

文章编号:0253-2328(2025)03-0248-08

# LSPR效应对 Au/ZnO 催化剂光热催化 CH<sub>4</sub>氧化制 CH<sub>3</sub>OH 性能的影响

李 虾<sup>1,2</sup>, 王骏邳<sup>1,2</sup>, 傅亚杰<sup>1,2</sup>, MASAKAZU Anpo<sup>1,2\*</sup>, 谭 理<sup>1,2</sup>

(1.福州大学 分子催化与原位表征研究所, 福建 福州 350108; 2.福州大学 化学学院, 福建 福州 350108)

**摘要:**通过调控煅烧温度制备不同粒径(2~13 nm)的 Au/ZnO 催化剂,探究局域表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)效应强度对光热下该催化剂催化 CH<sub>4</sub>氧化制 CH<sub>3</sub>OH 性能的影响。通过 X-射线粉末衍射仪、比表面与孔隙度分析仪、场发射透射电子显微镜、紫外-可见漫反射光谱仪、稳态荧光光谱仪、电子顺磁共振波谱仪等,对 Au/ZnO 及催化反应中间体进行表征。通过光热催化 CH<sub>4</sub>氧化反应实验评估 Au/ZnO 的活性,使用核磁共振波谱仪、气相色谱仪对液相和气相产物进行分析。结果表明,随着煅烧温度升高,Au 纳米颗粒的粒径增大,LSPR 效应增强。适度的 LSPR 效应,通过热电子注入机制促进光生载流子分离,进而提升催化剂的活性,但 LSPR 效应过强,过量的热电子将加速载流子复合,反而降低催化剂的催化性能。研究结果为分析贵金属 LSPR 效应对催化剂反应性能的影响、设计高效光热催化体系以实现 CH<sub>4</sub>选择性转化,提供了重要参考。

**关键词:**CH<sub>4</sub>氧化;CH<sub>3</sub>OH;光热催化;Au;局域表面等离子体共振效应

**分类号:**(中图)TQ426

**文献标志码:**A

随着全球能源需求量持续攀升与环境问题日益凸显,开发清洁、高效的能源转化技术,成为当前科学研究与技术创新的核心问题。CH<sub>4</sub>作为天然气的主要成分,具有储量丰富、燃烧热值高、碳排放量相对较低的特点,被视为一种重要的能源载体。然而,将 CH<sub>4</sub>转化为高附加值的液态化学品,仍面临诸多科学挑战。CH<sub>3</sub>OH 是重要的化工原料,在其生产过程中,急需能将 CH<sub>4</sub>选择性氧化生成 CH<sub>3</sub>OH 的催化剂及催化技术<sup>[1-2]</sup>。CH<sub>4</sub>分子具有较高的 C—H 键能(约 439 kJ/mol)、低极化率及电子亲和能,这导致 CH<sub>4</sub>分子的活化能垒较高,催化反应的效率普遍不高<sup>[3-4]</sup>。传统的热催化反应往往在苛刻条件下才能实现 CH<sub>4</sub>的热活化,例如,较高的反应温度,使用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或发烟 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等强氧化剂<sup>[5-9]</sup>。尽管这些条件能够促进 CH<sub>4</sub>的转化,但反应不易控制,倾向于完全氧化成 HCOOH 和 CO<sub>2</sub>,这促使研究者探索更为温和且高效的反应路径。

光催化技术作为一种新兴的替代方案,利用光子能量克服反应活化能垒,能够在温和条件下实现 CH<sub>4</sub>的选择性氧化,突破了传统热催化反应的热力学限制<sup>[10]</sup>,为 CH<sub>4</sub>在低温条件下选择性氧化研究提供了可能性。近年来,贵金属修饰的半导体光催化剂,在 CH<sub>4</sub>选择性氧化领域取得重要进展。研究结果显示,Au、Ag、Pt 等贵金属纳米颗粒,因优异的电子捕获能力和 O<sub>2</sub>活化特性,可显著提升半导体的光催化性能<sup>[11-15]</sup>。Au 作为光催化 CH<sub>4</sub>氧化反应中常见的金属助剂,可有效活化 O<sub>2</sub>产生·OH 和·OOH,且具有较强的局域表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)效应。LSPR 效应表现为紫外-可见-近红外光谱区的强宽带吸收,其能量经热载流子产生、局域加热和近场增强等多途径耗散,在光热催化中发挥多重作用<sup>[16]</sup>。然而,现有研究对 LSPR 效应的认识仍存在局限性<sup>[17-18]</sup>:一方面,在光催化 CH<sub>4</sub>研究中,未能深

收稿日期:2025-07-12

基金项目:国家重点研发基金资助项目(2022YFB410800);国家自然科学基金资助项目(22172032;U22A20431)

作者简介:李虾(1999—),女,硕士研究生,主要从事光热催化甲烷转化研究,(电子信箱)1531666032@qq.com。

\*通信联系人:MASAKAZU Anpo(1945—),男,教授,博士,主要从事固体表面光化学反应特性研究,(电子信箱)c217010@omu.ac.jp。

引用格式:李虾,王骏邳,傅亚杰,等.LSPR效应对 Au/ZnO 催化剂光热催化 CH<sub>4</sub>氧化制 CH<sub>3</sub>OH 性能的影响[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2025,46(3):248-255.

入探究LSPR效应强度对CH<sub>4</sub>催化性能的影响;另一方面,部分研究仅关注LSPR效应强度对催化剂性能的促进作用,忽略了其负面效应。例如,Cai等<sup>[17]</sup>的研究结果显示,在紫外和可见光协同照射下,Au-Pd/TiO<sub>2</sub>催化剂表现出显著增强的CH<sub>4</sub>转化性能,使CH<sub>3</sub>OH产生量从6.2 mmol/g提升至8.6 mmol/g,但研究中未深入探讨LSPR效应强度对催化剂反应活性的影响。金属纳米颗粒的LSPR效应强度与其粒径大小密切相关<sup>[19]</sup>。Zhou等<sup>[13]</sup>发现,随着Au纳米颗粒粒径增大,Au纳米颗粒的LSPR效应增强。ZnO作为光催化CH<sub>4</sub>氧化中常见的半导体催化剂,因具有3.2 eV的适宜带隙以及良好活化CH<sub>4</sub>和O<sub>2</sub>的能力,成为研究LSPR效应的理想载体<sup>[10]</sup>。

文中通过调控煅烧温度,在ZnO上负载尺寸可控(2~13 nm)的Au纳米颗粒,成功合成出一系列具有不同强度LSPR效应的Au/ZnO催化剂。通过对比实验,考察Au/ZnO催化剂在光(紫外-可见光和纯紫外光)照射、热条件下催化CH<sub>4</sub>的性能,进而探究LSPR效应强度对CH<sub>3</sub>OH合成的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

氧化锌(ZnO)、氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,  $M_w=40\ 000$ )、硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>),以上试剂均为分析纯(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

磁力搅拌器(亚速旺(上海)商贸有限公司)、离心机(亚速旺(上海)商贸有限公司)、真空烘箱(上海精宏实验设备有限公司)、马弗炉(合肥科晶材料技术有限公司)、光热釜(北京世纪森朗实验仪器有限公司)、Xe灯(北京镁瑞臣科技有限公司)。

### 1.2 催化剂的制备

采用NaBH<sub>4</sub>还原法制备Au负载量 $w=1.0\%$ 的Au/ZnO催化剂<sup>[20]</sup>:称取1.0 g ZnO粉末,将其分散于250 mL去离子水中,超声处理30 min。将1.02 mL 50 mmol/L HAuCl<sub>4</sub>溶液与7.20 mL 0.1 mmol/L PVP溶液混合,搅拌条件下缓慢滴加至ZnO悬浮液中,持续搅拌6 h,以确保溶液混合均匀。实验中加入PVP的目的是稳定Au纳米颗粒前驱体,抑制其团聚,从而获得尺寸均一且高度分散的Au纳米颗粒。在保持搅拌状态下,再逐滴加入1.27 mL 0.2 mol/L NaBH<sub>4</sub>溶液。反应完成后,通过离心分离收集产物,用去离子水反复洗涤产物6次,以去除其中的杂质。将所得样品置于60 °C真空烘箱中干燥12 h,研磨,得到目标产物催化剂Au/ZnO。为控制Au纳米

颗粒的粒径,将部分样品分别置于400, 600, 800 °C的马弗炉中焙烧。根据处理温度不同,所得样品(催化剂)分别记为Au/ZnO、Au/ZnO-400、Au/ZnO-600和Au/ZnO-800。

### 1.3 表征仪器及方法

使用SmartLab X-射线粉末衍射仪(日本Rigaku公司)对催化剂进行晶体结构表征。测试条件:铜靶(Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1.540\ 6\ \text{\AA}$ ),扫描范围为50°~90°,扫描速度为5°/min。

使用ASAP 2020 plus比表面与孔隙度分析仪(美国Micromeritics公司)对催化剂进行孔容、孔径以及比表面积分析。

使用FEI Talos F200s场发射透射电子显微镜(美国Thermo Fisher Scientific公司)对催化剂的微观结构、晶格条纹、元素组成以及粒径尺寸进行分析,工作电压为200 kV。

使用Cary 5000 UV-Vis紫外-可见近红外分光光度计(美国Varian公司)对催化剂的紫外光和可见光吸收性能进行分析。以BaSO<sub>4</sub>为基底(扣除背景),扫描范围为200~800 nm。

使用FL/FS-900稳态荧光光谱仪(英国Edinburgh公司)对催化剂的电子-空穴复合效率进行分析。测定时激发光波长为325 nm,测定范围为350~700 nm。

使用ESCALAB 250 X-射线光电子能谱(美国Thermo Fisher Scientific公司)对催化剂的表面元素化学价态和电子转移进行分析。测定时,以X-射线为铝靶(Al K $\alpha$ , 1 486.6 eV),工作电压为12 kV,工作电流为20 mA,所有元素的结合能以C1s校准峰位(284.8 eV)为基准进行校正。

使用Bruker EMX plus电子顺磁共振波谱仪(瑞士Bruker公司)对催化剂表面的自由基进行分析。

使用iQS50-IR傅里叶变换红外光谱仪(美国Thermo Fisher Scientific公司)对催化反应中间体进行表征。仪器配备碲镉汞(MCT)检测器及Harrick控温系统。具体操作:在300 °C恒温条件下,用Ar气(流速为20 mL/min)预处理样品1 h,以彻底清除其表面吸附的杂质。冷却至30 °C,以采集的背景光谱作为后续数据处理的基准。将混合原料气以20 mL/min通入原位池,同时开启300 W Xe灯,将温度以5 °C/min升至150 °C,每隔10 min测定一次。

### 1.4 催化剂的活性评估

通过光热催化CH<sub>4</sub>氧化反应实验评估催化剂活性:将20 mL去离子水加入石英内衬高压反应釜,再加入5 mg催化剂,超声使其均匀分散。向高压反

反应釜中充入 0.1 MPa 的  $O_2$  ( $\varphi=99.99\%$ )、3.9 MPa  $CH_4$  ( $\varphi=99.99\%$ )，在 150 °C 下光照 2 h。将反应釜浸入冰水浴中冷却，收集产物。气相产物用铝箔气袋收集；液相产物经离心分离后取上层清液。

### 1.5 产物分析

采用核磁共振氢谱(H nuclear magnetic resonance spectra,  $^1H$ -NMR) 仪对液相产物中的  $CH_3OOH$ 、 $CH_3OH$ 、 $HCOOH$  等进行检测。以重水 ( $D_2O$ ) 为氘代试剂，以 4,4-二甲基-4-硅戊烷-1-磺酸 (DSS) 为内标，配制不同浓度的标准溶液，绘制各目标产物的标准曲线，再采用内标法计算各产物的质量。

气相产物用 GC-2014 型气相色谱仪(日本 Shimadzu 公司)进行分析。气相色谱仪(以 Ar 气为载体)配备火焰电离检测器 (FID)、热导检测器 (TCD)、色谱柱和氧化铝填充柱，可检测低碳化合物和  $H_2$ 。测试前，测定已知体积分数标准气体对应

的峰面积。以体积分数为  $X$ 、峰面积为  $Y$ ，计算得到不同气体的标准曲线，再采用标准曲线法计算各气相产物的质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

所有催化剂的 X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD) 谱图见图 1(a)，在  $2\theta=31.7^\circ$ 、 $34.4^\circ$ 、 $36.3^\circ$  处均出现与具有纤锌矿结构的 ZnO (PDF# 99-0111) 相符的特征衍射峰，表明制备出的催化剂的晶体结构与 ZnO 相同。此外，Au/ZnO、Au/ZnO-400 中未检测到 Au 的特征衍射峰 ( $2\theta=38^\circ$ 、 $44^\circ$ )，而经 600、800 °C 处理后催化剂的 XRD 谱图中出现 Au 衍射峰。因此，通过调节煅烧温度( $t$ ) 可以调控 Au 纳米颗粒的粒径，较低  $t$  下形成的 Au 纳米颗粒尺寸较小，随着  $t$  升高，Au 纳米颗粒的粒径逐渐增大。

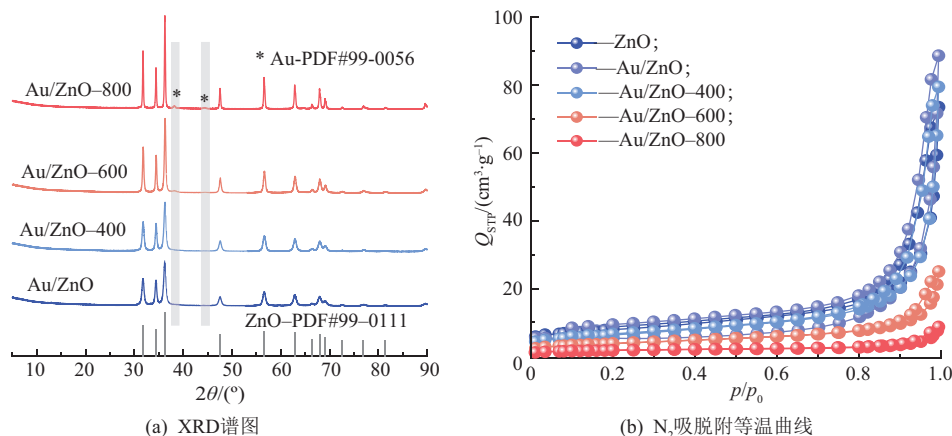


图 1 催化剂的 XRD 谱图、 $N_2$  吸脱附等温曲线

所有催化剂的吸脱附等温曲线均呈现典型的 IV 型(图 1(b))。Au 的引入导致催化剂的比表面积( $S$ )较纯 ZnO 有所降低(表 1)。其中，Au/ZnO、Au/ZnO-400 的孔结构参数变化不明显，而经 600、800 °C 处理的催化剂，表现出孔体积( $V_p$ )、孔径( $D_p$ )显著减小，显示高温煅烧改变了催化剂的孔结构。此外，Au/ZnO-800 的  $S$  显著低于其他催化剂，可能是高温处理导致催化剂中孔道坍塌。

表 1 催化剂的比表面积、孔容和孔径

催化剂	$S / (m^2 \cdot g^{-1})$	$V_p / (cm^3 \cdot g^{-1})$	$D_p / nm$
ZnO	26.63	0.11	20.10
Au/ZnO	15.68	0.13	21.28
Au/ZnO-400	21.89	0.12	22.60
Au/ZnO-600	13.17	0.03	12.64
Au/ZnO-800	5.82	0.01	13.66

所有催化剂均存在约 0.249 nm 的晶格条纹间距(图 2)，该间距对应 ZnO 的(101)晶面间距；同时，观察到约 0.238 nm 的晶格条纹间距，这与 Au 的(111)晶面间距相符。元素映射图显示(图 2)，Au 在 ZnO 载体表面均匀分散。粒径统计结果显示，随着  $t$  升高，Au 纳米颗粒的平均粒径( $D_{av}$ )增大：未煅烧催化剂的  $D_{av}=(2 \pm 0.5)$  nm；经 400 °C 处理后， $D_{av}$  增加至  $(4 \pm 0.5)$  nm；经 600、800 °C 处理后， $D_{av}=(8 \pm 0.5)$ 、 $(13 \pm 0.5)$  nm，这与 XRD 的分析结果相互印证。

O 1s 能谱显示，在 531.4、530.0 eV 处呈现两个特征峰(图 3(a))，分别归属缺陷氧和晶格氧<sup>[13]</sup>。XPS 定量分析结果显示，Au/ZnO 中缺陷氧的相对质量分数为 53%，高于纯 ZnO 中的(46%)。这可能与  $NaBH_4$  还原负载 Au 纳米颗粒有关，在催化剂制备过程中，ZnO 可与  $NaBH_4$  发生反应，导致形成更

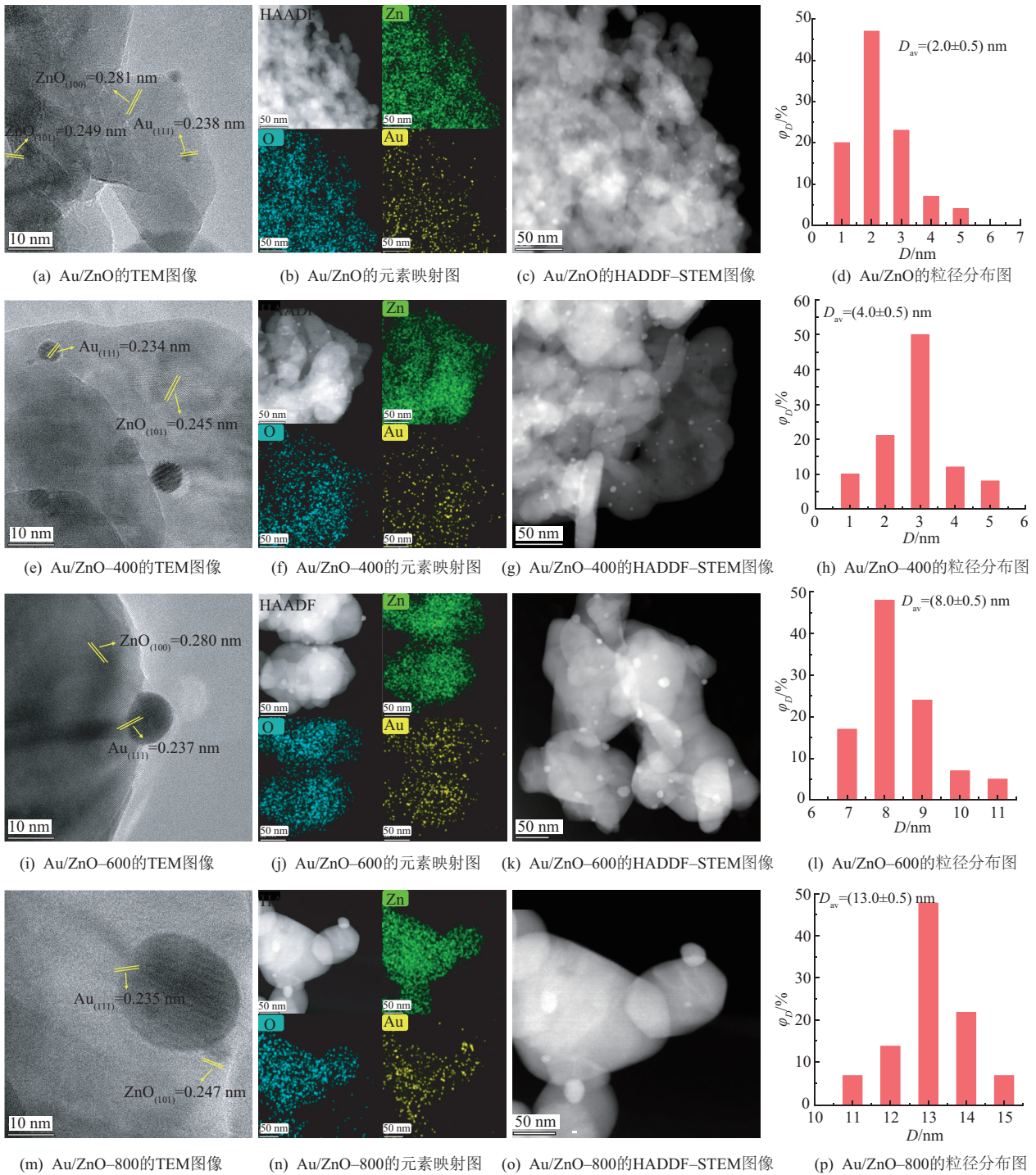


图 2 催化剂的 TEM 图像、元素映射图、HAADF-STEM 图像和粒径分布图

多的缺陷氧物种。Zn 2p 精细谱(图 3(b))显示,特征峰位于 1 044. 4 eV(Zn 2p<sub>1/2</sub>)和 1 021. 3 eV(Zn 2p<sub>3/2</sub>)处,均为 ZnO 的典型特征峰;与纯 ZnO 相比,Au/ZnO 中 Zn 2p 特征峰向低结合能方向偏移 0. 3 eV,这与 O 1s 的结果相对应,显示在 NaBH<sub>4</sub> 强还原剂的作用下,部分 Zn<sup>2+</sup> 被还原为低价态(如 Zn<sup>0</sup> 或 Zn<sup>δ+</sup>)<sup>[21]</sup>。此外,在 Au 4f 能谱(图 3(c))上,86. 5 eV(4f<sub>5/2</sub>),83. 1 eV(4f<sub>7/2</sub>)处出现的特征峰,显示 Au 以金属态形式存在<sup>[13]</sup>。

由光致发光光谱(photoluminescence, PL)可知,相较于纯 ZnO,Au/ZnO 的荧光发射强度显著减弱,显示 Au 的引入有效抑制了光生载流子的复合(图 4(a))<sup>[22]</sup>。

紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)测定结果显示,Au/ZnO 在 400 nm 以下的光吸收曲线与纯 ZnO 没有明显差异,显示引入 Au 并未改变 ZnO 的本体结构(图 4(b))。此外,与纯 ZnO 相比,Au/ZnO 在 500~600 nm 出现明显的特征吸收峰,即 Au

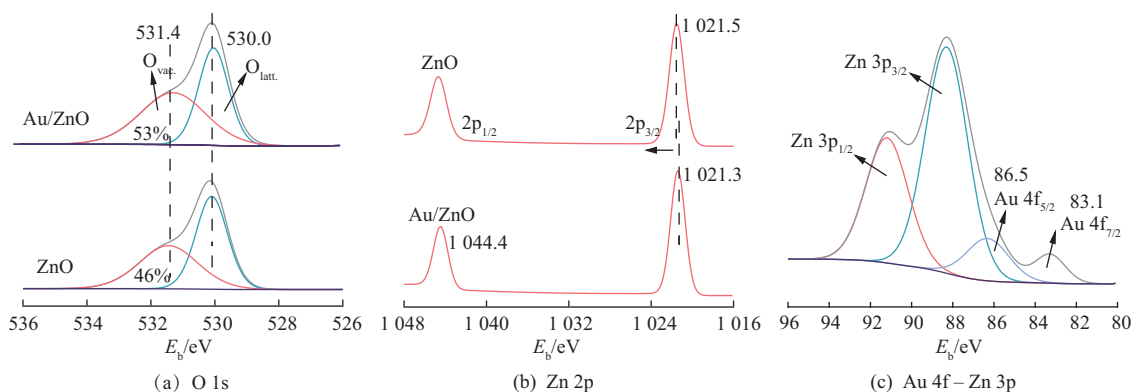


图 3 催化剂的 XPS 谱图

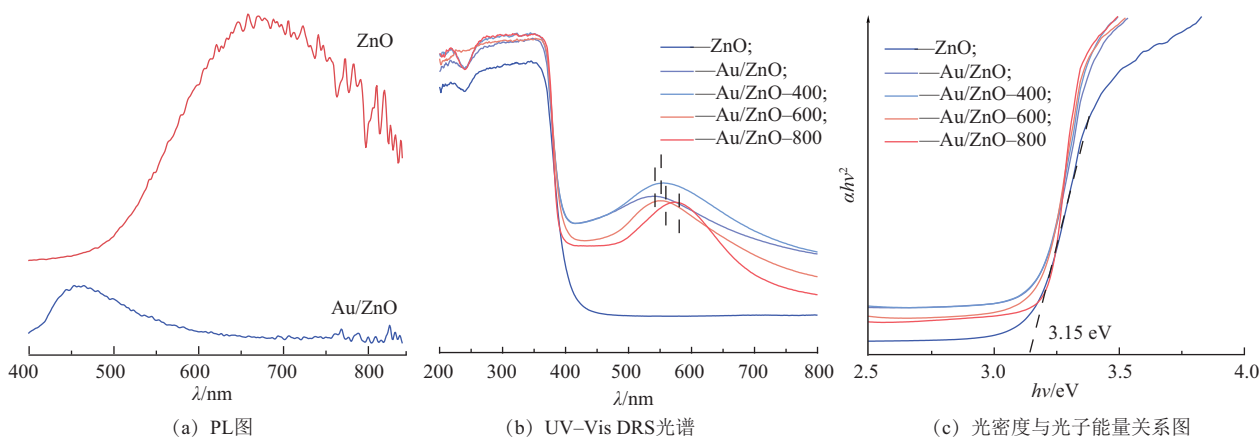


图 4 催化剂的 PL 图、UV-Vis DRS 光谱及光密度与光子能量关系图

纳米颗粒的引入,拓宽了催化剂的光响应范围。进一步分析发现,所有催化剂在紫外区的光吸收行为相差不大。在可见光区,随着  $t$  升高, Au/ZnO 的 LSPR 效应吸收峰发生不同程度红移,从 540 nm 移到 580 nm,这种红移现象与 LSPR 效应的强度有关,即 Au 纳米颗粒的吸收峰红移程度越大, LSPR 效应越显著<sup>[13,23]</sup>。基于 Kubelka-Munk 函数转换的带隙分析结果显示,相较于纯 ZnO, Au/ZnO、Au/ZnO-400、Au/ZnO-600 和 Au/ZnO-800 的带隙均呈现不同程度的窄化(图 4(c)),显示 Au 纳米粒子

的引入,有效调控了催化剂的能带结构,进而降低了带隙宽度、提升了催化剂的光催化性能。

## 2.2 光热催化 $\text{CH}_4$ 氧化性能

紫外-可见光(200~800 nm)和纯紫外光(200~400 nm)照射下,催化剂的反应活性见图 5。LSPR 效应的强度不同,对催化剂反应活性的影响也有差异。当以 Au/ZnO 为催化剂时,在纯紫外光照条件下,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的生成速率( $v$ )为  $6\ 637\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ;而在紫外-可见复合光照射下,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的  $v$  提升至  $8\ 333\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,增加 25%,显示当 Au/ZnO 的

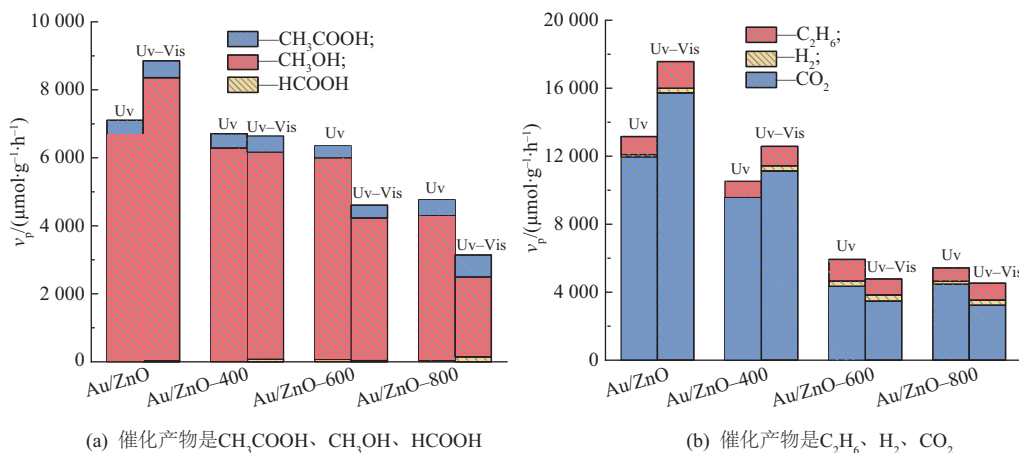


图 5 催化剂的活性分析图

LSPR效应相对较弱时,Au/ZnO的催化性能得到提升。然而,在两种光照条件下,Au/ZnO-400催化CH<sub>4</sub>产CH<sub>3</sub>OH的 $\nu$ 接近(紫外光下 $\nu=6\,260\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,复合光下 $\nu=6\,088\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ),显示此时LSPR效应对CH<sub>3</sub>OH生成速率没有起到促进作用。此外,Au/ZnO-800的催化性能呈现相反的变化趋势,在紫外光照射下CH<sub>3</sub>OH的 $\nu=4\,216\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,而在复合光照射下CH<sub>3</sub>OH的 $\nu$ 反而降低至 $2\,348\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,降低44%,显示LSPR效应过强反而不利于催化反应进行。

因此,随着Au纳米颗粒粒径增大,LSPR效应强度也增强,对催化剂的性能呈现先促进后抑制的作用。当LSPR效应相对较弱时,热电子注入机制有效促进了光生载流子分离,从而提升了催化剂的

活性;当LSPR效应过强时,过量的热电子会突破肖特基势垒的约束,反而加速载流子的复合过程,最终导致催化剂的催化性能下降。

### 2.3 机理研究

通过电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)波谱仪确定在催化过程中起作用的活性物种(图6)。以5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为捕获活性氧自由基的捕获剂,在Xe灯照射1 min条件下,对不同催化剂进行EPR测试。测定结果显示,光照后,在含O<sub>2</sub>的CH<sub>3</sub>OH溶液中,可观察到与·OOH自由基相对应的峰;在含O<sub>2</sub>的H<sub>2</sub>O溶液中,检测到·OH自由基,显示反应中产生·OOH和·OH自由基。

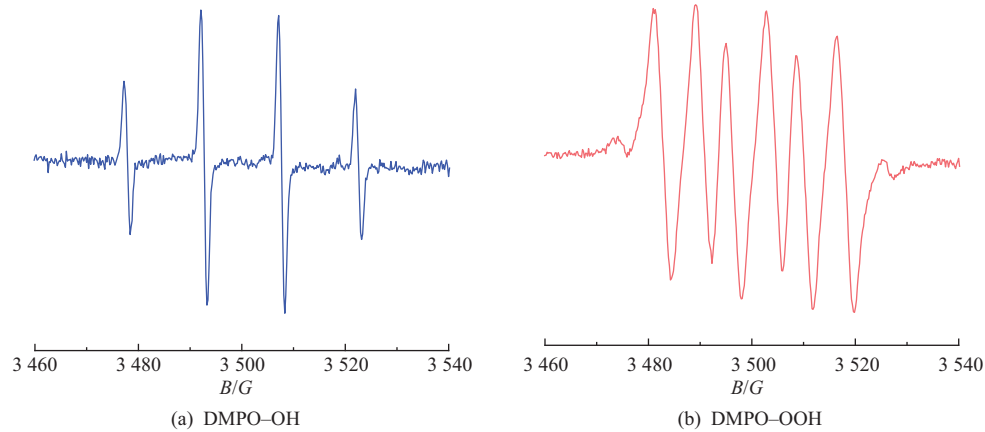


图6 Au/ZnO的EPR光谱

随着原料气(O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>O)的通入,3 715, 1 304 cm<sup>-1</sup>处出现的特征吸收峰分别对应·OH和CH<sub>4</sub>(图7(a))<sup>[24-25]</sup>。同时,1 350 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰,归属CH<sub>3</sub>OOH的振动<sup>[26-28]</sup>。此外,2 824 cm<sup>-1</sup>处检测到甲氧

基(CH<sub>3</sub>O<sup>\*</sup>)的吸收峰,归属中间体CH<sub>3</sub>OH的振动<sup>[29-30]</sup>。1 450, 1 590 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰分别归属HCOO<sup>\*</sup>的振动<sup>[25]</sup>、甲酸盐进一步氧化生成CO<sub>2</sub>的振动<sup>[31]</sup>。同时,2 330 cm<sup>-1</sup>处也出现过氧化产物CO<sub>2</sub>的吸收峰<sup>[32]</sup>。

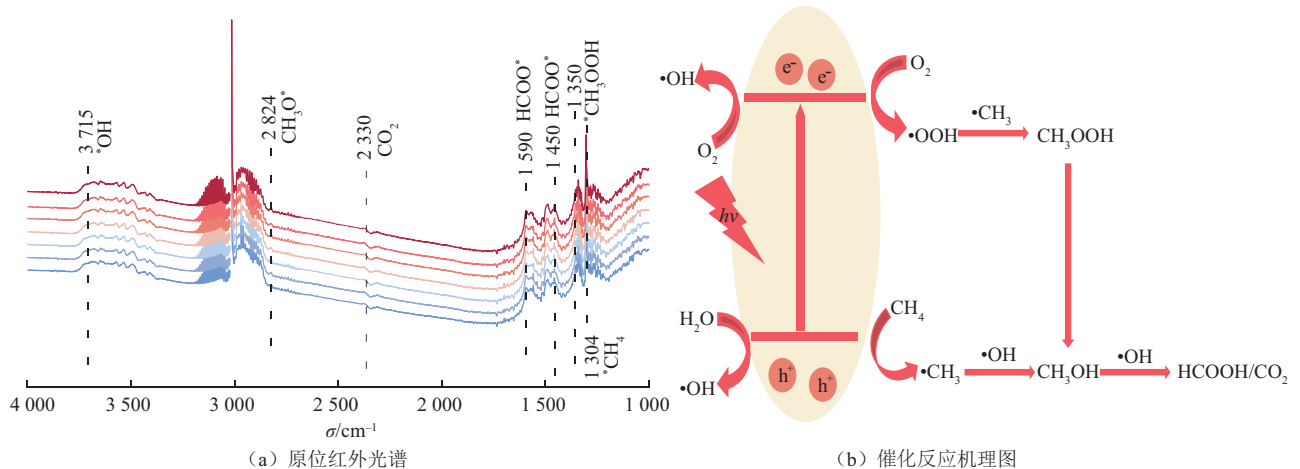


图7 Au/ZnO的原位红外光谱与催化反应机理图

结合EPR和原位红外光谱分析结果,推测光热催化CH<sub>4</sub>制CH<sub>3</sub>OH反应的机理:光激发下生成电子和空穴,空穴氧化CH<sub>4</sub>生成·CH<sub>3</sub>,空穴也可氧化H<sub>2</sub>O

生成部分·OH。O<sub>2</sub>与电子作用生成·OH和·OOH。随后,·CH<sub>3</sub>与·OH结合生成CH<sub>3</sub>OH,·OOH与·CH<sub>3</sub>结合生成CH<sub>3</sub>OOH。最后,CH<sub>3</sub>OH和CH<sub>3</sub>OOH

被·OH 过氧化为 HCOOH 和 CO<sub>2</sub>(图 7(b))。

### 3 结论

通过调控煅烧温度制备不同粒径(2~13 nm)的 Au/ZnO 催化剂,系统研究 LSPR 效应强度对光热下该催化剂催化 CH<sub>4</sub> 制 CH<sub>3</sub>OH 性能的影响。随着煅烧温度升高,Au 纳米颗粒粒径增大,LSPR 效应增强。LSPR 效应强度对 CH<sub>3</sub>OH 合成具有调控作用,小尺寸 Au 纳米颗粒(2 nm)表现为 LSPR 增强效应。在紫外-可见复合光照射下,CH<sub>3</sub>OH 的生成速率较纯紫外光条件下的提升 25%,这是因为当 LSPR 效应相对较弱时,热电子注入机制有效促进了光生载流子分离,从而提升了催化剂的活性。而当 Au 纳米颗粒粒径增大至 13 nm 时,过强的 LSPR 效应会产生过量的热电子,反而加速载流子的复合过程,不利于催化反应进行。所以,在紫外-可见光照射下,CH<sub>3</sub>OH 的生成速率较紫外光照射条件下的降低 44%。此外,通过 EPR 和原位红外光谱分析方法,初步阐明光热催化 CH<sub>4</sub> 氧化制 CH<sub>3</sub>OH 的反应机理。该研究结果不仅为分析贵金属的 LSPR 效应对催化剂反应性能的影响提供了新见解,也为设计高效光热催化体系,以实现 CH<sub>4</sub> 选择性转化,提供了重要参考。

### 参考文献:

- [1] ZHANG Chengcheng, WANG Jing, OUYANG Shenshen, et al. Cocatalysts in photocatalytic methane conversion: Recent achievements and prospects [J]. Science China Chemistry, 2023, 66 (9): 2532-2557.
- [2] SONG Hui, MENG Xiangguang, WANG Shengyao, et al. Selective photo-oxidation of methane to methanol with oxygen over dual-cocatalyst-modified titanium dioxide [J]. ACS Catalysis, 2020, 10 (23): 14318-14326.
- [3] XIAO Zhen, WAN Zhenyu, ZHANG Jiangjie, et al. Interstitial zinc defects enriched ZnO tuning O<sub>2</sub> adsorption and conversion pathway for superior photocatalytic CH<sub>4</sub> oxygenation [J]. ACS Catalysis, 2024, 14 (12): 9104-9114.
- [4] ZHOU Yuanyi, ZHANG Ling, WANG Wenzhong. Direct functionalization of methane into ethanol over copper modified polymeric carbon nitride via photocatalysis [J]. Nature Communications, 2019, 10 (1): 506. DOI:10.1038/s41467-019-08454-0.
- [5] LI Wencui, LI Zhi, SHEN Hengfang, et al. Nitrogen vacancy-rich C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>-confined Fe-Cu diatomic Catalysts for the direct selective oxidation of methane at low temperature [J]. ACS Catalysis, 2024, 14 (14): 10689-10700.
- [6] WANG Wangyang, ZHOU Wei, TANG Yuchen, et al. Selective oxidation of methane to methanol over Au/H-MOR [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145 (23): 12928-12934.
- [7] CHENG Qingpeng, Li Guanna, YAO Xueli, et al. Maximizing active Fe species in ZSM-5 zeolite using organic-template-free synthesis for efficient selective methane oxidation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145 (10): 5888-5898.
- [8] GU Fubo, QIN Xuetao, PANG Liu, et al. Acid-promoted selective oxidation of methane to formic acid over dispersed rhodium catalysts under mild conditions [J]. ACS Catalysis, 2023, 13 (14): 9509-9514.
- [9] BAI Shuxing, LIU Fangfang, HUANG Boling, et al. High-efficiency direct methane conversion to oxygenates on a cerium dioxide nanowires supported rhodium single-atom catalyst [J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 954. DOI:10.1038/s41467-020-14742-x.
- [10] SONG Hui, MENG Xiangguang, WANG Shengyao, et al. Direct and selective photocatalytic oxidation of CH<sub>4</sub> to oxygenates with O<sub>2</sub> on cocatalysts/ZnO at room temperature in water [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141 (51): 20507-20515.
- [11] JIANG Yuheng, LI Siyang, WANG Shikun, et al. Enabling specific photocatalytic methane oxidation by controlling free radical type [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145 (4): 2698-2707.
- [12] WANG Yuxiong, ZHANG Yaoyu, WANG Xiaoliang, et al. photothermal direct methane conversion to formaldehyde at the gas-solid interface under ambient pressure [J]. Nature Communications, 2025, 16 (1): 2550. DOI:10.1038/s41467-025-57854-y.
- [13] ZHOU Qiang, WANG Xinyu, TIAN Xiaojie, et al. Selective photocatalytic oxidation of methane to C1 oxygenates by regulating sizes and facets over Au/ZnO [J]. Nano Research, 2024, 17 (5): 3810-3818.
- [14] ZHOU Qiang, TAN Xiaojie, WANG Xinyu, et al. Selective photocatalytic oxidation of methane to methanol by constructing a rapid O<sub>2</sub> conversion pathway over Au-Pd/ZnO [J]. ACS Catalysis, 2024, 14 (2): 955-964.
- [15] DU Haoran, LI Xiuping, CAO Zhiyang, et al. Photocatalytic O<sub>2</sub> oxidation of CH<sub>4</sub> to CH<sub>3</sub>OH on AuFe-ZnO bifunctional catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 324: 122291. DOI:10.1016/j.apcatb.2022.122291.
- [16] MATEO D, CERRILLO J L, DURINI S, et al. Fundamentals and applications of photo-thermal catalysis [J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50 (3): 2173-2210.
- [17] CAI Xiaojiao, FANG Siyuan, HU Yunhang. Unprecedentedly high efficiency for photocatalytic conversion of methane to methanol over Au - Pd/TiO<sub>2</sub>: What is the role of each component in the system? [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9 (17): 10796-10802.
- [18] YAN Junqing, WU Guangjun, GUAN Naijia, et al. Synergetic promotion of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by gold deposition under UV-visible light irradiation [J]. Chemical Communications, 2013, 49 (100): 11767-11769.
- [19] CHEN Huanjun, SHAO Lei, MING Tian, et al. Understanding the photothermal conversion efficiency

- of gold nanocrystals[J]. *Small*, 2010, 6 (20): 2272-2280.
- [20] ZHOU Wencai, QIU Xueying, JIANG Yuheng, et al. Highly selective aerobic oxidation of methane to methanol over gold decorated zinc oxide via photocatalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8 (26): 13277-13284.
- [21] JIANG Kun, ZHAO Huibo, CHEN Yang, et al. Tuning interfaces between Cu and oxide via atomic layer deposition method for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2024, 14 (2): 261-266.
- [22] ZHANG Huili, YANG Jiaqin, LI Di, et al. Template-free facile preparation of monoclinic WO<sub>3</sub> nanoplates and their high photocatalytic activities[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305: 274-280.
- [23] FAN Yingying, ZHOU Wencai, QIU Xueying, et al. Selective photocatalytic oxidation of methane by quantum-sized bismuth vanadate[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4 (6): 509-515.
- [24] ZHAI Guangyao, YANG Siyuan, CHEN Yihong, et al. Direct photocatalytic oxidation of methane to formic acid with high selectivity via a concerted proton-electron transfer process[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147 (3): 2444-2454.
- [25] SONG Shuang, CHU Wei, SONG Hui, et al. A selective Au-ZnO/TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalyst for oxidative coupling of methane to ethane with dioxygen[J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4 (12): 1032-1042.
- [26] BARNES I, BECKER K H, MIHALOPOULOS N. An FTIR product study of the photooxidation of dimethyl disulfide[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1994, 18 (3): 267-289.
- [27] CHEN Zhongming, WANG Caixia. Rate constants of the gas-phase reactions of CH<sub>3</sub>OOH with O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> at 293K [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 424 (4): 233-238.
- [28] XU Youxun, WANG Chao, LI Xiyi, et al. Efficient methane oxidation to formaldehyde via photon - phonon cascade catalysis[J]. *Nature Sustainability*, 2024, 7 (9): 1171-1181.
- [29] KATTEL S, YAN Binhang, YANG Yixiong, et al. Optimizing binding energies of key intermediates for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over oxide-supported copper[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138 (38): 12440-12450.
- [30] HAN Chunqiu, CAO Yuehan, YU Wang, 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.
- [31] 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.
- [32] CUI Yufei, ZHOU Wenhao, YANG Hui, et al. Largely promoted C-H activation in methane with O<sub>2</sub> via d-orbital hybridization induced by CuO<sub>x</sub> supported on ZnO [J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15 (3): 1607-1615.

## Influence of LSPR Effect on the Photothermal Catalytic Performance of Au/ZnO for CH<sub>4</sub> Oxidation to CH<sub>3</sub>OH

LI Xia<sup>1,2</sup>, WANG Junzhi<sup>1,2</sup>, FU Yajie<sup>1,2</sup>, MASAKAZU Anpo<sup>1,2\*</sup>, TAN Li<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Molecular Catalysis and In-Situ Characterization, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Collage of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** By controlling the calcination temperature, Au/ZnO catalysts with different particle sizes (2–13 nm) were prepared to explore the influence of the intensity of localized surface plasmon resonance (LSPR) on the performance of the catalyst under photothermal conditions. Characterization of the catalysts and reaction intermediates was conducted using X-ray powder diffraction, specific surface area and porosity analyzers, field emission transmission electron microscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, steady-state fluorescence spectroscopy, and electron paramagnetic resonance spectroscopy. The catalytic activity was assessed through photothermal catalytic CH<sub>4</sub> oxidation experiments, and liquid and gas phase products were analyzed using nuclear magnetic resonance spectroscopy and gas chromatography. Results indicate that as the calcination temperature increases, the particle size of Au nanoparticles enlarges, and the LSPR effect intensifies with increasing particle size. An optimal LSPR effect enhances the separation of photo-generated charge carriers through a hot electron injection mechanism, thus improving the catalyst's activity. However, excessive LSPR intensity results in an oversupply of hot electrons that accelerates charge recombination, thereby reducing the catalytic performance of the catalyst under photothermal conditions. The findings provide important insights into analyzing the influence of noble metal LSPR effects on catalytic performance and designing efficient photothermal catalytic systems for selective CH<sub>4</sub> conversion.

**Key words:** methane oxidation; methanol; photothermal catalysis; Au; localized surface plasmon resonance effect

(责任编辑 高继红)