

---

# 华东理工大学甲烷干重整光催化剂新理念

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/23836.html>

**本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！**

华东理工大学甲烷干重整光催化剂新理念。

2023年7月25日，华东理工大学张金龙教授团队在Chem期刊发表了题为Constructing matched active sites for robust photocatalytic dry reforming of methane的新研究。

该研究通过构建具有双活性位点的Ru-Ov-Ti结构单元，实现了CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的匹配转化，有效提升甲烷干重整(DRM)反应稳定性。结合原位实验和理论计算，阐明了基于CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>匹配活化理论的单原子体系设计原理，深入解析了光激发下活性位点的电荷分布对优化DRM反应路径的影响，为多分子协同反应光催化剂的结构设计提供了指导。

论文通讯作者是吴仕群、张金龙;第一作者是何承萱、吴仕群。

甲烷干重整是将CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>转化为合成气的有效途径，在缓解温室效应和提供高价值化学原料方面具有双重优势。然而，这两种温室气体分子因高键能和化学惰性而难以被活化。热催化DRM耗能严重，易产生积碳，难以兼具高反应活性和稳定性。近期研究结果表明，利用光驱动的方式可以在温和条件下实现甲烷干重整。目前，光催化DRM研究在产物比例调控和反应性能提升方面仍有不足，催化剂的构效关系缺乏深入探讨。通过活性位点设计策略，对反应中间体进行调节，实现CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的高效稳定转化仍极具挑战性。

基于以上挑战，张金龙教授团队以Ru单原子修饰的TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>多级孔光催化剂(Ru-TS)为模型，于分子水平探究了CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的匹配转化机制，通过合理调控H<sub>2</sub>/CO比例，在温和条件下实现了高效、稳定的光催化甲烷干重整。

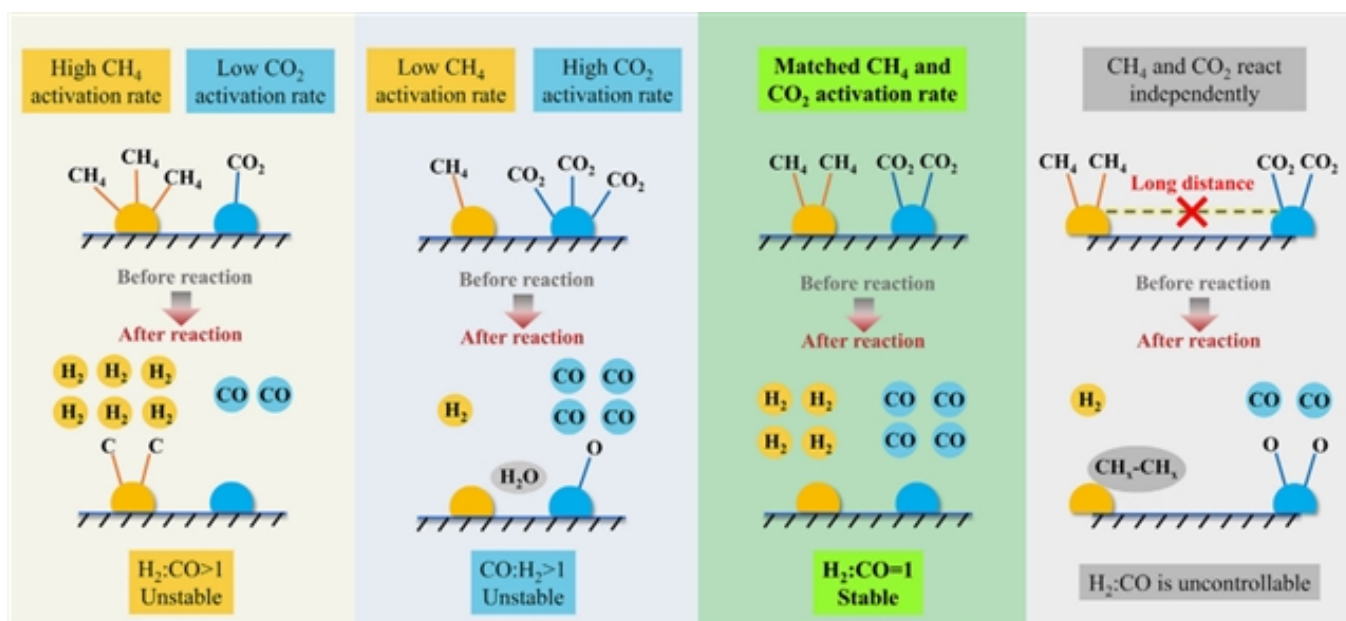


示意图1：CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>转化速率和活性位点距离对反应稳定性的影响示意图。

CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>匹配转化和中间产物有效偶联是DRM催化剂设计过程中需要考虑的关键因素(示意图1)。一方面，偏快的甲烷C-H键断裂速率或者偏高的CO<sub>2</sub>转化效率，易导致产物比例失衡、生成积碳或水等副产物，不利于反应持续进行。另一方面，若催化剂活性位点相距太远，CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>分子各自转化，会导致产物比例不可控，反应中间体无法有效耦合。因此，构建距离合适的双活性位点，平衡CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的转化速率、得到H<sub>2</sub>和CO比例接近的产物，有望实现高效稳定的甲烷干重整。

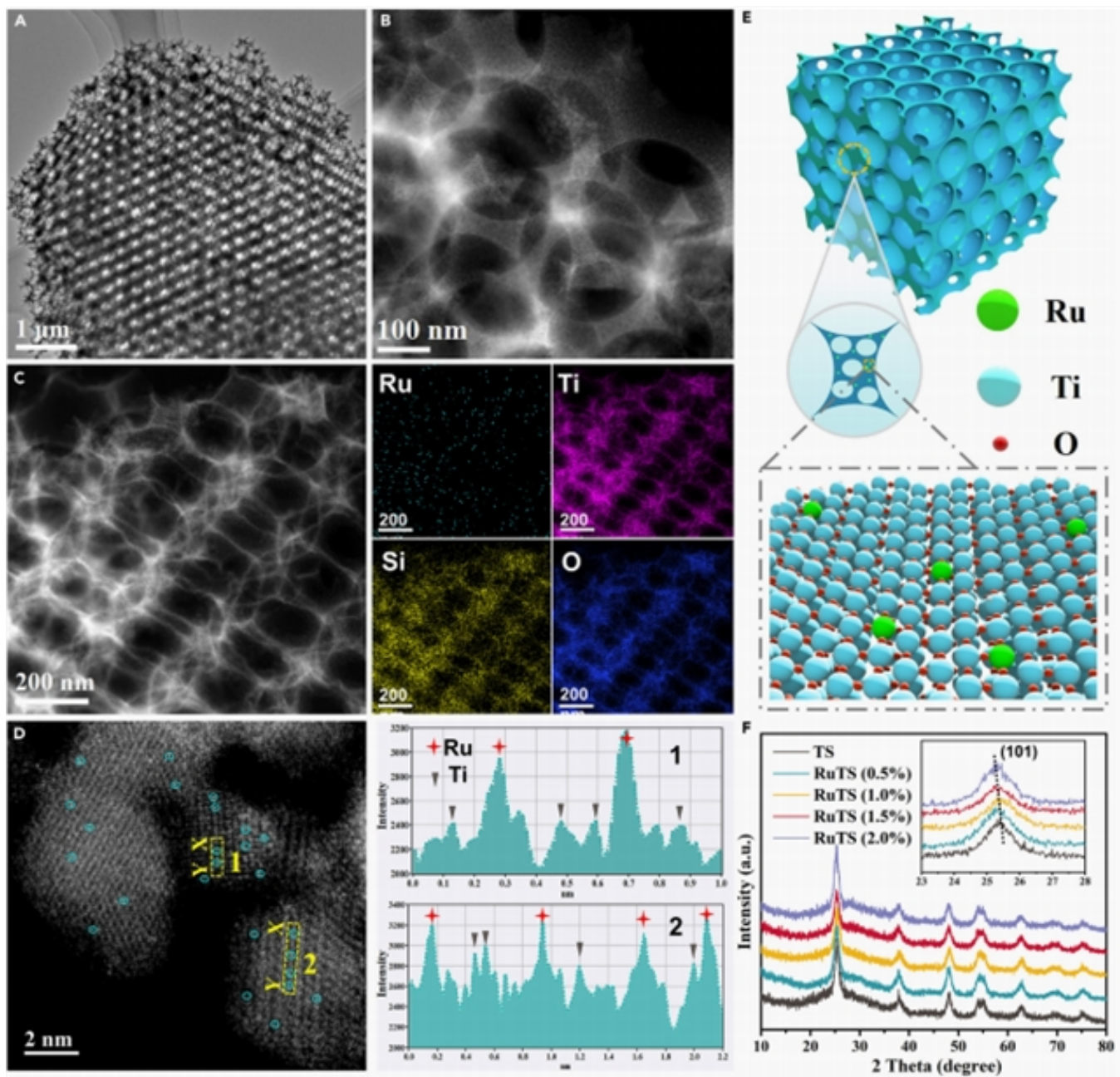


图1：单原子Ru修饰多级孔TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>的基本结构表征。

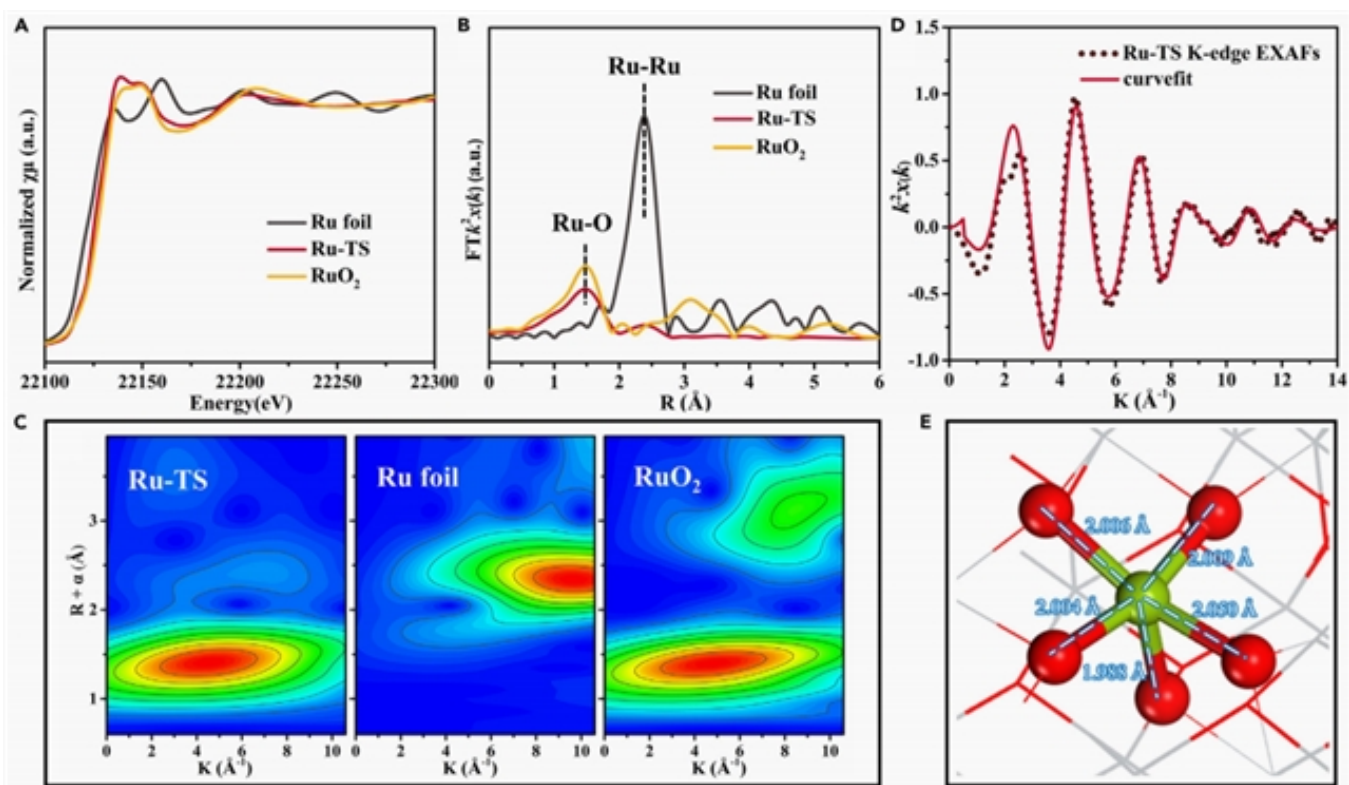


图2：Ru单原子结构的XAFS表征及拟合分析。

本研究通过溶剂挥发自组装法制备得到了Ru单原子掺杂的多级孔TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>光催化剂(图1)。球差校正的HAADF-STEM图显示孤立的Ru单原子亮点均匀分散于有序、周期性的多孔骨架中,有利于反应物分子的吸附、光的利用以及有效传质(图1A-E)。XRD图显示锐钛矿晶面的典型出峰,TiO<sub>2</sub>(101)晶面对应衍射峰的位置随Ru单原子含量增加而向低衍射角偏移,归因于Ru原子修饰引起的晶格膨胀(图1F)。XAFS表征和拟合确定了Ru单原子的局部配位环境(图2)。X射线吸收近边结构(XANES)光谱说明Ru单原子为氧化态,其内层轨道电子向Ru 4d轨道的跃迁程度较强(图2A)。傅里叶变换后的扩展X射线吸收精细结构(FT-EXAFS)光谱显示,Ru-TS样品在1.48 Å处的信号归因于Ru-O在第一壳层的相互作用,没有Ru-Ru配位出峰(图2B-C)。EXAFS精细拟合进一步证明Ru单原子以五配位的形式掺杂于TiO<sub>2</sub>晶格中,并形成了Ru<sub>5c</sub>-O<sub>v</sub>-Ti<sub>4c</sub>的微观结构单元(图2D-E)。

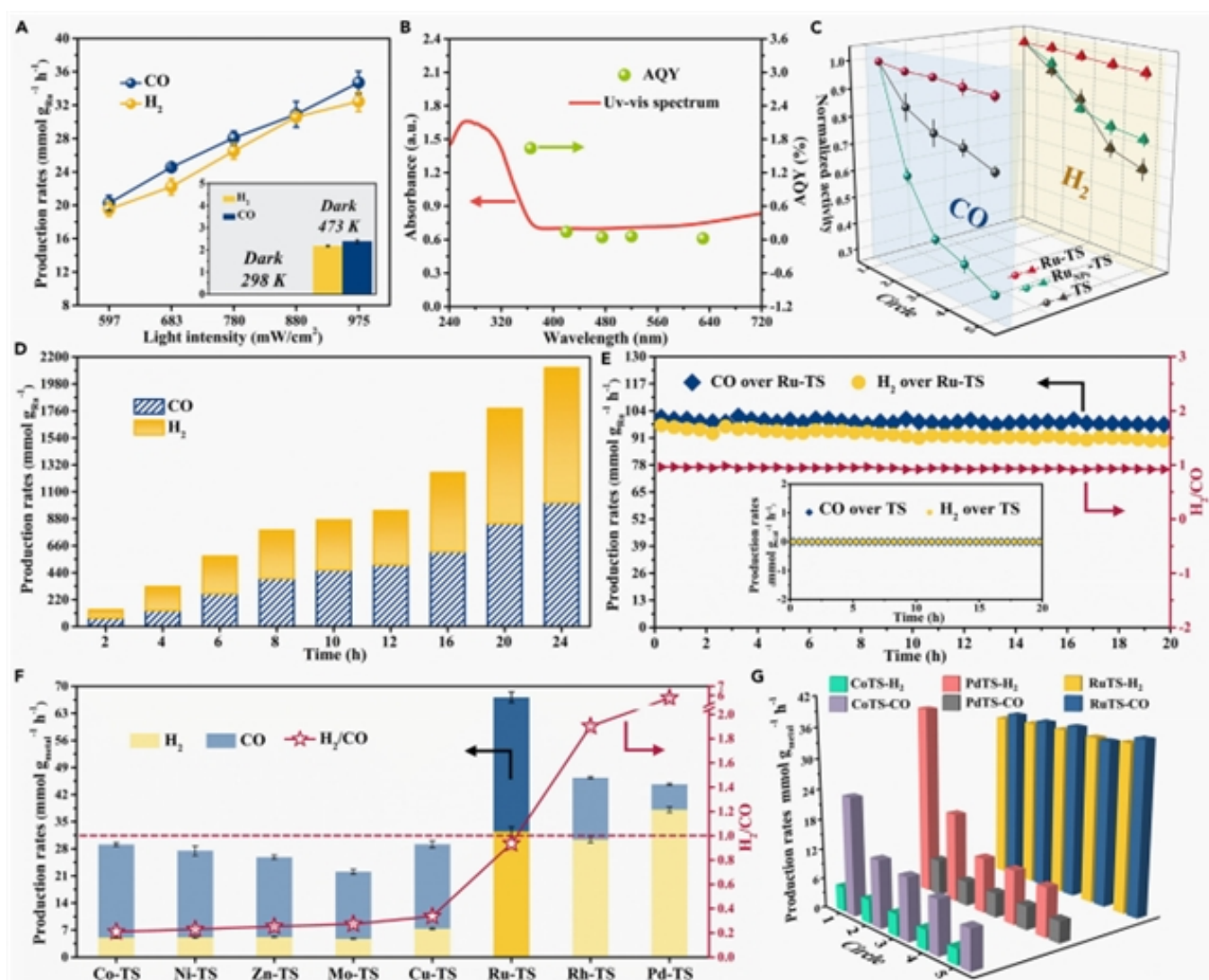


图3：光催化DRM性能研究结果。

光催化DRM测试结果表明，Ru单原子修饰可以有效提升催化活性，合成气生成速率随光照强度增加而不断增涨(图3A)。Ru-TS样品在365 nm单色光下的表观量子产率(AQY)高达1.64%，AQY随波长增加而降低，表明该催化剂由光诱导半导体发生带间跃迁，产生光生载流子，催化转化CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>分子(图3B)。经过5次循环测试(图3C)和长时间固定相实验(图3D)，Ru-TS样品依旧保持>97%的稳定性，合成气产量在24 h内实现了连续增长。流动相反应体系中(图3E)，Ru-TS样品经20 h测试后仍保持98.52 mmol gRu-1 h-1的CO生成速率和96.50 mmol gRu-1 h-1的H<sub>2</sub>生成速率，H<sub>2</sub>/CO始终接近1:1，显示出良好稳定性。为证实单原子修饰多级孔策略的可行性，对其它金属修饰的样品进行了DRM活性测试(图3F-G)。结果发现，非贵金属或贵金属修饰的TS均可有效提升CO或H<sub>2</sub>生成速率，但H<sub>2</sub>/CO偏差较大，稳定性不足。光催化DRM活性测试结果说明，Ru<sub>5c</sub>-Ov-Ti<sub>4c</sub>结构单元最适用于CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>分子的匹配、高效、稳定转化。

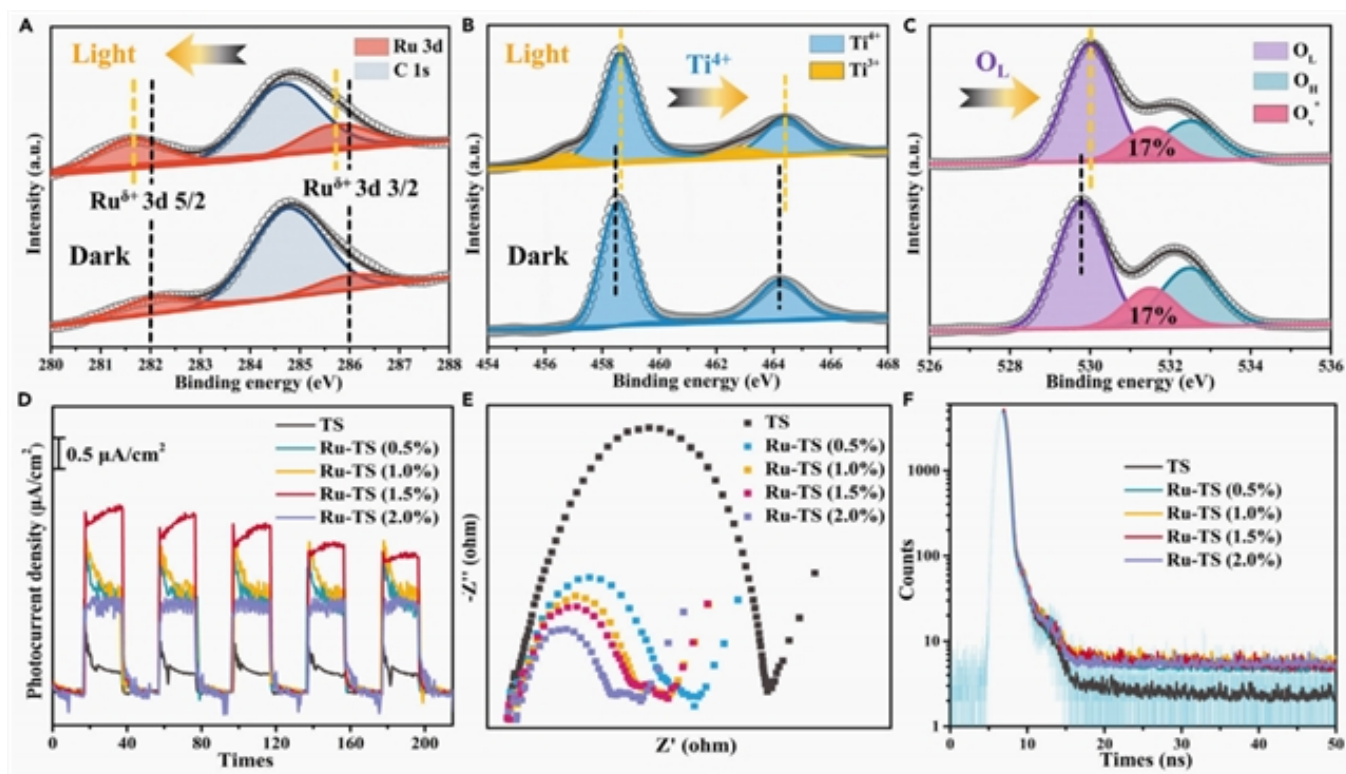


图4：Ru单原子修饰策略促进光生载流子分离的相关表征。

接下来，利用原位XPS能谱和光电化学测试，对催化剂样品的载流子分离效率和光生电荷转移路径进行了分析(图4)。原位光照XPS实验结果发现，光生电子倾向迁移至Ru位点，而光生空穴偏向集中于Ti-O区域(图4A-C)，电荷分离效率得以提升。Ru单原子修饰的多级孔道可以缩短电荷向反应物分子扩散的距离，从而抑制光生载流子复合。光电流、电化学阻抗以及时间分辨荧光衰减光谱进一步证实了Ru-TS样品较高的电荷分离效率、较低的载流子复合程度以及较长的光生载流子寿命(图4D-F)。催化剂优秀的电荷分离效率和合适的光生载流子转移路径是实现高效DRM反应的重要原因。

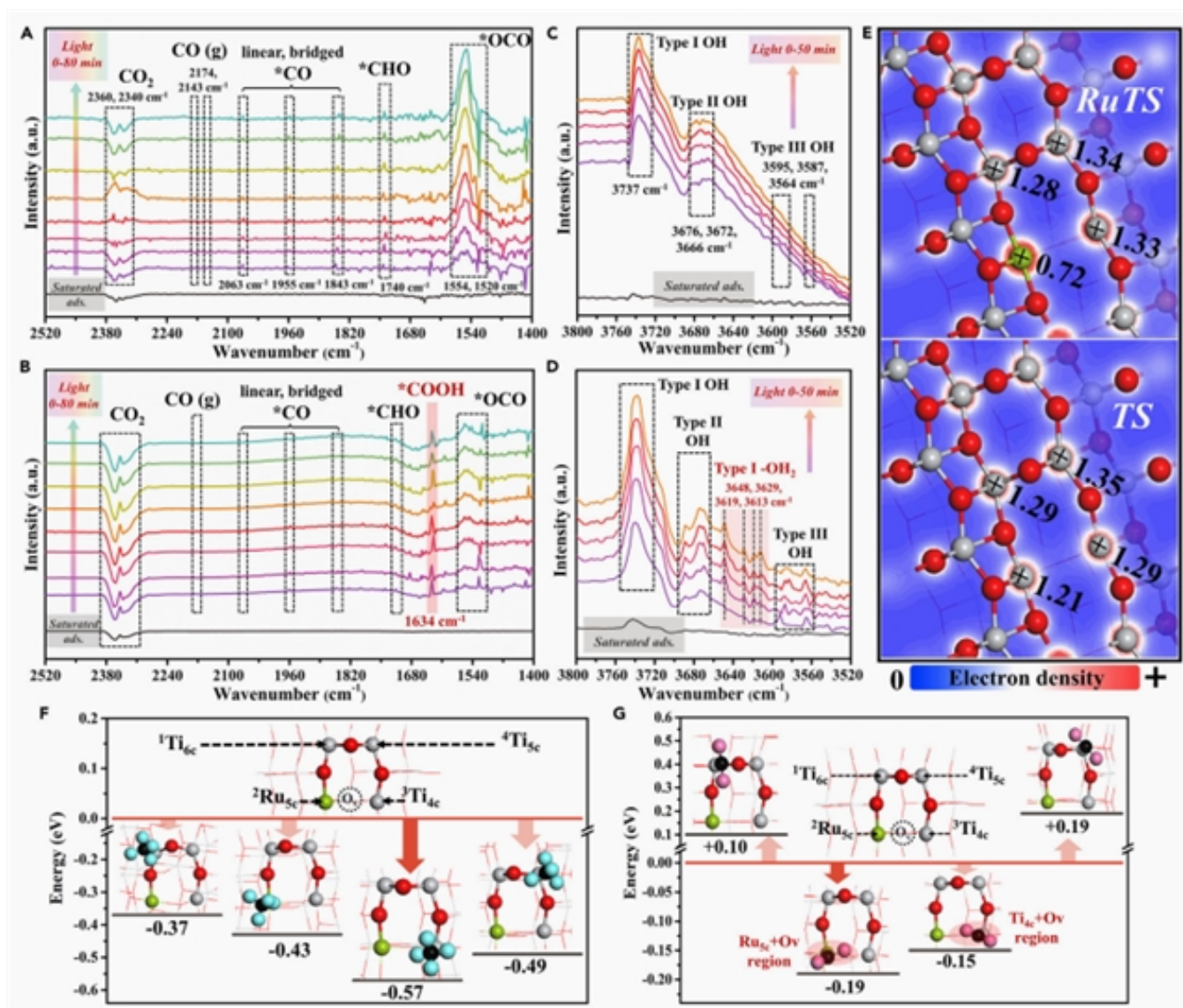


图5：催化剂结构单元对DRM反应中间体的影响探究。

本研究利用原位红外实验对不同样品的关键反应中间体进行监测，为理论计算提供依据(图5)。Ru-TS样品表面监测到的Type-III OH物质是后续发生DRM路径的关键中间体，而TS表面额外监测到的\*COOH和Type-I OH<sub>2</sub>中间体引发了副反应，导致偏低的H<sub>2</sub>/CO比例(图5A-D)。电子密度场和密立根电荷分析表明，Ru单原子修饰有利于Ti<sub>4c</sub>位点酸度的提升和Ru<sub>5c</sub>位点电子局域能力的增强，分别有利于CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的有效吸附与活化(图5E-G)。原位红外实验和相关计算结果证明，Ru<sub>5c</sub>-Ov-Ti<sub>4c</sub>结构单元是调控DRM反应路径和产物比例的关键。

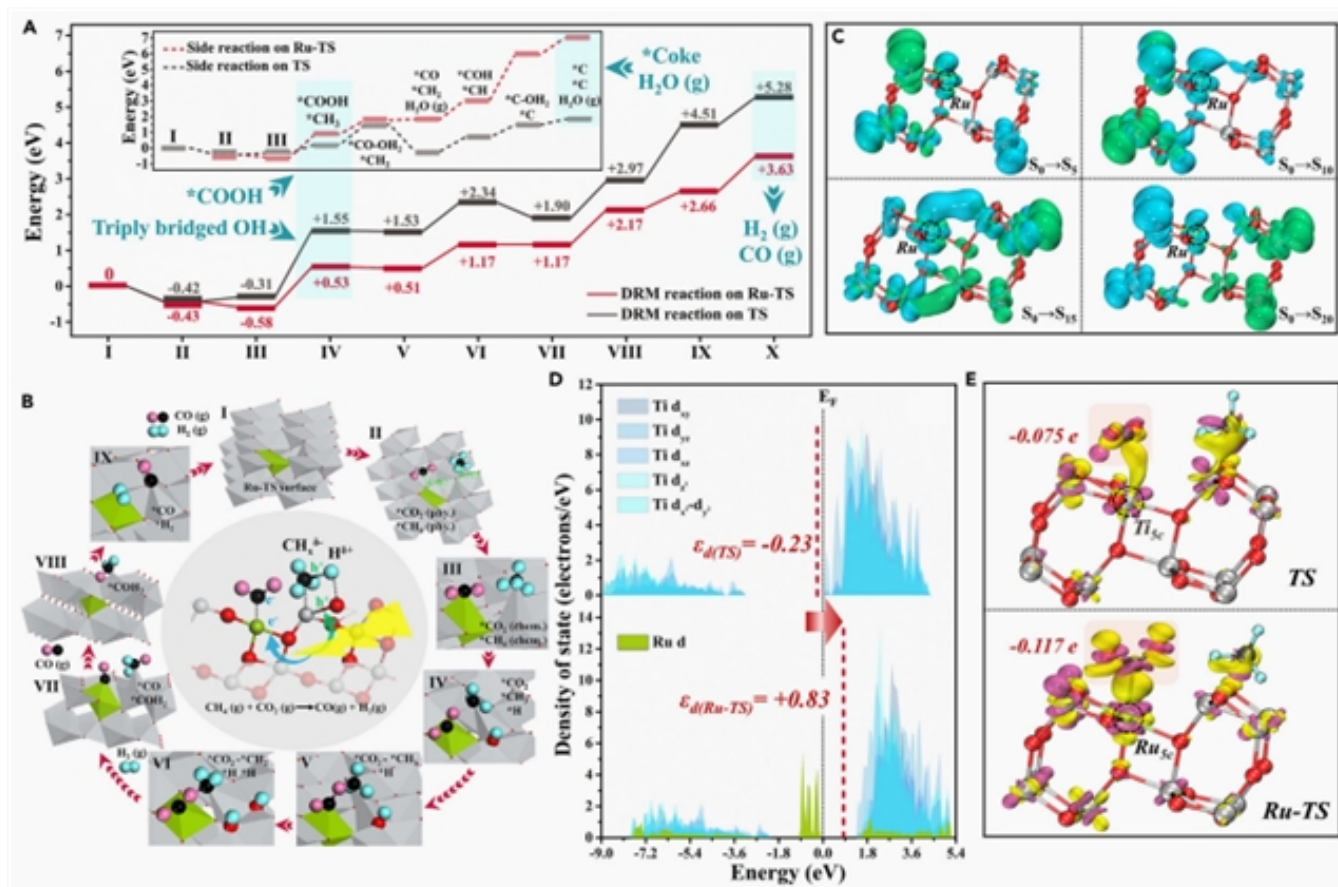


图6：DFT理论计算。

结合上述结果，本研究对DRM和其副反应路径进行了DFT计算。CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>分子在Ru<sub>5c</sub>-Ov-Ti<sub>4c</sub>结构单元发生活化后，反应决速步形成的Type-III OH中间体吸附于Ru-TS表面，促进CH<sub>x</sub>与CO<sub>2</sub>的有效耦合和连续转化，有助于提升反应稳定性；而TS表面形成的<sup>\*</sup>COOH中间体经过加氢反应，产生了副产物水和积碳，主产物H<sub>2</sub>/CO比例偏低，催化剂发生失活(图6A-B)。d带中心和激发态计算进一步表明，Ru<sub>5c</sub>-Ov-Ti<sub>4c</sub>中的Ru单原子诱导局部电荷分布，并作为光生电子的定域中心，促进CO<sub>2</sub>分子的吸附与活化；氧空位(Ov)为反应物分子转化和中间体形成提供空间；酸度提升的Ti<sub>4c</sub>位点与光生空穴协同作用，有效拉伸甲烷C-H键(图6C-E)。

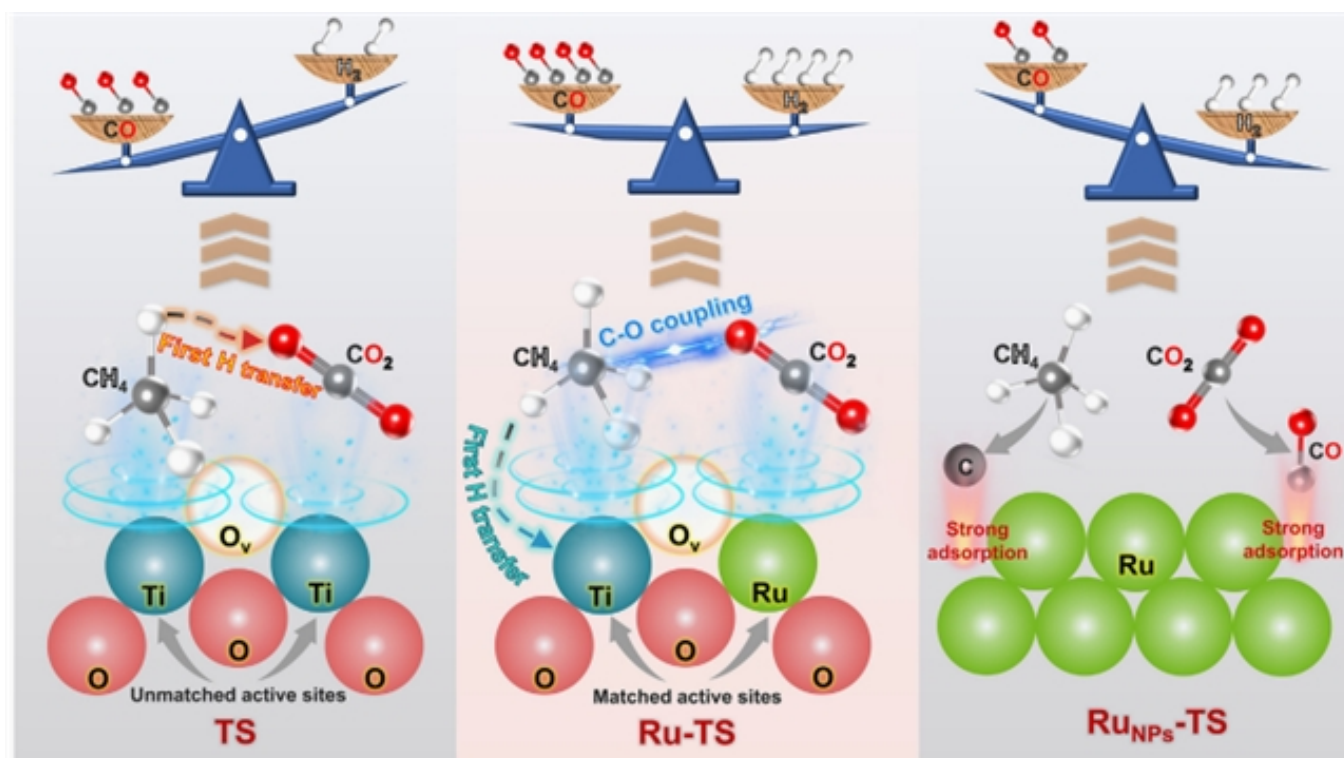


图7：反应机理图。

图7对Ru-TS系列催化剂的DRM反应机理进行了总结。Ru-TS样品中，Ru单原子通过诱导局部电荷转移，为CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>分子提供了匹配的Ru5c和Ti4c双活性位点，促进反应分子的吸附；Ru-Ov-Ti微观结构对光生电荷的有效分离和定域能力进一步增强了CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>的有效活化；CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>活性位点的相近距离确保了有效的C-O偶联并避免了副反应发生。对比之下，未经修饰的TS样品由于决速步中H转移引发的副反应，导致了偏低的H<sub>2</sub>/CO比和积碳。Ru纳米颗粒由于对反应物分子和中间体过强的吸附能力，导致不匹配的反应物活化速率和大量积碳生成。相反，Ru单原子修饰的TS由于合适的吸附能力和独特的结构单元，显示了更优的DRM反应路径和更强的抗积碳能力。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2023.06.021>

作者：张金龙等 来源：《化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发