

引用:管延华, 刘海波, 王若男, 等. 木质素基光学材料的设计与应用[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2026, 39(5): 696-707.
Citation: Guan Yanhua, Liu Haibo, Wang Ruonan, Dai Lin. Design and applications of lignin-based optical materials[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026, 39(5): 696-707.
文章编号 1672-6634(2026)05-0696-12 DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2026010017

木质素基光学材料的设计与应用

管延华^{1,2}, 刘海波^{1,2}, 王若男^{1,2}, 戴林^{1,2}

(1. 天津科技大学 生物基纤维材料全国重点实验室, 天津 300457; 2. 天津科技大学 轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘要 木质素作为一种天然芳香族高分子聚合物, 因其独特的化学结构与光物理特性, 在先进光学材料领域展现出广阔的应用前景。系统性地综述了木质素基于多尺度物理结构的光调控能力、源自芳香生色团的宽谱带吸收特性以及光能转化机制, 并深入探讨了其在光子晶体、光热转换材料和发光材料等方向的应用潜力。同时, 进一步介绍了通过聚集诱导发光、化学改性及自组装调控等策略, 旨在增强木质素的光功能并拓展其应用, 为这一可再生资源的高值化利用提供了理论与技术支撑。

关键词 木质素; 光子晶体; 光热转换; 光致发光; 生物基材料

中图分类号 TB34; X705

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Design and applications of lignin-based optical materials

GUAN Yanhua^{1,2}, LIU Haibo^{1,2}, WANG Ruonan^{1,2}, DAI Lin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Bio-based Fiber Materials, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;
2. College of Light Industry and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract As a natural aromatic polymer, lignin holds great promise for advanced optical applications owing to its distinctive chemical and photophysical properties. This review systematically outlines lignin's light-modulating behavior enabled by its hierarchical structures, broad-band absorption from aromatic chromophores, and mechanisms of photonic energy conversion. The application potentials in photonic crystals, photothermal materials, and luminescent systems are thoroughly discussed. Furthermore, strategies such as aggregation-induced emission, chemical modification, and controlled self-assembly are highlighted for enhancing lignin's optical performance and expanding its functional scope, thereby providing important insights for the high-value utilization of this renewable biopolymer.

Keywords lignin; photonic crystals; photothermal conversion; photoluminescence; bio-based materials

0 引言

木质素作为植物细胞壁中仅次于纤维素的第二丰富天然高分子, 是自然界中储量最丰富的天然芳香族高分子聚合物^[1-2]。它作为生物质三维网络中的黏合剂, 赋予了木质纤维原料优异的机械性能与屏障性

收稿日期: 2026-01-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(32171717)资助

通信作者: 戴林, 男, 汉族, 博士, 教授, 博士生导师, 研究领域: 生物质基功能材料, E-mail: dailin@tust.edu.cn。

能^[3-4]。长期以来木质素主要作为造纸和生物炼制工业的副产物处理^[5],其高值化利用是资源化学与材料科学领域的重要挑战。木质素是一种复杂的芳香族聚合物,是由苯丙烷单元通过多种化学键连接而成,其结构中丰富的苯环、不饱和键以及不同长度的共轭体系,赋予了其独特的物理化学性质,尤其在光学领域展现出巨大潜力。

在植物体中,木质素为植物提供机械支撑,并作为一种天然的光防护剂,通过吸收紫外线以保护内部组织。工业提取过程中,木质素的结构常发生解聚与重排,形成新的生色团(如醌型结构),导致其颜色由近无色转变为深色^[6]。这一变色现象虽然限制了其在透明或浅色材料中的应用,却同时揭示了其结构内部的光学活性单元^[7-8]。近年来,随着绿色化学与可持续材料理念的推进,研究人员开始重新审视木质素这一可再生资源,将其作为开发新型生物基光学材料的理想平台。随着对木质素结构深入解析和功能调控技术的发展,其在光学领域的研究取得了显著进展:一方面,通过对木质素的物理或化学修饰可以系统地调控其紫外吸收^[9]、荧光发射^[10]和光热转换性能^[11-12];另一方面,通过微纳结构的构筑(如胶体球、纳米粒子),可赋予其结构色和聚集诱导发光(AIE)等高级光学特性^[13-14]。这些进展使得木质素在光学材料领域展现出广阔的应用前景。

本文旨在系统地综述木质素光学材料的最新研究进展。首先从木质素对光的物理作用、光吸收与光转化三个基本光学过程出发,深入阐述其光学性质的内在机制,然后总结其在各光学过程中的具体应用,包括通过物理分级、化学改性及自组装等手段对木质素光物理性能的调控进展,并具体介绍了其在光子晶体、光热转换材料以及发光材料等领域的创新应用。这些研究不仅深化了对木质素光功能的理解,也为这一大宗生物质资源的高值化利用开辟了新路径。

1 木质素光学性质

木质素作为一种天然芳香族高分子聚合物,其分子结构中富含苯环、不饱和键以及不同长度的共轭体系,这赋予了其独特且多样的光学性质。这些光学特性源于木质素与光相互作用的三个基本过程:物理作用、吸收和转化。以下从这三个角度系统阐述木质素与光相互作用的原理,揭示其光学性质背后的分子基础。

1.1 木质素对光的物理作用机制

木质素对光的物理作用主要源于其多尺度结构对光波的散射、衍射与干涉等物理过程的系统调控。这种作用由木质素的空间构型、尺寸分布和有序性等物理参数所主导,从而使其能够实现超越传统染料与色素的光学功能。

结构色是木质素物理光学的突出体现。自然界中,许多色彩(如孔雀羽毛、蝴蝶翅膀)并非源于色素,而是由周期性微纳结构对光的相干散射作用形成。木质素因其天然高分子特性,可通过自组装形成尺寸均匀的纳米或微米级胶体球^[15],其粒径与可见光波长处于同一数量级,因而引发显著的米氏散射。这种选择性散射是木质素分散体系呈现乳白色或淡色外观的常见原因。进一步通过离心、挥发或模板法使这些胶体球组装成具有短程或长程有序的周期结构(如胶体晶体^[16]或非晶光子玻璃^[17]),则材料的光学行为将发生质变。其中,布拉格衍射效应会导致特定波长的光因相干增强而被强烈反射,从而产生鲜艳的结构色。这种色彩可通过精确控制木质素胶体球(LCSs)的直径(通常在 150~300 nm 范围),即可直接调控晶格间距,从而制备出覆盖整个可见光谱的结构色材料。此外,木质素胶体在组装过程中形成的短程有序结构,以及木质素自身对可见光的本征吸收特性,共同赋予了其结构色材料较高的色彩饱和度与良好的环境稳定性。尤为重要的是,木质素基光子结构常具备刺激响应特性。由于木质素分子富含极性官能团,其组装体的间距或溶胀状态易受溶剂、湿度、pH 或温度等外界因素影响,从而导致结构色或透光率发生动态、可逆变化。这一特性为开发智能传感、信息加密与自适应光学器件提供了材料基础。

1.2 木质素的光吸收特性

木质素优异的紫外吸收性能根植于其独特的化学结构与电子体系。化学结构中的芳香环、酚羟基、甲氧基、醌型结构以及各种共轭结构构成生色团体系^[18-19],它们通过不同的电子跃迁机制捕获光子。当紫外光

照射时,木质素分子中的生色团发生多种电子跃迁过程:芳香环中的 π 电子吸收能量后跃迁至 π^* 反键轨道 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁),主要吸收 280~300 nm 波段的紫外光。原始木质素中芳香环缩合程度低,分子内含有大量 C—C 和 C—O 键,导致 σ 与 σ^* 轨道带隙较大,电子难以激发,因此光吸收能力有限,外观多呈浅色。可见光的吸收归因于延伸的共轭体系。工业木质素在提取过程中发生氧化和缩合反应,形成醌-亚甲基结构和多环芳香簇。醌型结构的羰基与苯环形成强共轭,发生分子内电荷转移跃迁 ($n \rightarrow \pi^*$ 跃迁),吸收带延伸至 400~500 nm,这是木质素呈现棕黑色的直接原因^[20]。紫丁香基单元因含有更多的甲氧基,其强供电子效应显著增强了分子内的电荷转移和电子离域程度,从而表现出更强的紫外吸收能力且颜色较深。因此,木质素已被广泛用于制造紫外线防护材料^[21-22]。

吸收光谱的可调控性体现了木质素作为光学材料平台的灵活性。通过化学改性可精细调控其吸收特性:乙酰化引入吸电子基团,增强分子内电荷转移,扩展吸收范围^[23];去甲基化增加酚羟基含量,强化 π - π 共轭,提升光热转换效率^[24];磺化则通过封闭酚羟基抑制醌的形成,实现材料的“脱色”。这些改性手段为木质素在特定光谱窗口的应用提供了设计基础。除了化学结构的影响,木质素的聚集态和物理形貌也对其光学性能产生重要调控作用:纳米尺度的球形颗粒可显著增加比表面积,暴露更多活性位点^[13];中空或多孔结构则能通过多重散射效应增强光捕获效率^[25];而通过自组装形成的胶束结构更可将疏水性生色团包裹在内部,在保持紫外吸收性能的同时实现材料的浅色化。

1.3 木质素的光转化机制

木质素吸收光能之后,能量会经历一系列复杂而精妙的转化路径,最终主要以热能和发光的形式耗散或利用。这一过程并非简单的能量释放,而是一个涉及多种激发态、能量传递与电荷转移的精密光物理与光化学系统。光热转换过程遵循非辐射弛豫原理,当木质素中的多种生色团(主要是酚类、羰基及共轭结构)吸收特定波长的光子(主要在紫外区,部分延伸至可见光蓝紫区),电子从基态 (S_0) 跃迁至单重激发态 (S_1 , S_2 …)。在高度共轭的芳香体系中,激发态电子可通过内转换快速弛豫到最低振动能级,随后通过 ISC 转移到三线态 (T_1)。由于木质素分子中存在大量振动和转动自由度, T_1 能量主要通过振动-转动弛豫以热能形式耗散。处于激发态的电子极不稳定,其能量主要通过以下竞争性路径进行弛豫(图 1)。

非辐射热耗散是木质素能量耗散的另外一条途径。激发态分子通过与周围分子(尤其是自身或基质中的其他部分)发生碰撞,将电子激发能转化为分子振动能、旋转能,最终以热能形式释放^[26]。这一过程效率极高,是木质素在光照下温度升高的直接原因,也是其作为天然光稳定剂和紫外线屏蔽材料的基础。

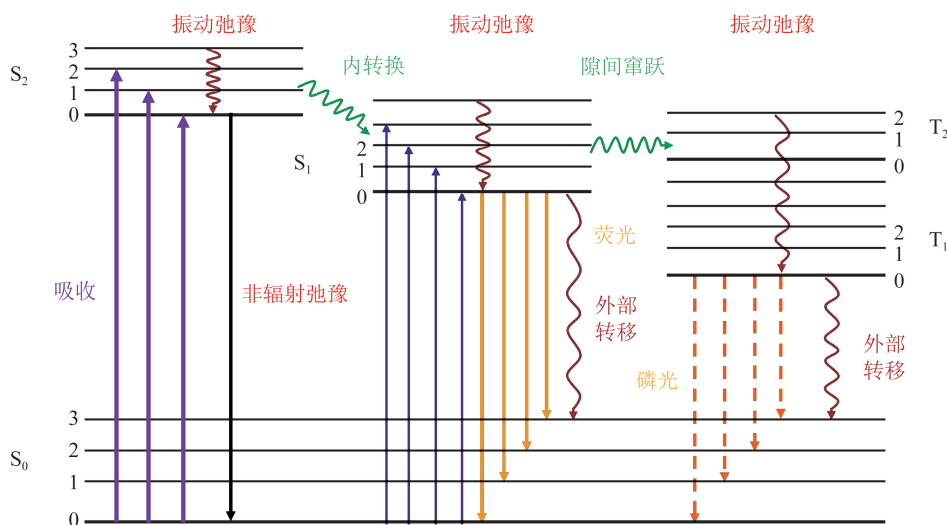


图 1 木质素吸收光能后的主要能量转化与耗散路径示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the primary pathways for energy conversion and dissipation in lignin following light absorption

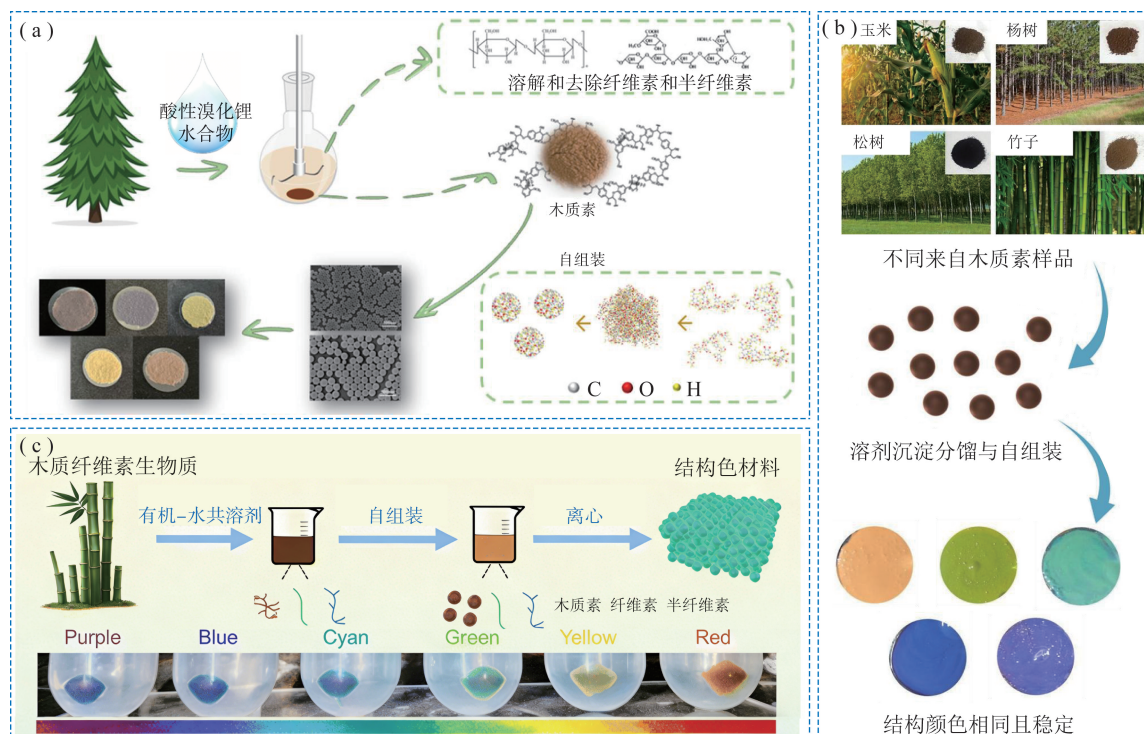
辐射发光过程包括荧光和磷光。木质素的荧光主要来源于刚性平面结构的发色团^[27],当这些结构受激发后,部分处于单重激发态 (S_1) 的分子在经历振动弛豫后,通过辐射跃迁直接返回 S_0 ,同时发射出波长长于

吸收光的光子,木质素的荧光通常较弱,峰位在蓝绿光区域,是其固有发光特性的体现。部分 S_1 分子通过系间窜越(ISC)转入能量更低但寿命更长的 T_1 ,从 T_1 态辐射跃迁至 S_0 态所发出的光即为磷光^[28],波长通常位于更长的可见光或近红外区域。由于 T_1 态易被氧气淬灭,木质素的磷光在空气中极弱,但在惰性环境下或固态聚集时可被观测到。这一特性是开发长余辉材料的重要基础。

因此,木质素对光的转化是一个多路径、动态竞争的“分岔路口”。热能和发光仅是能量输出的两种终端表现形式,其背后是由木质素复杂的化学结构、聚集状态、微观环境以及外界条件(如氧含量、pH 值和温度等)共同决定的精密调控网络。理解并调控这一网络,是解锁木质素光功能应用的关键。

2 木质素光物理作用的结构色调控

自然界中的许多颜色并非直接由颜料形成,而是源于特定材料结构对光的散射和衍射。LCSs 是由木质素衍生的一种独特纳米材料,因其良好的生物相容性、两亲性以及共轭结构,在药物储存、涂层、粘合剂和抗紫外领域展现出广泛应用前景^[29]。尺寸一致的胶体球可以组装成具有周期性折射率变化的有序或半有序结构阵列,从而对特定波长的光产生布拉格反射,赋予材料独特的光学性能,为构建具有稳定功能的长效光子材料提供了重要可能^[30]。通过精确控制这些木质素单分散颗粒的自组装,可以形成有序的微结构,进而产生丰富的色彩效果^[31-32]。



注:(a) 熔融盐水合物从松木中提取木质素的过程及其作为生物光子材料的应用;(b) 由来源生物质分级木质素样品制备的木质素基色素(湿态);(c) 采用有机-水共溶剂处理生物质和离心处理构建,获得木质素结构色材料。

图2 木质素的绿色提取、分级制备及其在生物光子/结构色材料中的应用示意图^[33-35]

Fig. 2 Schematic diagram of the green extraction, fractional preparation of lignin and its application in biophotonic/structural color materials^[33-35]

在木质素基结构色材料的研究中,实现胶体粒子尺寸的精准调控、原料的广泛适用以及制备工艺的高效简化是该领域发展的核心主线[图 2(a~c)]。首先,在底层构筑机制方面,Zhou 等人^[33]提出了一种无需大量有机溶剂、具有高产率的生物光子材料制备新策略,利用溴化锂熔融盐水合物溶液从松木中提取并纯化了低分子量、低缩合度的木质素,然后利用所得木质素通过抗溶剂自组装法制备了单分散 LCSs,其聚合物分散指数(PDI)控制在 0.02 至 0.08 之间,尺寸分布极窄,通过离心诱导形成短程有序结构,LCSs 尺寸可精确控

制在 100 至 350 nm 之间,覆盖整个可见光波段的结构色[图 2(a)]。随后,为了突破原料来源对成色效果的限制,Wang 等人^[34]采用溶剂沉淀法对分别从玉米芯、软木、硬木和竹子中获得的粗木质素样品进行分级,分级后的木质素样品制备的 LCSs 尺寸(212、202、215 和 210 nm)非常相近,这种 LCSs 均匀性提高是由于自组装过程中相似的长程分子间力,然后以这些 LCSs 为构建单元,成功制备了具有稳定结构色的木质素基颜料,且呈现的颜色与生物质原料类型无关[图 2(b)]。在上述理论与规律的基础上,为了进一步推进工业化应用,Zhou 等人^[35]开发了一种快速、低能耗的木质纤维素生物质转化方法,通过提取、自组装和离心三步工艺即可制备结构色材料,通过调控木质素胶体粒子平均尺寸,能精确实现从红色到紫色的全可见光范围颜色调控,与传统方法相比,大幅简化了生产流程,使能耗、时间和溶剂消耗均显著降低[图 2(c)]。作为储量丰富的生物质副产物,木质素结构色的开发为天然高分子功能材料的开发和生物质资源的高值化利用提供了重要的理论基础和技术指导,打破了木质素传统低值焚烧的应用困境,为生物质高值化利用开辟新路径,提升相关产业经济与生态效益。

3 木质素作为光热转换材料的改性方法

木质素的光吸收能力与其电子或能带结构密切相关,尤其受芳香环结构和官能团类型的影响。原始木质素中芳香环缩合程度低,分子内含有大量 C—C 和 C—O 键,导致 σ 与 σ^* 轨道带隙较大,电子难以激发,因此光吸收能力有限,外观多呈浅色。然而,在酸、碱或高温处理等过程中,木质素结构发生转变,可形成 C=C 键、C=O 键及醌型结构等发色团,并伴随酚羟基等助色团的生成。这些结构变化使 π 电子更易从 π 轨道激发至 π^* 轨道,从而显著提升光热转换性能。激发态电子主要通过非辐射衰变以热量形式释放能量,少部分以荧光或磷光形式辐射释能。

尽管如此,未改性工业木质素在红外区域的光吸收仍显不足,而红外光约占太阳光谱总能量的 43%,因此增强该波段吸收对提高光热效率至关重要^[24]。第一种办法是延长木质素内部 π 轨道共轭、构建超共轭结构,以此扩展 π 共轭体系,是增强其光热转换性能的有效策略。这种方法降低了带隙能量,促进了电子跃迁,并抑制辐射能量损失,增加了在红外区域的光吸收,从而提升光热性能。例如,酚化处理可大幅增加酚羟基含量,强化分子间作用与 π - π 共轭。Li 等人^[36]用乙醇将木质素的酚羟基含量高的部分提取出来,显著增加光热温度,在 808 nm 波长和 1.25 W/cm² 光强的照射下,乙醇木质素的光热效率达到了 53.7%。此外,木质素的酚化和胺化可以产生强而完善的多环 π 共轭结构,这类结构中单个平面的存在有利于 π - π 共轭,从而进一步增强光热转换。密度泛函理论(DFT)计算证明,未改性木质素苯环间的二面角为 146.2°,而酚化木质素分子形成了几乎平面的结构,苯环之间的二面角为 179.8°。曼尼希反应后,苯环结构发生轻微断裂,导致酚化和胺化木质素的二面角略有减小,为 174°。具有更多平面结构的木质素促进了 π - π 共轭相互作用的增加,进而导致更高的光热转换效率^[37]。

通过增加分子间相互作用来增强木质素中的 π - π 堆积作用是提高光热转换能力的另一个关键策略。这种方法利用了木质素固有的芳香性,猝灭聚集诱导非辐射弛豫,从而促进更有效的产热。Shao 等人^[23]通过碘环己烷对木质素的活化,破坏了分子结构并降低了木质素的甲氧基含量,这间接增强了酚羟基含量和分子间键合,酚羟基之间的氢键作用加剧了苯环之间的 π - π 分子间相互作用,提高了木质素的光热转换性能,促进了非辐射衰变转化为热能的过程。木质素的羟基可以形成强氢键相互作用,增强木质素分子的 π - π 堆积。木质素的纯化是将杂质从物质中除去的过程。去除极性官能团含量较低的组分(如酚羟基、羧基),可以提升所得木质素的品质。Li 等人^[36]对木质素进行纯化,制备得到富含极性官能团(如羟基)的低分子量木质素,从而增强了光热转换性能。然而,过强的分子间相互作用会使分子聚集过于紧密,严重限制了木质素的分子运动,不利于非辐射衰变。调节木质素接枝共轭结构的数量形成共聚物,增加共轭结构数量、调节分子间相互作用,可以获得更高的光热转换效率^[38]。1,4-二氧六环中的两个氧原子与木质素上的羟基之间形成了新的氢键。这些相互作用有效地连接了两个木质素分子,增强其共轭结构^[39]。例如,Gu 等人^[39]通过优化木质素在 1,4-二氧六环等溶剂中的分散性,优化分子间 π - π 相互作用,从而提高光热转换性能。木质素在 1,4-

二氧六环中的溶解破坏了分子间和分子内的氢键,导致更多的平面构象暴露更多的共轭结构。因此,与固体木质素相比,溶解木质素表现出更高的吸光率,更低的反射率和优越的光热转换能力。

4 木质素作为发光材料的改性办法

光致发光是光能吸收、能量转移和发射的过程。当紫外线、红外线或近红外线照射木质素时,木质素分子中的电子被激发^[40]。这些电子返回 S_0 时,以光子的形式释放能量。木质素作为一种两亲性聚合物,其在溶液中的多尺度聚集行为已得到系统研究。研究指出,芳香环之间的 π - π 堆叠是驱动木质素发生缔合的重要机制,而激发光谱为此类芳香基团在 S_0 的相互作用提供了直接证据^[41]。目前,激活芳香类天然资源在基质中光致发光的方法主要包括以下几类(图 3):其一,物理共混法,即将木质素与聚合物基质(如聚乙烯醇、聚丙烯酸钠等)直接混合,以诱导其光致发光[图 3(a)]^[42]。其二,聚合诱导限域法,通过原位聚合将木质素包裹于三维网络结构中。例如,利用丙烯酸与亚甲基双丙烯酰胺进行自由基共聚,可将木质素限域于交联聚合物网络中,所得材料在 550 nm 附近显示室温磷光(RTP)发射,寿命约为 275 ms[图 3(b)]^[43]。相较于物理共混,该方法可通过调控聚合条件灵活调节基质刚性,从而实现对 RTP 性能的定向调控^[44]。其三,共沉淀限域法,通过将木质素与无机离子共沉淀实现物理限域。例如,在含 Ca^{2+} 与木质素的溶液中引入 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} ,木质素可被沉淀形成的 $CaSO_4$ 和 $CaCO_3$ 包裹,获得寿命分别为 497.7 ms 和 431.5 ms 的长余辉 RTP 材料[图 3(c)]^[44]。

值得注意的是,上述方法均需依赖外部基质实现对木质素的限域,这可能增加材料制备的复杂性与成本^[45]。为此,研究人员提出了无需外援基质的自限域策略:通过 H_2O_2 氧化木质素,将其转化为芳香发色团与脂肪酸,后者作为基质通过氢键作用限域发色团,从而增强系间窜跃并产生长余辉发光,寿命可达 408 ms。该策略具有良好普适性,亦可用于激活木材中木质素的 RTP 发射^[41]。

除上述活化方法外,还开发了多种高效策略以进一步提升这些芳香族天然资源的室温发光性能。与非芳香族资源类似,大多数芳香族资源均表现出较弱的本征荧光和激发态荧光特性。因此,外部重原子策略同样可通过增强本征荧光和激发态荧光特性来提升 RTP 性能。研究证实^[41-46],在纤维素浆料基质中添加外部 Cl^- 后,木质素的 RTP 寿命从约 127.5 ms 延长至约 554.7 ms。受此启发,该策略被用于提升天然椴木中木质素的 RTP 发光性能。结果表明,木质基质中木质素的 RTP 寿命可从 17.5 ms 延长至 297 ms。值得注意的是,该策略适用于多种天然木材(如杨木、柚木、枫木、巴沙木、黄杨木、胡桃木、榉木和松木)中嵌入的各类木质素。所有木材中的木质素在添加外部 Cl^- 后均呈现增强且更持久的 RTP 发光特性。

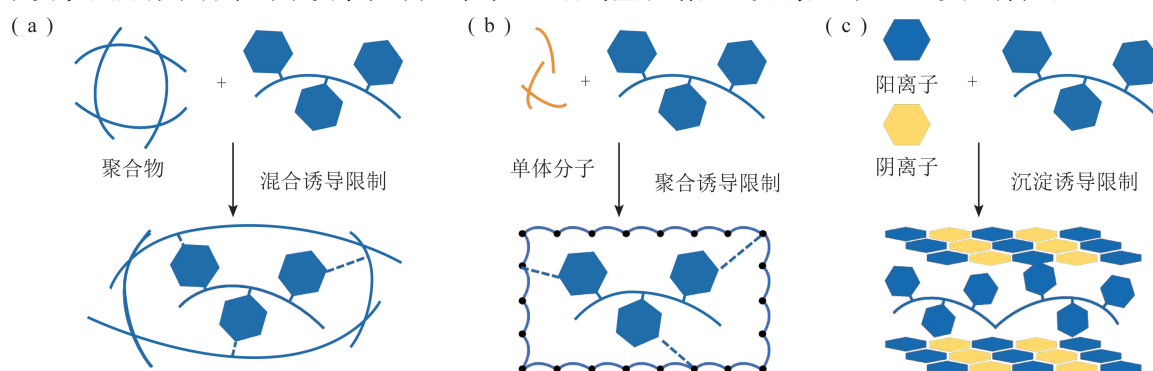


图 3 激活芳香类资源室温磷光发光的三种诱导限制策略示意图^[42-44]

Fig. 3 Schematic diagram of three induced restriction strategies for activating room-temperature phosphorescence of aromatic resources^[42-44]

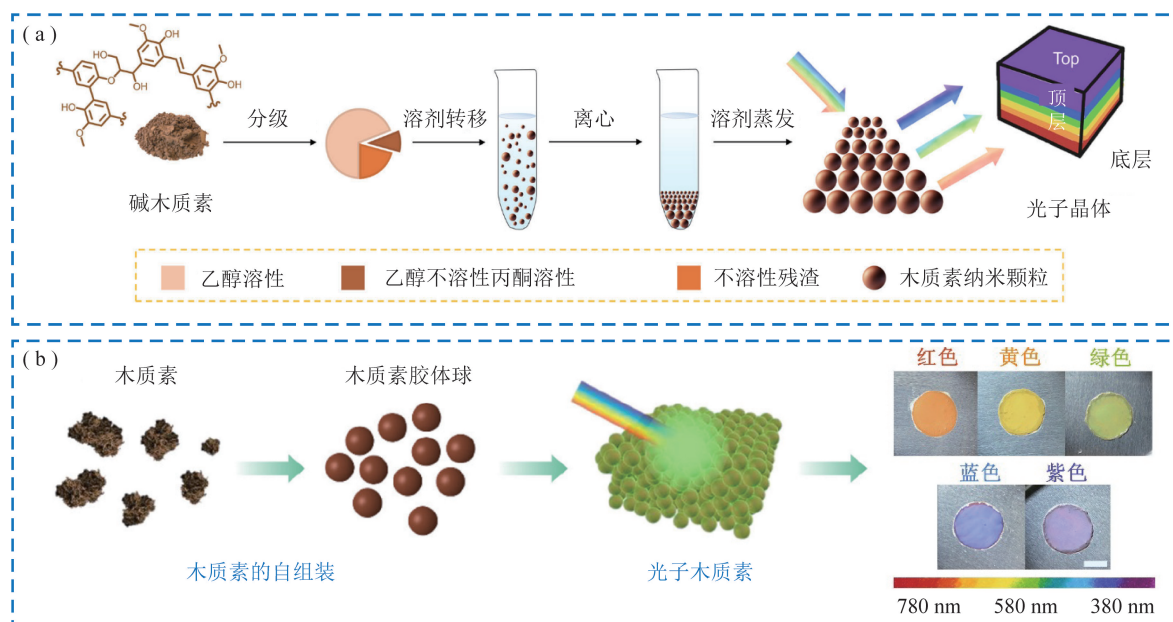
5 应用

5.1 光子晶体

光子晶体作为一种由不同折射率介质周期性排列构成的人工微结构,凭借其独特的光学特性、环境响应

性及化学稳定性,在生物医学与能源光学等领域展现出巨大的应用潜力。近年来,随着木质素胶体化学的快速发展,制备尺寸均匀可调的木质素胶体粒子的方法也日趋成熟,这使得木质素逐渐成为一种前景广阔天然高分子光子材料原料^[40]。

在构建逻辑上,研究者首先攻克了从无序胶体向有序光子结构的组装技术。Liu 等人^[47]研究了离心过程对 LCSs 粒度分级的重要性及其对光子晶体结构的影响。离心过程可根据 LCSs 的流体力学直径调整转速和时间以实现有效的粒度分级,从而使溶液中的 LCSs 实现短程有序化,形成光子晶体[图 4(a)]。在此基础上,研究重点转向了光学性能的精确调控与多维响应特征的开发。Wang 等人^[48]成功地利用单分散 LCSs 作为结构单元,构建了短程有序结构,从而实现了木质素从无序到有序超分子结构的关键转变。这一突破促成了木质素光子晶体的可按制备,并呈现出结构色彩。通过改变 LCSs 的粒度,木质素光子晶体的结构色可以在整个可见光谱范围内调控,这些结构颜色呈现角度无关性,并具有溶剂响应性[图 4(b)]。随后,研究进一步从实验室表征走向了功能化应用集成。基于木质素光子晶体开发出了响应性结构色彩涂层,并逐渐将其应用于智能绘画、可重写纸张和加密图案中,且细胞毒性测试表明,木质素光子晶体与人体皮肤、血管、消化系统和其他组织细胞兼容,表明它们在植入式/可穿戴光学器件、高端化妆品和智能食品包装中具备潜在用途。



注:(a) 木质素基光子晶体的制备工艺流程。(b) 利用无序木质素粉末制备有序光子木质素的工艺流程。

图 4 木质素基光子晶体与光子木质素的制备工艺示意图^[47-48]

Fig. 4 Schematic illustration of the fabrication processes of lignin-based photonic crystals and photonic lignin materials^[47-48]

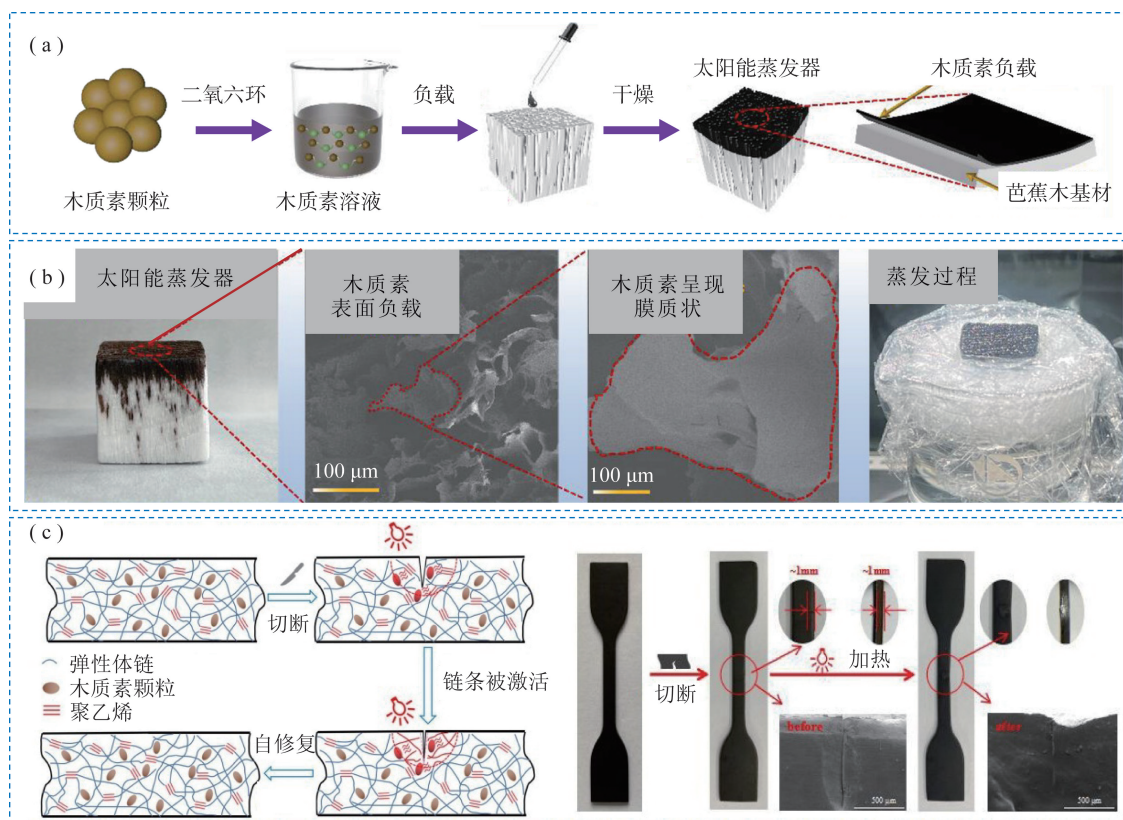
综上所述,通过精细调控离心分级等物理手段,木质素这一天然多酚高分子的光学潜力得到有效挖掘。然而,尽管现有制备技术已能实现全光谱覆盖和良好的生物安全性,但在实际应用中,如何进一步提升结构色在极端环境下的稳定性,以及实现大面积、低成本的连续化涂布生产,仍是未来将木质素基光子晶体从实验室推向工业化应用的关键挑战。

5.2 光热材料

光热材料为太阳能的高效直接利用提供了重要途径。木质素凭借其强烈的宽谱光吸收能力、优异的导热性以及良好的加工适应性,在太阳能驱动界面蒸发、自修复材料、能量储存及表面除冰等领域展现出广阔的应用前景。

在光热转换的基础效率提升与界面水处理应用方面,Gu 等人^[39]开发了一种以木质素为光热材料、木材为基材的太阳能蒸发器,实现了高性能蒸汽产生[图 5(a)]。结果显示,木质素的加入不仅增强了蒸发器的

结构强度,还通过仔细调整木质素含量,有效防止盐分积累。该材料展现出优异的光学特性与能量转化效率:其全谱太阳能吸收率约为 83.6%;在 808 nm 激光照射下,光热转换效率高达 91.74%;在 1 个太阳光 (1 kW/m^2) 强度下,其蒸发速率可达 $1.93 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。优化后的木质素基太阳能蒸发器展现出卓越的海水淡化能力、去除染料性能和高稳定性[图 5(b)]。此外,针对光热转换过程中缺乏高效的热能转换管理系统,研究重点转向了如何利用热能驱动材料的功能化演变^[40]。Yang 等人^[49]通过酚醛改性合成了高多酚羟基含量的木质素,并制备了基于多酚木质素的玻璃态聚合物。该玻璃态聚合物在 1 W/cm^2 的 808 nm 红外光照射下,表面温度可在 25 s 内达到 229°C 。基于该性能,木质素基玻璃态材料可在红外光照射下实现循环利用与重塑。Li 等人^[36]利用木质素的共轭结构促进电子从低能态轨道跃迁至高能态,从而制备出具有多样功能的智能弹性体复合材料。该复合材料展现出优异的光触发形状记忆效应和卓越的光控自修复性能,效率高达 98.2%[图 5(c)]。随后,这种光热驱动效应被进一步引入精密生物医疗领域,实现了从单纯物理升温向生物活性调控的跨越。Chen 等人^[50]利用木质素构建了具有钯纳米颗粒结点的金属-多酚网络,该体系不仅保留了木质素优异的光热效应,还能将近红外光转化的热量精准作用于真菌细胞。研究证实,该诱导的热疗效应能有效破坏生物膜结构,与材料自身的类氧化酶活性协同,实现了对口腔多菌种生物膜感染的高效清除。Niu 等人^[51]开发了基于木质素的相变纳米纤维薄膜,专为太阳能储存设计。在该设计中,木质素作为光热剂,通过木质素分子间的 π - π 堆叠相互作用促进非辐射能量传递,从而实现高效的光热转换。



注:(a) 木质素太阳能蒸发器的产生过程及形成机理;(b) 木质素太阳能蒸发器的蒸发过程实物图及 SEM 图;(c) 基于木质素光热效应的木质素/弹性体复合材料自愈合机制。经近红外光照射(808 nm , 1.61 W/cm^2)后,部分损伤的样条实现自修复。

图 5 木质素基太阳能蒸发器的制备、蒸发过程及木质素/弹性体复合材料自愈合机制^[36,39]

Fig. 5 Preparation and evaporation process of lignin-based solar evaporator, and self-healing mechanism of lignin/elastomer composite^[36,39]

此外,木质素的结构完整性结合强韧的氢键和分子与聚合物的纠缠强化了相变纳米纤维薄膜,有效防止了相变材料易出现的泄漏和转移问题。最后,木质素的光热效应被进一步延伸至复杂的户外极端环境应用

中,尤其是在防冰/除冰领域展现出独特优势^[52]。Wu 等人^[53]由含 LNP、铝土矿和硅溶胶的深层共晶溶剂在杨木单板表面形成紫外线防护涂层。LNP 的光热转换产生的热量使改良杨木单板能够展现出光热除冰特性。此外,复合材料的超疏水性和耐久性使杨木单板通过水化实现自我清洁,延长其在恶劣户外环境中的使用寿命。

研究者通过调控木质素的分子共轭体系与空间堆叠方式,不仅实现了能量的高效转化,还开发出了具备形状记忆、能量储存及极端环境适应性的智能材料。然而,未来的研究仍需致力于开发低成本、大面积的绿色加工工艺,以真正实现木质素基光热材料的产业化应用。

5.3 光致发光材料

木质素荧光性能的研究起始于对其复杂分子结构与荧光性能的构效关系的深度解析。早期的理论探索聚焦于发色团的空间构型与化学环境对发光行为的制约,如对苯基丙烯酸等模型化合物聚集效应的研究^[54],以及利用线性加权拟合对不同荧光团的精准鉴定^[55]。研究发现,分子内的微小结构差异会对发光效率产生显著影响:反式结构往往展现出强荧光响应,而顺式结构在室温下则趋于荧光猝灭^[56];同时,酚羟基的醚化修饰会显著改变电子云分布,导致荧光量子效率大幅下降^[57]。这些对分子能级与结构限制的早期探索,为理解木质素这一复杂天然高分子的光学本征属性构筑了坚实的理论基础。

随着聚集诱导发射效应在天然高分子领域的引入,研究者的视角由静态的单分子结构转向了动态的物理聚集调控。针对木质素在单分散状态下因非辐射弛豫导致的能量耗散难题,通过精确调控混合溶剂中非良溶剂的比例,可以有效诱导木质素分子发生物理聚集,从而限制分子内运动,实现荧光增效^[58]。这种从溶剂诱导猝灭向 AIE 增强的策略转变,标志着木质素发光材料进入了可控调控阶段,为开发高荧光量子产率的光学探针提供了关键的技术路径。

在机理阐明与调控手段日益成熟的基础上,木质素荧光材料开始在生物医药与环境监测等领域释放其实际应用价值。凭借木质素优异的生物相容性,研究者构建了具备 pH 敏感性的荧光传感探针,不仅能实现对环境酸碱度的实时监测,更在临床前研究中展现出特异性识别癌细胞并激发荧光成像的能力^[59]。此外,利用木质素衍生物与金属离子间的电荷转移和螯合效应,光致发光技术也被延伸至环境重金属检测领域,实现了对特定离子如 Fe^{3+} 的高灵敏度荧光猝灭分析^[60]。这些应用案例成功将木质素从造纸副产物转化为具备高附加值的精密光学功能材料。

通过对构型异构、聚集态行为及化学修饰的综合调控,木质素基发光材料在成像分辨率与检测灵敏度上取得了长足进步。未来研究的突破口应聚焦于克服天然背景荧光的干扰,进一步提升其在复杂生物样本及深度组织成像中的应用深度与精准度。

6 结论

本文系统阐述了木质素作为天然高分子所展现的丰富光学性质、调控机制及其功能应用。木质素的光学行为根植于其独特的芳香结构与多尺度有序组装能力,使其既能通过物理结构调控光,又能通过化学结构吸收与转化光。通过胶体自组装可制备具有动态响应性的结构色材料;通过扩展共轭、增强 π - π 堆积等化学与物理改性策略,可显著提升其光热转换效率;而借助 AIE 效应、基质限域效应,则能有效激活并增强其发光性能。这些研究不仅深化了对木质素光物理过程的理解,也为其在光子晶体、光热转换器件与发光探针等领域的应用奠定了理论与材料基础。

尽管木质素光功能材料已取得了长足进步,但要实现其从实验室研究走向大规模产业应用,未来研究应当在多个维度寻求突破。首先是绿色高效的规模化制备。目前木质素光学材料的制备多处于实验室阶段,面临原料来源差异、异质性问题。未来需开发低成本的精炼工艺,消除杂质对光学性能的干扰。同时,应致力于发展连续化的组装集成技术,如大面积涂布,在保证光学性能稳定性的前提下,解决材料可加工性差、环境耐受性不足的问题,以满足工业化生产需求。

其次,生物成像与诊疗一体化的交叉应用是极具潜力的发展领域。利用木质素优异的生物相容性及光

物理特性,可以进一步探索其在生命科学领域的深层应用。除了基础的荧光成像,应尝试构筑具备“成像引导-精准治疗-疗效监控”一体化功能的生物材料系统。重点攻克长波长或近红外发射木质素衍生物的合成技术,以提升其在深层组织成像中的分辨率,拓展其在临床诊断、肿瘤热疗及精准给药系统中的应用。

最后,结合人工智能的光学性能预测与材料设计将成为推动该领域跨越式发展的关键动力。针对木质素结构的复杂性与异质性,引入机器学习与分子模拟等手段,建立“结构-性能”关联的大数据模型。通过人工智能预测木质素在不同聚集态下的能量转移与耗散规律,精准定向调控木质素的光学性能。

综上所述,木质素必将从低值的工业副产物蜕变为高性能的绿色光学前沿材料。这不仅真正实现“以光赋能,变废为宝”的目标,也将为生物质资源的循环利用与低碳材料开发提供一条从基础研究贯穿至产业应用的完整路径。

参 考 文 献

- [1] 陶用珍,管映亭. 木质素的化学结构及其应用[J]. 纤维素科学与技术, 2003, 11(1): 42-55.
- [2] 王则祥,李航,谢文鑫,等. 木质素基本结构、热解机理及特性研究进展[J]. 新能源进展, 2020, 8(1): 6-14.
- [3] 李家全,李鹏辉,徐烨轩,等. 木质素影响木质纤维原料酶解的作用机理及其研究进展[J]. 中国造纸, 2023, 42(3): 114-120.
- [4] 黄进,周紫燕. 木质素改性高分子材料研究进展[J]. 高分子通报, 2007, 20(1): 50-57.
- [5] Gigli M, Crestini C. Fractionation of industrial lignins: opportunities and challenges[J]. Green Chemistry, 2020, 22(15): 4722-4746.
- [6] Qian Y, Deng Y H, Li H, et al. Reaction-free lignin whitening via a self-assembly of acetylated lignin[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(24): 10024-10028.
- [7] Luo N C, Wang M, Li H J, et al. Visible-light-driven self-hydrogen transfer hydrogenolysis of lignin models and extracts into phenolic products[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(7): 4571-4580.
- [8] Cheng X, Palma B, Zhao H, et al. Photoreforming for lignin upgrading: a critical review[J]. ChemSusChem, 2023, 16(23): e202300675.
- [9] Sarengan N, Raja P B, Safian M T, et al. A review on tailoring lignin derivatives for sunscreen formulations: structural modification and antioxidant properties for enhanced UV protection [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 318: 144871.
- [10] Takada M, Okazaki Y, Kawamoto H, et al. Tunable light emission from lignin: various photoluminescence properties controlled by the lignocellulosic species, extraction method, solvent, and polymer[J]. ACS Omega, 2022, 7(6): 5096-5103.
- [11] 韩颖,管延华,吕子露,等. 木质素光热转换性能提升策略及其应用研究进展[J]. 中国造纸, 2025, 44(6): 1-10.
- [12] Guan Y H, Liu H, Han Y, et al. Unlocking the photothermal conversion capacity of lignin and lignin-derived materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 497: 154985.
- [13] Liu H, Guan Y H, Wang R N, et al. All-lignin colloidal particles enable structural color and photothermal conversion[J]. Small, 2026, 22(11): e09559.
- [14] Liu R X, Li S J, Liu S X, et al. Convenient production of photothermal recycling phosphorescent materials from cellulose and lignin[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(41): e202513113.
- [15] Wang J Y, Chen W H, Yang D J, et al. Monodispersed lignin colloidal spheres with tailorable sizes for bio-photonic materials[J]. Small, 2022, 18(30): 2203561.
- [16] Bin Kim J, Lee S Y, Lee J M, et al. Designing structural-color patterns composed of colloidal arrays[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(16): 14485-14509.
- [17] Shi L, Zhang Y F, Dong B Q, et al. Amorphous photonic crystals with only short-range order[J]. Advanced Materials, 2013, 25(37): 5314-5320.
- [18] Qian Y, Qiu X Q, Zhu S P. Sunscreen performance of lignin from different technical resources and their general synergistic effect with synthetic sunscreens[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(7): 4029-4035.
- [19] Qian Y, Qiu X Q, Zhu S P. Lignin: a nature-inspired Sun blocker for broad-spectrum sunscreens[J]. Green Chemistry, 2015, 17(1): 320-324.
- [20] Shikinaka K, Otsuka Y. Functional “permanently whitened” lignin synthesized via solvent-controlled encapsulation[J]. Green Chemistry, 2022, 24(8): 3243-3249.
- [21] Kaur R, Thakur N S, Chandna S, et al. Sustainable lignin-based coatings doped with titanium dioxide nanocomposites exhibit synergistic microbicidal and UV-blocking performance toward personal protective equipment[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021,

9(33): 11223-11237.

- [22] Wang H, Lin W S, Qiu X Q, et al. In situ synthesis of flowerlike lignin/ZnO composite with excellent UV-absorption properties and its application in polyurethane[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 3696-3705.
- [23] Shao Q Z, Luo Y, Cao M F, et al. Lignin with enhanced photothermal performance for the preparation of a sustainable solar-driven double-layer biomass evaporator[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146678.
- [24] Zhou H, Yan L, Tang D X, et al. Solar-driven drum-type atmospheric water harvester based on bio-based gels with fast adsorption/desorption kinetics[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(32): 2403876.
- [25] Chen X B, Yang N L, Wang Y L, et al. Highly efficient photothermal conversion and water transport during solar evaporation enabled by amorphous hollow multishelled nanocomposites[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(7): 2270052.
- [26] Zhao L Y, Liu Y M, Xing R R, et al. Supramolecular photothermal effects: a promising mechanism for efficient thermal conversion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(10): 3793-3801.
- [27] Nawaz H, Zhang X, Chen S, et al. Recent developments in lignin-based fluorescent materials[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 258: 128737.
- [28] Zhou J Y, Tian B, Zhai Y X, et al. Photoactivated room temperature phosphorescence from lignin[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 7198.
- [29] Österberg M, Sipponen M H, Mattos B D, et al. Spherical lignin particles: a review on their sustainability and applications[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(9): 2712-2733.
- [30] Stnaisz M, Klapiszewski L, Collins M N, et al. Recent progress in biomedical and biotechnological applications of lignin-based spherical nano- and microstructures; a comprehensive review[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 26: 101198.
- [31] Yin H W, Dong B Q, Liu X H, et al. Amorphous diamond-structured photonic crystal in the feather barbs of the scarlet macaw[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(27): 10798-10801.
- [32] Stavenga D G, Leertouwer H L, Osorio D C, et al. High refractive index of melanin in shiny occipital feathers of a bird of paradise[J]. *Light: Science & Applications*, 2015, 4(1): e243.
- [33] Zhou X, Liu Q Y, Yang D J, et al. Production of full biomass photonic materials from lignin extracted from wood with high-purity and rich-hydroxyl in molten salt hydrate[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13(13): 4926-4936.
- [34] Wang J Y, Lai J W, Zhao W Y, et al. Preparation of structural colors from lignin: improving the homogeneity between different raw materials by solvent precipitation fractionation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 156362.
- [35] Zhou C F, Zhao W Y, Wang J Y, et al. A fast and low energy-consumption method for the conversion of lignocellulosic biomass to sustainable structural color materials[J]. *Green Chemistry*, 2025, 27(15): 3879-3886.
- [36] Li J X, Liu W F, Qiu X Q, et al. Lignin: a sustainable photothermal block for smart elastomers[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(2): 823-836.
- [37] Yue Y Y, Wang Y, Bai Y, et al. A loofah-based all-day-round solar evaporator with phenolic lignin as the light-absorbing material for a highly efficient photothermal conversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 147298.
- [38] Lei J J, Chen L H, Lin J X, et al. Mechanism study of the photothermal function of lignin: the effect of electron-withdrawing groups[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(4): 2143-2156.
- [39] Gu Y J, Wang D N, Gao Y, et al. Solar-powered high-performance lignin-wood evaporator for solar steam generation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(43): 2306947.
- [40] Liu H, Guan Y H, Yan L, et al. The development of lignin towards a natural and sustainable platform for optical materials[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(17): 9281-9294.
- [41] Luo X F, Tian B, Zhai Y X, et al. Room-temperature phosphorescent materials derived from natural resources[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2023, 7(11): 800-812.
- [42] Liu R H, Jiang T, Liu D Z, et al. A facile and green strategy to obtain organic room-temperature phosphorescence from natural lignin[J]. *Science China Chemistry*, 2022, 65(6): 1100-1104.
- [43] Yuan J W, Zhai Y X, Wan K L, et al. Sustainable afterglow materials from lignin inspired by wood phosphorescence[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2(9): 100542.
- [44] Yang M M, Li H L, Shen J, et al. Repurposing lignin to generate functional afterglow paper[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(5): 100867.
- [45] Wan K L, Tian B, Zhai Y X, et al. Structural materials with afterglow room temperature phosphorescence activated by lignin oxidation[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5508.

- [46] Zhai Y X, Li S J, Li J, et al. Room temperature phosphorescence from natural wood activated by external chloride anion treatment[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 2614.
- [47] Liu J R, Nero M, Jansson K, et al. Photonic crystals with rainbow colors by centrifugation-assisted assembly of colloidal lignin nanoparticles[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 3099.
- [48] Wang J Y, Chen W H, Yang D J, et al. Photonic lignin with tunable and stimuli-responsive structural color[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(12): 20705-20713.
- [49] Yang Y F, Zhou H, Chen X Q, et al. Green and ultrastrong polyphenol lignin-based vitrimer adhesive with photothermal conversion property, wide temperature adaptability, and solvent resistance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 147216.
- [50] Chen L, Peng M N, Li H P, et al. Metal-phenolic network with Pd nanoparticle nodes synergizes oxidase-like and photothermal properties to eradicate oral polymicrobial biofilm-associated infections[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(7): 2306376.
- [51] Niu L, Li X, Zhang Y K, et al. Electrospun lignin-based phase-change nanofiber films for solar energy storage[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(39): 13081-13090.
- [52] Yan Z Y, Hou Z, Xue K H, et al. Landauer-QFLPS model for mixed Schottky-ohmic contact two-dimensional transistors[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(34): 2303734.
- [53] Wu X Y, Lian H L, Li X Y. An ultraviolet shielding material based on lignin nanoparticles engineered with deep eutectic solvents for long-term outdoor application[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 430: 139694.
- [54] Lang M, Stober F, Lichtenthaler H K. Fluorescence emission spectra of plant leaves and plant constituents[J]. *Radiation and Environmental Biophysics*, 1991, 30(4): 333-347.
- [55] Tylli H, Forsskåhl I, Olkkonen C. The effect of photoirradiation on high-yield pulps: spectroscopy and kinetics[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1995, 87(2): 181-191.
- [56] Albinsson B, Li S M, Lundquist K, et al. The origin of lignin fluorescence[J]. *Journal of Molecular Structure*, 1999, 508(1-3): 19-27.
- [57] Gardrat C, Ruggiero R, Hoareau W, et al. Photochemical study of an o-ethyl dibenzodioxocin molecule as a model for the photodegradation of non-phenolic lignin units of lignocellulosics[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 167(2-3): 111-120.
- [58] Xue Y Y, Qiu X Q, Ouyang X P. Insights into the effect of aggregation on lignin fluorescence and its application for microstructure analysis[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 154: 981-988.
- [59] Xue Y Y, Liang W S, Li Y, et al. Fluorescent pH-sensing probe based on biorefinery wood lignosulfonate and its application in human cancer cell bioimaging[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(51): 9592-9600.
- [60] Shi Y X, Liu X, Wang M, et al. Synthesis of N-doped carbon quantum dots from bio-waste lignin for selective irons detection and cellular imaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 128: 537-545.

(责任编辑:陈梦圆)