

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

形貌调控 ZnO 晶面对光催化甲烷选择性氧化性能的影响

丁强¹, 王昊智², 赵越², 陈艳群², 王建成¹, 左志军²(¹ 太原理工大学环境与生态学院, 山西 太原 030024; ² 太原理工大学化学与化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 为探究 ZnO 催化剂晶面对光催化甲烷选择性氧化反应路径的影响机制, 本研究基于形貌工程策略, 通过调控催化剂表面自由基微环境, 采用水热法合成了两种不同晶面暴露的 ZnO 材料: 一种是由纳米颗粒组装而成的纳米片状结构 (ZnO-NS), 主要暴露 (100) 晶面; 另一种为不规则纳米棒 (ZnO-NR), 主要暴露 (101) 晶面。实验结果表明, ZnO-NS 的液相产物主要为甲醛和甲酸, 而 ZnO-NR 的液相产物除甲醛和甲酸外还生成乙醛。以 ZnO-NS 为催化剂时, 甲醛产率最高可达 13.12 $\mu\text{mol h}^{-1}$, 对应的选择性为 89.38%; 以 ZnO-NR 为催化剂时, 乙醛选择性最高为 35.43%, 此时乙醛产率为 2.74 $\mu\text{mol h}^{-1}$ 。表征与理论计算结果表明, ZnO-NS 表面高浓度的 $\cdot\text{OH}$ 可促进 $\cdot\text{CH}_3$ 定向氧化为甲醛, 有效抑制 C-C 偶联路径; 而 ZnO-NR 表面较低的 $\cdot\text{CH}_3/\cdot\text{OH}$ 浓度比则使部分 $\cdot\text{CH}_3$ 发生偶联生成乙醛。本研究从表面自由基反应动力学层面阐明了形貌工程调控甲烷转化选择性的微观机制, 为高效光催化甲烷转化催化剂的设计提供了新思路。

关键词: 氧化锌; 形貌; 甲烷; 光催化

中图分类号: TQ51

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-12

Effect of Morphology Regulated ZnO Facets on the Photocatalytic Selective Oxidation of Methane

Ding Qiang¹, Wang Haozhi², Zhao Yue², Chen Yanqun², Wang Jiancheng¹, Zuo Zhijun²(¹ College of Environment and Ecology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024; ² College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: To investigate the influence mechanism of ZnO facets on the reaction pathway of photocatalytic selective oxidation of methane, this study employed a morphology engineering strategy to regulate the surface radical microenvironment. Two ZnO materials with different exposed crystal facets were synthesized via a hydrothermal method: one is a nanosheet-assembled structure (ZnO-NS) predominantly exposing the (100) facet, and the other is an irregular nanorod structure (ZnO-NR) predominantly exposing the (101) facet. Experimental results show that the liquid-phase products on ZnO-NS are mainly formaldehyde and formic acid, while the liquid-phase products on ZnO-NR are mainly formaldehyde, formic acid and acetaldehyde. The highest formaldehyde production rate on ZnO-NS reaches 13.12 $\mu\text{mol h}^{-1}$ with a corresponding selectivity of 89.38%. The highest acetaldehyde selectivity on ZnO-NR reaches 35.43%, with a corresponding production rate of 2.74 $\mu\text{mol h}^{-1}$. Characterization and theoretical calculation results reveal that the relative concentrations of $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{CH}_3$ are the key factors governing

收稿日期: 2025-04-29 修回日期: 2025-07-11

通信作者: 王建成(1978-), 男, 博士, 教授, wangjiancheng@tyut.edu.cn; 左志军(1981-), 男, 博士, 教授, zuozhijun@tyut.edu.cn

第一作者: 丁强(1982-), 男, 博士研究生, 277568448@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(U25A20554, U21A20319)

引用本文: 丁强, 王昊智, 赵越, 陈艳群, 王建成, 左志军. 形貌调控 ZnO 晶面对光催化甲烷选择性氧化性能的影响[J]. 化工学报, XXXX, XX (XX): 1-12

Citation: Ding Qiang, Wang Haozhi, Zhao Yue, Chen Yanqun, Wang Jiancheng, Zuo Zhijun. Effect of Morphology Regulated ZnO Facets on the Photocatalytic Selective Oxidation of Methane[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-12

product selectivity. The high concentration of $\cdot\text{OH}$ on the ZnO-NS surface promotes the oriented oxidation of $\cdot\text{CH}_3$ to formaldehyde, effectively suppressing the C-C coupling pathway; in contrast, the lower $\cdot\text{CH}_3/\cdot\text{OH}$ concentration ratio on the ZnO-NR surface allows partial $\cdot\text{CH}_3$ to undergo coupling to form acetaldehyde. This work elucidates, from the perspective of surface radical reaction kinetics, the microscopic mechanism by which morphology engineering regulates the selectivity of methane conversion, and provides new insights into the rational design of efficient photocatalysts for methane conversion.

Keywords: zinc oxide; morphology; methane; photocatalyst

引 言

甲烷是天然气的主要成分,是全球储量最丰富的化石能源之一。然而,甲烷分子的高度对称性导致其第一个C-H键断裂的键能高达 435 kJ mol^{-1} ,使其难以在温和条件下直接活化^[1]。目前,工业上甲烷转化的主要途径是高温高压的间接路线,即先经甲烷水蒸汽重整制得合成气,随后通过费托合成转化为液体燃料或化学品。两步反应的温差较大,最终导致该工艺能耗巨大、设备投资高昂^[2-3]。因此,利用太阳能,在温和条件下将甲烷直接高选择性转化为高附加值含氧化合物(如甲醛、甲醇)的光催化技术,被视为实现天然气资源高效、清洁利用的途径之一^[4,5]。

在众多半导体光催化剂中,ZnO凭借出色的光电转换性能、原料成本低廉等特点而备受关注。然而,在实际应用中,其光激生电子和空穴对非常容易发生复合,直接导致光量子效率难以提升,制约了其催化性能的发挥^[6,7]。针对这一问题,研究者已发展出金属负载、元素掺杂、缺陷调控和构建异质结等改性策略^[8-10]。在众多策略中,形貌工程因能可控地暴露不同晶面(如(100)、(002)、(101)等),从而调节表面原子配位环境和能带结构,成为调控光催化性能的有效途径^[11-13]。纤锌矿 ZnO 的不同晶面具有显著差异的原子排布与表面电子结构。(100)面为非极性面,表面 Zn 和 O 原子呈四配位构型,悬挂键密度较低;而(101)面为半极性面,存在三配位的不饱和表面原子及沿 c 轴方向的偶极矩,表面活性位点更为丰富^[14]。这种晶面依赖的表面电子结构差异直接影响着 O_2 和 CH_4 的吸附活化行为以及光生载流子的分离与迁移效率。尽管关于 ZnO 形貌对光催化降解污染物及分解水性能的影响已有大量报道^[11-13],但形貌工程如何影响 ZnO 在光催化甲烷选择性氧化反应中的性能,目前尚缺乏系统的机理解析,尤其是不同晶面如何通过调控 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{CH}_3$ 的相

对浓度来决定产物选择性这一微观机制,仍有待深入阐明。

基于此,我们设计并合成了两种具有典型形貌特征的 ZnO 纳米材料:一种是由纳米颗粒自组装形成的纳米片,其优势暴露面为(100)晶面,记为 ZnO-NS;另一种是主要暴露(101)晶面的纳米棒结构,记为 ZnO-NR。本研究旨在揭示(100)与(101)两种晶面在光生载流子分离效率与表面关键活性物种生成能力上的本质差异,重点回答不同晶面如何通过调控 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{CH}_3$ 的相对浓度来决定产物选择性这一核心科学问题,以期通过形貌工程实现甲烷氧化产物的定向调控提供理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 材料

乙酸锌,纯度为 99.5%;尿素,纯度为 99%;聚醚 F127,分析纯;乙酰丙酮,纯度为 99%;乙酸铵,纯度为 98%;乙酸,纯度为 99.7%;草酸钠,纯度为 99.98%;对苯醌,纯度为 99%;上述原料均购自麦克林试剂有限公司;氢氧化钠,纯度为 96%;水杨酸,纯度为 99.5%;上述原料均购自阿拉丁试剂有限公司;重铬酸钾,纯度为 99.8%;上述原料购自天津市申泰化学试剂有限公司。

1.2 催化剂的制备

ZnO-NS 的制备:将 3.40 g 乙酸锌和 4.25 g 尿素溶解在 20 mL 去离子水中。搅拌溶液至其全部溶解,将乙酸锌溶液加入尿素溶液中,加入 332 mg 聚醚 F127。将所得混合物搅拌 2 h,然后转移至 50 mL 高压釜中。在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行水热处理 12 h,然后冷却至室温,离心,并用去离子水和乙醇洗涤 ZnO 各三次。然后将样品在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥过夜,并在恒温炉中以 $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速率退火,升温至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持该温度 10 h。

ZnO-NR 的制备:将 0.919 g 乙酸锌溶解在 50 mL 去离子水中,搅拌溶液至其全部溶解。称取 0.6

g的氢氧化钠溶解在10 mL去离子水中,搅拌至氢氧化钠全部溶解。将氢氧化钠溶液逐滴加入乙酸锌溶液中,搅拌充分反应2 h,搅拌结束后静置1 h。然后冷却至室温,离心,并用去离子水和乙醇洗涤ZnO各三次。然后将样品在60 °C下干燥过夜,并在恒温炉中以5 °C min⁻¹的升温速率退火,升温至500 °C并保持该温度4 h。

1.3 活性评价

光催化甲烷氧化实验按以下步骤进行:首先称取适量催化剂,加入去离子水后超声处理至其均匀分散,所得悬浮液转移至反应釜中并密封。随后,向釜内反复充入氧气至5 bar后抽空,以彻底排除残余空气,再按预设比例通入甲烷和氧气。反应过程中,开启磁力搅拌器(转速800 rpm)、循环冷却水及光源,并将反应温度恒定控制在25 °C。反应结束后,气体产物经湿式流量计导入气袋收集,液体产物则用0.22 μm水系滤膜过滤后用于产物分析。

气相产物则通过安捷伦GC-7890B型气相色谱仪进行分析,仪器配备火焰离子化检测器(FID)和热导检测器(TCD),其中FID检测通道配置镍催化甲烷转化炉。测试时,将气袋中的气体样品接入气相色谱进样系统,经定量进样和色谱柱分离后,由相应检测通道进行信号采集与定量分析,主要用于CO₂及其他可能生成气相产物的检测。液相产物中甲醇、乙醇和乙醛采用配备顶空自动进样器的气相色谱仪(GC-8860+7697A)测定。甲醛采用乙酰丙酮分光光度法进行定量:显色液由15 g醋酸铵、300 μL冰乙酸和200 μL乙酰丙酮溶于100 mL超纯水制得;检测时,取2 mL该显色液、2 mL反应液与8 mL去离子水混合,于35 °C水浴中加热1 h,溶液呈黄色,此时甲醛与乙酰丙酮缩合生成黄色化合物二乙酰基二氢卢剔啶(DDL),该产物在413 nm处具有明显特征吸收峰,并采用紫外分光光度计(UV-5200(PC))进行检测,其吸光度与甲醛浓度呈线性关系。甲酸含量则由离子色谱仪(930 Compact IC Flex)完成,淋洗液为含0.848 g Na₂CO₃和0.021 g NaHCO₃的1 L水溶液,再生液为5 mL浓硫酸稀释至1 L。依据碳平衡计算公式,我们对ZnO-NS和ZnO-NR在不同气体比例及不同催化剂用量下的碳平衡进行了计算^[15]。结果表明,所有实验条件下碳平衡均接近99%,证实了产物定量的准确性与可靠性。

1.4 分析测试仪器

采用Rigaku SmartLab型X射线衍射仪(XRD)

分析样品的晶体结构,仪器配置Cu靶射线源($\lambda = 0.154$ nm),工作电压40 kV,电流40 mA,扫描范围2 θ 为20°~80°,扫描速率5°/min;利用TESCAN MIRA 3LMH型场发射扫描电子显微镜(SEM)在10 kV加速电压下观测样品表面形貌,并结合JEM 2010型透射电子显微镜(TEM,加速电压200 kV)进一步解析微观结构及晶格间距;采用Thermo Fisher ESCALAB 250型X射线光电子能谱仪(XPS)测定表面元素组成及化学价态,所有结合能均以C 1s(284.6 eV)进行校正;采用美国Quanta Chrome公司生产的N₂物理吸/脱附(NOVA2000e)分析样品的比表面积和孔结构参数;通过LAMBDA 650型UV-vis DRS以BaSO₄为标准参比,在200~800 nm波长范围内评估光催化剂的光吸收特性;使用PL光谱在325 nm激发波长下评价光生载流子的分离与复合行为;借助Bruker Elecsys A300型电子顺磁共振波谱仪(EPR)捕捉并定性分析反应体系中产生的ROS($\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$)和 $\cdot\text{CH}_3$ 。

1.5 电化学测试

电化学性能测试均在普林斯顿电化学工作站(PMC1000)上通过三电极体系完成,测试项目包括线性扫描伏安法(LSV)、瞬态光电流响应($i-t$)、电化学阻抗谱(EIS)及莫特-肖特基(M-S)曲线。体系中分别采用Ag/AgCl电极作为参比电极,铂片电极作为对电极;工作电极则根据测试需求选用催化剂修饰的氟掺杂氧化锡导电玻璃(FTO, 1×1.5 cm²)或玻碳电极。其中,FTO工作电极的制备过程为:将5 mg催化剂粉末分散于含11 μL Nafion溶液、150 μL无水乙醇和100 mL去离子水的混合溶剂中,超声处理形成均匀悬浮液后,取15 μL滴涂于经乙醇和水依次清洗过的1×1 cm² FTO基底表面,随后在60 °C下干燥6 h(或过夜干燥)备用;玻碳电极使用前需依次使用粒径为1.0、0.3及0.05 μm的Al₂O₃抛光粉进行镜面抛光,并分别在去离子水中超声清洗三次及无水乙醇中清洗,最后真空干燥待用。

1.6 DFT计算

本文所有周期性密度泛函理论(DFT)计算均采用VASP软件包完成^[16-18]。电子间的交换关联能采用广义梯度近似(GGA)框架下的PBE泛函进行描述,离子实和价电子的相互作用则用投影缀加波(PAW)势表征^[19]。结构弛豫的最大作用力收敛标准设为0.05 eV Å⁻¹,平面波截断能取415 eV,k点采样使用3×3×1的Monkhorst-Pack网格。为准确描述

Zn 3d轨道的强电子关联效应,采用DFT + U方法^[20]进行修正,取有效哈伯德参数 $U_{\text{eff}} = U - J = 8.5 \text{ eV}$ 。结构模型选取 ZnO(100)与(101)面,分别构建 $p(4 \times 2)$ 和 $p(2 \times 2)$ 的4层周期性超胞,真空层厚度为15 Å。整个计算过程中,固定底部的两层原子,其余原子和表面吸附物种完全弛豫。

各基元反应的吉布斯自由能(ΔG),采用如下公式计算^[21, 22]:

$$\Delta G^0(T, P) = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S$$

式中, ΔE 为DFT计算得到的反应物与产物之间的能量变化; ΔZPE 和 ΔS 分别为吸附物种的零点能修正和熵变,由振动频率计算得到。

2 结果与讨论

2.1 活性测试

在氙灯照射、水量为30 mL、30 bar反应压力和反应1 h时,我们测试了 ZnO-NS和 ZnO-NR在间歇式反应器中的光催化甲烷氧化性能(图1)。结果表明,两种催化剂的液相产物组成显著不同: ZnO-NS主要生成甲醛和甲酸,而 ZnO-NR除甲醛和甲酸外还生成乙醛。进一步考察反应条件发现, CH_4/O_2 摩

尔比和催化剂用量对产物的产率和选择性具有调控作用。改变气体比例时,甲烷分压过高时,水中溶解氧不足,活性氧物种(尤其是 $\cdot\text{OH}$)生成受限,不利于甲烷的氧化转化,导致液相产物总产率下降;甲烷分压降低时,水中溶解氧过量,过量活性氧物种导致目标产物氧化,最终导致选择性降低。因此,在气-固-液体系中气体溶解度起着关键作用^[23, 24]。催化剂用量方面,过少则活性自由基不足,甲烷转化量低;过多则降低体系透光率,削弱光吸收效率,同样导致液相产物产率降低^[25]。当 CH_4/O_2 比例为28/2(图1a),催化剂质量为25 mg(图1b), ZnO-NS的甲醛产率最高($13.12 \mu\text{mol h}^{-1}$),对应的选择性为89.38%。相同反应条件时(图1d和图1e), ZnO-NR的乙醛和甲醛产率分别为1.97和4.30 $\mu\text{mol h}^{-1}$,选择性分别为30.53%和66.63%。当催化剂质量减至10 mg时, ZnO-NR的乙醛选择性可达最高(35.43%),此时乙醛产率为2.74 $\mu\text{mol h}^{-1}$ 。综上,改变 ZnO形貌可调控产物种类,而反应条件优化产物的产率和选择性。循环实验结果显示, ZnO-NS(图1c)和 ZnO-NR(图1f)在5次循环使用中均表现出稳定的产物收率和选择性,说明两种催化剂都具有较佳的稳定性。

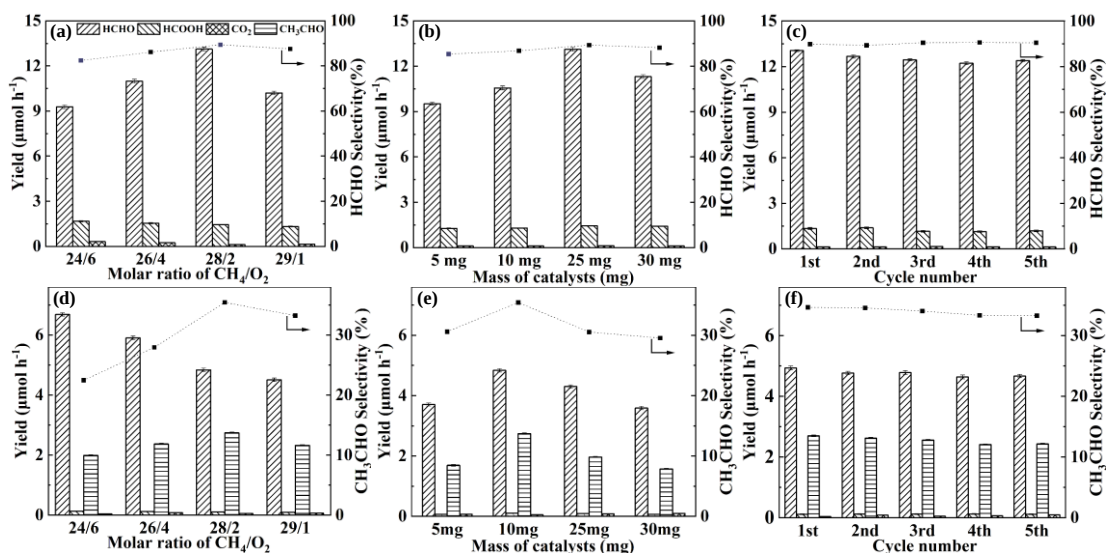


图1 ZnO-NS(a,b)与 ZnO-NR(d,e)的光催化性能以及对应催化剂的稳定性测试结果(c,f)

Fig. 1 Photocatalytic performance of ZnO-NS (a, b) and ZnO-NR (d, e) and stability test results of the corresponding catalysts (c, f)

空白对照实验表明,在无甲烷或无光照时,体系中均未检测到任何产物。光照时引入 CH_4 后,检测到了 HCHO、HCOOH 和 CH_3CHO (表1),证实 CH_4 是产物中唯一的碳源,且该反应为光驱动过程。此外,即使在无 O_2 条件时, ZnO-NS和 ZnO-NR表面仍

生成了含碳氧化物,表明反应体系中的 H_2O 亦可作为氧化剂参与反应,然而其氧化能力远远弱于 O_2 。换句话说, O_2 是甲烷转化的主要氧化剂。

2.2 形貌和结构表征

ZnO-NS和 ZnO-NR的 SEM和 HRTEM的结果

表1 ZnO-NS和ZnO-NR的空白实验产率汇总

Table 1 Photocatalytic conversion of methane in the blank experiment of ZnO-NS and ZnO-NR

样品	反应条件	产率($\mu\text{mol h}^{-1}$)				HCHO 选择性(%)
		HCHO	HCOOH	CH_3CHO	CO_2	
ZnO-NS	28 bar CH_4 ; 2 bar O_2 ; light	13.12	1.45	0	0.11	89.36
	28 bar CH_4 ; 2 bar Ar; light	2.01	0.36	0	0.14	80.08
	28 bar Ar; 2 bar O_2 ; light	0	0	0	0	0
	28 bar CH_4 ; 2 bar O_2 ; dark	0	0	0	0	0
ZnO-NR	24 bar CH_4 ; 6 bar O_2 ; light	6.69	0.43	1.98	0.05	73.32
	24 bar CH_4 ; 6 bar Ar; light	1.35	0.10	2.07	0.24	35.90
	24 bar Ar; 6 bar O_2 ; light	0	0	0	0	0
	24 bar CH_4 ; 6 bar O_2 ; dark	0	0	0	0	0

显示(图2),ZnO-NS呈现为由纳米颗粒自组装而成的片状结构(图2a),而ZnO-NR则表现为不规则的棒状结构(图2b)。0.279和0.248 nm的晶格间距分

别对应于ZnO(100)和ZnO(101)晶面(图2c和2d)。因此,ZnO-NS倾向于暴露(100)晶面,ZnO-NR主要暴露(101)晶面。

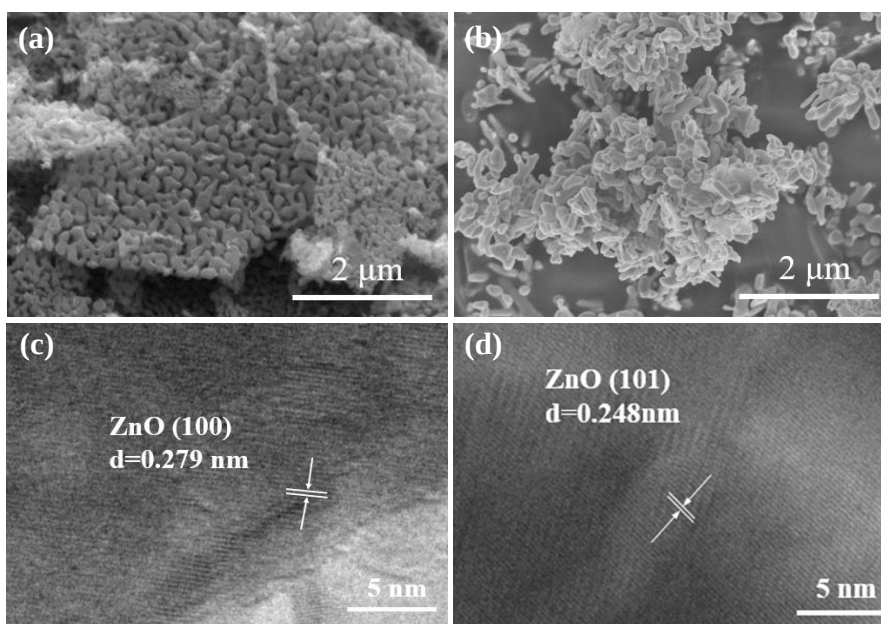


图2 ZnO-NS(a,c)和ZnO-NR(b,d)的SEM图(a,b)和HRTEM图(c,d)

Fig. 2 SEM (a, b) and HRTEM (c, d) of ZnO-NS (a, c) and ZnO-NR (b, d)

XRD结果显示(图3a),ZnO-NS和ZnO-NR均在 31.73° 、 34.46° 、 36.32° 、 47.65° 、 56.56° 和 62.93° 处出现尖锐的特征衍射峰,分别归属于ZnO的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)和(103)晶面^[26],证实了样品的高结晶度。另外,ZnO-NS和ZnO-NR的 $I_{(101)}/I_{(100)}$ 衍射峰强度比值分别为1.47和1.65,ZnO-NR具有更高的比值,说明其(101)晶面暴露程度更高,这与HRTEM观测结果一致。 ~ 1044.3 eV和 ~ 1021.2 eV处的Zn 2p可归属于ZnO(图3b),这进一步证实了Zn物种以ZnO的形式存在^[5,9]。此外,两种催化剂的氧空位浓度相近(分别为22.61%和23.35%,图3c),

表明形貌调控并未显著改变ZnO的本征电子结构及氧空位含量^[9]。ZnO-NS和ZnO-NR的 N_2 物理吸/脱附曲线结果显示(图3d),ZnO为IV型等温线。相对压力 $P/P_0=0.8\sim 1.0$ 区域内的回滞环表明ZnO具有介孔结构,不同形貌ZnO的孔结构和比表面积未发生明显改变。前期实验结果显示,比表面积是影响ZnO光催化活性的关键因素^[27-29]。然而,在甲烷光催化转化时,ZnO-NS和ZnO-NR样品的比表面相近,其活性和产物呈现显著差异,这说明比表面积并非调控ZnO甲烷光催化性能的决定性因素。

为进一步验证催化剂在循环反应过程中的结

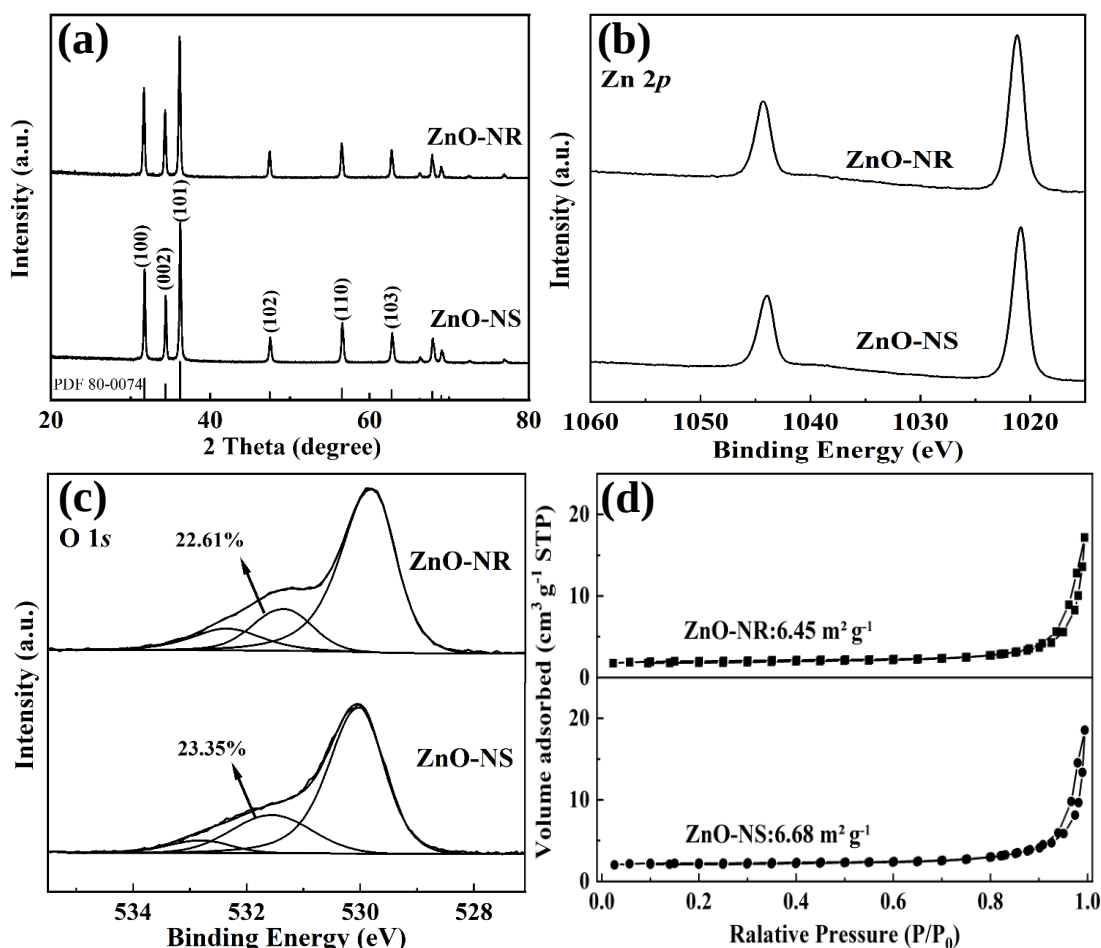


图3 ZnO-NS和ZnO-NR的XRD图(a), ZnO-NS和ZnO-NR的Zn 2p(b)和O 1s(c)XPS谱图与ZnO-NS和ZnO-NR的N₂吸附-解吸曲线(d)

Fig. 3 XRD (a) of ZnO-NS and ZnO-NR, Zn 2p (b) and O 1s (c) XPS spectra of ZnO-NS and ZnO-NR and N₂ adsorption-desorption isotherms (d) of ZnO-NS and ZnO-NR

构稳定性,对循环反应后的ZnO-NS和ZnO-NR进行了SEM、HRTEM(图4)、XRD及XPS(图5)表征。表征结果显示,循环前后两种催化剂的形貌、晶相和表面化学状态基本一致,未发现明显的相变、颗粒聚集或价态和氧空位含量改变。这说明两种催化剂在反应中结构保持完好。该结果与活性测试数据吻合,可见ZnO-NS和ZnO-NR均具备良好的稳定性和可重复使用性。

2.3 光电性能测试

UV-Vis DRS显示(图6a),ZnO-NS和ZnO-NR的吸收边均位于~380 nm^[13,30],表明其主要吸收紫外光,且形貌未显著改变ZnO的光吸收特性。根据 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$,ZnO-NS和ZnO-NR的禁带宽度(E_g)都是3.20 eV(图6b)^[30,31]。Mott-Schottky测试结果显示正斜率特征,证实两者均为n型半导体。电化学测量表明,ZnO-NS和ZnO-NR的导带电位

(E_{CB})分别为-0.51和-0.39 V(vs. NHE),对应的价带电位(E_{VB})分别为2.59和2.71 V。完整的能带结构排列如图6c所示。基于O₂/•O₂⁻, O₂/•OOH, H₂O/•OH和CH₄/•CH₃的氧化还原电位^[32],热力学分析表明ZnO的能带结构在热力学上足以驱动O₂还原生成•O₂⁻/•OOH及•OH,同时将CH₄氧化为•CH₃,并将H₂O氧化为•OH。

LSV测试结果显示如图7a显示,在N₂气氛中ZnO-NS和ZnO-NR电流响应均处于较低水平。然而,通入O₂后,两个催化剂电流显著增加,说明二者都具有氧还原催化能力。对比两种样品的响应曲线可发现,ZnO-NS的电流密度明显高于ZnO-NR,表明前者氧还原动力学更加高效。瞬态光电流响应(图7b)显示ZnO-NS的光电流密度高于ZnO-NR,暗示后者存在更严重的电荷复合^[33,34]。EIS测试结果显示(图7c),ZnO-NS的半圆半径更小,对应较低的电

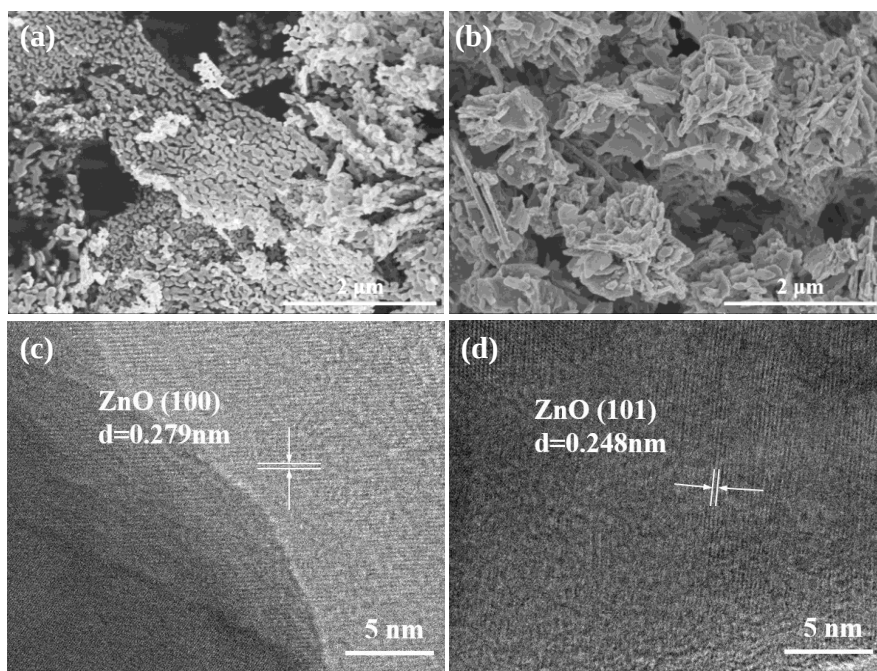


图4 反应后 ZnO-NS(a,c)和 ZnO-NR(b,d)的 SEM 图(a,b)和 HRTEM 图(c,d)

Fig. 4 SEM (a, b) and HRTEM (c, d) of ZnO-NS (a, c) and ZnO-NR (b, d) after the reaction

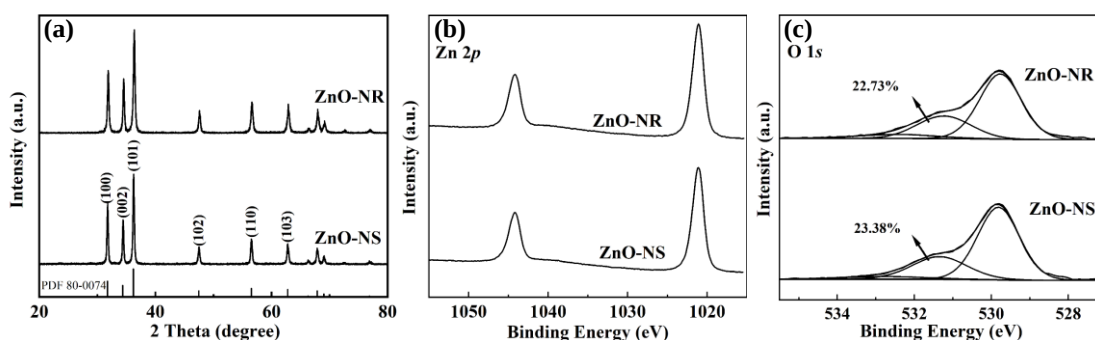


图5 ZnO-NS和 ZnO-NR的 XRD 图(a), ZnO-NS和 ZnO-NR的 Zn 2p(b)和 O 1s(c) XPS 谱图

Fig. 5 XRD (a) of ZnO-NS and ZnO-NR, Zn 2p (b) and O 1s (c) XPS spectra of ZnO-NS and ZnO-NR after the reaction

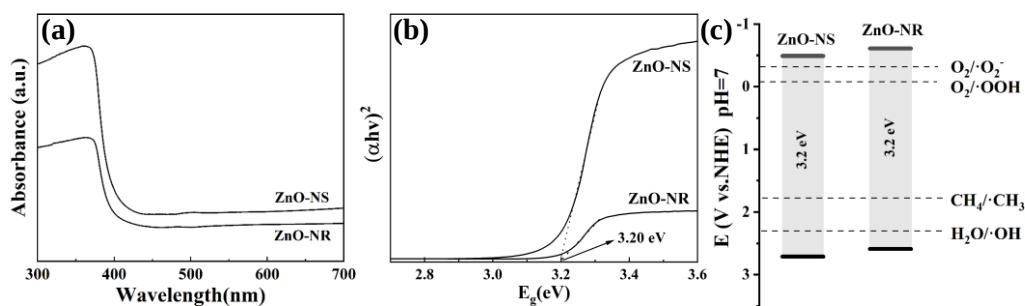


图6 ZnO-NS和 ZnO-NR的 UV-Vis DRS 光谱图(a), 带隙(b)及导带和价带位置(c)

Fig. 6 UV-vis DRS (a), band structure (b) and positions of the CB and VB (c) of ZnO-NS and ZnO-NR

荷转移电阻,说明其界面电荷迁移率更高^[35, 36]。PL 光谱(图 7d)表征结果证明:ZnO-NS 的特征峰强度更低,表明其光生载流子复合速率被有效抑制^[37, 38]。综上所述,ZnO-NS 具有更优的电荷动力学特性:高

效的光生载流子分离、低阻力的电荷转移以及受抑制的光生电子-空穴对的复合,最终促进了光生载流子在催化剂表面的有效利用。

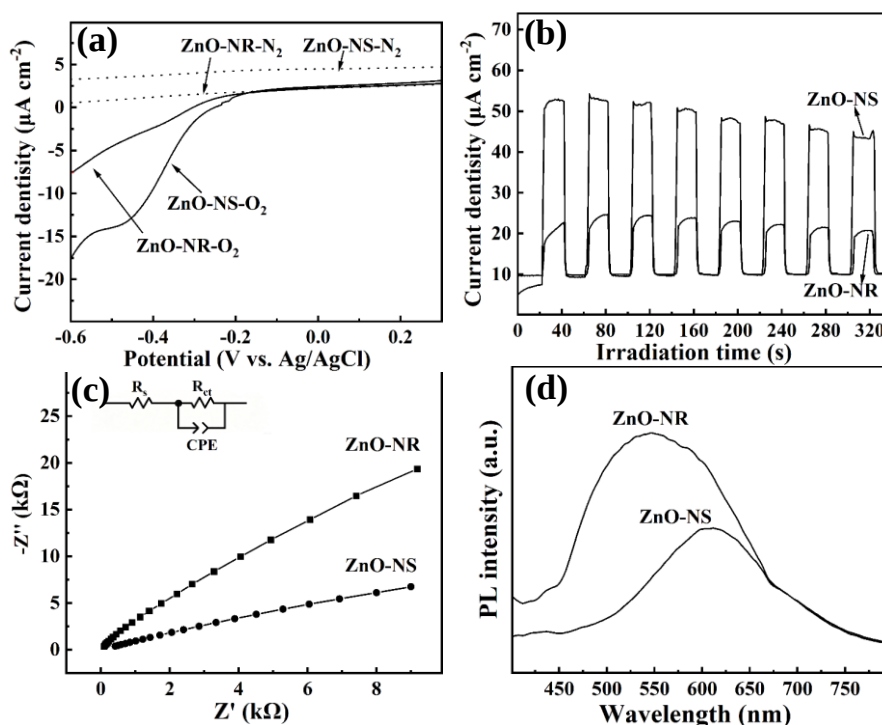


图7 ZnO-NS和ZnO-NR的LSV(a),光电流图(b),电化学阻抗图(c)及PL光谱(d)
Fig. 7 LSV (a), Photocurrent spectra (b), EIS (c) and PL spectra (d) of ZnO-NS and ZnO-NR

2.4 自由基实验

以5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)和甲醇为自旋捕获剂和溶剂,我们通过原位EPR技术对反应过程中活性自由基的生成规律进行了探究。光照时,图8a显示的特征六重峰信号可归属于DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ ^[39],且ZnO-NS的信号强度显著高于

ZnO-NR。动力学定量分析显示(图8b),ZnO-NS生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 的速率常数为 0.048 min^{-1} ,是ZnO-NR(0.008 min^{-1})体系的6.0倍,表明ZnO-NS表面能够更高效地通过氧还原过程生成 $\cdot\text{O}_2^-$,这一趋势与两种催化剂的氧还原性能差异完全吻合。

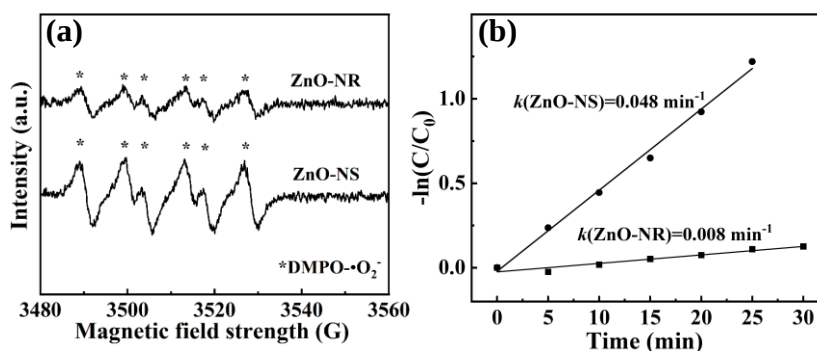


图8 在ZnO-NS和ZnO-NR上用于监测DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 的EPR谱图(a),NBT光降解反应的一级动力学常数(b)
Fig. 8 In situ EPR spectra for monitoring DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ (a) and first-order kinetic constants of NBT photodegradation reaction (b) on ZnO-NS and ZnO-NR

以DMPO和水分别作为捕获剂和溶剂,通入甲烷时,EPR谱图呈现典型的六重峰分裂信号,归属为DMPO- $\cdot\text{CH}_3$ 加合物^[36,40,41],其超精细耦合常数为 $a_N \approx 16\text{ G}$ 、 $a_H \approx 23\text{ G}$,谱型与文献报道一致^[42](图9a);通入 O_2 时,则检测到强度比为1:2:2:1的四重

峰,可归属为DMPO- $\cdot\text{OH}$ (图9b)^[36,40,41]。乙酰丙酮比色法实验结果(图9c)进一步确认ZnO-NS具有更优异的 $\cdot\text{OH}$ 生成能力(图9c)。为定量比较两种催化剂在光照下产生 $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的相对活性,分别选取DMPO- $\cdot\text{CH}_3$ (约3520 G)和DMPO- $\cdot\text{OH}$ (约3515

G)的最强特征峰进行峰强度分析。结果显示,ZnO-NS和ZnO-NR的 $\cdot\text{CH}_3/\cdot\text{OH}$ 峰强度比分别为1.10和1.23,表明ZnO-NR体系中 $\cdot\text{CH}_3$ 的相对浓度高于

ZnO-NS。上述自由基浓度的差异进一步揭示了不同暴露晶面对甲烷选择性氧化反应路径具有显著的调控作用。

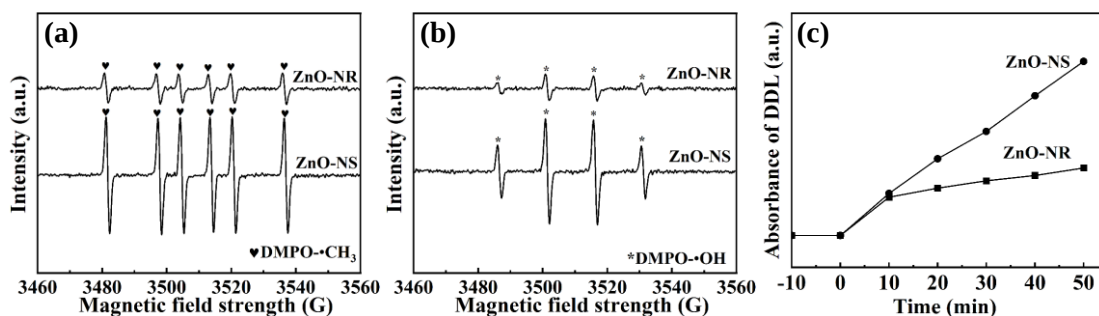


图9 ZnO-NS和ZnO-NR上用于监测DMPO- $\cdot\text{CH}_3$ (a),DMPO- $\cdot\text{OH}$ (b)和DDL吸光度(c)

Fig. 9 In situ EPR spectra for monitoring DMPO- $\cdot\text{CH}_3$ (a), DMPO- $\cdot\text{OH}$ (b) and DDL absorbance (c) on ZnO-NS and ZnO-NR

2.5 自由基捕获实验

为了进一步探究光催化甲烷的转化路径,对光催化过程中的自由基进行捕获实验(图10a和10b)。在反应体系中分别加入草酸钠(0.01 mol L⁻¹)、重铬酸钾(0.01 mol L⁻¹)、对苯醌(0.01 mol L⁻¹)和水杨酸(0.01 mol L⁻¹)作为光生空穴(h^+)、电子(e^-)、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的牺牲剂,对比了牺牲剂对在ZnO-NS和ZnO-NR上甲烷光催化转化的影响^[43]。捕获 h^+ 后,ZnO-NS和ZnO-NR的甲醛产率分别为3.07和1.39 $\mu\text{mol h}^{-1}$;捕获 e^- 后,ZnO-NS和ZnO-NR的甲醛产率分别

为1.63和0.87 $\mu\text{mol h}^{-1}$;捕获 $\cdot\text{O}_2^-$ 后,ZnO-NS和ZnO-NR的甲醛产率分别为1.71和0.94 $\mu\text{mol h}^{-1}$;当 $\cdot\text{OH}$ 被捕获后,ZnO-NS和ZnO-NR体系中都无产物生成。比较未添加捕获剂时ZnO-NS和ZnO-NR的甲醛产率(13.12和6.69 $\mu\text{mol h}^{-1}$),说明 e^- 的作用略大于 h^+ 。然而,二者在反应中都起到同等重要的作用,即电子可以参与O₂的活化($\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{OH}$),空穴参与CH₄和H₂O的氧化($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH}$)。当反应体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 被淬灭后,此时与 e^- 被淬灭后的结果一致。

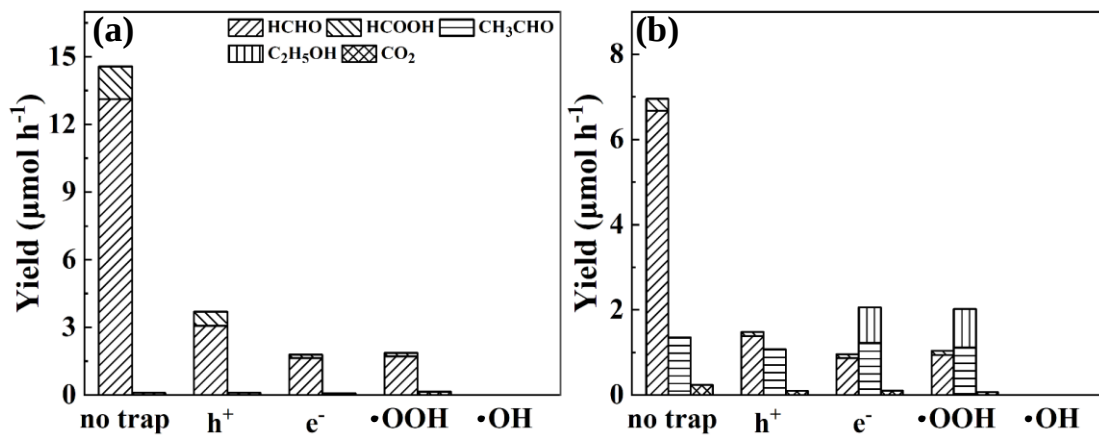


图10 ZnO-NS(a)和ZnO-NR(b)的自由基捕获实验

Fig. 10 Free radical capture experiment of ZnO-NS (a) and ZnO-NR (b)

基于DFT计算,我们分别计算了OH*和CH₃*形成过程的吉布斯自由能。结合前期形貌表征结果,计算模型分别采用ZnO(100)晶面代表ZnO-NS的暴露面,ZnO(101)晶面代表ZnO-NR的暴露面(图11a)。DFT计算结果表明,在O₂还原生成OH*的路径中(图11b),OOH* + * → O* + OH*这一步具有最

高的吉布斯自由能,ZnO(100)和ZnO(101)面上的对应值分别为1.32和2.48 eV。同时,在CH₄*活化生成CH₃*的过程中(图11c),CH₄* + * → CH₃* + (H⁺ + e⁻)的吉布斯自由能变在ZnO(100)和ZnO(101)面分别为1.29和-1.45 eV。据此可知,ZnO(100)面上这两个关键步骤的自由能差值仅为0.03 eV,表明OH*与

CH_3^* 的生成在热力学上几乎同等有利,二者表面浓度应相近;而在 $\text{ZnO}(101)$ 面,该差值高达3.93 eV,意味着 OH^* 的生成明显不如 CH_3^* 有利。由此推断,

$\text{ZnO}(100)$ 体系中 OH^* 与 CH_3^* 浓度相当,而 $\text{ZnO}(101)$ 体系中 OH^* 浓度低于 CH_3^* ,这一理论预测与EPR实验观测到的自由基信号分布规律一致。

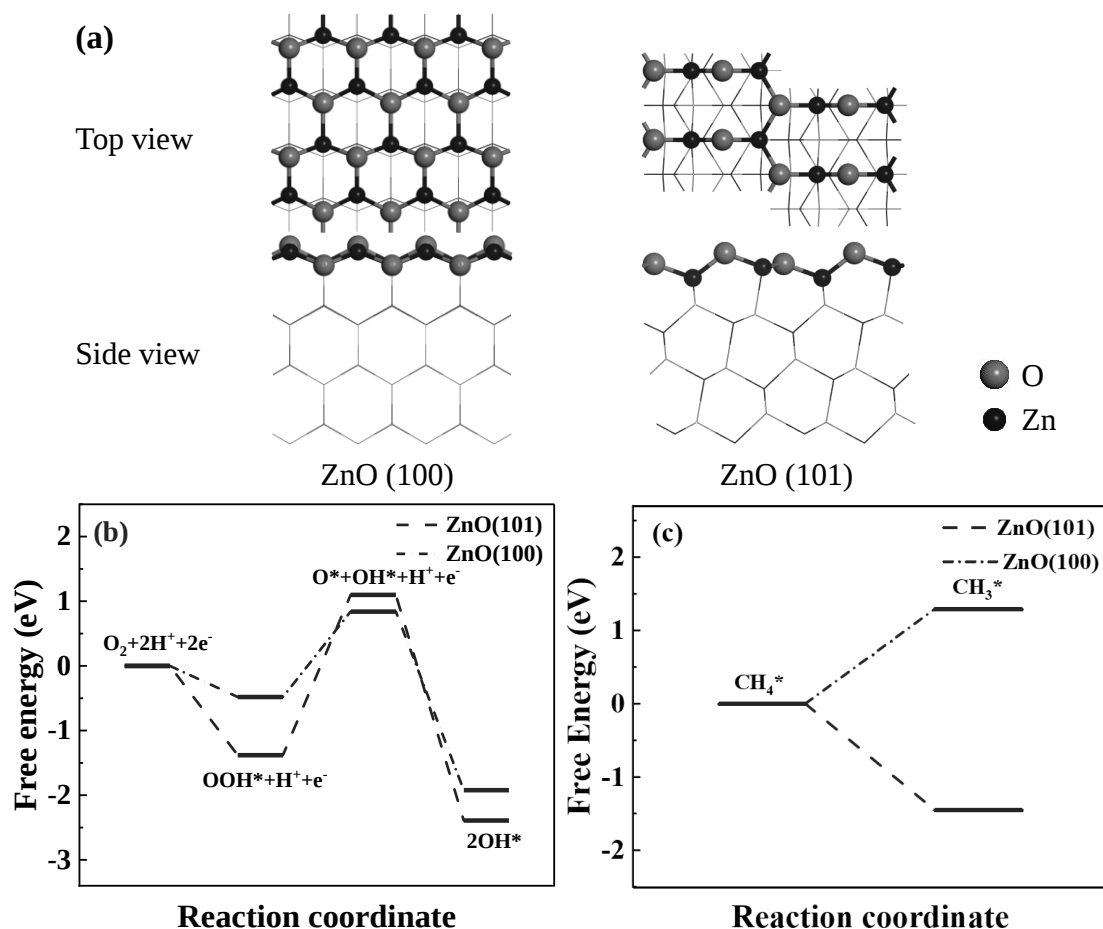


图11 $\text{ZnO}(100)$ 和 $\text{ZnO}(101)$ 表面的俯视图与侧视图(a), $\text{ZnO}(100)$ 和 $\text{ZnO}(101)$ 表面上氧还原反应(b)和甲烷活化(c)的吉布斯自由能图

Fig. 11 Top and side views of $\text{ZnO}(100)$ and $\text{ZnO}(101)$ (a), the Gibbs free energy for oxygen reduction (b) and CH_4 activation(c)

3 结论

本文通过水热法分别合成了 ZnO-NS 和 ZnO-NR 两种催化剂。结构表征表明,二者的比表面积、表面化学状态、氧空位浓度、禁带宽度及能带位置均基本一致。然而,形貌与晶面分析显示, ZnO-NS 为由纳米颗粒组装而成的纳米片状结构,主要暴露(100)晶面; ZnO-NR 则为不规则纳米棒,主要暴露(101)晶面。两种材料暴露晶面的差异赋予 ZnO-NS 更高效的光生载流子分离能力、更低阻抗的界面电荷转移以及更显著的光生电子-空穴复合抑制作用。在光催化甲烷氧化性能测试中(氙灯照射、30 mL水、30 bar、1 h), ZnO-NS 的液相产物主要为甲醛和甲酸,而 ZnO-NR 除上述产物外还检测到乙醛的

生成。当 CH_4/O_2 比例为28/2、催化剂用量为25 mg时, ZnO-NS 的甲醛产率达到最高($13.12 \mu\text{mol h}^{-1}$),对应的选择性为89.38%;而 ZnO-NR 在催化剂用量为10 mg时,乙醛选择性可达最高(35.43%),此时乙醛产率为 $2.74 \mu\text{mol h}^{-1}$ 。循环实验表明,两种催化剂在5次使用中均保持稳定的产物收率与选择性。EPR测试与DFT计算进一步揭示了液相产物差异的本质:在 ZnO-NS 表面, $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{CH}_3$ 的生成几乎同等有利,两者表面浓度均较高,有效抑制了C-C偶联路径;而 ZnO-NR 表面 $\cdot\text{OH}$ 生成处于劣势,相对较低的 $\cdot\text{OH}$ 浓度使得部分 $\cdot\text{CH}_3$ 无法及时被捕获,进而发生C-C偶联最终生成乙醛。综上,通过形貌调控优化催化剂表面电荷动力学行为,进而精准控制关键活性自由基($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{CH}_3$)的相对生成量,是实现

甲烷定向转化为高值含氧化合物的可行策略。该研究不仅深化了对 ZnO 晶面效应与自由基反应路径之间构效关系的理解,也为面向天然气高值化利用的高效光催化剂设计提供了新的思路。尽管本研究已初步揭示了晶面对甲烷氧化选择性的调控机制,但乙醛生成路径中 C - C 偶联的具体位点及中间体转化细节仍需进一步探究。未来拟通过原位红外光谱及同位素标记实验,结合更精细的 DFT 过渡态计算,进一步阐明 $\cdot\text{CH}_3$ 表面迁移与偶联的微观过程。

参考文献

- [1] Wu Y, Gao Z H, Liu L, et al. Photocatalytic selective conversion of methane to C2 products under mild conditions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, **13**(49): 20994–21014.
- [2] 崔梦瑶, 康安泰, 代卫炯, 等. 负载铜分子筛催化甲烷选择性氧化制甲醇性能研究 [J]. 化工学报, DOI: 10.11949/0438–1157.20251406.
Cui M Y, Kang A T, Dai W J, et al. Performance of copper-loaded zeolite for selective oxidation of methane to methanol [J]. CIESC Journal, 2026, DOI:10.11949/0438–1157.20251406.
- [3] Shi Y Y, Liu S Z, Liu Y M, et al. Quasicatalytic and catalytic selective oxidation of methane to methanol over solid materials: a review on the roles of water[J]. Catalysis Reviews, 2020, **62**(3): 313–345.
- [4] 杨娟, 郝静怡, 戴俊, 等. 介孔 $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 光催化氧化低浓度瓦斯制甲醇性能与机理[J]. 煤炭学报, 2019, **44**(10): 3107–3116.
Yang J, Hao J Y, Dai J, et al. Performance and mechanism of photocatalytic oxidation of low concentration coal-mine gas into methanol in mesoporous $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ system[J]. Journal of China Coal Society, 2019, **44**(10): 3107–3116.
- [5] Wang W J, Zhang H N, Xu P, et al. Continuous selective oxidation of methane to methanol by thermal-assisted photocatalysis over NiO/ZnO [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, **699**: 138190.
- [6] 杨娟, 冷冲冲, 张鸽, 等. 铜改性 TiO_2 /碳纤维膜光热协同催化 H_2O_2 脱除燃煤烟气中 NO 性能[J]. 煤炭学报, 2024, **49**(4): 2099–2114.
Yang J, Leng C C, Zhang G, et al. Performance study on removal of NO in coal-fired flue gas via photothermal synergistic catalysis of H_2O_2 over copper-modified TiO_2 /carbon fiber film[J]. Journal of China Coal Society, 2024, **49**(4): 2099–2114.
- [7] 符淑璐, 张勤生, 鲁金芝, 等. ZnO 基光电极的构筑及其光催化水分解性能研究进展[J]. 化工进展, 2021, **40**(3): 1413–1424.
Fu S R, Zhang Q S, Lu J Z, et al. Research progress of fabrication of ZnO-based photoanode and photoelectrocatalytic water splitting performances[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, **40**(3): 1413–1424.
- [8] 孟庆明, 王鉴. 并流沉淀法合成 Fe 掺杂 ZnO 及其光催化脱氮性能[J]. 化工学报, 2017, **68**(1): 437–443.
Meng Q M, Wang J. Synthesis of Fe-doped ZnO by parallel flow precipitation method and its photocatalytic denitrification performance[J]. CIESC Journal, 2017, **68**(1): 437–443.
- [9] Chen Y Q, Mao L X, Zhang R X, et al. An efficient Au/ZnO catalyst for the photocatalytic conversion of methane to formaldehyde[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **498**: 155792.
- [10] 佟丽丽, 陈英, 艾敏华, 等. ZnO/WO_3 异质结光催化环烯烃[2+2]环加成制备高能量密度燃料[J]. 化工学报, 2025, **76**(9): 4882–4892.
Tong L L, Chen Y, Ai M H, et al. ZnO/WO_3 heterojunction modulated [2+2] photocycloaddition of cycloolefins for high-energy-density fuels production[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(9): 4882–4892.
- [11] 李萌. 不同形貌 ZnO 材料的制备及光催化性能研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2013.
Li M. Study on the preparation and photocatalytic property of ZnO with different morphologies[D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2013.
- [12] 于艳, 姚秉华, 曹宝月, 等. pH 值对 SnO_2/ZnO 形貌及光催化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, **47**(6): 834–841.
Yu Y, Yao B H, Cao B Y, et al. Effect of pH value on morphology and photocatalytic performance of SnO_2/ZnO [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, **47**(6): 834–841.
- [13] Ren L, Zhang H Y, Yan X Y, et al. Remarkable influence of morphology on hexagonal wurtzite ZnO for photothermocatalytic synergetic oxidation of benzene[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2026, **14**(2): 121534.
- [14] 张庆凤. $\text{ZnO}\{101\}$ 半极性面负载 Au 催化 CO 氧化的实验和理论研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2018.
Zhang Q F. Experimental and theoretical studies of the catalytic CO oxidation by gold supported on the semi-polar $\text{ZnO}\{101\}$ surfaces[D]. Wuhan: South-central University for Nationalities, 2018.
- [15] Chebbi A, Sinopoli A, Abotaleb A, et al. Photocatalytic conversion of carbon dioxide, methane, and air for green fuels synthesis[J]. Catalysis Science & Technology, 2023, **13**(17): 4895–4918.
- [16] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1994, **50**(24): 17953–17979.
- [17] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Computational Materials Science, 1996, **6**(1): 15–50.
- [18] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. Physical Review B, 1993, **47**(1): 558–561.
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, **77** (18): 3865–3868.
- [20] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study[J]. Physical Review B, 1998, **57**(3): 1505–1509.
- [21] Cao X M, Burch R, Hardacre C, et al. An understanding of chemoselective hydrogenation on crotonaldehyde over Pt(111) in the free energy landscape: The microkinetics study based on first-principles calculations[J]. Catalysis Today, 2011, **165**(1): 71–79.
- [22] Clay J P, Greeley J P, Ribeiro F H, et al. DFT comparison of intrinsic WGS kinetics over Pd and Pt[J]. Journal of Catalysis, 2014, **320**: 106–117.
- [23] Chen Y Q, Zhang H N, Wang W J, et al. Water splitting promotes the proton-coupled electron transfer process for selective methane

- photooxidation[J]. ACS Catalysis, 2026: acscatal.6c04438.
- [24] 郭润泽, 吴建云, 王文宾, 等. Keggin型杂多酸盐复合材料的制备及其光催化甲烷氧化的性能研究[J]. 中国科学: 化学, 2025, **55**(10): 3063–3072.
- Guo R Z, Wu J Y, Wang W B, et al. Fabrication of Keggin heteropolyacids composite material and their photocatalytic properties for methane oxidation[J]. Scientia Sinica Chimica, 2025, **55**(10): 3063–3072.
- [25] Yuniar G, Saputera W H, Sasongko D, et al. Recent advances in photocatalytic oxidation of methane to methanol[J]. Molecules, 2022, **27**(17): 5496.
- [26] 苏哲林, 李敏麒, 杨超, 等. Co掺杂ZnO/SiO₂复合脱硫剂常温脱硫性能及再生性能[J]. 煤炭学报, 2023, **48**(10): 3928–3936.
- Su Z L, Li M Q, Yang C, et al. Desulfurization and regeneration performance of Co doped ZnO/SiO₂ composite desulfurizer at room temperature[J]. Journal of China Coal Society, 2023, **48**(10): 3928–3936.
- [27] 史晋宜, 魏庆玲, 徐誉宁. 纤锌矿ZnO的形貌调控及其光催化性能研究[J]. 化工生产与技术, 2025, **31**(4): 10–12, 24.
- Shi J Y, Wei Q L, Xu Y N. Study on the morphological control and photocatalytic performance of ZnO from wurtzite[J]. Chemical Production and Technology, 2025, **31**(4): 10–12, 24.
- [28] Hanh N H, Thi Minh Nguyet Q, Van Chinh T, et al. Enhanced photocatalytic efficiency of porous ZnO coral-like nanoplates for organic dye degradation[J]. RSC Advances, 2024, **14**(21): 14672–14679.
- [29] Suganya Josephine G A, Jayaprakash K, Meenakshi G, et al. Photocatalytically active ZnO flaky nanoflowers for environmental remediation under solar light irradiation: effect of morphology on photocatalytic activity[J]. Bulletin of Materials Science, 2021, **44**(4): 247.
- [30] Rodnyi P A, Khodyuk I V. Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review)[J]. Optics and Spectroscopy, 2011, **111**(5): 776–785.
- [31] 张春梅, 王东栋, 方明, 等. 原子层沉积制备氧化锌纳米薄膜的光学性质研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, **36**(1): 27–30.
- Zhang C M, Wang D D, Fang M, et al. Optical properties of ZnO films fabricated by atomic layer deposition[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, **36**(1): 27–30.
- [32] Nosaka Y, Nosaka A Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 2017, **117**(17): 11302–11336.
- [33] Wang P, Feng X Y, Liang J, et al. Dual-site engineering of Au/Sr–ZnO photocatalysts for lattice oxygen-activated methane coupling to ethane with high selectivity[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025, **375**: 125437.
- [34] 李子怡, 冉晨熙, 张跃飞, 等. 高效CO₂光还原的ZnIn₂S₄基光催化剂设计及产物定向调控策略[J]. 化工学报. DOI:10.11949/0438–1157.20251346
- Li Z Y, Ran C X, Zhang Y F, et al. Design of ZnIn₂S₄-based photocatalysts for efficient CO₂ photoreduction and strategy for targeted regulation of products[J]. CIESC Journal, DOI:10.11949/0438–1157.20251346
- [35] Wu P P, Chu Y Y, Wang M L, et al. Subnanometric MoO_x clusters limit overoxidation during photocatalytic CH₄ conversion to oxygenates over TiO₂[J]. Nature Communications, 2025, **16**: 4207.
- [36] 许新然, 李晓聪, 刘璇, 等. Co/Cl掺杂提升嘧啶化氮化碳光催化CO₂还原性能及其机理研究[J]. 化工学报. DOI:10.11949/0438–1157.20251343.
- Xu X R, Li X C, Liu X, et al. Co/Cl doping for enhancing photocatalytic CO₂ reduction performance of pyrimidine-modified carbon nitride and its mechanism[J]. CIESC Journal, DOI: 10.11949/0438–1157.20251343.
- [37] Gong H T, Zhang L, Deng C H, et al. Selective photocatalytic aerobic oxidation of methane to methyl hydroperoxide by ZnO-loaded single-atomic ruthenium oxide catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, **147**(11): 9134–9146.
- [38] 李晓红, 董一宴, 寇曦皓, 等. 多金属氧酸盐刻蚀双金属有机框架促进光催化CO₂还原[J]. 化工学报. DOI:10.11949/0438–1157.20251265.
- Li X H, Dong Y Y, Kou X H, et al. Etching of bimetallic metal – organic frameworks by polyoxometalates to promote photocatalytic CO₂ reduction[J]. CIESC Journal, DOI: 10.11949/0438–1157.20251265.
- [39] Sun M Y, Zhang L, Li Y, et al. Recovering Ag⁺ with nano-MOF-303 to form Ag/AgCl/MOF-303 photocatalyst: The role of stored Cl[–] ions[J]. Chinese Chemical Letters, 2025, **36**(2): 110035.
- [40] Yu S X, Fan S Y, Duan J, et al. Zn–Fe pair sites catalyst for highly selective photocatalytic oxidation of methane to formaldehyde[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025, **365**: 124930.
- [41] Zhao Y B, Luo J Y, Hu H J, et al. AuPd nanoparticle-decorated ultrathin Bi₂TiO₄F₂ sheets for photocatalytic methane oxidation[J]. New Journal of Chemistry, 2022, **46**(22): 10545–10549.
- [42] Pal R, Farnood R. Spectro-kinetic modelling of photocatalytic oxidation of heterocyclic compounds in a continuous-flow packed bed reactor[J]. RSC Advances, 2026, **16**(22): 20282–20294.
- [43] Si F Y, Lv M Y, Cai X, et al. Photocatalytic oxidation of methane to C1 oxygenates promoted by Fe – N – Ti electron bridge[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, **358**: 124417.