanova K, Klauson D, *et al.* The influence of titanium dioxide modifications on photocatalytic oxidation of lignin and humic acids[J]. *Catalysis Today*, 2009, 144: 26-30.
- [14] Wang H, Qiu X Q, Liu W F, *et al.* Facile preparation of well-combined lignin-based carbon/ZnO hybrid composite with excellent photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 206-216.
- [15] Barakat M A, Tseng J M, Huang C P. Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2005, 59: 99-104.
- [16] Felício C M, Machado A, Castellan A, *et al.* Routes of degradation of β-O-4 syringyl and guaiacyl lignin model compounds during photobleaching processes[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 156: 253-265.
- [17] Koh E, Fluhr R. Singlet oxygen detection in biological systems: uses and limitations[J]. *Plant Signaling & Behavior*, 2016, 11: 7.
- [18] Wang L, Huang X, Han M, *et al.* Efficient inhibition of photogenerated electron-hole recombination through persulfate activation and dual-pathway degradation of micropollutants over iron molybdate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 257: 117904.

- [19] Bruijninx P C A, Weckhuysen B M. Biomass conversion: lignin up for break-down[J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6: 103-1036.
- [20] Han G, Yan T, Zhang W, *et al.* Highly selective photocatalytic valorization of lignin model compounds using ultrathin metal/CdS[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9: 11341-11349.
- [21] Wu X, Fan X, Xie S, *et al.* Solar energy-driven lignin-first approach to full utilization of lignocellulosic biomass under mild conditions[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1: 772-780.
- [22] Gazi S, Ng W K H, Ganguly R, *et al.* Selective photocatalytic C-C bond cleavage under ambient conditions with earth abundant vanadium complexes[J]. *Chemical Science*, 2015, 6: 7130-7142.
- [23] Stein T V, Hartog T D, Buendia J, *et al.* Ruthenium-catalyzed C-C bond cleavage in lignin model substrates[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2015, 54: 5859-5863.
- [24] Miyata Y, Miyazaki K, Miura M, *et al.* Solventless delignification of wood flour with TiO₂/poly(ethylene oxide) photocatalyst system[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2013, 21: 115-121.
- [25] Kim M A, Jung Y C, Suh B F, *et al.* Skin biophysical properties including impaired skin barrier function determine ultraviolet sensitivity[J]. *Journal of cosmetic dermatology*, 2022, 21: 5066-5072.
- [26] Zheng M, Huang Y, Zhan L W, *et al.* Visible-light-induced C-C bond cleavage of lignin model compounds with cyanobenziodoxolone[J]. *Tetrahedron Letters*, 2020, 61: 152420.
- [27] Li S, Wijethunga U K, Davis A H, *et al.* Ru(II) polypyridyl-modified TiO₂ nanoparticles for photocatalytic C-C/C-O bond cleavage at room temperature[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5: 948-956.
- [28] Lin J C, Wu X J, Xie S J, *et al.* Visible-light-driven cleavage of C-O linkage for lignin valorization to functionalized aromatics[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12: 5023-5031.
- [29] Felício C M, Machado A, Castellan A, *et al.* Routes of degradation of β -O-4 syringyl and guaiacyl lignin model compounds during photobleaching processes[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 156: 253-265.
- [30] Chang C N, Ma Y S, Fang G C, *et al.* Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO₂ process[J]. *Chemosphere*, 2004, 56: 1011-1017.
- [31] Chen Y X, Yang S Y, Kan W, *et al.* Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, 172: 47-54.
- [32] Ahmad K, Ghatak H R, Ahuja S M. Kinetics of producing vanillin and 4-hydroxy benzaldehyde from the hydrolysis residue of rice straw by photocatalysis[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2020, 131: 383-395.
- [33] Wang H, Yi G, Zu X, *et al.* Photoelectric characteristics of the p-n junction between ZnO nanorods and polyaniline nanowires and their application as a UV photodetector[J]. *Materials Letters*, 2016, 162: 83-86.
- [34] Gouvêa C A, Wypych F, Moraes S A, *et al.* Semiconductor-assisted photodegradation of lignin, dye, and kraft effluent by Ag-doped ZnO[J]. *Chemosphere*, 2000, 40: 427-432.
- [35] Ramos-Corona A, Rangel R, Espino J, *et al.* High-yield of lignin degradation under N-ZnO/graphene oxide compounds[J]. *Catalysis Today*, 2022, 392-393: 81-98.
- [36] Haque F, Vaisman E, Langford C H, *et al.* Preparation and performance of integrated photocatalyst adsorbent (IPCA) employed to degrade model organic compounds in synthetic wastewater[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, 169: 21-27.
- [37] Barros M J D, Nozaki J. Pollutants abatement from effluents of paper and pulp industries by flocculation/coagulation and photochemical degradation[J]. *Quim Noca*, 2002, 25: 736-740.
- [38] Ksibi M, Amor S B, Cherif S, *et al.* Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/TiO₂ system[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 154: 211-218.
- [39] Ma Y S, Chang C N, Chiang Y P, *et al.* Photocatalytic degradation of lignin using Pt/TiO₂ as the catalyst[J]. *Chemosphere*, 2008, 71: 998-1004.
- [40] Zhang M, Xu H, Wu L, *et al.* Photocatalytic degradation of lignin by low content g-C₃N₄ modified TiO₂ under visible light[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46: 8644-8652.
- [41] 马天培, 朱棋, 徐帅, 等. 溴离子修饰 g-C₃N₄ 的制备及光催化降

- 解木质素[J]. 应用化工, 2022, 51(3): 737-740.
- Ma T P, Zhu Q, Xu S, *et al.* Preparation of Br-modified g-C₃N₄ and photocatalytic degradation of lignin[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(3): 737-740..
- [42] Mahdavi M, Mirmohammadi M, Baghdadi M, *et al.* Visible light photocatalytic degradation and pretreatment of lignin using magnetic graphitic carbon nitride for enhancing methane production in anaerobic digestion[J]. Fuel, 2022, 318: 123600.
- [43] Cao W, Liu X, Wang Y, *et al.* A study on the preparation and performance of a graphene-supported, Ce ion-doped, high-efficiency, magnetic TiO₂ photocatalyst[J]. Journal of Chemical Research, 2022, 46: doi:10.1177/17475198211072812.
- [44] Dai J, Patti A F, Styles G N, *et al.* Lignin oxidation by MnO₂ under the irradiation of blue light[J]. Green Chemistry, 2019, 21: 2005-2014.
- [45] Catalkaya E C, Kargi F. Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals[J]. Journal of Environmental Management, 2008, 87: 396-404.
- [46] Peralta-Zamora P, Wypych F, Carneiro L M, *et al.* Remediation of phenol, lignin and paper effluents by advanced oxidative processes[J]. Environmental Technology, 2004, 25: 1331-1339.
- [47] Yeber M C, García G. Photocatalytic degradation of kraft lignin using the S₂O₈²⁻/FeO/UV process: optimization with multivariate analysis[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 56: 1793-1801.
- [48] Asha K, Badamali S K. Highly efficient photocatalytic degradation of lignin by hydrogen peroxide under visible light[J]. Molecular Catalysis, 2020, 497: 111236.

Progress on Mechanism and Influencing Factors of Photocatalytic Degradation of Lignin

Xuwen Xu, Penghui Li, Guolin Tong

(*Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China*)

ABSTRACT: Photocatalytic degradation of lignin and the degradation of macromolecular lignin into small molecule value-added products are efficient and environmental protection method. Firstly, the mechanism of photocatalytic degradation of lignin was reviewed, including the formation path of photogenerated holes (h^+_{VB}) / electrons (e^-_{CB}), $\cdot OH$ and $O_2^{\cdot -}$ and their respective action mechanisms on β -O-4 bond breakage. Secondly, the influence on photocatalytic degradation of lignin includes reaction pH, type, improvement and dosage of photocatalyst, type and dosage of oxidant, and the combination between photocatalyst and oxidant was summarized. Finally, the photocatalytic degradation of lignin was prospected.

Keywords: photocatalytic degradation; lignin; β -O-4; mechanism; influencing factors