

# 糠醛渣基木质素/纤维素复合材料的 表征及氧还原电催化性能

曲霞<sup>1,2</sup>, 任素霞<sup>1</sup>, 李政<sup>1,2</sup>, 冯宇伟<sup>1,2</sup>, 杨延涛<sup>1</sup>, 雷廷宙<sup>1</sup>

(1. 常州大学 城乡矿山研究院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 为解决糠醛渣堆放导致的环境污染问题, 并拓展废弃物资源的高值化利用途径, 通过超微研磨和高压均质等预处理过程制备糠醛渣基木质素/纤维素复合材料. 采用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)表征样品形貌, 用范氏洗涤法和元素分析对复合材料的组分以及元素含量进行分析, 通过 Fourier 变换红外光谱(FTIR)和紫外光谱(UV)对复合材料的表面官能团进行分析, 采用非等温条件下的多重升温速率热重法(TG)进行热动力学分析. 结果表明, 糠醛渣基木质素/纤维素复合材料中 C 的质量分数较高(55.95%), 可作为一种理想碳源, 且该材料含有丰富的木质素(53.18%)和纤维素(39.48%), 可利用价值较高, 整体表观活化能较低(30 kJ/mol), 其在 0.1 mol/L 的 KOH 碱性电解质中半波电位( $E_{1/2}=0.83$  V)达到商业 Pt/C( $E_{1/2}=0.86$  V)的 96.5%, 因此以糠醛渣基木质素/纤维素复合材料为生物质前驱体制备的碳材料可作为理想的燃料电池氧还原催化剂.

**关键词:** 糠醛渣; 生物质; 木质素/纤维素; 动力学分析; 氧还原活性

**中图分类号:** O469 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2024)01-0156-09

## Characterization of Furfural Residue Based Lignin/Cellulose Composite and Oxygen Reduction Electrocatalytic Performance

QU Xia<sup>1,2</sup>, REN Suxia<sup>1</sup>, LI Zheng<sup>1,2</sup>, FENG Yuwei<sup>1,2</sup>, YANG Yantao<sup>1</sup>, LEI Tingzhou<sup>1</sup>

(1. Urban and Rural Mining Research Institute, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu Province, China;

2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu Province, China)

**Abstract:** In order to solve the environmental pollution caused by the stacking of furfural residue and expand the high-value utilization of waste resources, the furfural residue based lignin/cellulose composite was prepared through the pretreatment processes such as ultra-fine grinding and high-pressure homogenization. The sample morphology was characterized by using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), the composition and elemental content of the composite were analyzed by using normal form washing method and elemental analysis, the surface functional groups of the composite were analyzed by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and ultraviolet spectroscopy (UV), and the thermokinetic analysis was performed by using multiple heating rate thermogravimetry (TG) under non-isothermal conditions.

收稿日期: 2023-02-23.

**第一作者简介:** 曲霞(1998—), 女, 汉族, 硕士研究生, 从事生物质功能材料的研究, E-mail: 2621903540@qq.com. **通信作者简介:** 杨延涛(1980—), 男, 汉族, 博士, 副研究员, 从事生物质资源化利用的研究, E-mail: yyt@cczu.edu.cn; 雷廷宙(1963—), 男, 汉族, 博士, 研究员, 从事生物质能源技术开发利用的研究, E-mail: leitingzhou@163.com.

**基金项目:** 国家重点研发计划项目(批准号: 2021YFC2101604).

The results show that the mass fraction of C in furfural residue based lignin/cellulose composite is high (55.95%), which can be used as an ideal carbon source. The material contains abundant lignin (53.18%) and cellulose (39.48%), and has high utilization value. The overall apparent activation energy is low (30 kJ/mol), and the half-wave potential ( $E_{1/2}=0.83$  V) in 0.1 mol/L KOH alkaline electrolyte reaches 96.5% of commercial Pt/C ( $E_{1/2}=0.86$  V). Therefore, carbon materials prepared by using furfural residue based lignin/cellulose composites as biomass precursors can be used as ideal oxygen reduction catalysts for fuel cells.

**Keywords:** furfural residue; biomass; lignin/cellulose; kinetic analysis; oxygen reducing activity

糠醛是一种多用途的工业化学品,是一种可再生、不可或缺的平台化合物,用于有机合成、溶剂、炼油和制药.通常糠醛由玉米芯、甘蔗渣、稻壳和其他农业废物中戊糖(半纤维素)脱水制备<sup>[1]</sup>,大多数糠醛的转化率只有 50%~60%<sup>[2-3]</sup>,由于糠醛生产的主要催化剂为硫酸,因此糠醛渣呈高酸性以及富含盐类物质的特征<sup>[4]</sup>,大量堆积易污染土壤和空气,导致严重的环境问题<sup>[5]</sup>.在糠醛生产过程中,除生物质中的半纤维素大部分转化为糠醛外,木质素和纤维素大部分被保留,导致糠醛渣富含木质素和纤维素,具有较高的再利用价值.

在生产糠醛过程中,生物质原料中的半纤维素发生水解,导致糠醛渣形成丰富的孔结构,具有较高的比表面积,成为制备生物质碳材料的良好前驱体. Yin 等<sup>[6]</sup>以糠醛渣为原料,研究了通过回收热解气体自活化制备具有可控比表面积和中孔比的生物炭样品,活化后生物炭的比表面积为 567 m<sup>2</sup>/g,比孔体积为 0.380 cm<sup>3</sup>/g; Zhou 等<sup>[7]</sup>将经磷酸处理的糠醛渣进行了快速热解,制备了介孔率超高(93.90%)、孔径分布窄、比表面积大(1 769.40 m<sup>2</sup>/g)的 P 掺杂糠醛渣基碳材料,其对亚甲基蓝具有良好的吸附性能,平衡吸附容量为 486 mg/g,去除率为 97.2%; Chen 等<sup>[8]</sup>用碱性过氧化氢在不同温度和时间下提取糠醛渣中的木质素,结果表明,木质素的产率随反应时间和温度的增加而增大,在 80 °C 反应 3 h,木质素的产率最大为 41.40%,提取的木质素平均相对分子质量约为糠醛残渣磨碎木质素的 1/4,表明糠醛残渣木质素在处理过程中发生严重降解; Li 等<sup>[9]</sup>用碱煮技术从工业糠醛渣中提取木质素,研究了不同碱处理条件对提取木质素的影响,结果表明,提取的木质素含有丰富愈创木酰、丁香酰和对羟基苯基结构单元,并且富含羟基; Liu 等<sup>[10]</sup>以漂白玉米芯残渣(CCR)为前驱体,采用 4 种不同方法(硫酸水解、甲酸水解、2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物介导氧化和纸浆精制)制备纳米纤维素,并对纳米纤维素产品进行比较,结果表明,糠醛渣可作为制备纳米纤维素的原料.

目前对糠醛渣提取纤维素和木质素或利用糠醛渣制备多孔碳的研究较多,但对糠醛渣的化学组成、表面化学性质及热动力学的研究文献报道较少.基于此,本文以糠醛渣为原料制备的糠醛渣木质素/纤维素复合材料为研究对象,对其化学组成、表面化学性质、热动力学和电化学性能进行研究.

## 1 实 验

### 1.1 材料与仪器

糠醛渣购自河南宏业控股集团有限公司;三聚氰胺(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>)、硫脲(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)和氢氧化钾(KOH)均为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)为分析纯,购自江苏强盛功能化学股份有限公司;Nafion(质量分数为 5%)分析纯,购自美国杜邦公司;氮气(N<sub>2</sub>)和氧气(O<sub>2</sub>)购自常州市华阳气体有限公司.

MKZA10-15J 型超微研磨机(日本 Masuko 公司);M-110P 型高压微射流均质机(美国 MFIC 公司);DHG-9030A 型鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);OTF-1200X 型真空管式炉(合肥科晶技术有限公司);CHI 760E 型电化学工作站(上海辰华设备有限公司).

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 糠醛渣木质素/纤维素复合材料的制备

称取 200 g 糠醛渣,加入 200 g 去离子水,搅拌均匀后抽滤并反复洗涤至中性,将糠醛渣分散成

质量分数为 8% 的悬浮液. 用 MKZA10-15J 型超微研磨机对悬浮液进行超微研磨, 在研磨间隙加入约 1 000 g 去离子水用以稀释悬浮液, 得到质量分数约为 3% 含木质素的纤维素粗产物悬浮液, 向悬浮液中倒入适量去离子水并用 M-110P 型高压均质机对其进行高压均质, 最终得到质量分数为 1% 的糠醛渣木质素/纤维素复合材料. 糠醛渣木质素/纤维素复合材料的制备流程如图 1 所示.

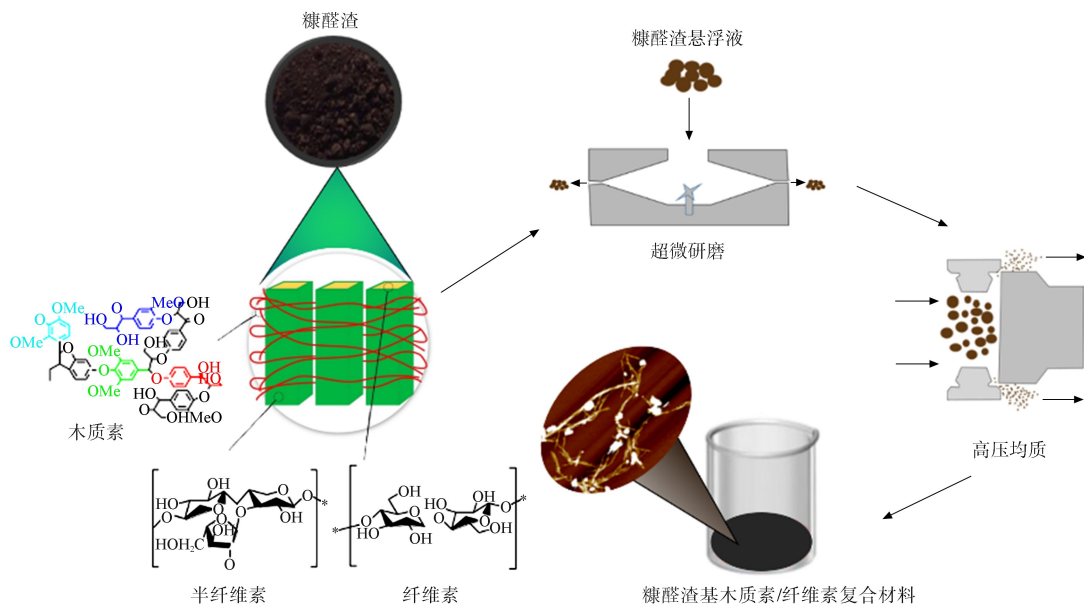


图 1 糠醛渣木质素/纤维素复合材料的制备流程

Fig. 1 Preparation process of furfural residue based lignin/cellulose composites

### 1.2.2 糠醛渣木质素/纤维素碳材料的制备

将 200 mL 糠醛渣木质素/纤维素复合材料置于鼓风干燥箱(80 °C)中干燥 24 h, 得到固体产物, 将产物转移到石英舟中, 在 N<sub>2</sub> 气氛下, 以 5 °C/min 升温至特定温度, 保持 2 h, 自然冷却至室温. 将碳化后的样品用 1 mol/L HCl 酸洗后水洗至中性, 最终得到糠醛渣木质素/纤维素碳材料(FR/C).

### 1.2.3 糠醛渣木质素/纤维素氮硫共掺杂碳材料的制备

将 8 g 三聚氰胺和 8 g 硫脲溶解在 200 mL 糠醛渣木质素/纤维素复合材料中, 加热搅拌至均匀, 将混合物置于鼓风干燥箱(80 °C)中干燥 24 h, 得到固体产物, 将产物转移到石英舟中, 在 N<sub>2</sub> 气氛下, 以 5 °C/min 升温至特定温度, 保持 2 h, 自然冷却至室温. 将碳化后的样品用 1 mol/L HCl 酸洗后水洗至中性, 最终得到糠醛渣木质素/纤维素氮硫共掺杂碳材料(FR/C-N-S).

## 1.3 样品表征与分析

利用场发射电子显微镜(Sigma 300 型, 德国 Zeiss 公司)、元素分析仪(Vario EL cube 型, 德国 UNICUBE 公司)、Fourier 红外变换光谱仪(Tensor 27 型, 德国 Bruker 公司)和紫外可见分光光度计(UV-2450 型, 日本 Shimadzu 公司)对糠醛渣木质素/纤维素复合材料进行结构表征; 使用 SDT Q600 型差热热重联用仪(美国 TA 仪器公司)对糠醛渣木质素/纤维素复合材料进行热性能分析测试; 参考 GB/T 20806—2006, DB37/T 2969—2017 和 GB/T 20805—2006 对糠醛渣木质素/纤维素复合材料中三大元素的质量分数进行测量; 参考 GB/T 28731—2012 对糠醛渣木质素/纤维素复合材料进行工业分析和元素分析.

采用 Coats-Redfern 法和 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法对糠醛渣木质素/纤维素复合材料进行动力学分析, 由于聚合物的热解反应可视为一级动力学反应, 因此糠醛渣木质素/纤维素复合材料的热解反应方程可表示为

$$A(s) \rightarrow B(s) + C(g), \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha), \quad (2)$$

由于

$$k = A \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\}, \quad (3)$$

因此, 式(2)可转化为

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\} (1 - \alpha), \quad (4)$$

其中  $\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty}$ ,  $W_0$  为初始样品质量(mg),  $W$  为  $t$  时刻样品质量(mg),  $W_\infty$  为反应结束时的样品质量(mg),  $T$  为反应温度(K),  $A$  为指前因子( $s^{-1}$ ),  $E$  为活化能(J/mol),  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  为气体常数<sup>[11-12]</sup>. 将升温速率常数  $\beta = \frac{dT}{dt}$  (K/min) 代入式(4)可得

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\} (1 - \alpha). \quad (5)$$

用 Coats-Redfern 法对式(5)进行处理可得

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}. \quad (6)$$

对多数的裂解反应<sup>[13]</sup>,  $RT/E \gg 1$ ,  $1 - 2RT/E \approx 1$ , 由于式(6)右端第一项几乎均为常数, 因此式(6)可表示为

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}, \quad (7)$$

由  $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$  对  $T^{-1}$  做图可得到一条直线, 令  $Y = \ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ ,  $\alpha = -\frac{E}{R}$ ,  $X = \frac{1}{T}$ ,  $b = \ln \frac{AR}{\beta E}$ , 则有  $Y = aX + b$ , 由式(7)做图可直接得到该直线的斜率  $-\frac{E}{R}$  和截距  $\ln \frac{AR}{\beta E}$ <sup>[14]</sup>, 进而求出  $E$  和  $A$ .

当用 FWO 法求  $E$  时, 不涉及反应机理函数, 避免了相对误差, 由于温度积分采用近似方法, 因此引入了近似误差. 对温度积分后可得

$$G(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} P(u) = \frac{AE}{\beta R} \frac{e^{-u}}{u^2} \left( \frac{1}{u^0} - \frac{2!}{u^1} + \frac{3!}{u^2} - \frac{4!}{u^3} + \dots \right), \quad (8)$$

对式(8)两边取对数可得

$$\ln P(u) = -u + \ln(u-2) - 3 \ln u, \quad (9)$$

若  $20 \ll u \ll 60$ , 则用 Taylor 级数展开对数项并取一阶近似, 可得

$$\lg P(u) = -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}, \quad (10)$$

$\lg \beta$  与  $1/T$  呈线性相关, 通过曲线斜率可求出转化率对应的表观活化能<sup>[15]</sup>.

用辰华 CHI 760E 型电化学工作站进行电化学测试, 将 2 mg 糠醛渣木质素/纤维素碳材料与乙醇(50  $\mu\text{L}$ )、去离子水(50  $\mu\text{L}$ )和 Nafion(50  $\mu\text{L}$ )混合制备浆液, 超声均匀后将 12  $\mu\text{L}$  的浆液滴到打磨抛光后的玻碳上, 自然干燥. 采用三电极体系(玻碳电极作为工作电极, 铂片作为对电极,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  作为参比电极)测试样品氧还原(ORR)性能, 电解质溶液为 0.1 mol/L KOH, 电位均已校正为可逆氢电极(RHE)的电位.

## 2 结果与讨论

### 2.1 木质素、纤维素和半纤维素的质量分数分析

糠醛渣木质素/纤维素复合材料的化学组成分析列于表 1. 由表 1 可见, 木质素和纤维素的质量分数较高, 木质素和纤维素的质量分数分别为 53.18% 和 39.48%, 远高于其他普通植物, 因此用糠醛渣可提取木质素和纤维素. 在制备糠醛过程中生物质中的半纤维素大部分被水解成戊糖, 因此半纤维素的质量分数较低, 仅占 4.16%, 由于糠醛渣中存在一定量的灰分等其他物质, 不利于糠醛渣的高值

化利用,因此可采取合适的方法去除.

表 1 糠醛渣木质素/纤维素复合材料的化学组成分析

Table 1 Chemical composition analysis of furfural residue based lignin/cellulose composites

组成	质量分数/%	组成	质量分数/%
纤维素	39.48	木质素	53.18
半纤维素	4.16	其他	3.18

## 2.2 元素分析

糠醛渣木质素/纤维素复合材料与未处理糠醛渣的元素分析列于表 2. 由表 2 可见,糠醛渣木质素/纤维素复合材料主要由 C,H,O 三种元素组成,并含有微量的 N 和 S 元素. 其中 C 元素为主要成分,其质量分数为 55.98%,糠醛渣木质素/纤维素复合材料与未经处理糠醛渣元素中 C 元素的质量分数相差较小,均可作为一种良好的可再生碳源加以利用.

表 2 糠醛渣木质素/纤维素复合材料的元素分析

Table 2 Elemental analysis of furfural residue based lignin/cellulose composites

样品	工业分析			元素分析				
	$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$C_{daf}$	$H_{daf}$	$N_{daf}$	$S_{t,d}$	$O_{daf}$
糠醛渣木质素/纤维素复合材料	5.99	3.19	64.62	55.98	5.11	0.50	0.13	38.28
糠醛渣	4.46	17.15	76.16	56.80	5.87	0.74	0.20	36.39

## 2.3 微观结构分析

糠醛渣及糠醛渣木质素/纤维素复合材料的扫描电子显微镜(SEM)照片和原子力显微镜(AFM)照片分别如图 2 和图 3 所示.

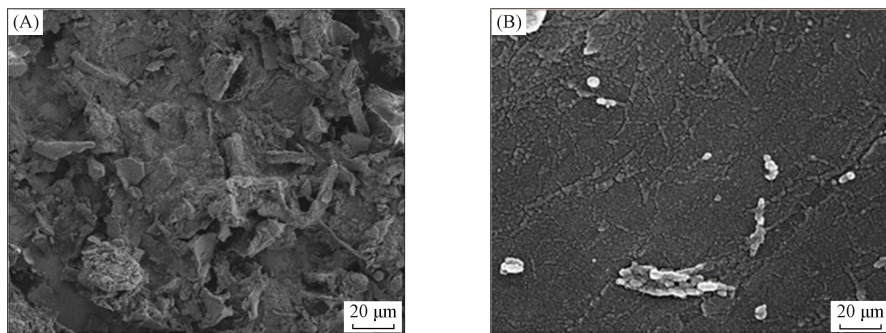


图 2 糠醛渣(A)及糠醛渣木质素/纤维素复合材料(B)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of furfural residue (A) and furfural residue based lignin/cellulose composites (B)

由图 2(A)可见,糠醛渣表面较粗糙、致密,呈不规则的块状结构. 由图 2(B)可见,糠醛渣木质素/纤维素复合材料呈明显的纤维状结构,其周围分散较多颗粒. 由图 3 可见,糠醛渣木质素/纤维素复合材料为粗细不同、长短不一的纤维素纤维,其周围分散大小不一的木质素颗粒. 根据 AFM 照片统计出糠醛渣木质素/纤维素复合材料中木质素粒径和纤维素粒径分布,如图 4 所示. 由图 4(A)可见,木质素直径为 20~300 nm,直径集中在 $(100 \pm 15)$ nm 处;由图 4(B)可见,纤维素长度为 0~1 200 nm,长度集中在 $(250 \pm 150)$ nm 处;由图 4(C)可见,纤维素直径为 0~100 nm,直径集中在 $(35 \pm 15)$ nm 处.

## 2.4 红外光谱分析

糠醛渣木质素/纤维素复合材料的红外光谱如图 5 所示. 由图 5 可见:糠醛渣宽频吸收带在  $3\ 340 \sim 3\ 460\ \text{cm}^{-1}$  处,对应纤维素和木质素中

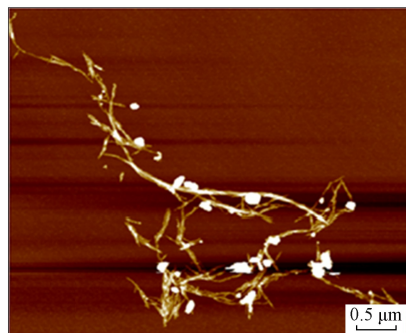


图 3 糠醛渣木质素/纤维素复合材料的 AFM 照片

Fig. 3 AFM image of furfural residue based lignin/cellulose composites

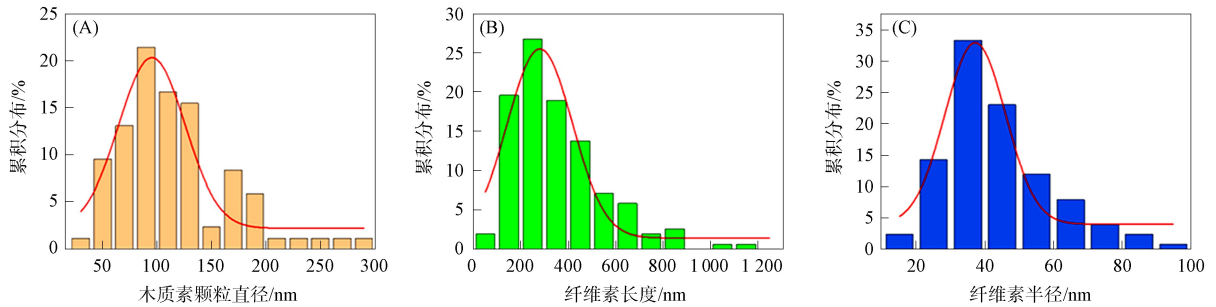


图 4 糠醛渣木质素/纤维素复合材料中木质素和纤维素的粒径分布

Fig. 4 Particle size distribution of lignin and cellulose in furfural residue based lignin/cellulose composites

O—H 的伸缩振动<sup>[16]</sup>, 表明糠醛渣中存在大量属于苯酚类和脂肪族结构的羟基; 在  $2\ 934\ \text{cm}^{-1}$  附近出现的吸收峰主要是由于侧链的甲基和亚甲基中 C—H 拉伸振动<sup>[17]</sup> 所致; 在  $1\ 703\ \text{cm}^{-1}$  附近出现了木质素中非共轭酮和羧基中 C=O 伸缩振动的特征<sup>[16,18]</sup>; 在  $1\ 621\ \text{cm}^{-1}$  附近纤维素、半纤维素和木质素中出现了芳香环骨架 C=C 伸缩振动的特征; 在  $1\ 463\ \text{cm}^{-1}$  附近出现了纤维素和木质素中甲基和亚甲基的 C—H 弯曲振动; 在  $1\ 325\ \text{cm}^{-1}$  附近的特征峰为木质素中苯环骨架振动吸附所致<sup>[19]</sup>; 在  $1\ 265, 1\ 064\ \text{cm}^{-1}$  附近的强吸收峰可能为木质素中苯环甲氧基的 C—O 键伸缩振动导致<sup>[9]</sup>.

2.5 紫外光谱分析

糠醛渣木质素/纤维素复合材料的紫外光谱如图 6 所示. 根据元素分析可知糠醛渣木质素/纤维素复合材料中含有大量的木质素, 木质素作为芳香族化合物含有丰富的苯环结构, 可强烈吸收紫外光, 因此通过紫外光谱可进一步了解复合材料的表面官能团. 由图 6 可见, 糠醛渣木质素/纤维素复合材料在 300 nm 处出现一个明显的紫外光谱特征吸收峰, 表明糠醛渣木质素/纤维素复合材料的侧链结构中存在较多共轭烯键<sup>[20]</sup>.

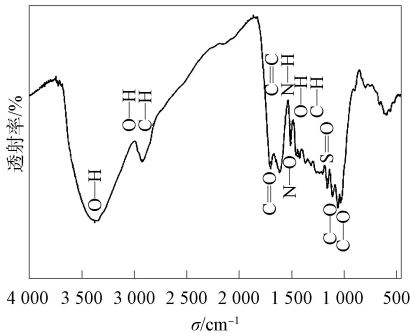


图 5 糠醛渣木质素/纤维素复合材料的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectrum of furfural residue based lignin/cellulose composites

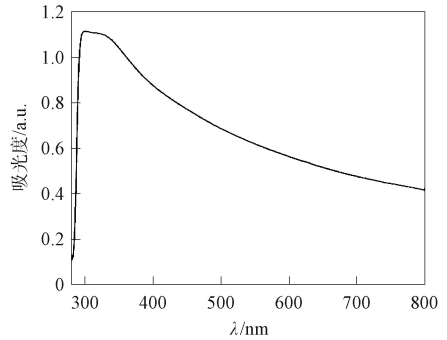


图 6 糠醛渣木质素/纤维素复合材料的紫外光谱

Fig. 6 UV spectrum of furfural residue based lignin/cellulose composites

2.6 热解过程及热解动力学分析

不同升温速率下糠醛渣木质素/纤维素复合材料的热重(TG)曲线和热重微分(DTG)曲线如图 7 所示. 由图 7 可见, 不同升温速率下的 TG 和 DTG 曲线趋势大致相同, 主要分为 3 个阶段<sup>[21]</sup>. 第一阶段发生在室温~190 °C, 总质量损失为 3.95%, 主要是水分的去除. 第二阶段发生在 190~460 °C, 总质量损失为 47.60%, 这是由于糠醛渣木质素/纤维素复合材料中纤维素、半纤维素和木质素在该阶段产生分解所致. 随着升温速率从 5 °C/min 增加到 30 °C/min, DTG 曲线的峰值温度从 341 °C 增加到 378 °C, 这是由于生物物质的热导率较低, 糠醛渣作为一种生物物质, 若升温速率太快则受热时存在时间延迟, 从而出现热滞后现象. 第三阶段(>460 °C)对应炭化过程, 随着加热速率从 5 °C/min 增加到 30 °C/min, 固体残渣的质量占比变大, 这是由于温度相同时, 样品升温越慢, 物料传热和传质过程越充分所致<sup>[22]</sup>.

为进一步验证第二阶段(190~460 °C)的活化能, 用 Coats-Redfern 法对糠醛渣木质素/纤维素

复合材料进行动力学分析, 结果列于表 3.

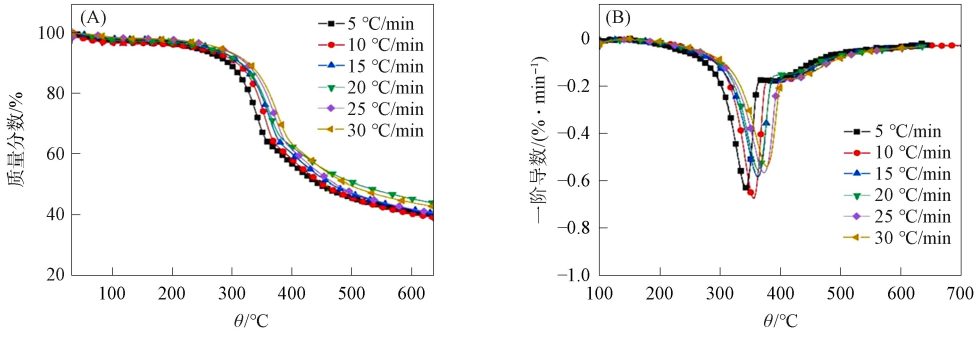


图 7 糠醛渣木质素/纤维素复合材料在不同升温速率下的 TG(A)和 DTG(B)曲线

Fig. 7 TG (A) and DTG (B) curves of furfural residue based lignin/cellulose composites at different heating rates

表 3 用 Coats-Redfern 法对糠醛渣木质素/纤维素复合材料进行热解反应动力学分析

Table 3 Pyrolysis reaction kinetics analysis of furfural residue based lignin/cellulose composites by using Coats-Redfern method

$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$\theta/^\circ\text{C}$	$n$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$A/\text{min}^{-1}$	$R^2$
5	205~465	1	32.21	903.16	0.95
10	224~484	1	34.12	1 935.85	0.94
15	210~490	1	31.54	1 933.45	0.94
20	220~500	1	29.81	1 782.45	0.94
25	220~500	1	34.18	5 049.11	0.95
30	220~500	1	33.52	5 132.43	0.94

由表 3 可见, 实验条件下升温速率对表观活化能的影响较小, 但热解开始和结束的温度随升温速率的增加而增加, 主要失质量区间随升温速率的增加向高温区移动. 整体表观活化能较低 (30 kJ/mol), 与文献[23]的结果一致, 表明糠醛渣木质素/纤维素复合材料的热解反应较易进行. 糠醛渣木质素/纤维素复合材料在不同升温速率下  $\ln \beta$  和  $1000/T$  的关系如图 8 所示. 由图 8 可见, 线性拟合较好. 用 FWO 法对糠醛渣木质素/纤维素复合材料进行热解反应动力学分析, 结果列于表 4. 由表 4 可见, 通过 FWO 法计算出的活化能为 22.30~40.17 kJ/mol, 其整体上随转化率的升高而增大, 最大值为 40.17 kJ/mol. 采用两种方法拟合的曲线线性相关系数  $R^2$  均较大 ( $>0.93$ ), 因此糠醛渣木质素/纤维素复合材料的主要热解阶段可视为一级动力学反应, 表明单段一级动力学模型可靠.

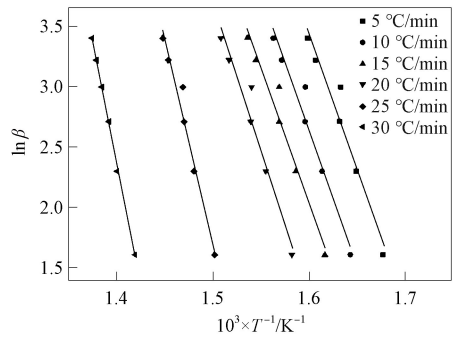


图 8 糠醛渣木质素/纤维素复合材料在不同升温速率下  $\ln \beta$  和  $1000/T$  的关系

Fig. 8 Relationship between  $\ln \beta$  and  $1000/T$  of furfural residue based lignin/cellulose composites at different heating rates

表 4 用 FWO 法对糠醛渣木质素/纤维素复合材料进行热解反应动力学分析

Table 4 Pyrolysis reaction kinetics analysis of furfural residue based lignin/cellulose composites by using FWO method

$\alpha$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$R^2$	$\alpha$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$R^2$
0.3	22.59	0.94	0.6	22.31	0.94
0.4	22.39	0.95	0.7	33.78	0.95
0.5	22.30	0.95	0.8	40.17	0.99

### 2.7 糠醛渣木质素/纤维素氮硫共掺杂碳材料电催化氧化还原性能

纯糠醛渣木质素/纤维素复合碳材料(FR/C)与糠醛渣木质素/纤维素氮硫共掺杂多孔碳材料(FR/C-N-S)的循环伏安(CV)曲线和 1 600 r/min 下的线性扫描伏安(LSV)曲线如图 9 所示. 由

图 9(A)可见, 碳材料在  $O_2$  饱和的 0.1 mol/L KOH 电解液中出现明显还原峰, 表明两种碳材料均具有电催化氧还原(ORR)活性. 由图 9(B)可见, FR/C-N-S 的起始电位( $E_{\text{onset}}$ )为 0.93 V, 半波电位( $E_{1/2}$ )为 0.83 V, 极限电流密度为 1.75 mA/cm<sup>2</sup>, 与商业 Pt/C( $E_{\text{onset}} = 1.04$  V 和  $E_{1/2} = 0.86$  V)相近, 远高于 FR/C 的氧还原催化活性(起始电位为 0.74 V, 半波电位为 0.6 V, 极限电流密度为 1.14 mA/cm<sup>2</sup>), 可见掺杂杂原子增强了糠醛渣木质素/纤维素复合碳材料的电催化氧还原性能, 表明以糠醛渣木质素/纤维素复合材料为生物质前驱制备的碳材料可作为理想的燃料电池氧还原催化剂.

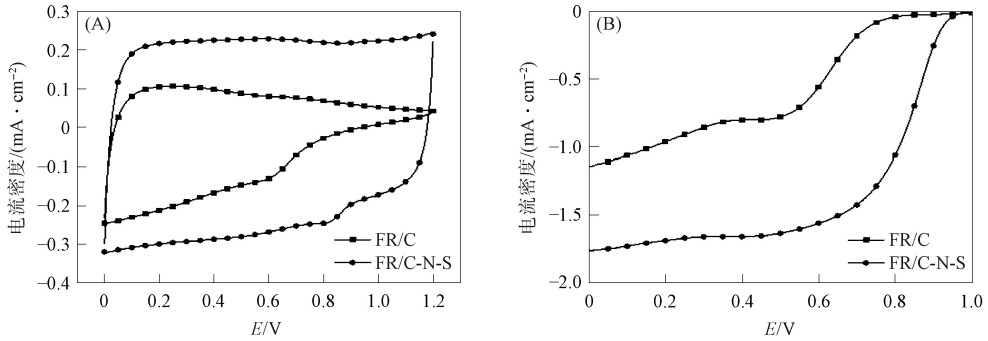


图 9 碳材料的 CV 曲线(A)和 1 600 r/min 下的 LSV 曲线(B)

Fig. 9 CV curves (A) of carbon material and LSV curves (B) at 1 600 r/min

综上, 本文通过超微研磨和高压均质预处理过程制备了糠醛渣木质素/纤维素复合材料, 并研究了其化学组成、表面化学性质及热力学性质等. 结果表明: 糠醛渣木质素/纤维素复合材料含有丰富的纤维素和木质素, 木质素和纤维素的质量分数分别为 53.18% 和 39.48%; 糠醛渣木质素/纤维素复合材料主要由 C, H, O 三种元素组成, 并含有少量的 N 和 S 元素; 糠醛渣木质素/纤维素复合材料中含有 O—H, C=O, C=C 和 C—H 等官能团; 升温速率对糠醛渣木质素/纤维素复合材料的热解特性影响较大, 其表观活化能较低, 相关系数  $R^2 > 0.93$ ; 以糠醛渣木质素/纤维素复合材料为生物质前驱体制备的碳材料起始电位为 0.93 V, 半波电位为 0.83 V, 极限电流密度为 1.75 mA/cm<sup>2</sup>, 氧还原催化活性较高. 因此, 以糠醛渣木质素/纤维素复合材料为生物质前驱体制备的碳材料在电催化氧还原性能方面具有较好的应用前景.

## 参 考 文 献

- [1] RACHAMONTREE P, DOUZOU T, CHEENKACHORN K, et al. Furfural: A Sustainable Platform Chemical and Fuel [J]. Applied Science and Engineering Progress, 2020, 13(1): 3-10.
- [2] BI S X, LIU W Y, WANG C H, et al. A Versatile Approach to the Synthesis of Biomass Derived from Furfural Residues as a Potential Adsorbent [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(4): 5049-5052.
- [3] MAO L Y, ZHANG L, GAO N B, et al. FeCl<sub>3</sub> and Acetic Acid Co-catalyzed Hydrolysis of Corn cob for Improving Furfural Production and Lignin Removal from Residue [J]. Bioresource Technology, 2012, 123: 324-331.
- [4] WANG Q, LIU Y Y, LIU S N, et al. Comprehensive Thermochemical Utilization of Biomass Residues from Furfural Plants and ELW Technology [J]. Fuel, 2019, 252: 116-124.
- [5] AO W Y, FU J, MAO X, et al. Characterization and Analysis of Activated Carbons Prepared from Furfural Residues by Microwave-Assisted Pyrolysis and Activation [J]. Fuel Processing Technology, 2021, 213: 106640-1-106640-13.
- [6] YIN Y L, GAO Y, LI A M. Self-activation of Biochar from Furfural Residues by Recycled Pyrolysis Gas [J]. Waste Management, 2018, 77: 312-321.
- [7] ZHOU X, LIU X H, QI F L, et al. Efficient Preparation of P-Doped Carbon with Ultra-high Mesoporous Ratio from Furfural Residue for Dye Removal [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 292: 120954-1-120954-9.

- [8] CHEN C Z, LI M F, WU Y Y, et al. Structural Characterization of Lignin Extracted with Alkaline Hydrogen Peroxide from Furfural Residue [J]. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2015, 49(2): 153-163.
- [9] LI R, WANG X H, LIN Q X, et al. Structural Features of Lignin Fractionated from Industrial Furfural Residue Using Alkaline Cooking Technology and Its Antioxidant Performance [J]. *Frontiers in Energy Research*, 2020, 8: 83-1-83-10.
- [10] LIU C, LI B, DU H S, et al. Properties of Nanocellulose Isolated from Corncob Residue Using Sulfuric Acid, Formic Acid, Oxidative and Mechanical Methods [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 716-724.
- [11] 肖瑞瑞, 杨伟, 陈雪莉, 等. 三种常见生物质热解动力学特性的研究 [J]. *化学世界*, 2012, 53(11): 663-694. (XIAO R R, YANG W, CHEN X L, et al. Research on Pyrolysis Kinetics Characteristics of Three Types Biomass [J]. *Chemistry World*, 2012, 53(11): 663-694.)
- [12] 袁聪聪, 王宇栋, 张丁川, 等. 木屑颗粒热解过程动力学计算及热解气体分析 [J]. *过程工程学报*, 2017, 17(5): 1102-1108. (YUAN C C, WANG Y D, ZHANG D C, et al. Pyrolysis Dynamics Calculation and Pyrolysis Gas Analysis of Wood Particles [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2017, 17(5): 1102-1108.)
- [13] 杨兴卫, 杨茂立, 安海, 等. 玉米芯炭质燃料的理化性能及热解过程分析 [J]. *过程工程学报*, 2018, 18(4): 851-857. (YANG X W, YANG M L, AN H, et al. Analysis of Physicochemical Properties and Pyrolysis Process of Corncob Carbon Fuel [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2018, 18(4): 851-857.)
- [14] 王承志, 李法社, 张帅, 等. 生物质燃油热重特性分析 [J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 41(2): 15-19. (WANG C Z, LI F S, ZHANG S, et al. Analysis of Thermogravimetric Characteristics of Biomass Fuel [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science)*, 2016, 41(2): 15-19.)
- [15] 蒋荣亮, 魏刚, 徐洪耀. NH-POSS 基耐高温环氧树脂的制备及动力学分析 [J]. *当代化工*, 2019, 48(9): 1959-1963. (JIANG R L, WEI G, XU H Y. Preparation and Kinetics Analysis of NH-POSS Based High Temperature Resistant Epoxy Resin [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2019, 48(9): 1959-1963.)
- [16] CHEN X Y, LI H P, LIU W Y, et al. Effective Removal of Methyl Orange and Rhodamine B from Aqueous Solution Using Furfural Industrial Processing Waste: Furfural Residue as an Eco-Friendly Biosorbent [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 583(C): 123976-1-123976-9.
- [17] LIU Y, SONG Y M, RAN C M, et al. Characterization and Analysis of Condensates and Non-condensable Gases from Furfural Residue via Fast Pyrolysis in a Bubbling Fluidized Bed Reactor [J]. *Waste Management*, 2021, 125: 77-86.
- [18] WANG Y, XU Z Y, SONG X, et al. The Preparation of Low-Cost Adsorbent for Heavy Metal Based on Furfural Residue [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2017, 32(1): 87-92.
- [19] 张晓君, 赵明珠, 赵志海, 等. 稻草制浆黑液中木质素/二氧化硅复合材料的制备 [J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2015, 53(2): 340-343. (ZHANG X J, ZHAO M Z, ZHAO Z H, et al. Preparation of Lignin/Silica Hybrid from Black Liquor of Rice Straw Pulping [J]. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, 2015, 53(2): 340-343.)
- [20] XIONG F Q, HAN Y M, WANG S Q, et al. Preparation and Formation Mechanism of Size-Controlled Lignin Nanospheres by Self-assembly [J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 100: 146-152.
- [21] 郭平, 王观竹, 许梦, 等. 不同热解温度下生物质废弃物制备的生物质炭组成及结构特征 [J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2014, 52(4): 855-860. (GUO P, WANG G Z, XU M, et al. Structure and Composition Characteristics of Biochars Derived from Biomass Wastes at Different Pyrolysis Temperatures [J]. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, 2014, 52(4): 855-860.)
- [22] 徐期勇, 章佳文, 刘虎, 等. 市政污泥与木屑共热解特性及动力学分析 [J]. *可再生能源*, 2021, 39(9): 1150-1156. (XU Q Y, ZHANG J W, LIU H, et al. Co-pyrolysis Characteristics and Kinetics Analysis of Municipal Sludge and Wood Chips [J]. *Renewable Energy Resources*, 2021, 39(9): 1150-1156.)
- [23] 杜海清. 木质类生物质催化热解动力学研究 [D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2008. (DU H Q. Study on Catalytic Pyrolysis Kinetics of Woody Biomass [D]. Harbin: Heilongjiang University, 2008.)