[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201810002

www.whxb.pku.edu.cn

Research Progress on the Photocatalytic Conversion of Methane and Methanol

ZHANG Shuyi^{1,2}, BAO Jingxian^{1,3}, WU Bo^{1,2}, ZHONG Liangshu^{1,4,*}, SUN Yuhan^{1,4,*}

¹ CAS Key Laboratory of Low-Carbon Conversion Science and Engineering, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, P. R. China.

² University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China.

³ College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China.

⁴ School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201203, P. R. China.

Abstract: With the increasing energy demands and the limited petroleum reserves, it is highly desirable to produce fuels and chemicals from non-petroleum feedstocks, such as coal, natural gas and biomass. Catalytic conversion of C₁ resources (CO, CO₂, CH₃OH, CH₄, etc.) affords various products and attracts increasing attention from both academia and industries. Methane and methanol are important C₁ feedstocks in the production of fuels and chemicals. In order to obtain high selectivity for the target product, it is necessary to control the activation of C–H bonds in methane and methanol. However, this remains a great challenge. Although the traditional thermal catalytic conversion of methane and methanol has been developed over decades, there are still some disadvantages associated with the catalytic process, such as harsh reaction conditions, high energy consumption, and low selectivity. Photocatalysis, which is driven by photoenergy, can compensate for the Gibbs free energy. In the photocatalytic reactions, semiconductor photocatalysts absorb photons and generate electrons and holes in their conduction and valence bands, respectively, to accelerate the reaction rate. The position of the conduction band determines the oxidation capacity, and the bandgap determines the light absorption property. Normally, the oxidation capacity of photocatalysts is regulated by choosing semiconductors with a suitable bandgap or anions/cations doping. Fabrication of heterojunction and loading metals are recognized as effective methods to promote the separation of electron-hole pairs and improve the photocatalytic efficiency. In contrast to thermal catalysis, photocatalysis can be carried out under mild reaction conditions with low energy consumption. Recently, photocatalysis has been considered an attractive route for the efficient conversion of methane and methanol to fuels and chemicals. Partial oxidation of methane, which is necessary to avoid the formation of byproducts, can be achieved by adjusting the wavelength and intensity of the light and the oxidation capacity of the photocatalysts. In addition, light-induced plasmon resonance improves the efficiency of methane conversion by forming an intrinsic high-energy magnetic field that can polarize methane. In methanol conversion, the C–H bond can be selectively activated, instead of the O–H bond, by light irradiation. Therefore, C–C coupling can be realized for the production of various value-added chemicals from methanol. This review summarizes the recent advances in the photocatalytic conversion of methane and methanol including the reactions of reforming, oxidation, and coupling. Perspectives and challenges for further research on the photocatalytic conversion of methane and methanol are also discussed.

Key Words: Activation of C–H bond; C₁ chemistry; Methane; Methanol; Photocatalysis

Received: October 8, 2018; Revised: November 21, 2018; Accepted: November 21, 2018; Published online: November 26, 2018.

*Corresponding authors. Emails: zhongls@sari.ac.cn (Z.L.); sunyh@sari.ac.cn (S.Y.). Tel.: +86-21-20608002 (Z.L.); +86-21-20325009 (S.Y.).

This work was supported by the National Key R&D Program of China (2017YFB0602202, 2018YFB0604700), National Natural Science Foundation of China (21573271, 91545112, 21703278), Key Research Program of Frontier Sciences, CAS (QYZDB-SSW-SLH035), the “Transformational Technologies for Clean Energy and Demonstration” and Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA21020600).

国家重点研发计划重点专项(2017YFB0602202, 2018YFB0604700), 国家自然科学基金(21573271, 91545112, 21703278), 中国科学院前沿科学重点研究计划(QYZDB-SSW-SLH035), 中国科学院洁净能源先导科技专项(XDA21020600)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

甲烷/甲醇光催化转化研究进展

张舒怡^{1,2}, 鲍静娴^{1,3}, 吴博^{1,2}, 钟良枢^{1,4,*}, 孙予罕^{1,4,*}

¹ 中国科学院上海高等研究院, 中科院低碳转化科学与工程重点实验室, 上海 201203

² 中国科学院大学, 北京 100049

³ 上海大学理学院, 上海 200444

⁴ 上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201203

摘要: 在能源需求不断上涨及石油供应日益紧张背景下, 开展对煤、天然气或生物质等非油基资源(CO、CO₂、CH₃OH、CH₄等)的高效利用显得尤为重要。C₁小分子(CO、CO₂、CH₃OH、CH₄等)经催化转化可得到燃料及多种化学品, 一直受到学术界及工业界的广泛关注。甲烷/甲醇作为重要的C₁平台分子, 其催化转化在C₁化学中占据重要地位。为了提高目标产物的选择性, 需要有效地控制甲烷/甲醇中C—H键的活化。传统热催化作为甲烷/甲醇最常见的转化方法发展已久, 但仍然面临着反应条件苛刻、能耗大、产率和选择性低等问题。光催化反应通过引入光能弥补反应中吉布斯自由能的上升, 同时具有反应条件温和、操作简单、能耗低等特点, 从而为甲烷/甲醇转化提供了新的途径。通过调节光的波长、强度以及催化剂的氧化能力可以实现甲烷/甲醇的选择性转化, 减少副产物的生成。此外, 光催化能够选择性活化甲醇的C—H键而非O—H键, 从而实现甲醇的C—C偶联反应。本文主要围绕甲烷/甲醇的重整、氧化和偶联反应, 总结近年来的光催化转化进展, 并对进一步提高光催化性能做了展望。

关键词: C—H键活化; C₁化学; 甲烷; 甲醇; 光催化
中图分类号: O644

1 引言

C—H键是有机化合物中最常见的价键结构, 通过C—H键高效活化与定向转化¹⁻³, 可进行包括硼化^{4,5}、内胺化⁶和溴化⁷等一系列反应, 进而得到各类高附加值产物。由于C—H键的惰性和产物的多样性, 实现C—H键高效活化与定向转化一直是化学家的梦想。为了解决低活性及低选择性两大难题, 通常采用三种方法: 一是底物控制法, 依靠底物本身不同C—H键键能之间的差异而实现高选择性, 但此方法受到底物种类限制; 二是导向控制法, 在目标分子上连接一个导向基, 随后此导向基引导催化剂将目标键切断, 该方法目前较为成熟, 但需要涉及导向基的功能化和去除两个步骤⁸; 三是催化剂控制法, 通过设计具有独特结构的催化

剂摆脱对底物的依赖, 实现对各类C—H键的识别选择⁹⁻¹¹, 目前此方法越来越受到人们关注。

与热催化相比, 光催化具有反应条件温和、操作简单、能耗低等优点。光催化活化C—H键目前正处于快速发展期, 常采用的均相光催化反应通常是由激发态的光敏剂激发分子产生自由基, 再进行单电子转移和质子转移两种催化循环¹²⁻¹⁹。此外, 半导体非均相光催化剂也受到越来越多的关注²⁰⁻²³。C₁催化涉及C₁分子(CO、CO₂、CH₃OH、CH₄等)转化, 是煤、天然气或生物质等非油基资源转化利用的一条重要途径。在原油供应日趋紧张和国家需求持续高涨的大背景下, 开展C₁定向催化转化制高品质液体燃料和高附加值化学品研究工作对满足国家重大需求、优化利用化石资源有着

钟良枢, 2003年本科毕业于北京化工大学, 获应用化学学士学位; 2008年6月毕业于中国科学院化学研究所, 获物理化学博士学位; 2008年7月至2010年6月在德国慕尼黑工业大学化学系进行博士后研究。现任中国科学院上海高等研究院研究员。主要从事C₁分子高选择性转化制清洁燃料与高附加值化学品相关的催化研究。

孙予罕, 1983年毕业于郑州大学化学系, 获得学士学位; 1983年至1989年在中国科学院山西煤炭化学研究所获博士学位。现任中国科学院上海高等研究院低碳转化科学与工程重点实验室主任。主要从事含碳资源与CO₂转化利用中催化和工程研究, 以及相关纳米材料及其在绿色化学中的应用研究, 包括近期的清洁能源战略与解决方案研究。

重要意义。甲烷、甲醇作为重要的C₁分子，其催化转化皆涉及C—H键活化。为了实现更高的产物选择性，需要很好地控制C—H键活化及C—C键形成，而光催化是一条极具潜力的解决途径。本综述对近年来甲烷/甲醇光催化转化相关进展进行简要评述。

2 甲烷光催化转化

甲烷是天然气、页岩气、沼气和可燃冰等含碳资源的主要组分，相比煤炭及石油，具有更高氢碳比，可视为一种清洁能源。除了直接作为燃料，将甲烷催化转化为高附加值产物有利于实现甲烷高效利用，具有重要的学术意义及工业应用价值。

甲烷是高度对称分子，是最稳定的碳氢化合物，其C—H键断裂能量高达434 kJ·mol⁻¹，活化能较高，因此C—H键活化是甲烷转化的速率控制步

骤。热催化作为传统甲烷转化方法近年来被广泛研究，但是一般需要苛刻的反应条件，因此寻找其它高效的甲烷活化方法成为当前研究热点²⁴⁻²⁷。光催化反应由光能激发产生高能电子和空穴，参与到甲烷C—H键活化和自由基形成，进而补偿反应吉布斯自由能上升。此外，光催化反应条件通常在较为温和条件下进行，这为低温转化甲烷提供新的途径。本节主要介绍基于光催化的甲烷重整、部分氧化及偶联反应²⁸⁻³⁹ (表1)。

2.1 甲烷光催化重整

重整反应是甲烷直接制合成气(CO + H₂)最常用的方法。甲烷重整分为甲烷干重整(dry reforming of methane, DRM)和甲烷湿重整(steam reforming of methane, SRM)，干重整是甲烷与二氧化碳反应，而湿重整是甲烷与水蒸气反应⁴⁰⁻⁴²。相比湿重整，干重整利用二氧化碳作为原料制备

表1 各类甲烷光催化反应催化性能的汇总

Table 1 Catalytic performances for methane conversion over different photocatalysts.										
Entry	Catalyst	Reaction	Reaction conditions				Catalytic performance			Ref.
			T/°C	P/MPa	Light source	I/(mW·cm ⁻²)	Reaction rate	Conv./%	Sel./%	
1	Rh-Au/SBA-15	methane to syngas	500	0.1	LA-251Xe-lamp (HA30 filter)	280	1650–1750 μmolCH ₄ ·g ⁻¹ ·s ⁻¹ 2150–2200 μmolCO ₂ ·g ⁻¹ ·s ⁻¹	NA	~100	28
2	Pt/black-TiO ₂	methane to syngas	650	0.1	sunlight	100	129 mmolH ₂ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹ 103 mmolCO·g ⁻¹ ·h ⁻¹	NA	NA	29
3	Ni/SiO ₂ -Im	methane to syngas	550	0.1	LA-251Xe-lamp (HA30 filter)	1070	1270 μmolH ₂ ·g _{Ni} ⁻¹ ·min ⁻¹ 1270 μmolH ₂ ·g _{Ni} ⁻¹ ·min ⁻¹	NA	~100	30
4	Pt-Si-CeO ₂	methane to syngas	600	0.1	solar simulator	3000	90 mmolH ₂ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹ 154 mmolCO·g ⁻¹ ·h ⁻¹	25	NA	31
5	Ni/Al ₂ O ₃	methane to syngas	550	0.1	LA-251Xe-lamp (HA30 filter)	1070	132 μmolH ₂ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹ 130 μmolCO·g ⁻¹ ·h ⁻¹	NA	~100	32
6	Bi-V/BETA	methane to methanol	70	0.1	Hg lamp	NA	10.7 μmolCH ₃ OH·g ⁻¹ ·h ⁻¹	NA	NA	33
7	Beta zeolite	methane to methanol	RT	0.5	deep-UV (185 nm)	NA	NA	6.3	5.4	34
8	V-MCM-41	methane to methanol	300	0.1	Hg lamp UV (> 270 nm)	NA	9.6 μmolCH ₃ OH·g ⁻¹ ·h ⁻¹	7.1	88	35
9	n-GaN NWs	methane to benzene	5	0.1	Xe lamp UV (290–380 nm)	7.5	11.39 × 10 μmolCH ₄ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹ 1.77 × 10 ⁻² μmolC ₆ H ₆ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹	NA	96	36
10	Au/ZnO	methane to ethane	RT	0.1	Xe lamp (300–800 nm)	600	11.25 μmolC ₂ H ₆ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹ 10 μmolH ₂ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹	NA	NA	37
11	(Zn ⁺ , Zn ²⁺)/ZSM-5	methane to ethane	RT	0.1	Hg lamp (< 270 nm)	100	9.8 mmolCH ₄ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹ 4.9 mmolH ₂ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹	24	99	38
12	Ga ³⁺ -EST-10	methane to ethane	RT	0.1	Hg lamp (< 370 nm)	100	29.8 μmolCH ₄ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹	14.9	NA	39

RT: room temperature; NA: not available; Conv.: conversion; Sel.: selectivity.

图1 (a) Rh/SBA-15, (b) Au/SBA-15和(c) Rh-Au/SBA-15有限差分域方法下的电磁场分部和增强刺激交联区域视图; (d)不同波长下CH₄和CO₂转化速率

Fig. 1 Cross-sectional views of the electromagnetic field distribution and enhancement simulated with FDTD (finite-difference time-domain) method of (a) Rh/SBA-15, (b) Au/SBA-15, (c) Rh-Au/SBA-15; (d) CH₄ and CO₂ conversion rate without or with light irradiation of different wavelength ranges.

Reproduced with permission from reference ²⁸.

合成气, 可视为一条有效的二氧化碳减排途径。但是, 干重整反应需要更高反应温度(800 °C以上), 无疑会增加反应能耗并对催化剂的热稳定性提出更

高要求。

光能的引入能够显著降低DRM的反应启动温度。贵金属如Rh、Pt等具有较好的DRM反应活性。Ye等²⁸选用Rh为主要活性组分, Au为助催化剂, 制备 Rh-Au/SBA-15双金属催化剂并用于光催化 DRM反应。有限差分域(FDTD)实验表明在530 nm下, Rh/SBA-15催化剂上电磁场强度($|E^2|$)非常弱, E^2/E_0^2 仅为44, 而Au/SBA-15的电磁场强度较强, E^2/E_0^2 高达120; 在Rh/SBA-15催化剂上加入Au之后, 由于Rh与Au纳米粒子之间的耦合作用, E^2/E_0^2 提升至180(图1a-c)。因此, Rh-Au/SBA-15具有更强的极化甲烷的能力。如图1d所示, 光照下反应活性较无光条件均有一定程度提高, 其中以Y50 + B440 + HA30 (光波长范围为490–550 nm)为滤光片时, 具有最佳性能。在500 °C及光强度为0.28 W·cm⁻²时, Rh-Au/SBA-15的甲烷转化率达1750 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, CO₂转化率达2200 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

Pt作为贵金属在反应中具有较好的电子传输性能和C-H键断裂能力。Hu等²⁹合成Pt/TiO₂催化剂, 研究其DRM反应性能。如图2a, b所示, 与无光与可见光条件下相比, AM 1.5G效果最佳, 可将反应启动温度降至350 °C, 且H₂和CO生成速率显著提升。当温度升高至650 °C时, H₂和CO生成速率达到129和370 mmol·h⁻¹·g⁻¹, 且光量子产率(QE)最高。从图2c中可以看到, 在650 °C之前QE随着

图2 在DRM反应中, 黑色TiO₂催化剂 (a) H₂和(b) CO的收率随时间变化图, (c)量子产率随反应温度变化图和(d)量子产率随波长变化趋势图

Fig. 2 (a) H₂ and (b) CO over Pt/black TiO₂ catalyst for DRM reaction, (c) Quantum efficiency (QE) versus temperature (*T*) and (d) QE versus wavelength (*λ*).

Reproduced with permission from reference ²⁹.

温度上升而提高,这是因为 CO_2/CO 和 CO/CH_4 两个半反应的过电势随着温度升高而增加。而在 650°C 以后QE有所下降,这是因为热催化活性急剧上升,热催化起主要作用,光催化作用贡献降低。另外,波长也是影响QE的重要因素。如图2d所示,低波长的光源具有更高QE,这表明低波长的光子能够激发电子跃迁到更高能级,增加过电势以活化甲烷,从而提高 CO 和 H_2 生成速率。

Rh、Pt等贵金属催化剂虽然具有较好的DRM催化性能,但是由于其储量较少且价格昂贵,催化剂成本高。因此发展高效、价格低廉的非贵金属催化剂意义重大。非贵金属Ni基催化剂具有较高DRM反应活性的同时也具有一定的光诱导等离子体共振效应⁴³⁻⁴⁵。

Ye等³⁰采用碳纳米管为模板制备 SiO_2 负载Ni的核壳($\text{Ni}@\text{SiO}_2\text{-core}$)和蛋壳($\text{Ni}@\text{SiO}_2\text{-yolk}$)结构催化剂,同时采用等体积浸渍法制备 $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Im}$ 催化剂。研究表明,光照后三种催化剂反应性能都显著提高(图3a)。其中, $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Im}$ 在反应前2 h内活性最高,这是由于Ni在 SiO_2 上高度分散,具有

较小的尺寸从而暴露更多活性位,提高了DRM反应活性。但是随着反应时间延长,其活性下降较快,反应稳定性远不及 $\text{Ni}@\text{SiO}_2\text{-yolk}$ 和 $\text{Ni}@\text{SiO}_2\text{-core}$ (图3b)。FDTD显示在430 nm条件下,磁场强度排序为: $\text{Ni}@\text{SiO}_2\text{-yolk} > \text{Ni}@\text{SiO}_2\text{-core} > \text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Im}$,与甲烷光热催化反应活性顺序($\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Im} > \text{Ni}@\text{SiO}_2\text{-core} > \text{Ni}@\text{SiO}_2\text{-yolk}$)不一致,说明光反应活性的增强不仅仅是Ni等离子体效应引起的。进一步的热重分析(TGA)实验表明积碳和石墨碳物种是反应稳定性的重要影响因素。 $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Im}$ 催化剂上积碳含量最高,因此其稳定性最差,而 $\text{Ni}@\text{SiO}_2\text{-yolk}$ 与催化剂上积碳含量远低于 $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Im}$ 且石墨碳含量较高,因此最稳定。此外,光照能够降低Ni基催化剂积碳含量,进一步提升催化剂稳定性。

2.2 甲烷光催化制备含氧产物

甲烷在氧化剂作用直接转化为醇、酸等含氧产物近年来备受关注。由于甲烷氧化时易过度氧化转变为 CO_2 ⁴⁶⁻⁴⁸,调控氧化程度尤为重要。甲烷部分氧化(partial oxidation of methane, POM)是高选择性制备含氧产物的重要途径,常选用温和氧化剂(H_2O 、 N_2O 等)^{49,50},但仍存在甲烷转化率较低的问题。因此,发展高效的甲烷转化利用方法意义重大。

WO_3 带宽为2.4-2.8 eV,在酸性条件下于可见光范围内具有稳定的光催化活性,因此比较适合于作为光催化剂^{51,52}。Villa等²¹合成负载La的介孔 WO_3 用于光催化甲烷制甲醇反应。在该反应过程中, WO_3 在光照条件下产生光生电子和空穴, h^+ 与吸附的水($\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$)和表面羟基(HO_{ads}^-)发生反应产生吸附的羟基自由基($\text{HO}_{\text{ads}}^\cdot$),随后活化甲烷以产生甲基自由基($\text{CH}_3^\cdot$),进而偶联生成甲醇。此外,掺杂La使 WO_3 在焙烧过程中保持结构并且增加了其表面羟基自由基数量,而表面羟基能与甲烷直接反应生成甲醇,因而活性大幅提升。Gondal等⁵³则采用等体积浸渍法在 WO_3 上负载Ag用于甲烷光催化制甲醇。结果表明, Ag^+ 与 WO_3 共享表面氧,增强其对光子的吸收能力并延长激发态寿命。 Ag/WO_3 外表面还可发生水解反应产生羟基自由基,将甲烷直接转化为甲醇。

BiVO_4 和 V_2O_5 也被广泛应用于光氧化甲烷制备含氧产物中^{23,54}。Andreu等³³通过对 NH_4 型 β 分子筛(NH_4BEA)进行改性制备了H型 β 分子筛(HBEA),并利用等体积浸渍法制备Bi-V-HBEA催化剂用于甲烷光催化制甲醇反应。X射线衍射(XRD)表明Bi能与V形成 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$ 异质结。如示

图3 (a)不同滤光片的光谱图,
(b) $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Im}$ 催化剂在不同波长光照下的反应活性

Fig. 3 (a) Spectra of the light source obtained with different filter sets, (b) reaction activities of $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Im}$ catalyst with various light irradiation sources.

Reproduced with permission from reference ³⁰.

示意图1 Bi-V-HBEA光催化活化甲烷示意图

Scheme 1 Scheme of the photoactivation of different components in the Bi-V-HBEA photocatalyst.

Reproduced with permission from reference ³³.

意图1所示,光照使V-Bi异质结表面产生电子空穴对,并在 V_2O_5 和 $BiVO_4$ 之间传输,提高了催化剂的吸光能力与电子传输能力。 h^+ 能够将表面羟基(OH)氧化为表面羟基自由基($\cdot OH$),并与甲烷反应生成甲基自由基($\cdot CH_3$)。 $\cdot CH_3$ 解吸后可与 H_2O 结合产生 CH_3OH ,也可自身偶联生成 C_2H_6 (框架中的

图4 (a) V-HBEA和(b) Bi-V-HBEA在不同时间(30, 90, 120 min)下的甲醇和乙烷产率

Fig. 4 CH_3OH and C_2H_6 productivity obtained with (a) V-HBEA and (b) Bi-V-HBEA at different times (30, 90, 120 min).Reproduced with permission from reference ³³.

Al—O单元是偶联反应的活性位点)。从图4a, b中可以看到, V-HBEA催化剂在30 min时产物主要为甲醇,但是随着反应时间延长,生成一定量的乙烷。而Bi-V-HBEA催化剂无乙烷生成,同时甲醇产率有所提升。这是因为Bi降低了催化剂的布朗斯特酸位点浓度,从而表现出更高的甲醇选择性。此外,大比表面积的HBEA载体促进V分散,增强了吸光能力,且其独特的孔道结构(孔道尺寸为55 nm)有利于与甲烷(动力学直径为3.8 nm)接触,故表现出较好的甲醇生成速率。

除固体催化剂外,无机盐也可作为光催化剂。Ohkubo等⁵⁵采用 $NaClO_2$ 作为氧化剂,在两相溶剂PFH($n-CF_3(CF_2)_4CF_3$)/ H_2O 中将甲烷直接转化为甲醇和甲酸。常温常压下,甲烷转化率达99%,甲醇选择性为14%,甲酸选择性为85%。如示意图2所示, ClO_2^- 在水相中与质子反应产生 $ClO_2\cdot$ 进入PFH有机相,光照后Cl—O键裂解产生 $Cl\cdot$ 与 O_2 , $Cl\cdot$ 氧化甲烷生成 $CH_3\cdot$ (PFH由更强的C—F键组成,不与自由基反应),再与氧气反应产生甲醛或者甲酸。此外,PFH对甲烷与氧气的溶解度高,有利于促进反应进行,且对产物甲醛与甲酸溶解度低,故产物可以迅速转移到水相,避免进一步氧化。

为了探究该过程的反应机理,他们以 $^{18}O_2$ 做氧同位素标记,GC-MS测定数据显示产物为 $CH_3^{18}OH$,说明气相氧 $^{18}O_2$ 在反应中解离为 ^{18}O 并参与甲醇的生成,进一步证明产物氧来自于氧分子;以 CD_4 代替 CH_4 , $Cl\cdot$ 不能使C—D键断裂,因此没有含氧产物生成。他们还结合密度泛函理论(DFT)计算解释了甲醇与甲酸选择性差异主要取决于A、B两个循环的反应活性。如示意图3所示,B循环(生成甲酸)中 $CH_3O\cdot$ 发生重排生成 $CH_2(OH)\cdot$ 的 ΔE 为 $-15.23 kJ\cdot mol^{-1}$,而A循环(生成甲醇)中 $CH_3O\cdot$ 与甲烷反应生成 $CH_3\cdot$ 的 ΔE 为 $+5.44 kJ\cdot mol^{-1}$,故而甲酸选择性更高。值得注意的是,

示意图2 两相溶液中 $NaClO_2$ 光氧化 CH_4 示意图Scheme 2 Two-phase photooxidation of CH_4 by $NaClO_2$.Reproduced with permission from reference ⁵⁵.

示意图3 $\text{ClO}_2\cdot$ 氧化甲烷形成甲醇和甲酸的反应机理Scheme 3 Plausible reaction mechanism for oxygenation of CH_4 into CH_3OH and formic acid with $\text{ClO}_2\cdot$.Reproduced with permission from reference ⁵⁵.

A循环中, $\text{CH}_3\cdot$ 与 O_2 反应生成的 $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ 的 ΔE 为 $-154.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此A循环整体在热力学上也是有利的。

2.3 甲烷光催化偶联

甲烷重整和选择性氧化反应一般只能将 CH_4 转化为其他 C_1 产物。如何通过有效手段实现碳链增长进而制备 C_{2+} 产物是当今研究热点。甲烷偶联(coupling of methane, COM)反应可以实现这一目标。甲烷偶联起源于19世纪80年代, Keller和Bhasin⁵⁶发现在氧气气氛下甲烷可转化为 C_{2+} 烃类($> 800^\circ\text{C}$)。在该反应过程中, 甲烷先被活化为 $\text{CH}_3\cdot$ 物种, 再二聚为 C_2H_6 物种, 发生链增长或者异构化生成 C_{2+} 烃类, 若与解离的氧原子作用则生成 C_{2+} 含氧产物⁵⁷⁻⁵⁹。偶联反应通常需要较高温度, 且由于氧气存在, 易发生过度氧化并产生大量热力学稳定的 CO_2 和 H_2O , 而通过光催化活化甲烷分子不仅能够降低反应温度, 还能减少副产物生成。

甲烷可极化度低, 仅为 $2.84 \times 10^{-40} \text{ C}^2\cdot\text{m}^2\cdot\text{J}^{-1}$, 而Long等³⁷制备了择优暴露 $\{001\}$ 晶面的ZnO纳米片, 并负载Au用于甲烷偶联制备乙烷反应。ZnO $\{001\}$ 晶面由于其极性较高($0.047 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$), 能够诱导其表层 $[\text{ZnO}]$ 形成内电场, 提高对甲烷的亲合力并促进光生电荷的分离。此外, Au纳米粒子较强的等离子体诱导效应产生电的磁场使得甲烷较易在Au/ZnO催化剂上活化生成 $\cdot\text{CH}_4$, 进一步与另一分子 CH_4 偶联发生脱氢反应生成乙烷。单独Au纳米粒子和ZnO纳米片几乎无反应活性, 但是将Au负载于ZnO纳米片上后, 反应活性显著提高(图5), 说明Au与ZnO载体之间的界面起到至关重要的作用。通过改变Au的负载量, 可调变乙烷的生成速率。当Au负载量为4.8%时, 乙烷和氢气产率最高。

Chen等³⁸合成Zn修饰的ZSM-5分子筛用于甲烷光催化脱氢制备乙烷。在室温高压汞灯辐射下,

图5 光照4 h后不同催化剂的甲烷偶联性能

Fig. 5 Comparison of photocatalytic methane coupling activity on different photocatalysts under solar light irradiation for 4 h.

Reproduced with permission from reference ³⁷. 图6 (a)室温下甲烷在 $(\text{Zn}^+, \text{Zn}^{2+})\text{-ZSM-5}^-$ 催化剂上产氢速率随时间变化曲线图, (b)不同光催化剂的甲烷转化率、产氢速率及乙烷选择性Fig. 6 (a) Photocatalytic hydrogen evolution as a function of time obtained at room temperature in the non-oxidative coupling of methane reaction catalyzed by $(\text{Zn}^+, \text{Zn}^{2+})\text{-ZSM-5}^-$, (b) Methane conversion rate, hydrogen production rate and ethane selectivity obtained for NOCM reaction catalyzed by different catalysts.Reproduced with permission from reference ³⁸.

8 h内甲烷转化率达到24%, 乙烷选择性大于99%。如图6a, b所示, 光照显著提高 H_2 产率, 且以高压汞灯作为光源时有最佳的产氢速率。 $(\text{Zn}^+, \text{Zn}^{2+})\text{-}$

ZSM-5催化剂上甲烷反应速率达到 $6 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 乙烷选择性接近100%, 远高于 Ga_2O_3 ($0.58 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)和MCM-41 ($0.17 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)。理论计算和电子顺磁共振(EPR)结果表明, 光照下ZSM-5沸石框架内 Zn^+ 的4s轨道能够释放价电子活化甲烷产生 CH_4^* , 同时 Zn^+ 被氧化为 Zn^{2+} , 活化的 CH_4^* 与另一分子 CH_4 反应生成乙烷(示意图4)。此外, 由于 $(\text{Zn}^+, \text{Zn}^{2+})$ -ZSM-5孔道大小限制(孔道大小为0.55 nm), 不足以让两个乙烷分子在 Zn^+ 活性位点上发生偶联反应生成丁烷, 故而后续反应被切断, 从而体现出极高的乙烷选择性。

2.4 基于配体到金属电子跃迁途径的甲烷光催化转化

除了以上经典的用于甲烷光活化手段之外, 光诱导电子跃迁产生自由基进一步直接活化甲烷的方法也逐渐进入人们的视野, 其中以配体到金属电子跃迁(LMCT)途径研究较为广泛。配体到金属电子跃迁途径是指当配合物被激发时, 配体的 π 电子跃迁到金属上的 d 轨道形成激发态成为LMCT态。在LMCT途径中, 光照后即诱发配位键均裂形成有机自由基物种, 减少中间态从而能最大限度利用光能来实现有机分子的单电子氧化。对于具有高氧化电势的化合物, 如醇类化合物, LMCT是一种直接形成高能烷氧自由基的高效活化手段。

基于LMCT途径能够直接形成高能烷氧自由基的特点, 左智伟课题组在醇类功能化、甲烷活化等领域开展系统性工作⁶⁰⁻⁶²。该小组首次在LED蓝光作用下利用简单、廉价易得的 CeCl_3 催化剂用于环烷醇的C—C键断裂-氢化反应, 产物选择性高达92%, 且该过程适用于各种仲醇的功能化⁶⁰。随后

示意图4 (a)光催化反应示意图; (b) Zn^+ 活性位点与甲烷分子作用形成的B3LYT杂化交换关联优化几何结构
Scheme 4 (a) Schematic energy diagram for the processes of the photocatalytic reaction and (b) the B3LYT hybrid exchange-correlation optimized geometry of the adsorbed methane molecule attracted by the Zn^+ active site

Red: O, pink: Si, gray: C, white: H, and green: the 4s electron of Zn^+ .

Color online. Reproduced with permission from reference 38.

该小组又将LMCT催化剂体系拓展到伯醇功能化体系中, 成功实现对碳链上的 δ 位功能化。研究发现, LED蓝光作用下, 伯醇可以产生烷氧自由基, 烷氧自由基的电子与 δ 位的氢发生位置互换, 并在 δ 位生成自由基, 提供功能化位点, 从而实现对 δ 位C—H键活化⁶¹。最近, 该小组成功将Ce基光催化剂LMCT途径应用于甲烷的光催化活化⁶²。如示意图5所示, 以三氟甲磺酸铈和三氯乙醇作为催化剂, 在LED蓝光照下, 三氯乙醇会产生烷氧高能自由基。该自由基可以通过氢转移途径活化甲烷C—H键并形成相应的甲基自由基, 再与自由基捕获剂发生偶联反应生成甲基肼, 同时铈基催化剂也完成一个催化循环, 实现甲烷高效、高选择性的烷基化和芳基化。此外, 该方法还可拓展到其它烃类及多种碳氢键的活化转化。

3 甲醇光催化转化

甲醇是重要的化工原料, 可用来制备甲醛、二甲醚、乙酸、甲基叔丁基醚、二甲基甲酰胺和甲胺等上百种化工产品, 因此甲醇高效转化一直颇受关注⁶³。目前, 国内煤基制备甲醇工艺不断成熟, 甲醇产能过剩。因此, 将其转化为下游高附加值化工产品能促进甲醇行业的健康发展。

传统热催化反应倾向于活化甲醇O—H键而非C—H键, 且活化C—H键则需要更高的温度。而光催化对C—H键有独特的选择性, 能够使C—H键均裂产生高能自由基, 不仅能够实现温和条件下的甲醇转化, 还能实现C—C偶联反应。本节将从光催化角度介绍甲醇重整、氧化和偶联三种反应

示意图5 铈催化剂催化甲烷和其它烷烃 $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H活化反应机理

Scheme 5 Proposed mechanism for the cerium-catalyzed $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H functionalization of methane and other alkanes.

Reproduced with permission from reference 62.

表2 各类甲醇光催化反应催化性能的汇总

Table 2 Catalytic performances for methanol conversion over different photocatalysts.

Entry	Catalyst	Reaction	Reaction conditions				Catalytic performance			Ref.
			<i>T</i> /°C	<i>P</i> /MPa	Light source	<i>I</i> /(mW·cm ⁻²)	Reaction rate	Conv./%	Sel./%	
1	0.5% Pt/TiO ₂	methanol to hydrogen	RT	0.1	LED (365 nm)	3	66.75 molH ₂ ·g ⁻¹ ·min ⁻¹	NA	NA	22
2	1% Pt/TiO ₂	methanol to hydrogen	30	0.1	iron halogenide mercury arc lamp	1.67 ×10 ⁻⁷ Einsteins ⁻¹ ·cm ⁻²	18.6 mmolH ₂ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹ 2.88 mmolCO ₂ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹	NA	CO ₂ : 46.4	64
3	MgO	methanol to formaldehyde	RT	0.1	mercury lamp UV	388	~55 μmolH ₂ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹	NA	no CO _x	65
4	AgNPs/g-C ₃ N ₄ aerogel	methanol to formaldehyde	RT	0.1	Xe lamp (350–780 nm)	NA	152.2 μmolH ₂ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹	NA	no CO _x	66
5	Au/WO ₃	methanol to formaldehyde	25	0.1	Xe arc lamp (380–950 nm)	800	120 μmolMeOH·g ⁻¹ ·min ⁻¹	NA	32–40	67
6	Cu/TiO ₂	methanol to methyl formate	15–45	0.1	high pressure mercury lamp UV	18.6	56.4 mmolMF ⁻ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹	65–85	55–65	68
7	CuO/CuZnAl hydrotalcites-ZnO	methanol to methyl formate	26–45	0.1	high pressure mercury lamp UV	25.3	NA	84.5	59.1	69
8	3% Ag/SiO ₂	methanol to methyl formate	40	0.1	high pressure mercury lamp UV	NA	23.46 mmolMF ⁻ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹	NA	NA	70
9	Au-Ag alloy/TiO ₂	methanol to methyl formate	15–45	0.1	UV	~19	~22 mmolMF ⁻ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹	90	85	71
10	MoS ₂ foam/CdS	methanol to ethylene glycol	RT	0.1	300-W Xe lamp (420–780 nm)	NA	11 mmolEG·g ⁻¹ ·h ⁻¹ 12 mmolH ₂ ·g ⁻¹ ·h ⁻¹	NA	90	20
11	Pt/TiO ₂	methanol to ethylene glycol	60	0.1	Xe lamp UV light (320–400 nm)	120	16.8 μmolEG·g ⁻¹ ·h ⁻¹	NA	86.4	72
12	Pt/TiO ₂	methanol to aliphatic alcohol	60	0.1	Xe lamp irradiation (200–400 nm)	100	TOF of aliphatic alcohol 0.003 h ⁻¹	1.3–8.6	54–87	73

的研究进展(表2)^{22,64–73}。

3.1 甲醇光催化重整制氢气

氢气不仅是清洁能源，同时也是工业生产中的重要原料，需求量巨大⁷⁴。工业上大规模制氢有两种方法：一是在1.5–4 MPa，650–950 °C的反应条件下，利用镍基催化剂重整天然气和水制备氢气；二是以水和煤为原料，制备水煤气，再通过水煤气变换制取氢气。相对于目前工业上采用的氢气制备方法，甲醇与水重整制氢(CH₃OH + H₂O → 3H₂ + CO₂)是一步反应，并可将反应温度降至到240–260 °C，在生产成本上具有极大优势，且光催化能将温度进一步降到100 °C，因而更具吸引力。

Nomikos等²²研究Pt/TiO₂催化剂在紫外光下甲醇重整的动力学和反应机理。实验结果显示，0.37 mmol·L⁻¹甲醇水溶液的产氢速率是纯水产氢速率

的6倍，且随着甲醇不断被消耗，产氢速率也不断减少，这表明甲醇是氢气的主要来源。气相色谱(GC)、气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)和漫反射傅立叶变换红外光谱(DRIFTS)表征结果表明反应机理(式(1)–(7))为：甲醇吸附在二氧化钛上后分解成CH₃O⁻_(a) (吸附态)和H⁺，CH₃O⁻_(a)与空穴反应产生CH₃O_(a)·，随后CH₃O_(a)·与空穴反应产生甲醛和质子，质子得到光生电子产生氢气。若甲醛与表面氧和空穴进一步反应，则继续释放质子得到甲酸、二氧化碳等产物。Highfield等⁷⁵也提出相似的机理，认为甲醇作为空穴消除剂，逐步氧化后形成甲醛、甲酸及二氧化碳，并伴随着氢质子的释放。

为了探索贵金属在甲醇重整中的作用, Selli 课题组⁷⁶采用浸渍法制备Pt/TiO₂与Au/TiO₂催化剂。ESR结果表明, Pt/TiO₂上Ti³⁺浓度最低, 即电子更容易从Ti³⁺转移到Pt纳米粒子上, 继而与Pt表面的质子反应析出氢气。此外, HRTEM结果表明负载的贵金属粒径越小, 光生载流子分离越快, 越有利于反应进行。此外, 该小组⁶⁴采用火焰喷雾热解法和沉积法制备不同贵金属负载的TiO₂催化剂。结果也表明Pt是最有效的贵金属助剂, 其次是金、银。

3.2 甲醇光催化氧化制备高值化学品

在众多甲醇下游产品中, 甲醛是用途非常广泛的化工原料, 它是制造树脂、塑料、油漆、防皱纺织品等材料的常见前体; 而甲酸甲酯被誉为“万能中间体”, 它同时具有甲酰基和酯基, 可进行多种反应。本部分将介绍甲醇光催化制备甲醛和甲酸甲酯的研究进展。

3.2.1 甲醇光催化制备甲醛

甲醛作为重要的化学中间体, 引起人们的广泛关注。目前35%的工业甲醇被用来制造甲醛⁶³, 但是工业上该过程反应条件苛刻且原子经济性不高。甲醇直接脱氢产生醛和氢气不但体现出很高的原子经济性, 还可避免催化剂积碳失活, 有利于延长催化剂的使用寿命。

甲醇存在C—H键与O—H键, 判断H₂来源对研究氧化机理十分重要。Guo等⁷⁷发现光照下的CD₃OH在TiO₂(110)晶面分解为吸附在Ti_{5c}位点上的CD₂O以及吸附在桥联O_{br}上D、H, 从而证实甲醇光氧化是经历O—H与C—H两步裂解而得到甲醛。Shen等⁷⁸进一步研究发现甲醇吸附在TiO₂(110)晶面上后, 首先热裂解O—H键生成甲氧基和表面羟基, 随后甲氧基光裂解C—H键产生甲醛, 并且认为决速步骤是甲醇热解为甲氧基。Zhang等⁷⁹通过DFT + U理论计算研究证实甲醇的O—H是由热引发的异裂, C—H是由光催化引发的均裂, 如示意图6所示。此外, 他们还探讨了光生空穴在C—H裂解中的作用, 认为CH₃O[•]被空穴捕获后生成弱吸附的CH₃O⁺, 使Ti—OCH₃结合能下降, 能垒降低, 从而促进甲醛的解吸。

通过对催化剂进行结构修饰能显著提高催化性能。Yin等⁶⁵通过绿色简便的热解法制备了尺寸可调控(40–170 nm)的MgO多孔纳米颗粒, 发现利用氧等离子体处理后的催化剂亲水性更好, 在极

示意图6 甲醇解离的多种路径

Scheme 6 Illustration of various reaction pathways for the dissociation of methanol.

The pathways marked in blue are the most preferred pathways. Color online.

Reproduced with permission from reference ⁷⁹.

性溶剂中更易分散。当催化剂浓度为0.38 mg·mL⁻¹, 粒径为85 nm时, 在室温紫外光照下产氢速率可达55 μmol·g⁻¹·h⁻¹。而Yang等⁶⁶以原位自组装的方法制备了纤维结构的Ag NPs/g-C₃N₄气凝胶催化剂, 将反应的响应波长拓展到可见光。研究发现该催化剂具有中等的氧化还原能力, 能够选择性氧化甲醇为甲醛和氢气而不产生CO_x, 并且Ag纳米颗粒能以增强等离子共振的方式提高光催化活性。

3.2.2 甲醇氧化制备甲酸甲酯

甲酸甲酯(MF)是常见的低沸点溶剂, 也是有效的杀虫剂、杀菌剂。工业上主要通过甲醇羰基化制备MF, 在该过程中, 干燥脱水的甲醇与CO在80 °C、4 MPa下以甲醇钠为催化剂合成甲酸甲酯, 虽然产率高, 但操作成本高、污染大^{80–82}。甲醇直接脱氢制MF由于受到热力学平衡限制, 产率一直较低, 但因其具有原料简单、成本低、污染小的特点而受到关注⁸³。而光催化甲醇直接脱氢制备MF可在低温常压下进行, 避免高温下甲酸甲酯的分解, 摆脱热力学限制, 为甲醇直接脱氢制备MF提供新的转机。

Phillips等⁸⁴用质谱和扫描隧道显微镜证明在TiO₂(110)面上甲醇制备甲酸甲酯经过两个连续的光氧化步骤。如示意图7所示, 甲醇O—H键首先热解离形成吸附的甲氧基, 被光生空穴氧化生成甲醛, 接着甲醛进一步光氧化产生瞬态HCO, 与表面残留甲氧基结合得到甲酸甲酯。在反应过程中, 二氧化钛表面需要暴露于O₂中以修复表面和近表面缺陷, 从而维持活性。

Liu等⁶⁸制备Cu/TiO₂催化剂并提出了类似机理, 并解释Cu的作用。将Cu还原至金属态, 可增

示意图7 甲醇在TiO₂(110)面上氧化制备甲酸甲酯的催化机理

Scheme 7 Mechanism of the oxidation of methanol to methyl formate on TiO₂(110).

Reproduced with permission from reference ⁸⁴.

强Cu与TiO₂之间的电子耦合,从而促进光生载流子分离。同时,缺电荷的Cu表面有助于O₂解离为O原子,溢出至TiO₂氧空位(°S)上,填补缺陷(如式(8)–(10)所示)。在15–45 °C,紫外光照射下,MF产率可达56.4 mmol·g⁻¹·h⁻¹,且30 °C以下副产物仅有CO₂。

通过结构修饰可以使本身无光催化活性的物质产生活性。Liang等⁶⁹制备CuO/CuZnAl hydrotalcites-ZnO催化剂,在26–45 °C及紫外光照射下可实现甲醇氧化制备MF。在30 °C时,MF产率最大可达50%,且副产物仅有CO₂。尽管CuZnAl水滑石和ZnO都对此反应没有活性,但两者接触界面不仅能提供羟基,还能在光照下发生能带弯曲产生具有氧化能力的空穴,推动反应进行。氧化铜在反应中能捕获导带电子并解离化学吸附的氧分子,在反应结束后转化为金属态。

Yang等⁷⁰制备了Ag/SiO₂和Ag/TiO₂(P25)催化剂,在紫外光照射下均可选择性氧化甲醇为甲酸甲酯(图7),其中Ag有极其重要的作用。光照下,在SiO₂表面上,Ag纳米粒子产生等离子体共振效应,10 h内MF生成速率可达23460 μmol·g⁻¹·h⁻¹。在TiO₂表面上,Ag纳米粒子捕获光生电子并延长空穴电子寿命,将MF生产速率提高20倍。

3.3 基于甲醇光催化偶联的羟甲基化反应

羟甲基在天然产物和生物活性分子中广泛存在,可经多种合成转化过程得到不同的衍生物,在有机合成中具有重要意义。甲醇作为C₁醇,是羟甲基化反应最简单直接的来源,活化C–H键即可产生羟甲基自由基,能自身偶联或与含不饱和键的化合物(如醛、酮和烯烃等)C–C偶联发生羟甲基

图7 (a)甲酸甲酯在SiO₂、UV光照(无催化剂)和Ag/SiO₂上的生成速率,(b)甲酸甲酯在TiO₂、1%Ag/TiO₂和3%Ag/TiO₂上的生成速率

Fig. 7 Production of methyl formate during reaction (a) of silica, UV light (without catalyst) and silver catalysts supported silica and (b) of TiO₂, 1%Ag/TiO₂ and 3%Ag/TiO₂.

Reproduced with permission from reference ⁷⁰.

化反应。

3.3.1 甲醇光催化偶联制乙二醇

乙二醇(EG)作为聚对苯二甲酸乙二醇酯等重要聚合物的关键原料,在能源、化工等领域有着广泛用途。当前乙二醇主要经乙烯环氧化和环氧乙烷水合反应制备,是高耗能、低效率过程。煤基合成气经草酸二甲酯制乙二醇也是重要方法,但工艺流程长,成本高。甲醇来源广泛,可以由煤、天然气或页岩气、生物质等碳资源乃至CO₂还原得到。由甲醇出发制备乙二醇有望成为一条全新的原子经济性高的非石油路线。

王野课题组²⁰发现CdS半导体具有独特的优先活化甲醇C–H键的能力,故而具有很高的乙二醇选择性。电子自旋共振(ESR)结果表明,此反应为自由基反应。若C–H键被活化,则产生·CH₂OH,最终得到乙二醇;若O–H键被活化,则产生CH₃O·,最终得到甲醛。为了进一步研究X–H(X=C或O)活化模式,该课题组研究了TiO₂与CdS两种催化剂,认为在TiO₂表面甲醇活化经历质子转移-

图8 甲醇在CdS(100)和金红石TiO₂(110)面上C—H和O—H键活化能垒图

Fig. 8 Reaction energy profiles *via* C—H and O—H bond activation on CdS(100) and rutile TiO₂(110).

Reproduced with permission from reference ²⁰.

电子转移(PT-ET)两个过程,在CdS上则经历质子-电子协同转移(CPET)过程。DFT研究表明(图8),在TiO₂表面上甲醇的吸附能为1.4 eV,这表明甲醇与二氧化钛表面相互作用力强,故而易经由PT得到CH₃O⁻,再经ET得到CH₃O[•]。强吸附的CH₃O[•](1.1 eV)很难从TiO₂表面脱附,继续与空穴反应生成甲醛。在CdS表面,甲醇的吸附能只有-0.1 eV,甲醇与CdS作用力弱,很难去质子化得到CH₃O⁻。此时,甲醇活化经由CPET过程,C—H活化产生[•]CH₂OH的能垒(0.8 eV)远低于O—H活化产生CH₃O[•]的能垒(1.6 eV),故在CdS表面易产生[•]CH₂OH。弱吸附的[•]CH₂OH(0.2 eV)易从CdS表面脱附,偶联生成乙二醇。此外,他们采用具有优异电催化析氢性能的Mo₂S₃修饰CdS,使乙二醇选择性提高到90%,生成速率提高20倍。为了避免乙二醇过度氧化,设计了具有实时分离乙二醇功能的反应器,最终乙二醇选择性长时间保持在90%,最终收率可达16%。

此外,该课题组⁸⁵还发现光照下BiVO₄可以催化活化甲醛并以C—C偶联的方式生成C₂化合物(乙二醇,羟基乙醛等)。研究表明HCHO被光生空穴活化产生[•]CH₂OH,后通过自身偶联形成乙二醇。而OH[•]活化后产生[•]OH,进一步与HCHO反应生成[•]CHO,再与[•]CH₂OH偶联则会产生羟基甲醛。ESI数据表明V⁴⁺浓度越高,C₂选择性越好,推测V⁴⁺是催化HCHO偶联的活性位点。通过进一步调控BiVO₄的形貌⁸⁶,乙二醇的产率可达11%,C₂产物达21%。

甲醇偶联制备乙二醇会产生氢气,而甲醛偶联制备乙二醇需要两个质子,若能直接将甲醇与甲醛偶联制备乙二醇,将会是一条100%原子经济性的路径。我们课题组⁷²研究负载Pt的二氧化钛(P25)在紫外光下催化甲醇与甲醛混合溶液制备乙二醇的反应。研究结果如图9所示,无光照或者无催化剂时,乙二醇产率几乎为零;采用单独的甲醛或者甲醇溶液,仅有少量乙二醇产生;当甲醇和甲醛同时存在时,乙二醇产率大大增加,甲醇/甲醛摩尔比为73/1时乙二醇选择性可达80%。EPR实验及同位素标记实验表明,单独甲醇光活化后产生的[•]CH₂OH易与氢再次复合,羟甲基利用率低,而加入HCHO后能快速捕获[•]CH₂OH,从而提高羟甲基的利用率及乙二醇选择性。

图9 乙二醇在不同反应条件下的收率

Fig. 9 Yield of EG under different reaction conditions.

Reproduced with permission from reference ⁷².

3.3.2 甲醇光催化偶联制其它化学品

高碳醇(碳数大于5)是表面活性剂、增塑剂的原料。目前制备高碳醇通常是通过烯烃的氢甲酰化反应得到醛,再进行加氢反应得高碳醇。虽然氢甲酰化工艺已经相对成熟,但反应需要昂贵的铑基催化剂。若能直接将烯烃与甲醇直接偶联制备高碳醇,无疑体现出很高的经济性⁸⁷。

我们课题组⁷³以Pt/TiO₂为光催化剂,在紫外光照射下活化甲醇C—H键并与高碳烯烃发生反马氏加成,可以得到高选择性的高碳伯醇。实验发现纯TiO₂转化率较低,但随着Pt负载量的增大,单位活性位转化的底物分子数(TON)先增大后减少,当负载量为0.44% (质量分数)时,TON最高。这是因为Pt能捕获TiO₂产生的光生电子,阻止光生电子与光生空穴复合,进而提高TON,但Pt过高则易发生加氢反应得到饱和烷烃。同时,我们还研究了甲醇与不同碳链长度的烯烃的加成,发现碳数越高,反马氏产物选择性越高,选择性可从90%提高到100%(表3)。EPR表明反应中间体系·CH₂OH,被烯烃端位碳捕获后,再与质子反应则产生高选择性的反马氏加成产物。此外,在反应体系中加入适量水能产生羟基自由基,活化甲醇生成稳定化合物,

提高高碳醇选择性。当醇底物扩展到乙醇、丙醇和异丙醇时(表4),仍然可发生 α 位C—H断裂并与烯烃进行反马氏加成,且反应活性不断升高。

酮与甲醇的偶联反应,一般为过渡金属催化的甲基化反应^{88,89},或碘化钠催化的甲氧基化反应⁹⁰。若采用光催化反应,则能选择性活化C—H发生 α -羟甲基化反应。

示意图8 酮的 α -羟甲基化反应机理

Scheme 8 Proposed reaction mechanism for the α -hydroxymethylation of ketones.

Reproduced with permission from reference ⁹¹.

表3 甲醇与不同烯烃的偶联

Table 3 Hydrofunctionalization of olefins with methanol.

Entry	Substrate	Olefins	Main product	10 ⁻³ TON	10 ⁻³ TOF/h ⁻¹	Selectivity to target product/%	Anti-Markovnikov regioselectivity/%
1	OH			18.0	1.2	87.2	90
2				33.1	2.2	84.0	92
3				34.6	2.3	74.6	93
4				45.3	3.0	62.3	93
5				14.9	1.0	54.4	100
6	HO-CH2-CH2-			59.2	3.9	57.7	100
7				105.2	7.0	77.0	100

TON: turnover number; TOF: turnover frequency. Reproduced with permission from reference ⁷³.

表4 不同醇底物与烯烃的偶联

Table 4 Investigation of the scope of alcohol substrates.

Entry	Substrate	Target product	10 ⁻³ TON	10 ⁻³ TOF/h ⁻¹	Selectivity to target product/%	A/(P + A)	Anti-Markovnikov regioselectivity/%
1	OH		45.3	3.0	62.3	0.92	93
2	OH		83.2	5.6	86.8	0.97	100
3	OH		207.9	13.9	79.1	0.93	100
4	OH		282.6	28.3	79.7	0.86	100

A/(P + A): alcohol/(paraffin + alcohol) ratio. Reproduced with permission from reference ⁷³.

图10 甲醇与羰基化合物光反应的三种反应途径

Fig. 10 Production forming routes I to III for photoredox catalysis of methanol/carbonyl compounds.

Reproduced with permission from reference ⁹².

Yang等⁹¹探索了以甲醇为原料对甲氧基酮的 $\alpha\text{-C}(\text{sp}^3)\text{H}$ 进行羟甲基化的反应。以苯丙酮和甲醇为底物,虎红为光敏剂,碳酸钾为碱,室温可见光下反应36 h, α -羟甲基酮的产率最高可达53%。该反应为自由基历程,如示意图8所示,光敏剂受光激发后将能量转移给氧气分子产生单线态 $^1\text{O}_2$,酮在碱的作用下转变为烯醇,烯醇与单线态 $^1\text{O}_2$ 反应产生酮的 α 碳自由基与 $\cdot\text{OOH}$ 。 $\cdot\text{OOH}$ 与甲醇反应生成羟甲基自由基与酮的 α 碳自由基反应得到目标产物。通过扩展酮底物,发现无论是改变苯基上取代基种类、增长碳链,还是使用杂环芳香环,反应物产率都比较高,且 α 碳的酸性越强,产率越高。当 α 碳是叔碳时,由于位阻效应过大,产率仅有19%,与反应机理一致。

Griesbeck等⁹²研究了紫外光下甲醇与酮的羰基碳偶联反应,并提出三种途径(图10):一是甲醇C—H键被光生空穴氧化得到羟甲基自由基,而酮得到电子被还原,而后两者结合发生羟甲基化反应;二是酮活化还原后与自身反应得到邻二醇;三是酮与甲醇释放的H结合产生仲醇。以钛盐作为催化剂时,反应倾向于路线I;以异相催化剂和染料为催化剂时,倾向于路线II;但当采用 TiO_2 异相催化剂时,倾向于路线III,其原因可能是 TiO_2 粒径较大,羟甲基受到扩散阻碍,难以与酮的还原产物结合,故易发生加氢还原反应。

4 结论与展望

甲烷既是燃料又是重要的化工原料,其亲和力差、与催化剂相互作用弱、C—H键能高等特点使得其难以活化,甲烷催化转化一直以来都是化学家们心中的“圣杯”。热催化甲烷转化条件苛刻,且选择性较差。光催化反应由于其具有反应条件温和、可操作性强、能耗低、副产物少等特点,越来越地被用于甲烷转化。甲烷光催化转化主要

包括重整、氧化、偶联和基于LMCT跃迁反应。光催化甲烷重整在于提高甲烷的极化和解离能力,以Au、Ni等金属在光照下具有等离子体共振效应为代表,通过光诱导产生高能电场,增强对甲烷的极化能力,从而促进甲烷的活化。甲烷氧化制含氧产物时,需要避免甲烷过度氧化生成 CO_2 。光催化能够在较温和的条件下实现甲烷的选择性转化,减少 CO_2 的生成。采用具有光催化活性的催化剂用于含氧产物的制备,通过调控催化剂的酸碱性质可以得到高选择性的含氧产物,对光催化剂进行修饰,提高催化剂表面羟基含量可以提高含氧产物的生成速率,而构建异质结(界面)也能够提高对高能电子的利用率,以上这些策略为制备高选择性的含氧产物提供了思路。甲烷偶联反应要实现甲烷的高转化率和高选择性可以从晶面的可控设计、载流子的充分利用和载体孔道的筛选来实现。在LMCT反应过程中,主要构建高能烷氧自由基,通过甲烷与烷氧自由基之间发生氢交换来实现甲烷活化,进一步转变为其它衍生物。

在甲醇催化转化中,由于O—H键会优先被活化为甲氧基物种,如何实现选择性C—H活化是一大挑战,而光催化反应为选择性活化C—H键得到羟甲基提供了有效的途径。甲醇光催化转化反应主要包括重整、氧化和羟甲基化偶联反应。甲醇重整制氢反应机理为光激发半导体产生光生电子与空穴,光生空穴不断氧化甲醇,逐步脱氢经由甲醛、甲酸中间体得到二氧化碳与氢气。因此,提高光生空穴的氧化能力和光生载流子的分离效率尤为重要。常在半导体上负载贵金属以捕获半导体表面产生的光生电子,避免光生电子与空穴的复合,提高光生载流子利用率。甲醇氧化反应则需要调节控制催化剂的氧化能力,避免过度氧化。除挑选合适的氧化能力的半导体以外,调控催化剂形貌、尺寸以及表面处理也能改善其氧化效果。此外,通过修饰产生能带弯曲或者等离子体效应可以使一些本身无光催化活性的物质产生活性,这对促进光催化反应的发展有着重要意义。羟甲基化反应仅需要活化C—H键。因此,设计选择性活化甲醇中C—H键的催化剂具有极大挑战性。此外,为了提高羟甲基自由基的利用效率,常采用含双键的不饱和物为反应底物以迅速捕获羟甲基自由基,或修饰催化剂表面结构促进羟甲基自身偶联。

尽管光催化在甲烷和甲醇活化中已经有较多的研究,如何更有效地利用光和提高光生载流子分离及利用效率仍然是重要研究方向。围绕甲烷/甲醇高效光催化转化,以下几个方面值得进一步

研究: (1)设计具有特定晶面的光催化剂,提升甲烷/甲醇在择优晶面的解离活化能力; (2)调控光催化剂的纳米结构,促进光生载流子分离并抑制电子和空穴复合; (3)合成高效中间体(自由基)捕获剂,从平衡角度推动甲烷/甲醇活化; (4)调节光催化剂的氧化还原能力和酸碱性质,调控产物的氧化还原程度,避免副产物生成。

References

- (1) Herrerias, C. I.; Yao, X.; Li, Z.; Li, C. -J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2546. doi: 10.1021/cr050980b
- (2) Singh, M. K.; Akula, H. K.; Satishkumar, S.; Stahl, L.; Lakshman, M. K. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1921. doi: 10.1021/acscatal.5b02603
- (3) Yu, J. -T.; Pan, C. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2220. doi: 10.1039/c5cc08872k
- (4) Cook, A. K.; Schimler, S. D.; Matzger, A. J.; Sanford, M. S. *Science* **2016**, *351*, 1421. doi: 10.1126/science.aad9289
- (5) Smith, K. T.; Berritt, S.; Gonzalez-Moreiras, M.; Ahn, S.; Smith, M. R., III; Baik, M. -H.; Mindiola, D. J. *Science* **2016**, *351*, 1424. doi: 10.1126/science.aad9730
- (6) Takamatsu, K.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3242. doi: 10.1021/acs.joc.5b00307
- (7) Warratz, S.; Burns, D. J.; Zhu, C.; Korvorapun, K.; Rogge, T.; Scholz, J.; Jooss, C.; Gelman, D.; Ackermann, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1557. doi: 10.1002/anie.201609014
- (8) Zhang, F. -L.; Hong, K.; Li, T. -J.; Park, H.; Yu, J. -Q. *Science* **2016**, *351*, 252. doi: 10.1126/science.aad7893
- (9) Liao, K.; Negretti, S.; Musaev, D. G.; Bacsá, J.; Davies, H. M. L. *Nature* **2016**, *533*, 230. doi: 10.1038/nature17651
- (10) Liao, K. B.; Pickel, T. C.; Oyarskikh, V. B.; Acsa, J. B.; Usaev, D. G. M.; Davies, H. M. L. *Nature* **2017**, *551*, 609. doi: 10.1038/nature24641
- (11) Liao, K.; Yang, Y.-F.; Li, Y.; Sanders, J. N.; Houk, K. N.; Musaev, D. G.; Davies, H. M. L. *Nat. Chem.* **2018**, *551*, 609. doi: 10.1038/s41557-018-0087-7
- (12) Tzirakis, M. D.; Lykakis, I. N.; Orfanopoulos, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2609. doi: 10.1039/B812100C
- (13) Zhang, X.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11353. doi: 10.1021/jacs.7b07078
- (14) Capacci, A. G.; Malinowski, J. T.; McAlpine, N. J.; Kuhne, J.; MacMillan, D. W. C. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 1073. doi: 10.1038/nchem.2797
- (15) Maeda, H.; Takayama, H.; Segi, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17*, 1118. doi: 10.1039/c8pp00239h
- (16) Jeffrey, J. L.; Terrett, J. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2015**, *349*, 1532. doi: 10.1126/science.aac8555
- (17) Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2008**, *322*, 77. doi: 10.1126/science.1161976
- (18) Shaw, M. H.; Shurtleff, V. W.; Terrett, J. A.; Cuthbertson, J. D.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2016**, *352*, 1304. doi: 10.1126/science.aaf6635
- (19) Zuo, Z.; Ahneman, D. T.; Chu, L.; Terrett, J. A.; Doyle, A. G.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2014**, *345*, 437. doi: 10.1126/science.1255525
- (20) Xie, S.; Shen, Z.; Deng, J.; Guo, P.; Zhang, Q.; Zhang, H.; Ma, C.; Jiang, Z.; Cheng, J.; Deng, D.; *et al.* *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1181. doi: 10.1038/s41467-018-03543-y
- (21) Villa, K.; Murcia-López, S.; Morante, J. R.; Andreu, T. *Appl. Catal. B* **2016**, *187*, 30. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.01.032
- (22) Nomikos, G. N.; Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. *Appl. Catal. B* **2014**, *146*, 249. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.03.018
- (23) Chen, F.; Yang, Q.; Li, X.; Zeng, G.; Wang, D.; Niu, C.; Zhao, J.; An, H.; Xie, T.; Deng, Y. *Appl. Catal. B* **2017**, *200*, 330. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.07.021
- (24) Hammond, C.; Forde, M. M.; Ab Rahim, M. H.; Thetford, A.; He, Q.; Jenkins, R. L.; Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J. A.; Dummer, N. F.; Murphy, D. M.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5129. doi: 10.1002/anie.201108706
- (25) Ab Rahim, M. H.; Forde, M. M.; Jenkins, R. L.; Hammond, C.; He, Q.; Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J. A.; Carley, A. F.; Taylor, S. H.; Willock, D. J.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1280. doi: 10.1002/anie.201207717
- (26) Forde, M. M.; Armstrong, R. D.; Hammond, C.; He, Q.; Jenkins, R. L.; Kondrat, S. A.; Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J. A.; Taylor, S. H.; Willock, D.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11087. doi: 10.1021/ja403060n
- (27) Agarwal, N.; Freakley, S. J.; McVicker, R. U.; Althahban, S. M.; Dimitratos, N.; He, Q.; Morgan, D. J.; Jenkins, R. L.; Willock, D. J.; Taylor, S. H.; *et al.* *Science* **2017**, *358*, 223. doi: 10.1126/science.aan6515
- (28) Liu, H.; Meng, X.; Dao, T. D.; Zhang, H.; Li, P.; Chang, K.; Wang, T.; Li, M.; Nagao, T.; Ye, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11545. doi: 10.1002/anie.201504933
- (29) Han, B.; Wei, W.; Chang, L.; Cheng, P.; Hu, Y. H. *ACS Catal.* **2015**, *6*, 494. doi: 10.1021/acscatal.5b02653
- (30) Liu, H.; Meng, X.; Dao, T. D.; Liu, L.; Li, P.; Zhao, G.; Nagao, T.; Yang, L.; Ye, J. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10567. doi: 10.1039/c7ta00704c
- (31) Pan, F.; Xiang, X.; Deng, W.; Zhao, H.; Feng, X.; Li, Y. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 940. doi: 10.1002/cctc.201701565
- (32) Liu, H.; Dao, T. D.; Liu, L.; Meng, X.; Nagao, T.; Ye, J. *Appl. Catal. B* **2017**, *209*, 183. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.02.080

- (33) Murcia-López, S.; Bacariza, M. C.; Villa, K.; Lopes, J. M.; Henriques, C.; Morante, J. R.; Andreu, T. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2878. doi: 10.1021/acscatal.6b03535
- (34) Sastre, F.; Fornes, V.; Corma, A.; Garcia, H. *Chemistry* **2012**, *18*, 1820. doi: 10.1002/chem.201102273
- (35) Hu, Y.; Anpo, M.; Wei, C. *J. Photochem. Photobiol. A* **2013**, *264*, 48. doi: 10.1016/j.jphotochem.2013.05.005
- (36) Li, L.; Fan, S.; Mu, X.; Mi, Z.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7793. doi: 10.1021/ja5004119
- (37) Meng, L.; Chen, Z.; Ma, Z.; He, S.; Hou, Y.; Li, H.-H.; Yuan, R.; Huang, X.-H.; Wang, X.; Wang, X.; *et al.* *Energ. Environ. Sci.* **2018**, *11*, 294. doi: 10.1039/c7ee02951a
- (38) Li, L.; Li, G. D.; Yan, C.; Mu, X. Y.; Pan, X. L.; Zou, X. X.; Wang, K. X.; Chen, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8299. doi: 10.1002/anie.201102320
- (39) Li, L.; Cai, Y. Y.; Li, G. D.; Mu, X. Y.; Wang, K. X.; Chen, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4702. doi: 10.1002/anie.201200045
- (40) Li, Z.; Mo, L.; Kathiraser, Y.; Kawi, S. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1526. doi: 10.1021/cs401027p
- (41) Zhao, Y.; Kang, Y. Q.; Li, H.; Li, H. X. *Green Chem.* **2018**, *20*, 2781. doi: 10.1039/c8gc00743h
- (42) Margossian, T.; Larmier, K.; Kim, S. M.; Krumeich, F.; Fedorov, A.; Chen, P.; Muller, C. R.; Coperet, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6919. doi: 10.1021/jacs.7b01625
- (43) Zhang, Y. X.; Dragan, A.; Geddes, C. D. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15811. doi: 10.1021/jp900958n
- (44) Xiong, Z.; Chen, X.; Wang, X.; Peng, L.; Yan, D.; Lei, H.; Fu, Y.; Wu, J.; Li, Z.; An, X.; *et al.* *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *268*, 524. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.12.161
- (45) Nagli, L.; Gaft, M.; Gornushkin, I.; Glaus, R. *Opt. Commun.* **2016**, *378*, 41. doi: 10.1016/j.optcom.2016.05.071
- (46) Kondratenko, V. A.; Berger-Karin, C.; Kondratenko, E. V. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3136. doi: 10.1021/cs5002465
- (47) Park, J. H.; Kwon, Y.-i.; Nam, G. D.; Joo, J. H. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 14246. doi: 10.1039/c8ta03021a
- (48) Zhu, S.; Lian, X.; Fan, T.; Chen, Z.; Dong, Y.; Weng, W.; Yi, X.; Fang, W. *Nanoscale* **2018**, *10*, 14031. doi: 10.1039/c8nr02588f
- (49) Sushkevich, V. L.; Palagin, D.; Ranocchiari, M.; van Bokhoven, J. A. *Science* **2017**, *356*, 523. doi: 10.1126/science.aam9035
- (50) Khan, N. A.; Kennedy, E. M.; Dlugogorski, B. Z.; Adesina, A. A.; Stockenhuber, M. *Catal. Commun.* **2014**, *53*, 42. doi: 10.1016/j.catcom.2014.04.012
- (51) Aslam, M.; Ismail, I. M.; Chandrasekaran, S.; Hameed, A. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *276*, 120. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.022
- (52) Tanaka, A.; Hashimoto, K.; Kominami, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 586. doi: 10.1021/ja410230u
- (53) Hameed, A.; Ismail, I. M. I.; Aslam, M.; Gondal, M. A. *Appl. Catal. A* **2014**, *470*, 327. doi: 10.1016/j.apcata.2013.10.045
- (54) Li, R.; Han, H.; Zhang, F.; Wang, D.; Li, C. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1369. doi: 10.1039/c3ee43304h
- (55) Ohkubo, K.; Hirose, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2126. doi: 10.1002/anie.201710945
- (56) Keller, G. E.; Bhasin, M. M. *J. Catal.* **1982**, *73*, 9. doi: 10.1016/0021-9517(82)90075-6
- (57) Brady, C.; Murphy, B.; Xu, B. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3924. doi: 10.1021/acscatal.7b00879
- (58) Liu, Y.; Li, D.; Wang, T.; Liu, Y.; Xu, T.; Zhang, Y. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5366. doi: 10.1021/acscatal.6b01362
- (59) Okolie, C.; Lyu, Y.; Kovarik, L.; Stavitski, E.; Sievers, C. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 2700. doi: 10.1002/cctc.201701892
- (60) Guo, J. J.; Hu, A.; Chen, Y.; Sun, J.; Tang, H.; Zuo, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15319. doi: 10.1002/anie.201609035
- (61) Hu, A.; Guo, J. J.; Pan, H.; Tang, H.; Gao, Z.; Zuo, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1612. doi: 10.1021/jacs.7b13131
- (62) Hu, A.; Guo, J. J.; Pan, H.; Zuo, Z. *Science* **2018**, *361*, 668. doi: 10.1126/science.aat9750
- (63) Su, L. -W.; Li, X. -R.; Sun, Z. -Y. *Energ. Policy* **2013**, *63*, 130. doi: 10.1016/j.enpol.2013.08.031
- (64) Chiarello, G. L.; Aguirre, M. H.; Selli, E. *J. Catal.* **2010**, *273*, 182. doi: 10.1016/j.jcat.2010.05.012
- (65) Liu, Z.; Yin, Z.; Cox, C.; Bosman, M.; Qian, X.; Li, N.; Zhao, H.; Du, Y.; Li, J.; Nocera, D. G. *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e1501425. doi: 10.1126/sciadv.1501425
- (66) Liu, Y.; Yang, S.; Yin, S.-N.; Feng, L.; Zang, Y.; Xue, H. *Chem. Eng. J.* **2018**, *334*, 2401. doi: 10.1016/j.cej.2017.12.016
- (67) DePuccio, D. P.; Landry, C. C. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 7512. doi: 10.1039/c6cy01449f
- (68) Liu, J.; Han, C.; Yang, X.; Gao, G.; Shi, Q.; Tong, M.; Liang, X.; Li, C. *J. Catal.* **2016**, *333*, 162. doi: 10.1016/j.jcat.2015.11.005
- (69) Liang, X.; Yang, X.; Gao, G.; Li, C.; Li, Y.; Zhang, W.; Chen, X.; Zhang, Y.; Zhang, B.; Lei, Y.; *et al.* *J. Catal.* **2016**, *339*, 68. doi: 10.1016/j.jcat.2016.03.033
- (70) Yang, X.; Zhang, A.; Gao, G.; Han, D.; Han, C.; Wang, J.; Lu, H.; Liu, J.; Tong, M. *Catal. Commun.* **2014**, *43*, 192. doi: 10.1016/j.catcom.2013.10.010
- (71) Han, C. H.; Yang, X. Z.; Gao, G. J.; Wang, J.; Lu, H. L.; Liu, J.; Tong, M.; Liang, X. Y. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3603. doi: 10.1039/c4gc00367e
- (72) Fan, Y. H.; Bao, J. X.; Shi, L.; Li, S. G.; Lu, Y. W.; Liu, H. J.; Wang, H.; Zhong, L. S.; Sun, Y. H. *Catal. Lett.* **2018**, *148*, 2274. doi: 10.1007/s10562-018-2465-6
- (73) Fan, Y.; Li, S.; Bao, J.; Shi, L.; Yang, Y.; Yu, F.; Gao, P.; Wang, H.; Zhong, L.; Sun, Y. *Green Chem.* **2018**, *20*, 3450.

- doi: 10.1039/c8gc00971f
- (74) Chiarello, G. L.; Ferri, D.; Selli, E. *J. Catal.* **2011**, *280*, 168.
doi: 10.1016/j.jcat.2011.03.013
- (75) Highfield, J. G.; Chen, M. H.; Nguyen, P. T.; Chen, Z. *Energ. Environ. Sci.* **2009**, *2*. doi: 10.1039/b907781m
- (76) Naldoni, A.; D'Arienzo, M.; Altomare, M.; Marelli, M.; Scotti, R.; Morazzoni, F.; Selli, E.; Dal Santo, V. *Appl. Catal. B* **2013**, *130–131*, 239. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.11.006
- (77) Guo, Q.; Xu, C.; Ren, Z.; Yang, W.; Ma, Z.; Dai, D.; Fan, H.; Minton, T. K.; Yang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13366.
doi: 10.1021/ja304049x
- (78) Shen, M.; Henderson, M. A. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 18788.
doi: 10.1021/jp3046774
- (79) Zhang, J.; Peng, C.; Wang, H.; Hu, P. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2374.
doi: 10.1021/acscatal.6b03348
- (80) Iwase, Y.; Kobayashi, T.; Inazu, K.; Miyaji, A.; Baba, T. *Catal. Lett.* **2007**, *118*, 146. doi: 10.1007/s10562-007-9171-0
- (81) Tang, X. C.; Zeng, Z. W.; Jiang, L. H.; Chen, L. A.; Wang, Z. M.; Jia, D. A. Z. *Acta Chim. Sin.* **2010**, *68*, 2013.
- (82) Jogunola, O.; Salmi, T.; Kangas, M.; Mikkola, J. P. *Chem. Eng. J.* **2012**, *203*, 469. doi: 10.1016/j.cej.2012.06.085
- (83) Lu, Z.; Gao, D.; Yin, H.; Wang, A.; Liu, S. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *31*, 301. doi: 10.1016/j.jiec.2015.07.002
- (84) Phillips, K. R.; Jensen, S. C.; Baron, M.; Li, S. C.; Friend, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 574. doi: 10.1021/ja3106797
- (85) Shen, Z. B.; Xie, S. J.; Fan, W. Q.; Zhang, Q. H.; Xie, Z. K.; Yang, W. M.; Wang, Y. D.; Lin, J. C.; Wu, X. J.; Wan, H. L.; *et al.* *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 6485. doi: 10.1039/c6cy01468b
- (86) Xie, S. J.; Shen, Z. B.; Zhang, H. M.; Cheng, J.; Zhang, Q. H.; Wang, Y. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 923. doi: 10.1039/c6cy02510b
- (87) Pospesch, J.; Fleischer, I.; Franke, R.; Buchholz, S.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2852. doi: 10.1002/anie.201208330
- (88) Chan, L. K. M.; Poole, D. L.; Shen, D.; Healy, M. P.; Donohoe, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 761. doi: 10.1002/anie.201307950
- (89) Liu, Z. H.; Yang, Z. Z.; Yu, X. X.; Zhang, H. Y.; Yu, B.; Zhao, Y. F.; Liu, Z. M. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5228.
doi: 10.1021/acs.orglett.7b02462
- (90) Zhu, C. J.; Zhang, Y. F.; Zhao, H. Q.; Huang, S. J.; Zhang, M.; Su, W. P. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 331. doi: 10.1002/adsc.201500006
- (91) Yang, J.; Xie, D.; Zhou, H.; Chen, S.; Duan, J.; Huo, C.; Li, Z. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3471. doi: 10.1002/adsc.201800467
- (92) Griesbeck, A. G.; Reckenthaler, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1143. doi: 10.3762/bjoc.10.114