



## Z型异质结 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$ 可见光催化转化低浓度瓦斯制甲醇性能研究

杨娟 单启月 戴俊 张鹤 丰之翔

引用本文:

杨娟, 单启月, 戴俊, 等. Z型异质结 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$ 可见光催化转化低浓度瓦斯制甲醇性能研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(4): 275–287.

YANG Juan, SHAN Qiyue, DAI Jun. Performance study on visible-light catalytic conversion of low concentration coalmine gas to methanol with Z-type heterojunction  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$ [J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(4): 275–287.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1998>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

首套流化床甲醇制丙烯装置工艺优化

Process optimization of the first set of fluidized bed methanol to propylene plant

煤炭科学技术. 2024, 52(4): 359–367 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1013>

年产100万吨甲醇合成流程模拟及影响因素考察

Simulation of methanol synthesis process with annual output of 1 million tons and investigation of influencing factors

煤炭科学技术. 2023, 51(S1): 477–483 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1441>

复合催化剂改性矿用酚醛树脂低热值及发泡性能研究

Study on low calorific value and foaming property of phenolic resin modified by compound catalyst

煤炭科学技术. 2022, 50(5) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/c01b64dd-ab0d-4c5f-8ffe-d16a444215c4>

煅烧温度对Cu/ZSM5催化剂催化活性的影响

Effect of calcination temperature on catalytic activity of Cu/ZSM5

煤炭科学技术. 2019(11) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/bb9559bf-0552-4ba4-a3d0-a3586b4c5cd9>

Pb掺杂尾煤基纳米 $\text{TiO}_2$ 的制备及光催化降解PAM废水的研究

Preparation of Pb-doped tailings-based nano- $\text{TiO}_2$  and study on photocatalytic degradation of PAM wastewater

煤炭科学技术. 2023, 51(6): 257–264 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-0136>

低浓度含氧瓦斯爆炸动力特性及防控关键技术

Dynamic characteristics of low-concentration oxygen-containing gas explosion and prevention and control key technologies

煤炭科学技术. 2020, 48(10) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/3f85d0b6-8665-4c14-bf75-34bdef2b920d>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

杨娟,单启月,戴俊,等. Z 型异质结  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  可见光催化转化低浓度瓦斯制甲醇性能研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(4): 275–287.

YANG Juan, SHAN Qiyue, DAI Jun, *et al.* Performance study on visible-light catalytic conversion of low concentration coalmine gas to methanol with Z-type heterojunction  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$ [J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(4): 275–287.

## Z 型异质结 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$ 可见光催化转化低浓度瓦斯制甲醇性能研究

杨娟<sup>1,2</sup>, 单启月<sup>1</sup>, 戴俊<sup>1,2</sup>, 张鸽<sup>1</sup>, 丰之翔<sup>1</sup>

(1. 河南理工大学安全科学与工程学院, 河南焦作 454003; 2. 煤炭安全生产与清洁高效利用省部共建协同创新中心, 河南焦作 454003)

**摘要:** 因缺乏合理有效的利用途径, 大量低浓度瓦斯( $C_{\text{CH}_4} < 30\%$ )被直接排放, 研究开发低浓度瓦斯高值转化利用方法和技术对保障煤矿安全生产与减缓温室效应具有重要意义, 也是实现我国“双碳”战略目标必不可少的部分。以低浓度瓦斯为碳源制取液体燃料甲醇被认为是其理想的利用途径之一, 以清洁太阳能为驱动力的光催化技术可在室温常压下活化转化甲烷, 为低浓度瓦斯低碳利用提供新途径。首先采用水热法制备  $\text{AgVO}_3$ , 以硫代乙酰胺为硫源, 通过阴离子交换策略在  $\text{AgVO}_3$  表面原位复合  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 构筑出  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  异质结, 改变硫代乙酰胺的用量可调控  $\text{Ag}_2\text{S}$  复合比例。利用 XRD、SEM、TEM 和紫外可见漫反射光谱等对复合催化剂的微观结构进行表征分析, 以体积比为 1:12 的甲烷/空气混合物模拟低浓度瓦斯, 系统研究了  $\text{Ag}_2\text{S}$  复合比例、氧化剂用量、光照强度等对甲烷转化、甲醇产生及其选择性的影响规律, 借助瞬态光电流响应谱和电子顺磁共振谱(EPR)探究了 Z 型异质结构  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  对增强模拟瓦斯转化性能的内在机理。研究表明: 所制  $\text{AgVO}_3$  呈纤维状形貌, 其晶相结构为单斜相, 原位复合的  $\text{Ag}_2\text{S}$  呈纳米颗粒形态, 其平均粒径为 60 nm, 且  $\text{Ag}_2\text{S}$  颗粒均匀分布于  $\text{AgVO}_3$  纤维表面。与单一  $\text{AgVO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{S}$  相比, 复合材料  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  具有更强的光吸收性能,  $\text{AgVO}_3$  的带隙能、价带与导带电势分别为 2.08 eV、2.21 V 和 0.13 V,  $\text{Ag}_2\text{S}$  的带隙能、价带与导带电势分别为 0.91 eV、0.34 V 和 -0.57 V。与  $\text{AgVO}_3$  相比, 复合催化剂  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  具有显著增强的瓦斯转化性能, 可见光照射 1 h 最优催化剂 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的甲烷转化和甲醇产生量为 3.10 mmol/g 和 2.45 mmol/g, 分别为单一  $\text{AgVO}_3$  的 1.72 倍与 2.63 倍, 且其甲醇选择性高达 78.9%; 6 次循环试验结果表明:  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  具有优异的催化稳定性。能带结构分析与 EPR 测试结果表明:  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  异质结遵循 Z 型电荷迁移机制, 这不仅增强了光生电荷的空间分离, 同时使其具有较强的氧化/还原能力, 显著提升低浓度瓦斯定向转化制取甲醇的催化性能, 为低浓度瓦斯低碳高效利用提供新思路。

**关键词:** 低浓度瓦斯; 甲醇; 可见光催化; Z 型异质结; 复合催化剂

中图分类号: TD712; TQ223

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2024)04-0275-13

### Performance study on visible-light catalytic conversion of low concentration coalmine gas to methanol with Z-type heterojunction $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$

YANG Juan<sup>1,2</sup>, SHAN Qiyue<sup>1</sup>, DAI Jun<sup>1,2</sup>, ZHANG Ge<sup>1</sup>, FENG Zhixiang<sup>1</sup>

(1. School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. State Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety and Clean-efficiency Utilization, Jiaozuo 454003, China)

**Abstract:** Large number of low-concentration gas ( $C_{\text{CH}_4} < 30\%$ ) is discharged directly due to the lack of reasonable and effective utilization pathways. Research and development of high-value conversion and utilization methods and technologies for low-concentration gas is

收稿日期: 2023-12-26

责任编辑: 宫在芹

DOI: 10.12438/cst.2023-1998

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52074103, U2004194); 河南省科技攻关重点资助项目(222102320095)

通讯作者: 杨娟(1981—), 女, 河南新乡人, 教授, 博士。E-mail: yangjuan@hpu.edu.cn

of great significance to ensure the safe production in coal seams and mitigate the greenhouse effect, and it is also an indispensable part of realizing China's "double carbon" strategic goal. The production of liquid fuel methanol from low-concentration gas as a carbon source is considered to be one of the ideal utilization pathways. Photocatalytic technology driven by clean solar energy can activate and convert methane at room temperature and atmospheric pressure, providing a novel approach for low-carbon utilization of low-concentration gas.  $\text{AgVO}_3$  was firstly prepared by hydrothermal method.  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  heterojunction was constructed by in-situ decoration of  $\text{Ag}_2\text{S}$  on the surface of  $\text{AgVO}_3$  via ion exchange strategy using thioacetamide as a sulfur source. Molar ratio of  $\text{Ag}_2\text{S}$  could be regulated by varying the amount of thioacetamide. The microstructure of composite catalysts was characterized using XRD, SEM, TEM and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. A methane-air mixture with a volume ratio of 1 : 12 was used as the simulated low-concentration gas, and the effects of  $\text{Ag}_2\text{S}$  compound ratio, oxidant concentration and light intensity on methane conversion, methanol productivity and selectivity were systematically investigated. The intrinsic mechanism of Z-type heterojunction  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  for enhancing the conversion performance of simulated gas was explored by means of transient photocurrent response spectroscopy and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. The results indicated that, the prepared  $\text{AgVO}_3$  shown a fibrous morphology with monoclinic crystalline phase structure. The in-situ composite  $\text{Ag}_2\text{S}$  was in the form of nanoparticles with an average particle size of 60 nm, and the  $\text{Ag}_2\text{S}$  particles were uniformly distributed on the surface of  $\text{AgVO}_3$  fibers. Composite  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  exhibited enhanced light absorption compared to single  $\text{AgVO}_3$  and  $\text{Ag}_2\text{S}$ . The bandgap energy, valence band and conduction band potentials of  $\text{AgVO}_3$  were 2.08 eV, 2.21 V and 0.13 V, and those of  $\text{Ag}_2\text{S}$  were 0.91 eV, 0.34 V and -0.57 V, respectively. The composite catalyst  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  shown significantly enhanced gas conversion performance compared to  $\text{AgVO}_3$ . The methane conversion and methanol production of the optimal catalyst 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  irradiated with visible light for 1 h was 3.10 mmol/g and 2.45 mmol/g, which was 1.72 times and 2.63 times higher than that of the single  $\text{AgVO}_3$ , respectively, and the methanol selectivity was up to 78.9%. The result of 6 cyclic tests shown the excellent catalytic stability of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$ . The results of energy band structure analysis and EPR test shown that, the  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  heterojunction followed the Z-type charge transfer mechanism, which not only enhanced the spatial separation of photogenerated charges, but also maintained strong oxidation-reduction ability, which significantly improved the catalytic performance in the directional conversion of low concentration gas to methanol, and provided a novel idea for the high-efficiency utilization of low-concentration gas in a low-carbon way.

**Key words:** low-concentration CMM; methanol; visible-light catalysis; Z-type heterojunction; composite catalysts

## 0 引言

煤炭是我国现阶段及未来一段时间内的保障性能源,是我国能源的“压舱石”。作为煤炭重要伴生资源的煤层气,又称为矿井瓦斯,其含碳组分甲烷是一种比  $\text{CO}_2$  更活跃的温室气体,根据联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)的评估,甲烷的全球增温潜势是等量  $\text{CO}_2$  的 27.9 倍<sup>[1]</sup>。煤矿灾害中瓦斯灾害事故的后果严重程度最为突出<sup>[2]</sup>,强化瓦斯抽采是保障煤矿安全生产的根本措施<sup>[3]</sup>。“十三五”期间,我国煤矿瓦斯年抽采量保持在 130 亿  $\text{m}^3$  左右,但其利用率不足 45%<sup>[4]</sup>,大量低浓度瓦斯( $C_{\text{CH}_4} < 30\%$ )被直接排放,不仅造成了巨大的资源浪费,且对环境产生了不可逆的危害。加强低浓度瓦斯利用不仅对节约资源、保护环境具有重要意义,也是实现我国“双碳”战略目标必不可少的部分。

目前,低浓度瓦斯的利用途径主要包括瓦斯发电<sup>[5-6]</sup>、瓦斯提纯<sup>[7-8]</sup>与瓦斯催化转化<sup>[9]</sup>。通过固体氧化物燃料电池技术成功实现了低浓度瓦斯向电能的转换,且无氮氧化物等污染物排放,但为避免燃料电池阳极镍金属氧化,需对低浓度瓦斯进行脱氧提浓预处理<sup>[6]</sup>。在低温精馏、气体水合物、变压吸附、膜

分离等低浓度瓦斯提纯技术中,变压吸附分离技术在气体分离领域应用较为常见,但已有研究主要针对甲烷浓度大于 20% 的低浓度瓦斯( $20\% < C_{\text{CH}_4} < 30\%$ )<sup>[8]</sup>,对于浓度低于 10% 的瓦斯富集提浓研究较为缺乏。在天然气化工领域,甲烷可被转化为便于搬运储存且附加值更高的甲醇、乙醇等液体燃料<sup>[10]</sup>,但以丰富的煤矿瓦斯作为原料气的相关研究还较少。将煤矿低浓度瓦斯作为制取甲醇的廉价碳源极具吸引力,这得益于甲醇室温常压下呈液态,易于储存和运输,同时甲醇作为液体燃料能助力我国能源安全,此外甲醇还是一种重要的化工原料,是石油的替代品。因此,研究开发低浓度瓦斯制甲醇技术可为瓦斯清洁利用与缓解其长距离输运安全问题提供有效途径。

相较于间接合成气法生产甲醇,直接氧化甲烷制取甲醇在生产工艺、能源消耗等方面更具优势,成为该领域国内外学者们的研究热点<sup>[11-12]</sup>。与高能耗的传统热催化不同,光催化技术是一项高效、节能的绿色化学转化技术,利用清洁的太阳能或人工光能代替热能驱动甲烷室温活化与转化<sup>[13]</sup>,同时温和可控的转化条件能有效避免目标产物被过度氧化为其他副产物或  $\text{CO}_2$ ,可为低浓度瓦斯催化转化及其综合

利用提供清洁低碳途径。尽管氧化锌( $\text{ZnO}$ )、三氧化钨( $\text{WO}_3$ )、二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )等深价带半导体可在光照条件下驱动甲烷活化与转化<sup>[14-16]</sup>,但已有光催化体系仍面临甲烷转化活性低和产物选择性差的瓶颈问题。催化剂的光吸收性能、光生电荷分离效率和表面催化反应动力学被认为是影响光催化转化性能的 3 个关键因素<sup>[17]</sup>,且上述 3 方面均取决于光催化剂的结构组成。因此,设计合成高效催化剂对实现甲烷室温转化至关重要。

因单组分半导体光催化剂的电荷分离效率低,无法产生较高浓度的活性物种或自由基,不利于甲烷活化及其定向转化。提升甲烷转化性能的主要途径是对催化剂进行改性,较为可行的改性策略包括贵金属沉积、离子掺杂和异质结构建等<sup>[18-20]</sup>。其中,构建异质结复合物是增强光生电荷分离与迁移的有效策略,Z 型异质结作为一种新型复合结构,其构建需要 2 种具有合适能级结构的半导体。Z 型异质结不仅能通过界面电荷迁移改善光生电荷分离效率,而且能赋予光催化体系更强的氧化/还原能力<sup>[21-22]</sup>。同时, $\text{ZnO}$  或  $\text{TiO}_2$  基催化剂仅能被紫外光激发产生光生电荷,无法有效利用占太阳光谱总能量约为 42% 的可见光<sup>[23]</sup>。为有效利用清洁可再生的太阳能,驱动低浓度瓦斯定向转化,急需构筑具有可见光响应的 Z 型异质结复合催化剂。

在众多可见光催化剂中,钒酸银( $\text{AgVO}_3$ )具有较正的价带电势,吸收可见光被激发后跃迁至其表面的光生空穴具有较强的氧化能力,从热力学角度能有效活化甲烷碳氢键,是驱动甲烷分子活化的理想催化剂;但其导带位置较低,产生的光生电子还原能力不足<sup>[24]</sup>,单组分  $\text{AgVO}_3$  难以产生较高浓度的活性氧自由基,不利于甲醇等含氧产物的生成。为解决这一问题,笔者首先采用水热法制备了  $\text{AgVO}_3$  纤维,以硫代乙酰胺为硫源,通过阴离子交换策略在  $\text{AgVO}_3$  纤维表面原位复合  $\text{Ag}_2\text{S}$  纳米颗粒,构筑出  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  异质结,改变硫代乙酰胺用量可调控  $\text{Ag}_2\text{S}$  复合比例。利用 XRD、SEM、TEM 和紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等测试技术对复合催化剂的结构组成与微观样貌进行表征分析,以体积比为 1:12 的甲烷/空气混合物为模拟低浓度瓦斯,系统研究了  $\text{Ag}_2\text{S}$  复合比例、氧化剂用量、光照强度等对甲烷转化、甲醇产生及其选择性的影响规律,借助瞬态光电流响应谱和电子顺磁共振谱探究了 Z 型异质结对增强模拟瓦斯转化性能的内在机理,为低浓度瓦斯低碳高值转化利用提供新思路。

## 1 试 验

### 1.1 试验材料与药剂

硝酸银  $\text{AgNO}_3$ (99.8%)、偏钒酸铵  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ (99.9%)、氨水  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (28%)、硫代乙酰胺  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ (99%)和无水乙醇均为分析纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,试验过程所用水溶液皆由二次去离子水(实验室自配)配制。

### 1.2 复合催化剂制备

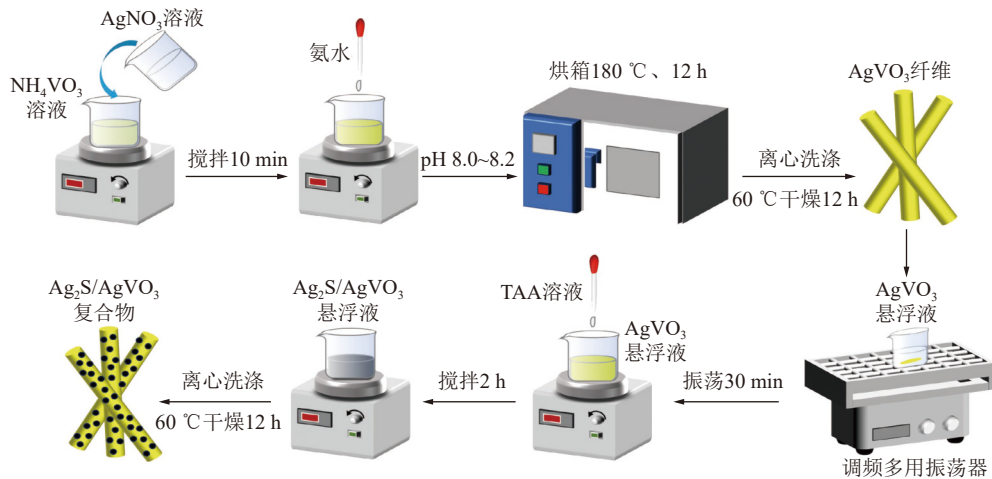
1)  $\text{AgVO}_3$  纤维的制备(图 1):将 117 mg 偏钒酸铵加入 30 mL 去离子水中,使用水浴将其加热至 45 °C,同时结合磁力搅拌加速偏钒酸铵的溶解,之后加入溶有 170 mg 硝酸银的水溶液,继续室温搅拌 10 min 使之形成均匀溶液,使用质量分数为 28% 的氨水调节上述混合液 pH 为 8.0~8.2。此后,将该溶液转移至带有聚四氟乙烯内衬的 100 mL 反应釜中,于 180 °C 恒温水热处理 12 h,待反应釜冷却至室温后,将釜中混合物过滤,所得沉淀物依次用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次,60 °C 真空干燥 12 h,所得黄色粉末即为  $\text{AgVO}_3$ 。

2)  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  复合物的制备(图 1):称取 206 mg 上述制备的  $\text{AgVO}_3$ (相当于 1 mmol)分散至 50 mL 去离子水中,将其置于恒温振荡器中室温振荡 30 min 使之形成均匀的黄色悬浮液。称取 15 mg 硫代乙酰胺(相当于 0.2 mmol)并溶解于 20 mL 去离子水中,将所得溶液缓慢滴加至  $\text{AgVO}_3$  悬浮液中,之后室温下继续搅拌 2 h,由此形成的沉淀物经离心分离、水洗、60 °C 干燥,所得样品为 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  复合物。改变硫代乙酰胺的质量可调控复合催化剂中  $\text{Ag}_2\text{S}$  与  $\text{AgVO}_3$  的物质的量比,分别制得 5%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$ 、10%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  和 30%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  复合催化剂。

此外,为与  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  复合催化剂对比,制备了单组分  $\text{Ag}_2\text{S}$ 。称取 170 mg 硝酸银和 38 mg 硫代乙酰胺分别溶于 20 mL 去离子水中,将硫代乙酰胺溶液缓慢滴加至硝酸银溶液中,室温磁力搅拌 2 h,离心分离所得沉淀物,经水洗、60 °C 干燥,所得黑色粉末即为对比样品  $\text{Ag}_2\text{S}$ 。

### 1.3 复合催化剂表征测试

采用 Bruker D8 Advance 型 X-射线粉末衍射仪测定分析催化剂的晶相结构组成;采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察催化剂的微观形貌;采用 FEI Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜探究复合催化剂的内部精细结构与元素分布规律;采用岛津 3600 型紫外-可见-近红外漫反射光谱仪测试催化剂的光

图1  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  异质结光催化剂的制备流程Fig.1 Preparation of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  heterojunction photocatalysts

吸收性能;采用 Nexsa/ESCALAB 250XI 型 X-射线光电子能谱仪测定分析催化剂的元素组成;采用滴涂法制备催化剂工作电极<sup>[25]</sup>,使用 CHI 660 B 型电化学工作站和标准三电极体系测试样品的莫特-肖特基曲线与瞬态光电流响应谱;使用德国布鲁克 A300 型电子顺磁共振波谱仪检测甲基自由基与羟基自由基的 EPR 信号。

#### 1.4 低浓度瓦斯光催化试验

低浓度瓦斯光催化转化制甲醇试验系统如图 2 所示,使用质量流量计调节甲烷与空气流速比为 1:12,所得混合气体中甲烷体积分数为 7.7%,以此作为模拟低浓度瓦斯原料气进行光催化转化试验,催化性能试验在一顶部带有石英玻璃窗口的不锈钢反应釜中进行。具体操作步骤如下:取 10 mg 催化剂粉末和 18 mL 去离子水置于反应釜中,加盖密封后通入上述模拟低浓度瓦斯原料气,将釜内气体压力控制在 0.15 MPa,利用微量进样器注入 2 mL 预先配制好的双氧水溶液,同时立即打开 300 W 氙灯光

源进行可见光驱动模拟低浓度瓦斯转化反应,所用氙灯光源配备有 420 nm 滤光片。为控制试验温度为  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,在光照后采用循环冷凝水装置给反应釜冷却降温,使用气体阀门型微量进样器从不锈钢反应釜取样口采气,随即注入配有火焰离子化检测器和热导检测器的热电 Trace 1310 型气相色谱仪,对釜中上部空间的气相组成进行检测分析,包括未反应的甲烷、产物甲醇和二氧化碳等,液相产物甲醛采用乙酰丙酮显色法通过紫外分光光度计测定。目标产物甲醇的定量方法参考文献<sup>[26]</sup>,根据甲醇产生量与甲烷转化量计算甲醇选择性。

表观量子效率的计算方法:光催化体系常用表观量子效率(AQE)来衡量催化剂的光能利用效率,其定义为参与反应的电子数和入射光子数之比,计算公式<sup>[27]</sup>如下:

$$\text{AQE} = \frac{N_c}{N_p} = \frac{nN_A}{N_p} \quad (1)$$

式中: $n$ 为甲醇的产生量, mol;  $N_A$ 为阿伏伽德罗常数;

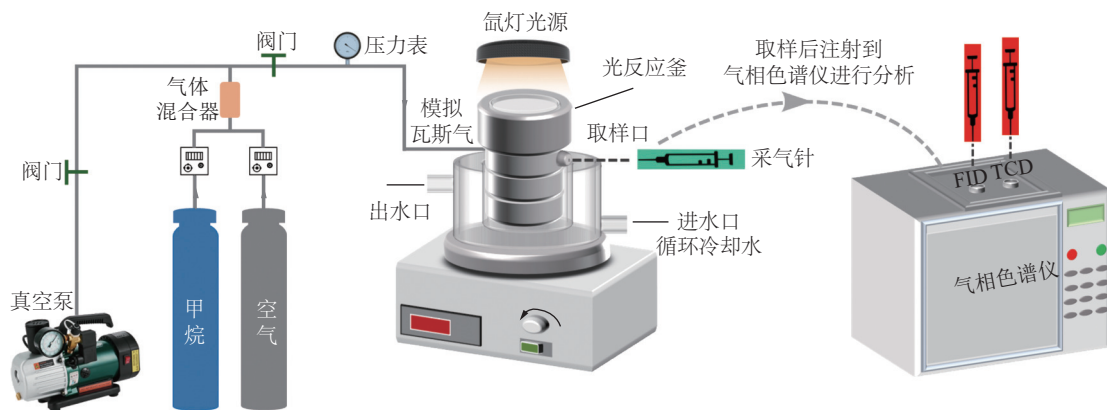


图2 低浓度瓦斯光催化转化制甲醇试验系统示意

Fig.2 Experimental system for photocatalytic conversion of low-concentration coal mine gas to methanol

$N_p$  为入射光电子数。

$$N_p = \frac{IA t \lambda}{hc} \quad (2)$$

式中:  $I$  为光功率密度,  $W/m^2$ ;  $A$  为入射光照面积,  $m^2$ ;  $t$  为光照时间,  $s$ ;  $\lambda$  为入射光波长,  $nm$ ;  $h$  为普朗克常量,  $6.62 \times 10^{-34} J \cdot s$ ;  $c$  为光速,  $3.0 \times 10^8 m/s$ 。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 光催化材料表征分析

#### 2.1.1 催化材料的 XRD 分析

图 3 为单一 AgVO<sub>3</sub> 和复合材料 Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 的 XRD 谱图, 由图 3 可知, 单一 AgVO<sub>3</sub> 的 XRD 特征衍射峰与标准卡片 (JCPDS No. 29-1154) 相一致, 表明所制纤维状钒酸银为单斜晶相结构的 AgVO<sub>3</sub><sup>[28]</sup>。复合材料 5% Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 和 10% Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 具有与 AgVO<sub>3</sub> 相类似的特征衍射峰, 且其 XRD 谱图中未检测到与 Ag<sub>2</sub>S 相关的特征峰, 这主要归因于较低含量的 Ag<sub>2</sub>S 难以被 XRD 检测到。复合材料 20% Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 的 XRD 谱图中在  $2\theta$  为 29.4°、32.0°、41.2° 处出现了 Ag<sub>2</sub>S 的特征衍射峰<sup>[29]</sup>, 且 30% Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 样品的 Ag<sub>2</sub>S 特征峰强度明显高于 20% Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub>, 这与复合材料中 Ag<sub>2</sub>S 摩尔分数的增加相一致, 表明采用 1.2 节试验部分的制备方法成功构筑了 Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 复合催化剂。

#### 2.1.2 催化材料的 SEM 与 TEM 分析

图 4 为 AgVO<sub>3</sub>、Ag<sub>2</sub>S 和 Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 复合物的

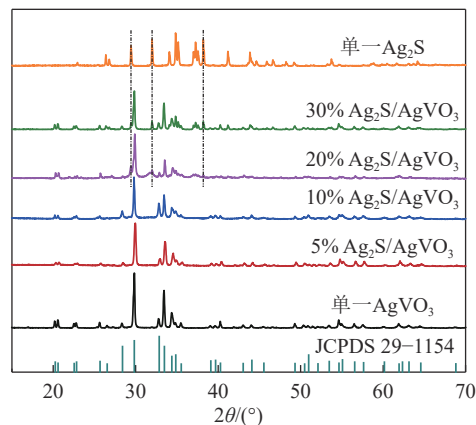


图 3 单一 AgVO<sub>3</sub> 和复合材料 Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 的 XRD 图  
Fig.3 XRD patterns of AgVO<sub>3</sub> and Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> composites

SEM 图。由图 4a 可知单一 AgVO<sub>3</sub> 呈纤维状形貌, 表面较光滑; 对于 Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 系列样品的 SEM 图, 尤其当 Ag<sub>2</sub>S 物质的量比大于 10% 时, 在 AgVO<sub>3</sub> 纤维表面可清晰地观察到明显的 Ag<sub>2</sub>S 纳米颗粒 (图 4c—图 4e)。作为硫源的硫代乙酰胺溶液因发生水解反应可缓慢释放 S<sup>2-</sup><sup>[30-31]</sup>, 而 Ag<sub>2</sub>S 的溶度积常数  $K_{sp}$  为  $6.3 \times 10^{-50}$ <sup>[32]</sup>, 远低于 AgVO<sub>3</sub> 的  $K_{sp}$  ( $5.0 \times 10^{-7}$ )<sup>[33]</sup>。当向 AgVO<sub>3</sub> 悬浮液中滴加硫代乙酰胺溶液时, 混合液中的 S<sup>2-</sup> 部分取代 AgVO<sub>3</sub> 结构中的 VO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子, 通过这一阴离子交换策略可于 AgVO<sub>3</sub> 表面原位形成 Ag<sub>2</sub>S 纳米颗粒, 且 Ag<sub>2</sub>S 颗粒与 AgVO<sub>3</sub> 纤维之间的原位复合可形成紧密的接触界面, 有助于光生电荷的界面迁移与分离。此外, 由图 4f 可知 Ag<sub>2</sub>S 呈不规则聚集形态, 其粒径为 2 ~ 6 μm, 表明采用图 1

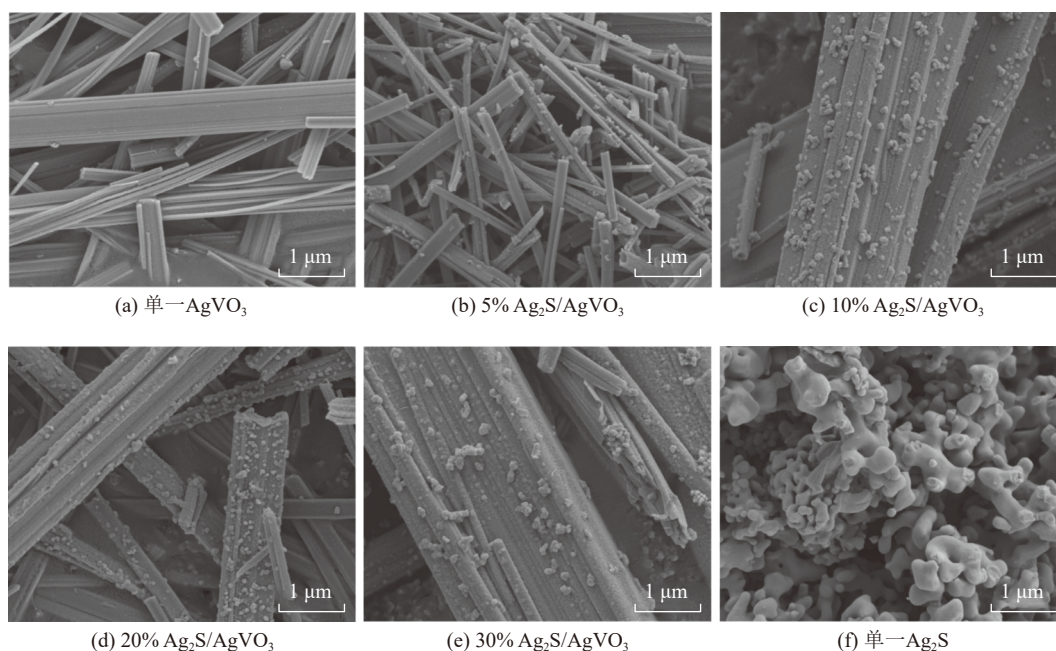


图 4 单一 AgVO<sub>3</sub>、Ag<sub>2</sub>S 和复合材料 Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 的 SEM 图  
Fig.4 SEM images of single AgVO<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>S and composites Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub>

所示的原位复合策略不仅可构筑  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  异质结,同时可得到粒径相对均匀且分散度较高的  $\text{Ag}_2\text{S}$  纳米颗粒。纳米级均匀分散的催化剂颗粒能提供丰富的活性位点,利于催化性能的提升<sup>[34]</sup>。

采用 TEM 和高分辨 TEM(HRTEM)进一步探究了 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  复合材料的微观结构和组成。由图 5a 与 5b 可知,20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  复合样品整体呈纤维状结构,这与 SEM 结果相一致,此外在  $\text{AgVO}_3$  纤维表面观察到的纳米颗粒归属于复合的  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,其平均粒径约为 60 nm。图 5c 为 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  样品的 HRTEM 图,其中标注的间距  $d$  为 0.309 nm 的晶格条纹对应单斜相  $\text{AgVO}_3$  的 (501) 晶面<sup>[28]</sup>,间距

$d$  为 0.283 nm 的晶格条纹对应单斜相  $\text{Ag}_2\text{S}$  的 (112) 晶面<sup>[29]</sup>,这一结果进一步证实了纳米  $\text{Ag}_2\text{S}$  在  $\text{AgVO}_3$  纤维表面的原位复合。

扫描透射电子显微镜(STEM)是一种高精密的电子成像技术,其高角度环形暗场 STEM(HAADF-STEM)主要用于表征材料的微观形貌,STEM-EDS 元素 mapping 测试主要用于分析材料的元素组成与表面分布。图 5d 为 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  样品的 HAADF-STEM 照片,图 5e 是相应的 EDS 元素 mapping 谱图。由图 5e 可知该复合样品含有 Ag、V、O 和 S 4 种元素,且 S 元素的 mapping 谱图再次表明  $\text{Ag}_2\text{S}$  纳米颗粒均匀地分布于  $\text{AgVO}_3$  纤维表面。

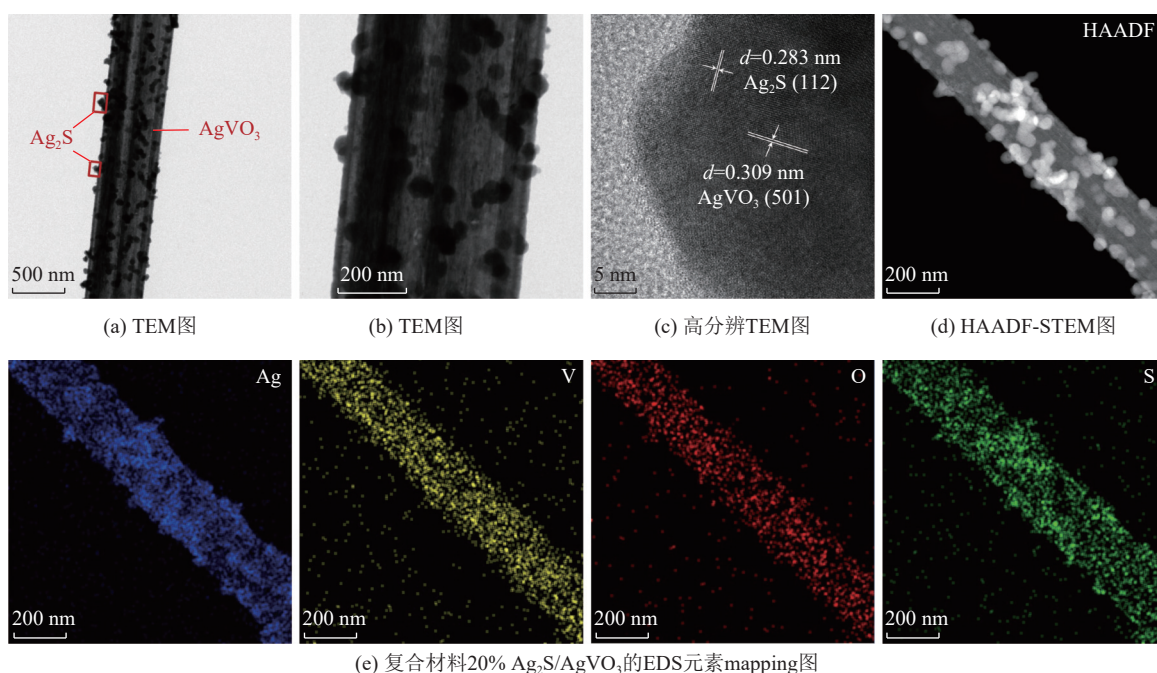


图 5 复合材料 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的 TEM 图、HRTEM 图和 EDS 元素 mapping 图  
Fig.5 TEM, HRTEM and EDS elemental mapping images of 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  composite

### 2.1.3 催化材料的光吸收性能与能带结构

图 6a 为单一  $\text{AgVO}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}$  和复合材料 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的紫外-可见-近红外漫反射光谱, $\text{AgVO}_3$  纤维在紫外-可见区域具有较强光吸收,单一  $\text{Ag}_2\text{S}$  在整个紫外-可见-近红外区域均有显著光吸收。从图 6a 可知复合材料 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  在 250~1800 nm 波长范围内的光吸收强度高于  $\text{AgVO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,表明 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  具有比单一组分更强的光吸收能力,即复合  $\text{Ag}_2\text{S}$  有利于太阳光高效利用与  $\text{AgVO}_3$  催化活性的提升。光催化剂的禁带宽度直接影响其光响应性能,因  $\text{AgVO}_3$  与  $\text{Ag}_2\text{S}$  均为直接带隙半导体<sup>[32,35]</sup>,根据  $(\alpha h\nu)^2$  对  $h\nu$  作图所得 Tauc 曲线可估算催化剂的带隙能( $E_g$ ),其中  $\alpha$  为吸收系数、

$h\nu$  为光子能量。由图 6b 所示的 Tauc 曲线可知, $\text{AgVO}_3$  的禁带宽度为 2.08 eV, $\text{Ag}_2\text{S}$  的禁带宽度为 0.91 eV。

为研究  $\text{AgVO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{S}$  的能级结构,测定了二者的莫特-肖特基曲线(MS 曲线),结果如图 6c 与图 6d 所示。 $\text{AgVO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{S}$  的 MS 曲线中直线部分的斜率均为正值,表明两者都是 n 型半导体,以电极电势对界面电容( $C^{-2}$ )作图可得到其在电解质溶液中的平带电势( $E_b$ )<sup>[36-37]</sup>。由图 6c 可知  $\text{AgVO}_3$  的平带电势为 0.23 V,对于 n 型半导体,导带电势( $E_{CB}$ )通常比其  $E_b$  负约 -0.10 V<sup>[38]</sup>,因此  $\text{AgVO}_3$  的导带电势为 0.13 V,相应的价带电势  $E_{VB} = E_g + E_{CB} = 2.21$  V。同样,根据  $\text{Ag}_2\text{S}$  的平带电势为 -0.47 V,可计算出  $\text{Ag}_2\text{S}$

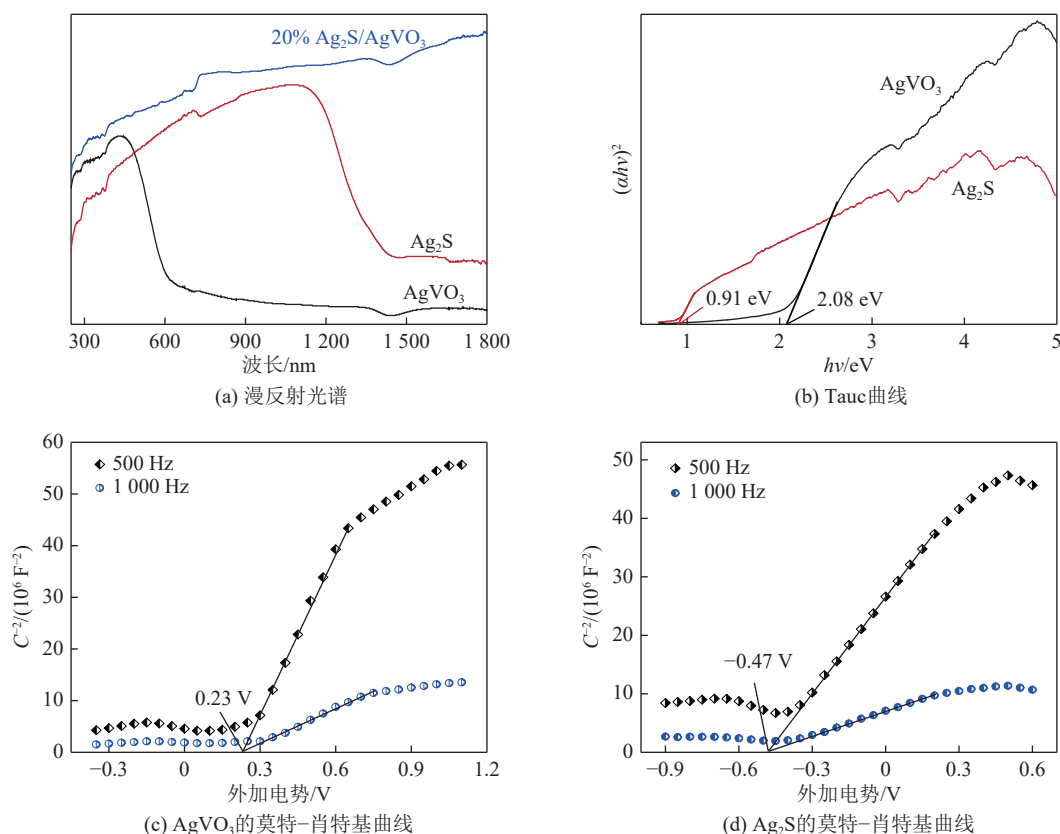


图 6 催化材料的紫外-可见漫反射光谱、Tauc 曲线和莫特-肖特基曲线

Fig.6 UV-Vis DRS, Tauc plots and Mott-Schottky curves of catalyst materials

的导带电势和价带电势分别为  $-0.57\text{ V}$  和  $0.34\text{ V}$ 。基于  $\text{AgVO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{S}$  的能带结构,可探究复合材料  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的光生电荷迁移机制。

## 2.2 催化剂性能分析

### 2.2.1 $\text{Ag}_2\text{S}$ 复合比例的影响

催化剂结构组成、氧化剂浓度、光照强度等试验条件被认为是影响光催化性能的主要因素。对照试验结果显示在无光照、无  $\text{H}_2\text{O}_2$  或仅使用单一  $\text{Ag}_2\text{S}$  的条件下均没有甲醇产生,表明低浓度瓦斯至甲醇的定向转化是催化剂、氧化剂和光源照射共同作用的结果。图 7 显示了可见光照射下不同催化剂的低浓度瓦斯转化性能,由图 7 可知,单位质量催化剂的甲烷转化量与  $\text{Ag}_2\text{S}$  复合比例关系密切,复合催化剂  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的甲烷转化量明显高于单一  $\text{AgVO}_3$ ,当  $\text{Ag}_2\text{S}$  摩尔分数不高于 20% 时,甲烷转化量随  $\text{Ag}_2\text{S}$  摩尔分数的增大逐渐升高,其中 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  呈现最优的瓦斯转化性能,可见光照射 1 h 的甲烷转化量为  $3.10\text{ mmol/g}$ ,为单一  $\text{AgVO}_3$  的 1.72 倍。但进一步增加  $\text{Ag}_2\text{S}$  摩尔分数至 30%,甲烷转化量反而呈下降趋势,这主要归因于过量的  $\text{Ag}_2\text{S}$  负载导致其颗粒团聚(图 4e),部分掩盖了催化活性位点<sup>[17,39]</sup>。

图 7 同时显示了不同  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  催化剂的甲

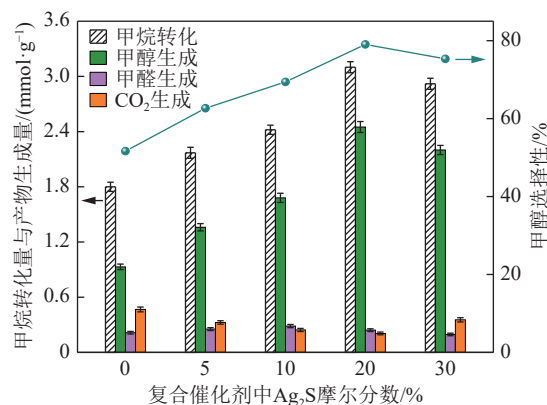


图 7 复合光催化剂  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的低浓度瓦斯转化性能  
Fig.7 Conversion performance of low-concentration coalmine gas over  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  photocatalyst

醇产生量,单位质量催化剂的甲醇产生量随  $\text{Ag}_2\text{S}$  复合比例的增加也呈先升高后又降低的变化趋势,20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的甲醇产生量呈最大值  $2.45\text{ mmol/g}$ ,为单一  $\text{AgVO}_3$  的 2.63 倍,由此得出产物甲醇的选择性为 78.9%。在低浓度瓦斯光催化转化过程中,除了主产物甲醇,还检测到少量副产物甲醛和二氧化碳,生成的甲醇经进一步氧化可产生甲醛<sup>[40-41]</sup>,甲醇或甲醛发生过度氧化会生成  $\text{CO}_2$ <sup>[34,42]</sup>。由图 7 可知,20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的甲醛生成量不足甲醇产生量的 10%,

表明所制复合催化剂可将低浓度瓦斯中的甲烷选择性转化为甲醇,且这一性能优于已有文献报道的其他光催化剂(表1)。上述试验结果表明复合适量  $\text{Ag}_2\text{S}$  可显著提升光氧化低浓度瓦斯制甲醇的催化转化性能,其中复合催化剂 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  具有最佳的甲烷转化性能和甲醇选择性,因此选其进行后续试验与催化机理研究。

表1 用于光催化转化甲烷制甲醇的各种催化剂性能比较  
Table 1 Performance comparison of various catalysts for photocatalytic conversion of methane to methanol

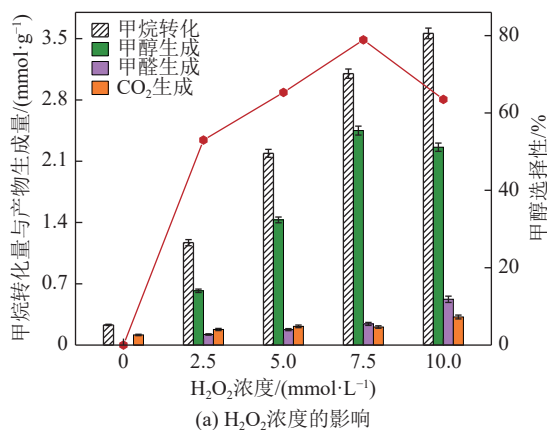
催化剂	光源照射条件	甲醇产率/ ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	甲醇选择性/%	文献
ZnO	紫外光	1.25	51	[14]
$\text{TiO}_2$	紫外光	0.95	42	[43]
$\text{Au}/\text{WO}_3$	可见光	0.59	75	[44]
$\text{Pd}/\text{ZnO}$	紫外光	3.03	26	[45]
$\text{FeO}_x/\text{TiO}_2$	紫外光	1.06	90	[26]
$\text{BiOCl}$	紫外光	0.18	80.1	[46]
$\text{BiVO}_4$	可见光	2.30	59.7	[34]
$\text{Def-WO}_3$	可见光	1.48	76	[9]
20% $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$	可见光	2.45	78.9	本文

### 2.2.2 氧化剂浓度与光照强度的影响

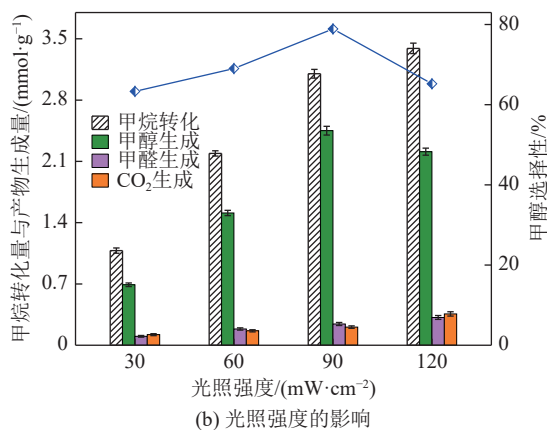
以异质结 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  为可见光催化剂,考察了氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对瓦斯转化产物生成量及甲醇选择性的影响,试验结果如图 8a 所示。当不添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  时,20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的甲烷转化量仅为 0.23  $\text{mmol}/\text{g}$ ,且未检测到甲醇或甲醛生成,仅测到少量  $\text{CO}_2$ ;产物甲醇的生成量随  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度增大逐渐增加,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 7.5  $\text{mmol}/\text{L}$  时,甲醇产生量达到最大值 2.45  $\text{mmol}/\text{g}$ ,同时该条件下目标产物甲醇选择性最高可达 78.9%;此后若继续增大  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度,甲醇产生量及选择性均有所降低,但副产物甲醛生成量却呈上升趋势,导致此结果的主要原因为过量的氧化剂将部分甲醇进一步氧化产生了甲醛,这一试验结果表明适量的氧化剂对模拟瓦斯光催化定向转化制取甲醇起着重要作用。

图 8b 显示了可见光照射强度对模拟瓦斯转化性能的影响。由图可知,当入射光强从 30  $\text{mW}/\text{cm}^2$  增加到 120  $\text{mW}/\text{cm}^2$  时,转化的甲烷量由 1.08  $\text{mmol}/\text{g}$  逐渐增加至 3.39  $\text{mmol}/\text{g}$ ,表明可见光强度是影响模拟瓦斯甲烷转化量的关键因素之一。催化剂吸收大于其禁带宽度的光能后产生电荷分离,由此产生的光空穴和光电子迁移至催化剂表面,通过表面氧化/

还原反应驱动甲烷活化与转化。较高的人射光强利于激发催化剂产生光生电荷及活性物种,进而提升瓦斯转化性能。另一方面,光照强度过高反而不利于甲醇的选择性生成,由图 8b 可知,当入射光强从 90  $\text{mW}/\text{cm}^2$  增大到 120  $\text{mW}/\text{cm}^2$  时,相应的甲醇选择性反而由 78.9% 降至 65.2%,该试验结果表明光照强度也是影响甲烷转化量与甲醇选择性的重要因素。



(a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的影响



(b) 光照强度的影响

图8  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度和光照强度对 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  瓦斯转化性能的影响

Fig.8 Effects of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration and light intensity on conversion performance of simulated gas over 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  catalyst

### 2.2.3 循环稳定性试验

为考察所制催化剂的结构稳定性及可重复利用性,进行了可见光照射下的循环性能试验。图 9a 为 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  复合催化剂的稳定性试验结果,经 6 次循环试验后甲醇产生量及其选择性仍保持在 2.34  $\text{mmol}/\text{g}$  和 75.7%,其降幅仅为 4.5% 和 3.9%。同时,通过对比循环试验前后 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  催化剂的 XRD 谱图,表明催化剂的晶相结构无明显变化,图 9b 的插图为循环试验后催化剂的 TEM 形貌照片,由该图可知 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的微观形貌也未发生明显变化,即  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  对低浓度瓦斯定向转化制

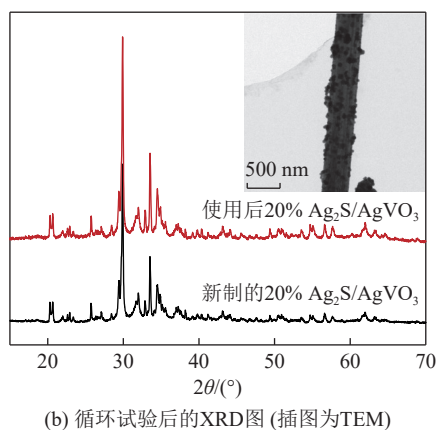
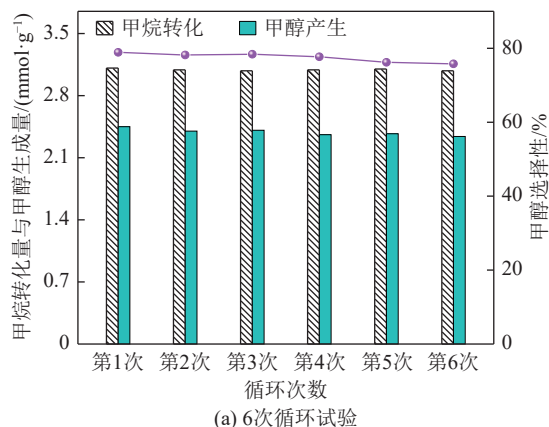


图 9 复合催化剂  $20\% \text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的循环稳定性试验

Fig.9 Cyclic stability test of  $20\% \text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  photocatalyst

甲醇具有优异的催化稳定性。

### 2.2.4 表观量子效率分析

为评价  $20\% \text{AgVO}_3/\text{Ag}_2\text{S}$  对光能的利用效率,在不同波长单色光照射下进行了光催化低浓度瓦斯制甲醇的性能试验。图 10 显示了复合催化剂  $20\% \text{AgVO}_3/\text{Ag}_2\text{S}$  在不同光照条件下的表观量子效率和甲醇产生速率,当  $\lambda = 450 \text{ nm}$  时,量子效率为  $0.919\%$ ;当  $\lambda = 500 \text{ nm}$  时,量子效率为  $0.741\%$ ;当  $\lambda = 550 \text{ nm}$  时,量子效率为  $0.452\%$ ;当  $\lambda = 578 \text{ nm}$  时,量子效率为  $0.179\%$ 。 $20\% \text{AgVO}_3/\text{Ag}_2\text{S}$  对光能的利用效率随入射光能量降低逐渐减小,且当入射光波长大于  $600 \text{ nm}$  时, $20\% \text{AgVO}_3/\text{Ag}_2\text{S}$  的光催化活性几乎消失,这与产生  $\text{AgVO}_3$  价带光空穴所需的最小能量相一致(图 6b,  $E_g = 2.08 \text{ eV}$ )。

## 2.3 光催化性能增强机理

### 2.3.1 光生电荷分离

原位复合的  $\text{Ag}_2\text{S}$  可与  $\text{AgVO}_3$  形成异质结构,有利于增强光生电荷分离效率。图 11 显示了单一  $\text{AgVO}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}$  和  $20\% \text{AgVO}_3/\text{Ag}_2\text{S}$  的瞬态光电流响应谱,在多个循环的开灯和关灯( $\lambda > 420 \text{ nm}$  的可见光)条件下, $20\% \text{AgVO}_3/\text{Ag}_2\text{S}$  电极的光电流强度明

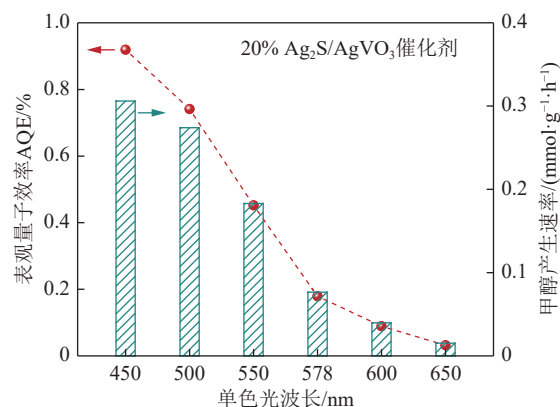


图 10 不同波长光源照射下  $20\% \text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的表观量子效率和甲醇产生速率

Fig.10 Apparent quantum efficiency and  $\text{CH}_3\text{OH}$  production rate of  $20\% \text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  under irradiation of different wavelength incident light

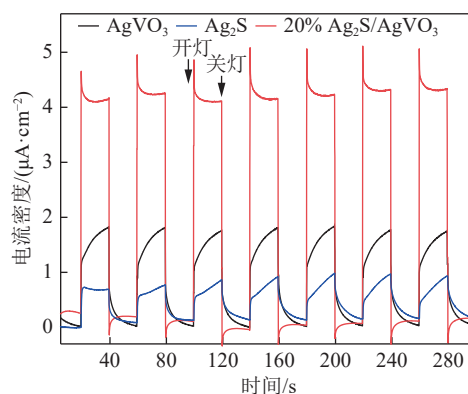


图 11  $\text{AgVO}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}$  和  $20\% \text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的瞬态光电流响应谱

Fig.11 Transient photocurrent response spectra of  $\text{AgVO}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}$  和  $20\% \text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$

显高于  $\text{AgVO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,表明  $\text{AgVO}_3/\text{Ag}_2\text{S}$  复合材料的光生电荷分离与传输效率高于每个单一组分,而光生电荷的高效分离有利于光催化活性的提升<sup>[47]</sup>。

### 2.3.2 活性自由基

为探究  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  异质结的电荷迁移机制,采用电子顺磁共振(EPR)技术检测了  $\text{AgVO}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}$  和  $20\% \text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  悬浮液中的活性自由基。使用 5,5-二甲基-1-吡咯啉氮氧化物(DMPO)作为自由基自旋捕获剂,检测到了  $\text{DMPO}\cdot\text{CH}_3$  和  $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$  加合物的 EPR 顺磁信号。图 12a 显示了可见光照射 3 min 时,不同催化剂悬浮液中  $\text{DMPO}\cdot\text{CH}_3$  加合物的 EPR 信号<sup>[48]</sup>,由图可知  $20\% \text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的  $\cdot\text{CH}_3$  信号最强,约为  $\text{AgVO}_3$  的 1.9 倍,而单一  $\text{Ag}_2\text{S}$  几乎没有  $\cdot\text{CH}_3$  信号,表明  $\text{Ag}_2\text{S}$  无法活化  $\text{CH}_4$  碳氢键产生  $\cdot\text{CH}_3$ ,这主要归因于  $\text{Ag}_2\text{S}$  的价带电势仅为  $0.34 \text{ V}$ ,远低于  $\text{CH}_4$  的氧化电位( $\cdot\text{CH}_3/\text{CH}_4 = 2.06 \text{ V}$ )<sup>[49]</sup>。

图 12b 显示了光照 3 min 时,不同催化剂悬浮液

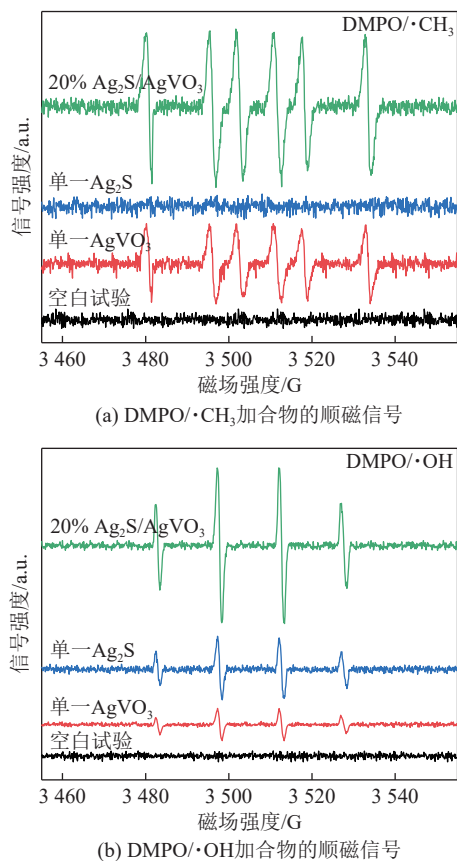


图12  $\text{AgVO}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}$  和 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  悬浮液光照 3 min 的 EPR 谱图

Fig.12 EPR spectra of  $\text{AgVO}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}$  和 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  suspension with irradiation for 3 min

中  $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$  加合物的 EPR 信号<sup>[48]</sup>,  $\text{AgVO}_3$  悬浮液的  $\cdot\text{OH}$  信号最弱, 而 20%  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的  $\cdot\text{OH}$  信号明显强于  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 表明  $\text{AgVO}_3$  活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\cdot\text{OH}$  的能力较弱, 这与  $\text{AgVO}_3$  的导带电势有关。相比于  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgVO}_3$  的导带电势更正 (+0.13 V), 其导带电子还原分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\cdot\text{OH}$  的能力相对更弱。但图 12a 与图 12b 均表明  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  异质结在相同测试条件下能产生最强的  $\cdot\text{CH}_3$  和  $\cdot\text{OH}$ 。

### 2.3.3 性能增强机理

基于 2.1.3 节的能带结构分析与 EPR 测试结果, 提出如图 13 所示的 Z 型异质结电荷迁移机制, 以解释  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  光催化性能提升的原因。对于单一  $\text{AgVO}_3$  或  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 由于热力学限制,  $\text{Ag}_2\text{S}$  的价带光空穴无法活化  $\text{CH}_4$  产生甲基自由基 ( $\cdot\text{CH}_3$ ), 而  $\text{AgVO}_3$  的导带电子活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\cdot\text{OH}$  的能力较弱。因产生的活性自由基浓度较低, 单一  $\text{AgVO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{S}$  的瓦斯光催化转化性能均不理想。对于  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  复合催化剂,  $\text{AgVO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{S}$  吸收可见光被激发, 使其电子从价带跃迁至导带, 在  $\text{AgVO}_3$  与  $\text{Ag}_2\text{S}$  的导带位置形成光电子, 在其价带位置留下光空穴。随

后, 在界面电场和库伦引力的作用下,  $\text{AgVO}_3$  导带中的光电子迁移至  $\text{Ag}_2\text{S}$  的价带, 并与该处的光空穴发生复合, 其结果是光电子在  $\text{Ag}_2\text{S}$  的导带位置富集, 而光空穴在  $\text{AgVO}_3$  的价带位置富集。  $\text{AgVO}_3$  的价带光空穴可活化甲烷碳氢键, 经抽氢反应产生  $\cdot\text{CH}_3$ ;  $\text{Ag}_2\text{S}$  的导带光电子能活化  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 经其还原分解反应产生  $\cdot\text{OH}$ ;  $\cdot\text{CH}_3$  与  $\cdot\text{OH}$  相结合生成产物  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 具体过程如图 13 所示。

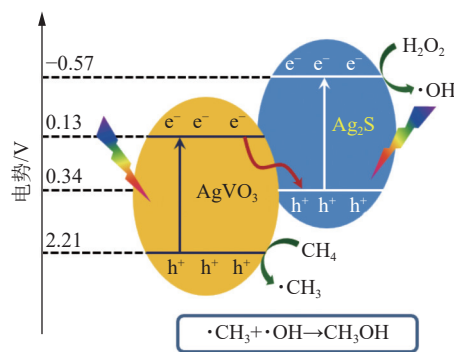


图13  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  异质结的能带结构和性能增强机理  
Fig.13 Band structure and performance enhancement mechanism of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  heterojunction

$\text{AgVO}_3$  的价带光空穴是甲烷碳氢键活化的氧化活性中心, 而  $\text{Ag}_2\text{S}$  的导带光电子是双氧水分解产生羟基自由基的还原活性中心。通过测试系列  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  样品的元素组成, 分析了光催化试验所用复合催化剂的  $\text{AgVO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{S}$  物质的量, 即低浓度瓦斯转化制甲醇的反应活性中心数量(表 2)。当  $\text{Ag}_2\text{S}$  负载量由 5% 增加至 20% 时, 尽管用于甲烷活化的氧化活性中心  $\text{AgVO}_3$  的物质的量从 45.36  $\mu\text{mol}$  降至 36.27  $\mu\text{mol}$ , 但用于双氧水分解的还原活性中心  $\text{Ag}_2\text{S}$  的物质的量则从 2.49  $\mu\text{mol}$  增至 10.05  $\mu\text{mol}$ 。由图 7 可知, 相应的甲烷转化量和甲醇产生量分别由 2.17 mmol/g 和 1.36 mmol/g 增加至 3.10 mmol/g 和 2.45 mmol/g, 这主要归因于  $\text{Ag}_2\text{S}$  的原位复合和  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的 Z 型电荷迁移。但当  $\text{Ag}_2\text{S}$  的物质的量进一步增加至 14.50  $\mu\text{mol}$  时, 甲烷转化量与甲醇

表 2 复合催化剂  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$  的反应活性中心物质的量  
Table 2 Molar number of reaction active center of the composite catalysts  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$

复合催化剂	$\text{Ag}_2\text{S}$ 还原活性中心物质的量/ $\mu\text{mol}$	$\text{AgVO}_3$ 氧化活性中心物质的量/ $\mu\text{mol}$
5% $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$	2.49	45.36
10% $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$	5.01	42.29
20% $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$	10.05	36.27
30% $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgVO}_3$	14.50	30.95

产生量反而有所下降,这一方面与 AgVO<sub>3</sub> 物质的量的减少有关,同时也可归因于过量的 Ag<sub>2</sub>S 部分掩盖了 AgVO<sub>3</sub> 表面的氧化活性位点。复合物 Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 的 Z 型电荷迁移机制不仅可实现光生电子和空穴在空间上的有效分离,同时能获得较强的氧化/还原能力。因此,所制 Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 复合光催化剂具有高效的低浓度瓦斯转化性能。

### 3 结 论

1) 采用阴离子交换策略在 AgVO<sub>3</sub> 纤维表面原位复合 Ag<sub>2</sub>S 纳米颗粒,成功制备出异质结复合光催化剂 Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub>。

2) 与单一 AgVO<sub>3</sub> 相比,Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 对光氧化低浓度瓦斯制甲醇的催化性能得到显著提升,最佳催化剂 20% Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 的甲醇产生量及选择性为 2.45 mmol/g 和 78.9%,分别为 AgVO<sub>3</sub> 的 2.63 倍和 1.54 倍,且循环试验结果表明该复合催化剂具有优异的结构稳定性。

3) Ag<sub>2</sub>S/AgVO<sub>3</sub> 异质结的 Z 型电荷迁移机制使其具有较强的氧化/还原能力,表现出高效的甲烷定向转化制甲醇催化性能,为低浓度瓦斯低碳高效利用提供新思路。

#### 参考文献(References):

- [1] NISBET E G, DLUGOKENCKY E J, BOUSQUET P. Methane on the rise-again[J]. *Science*, 2014, 343(6170): 493-495.
- [2] 王恩元,李忠辉,李保林,等.煤矿瓦斯灾害风险隐患大数据监测预警云平台与应用[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(1): 142-150.  
WANG Enyuan, LI Zhonghui, LI Baolin, *et al.* Big data monitoring and early warning cloud platform for coal mine gas disaster risk and potential danger and its application[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(1): 142-150.
- [3] 李树刚,张静非,林海飞,等.双碳战略中煤气共采技术发展路径的思考[J]. *煤炭科学技术*, 2024, 52(1): 138-153.  
LI Shugang, ZHANG Jingfei, LIN Haifei, *et al.* Thoughts on the development path of coal and gas co-mining technology in dual carbon strategy[J]. *Coal Science and Technology*, 2024, 52(1): 138-153.
- [4] 秦勇,申建,史锐.中国煤系气大产业建设战略价值与战略选择[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(1): 371-387.  
QIN Yong, SHEN Jian, SHI Rui. Strategic value and choice on construction of large CMG industry in China[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(1): 371-387.
- [5] 王鑫鑫.基于固体氧化物燃料电池的煤矿低浓度瓦斯高效清洁利用研究[D].徐州:中国矿业大学,2020:36-66.  
WANG Xinxin. Study on the efficient and clean utilization of low concentration coal mine methane by solid oxide fuel cell[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020:

36-66.

- [6] WANG Xinxin, ZHOU Fubao, LING Yihan, *et al.* Overview and outlook on utilization technologies of low-concentration coal mine methane[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(19): 15398-15423.
- [7] 王刚,杨曙光,张寿平,等.新疆煤矿区瓦斯抽采利用技术现状及展望[J]. *煤炭科学技术*, 2020, 48(3): 154-161.  
WANG Gang, YANG Shuguang, ZHANG Shouping, *et al.* Status and prospect of coal mine gas drainage and utilization technology in Xinjiang Coal Mining Area[J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(3): 154-161.
- [8] 张进华,曲思建,王鹏.变压吸附法提纯煤层气中甲烷研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(6): 78-87.  
ZHANG Jinhua, QU Sijian, WANG Peng. Research progress on the recovery of methane from coalbed methane by pressure swing adsorption[J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(6): 78-87.
- [9] YANG Juan, CHEN Pengyu, DAI Jun, *et al.* Solar-energy-driven conversion of oxygen-bearing low-concentration coal mine methane into methanol on full-spectrum-responsive WO<sub>3-x</sub> catalysts[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 247: 114767.
- [10] RAVI M, RANOCCHIARI M, VAN BOKHOVEN J A. The direct catalytic oxidation of methane to methanol: A critical assessment[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(52): 16464-16483.
- [11] AGARWAL N, FREAKLEY S J, MCVICKER R U, *et al.* Aqueous Au-Pd colloids catalyze selective CH<sub>4</sub> oxidation to CH<sub>3</sub>OH with O<sub>2</sub> under mild conditions[J]. *Science*, 2017, 358(6360): 223-227.
- [12] HUANG Weixin, ZHANG Shiran, TANG Yu, *et al.* Low-temperature transformation of methane to methanol on Pd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single sites anchored on the internal surface of microporous silicate[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(43): 13441-13445.
- [13] SONG Hui, MENG Xianguang, WANG Zhoujun, *et al.* Solar-energy-mediated methane conversion[J]. *Joule*, 2019, 3(7): 1606-1636.
- [14] ZHU Shan, LI Xiaodong, PAN Zhikang, *et al.* Efficient photooxidation of methane to liquid oxygenates over ZnO nanosheets at atmospheric pressure and near room temperature[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(9): 4122-4128.
- [15] 杨娟,郝静怡,戴俊,等.介孔 WO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 Juan, HAO Jingyi, DAI Jun, *et al.* Performance and mechanism of photocatalytic oxidation of low concentration coal-mine gas into methanol in mesoporous WO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(10): 3107-3116.
- [16] LUO Peipei, ZHOU Xinke, LI Yu, *et al.* Simultaneously accelerating carrier transfer and enhancing O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> activation via tailoring the oxygen-vacancy-rich surface layer for cocatalyst-free selective photocatalytic CH<sub>4</sub> conversion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(18): 21069-21078.
- [17] RAN Jingrun, JARONIEC M, QIAO Shizhang. Cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: achievements,

- challenges, and opportunities[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(7): 1704649.
- [18] YU Linhui, SHAO Yu, LI Danzhen. Direct combination of hydro- gen evolution from water and methane conversion in a photocata- lytic system over Pt/TiO<sub>2</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204: 216–223.
- [19] 郝静怡. 介孔氧化钨基催化剂光氧化低浓度瓦斯制甲醇的性能 研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2020: 21–33.
- HAO Jingyi. The study on the photo-oxidation performance for the conversion of low concentration coalbed methane to methanol over mesoporous tungsten oxide-based catalysts[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2020: 21–33.
- [20] XIAO Zhen, SHEN Jinni, ZHANG Jiangjie, *et al.* Intermediate stabilization for tuning photocatalytic selective oxidation of CH<sub>4</sub> to CH<sub>3</sub>OH over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 413: 20–30.
- [21] XU Quanlong, ZHANG Liuyang, YU Jiaguo, *et al.* Direct Z- scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications[J]. *Materials Today*, 2018, 21(10): 1042–1063.
- [22] YU Weilai, CHEN Junxiang, SHANG Tongtong, *et al.* Direct Z- scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> photocatalyst with atomically defined junc- tion for H<sub>2</sub> production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 693–704.
- [23] 邢慧娟, 樊玉萍, 马晓敏, 等. Pb 掺杂尾煤基纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备 及光催化降解 PAM 废水的研究[J]. *煤炭科学技术*, 2023, 51(6): 257–264.
- XING Huijuan, FAN Yuping, MA Xiaomin, *et al.* Preparation of Pb-doped tailings-based nano-TiO<sub>2</sub> and study on photocatalytic degradation of PAM wastewater[J]. *Coal Science and Techno- logy*, 2023, 51(6): 257–264.
- [24] ZHAO Wei, WEI Zhongbo, HE Huan, *et al.* Supporting 1-D AgVO<sub>3</sub> nanoribbons on single layer 2-D graphitic carbon nitride ultrathin nanosheets and their excellent photocatalytic activities[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 501: 74–82.
- [25] 杜智华, 杨 娟, 戴 俊, 等. Ni<sup>2+</sup>取代对 ZnTi-LDH 选择性光氧 化去除 NO 的性能增强[J]. *化工学报*, 2022, 73(11): 4998– 5010.
- DU Zhihua, YANG Juan, DAI Jun, *et al.* Performance enhanc- ment of selective photo-oxidation for NO removal on ZnTi-LDH by Ni<sup>2+</sup> substitution[J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(11): 4998– 5010.
- [26] XIE Jijia, JIN Renxi, LI Ang, *et al.* Highly selective oxidation of methane to methanol at ambient conditions by titanium dioxide- supported iron species[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(8): 889– 896.
- [27] 赵子涵. 基于双金属氧化物的光热催化合成氨研究[D]. 长春: 吉林大学, 2023: 47–48.
- ZHAO Zihan. Research on photothermal catalytic ammonia syn- thesis based on bimetallic oxides[D]. Changchun: Jilin University, 2023: 47–48.
- [28] ZHANG Xin, ZHANG Jie, YU Jianqiang, *et al.* Fabrication of In- VO<sub>4</sub>/AgVO<sub>3</sub> heterojunctions with enhanced photocatalytic anti- fouling efficiency under visible-light[J]. *Applied Catalysis B: En- vironmental*, 2018, 220: 57–66.
- [29] ZHANG Zhen, XING Zipeng, WANG Ke, *et al.* Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Ag<sub>2</sub>S nano-heterojunction decorated self-floating carbon fiber cloth and enhanced solar-driven photothermal-photocatalytic performance [J]. *Chemosphere*, 2020, 271: 129500.
- [30] LI Xiaoguang, LI Yinle, SHEN Jianfeng, *et al.* A controlled an- ion exchange strategy to synthesize Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles/plate-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterostructures with enhanced visible light photocataly- tic activities for Rhodamine B[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 3154–3162.
- [31] MA Dekun, GUAN Meili, LIU Sensen, *et al.* Controlled synthe- sis of olive-shaped Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> microspheres through a limited chemical conversion route and enhanced visible-light-responding photocatalytic activity[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(18): 5581–5586.
- [32] TIAN Jun, YAN Tingjiang, QIAO Zheng, *et al.* Anion-exchange synthesis of Ag<sub>2</sub>S/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> core/shell composites with enhanced visible and NIR light photocatalytic performance and the pho- tocatalytic mechanisms[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209: 566–578.
- [33] LU Huidan, WANG Jixiang, DU Zhenyu, *et al.* In-situ anion-ex- change synthesis AgCl/AgVO<sub>3</sub> hybrid nanoribbons with highly photocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2015, 157: 231–234.
- [34] 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.
- [35] YANG Juan, HAO Jingyi, XU Siyu, *et al.* InVO<sub>4</sub>/β-AgVO<sub>3</sub> nano- composite as a direct Z-Scheme photocatalyst toward efficient and selective visible-light-driven CO<sub>2</sub> reduction[J]. *ACS Ap- plied Materials & Interfaces*, 2019, 11(35): 32025–32037.
- [36] 张亚婷, 郑莉思, 李可可, 等. 煤基氧化石墨烯/钒酸铋复合物的 构建及光还原 CO<sub>2</sub> 应用[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(12): 4290– 4299.
- ZHANG Yating, ZHENG Lisi, LI Keke, *et al.* Coal-based graphene oxide/bismuth vanadate composite for photoreduction of CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(12): 4290– 4299.
- [37] LONG Zeqing, ZHANG Guangming, DU Hongbiao, *et al.* Pre- paration and application of BiOBr-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunctions for effi- cient photocatalytic removal of Cr(VI)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124394.
- [38] 杨 娟, 冷冲冲, 张 鸽, 等. 铜改性 TiO<sub>2</sub>/碳纤维膜光热协同催 化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 脱除燃煤烟气中 NO 性能研究[J]. *煤炭学报*: 1–18[2023–12–20]. DOI:10.1322/j.cnki.jccs.2023.1005.
- YANG Juan, LENG Chongchong, ZHANG Ge, *et al.* Perform- ance study on removal of NO in coal-fired flue gas via photo- thermal synergistic catalysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over copper-modified TiO<sub>2</sub>/carbon fiber film[J]. *Journal of China Coal Society*: 1–18[2023–12–20]. DOI: 10.1322/ j.cnki.jccs.2023.1005.
- [39] YANG Juan, HAO Jingyi, WEI Jianping, *et al.* Visible-light-driv- en selective oxidation of methane to methanol on amorphous FeOOH coupled m-WO<sub>3</sub>[J]. *Fuel*, 2020, 266: 117104.
- [40] WEI Shilei, ZHU Xianglian, ZHANG Peiyun, *et al.* Aerobic oxid-

- ation of methane to formaldehyde mediated by crystal-O over gold modified tungsten trioxide via photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 283: 119661.
- [ 41 ] JIANG Yuheng, ZHAO Wenshi, LI Siyang, *et al.* Elevating photooxidation of methane to formaldehyde via TiO<sub>2</sub> crystal phase engineering[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(35): 15977–15987.
- [ 42 ] 孙 晨, 赵昆峰, 易志国. 甲烷完全催化氧化研究进展[J]. *无机材料学报*, 2023, 38(11): 1245–1256.  
SUN Chen, ZHAO Kunfeng, YI Zhiguo. Research progress in catalytic total oxidation of methane[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, 38(11): 1245–1256.
- [ 43 ] FENG Ningdong, LIN Huiwen, SONG Hui, *et al.* Efficient and selective photocatalytic CH<sub>4</sub> conversion to CH<sub>3</sub>OH with O<sub>2</sub> by controlling overoxidation on TiO<sub>2</sub>[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4652.
- [ 44 ] ZENG Yi, TANG Zhiyuan, WU Xingyang, *et al.* Photocatalytic oxidation of methane to methanol by tungsten trioxide-supported atomic gold at room temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306: 120919.
- [ 45 ] SONG Hui, MENG Xianguang, 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.
- [ 46 ] WANG Juxue, LI Ruofan, ZENG Di, *et al.* Photocatalytic conversion of methane selectively into oxygenated products in the presence of chloride ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139505.
- [ 47 ] 夏鹏飞. 石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)及其复合材料的光催化性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019: 96–119.  
XIA Pengfei. Photocatalytic activity of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) and its composites[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019: 96–119.
- [ 48 ] 荣丽青, 杨 娟, 戴 俊, 等. WO<sub>3-x</sub>/CFs 三相催化剂的制备及其可见光催化转化甲烷制甲醇[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(5): 2709–2721.  
RONG Liqing, YANG Juan, DAI Jun, *et al.* Preparation of WO<sub>3-x</sub>/CFs triphase catalyst and visible-light photocatalytic conversion of methane to methanol[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2023, 40(5): 2709–2721.
- [ 49 ] JIANG Yuheng, LI Siyang, FAN Xiaoyu, *et al.* Recent advances on aerobic photocatalytic methane conversion under mild conditions[J]. *Nano Research*, 2023, 16(11): 12558–12571.