



三维ZnO/CdS/NiFe层状双金属氢氧化物光电催化氧化甲烷

刘佳 张英华 黄志安 白智明 高玉坤

Photoelectrocatalytic oxidation of methane over three-dimensional ZnO/CdS/NiFe layered double hydroxide

LIU Jia, ZHANG Ying-hua, HUANG Zhi-an, BAI Zhi-ming, GAO Yu-kun

引用本文:

刘佳, 张英华, 黄志安, 白智明, 高玉坤. 三维ZnO/CdS/NiFe层状双金属氢氧化物光电催化氧化甲烷[J]. 工程科学学报, 2021, 43(8): 1064–1072. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.02.001

LIU Jia, ZHANG Ying-hua, HUANG Zhi-an, BAI Zhi-ming, GAO Yu-kun. Photoelectrocatalytic oxidation of methane over three-dimensional ZnO/CdS/NiFe layered double hydroxide[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(8): 1064–1072. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.02.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.02.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于过渡金属氧化物载氧体的煤矿通风瓦斯处理性能

Performance of ventilation air methane combustion over transition metal oxide oxygen carriers

工程科学学报. 2017, 39(6): 823 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.06.002>

微波水热法快速合成氧化锌纳米棒及其光催化性能

Study of rapidly synthesis of ZnO nanorods by microwave hydrothermal method and photocatalytic performance

工程科学学报. 2020, 42(1): 78 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.05.25.003>

图案化氧化锌在能源器件中的应用

Application of patterned ZnO in energy devices

工程科学学报. 2017, 39(7): 973 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.07.001>

钯掺杂 α -MnO₂无溶剂下催化氧化苯甲醇的性能

Catalytic performance of Pd-doped α -MnO₂ for oxidation of benzyl alcohol under solvent-free conditions

工程科学学报. 2019, 41(2): 230 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.02.010>

碳/氧化锌纳米线阵列/泡沫石墨烯电化学检测叶酸

Electrochemical determination of folic acid using carbon/ZnO nanowire arrays/graphene foam

工程科学学报. 2017, 39(11): 1647 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.11.006>

吡咯/炭黑氧化物复合氧阴极材料的制备及催化性能

Preparation and catalytic studies of pyrrole-doped carbon black oxide cathode materials for oxygen reduction reactions

工程科学学报. 2019, 41(2): 216 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.02.008>

三维 ZnO/CdS/NiFe 层状双金属氢氧化物光电催化氧化甲烷

刘 佳, 张英华[✉], 黄志安, 白智明, 高玉坤

北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: zhangyinghuaustb@sina.com

摘 要 将甲烷以低能耗的方式直接转化为甲醇等高附加值的化学品一直是可持续化工产业的重要目标和重大挑战。本文制备了三维(3D) ZnO/CdS/NiFe 层状双金属氢氧化物(LDH)核/壳/分层纳米线阵列(NWAs)结构材料并将其用于室温、模拟阳光照射下甲烷的光电催化氧化。结果表明 3D ZnO/CdS/NiFe-LDH 具有优异的光电化学性能及催化活性, 甲烷气氛下的光电流密度达到了 $6.57 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (0.9 V vs RHE), 其催化甲烷生成甲醇及甲酸产量分别是纯 ZnO 的 5.0 和 6.3 倍, 两种主要产物的总法拉第效率达到 54.87%。CdS 纳米颗粒(NPs)的沉积显著提升了复合物对可见光的吸收, 促进了光生载流子的分离。而具有三维多孔结构的 NiFe-LDH 纳米片的引入改善了甲烷氧化表面反应动力学, 起到了优异的助催化作用; 并且有效抑制了 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的产生, 防止 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 进一步将甲醇及甲酸氧化为 CO_2 , 提高了甲醇及甲酸的选择性。最后, 提出了三维 ZnO/CdS/NiFe-LDH 复合材料光电催化甲烷转化为甲醇及甲酸的机理, 为甲烷低能耗转化为高价值化学品提供了新思路。

关键词 光电催化; 甲烷; 甲醇; ZnO; NiFe-LDH

分类号 TQ174

Photoelectrocatalytic oxidation of methane over three-dimensional ZnO/CdS/NiFe layered double hydroxide

LIU Jia, ZHANG Ying-hua[✉], HUANG Zhi-an, BAI Zhi-ming, GAO Yu-kun

School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: zhangyinghuaustb@sina.com

ABSTRACT The direct conversion of methane into methanol and other high value-added chemicals with low-energy consumption has always been an important goal and a major challenge for the sustainable chemical industry. In this paper, a three-dimensional (3D) ZnO/CdS/NiFe layered double hydroxide (LDH) shell/core/hierarchical nanowire arrays (NWAs) structure material was fabricated and utilized for photoelectrocatalytic oxidation of methane at room temperature under simulated sunlight. Results show that the ZnO/CdS/NiFe-LDH photoanode exhibits excellent photoelectrochemical performance and catalytic activity. The photocurrent density under the methane atmosphere reached $6.57 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 0.9 V vs RHE . Yields of methane oxidation products, which mainly are methanol (CH_3OH) and formic acid (HCOOH), catalyzed by the synthesized ZnO/CdS/NiFe-LDH composite are 5.0 and 6.3 times those of pure ZnO, respectively. The total Faraday efficiency of the two main products reach 54.87%. The deposition of CdS nanoparticles (NPs) significantly facilitates the absorption of visible light and promotes the separation of photo-generated carriers. The introduction of NiFe-LDH nanosheets with a three-dimensional porous structure improves the surface reaction kinetics of methane oxidation, acting as an excellent co-catalyst. It also effectively inhibits the production of $\text{O}_2^{\cdot-}$, preventing $\text{O}_2^{\cdot-}$ from further oxidizing methanol and formic

收稿日期: 2020-11-02

基金项目: 国家重点研发计划重点专项资助项目(2018YFC0810606-02); 中央高校基本科研业务项目基金资助项目(FRF-TP-20-005A1)

acid into CO_2 , which improves the selectivity of methanol and formic acid. Finally, this paper proposed a mechanism of the photoelectrocatalytic oxidation of methane to methanol and formic acid over 3D ZnO/CdS/NiFe-LDH composite material, which provides a new idea for the conversion of methane into high-value chemicals with low-energy consumption.

KEY WORDS photoelectrocatalysis; methane; methanol; ZnO; NiFe-LDH

甲烷作为天然气的主要成分, 由于具有高碳氢比和低有害气体排放率, 一直被认为是传统化石燃料的首选替代能源, 随着全球原油资源日益消耗, 在可预见的将来必将成为碳氢化合物燃料的主要来源. 尤其近年来我国已探明煤层气、页岩气等非常规天然气储量巨大, 据 2018 年联合国贸易和发展会议报告显示, 中国页岩气储量全球第一, 达 31.6 万亿 m^3 ^[1]. 然而中国的页岩气储备大多位于偏远的地区, 这些地方的设备普遍不能满足生产和运输数万亿立方米页岩气的需求^[2]. 因此若能将甲烷转化为甲醇等液态碳氢化合物, 将会大大降低储存及运输成本, 使我国大规模非常规天然气的有效利用成为可能. 且甲醇作为清洁燃料和重要工业产品, 实现甲烷向甲醇的转化将对我国汽车工业、电池工业等领域产生重要影响.

在过去的几十年中, 人们试图通过热催化将甲烷转化成燃料^[3-4], 然而热催化反应过程的高温 ($>700\text{ }^\circ\text{C}$) 环境能量消耗巨大, 经济效益低, 且高温易导致目标产物过氧化. 光催化是一种利用光子而非高温来驱动化学反应的技术, 它在温和环境条件(室温、标准大气压)下被广泛应用于小分子活化, 例如水^[5-6]、氮气^[7-8]和二氧化碳^[9-10]. 近年来光催化技术已被用于甲烷氧化, 例如在紫外或可见光下, WO_3 , TiO_2 和 NiO 作为光阳极将甲烷转化为 CO_2 ^[11-13]. Chen 等^[14] 使用 Ag 修饰的 ZnO 纳米材料在模拟阳光照射下成功地对甲烷进行了氧化. 然而从总体上看现有光催化剂普遍存在光生载流子分离效率低的问题, 极大地制约了光催化氧化甲烷的效果. 因为光电催化成为一种非常有前景的甲烷转化技术, 外加电势的引入可以有效提高光阳极的光生载流子分离率, 极大地提升了催化剂对甲烷的催化性能, 同时增强了催化剂表面反应中间产物的稳定性, 有利于提高终产物的选择性. 但是目前使用光电催化手段实现甲烷转化的报道较少, 其中 Li 等^[15] 以原子层沉积法 (ALD) 生长的 TiO_2 作为光电极, 通过光电化学的方法将甲烷选择性转化为一氧化碳; Amano 等^[16] 在室温下, 以 453 nm 发光二极管作为光源, WO_3 作为光电极在气相光电化学系统中将甲烷转化为乙烷. 但目前为止采用光电催化方式将甲烷直接

转化为以甲醇为主的含氧化合物的研究鲜有报道.

光阳极材料通过吸收太阳光产生电子-空穴对, 并为甲烷活化和有效吸附物种的稳定提供活性位点, 在甲烷转化中起着关键作用. 一维 ZnO 纳米材料是一种宽带隙半导体材料, 其电子迁移率高, 光电导性能好, 比表面积大, 化学性质稳定, 来源丰富成本低, 是制备光电催化剂的理想材料^[17-19]. 但是由于 ZnO 带隙宽, 对太阳能利用率较低, 且其光生载流子复合率高, 因而限制了其在光催化领域的应用. 人们为了提高 ZnO 的光催化活性做了大量的研究工作, 例如掺杂其他元素^[20]、量子点敏化^[21]等. 其中, 硫化镉作为一种性能优异的光敏剂, 带宽为 2.4 eV, 可与 ZnO 复合以增强可见光吸收从而提高光催化效率^[22]. 对于甲烷氧化过程而言, 选择合适的助催化剂不仅能抑制光阳极/电解质界面的载流子复合, 并且可以保护光阳极免受光腐蚀, 从而提高光阳极的光电化学活性. 在这些助催化剂中, NiFe-LDH 由于具有类水滑石多孔立体结构而显示出优异的助催化活性, 其特殊的纳米结构可有效提升光生载流子的运输性能及光吸收性能, 同时有利于增加电化学活性面积^[23-24]. 另外 NiFe-LDH 材料廉价易得、环境友好且稳定性优异, 是不可多得的甲烷氧化助催化剂.

本文研究了在温和条件下以模拟太阳光作为光源, 利用三维 ZnO/CdS/NiFe-LDH 复合材料作为光电极对甲烷进行光电催化氧化. 本文首先对 ZnO/CdS/NiFe-LDH 进行了设计与合成, 并对样品的形貌、晶相和吸收光谱进行了表征; 考察并对比了 ZnO、ZnO/CdS、ZnO/CdS/NiFe-LDH 光阳极的光电化学性能及稳定性, 研究了其光电催化甲烷的产物及法拉第效率; 最后在此基础上提出了三维 ZnO/CdS/NiFe-LDH 复合材料光电催化甲烷转化为甲醇及甲酸的机理, 为甲烷的直接氧化和利用提出了新思路.

1 实验方法

1.1 ZnO/CdS/NiFe-LDH 的制备

ZnO/CdS/NiFe-LDH 样品的制备如图 1 所示. 首先采用水热法制备 ZnO NWAs^[25]. 将 FTO(掺杂

氟的 SnO_2 导电玻璃 ($\text{SnO}_2 : \text{F}$)(FTO) ($2 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) 分别在丙酮, 乙醇和去离子水中超声清洗 10 min, 然后将晶种液 ($0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液) 旋涂到 FTO 基底上. 自然干燥后, 将样品置于 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 30 min, 然后将它们放入含有 150 mL 硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ($25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和六亚甲基四胺 [$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$] ($25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 水溶液的聚四氟乙烯高压釜中, 并在 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 8 h. 最后用去离子水清洗样品表面. 然后采用连续离子层吸附法 (SILAR) 将 CdS 纳米颗粒沉积在 ZnO NWAs 上^[26]. 具体而言, 首先将覆盖有 ZnO NWAs 的 FTO 玻璃浸入 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中 25 s, 并用细小的去离子水流冲洗 25 s. 然后将样品浸入 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ 水溶液中 25 s, 同样用去离子水冲洗 25 s. 将上述沉积过程重复 25 次以获得包覆在 ZnO NWAs 上的壳状 CdS. 最后采用电沉积法制备 NiFe-LDH 纳米片. 将上述 ZnO/CdS NWAs 置于 50 mL 含有 $0.320 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.302 \text{ g NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的电解液中, 沉积电位保持在 -0.7 V (相对于 Ag/AgCl), 沉积时间为 100 s. 最后用蒸馏水清洗所得的 ZnO/CdS/NiFe-LDH NWAs 样品.

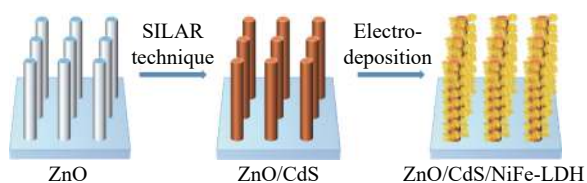


图 1 ZnO/CdS/NiFe-LDH 的制备

Fig.1 Synthetic procedure of ZnO/CdS/NiFe-LDH.

1.2 样品表征

使用配备有能谱仪 (EDS) 的 SUPRA55 场发射扫描电子显微镜观察催化剂的形貌和组成元素, 使用 JEM-2100F 电子显微镜观察催化材料的表面形貌及晶格. 在 Rigaku DMAX-RB X 射线衍射仪 (Cu 靶 $K\alpha$ 辐射) 上进行样品的 X 射线衍射测试. 使用紫外-可见-近红外分光光度计 (Varian Cary 5000) 测试样品的紫外-可见光吸收光谱.

1.3 催化性能测试

甲烷的光电催化氧化实验在玻璃电解池 (容量 200 mL) 中进行. 电解池内安装有三电极系统, 并与电化学工作站 (CHI 660E, CH Instruments Inc., USA) 相连. 三电极系统包括饱和 Ag/AgCl 参比电极 (0.197 V), Pt 丝对电极和工作电极. 工作电极即为覆盖有 ZnO、ZnO/CdS、ZnO/CdS/NiFe-LDH 并用聚丙烯酸酯胶水密封其边缘和背面的 FTO 玻璃. 电解质为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液, 且使用磷

酸盐缓冲液 (PBS, Acros) 使溶液保持 pH 值为 7.1. 光电催化实验在室温和常压下进行. 实验过程如下: 首先将氩气以 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速持续通入电解池中 15 min 以去除电解液中的空气. 随后利用电化学工作站分别在黑暗和光照条件下采集待测样品的线性伏安扫描曲线 (LSV), 电流密度-时间曲线 ($J-t$) 和电化学阻抗谱 (EIS). 光照时使用配备有 AM1.5G 滤光片的 300 W Xe 灯 (PLSSXE300, Perfect-Light Co., China) 对样品正面进行照射, 光照强度为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. 采集结束后, 将甲烷 (99.995%, BAPB Co., China) 以 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速持续通入电解池中 15 min 以使电解液饱和, 然后重复上述采集过程. 实验中每 30 min 利用注射器从电解池中抽取 5 mL 液体, 使用气相色谱仪 (SHIMADZU GC-2014) 对甲烷氧化产物进行检测.

2 结果与讨论

2.1 形貌及元素组成

如图 2(a) 所示, 所制 ZnO NWAs 垂直排列于 FTO 基底上, 长度约为 $1.85 \mu\text{m}$, 直径为 $100 \sim 200 \text{ nm}$. 沉积 CdS NPs 后, CdS NPs 均匀地包裹在 ZnO NWAs 表面, 形成核-壳纳米结构, 壳厚为 $5 \sim 10 \text{ nm}$ (图 2(b), 2(f)). 进一步电沉积 NiFe-LDH 后, 可以看到花状 LDH 纳米片垂直生长在 ZnO/CdS 核-壳 NWAs 表面, 纳米片长度约为 100 nm , 厚度约为 10 nm (图 2(c), 2(e)). X 射线能谱分析图像 (图 2(d)) 进一步证明了所制备的三维 ZnO/CdS/NiFe-LDH 纳米结构的化学成分包括 O, Zn, S, Cd, Ni 和 Fe 元素. 从高分辨透射电镜图像可以更清晰的看到超薄近乎透明的 NiFe-LDH 纳米片紧密地嫁接在 ZnO/CdS 核-壳结构表面, 且可以识别出对应于 CdS (111) 晶面和 NiFe-LDH (012) 晶面的晶格条纹 (图 2(f)).

2.2 晶型分析

对所制 ZnO、ZnO/CdS 及 ZnO/CdS/NiFe-LDH 进行 X 射线衍射测试, 结果如图 3 所示. 对于纯 ZnO, 可以观察到位于 31.8° , 34.4° , 47.6° , 62.8° 和 72.5° 的特征峰, 分别对应于 ZnO 的 (100), (002), (102), (103) 和 (004) 晶面 (JCPDS NO.36-1451)^[27], 其中尖锐的 (002) 峰表明 ZnO 纳米线具有很强的 c 轴取向. 复合 CdS NPs 后, 在 26.5° 和 44.1° 处出现了新的衍射峰, 对应于立方相 CdS 的 (111) 和 (220) 晶面. 对于 ZnO/CdS/NiFe-LDH 复合纳米结构, 23.1° , 33.7° 和 59.7° 处的特征峰显示出 LDH 纳米结构的典型反射, 表明类水滑石 NiFe-LDH 成功嫁接在 ZnO/CdS NWAs 上.

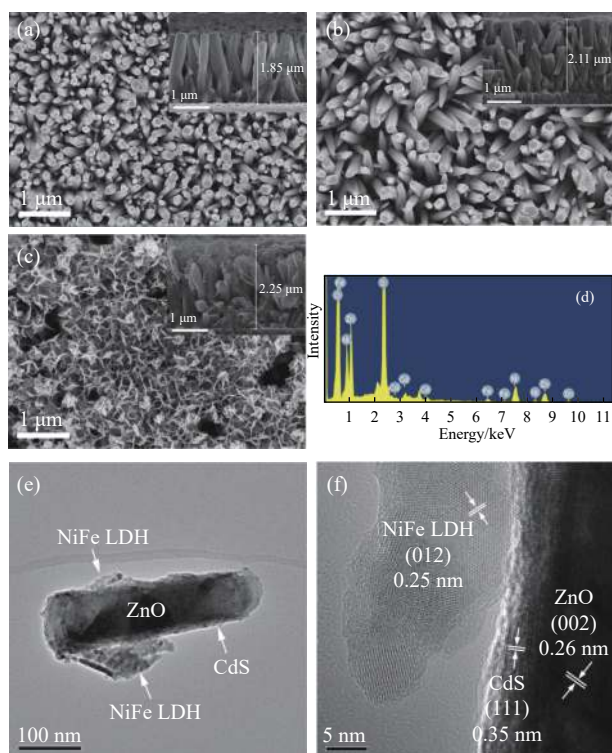


图2 形貌及元素组成。(a) ZnO 的扫描电镜图; (b) ZnO/CdS 的扫描电镜图; ZnO/CdS/NiFe-LDH 的扫描电镜图(c)、X 射线能谱图(d)、透射电镜图(e)及高分辨透射电镜图(f)

Fig.2 Morphology and element composition: (a) SEM images of ZnO; (b) SEM images of ZnO/CdS; SEM images (c), EDS spectra (d), TEM image (e), and HR-TEM image (f) of the ZnO/CdS/NiFe-LDH sample

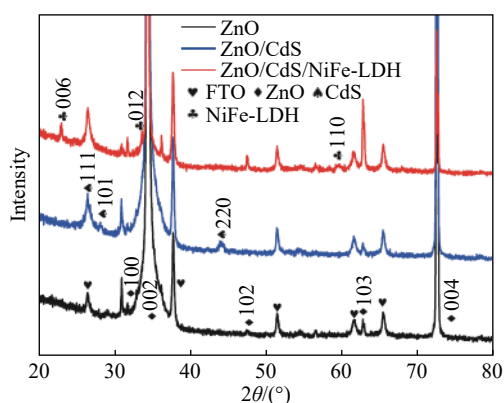


图3 ZnO、ZnO/CdS、ZnO/CdS/NiFe-LDH 的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD patterns of ZnO, ZnO/CdS, and ZnO/CdS/NiFe-LDH photoanodes

2.3 吸收光谱特性

如图4所示,由于 ZnO 是宽带隙半导体,3 种材料均在紫外光区(<400 nm)有明显的光吸收,其中纯 ZnO NWAs 在 380 nm 的能带边缘表现出较强的光吸收,对应于 ZnO 的带隙(3.3 eV)。复合 CdS 后, ZnO/CdS NWAs 在紫外区的光学吸收边缘有些许红移,这是由于窄带隙的 CdS 与 ZnO 复合后,复合物的带隙宽度变窄,从而增强了复合物在

可见光区(400 ~ 800 nm)的光吸收。而沉积了 NiFe-LDH 后,由于其独特的三维多孔结构具有较长的光学通道,使得 ZnO/CdS/NiFe-LDH 复合催化剂与前者相比对可见光的吸收有了进一步的增强,有利于提高其光催化性能。

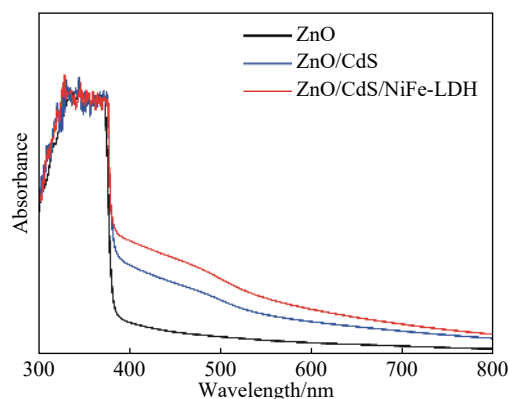


图4 ZnO、ZnO/CdS、ZnO/CdS/NiFe-LDH 的紫外-可见光吸收谱
Fig.4 UV-vis absorption spectra of ZnO, ZnO/CdS, and ZnO/CdS/NiFe-LDH

2.4 光电化学性能及催化甲烷性能分析

如图5所示为 ZnO、ZnO/CdS、ZnO/CdS/NiFe-LDH 3 种材料作为光阳极在标准三电极系统中,以 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速分别在持续通入氩气与甲烷条件下所测线性伏安扫描曲线。图5(a)中可明显观察到光照条件下通入氩气与通入甲烷时光电流密度有明显差别,在 0.9 V (vs RHE) 处甲烷气氛下的光电流密度为氩气气氛下的 1.58 倍,达到了 $0.33 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,由此可见以 ZnO 作为光阳极时甲烷在此发生了氧化反应^[25]。对于 ZnO/CdS 光阳极,光照条件下通入甲烷时的阳极电流相对于纯 ZnO 有明显的提高,在 0.9 V (vs RHE) 下达到了 $4.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图5(b))。这是由于 CdS 光敏剂的复合促进了可见光的吸收,提高了光捕获效率。此外, ZnO 和 CdS 之间的 II 型能带排列有利于光生电子的转移,同时有效抑制了光生载流子的复合。在 ZnO/CdS 核-壳结构上嫁接 NiFe-LDH 纳米片后,甲烷气氛下的光电流密度有了进一步提高,在 0.9 V (vs RHE) 处达到了 $6.57 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图5(c)),分别为 ZnO/CdS 和纯 ZnO 的 1.40 和 19.91 倍。起始电位是衡量光电催化性能的重要指标,通常以电流密度达到 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 所对应电位为起始电位^[28]。由图5(d)可知, ZnO/CdS/NiFe-LDH 的开启电压与 ZnO/CdS 和纯 ZnO 相比分别负移了 0.21 与 0.31 V,由此证明 NiFe-LDH 的修饰不仅提高了光生电子-空穴的分离效率,并且有利于降低甲烷氧化的能量势垒^[29-30]。这是由于

NiFe-LDH 具有内部互相连通的独特 3D 纳米结构, 其内部的短通道有利于光生载流子传输; 此外, 在 NiFe-LDH 中 Ni 是氧化甲烷的主要活性位

点, 将 Fe 整合到 Ni 的氢氧化物中后可以产生更多的活性位点, 从而使 NiFe-LDH 成为改善甲烷氧化表面反应动力学的优异助催化剂^[29].

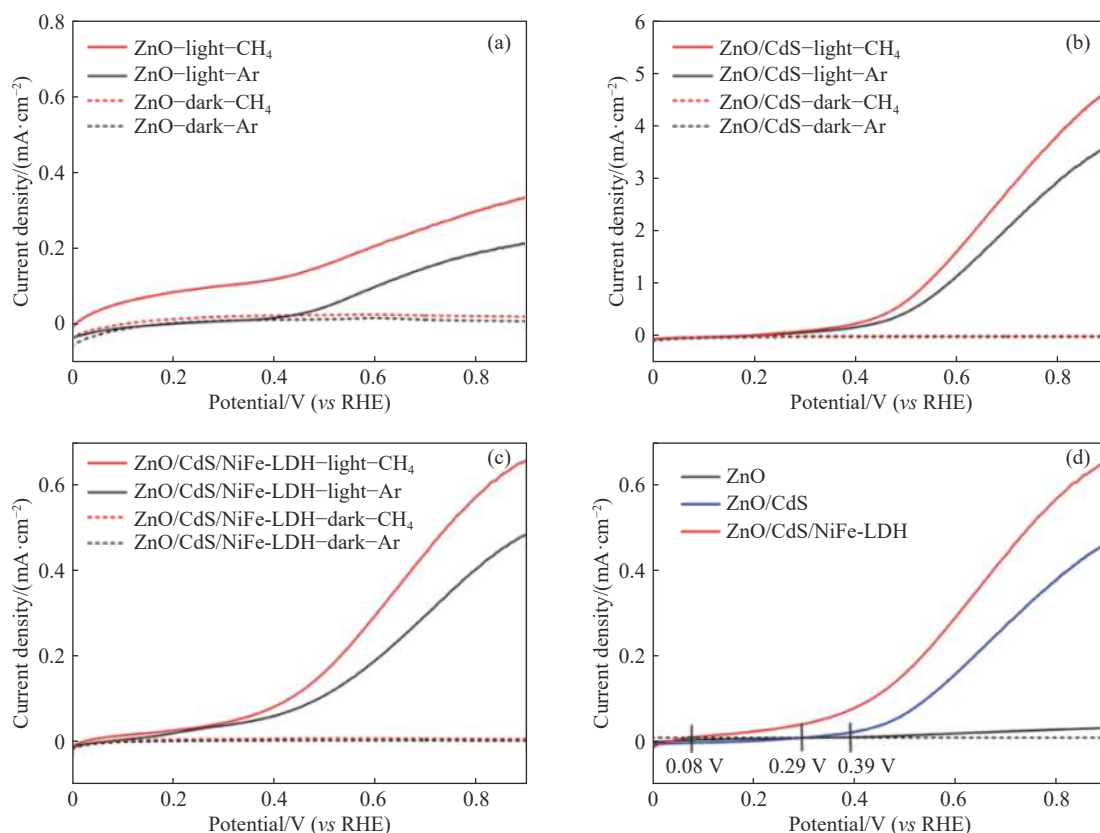


图 5 光阳极的线性伏安扫描曲线. (a) ZnO; (b) ZnO/CdS; (c) ZnO/CdS/NiFe-LDH; (d) 在持续通入甲烷且光照条件下对比图

Fig.5 LSV: (a) ZnO; (b) ZnO/CdS; (c) ZnO/CdS/NiFe-LDH photoanodes; (d) comparison in the presence of CH₄ under illumination

为了进一步研究 ZnO、ZnO/CdS、ZnO/CdS/NiFe-LDH 的光响应行为, 我们测试了各样品在 10 s 光照开/关循环下的瞬态电流密度曲线. 结果如图 6(a) 所示, ZnO、ZnO/CdS、ZnO/CdS/NiFe-LDH 均表现出对光照切换的瞬时光响应. 其中 ZnO/CdS/NiFe-LDH 的光电流密度最高, 达到 $4.46 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 是纯 ZnO ($0.34 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的 13.12 倍, 进一步证明了 ZnO、CdS 和 NiFe-LDH 之间高效的光生电子-空穴对的转移. 图 6(b) 为在黑暗和光照条件下获得的 ZnO、ZnO/CdS、ZnO/CdS/NiFe-LDH 光阳极的电化学阻抗谱, 其中 R_s 为溶液电阻, R_{CT} 为界面电阻, CPE 为常相位角原件, 即假性电容. 由于奈奎斯特曲线在高频下的半径等于电荷转移电阻, 所以曲线半径越大, 电荷传输电阻越大. 按照插图中等效电路图对图中半圆进行拟合可知 ZnO/CdS/NiFe-LDH 电荷转移电阻最低, 这是由于 NiFe-LDH 纳米结构具有较宽的层间距, 有利于离子进行扩散, 从而提高了 CdS/NiFe-LDH 界面处的电荷传输效率, 促进了甲烷的氧化反应. 对于同一光阳极材料, 光

照条件下的阻抗谱曲线半径远小于黑暗条件, 说明可见光可以促进界面电荷传输过程. 光阳极的稳定性对于甲烷的光电催化氧化也至关重要, 因此我们测试了 ZnO、ZnO/CdS、ZnO/CdS/NiFe-LDH 光阳极在三电极系统中持续通入甲烷状态下的时间-电流曲线以表征其稳定性. 由图 6(c) 可知, 纯 ZnO NWAs 样品在光照过程中光电流持续剧烈衰减, 3600 s 后仅余初始光电流值的 30.1%, 这是由于 ZnO NWAs 在光照过程中产生的光生电荷的持续积累使其受到较为严重的光腐蚀从而表现出较差的稳定性; ZnO/CdS 光阳极在测试过程中也表现出明显的光电流衰减, 主要是由于 CdS 易被光生空穴氧化发生分解, 但其与 ZnO NWAs 形成的核-壳结构使二者之间紧密接触, 提高了光生电子-空穴的传输效率, 因而抑制了 ZnO 和 CdS 光腐蚀效应, 使得 ZnO/CdS 光阳极稳定性与纯 ZnO 相比有所提高; 而对于 ZnO/CdS/NiFe-LDH 光阳极, 当光照开启光电流趋于平稳后在整个 3600 s 光照过程中未观察到明显衰减, 表明 ZnO/CdS/NiFe-LDH

具有极好的光电流保持能力及稳定性. 这是由于 NiFe-LDH 的加入改善了光生电荷的动力学传输, 使得 CdS 上的空穴能够迅速转移至 NiFe-LDH, 并

且其紧密排列的片状结构进一步对复合物提供保护作用, 因此 ZnO/CdS/NiFe-LDH 光阳极稳定性大幅提升.

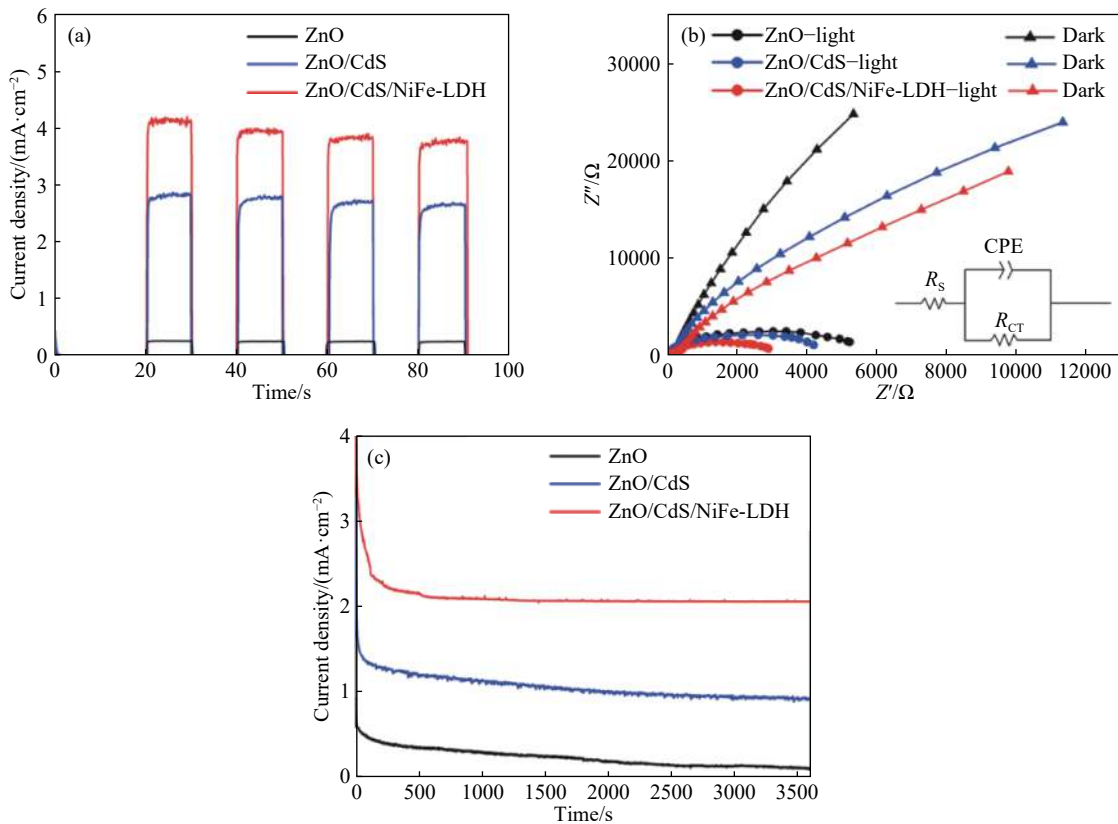


图 6 ZnO、ZnO/CdS、ZnO/CdS/NiFe-LDH 光阳极在持续通入甲烷下的 (a) 1.1 V (vs RHE) 下的计时电流 ($J-t$) 曲线; (b) 光照条件下与黑暗条件下的电化学阻抗谱; (c) 1.1 V (vs RHE) 下的电流-时间稳定性曲线

Fig.6 (a) Chronoamperometric $J-t$ curves collected at 1.1 V (vs RHE) under chopped illumination conditions; (b) EIS plots under dark and light illumination; (c) current-time curves for stability measurement collected at 1.1 V (vs RHE) of ZnO, ZnO/CdS, ZnO/CdS/NiFe-LDH photoanodes saturated with methane

为直观地反映 ZnO、ZnO/CdS、ZnO/CdS/NiFe-LDH 分别作为光阳极在甲烷催化氧化反应中的催化活性, 对持续通入甲烷 2.5 h 后的反应产物进行了对比与分析. 由图 7(a)、7(b) 可知, 本实验中甲烷氧化的主要产物为甲醇和甲酸, 且随着反应的持续进行, ZnO 和 ZnO/CdS 作为光阳极时甲醇和甲酸产量经历了最初阶段的上升后都出现了不同程度的下降, 这是由于在此过程中甲醇与甲酸被进一步氧化为 CO₂ 造成的, 而 ZnO/CdS/NiFe-LDH 作为光阳极时甲醇和甲酸产量不断增加, 反应进行 2.5 h 后两种主要产物的生成量分别是纯 ZnO 的 5.0 以及 6.3 倍, 表明沉积了 NiFe-LDH 后复合光阳极光电催化甲烷性能得到明显提升, 也进一步印证了前文对各光阳极的光电化学性能测试结果. 同时, 甲烷转化为甲醇及甲酸的法拉第效率由下式获得:

$$E_{\text{Faradaic}} = \frac{z \cdot F \cdot N}{Q} \quad (1)$$

式中: z 是甲烷转化为甲醇或甲酸所需的电子数; F 为法拉第常数, $F=96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; N 为对应产物的物质的量, mol; Q 代表电解过程中通过工作电极的电荷总量, C. 由图 7(c) 可知, 甲烷经光电催化氧化生成甲醇和甲酸所对应的法拉第效率由 14.62% 和 5.31% (ZnO) 提高至 41.22% 和 13.65% (ZnO/CdS/NiFe-LDH), 2 种主要产物的法拉第效率总和达到 54.87%. 这是由于 NiFe-LDH 的定向且刚性的 3D 结构具有更多的结构缺陷及活性位点, 增强了其催化氧化甲烷的活性, 促进了羟基自由基的产生, 从而有利于甲醇以及甲酸的生成. 另一方面, NiFe-LDH 中 Fe 的存在可以有效抑制 O₂^{·-} 的产生, 从而防止 O₂^{·-} 进一步将甲醇及甲酸氧化为 CO₂, 因此 NiFe-LDH 的引入有效提高了甲醇及甲酸的生成量及选择性^[31].

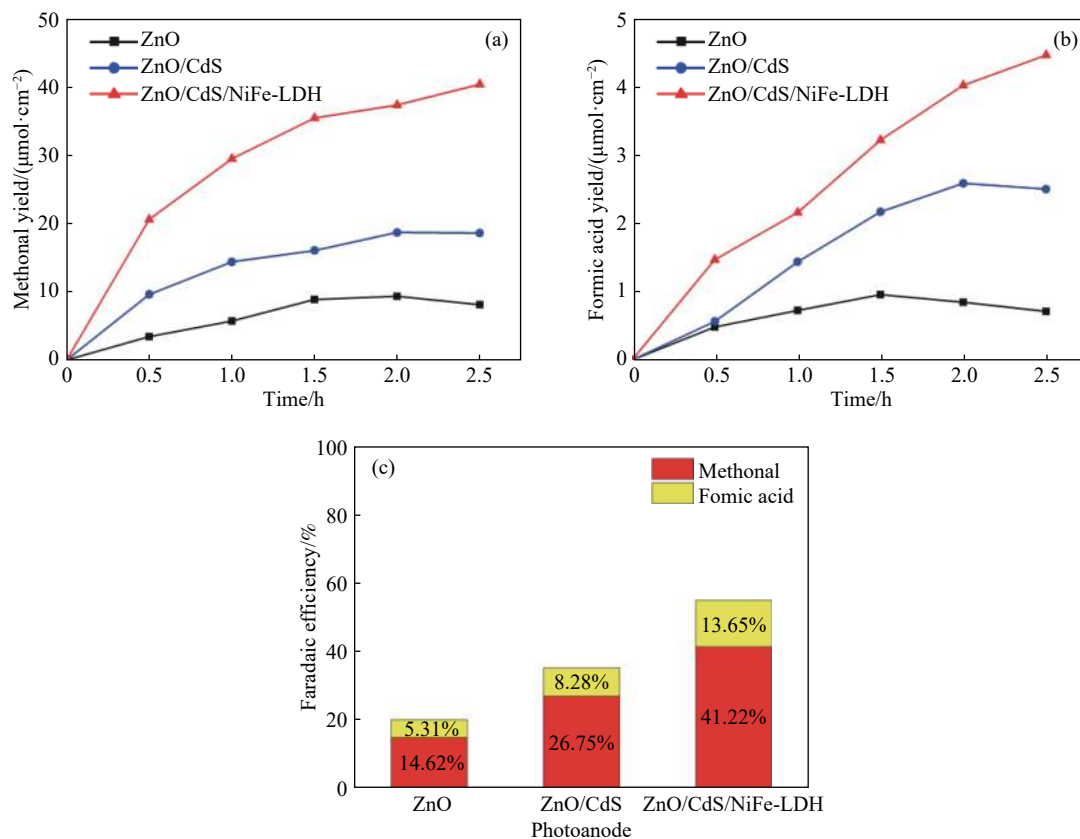


图 7 外加电压为 1.1 V(vs RHE), 光照强度为 AM 1.5G、100 mA·cm⁻², 电解液为 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 水溶液条件下 ZnO、ZnO/CdS、ZnO/CdS/NiFe-LDH 光电催化氧化甲烷转化为甲醇(a)甲酸(b)产量随时间变化曲线图以及 2.5 h 内生成甲醇及甲酸的法拉第效率(c)

Fig.7 Yields of CH₃OH (a) and HCOOH (b) in the photoelectrocatalytic oxidation of CH₄ with ZnO, ZnO/CdS, and ZnO/CdS/NiFe-LDH catalysts, with a potential of 1.1 V (vs RHE) under simulated sunlight illumination (AM 1.5G, 100 mA·cm⁻²), and the electrolyte is 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ aqueous solution; (c) Faradaic efficiencies of CH₃OH and HCOOH for ZnO, ZnO/CdS, and ZnO/CdS/NiFe-LDH for a 2.5-h operation

基于上述讨论, 本文提出了三维 ZnO/CdS/NiFe-LDH 光电催化氧化甲烷的反应机制。如图 8 所示, 在模拟阳光的照射下, ZnO 主要吸收紫外光使其价带(VB)中的电子激发至导带(CB), 而空穴则留在价带。CdS 的引入能够极大拓展其对可见光的吸收, 从而产生更多的电子-空穴对。由于 CdS 的导带底缘位于 ZnO 导带之上, 因此 CdS 中的光生电子可以很容易地注入到 ZnO 导带, 继而通过一维 ZnO 纳米棒转移至 FTO 衬底, 最后通过外部电路流向对电极。与此同时, ZnO 价带上的空穴被注入到 CdS 价带上, 随后转移至 NiFe-LDH 纳米片上。NiFe-LDH 具有内部互相连通的独特三维纳米结构, 其内部纵横广布的微通道有利于光生载流子的传输, 降低了电子-空穴的复合率。最终 NiFe-LDH 上累积的空穴催化水氧化生成高活性羟基自由基, 开启了甲烷的氧化进程。

下述为甲烷光电催化氧化的电子转移过程。如上所述, 首先 ZnO/CdS/NiFe-LDH 复合材料在模拟阳光照射下产生 e⁻/h⁺对。空穴 h⁺与水分子反应生成羟基自由基和氢离子。同时电子 e⁻与氢离子

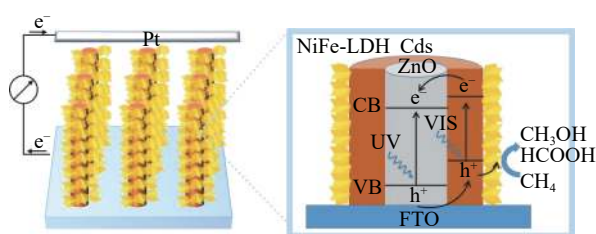
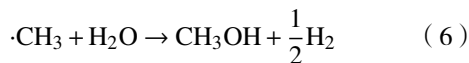
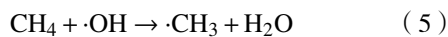
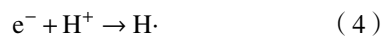
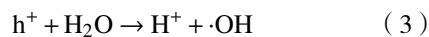
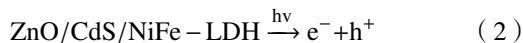


图 8 ZnO/CdS/NiFe-LDH 光电催化氧化甲烷过程电荷转移原理图
Fig.8 Schematic diagram of the charge transfer in ZnO/CdS/NiFe-LDH for photoelectrocatalytic oxidation of methane

反应生成 H 自由基, 该自由基进一步相互结合最终产生氢气。随后上述羟基自由基将与甲烷反应生成甲基自由基, 进而与水分子反应生成甲醇和氢气。所生成甲醇进一步被 OH 自由基活化生成甲酸。





3 结论

提出了一种在温和条件(常温常压)和模拟阳光照射下将甲烷高效转化为甲醇和甲酸的策略。成功制备了三维 ZnO/CdS/NiFe-LDH 材料并将其应用于甲烷氧化, 所生成甲醇及甲酸产量分别是纯 ZnO 的 5.0 以及 6.3 倍, 两种主要产物的总法拉第效率达到 54.87%, 表明所制三维 ZnO/CdS/NiFe-LDH 具有优异的催化活性。这是由于 CdS NPs 的沉积显著提升了复合物对可见光的吸收, 并且由于 ZnO-CdS 核-壳 II 型能带排列结构使得光生载流子的分离效率得到了优化。更重要的是, 引入具有三维多孔结构的 NiFe-LDH 有利于暴露出更多的活性位点, 促进电极表面的光电化学反应, 改善了甲烷氧化表面反应动力学, 起到了优异的助催化作用。此外 NiFe-LDH 中 Fe 的存在可以有效抑制 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的产生, 从而防止 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 进一步将甲醇及甲酸氧化为 CO_2 , 有效提高了甲醇及甲酸的选择性。本工作显示出三维 ZnO/CdS/NiFe-LDH 材料作为光阳极光电催化氧化甲烷的优异特性与潜力, 为甲烷的绿色、经济转化与利用提供了新思路。

参 考 文 献

- [1] Xu S, Gou Q Y, Hao F, et al. Shale pore structure characteristics of the high and low productivity wells, Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin, China: Dominated by lithofacies or preservation condition? *Mar Petroleum Geol*, 2020, 114: 104211
- [2] Zeng S, Gu J F, Yang S Y, et al. Comparison of techno-economic performance and environmental impacts between shale gas and coal-based synthetic natural gas (SNG) in China. *J Clean Prod*, 2019, 215: 544
- [3] Zhang Q J, He D H, Zhu Q M. Direct partial oxidation of methane to methanol: Reaction zones and role of catalyst location. *J Nat Gas Chem*, 2008, 17(1): 24
- [4] Alvarez-Galvan M C, Mota N, Ojeda M, et al. Direct methane conversion routes to chemicals and fuels. *Catal Today*, 2011, 171(1): 15
- [5] Peerakiathajohn P, Yun J H, Chen H, et al. Stable hematite nanosheet photoanodes for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Adv Mater*, 2016, 28(30): 6405
- [6] Jiang C, Moniz S J A, Wang A, et al. Photoelectrochemical devices for solar water splitting-materials and challenges. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(15): 4645
- [7] Liu H M, Wu P, Li H T, et al. Unravelling the effects of layered supports on Ru nanoparticles for enhancing N_2 reduction in photocatalytic ammonia synthesis. *Appl Catal B: Environ*, 2019, 259: 118026
- [8] Ithiuphalap K, Zhang H G, Guo L, et al. Photocatalysis and photoelectrocatalysis methods of nitrogen reduction for sustainable ammonia synthesis. *Small Methods*, 2019, 3(6): 1800352
- [9] AlOtaibi B, Kong X, Vanka S, et al. Photochemical carbon dioxide reduction on Mg-doped Ga(in)N nanowire arrays under visible light irradiation. *ACS Energy Lett*, 2016, 1(1): 246
- [10] Sagara N, Kamimura S, Tsubota T, et al. Photoelectrochemical CO_2 reduction by a p-type boron-doped g-C $_3$ N $_4$ electrode under visible light. *Appl Catal B: Environ*, 2016, 192: 193
- [11] Hameed A, Ismail I M I, Aslam M, et al. Photocatalytic conversion of methane into methanol: Performance of silver impregnated WO_3 . *Appl Catal A: Gen*, 2014, 470: 327
- [12] Gondal M A, Hameed A, Suwaiyan A. Photo-catalytic conversion of methane into methanol using visible laser. *Appl Catal A: Gen*, 2003, 243(1): 165
- [13] Villa K, Murcia-López S, Morante J R, et al. An insight on the role of La in mesoporous WO_3 for the photocatalytic conversion of methane into methanol. *Appl Catal B: Environ*, 2016, 187: 30
- [14] Chen X, Li Y, Pan X, et al. Photocatalytic oxidation of methane over silver decorated zinc oxide nanocatalysts. *Nat Commun*, 2016, 7: 12273
- [15] Li W, He D, Hu G X, et al. Selective CO production by photoelectrochemical methane oxidation on TiO_2 . *ACS Central Sci*, 2018, 4(5): 631
- [16] Amano F, Shintani A, Tsurui K, et al. Photoelectrochemical homocoupling of methane under blue light irradiation. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(2): 502
- [17] Li R, Xia Y, Xu L, et al. Study of rapidly synthesis of ZnO nanorods by microwave hydrothermal method and photocatalytic performance. *Chin J Eng*, 2020, 42(1): 78
(李蕊, 夏忆, 许磊, 等. 微波水热法快速合成氧化锌纳米棒及其光催化性能. *工程科学学报*, 2020, 42(1): 78)
- [18] Bai X J, Wang L, Zong R L, et al. Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and graphene hybridization. *Langmuir*, 2013, 29(9): 3097
- [19] Bai Z M, Zhang Y H. A $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnO}/\text{CdS}$ tandem photoelectrochemical cell for self-driven solar water splitting. *J Alloys Compd*, 2017, 698: 133
- [20] Pascariu P, Homocianu M, Cojocaru C, et al. Preparation of La doped ZnO ceramic nanostructures by electrospinning-calcination method: Effect of La^{3+} doping on optical and photocatalytic properties. *Appl Surf Sci*, 2019, 476: 16
- [21] Sowik J, Miodyńska M, Bajorowicz B, et al. Optical and photocatalytic properties of rare earth metal-modified ZnO quantum dots. *Appl Surf Sci*, 2019, 464: 651
- [22] Bai Z M, Yan X Q, Li Y, et al. 3D-branched ZnO/CdS nanowire arrays for solar water splitting and the service safety research. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(3): 1501459
- [23] Luo J, Im J H, Mayer M T, et al. Water photolysis at 12.3%

- efficiency *via* perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts. *Science*, 2014, 345(6204): 1593
- [24] Hou Y, Wen Z H, Cui S M, et al. Strongly coupled ternary hybrid aerogels of N-deficient porous graphitic-C₃N₄ nanosheets/N-doped graphene/NiFe-layered double hydroxide for solar-driven photoelectrochemical water oxidation. *Nano Lett*, 2016, 16(4): 2268
- [25] Liu J, Zhang Y H, Huang Z A, et al. Photoelectrocatalytic oxidation of methane into methanol over ZnO nanowire arrays decorated with plasmonic Au nanoparticles. *Nano*, 2019, 14(2): 1950017
- [26] Tak Y, Hong S J, Lee J S, et al. Fabrication of ZnO/CdS core/shell nanowire arrays for efficient solar energy conversion. *J Mater Chem*, 2009, 19(33): 5945
- [27] Weng B, Yang M Q, Zhang N, et al. Toward the enhanced photoactivity and photostability of ZnO nanospheres *via* intimate surface coating with reduced graphene oxide. *J Mater Chem A*, 2014, 2(24): 9380
- [28] Daems N, Sheng X, Vankelecom I F J, et al. Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A*, 2014, 2(12): 4085
- [29] Lu Z Y, Xu W W, Zhu W, et al. Three-dimensional NiFe layered double hydroxide film for high-efficiency oxygen evolution reaction. *Chem Commun*, 2014, 50(49): 6479
- [30] Liang H F, Meng F, Cabán-Acevedo M, et al. Hydrothermal continuous flow synthesis and exfoliation of NiCo layered double hydroxide nanosheets for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nano Lett*, 2015, 15(2): 1421
- [31] Xie J J, Jin R X, Li A, et al. Highly selective oxidation of methane to methanol at ambient conditions by titanium dioxide-supported iron species. *Nat Catal*, 2018, 1(11): 889