

## 极端外电场诱导甲烷对称性破缺促进重整反应活化

王锐<sup>1,2</sup>, 周玉婷<sup>1</sup>, 王瑜婷<sup>1</sup>, 尹童<sup>1</sup>, 张家敏<sup>1</sup>, 周焮<sup>1</sup>, 谌雪乐<sup>1</sup>, 杨志毫<sup>3</sup>, 税奇军<sup>3</sup>, 魏世勇<sup>2</sup>, 向文军<sup>1,4</sup>  
(<sup>1</sup> 四川文理学院化学化工学院乡村低成本环境治理技术四川省高校重点实验室, 四川 达州 635000; <sup>2</sup> 湖北民族大学化学与环境工程学院, 湖北 恩施 445000; <sup>3</sup> 四川文理学院智能制造学院, 四川 达州 635000; <sup>4</sup> 四川轻化工大学绿色催化四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000)

**摘要:** 甲烷 ( $\text{CH}_4$ ) 重整反应制备合成气是天然气转化与高值化利用的基础反应,  $\text{CH}_4$  分子的高对称性是其难以被活化而降低了其转化效率的关键问题。本研究首先通过密度泛函理论模拟研究  $\text{CH}_4$  及其重整反应所涉及的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等小分子在外电场作用下的电荷布居、电子局域性与偶极矩变化, 在此基础上构建甲烷干重整 (DRM) 和甲烷湿重整反应 (SRM) 体系并研究外电场作用下 DRM 和 SRM 体系的相互作用能、底物分子的电荷及其空间构型。研究显示, 极端外电场的存在可促使  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  等非极性分子的电子再分布, 电子密度沿电场反方向增大而发生偏聚导致  $\text{CH}_4$  分子对称性降低, 并且产生诱导偶极矩而被极化; 当外电场强度达到  $1\text{V}/\text{\AA}$  时,  $\text{CH}_4$  的电场诱导偶极矩为  $0.71\text{D}$ , 平行于外电场方向的  $\text{CO}_2$  分子两端 O 原子的 Hirshfeld 电荷变化量  $\Delta e$  为  $0.17$ , 垂直于外电场方向的线性  $\text{CO}_2$  分子发生形态弯曲变化。极性  $\text{H}_2\text{O}$  分子在  $1\text{V}/\text{\AA}$  外电场作用下产生的扭矩可导致  $\text{H}_2\text{O}$  分子旋转而定向分布。 $0.1\text{V}/\text{\AA}$  外电场作用即可对 SRM 体系的相互作用能产生明显的增强作用, 并且外电场对 SRM 体系中  $\text{H}_2\text{O}$  的调控作用受  $\text{H}_2\text{O}$  分子偶极矩以及邻近  $\text{CH}_4$  分子的相互作用共同影响; 在  $1\text{V}/\text{\AA}$  外电场作用下, DRM 和 SRM 体系的相互作用能分别增加  $2.43$  和  $3.72$  倍而有助于甲烷重整反应的活化。

**关键词:** 密度泛函理论模拟; 外电场; 对称性; 甲烷重整反应; 活化

**中图分类号:** TQ 019; TQ 511

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0438-1157 (XXXX) XX-0001-11

收稿日期: 2025-12-23 修回日期: 2026-03-04

通信作者: 王锐(1992—), 男, 博士, 特聘教授, wangrui@sasu.edu.cn; 向文军(1975—)男, 硕士, 教授, 471236838@qq.com

第一作者: 王锐(1992—), 男, 博士, 特聘教授, wangrui@sasu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(22408245, 12304276); 四川文理学院高层次人才科研启动项目(2022GCC07Z); 乡村低成本环境治理技术四川省高校重点实验室开放基金(XCH2024ZB-04); 绿色催化四川省高校重点实验室开放基金(LZJ2203)

引用本文: 王锐, 周玉婷, 王瑜婷, 尹童, 张家敏, 周焮, 谌雪乐, 杨志毫, 税奇军, 魏世勇, 向文军. 极端外电场诱导甲烷对称性破缺促进重整反应活化[J]. 化工学报, DOI: 10.11949/0438-1157.20251447

**Citation:** WANG Rui, ZHOU Yuting, WANG Yuting, YIN Tong, ZHANG Jiamin, ZHOU Xin, SHEN Xuele, YANG Zhihao, SHUI Qijun, WEI Shiyong, XIANG Wenjun. Extreme external electric field induces symmetry breaking of methane and activates its reforming reactions[J]. CIESC Journal, DOI: 10.11949/0438-1157.20251447

## Extreme external electric field induces symmetry breaking of methane and activates its reforming reactions

WANG Rui<sup>1,2</sup>, ZHOU Yuting<sup>1</sup>, WANG Yuting<sup>1</sup>, YIN Tong<sup>1</sup>, ZHANG Jiamin<sup>1</sup>, ZHOU Xin<sup>1</sup>, SHEN Xuele<sup>1</sup>,  
YANG Zhihao<sup>3</sup>, SHUI Qijun<sup>3</sup>, WEI Shiyong<sup>2</sup>, XIANG Wenjun<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Low-cost Rural Environmental Treatment Technology at Sichuan Institute of Arts and Science, Dazhou 635000, Sichuan, China; <sup>2</sup> School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei Minzu University, Enshi 445000, Hubei, China; <sup>3</sup> School of Intelligent Manufacturing, Sichuan Institute of Arts and Science, Dazhou 635000, Sichuan, China; <sup>4</sup> Key Laboratory of Green Chemistry of Sichuan Institutes of Higher Education, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, Sichuan, China)

**Abstract:** Methane (CH<sub>4</sub>) reforming to syngas lays fundamental for transformation and utilization of natural gas, where CH<sub>4</sub> with high symmetry is hardly to activate, becoming a most challenge. In this work, the charge distribution, location of electron and dipole moment of CH<sub>4</sub> as well as CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O involved in CH<sub>4</sub> reforming reactions were firstly investigated under an influence of external electric field (*E*). Furthermore, the interaction energy, charge and steric configuration of reactants in CH<sub>4</sub> dry reforming (DRM) and CH<sub>4</sub> stream reforming (SRM) systems were analyzed based on the analysis of single molecule of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. It was found that the strong external electric field could regulate the distribution of electron in molecules, especially for the nonpolar CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, enhancing the electron density along with the electric field direct, weakening the symmetry of CH<sub>4</sub> and polarizing it through causing an induced dipole moment. When the intensity of external electric field was 1 V/Å, the induced dipole moment of CH<sub>4</sub> was 0.71D, and Hirshfeld charge amount transferring from O<sub>1</sub> to O<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> was up to 0.17 when CO<sub>2</sub> was parallel to *E* while deformation for the vertical CO<sub>2</sub>. Different with nonpolar CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, the orientation of H<sub>2</sub>O would be forced in line with the direct of *E* driven by a torque due to dipole moment of H<sub>2</sub>O in an external electric field of 1 V/Å. In SRM system, interaction energy of reactants could be effectively enhanced even at 0.1 V/Å. And the regulation for H<sub>2</sub>O by *E* was co-affected by dipole moment of H<sub>2</sub>O itself and adjacent CH<sub>4</sub> molecule. At 1 V/Å, the interaction energy of reactants in DRM and SRM systems were improved by 2.57 folds and 4.07 folds, respectively, then being beneficial for activating the CH<sub>4</sub> reforming reaction.

**Keywords:** DFT simulation; external electric field; symmetry; methane reforming reaction; activation

### 引 言

甲烷(CH<sub>4</sub>)是天然气的主要成分,以CH<sub>4</sub>为原料利用CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O为氧化剂的甲烷重整反应制备合成气是天然气转化与高值化利用的基础反应。传统的天然气转化技术主要包括高温裂热解和催化。尽管高温裂解技术可直接转化天然气为不饱和烯烃,但高温裂解技术需要高温(不低于800 K)实现<sup>[1]</sup>,高能耗的投入不仅直接增大了天然气转化的成本,而且间接导致高温裂解天然气存在远小于100%的极限理论转化率(基于能量核算)。催化技术可在相对较低温度下实现天然气的转化,降低了天然气转化的能耗从而提高了理论极限转化率,但是传统的铁/镍或贵金属等催化剂存在难以克服的催化剂中毒和高温积碳现象。

近年来,研究者发现光和电同样可触发甲烷在相对低温下实现催化转化<sup>[1-3]</sup>。相比于电催化,光催化甲烷转化不存在溶解度低的问题而有利于提高天然气的转化效率。然而,光催化甲烷转化面临着一个根本性的难题——高对称性的非极性分子导致CH<sub>4</sub>难以被活化而降低了其转化效率<sup>[1-2]</sup>。为此,已有的研究致力于CH<sub>4</sub>的活化及其参与的转化反应<sup>[2,4-7]</sup>。Li等研究显示,[Al<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>+</sup>团簇中特殊Lewis酸-碱位点对(Al<sup>δ+</sup>-O<sup>δ-</sup>)能够与CH<sub>4</sub>形成双配位结构稳定中间产物促进高度对称的非极性CH<sub>4</sub>结构发生C-H键极化而实现甲烷C-H键活化与断裂<sup>[8]</sup>。可见,调控CH<sub>4</sub>的分子结构而降低其对称性是实现甲烷分子C-H键的活化而发生催化转化反应的关键。

尽管CH<sub>4</sub>分子中的C-H键是极性键,但是高对

称性的 $\text{CH}_4$ 分子中C-H键偶极矩 $\mu_b$ 矢量和(分子偶极矩 $\mu_M$ )为0,导致 $\text{CH}_4$ 表现出非极性。 $\text{CH}_4$ 分子偶极矩 $\mu_M$ 依赖于化学键偶极矩 $\mu_b$ , $\mu_b$ 则是成键原子电荷与电荷中心空间距离的函数( $\mu_b=q \cdot d$ )。因此, $\text{CH}_4$ 的稳定性依赖于成键原子的电荷布居。Chen等通过理论计算发现,截面呈环形结构碳纳米管(CNT)和氮化硼纳米管(BN-NT)在静态无外电场下的最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)的电荷均匀分布;当对上述材料施以 $0.30 \text{ V/\AA}$ 或 $0.15 \text{ V/\AA}$ 的外电场后,CNT和BN-NT材料的前线轨道均呈现出电场依赖的空间电荷分布<sup>[9]</sup>。双层氮化硼半导体材料的导带( $V_c$ )和带隙( $E_g$ )随着所施加电场强度( $E$ )的增大而近似线性降低<sup>[10]</sup>,而石墨烯的反转对称性则在强电场下存在 $E_g$ 随着电场强度的增大而增大的现象<sup>[11]</sup>。我们前期研究显示,氧化铁的电荷、态密度以及电子离域性等电子结构受外电场调制<sup>[12]</sup>。此外,电场的存在还可以改变材料中电子的自旋电流和电子的波动速度等动力学性质<sup>[13-14]</sup>。在外电场的影响下,镁原子改性的石墨炔对非极性氢气分子的吸附能与吸附量均出现明显的增强<sup>[15]</sup>。可见,外电场的存在可以显著影响化学键的电子结构,受外电场调控后的电荷将偏聚在局部原子而造成化学键的偶极矩变化以及体系中电荷的空间差异性,进而破坏原本体系的分子极性、对称性和稳定性而实现活化的作用。最近,Shi等研究发现,油-水界面处的本征电场强度可达 $40\text{--}90 \text{ MV/cm}$ (即 $0.4\text{--}0.9 \text{ V/\AA}$ )<sup>[16]</sup>;Litman研究发现外电场的存在能够调制水分子的取向并强化氢键网络而促进 $\text{H}_2\text{O}$ 的裂解<sup>[17]</sup>,微液滴/气泡界面处的极端强外电场( $10^9 \text{ V/m}$ 数量级,即 $0.1\text{--}1 \text{ V/\AA}$ )可有效驱动小分子发生质子

转移、C-H键断裂或活化底物分子实现电子转移<sup>[18-20]</sup>。上述研究表明,外电场可能是一种普适性的电子调控技术,但尚未被充分研究。

鉴于此,本研究首先通过密度泛函理论模拟研究 $\text{CH}_4$ 及其重整反应所涉及的小分子在极端外电场( $10^{-5}\text{--}1 \text{ V/\AA}$ )作用下的电荷布居与偶极矩变化。在此基础上,构建甲烷干重整(DRM)和甲烷湿重整反应(SRM)体系,研究外电场作用下DRM和SRM体系的相互作用能、底物分子的电荷及其空间构型,分析外电场作用对 $\text{CH}_4$ 重整反应的活化作用。研究发现极端强外电场可有效诱导产生分子偶极矩而破坏 $\text{CH}_4$ 分子的对称性导致其稳定性降低并活化 $\text{CH}_4$ 重整反应,为天然气转化以及化学反应中的电子调控提出了新的普适策略。

## 1 实验材料和方法

为研究外电场对 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 等小分子的电子结构的影响,首先构建如图1所示的 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 分子模型,采用P1对称性, $a=b=c=10 \text{ \AA}$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。利用Materials Studio 2017软件中的CASTEP模块对 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 分子模型在 $z$ 轴施加强度依次为 $10^{-5}\text{--}1 \text{ V/\AA}$ 的外电场条件下进行结构优化,计算并分析相应模型的电荷、偶极矩 $\mu$ 、空间构型,以及电子密度与电子局域函数(ELF)。上述模拟过程中的主要参数如下:结构优化算法为线性搜索下的BFGS,采用GGA-PBE函数计算,赝势为Ultrasoft,平面波基组截断能为 $340.0 \text{ eV}$ ,收敛条件为能量 $10^{-5} \text{ eV/atom}$ 、最大作用力 $0.03 \text{ eV/\AA}$ 、最大压力 $0.05 \text{ GPa}$ 、最大位移 $0.001 \text{ \AA}$ ,开启Self-consistent方法应用偶极修正。

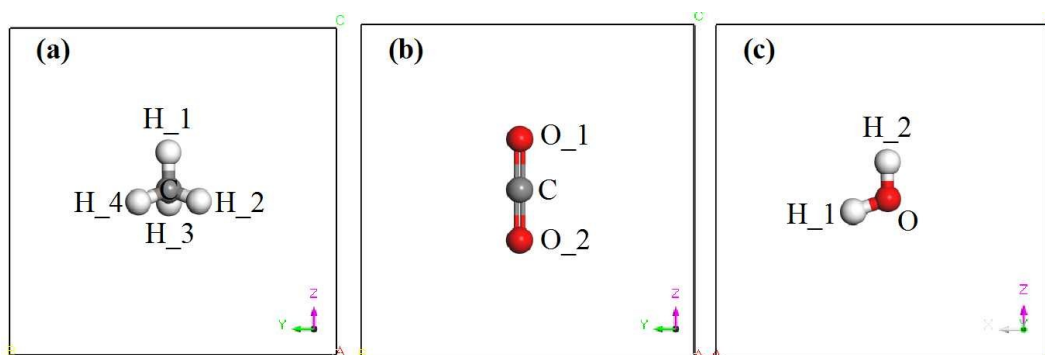


图1  $\text{CH}_4$ (a)、 $\text{CO}_2$ (b)和 $\text{H}_2\text{O}$ (c)分子模型

Fig. 1 Molecular models of  $\text{CH}_4$  (a),  $\text{CO}_2$  (b) and  $\text{H}_2\text{O}$  (c)

为进一步研究外电场对化学反应的影响,以 $\text{CH}_4$ 分别与 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 的重整反应为例,构造了图2所示的甲烷干重整(DRM,  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ )和甲烷湿重整(SRM,  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ )<sup>[6]</sup>反应模型(模型尺寸参与与图1一致),并沿 $z$ 轴在外电场强度依次为 $10^{-5} \sim 1 \text{ V/\AA}$ 下进行结构优化以及电荷与电子密度的计算,以及偶极矩 $\mu$ 和空间构型分析;基

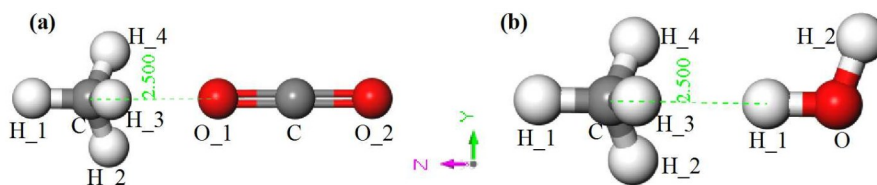


图2 甲烷干重整(DRM, a)与甲烷湿重整(SRM, b)反应体系模型

Fig. 2 Reaction systems for the dry reforming of methane (DRM, a) and methane steam reforming (SRM, b)

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 外电场对单分子的影响

为研究外电场对 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 电子结构的影响,首先基于电子密度分析了不同小分子中各原子在不同外电场强度下的Hirshfeld电荷与Mulliken键级,相应原子的Hirshfeld电荷列于表1。表1显示,分子偶极矩( $\mu_m$ )为0的非极性 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 分子的中心C原子在 $10^{-5} \sim 1 \text{ V/\AA}$ 的外电场中均具有相同的Hirshfeld电荷,而极性 $\text{H}_2\text{O}$ 分子( $\mu_m \neq 0$ )的中心O原子在外电场强度增大至 $1 \text{ V/\AA}$ 时的Hirshfeld电荷降低至 $-0.33$ 。 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 的C-H、C=O和O-H化学键的偶极矩( $\mu_b = q \cdot d$ )不为0,在外电场作用下,上述分子中各原子的Hirshfeld电荷存在明显的沿电场反方向变化。以平行于电场取向的 $\text{CO}_2$ 分子为例,当外电场强度增大至 $1 \text{ V/\AA}$ 时, $\text{O}_1$ 和 $\text{O}_2$ 的Hirshfeld电荷变化量( $\Delta e$ )分别为0.09和 $-0.08$ 。这表明,强外电场的存在可促使小分子中电子再分布,且电子密度沿电场反方向增大而发生偏聚,导致 $\mu_m = 0$ 的 $\text{CO}_2$ 等非极性小分子的分子偶极矩变化而增大了 $\text{CO}_2$ 等非极性小分子的反应性。相比于 $\text{CO}_2$ 分子,尽管 $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 分子在外电场中存在类似的现象,但是由于 $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 中的H原子自身处于匮乏电子状态, $1 \text{ V/\AA}$ 的外电场对 $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 中H电荷的影响相对较小。Hirshfeld电荷作为电子密度的标量,对 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 三种小分子体系中的平行于电场方向非中心原子(分别为 $\text{H}_1$ 、 $\text{O}_1$ 和 $\text{H}_1$ )电子密度作线性归一化,三种小分子体系中平行于电

于体系的能量计算DRM和SRM体系中的相互作用能( $E_{\text{energy}} = E_{\text{CH}_4} + E_{\text{CO}_2} - E_{\text{CH}_4\text{-CO}_2}$ 和 $E_{\text{energy}} = E_{\text{CH}_4} + E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}}$ ),通过不同外电场强度梯度下的相互作用变化分析外电场对DRM和SRM的影响特征。相应的算法与图1所示的单分子体系算法保持一致,未采用基组重叠误差(BSSE)矫正而可能存在不可避免的绝对值偏差。

场方向非中心原子的Hirshfeld电荷在 $1 \text{ V/\AA}$ 外电场作用下的电荷变化量与响应原子的电子密度呈现出正相关的特征(Person相关系数为0.95648)。此外,通过Mulliken键级分析了外电场对 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 三种小分子化学键强度的影响。结果显示, $\text{CH}_4$ 分子中4个C-H键级均为0.77, $\text{H}_2\text{O}$ 分子的H-O键级均为0.51,且不受外电场强度的影响;但是 $\text{CO}_2$ 分子中的C=O键级则依赖于外电场强度。当外电场强度达到 $0.1 \text{ V/\AA}$ 时, $\text{O}_2=\text{C}$ 键级由1.16降低至1.15,进一步增大外电场强度为 $1 \text{ V/\AA}$ 将导致 $\text{O}_2=\text{C}$ 键级降低至1.11,且 $\text{O}_1=\text{C}$ 增大至1.20。这表明 $\text{CO}_2$ 分子在平行于外电场方向下的氧原子电荷转移将反向改变以C原子为中心的不同C=O键的强度。

图3可视化显示了 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 分子在外电场作用下的电子离域性。 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 分子局域函数均存在多中心,且相应的电子局域函数数值小,这是 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 分子共价键的特征<sup>[21]</sup>。 $\text{CH}_4$ 分子显示出高度对称的特征, $\text{CO}_2$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 分子中存在含孤对电子的O原子而在图3中O原子边缘显示出强局域性的红色区域。对 $\text{CH}_4$ 施加强度为 $1 \text{ V/\AA}$ 的外电场后,尽管 $\text{CH}_4$ 分子中的电子局域性变化不明显,但是 $\text{CH}_4$ 分子中H原子的局域函数等值面发生明显逆电场方向移动,直观显示了外电场作用下的 $\text{CH}_4$ 电子结构对称性被破坏而有利于降低 $\text{CH}_4$ 分子稳定性。 $\text{CO}_2$ 分子中C=O键的红色强局域性特征具有截面空间对称性,对其施加 $1 \text{ V/\AA}$ 的强外电场后, $\text{CO}_2$ 分子中C=O键的对称局域性特征出现明显破坏(逆电场方向C=O键的ELF中红色区域消失,

表1 不同外电场强度下CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O分子中不同原子的Hirshfeld电荷

Table 1 Hirshfeld charge of atoms in CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O under different external electric field

分子	原子	外电场强度/(V/Å)						
		0	1×10 <sup>-5</sup>	1×10 <sup>-4</sup>	1×10 <sup>-3</sup>	1×10 <sup>-2</sup>	1×10 <sup>-1</sup>	1
CH <sub>4</sub>	C	-0.17	-0.17	-0.17	-0.17	-0.17	-0.17	-0.17
	H_1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.08
	H_2	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03
	H_3	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03
CO <sub>2</sub>	C	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
	O_1	-0.15	-0.15	-0.15	-0.15	-0.15	-0.14	-0.06
	O_2	-0.15	-0.15	-0.15	-0.15	-0.15	-0.16	-0.23
H <sub>2</sub> O	O	-0.29	-0.29	-0.29	-0.29	-0.29	-0.30	-0.33
	H_1	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15	0.15	0.16
	H_2	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.16

即局域性削弱)。这种电场依赖的化学键电子对称特征性被破坏将导致CO<sub>2</sub>分子中两端O原子的电荷发生差异性变化,这与表1中CO<sub>2</sub>分子中O原子在外电场作用下的Hirshfeld变化特征相符。与CO<sub>2</sub>类

似,对H<sub>2</sub>O分子施加1 V/Å的强外电场后,H<sub>2</sub>O分子中O原子的ELF出现明显的电场方向依赖的空间对称性破坏现象(图3中H<sub>2</sub>O分子的O原子ELF黄绿色沿电场方向差异性增强与削弱)。这表明外电场的作用可导致电子离域性强的O原子中的电子发生电场依赖的偏聚,但对H<sub>2</sub>O分子中各原子的电荷量影响较小。

CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>均为非极性分子,相应的 $\mu_M=0$ ,外电场的存在对CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>分子不产生净扭矩,因此CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>分子在外电场作用下保持恒定的空间取向。然而,CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>等非极性分子在外电场作用下,CH<sub>4</sub>分子中的H\_1的正电荷量增大,而H\_2、H\_3和H\_4的正电荷量相同且降低,这将导致原本 $\mu_M=0$ 的CH<sub>4</sub>分子产生不为0的诱导偶极矩 $\mu_M'$ ,且 $\mu_M'=0.71D$ ( $E$ 为1 V/Å时)(图4a)。诱导偶极矩 $\mu_M'$ 的产生将降低CH<sub>4</sub>分子的对称性而降低其稳定性,有利于CH<sub>4</sub>分子中电子偏聚降低化学反应活化能。类似地,非极性分子CO<sub>2</sub>分子在1 V/Å的外电场作用下产生的诱导偶极矩 $\mu_M'=0.11D$ (图4b)。此外,非极性分子CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>在外电场中产生的诱导偶极矩 $\mu_M'$ 的方向与外电场方向平行,这与Litman等的研究结果相符<sup>[17]</sup>。

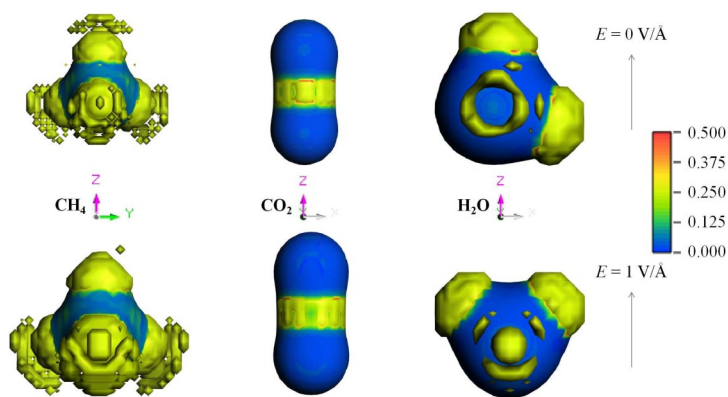


图3 外电场作用下,CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O分子的电子局域函数可视化图(等值面取值0.25)

Fig. 3 Visualization diagram of electronic local function for CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O under the external electric field (isosurface of 0.25)

鉴于非极性的CO<sub>2</sub>分子具有取向分布特点,以两种极端取向为边界条件进一步研究了垂直于电场方向CO<sub>2</sub>的电子结构变化。如图5所示,当CO<sub>2</sub>分子垂直于外电场时,在无外电场影响下的CO<sub>2</sub>分子呈线性分子特征,分子偶极矩为零;当施加强度为1 V/Å的外电场时,尽管CO<sub>2</sub>分子中以C为对称中心的两个O原子的电荷和C=O键级并没有发生明显的变化,但C=O键键角在1 V/Å的外电场作用下发生弯曲而导致∠OCO由179.9°降低至176.5°。上述强度为1 V/Å外电场的作用导致垂向分布的CO<sub>2</sub>分子

空间对称性变化,进一步将导致CO<sub>2</sub>存在强度为0.009D的分子偶极矩,因此表现出极性分子的特征并将改变其参与的化学反应过程中的电子行为。

H<sub>2</sub>O为极性分子,图6a所示的H<sub>2</sub>O模型中H\_2-O平行于C轴,H\_1-O与C轴夹角为10.450°,H\_1-O与H\_2-O化学键偶极矩的矢量和(H<sub>2</sub>O分子的偶极矩 $\mu_M$ )将与C轴之间存在52.248°的夹角 $\theta$ 。存在平行C轴外电场时,H<sub>2</sub>O分子的 $\mu_M$ 将产生 $\tau = p \cdot E \cdot \sin\theta$ 的扭矩而导致H<sub>2</sub>O分子发生旋转;当电场强度 $E=1$  V/Å时,电场对H<sub>2</sub>O分子产生的扭矩 $\tau$ 导致H<sub>2</sub>O分子

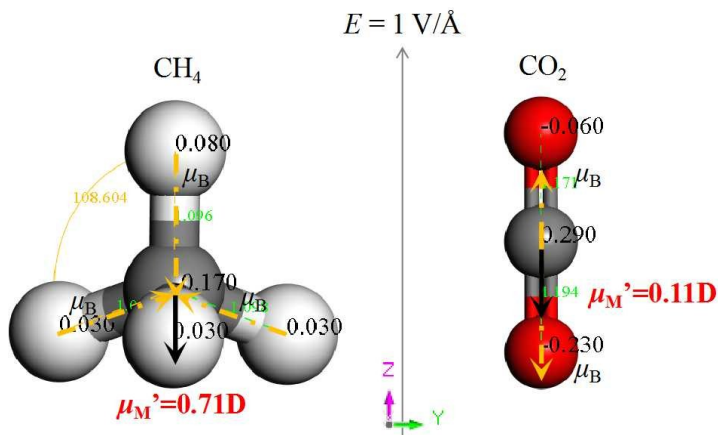


图4 外电场强度为1 V/Å时的CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>分子诱导偶极矩示意图

Fig. 4 Schematic diagram of induced dipole moment for CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> under an external electric field of 1 V/Å

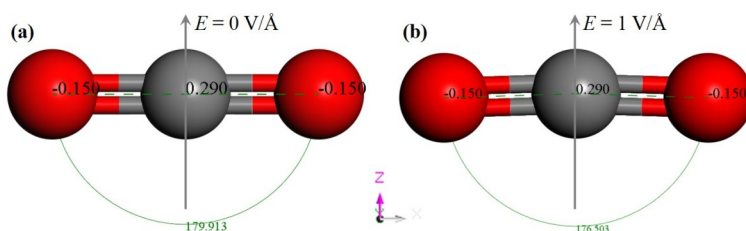


图5 垂直于外电场方向下的CO<sub>2</sub>在无外电场(a)和存在强度为1 V/Å外电场(b)条件下的分子特征

Fig. 5 Molecular characteristic of CO<sub>2</sub> under a vertical external electric field of 0 V/Å (a) and 1 V/Å (b)

发生旋转至 $\theta=0$ 的空间取向(如图6b所示),同时导致H<sub>2</sub>O分子中的两个H原子的正电荷量出现等同增

大伴随O原子负电荷增大的现象(表1)。

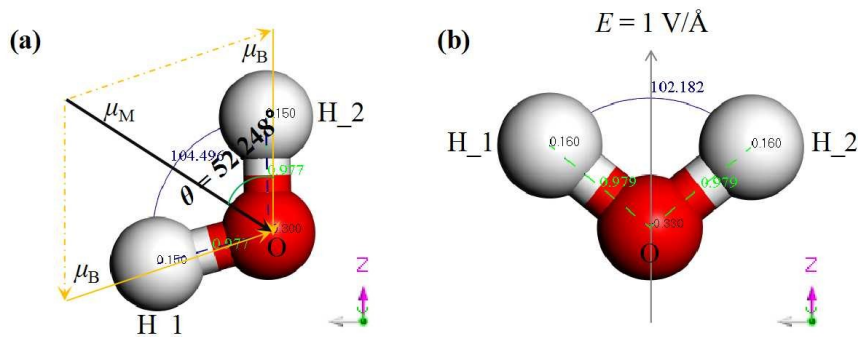


图6 无外电场的H<sub>2</sub>O分子空间取向与偶极矩示意图(a),存在电场强度为1 V/Å的H<sub>2</sub>O分子空间取向(b)

Fig. 6 Schematic diagram of spatial orientation and induced dipole moment for H<sub>2</sub>O under the external electric field of 0 V/Å (a) and 1 V/Å (b)

相比于CO<sub>2</sub>分子的平行与垂直取向的极端性, H<sub>2</sub>O分子的空间取向多样化,进一步研究了随机分布的稀薄H<sub>2</sub>O多分子体系在外电场影响下的分子行为。如图7所示的多分子系统中,在无外电场影响下,系统中H<sub>2</sub>O分子的空间取向没有显示出特殊的空间取向;当对多分子系统施加强度为1 V/Å的外电场后,系统中的H<sub>2</sub>O分子取向显示出明显的外电

场方向调制的H<sub>2</sub>O空间取向行为,所有的H<sub>2</sub>O分子中的O端均逆外电场方向分布且H端顺外电场方向分布。上述结果与Litman等的研究[17]相符。此外,因H<sub>2</sub>O分子之间的氢键作用而导致多分子系统中H<sub>2</sub>O并未完全展现出如图6(b)中的外电场调制的极端H<sub>2</sub>O单分子取向行为。

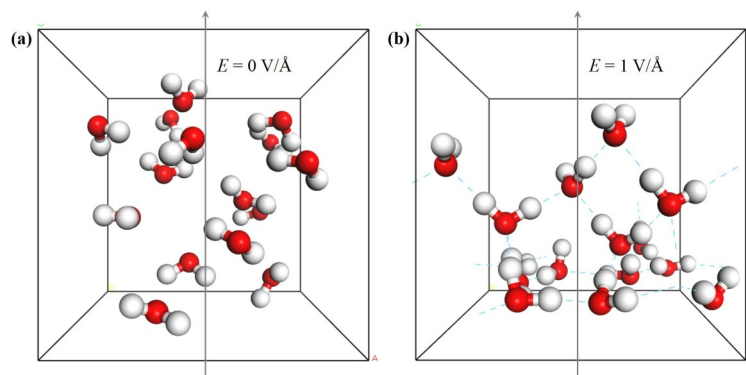


图7 多分子H<sub>2</sub>O系统在外电场(a)和强度为1 V/Å的外电场(b)影响下的取向分布行为(图中蓝色虚线表示氢键)

Fig. 7 Spatial orientation behavior of H<sub>2</sub>O in multi-molecules system under an influence of external electric field of 0 V/Å (a) and 1 V/Å (b) (the blue dotted line stands for hydrogen bond)

## 2.2 外电场对 DRM 和 SRM 体系的影响

CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O分子均为C、H和O元素的热力学稳定形态,C=O双键键能高<sup>[22]</sup>、CH<sub>4</sub>分子对称性高且C-H键能大而具有高稳定性的特点<sup>[23-24]</sup>, DRM和SRM均为热力学高温自发反应( $\Delta H > 0, \Delta G < 0$ ), 反应的发生需要高温触发<sup>[25]</sup>。DFT模拟结果显示, 无外电场作用时, DRM和SRM反应体系优化后的CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O的空间距离增大至3.647 Å和2.614 Å, 二者相互作用能分别为0.17 eV和0.22 eV。这表明无外部能量供应下的CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O分子之间仅存在分子间作用力, 反应底物难以被活化而不足以自发生成 DRM和SRM反应。

对图2所示的 DRM和SRM施加外电场后, CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O之间的相互强度依赖于外电场强度。图8为 DRM和SRM两种体系下CH<sub>4</sub>分别于CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O在不同外电场强度下的相互作用能。 DRM体系中, 当外电场强度不高于0.1 V/Å时, 外电场对CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>的相互作用能的影响较小; 当外电场强度达到1 V/Å时, CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>的相互作用强度显著增大, 二者的相互作用能增大2.43倍。 SRM体系中, 当外电场强度增大到0.1 V/Å时, 外电场的存在即可增强CH<sub>4</sub>与H<sub>2</sub>O之间的相互作用; 当外电场强度达到1 V/Å时, CH<sub>4</sub>与H<sub>2</sub>O的相互作用能增大至0.83 eV (增大了3.72倍)。可见, 极端强外电场的存在能够有效增强CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O之间的相互作用, 实验 DRM和SRM体系中底物分子的活化。相比于非极性组分参与的化学反应, 外电场对极性组分参与的反应体系的活化程度更大。

进一步, 分析了外电场作用下 DRM和SRM体系中各组分的 Hirshfeld 电荷分布。如表2所示, DRM体系中, 无外电场存在条件下, CH<sub>4</sub>与CO<sub>2</sub>之间

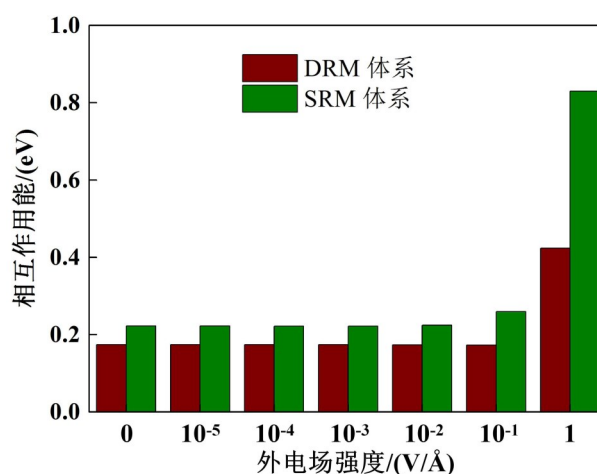


图8 不同强度的外电场作用下, 甲烷干重整(DRM)和甲烷湿重整(SRM)反应体系的相互作用能

Fig. 8 Interaction energy of reactants in DRM system and SRM system under different external electric field

的分子间相互作用导致CH<sub>4</sub>中H<sub>1</sub>的 Hirshfeld 正电荷量轻微降低, 伴随CO<sub>2</sub>中O<sub>1</sub>和O<sub>2</sub>的 Hirshfeld 负电荷量差异性降低的现象, 尤其是近CH<sub>4</sub>端的O<sub>1</sub>电荷量变化。在外电场强度低于0.1 V/Å时, DRM体系中CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>分子中个元素的 Hirshfeld 电荷量变化程度不依赖于外电场强度。当外电场强度增大至0.1 V/Å后, CH<sub>4</sub>分子中所有H原子的 Hirshfeld 电荷回复到未受干扰的状态, 而CO<sub>2</sub>分子近CH<sub>4</sub>端和远CH<sub>4</sub>端的O原子 Hirshfeld 电荷量差异进一步扩大。当外电场强度继续增大至1 V/Å时, CH<sub>4</sub>分子中C原子的 Hirshfeld 负电荷量微弱降低, H<sub>1</sub>原子的 Hirshfeld 正电荷量增大至0.08, 而近CO<sub>2</sub>端的三个H原子的 Hirshfeld 正电荷量均降低至0.02; 与CH<sub>4</sub>相比, CO<sub>2</sub>分子中C原子的电荷未出现变化, O<sub>1</sub>和O<sub>2</sub>的电荷差异继续增大。 DRM体系中各底物分子的

电荷在不同外电场作用下表现出与单分子体系中不同外电场影响下的电荷分布(表1)相似的特征,这表明外电场作用主导了自发条件下 $\text{CH}_4$ 与 $\text{CO}_2$ 之间的电子分布特征。因此,极端强外电场的存在能够调控DRM体系的反应。

图9为不同外电场作用下,当 $\text{CO}_2$ 分子平行于外电场方向时DRM体系中 $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ 的空间分布与 $\text{C}_{\text{CH}_4}$ - $\text{O}_1$ 距离。尽管 $\text{CH}_4$ 与 $\text{CO}_2$ 均为非极性分子,但是强电场作用下的 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 均存在分子偶极矩对称性破缺现象,导致 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 分子出现强诱导偶极矩(分别为0.71D和0.11D)而降低其稳定性。在DRM体系中,电子偏聚且稳定性降低的 $\text{CH}_4$ 与 $\text{CO}_2$ 相互作用能增大,导致 $\text{CH}_4$ 与 $\text{CO}_2$ 之间的空间距离缩短(图9), $\text{CH}_4$ 与 $\text{CO}_2$ 分子克服能垒相互靠近有助

表2 DRM体系中各组分在不同外电场下的Hirshfeld电荷  
Table 2 Hirshfeld charge of atoms in DRM system under different external electric field

分子	原子	外电场强度(V/Å)						
		0	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-1}$	1
$\text{CH}_4$	C	-0.17	-0.17	-0.17	-0.17	-0.17	-0.17	-0.16
	H_1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.08
$\text{CO}_2$	H_2	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02
	H_3	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02
	H_4	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02
	C	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
$\text{CO}_2$	O_1	-0.13	-0.13	-0.13	-0.13	-0.13	-0.13	-0.05
	O_2	-0.14	-0.14	-0.14	-0.14	-0.14	-0.15	-0.23

于DRM反应的发生。

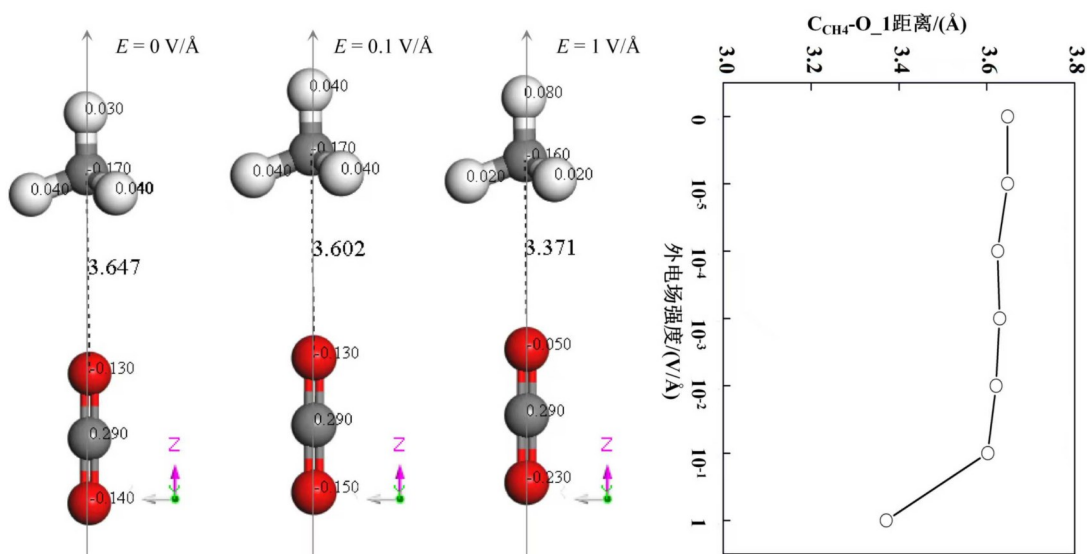


图9 不同外电场作用下, $\text{CO}_2$ 分子平行于外电场方向时DRM体系中 $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ 的空间分布与 $\text{C}_{\text{CH}_4}$ - $\text{O}_1$ 距离

Fig. 9 Spatial orientation of  $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$  and distance between C atom in  $\text{CH}_4$  and  $\text{O}_1$  atom in  $\text{CO}_2$  in DRM system under different external electric field when  $\text{CO}_2$  was parallel to the external electric field

鉴于外电场对 $\text{CO}_2$ 分子的影响依赖于 $\text{CO}_2$ 分子空间取向,进一步分析了 $\text{CO}_2$ 垂直于电场方向的DRM系统在外电场作用下的特征。如图10所示,当 $\text{CO}_2$ 分子垂直于外电场方向时,DRM体系同样受外电场的影响。当外电场强度逐渐增大至 $0.1 \text{ V/Å}$ 时,DRM体系中的 $\text{CH}_4$ 与 $\text{CO}_2$ 分子逐渐靠近,可见外电场的存在能够有效增强DRM体系中反应物之间的相互作用(相互作用能由 $0.17 \text{ eV}$ 增大至 $0.40 \text{ eV}$ );当外电场强度增大至 $1 \text{ V/Å}$ 时, $\text{CH}_4$ 与 $\text{CO}_2$ 分子间的距离大幅度降低,这与图9中平行与电场方向的 $\text{CO}_2$ 参与的DRM反应特征相似。此外,图10显示,当外电场仅为 $10^{-5} \text{ V/Å}$ 时,外电场的存在即可导

致DRM体系中 $\text{CO}_2$ 的 $\angle\text{OCO}$ 由 $179.9^\circ$ 降低至 $175.9^\circ$ ,而单分子 $\text{CO}_2$ 垂直于强度为 $10^{-5} \text{ V/Å}$ 的外电场下无明显的形变,这进一步表明外电场能够调控DRM体系中各反应物分子之间的相互作用,而非仅仅通过影响单分子行为而作用于DRM反应体系。

表3为SRM体系中各组分在不同外电场强度作用下的Hirshfeld电荷分布。与DRM体系相比,SRM体系中的 $\text{CH}_4$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 作用后, $\text{CH}_4$ 分子中C原子的负电荷量降低,而H原子的正电荷量增大(与 $\text{H}_2\text{O}$ 靠近的H原子除外),且表现出与外电场强度无关的特征(外电场强度低于 $0.1 \text{ V/Å}$ 时)。当外电场强度继续增大至 $1 \text{ V/Å}$ 时, $\text{CH}_4$ 分子底端3和H原子的正电

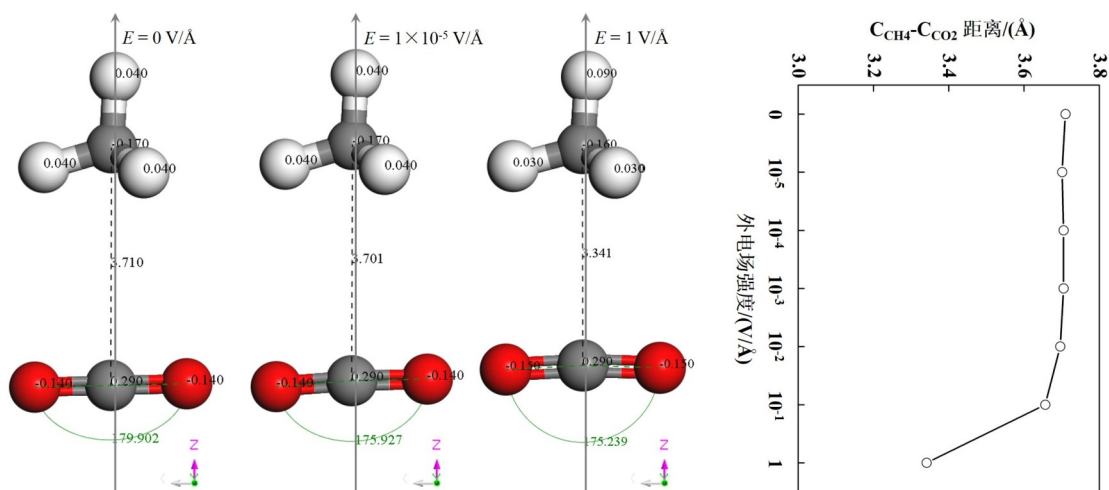


图 10 不同外电场作用下,CO<sub>2</sub>分子垂直于外电场方向时DRM体系中CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>的空间分布与C<sub>CH4</sub>-O<sub>1</sub>距离

Fig. 10 Spatial orientation of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> and distance between C atom in CH<sub>4</sub> and O<sub>1</sub> atom in CO<sub>2</sub> in DRM system under different external electric field when CO<sub>2</sub> was vertical to the external electric field

荷量依次降低,而H<sub>1</sub>正电荷量增大至0.10。相比于H<sub>2</sub>O单分子,SRM体系中的H<sub>2</sub>O在强度为0.1 V/Å的外电场作用下即可发生旋转(图11);当外电场强度增大至1 V/Å后,SRM体系中的H<sub>2</sub>O分子因扭矩而产生的旋转无法导致H<sub>2</sub>O分子沿电场方向严格取向,H<sub>2</sub>O分子偶极矩与外电场方向存在 $\theta$ 为2.89°的夹角,且H<sub>2</sub>O分子的夹角 $\angle$ HOH进一步降低至100.22°(图11)。外电场作用下,SRM体系中H<sub>2</sub>O与单分子体系中H<sub>2</sub>O分子的取向行为与 $\angle$ HOH夹角均存在明显的差异性,这表明在外电场作用对极性分子的调控作用同时受到极性分子自身在电场中的

扭矩以及临近分子的相互作用共同影响。此外,随着外电场增强,SRM体系中的反应物分子CH<sub>4</sub>与H<sub>2</sub>O的空间距离缩短,这与DRM体系中的现象相同,表明外电场的作用同样能够增强SRM体系中反应底物的相互作用能而实现对甲烷重整反应的活化。受H<sub>2</sub>O与外电场作用的共同影响,SRM体系中CH<sub>4</sub>分子伴随取向变化;在1 V/Å的外电场作用下,CH<sub>4</sub>分子中H<sub>1</sub>-C键与电场方向的夹角为6.85°。

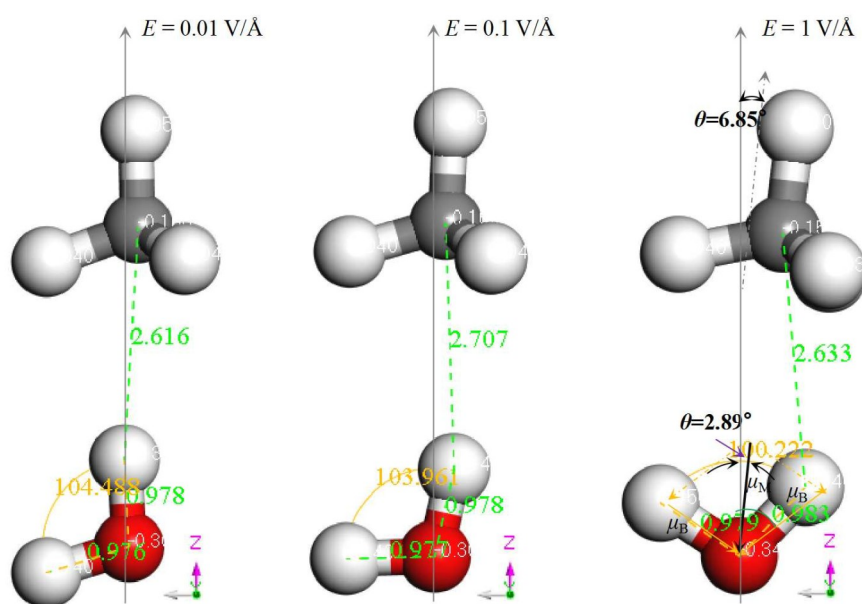


图 11 不同外电场作用下,SRM体系中的分子取向

Fig. 11 Spatial orientation of reactants in SRM system under different external electric field

表3 SRM体系中各组分在不同外电场下的Hirshfeld电荷  
Table 3 Hirshfeld charge of atoms in SRM system under different external electric field

分子	原子	外电场强度/(V/Å)						1
		0	1× 10 <sup>-5</sup>	1× 10 <sup>-4</sup>	1× 10 <sup>-3</sup>	1× 10 <sup>-2</sup>	1× 10 <sup>-1</sup>	
CH <sub>4</sub>	C	-0.16	-0.16	-0.16	-0.16	-0.16	-0.16	-0.15
	H_1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.10
	H_2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03
	H_3	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03
	H_4	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
H <sub>2</sub> O	O	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.34
	H_1	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.14	0.14
	H_2	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15

### 3 结论

通过DFT模拟并研究了CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O在外电场作用下的电荷布居、电子局域性、偶极矩以及空间取向的变化;在此基础上,构建DRM和SRM反应体系,分析了外电场对DRM和SRM体系的相互作用能,以及体系中各底物分子的电荷分布与空间构型。得到如下主要结论:

(1)极端强外电场的存在可促使电子再分布,且电子密度沿电场反方向增大而发生偏聚导致其对称性降低,并且非极性的CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的产生诱导偶极矩而发生极化;

(2)极性H<sub>2</sub>O分子偶极矩在外电场作用下产生的扭矩导致H<sub>2</sub>O分子发生旋转而呈现定向分布;

(3)高于0.1 V/Å的强外电场作用显著增强DRM和SRM体系的相互作用能而有利于甲烷重整反应的活化;

(4)外电场对甲烷重整的调控作用同时受到反应物分子自身在电场中的扭矩以及邻近分子的相互作用共同影响。

#### 符号说明

- DRM——甲烷干重整反应  
 $E$ ——外电场强度, V/Å  
 $\Delta e$ ——Hirshfeld电荷量变化值  
 $\Delta G$ ——熵的变化量, J/(mol·K)  
 $\Delta H$ ——焓的变化量, kJ/mol  
 SRM——甲烷蒸汽重整反应  
 $\mu_B$ ——化学键偶极矩, D  
 $\mu_M$ ——分子偶极矩, D

$\mu_M$ ——施加外电场后的分子偶极矩, D

#### 参考文献

- [1] Tang Y, Li Y T, Tao F. Activation and catalytic transformation of methane under mild conditions[J]. Chemical Society Reviews, 2022, **51**(1): 376–423.
- [2] Yuliati L, Yoshida H. Photocatalytic conversion of methane[J]. Chemical Society Reviews, 2008, **37**(8): 1592–1602.
- [3] Xie S J, Lin S Q, Zhang Q H, et al. Selective electrocatalytic conversion of methane to fuels and chemicals[J]. Journal of Energy Chemistry, 2018, **27**(6): 1629–1636.
- [4] Ma J, Long R, Liu D, et al. Defect engineering in photocatalytic methane conversion[J]. Small Structures, 2022, **3**(1): 2100147.
- [5] Li Q, Ouyang Y X, Li H L, et al. Photocatalytic conversion of methane: recent advancements and prospects[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, **61**(2): e202108069.
- [6] Hu D, Ordomsky V V, Khodakov A Y. Major routes in the photocatalytic methane conversion into chemicals and fuels under mild conditions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, **286**: 119913.
- [7] An B, Li Z, Wang Z, et al. Direct photo-oxidation of methane to methanol over a mono-iron hydroxyl site[J]. Nature Materials, 2022, **21**(8): 932–938.
- [8] Li J L, Zhou S D, Zhang J, et al. Mechanistic variants in gas-phase metal-oxide mediated activation of methane at ambient conditions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, **138**(35): 11368–11377.
- [9] Chen C W, Lee M H, Clark S J. Band gap modification of single-walled carbon nanotube and boron nitride nanotube under a transverse electric field [J]. Nanotechnology, 2004, **15**(12): 1837–1843.
- [10] Wang R N, Yang M, Dong G Y, et al. Strain and electric field co-modulation of electronic properties of bilayer boronitrene[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016, **28**(5): 055302.
- [11] Zhang Y B, Tang T T, Girit C, et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene[J]. Nature, 2009, **459**(7248): 820–823.
- [12] 黄寒梅, 魏世勇, 陈晓龙, 等. 密度泛函理论模拟外电场对铁氧体电子结构的影响[J]. 无机化学学报, 2024, **40**(2): 361–372.  
Huang H M, Wei S Y, Chen X L, et al. Effect of external electric field on the electronic structure of ferrite using the density functional theory simulation[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2024, **40**(2): 361–372.
- [13] Idrish Miah M. Spin drift and spin diffusion currents in semiconductors[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2008, **9**(3): 035014.
- [14] Persano Adorno D, Pizzolato N, Spagnolo B. The influence of noise on electron dynamics in semiconductors driven by a periodic electric field[J]. Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment, 2009, **2009**(1): P01039.
- [15] Liu P P, Zhang H, Cheng X L, et al. External electric field: an effective way to prevent aggregation of Mg atoms on  $\gamma$ -graphyne for high hydrogen storage capacity[J]. Applied Surface Science, 2016, **371**: 44–49.
- [16] Shi L X, LaCour R A, Qian N X, et al. Water structure and electric fields at the interface of oil droplets[J]. Nature, 2025, **640**

- (8057): 87–93.
- [17] Litman Y, Michaelides A. Entropy governs the structure and reactivity of water dissociation under electric fields[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147**(49): 44885–44894.
- [18] Qi Y J, Zhou Y W, Tan J, et al. Proton-transfer isomerization driven by strong electric fields in aqueous microdroplets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, **148**(1): 1638–1645.
- [19] Luo J, Gong X L, Ye H B, et al. Catalyst-free radical reaction driven by interfacial electric fields in organic microdroplets under ambient conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, **148**(1): 1881–1891.
- [20] Xu J H, Song X W, Lu Y L, et al. Intrinsic electric field triggers phenol oxidative degradation at microbubble interfaces[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, **148**(1): 43–49.
- [21] Burnus T, Marques M A L, Gross E K U. Time-dependent electron localization function[J]. *Physical Review A*, 2005, 71: 010501(R).
- [22] Sun M Y, Zhao B H, Chen F P, et al. Thermally-assisted photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to fuels[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **408**: 127280.
- [23] Zhao G Y, Drewery M, Mackie J, et al. The catalyzed conversion of methane to value-added products[J]. *Energy Technology*, 2020, **8**(8): 1900665.
- [24] Han C Q, Cao Y H, Yu W, et al. Selective cleavage of chemical bonds in targeted intermediates for highly selective photooxidation of methane to methanol[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145**(15): 8609–8620.
- [25] Liu H M, Li Y J, He D H. Recent progress of catalyst design for carbon dioxide reforming of methane to syngas[J]. *Energy Technology*, 2020, **8**(8): 1900493.