

# 光催化甲烷氧化制含氧化合物研究进展

江佳怡, 高逸飞, 王 瑞, 于小晴, 侯恒达, 石志鑫, 张 航\*

沈阳师范大学化学化工学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2022年2月3日; 录用日期: 2022年3月2日; 发布日期: 2022年3月14日

## 摘 要

甲烷是一种重要的化石燃料且广泛存在于地壳中。在化学和制药工业中, 将低价值的甲烷转化为增值的化学品是有重要意义的。甲烷到有价值的化学品和燃料的转型被认作是催化领域的“圣杯”, 它的C-H键本身固有的低反应活性仍然是一个主要的挑战。这篇综述讨论了在低温下光催化甲烷产生的含有氧原子的氧化物。另外, 还指出甲烷的光催化氧化可能是未来的研究方向。

## 关键词

甲烷, 光催化氧化, 含氧化合物

# Research Progress of Photocatalytic Methane Oxidation to Oxygenates

Jiayi Jiang, Yifei Gao, Rui Wang, Xiaoqing Yu, Hengda Hou, Zhixin Shi, Hang Zhang\*

College of Chemistry & Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang Liaoning

Received: Feb. 3<sup>rd</sup>, 2022; accepted: Mar. 2<sup>nd</sup>, 2022; published: Mar. 14<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

Methane is an important fossil fuel and widely available on the earth's crust. The conversion of less valuable methane into value-added chemicals is of significant importance in the chemical and pharmaceutical industries. Although the transformation of methane to valuable chemicals and fuels is considered the "holy grail" in the field of catalysis, the low intrinsic reactivity of its C-H bonds is still a major challenge. This review discusses the advancements in the photocatalytic oxidation of methane at low temperatures with products containing oxygen atom(s). Additionally, the future research direction is noted that may be adopted for methane oxidation via photocatalysis at low

\*通讯作者。

temperatures.

## Keywords

Methane, Photocatalytic Oxidation, Oxygenates

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

甲烷( $\text{CH}_4$ )作为最简单的饱和烃,由于其稳定性高,已经被大量地发现。天然气作为  $\text{CH}_4$  的主要存在形式之一,富含于地壳中,约占地球上主要能源的 21% [1]。因为储量丰富,具有高能量密度的甲烷燃料拥有优越的经济效益( $>1000 \text{ kWhm}^{-3}$ ) [2]。 $\text{CH}_4$  可以直接和氧气燃烧来获得大量的热能( $\Delta H_{298\text{K}}^0 = -802 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [3]。因此,  $\text{CH}_4$  作为一个清洁能源相比于其他传统能源,本身就有可能抵消化石燃料的消耗[4]。然而,它却是一种温室气体,在 2011 年约占温室气体总量的 20% [5]。因为  $\text{CH}_4$  最主要的来源是贮藏在人烟稀少的地区,在那里开采和运输  $\text{CH}_4$  到工业区在经济上是不可行的。在大气层中,  $\text{CH}_4$  的浓度从前工业时代的 722 ppb 增长到 2018 年的 1876 ppb,增幅超过 2.5 倍[6]。 $\text{CH}_4$  排放气体影响地球的气候和全球能量平衡。因此,减少  $\text{CH}_4$  排放对于减弱全球变暖、污染和气候变化至关重要。将  $\text{CH}_4$  转化为增值的化学品是最有意义的方式来控制由于人类活动的排放。特别是在低温下转化,可以同时生产出工业上重要的化学品。遗憾的是,大部分转化过程因为  $\text{CH}_4$  的固有惰性,它在低温下运动迟缓,进行这些反应需要相对较高的温度或压力[7]。

到目前为止,在  $\text{CH}_4$  转化方面已经做出了大量的工作。关于  $\text{CH}_4$  转化的研究已经涉及了一些创新,如过渡金属基催化剂上的  $\text{CH}_4$  部分氧化[8]、非均相催化剂催化  $\text{CH}_4$  氧化[9]、金属-有机框架催化剂催化  $\text{CH}_4$  氧化[10]。然而,低温下  $\text{CH}_4$  氧化还是比较少见的。光催化是一类广泛研究的有机染料降解和水净化技术[11]。在一个典型的光催化进程中,一个半导体被光源激发以产生电子-空穴对。合成的电子和空穴的动能等于半导体的带隙值。电子传输到导带并进行还原,而空穴占据价带并进行氧化[12]。光催化能使困难的化学反应在室温或低温下进行。因此,该过程提供了低成本的甲烷氧化,并增强了催化剂的稳定性。对比之下,  $\text{CH}_4$  热催化氧化和酶催化氧化面临若干挑战。近年来,光催化  $\text{CH}_4$  转化因其反应条件温和而受到越来越多的关注。气相产物如甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )、甲醛( $\text{HCHO}$ )和一氧化碳( $\text{CO}$ )是光催化反应体系中的主要产物,但大多数都明显的氧化过度、可持续性差、效率低等限制[13]。

本综述重点介绍室温或低温下光催化激活  $\text{CH}_4$  的 C-H 键,集中于  $\text{CH}_4$  的氧化过程。将讨论低温下以氧气、过氧化氢为氧化剂光催化  $\text{CH}_4$  氧化及光化学反应实现  $\text{CH}_4$  转化的研究进展。希望能对光催化  $\text{CH}_4$  直接氧化的深入研究提供参考。最后,我们将列出未来重点的研究方向,希望能够为实现高效的光催化  $\text{CH}_4$  氧化作出一些贡献。

## 2. 甲烷的惰性及光催化转化机理

在甲烷里最高的分子轨道(HOMO)有最低的能量,最低的分子轨道(LUMO)有着很高的能量。因此,从甲烷的 HOMO 中移除电子或增加电子到 LUMO 是很有挑战性的。缺少孤对电子相对容易受到攻击是甲烷惰性的另一个原因。此外,甲烷是亲核攻击具有很强的弹性,因为给电子到  $\sigma^*$  分子轨道上在能量上

是不利的并且在空间上是受阻的。和其他烷烃相比较，甲烷包含着四个强的 C-H 键(439.3 KJ/mol)。尽管如此，可以用强亲电试剂从  $\text{CH}_4$  中的  $\sigma^*$  键中除去电子。 $\text{CH}_4$  氧化最容易的方式是 C-H 键的均裂断裂，然后形成氢自由基和甲基自由基。

对于  $\text{CH}_4$  的光催化氧化,发生合适的光催化过程是必不可少的。如图 1 所示,为了产生高能氧,如  $\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$  自由基,一个光催化导带最小值必须比  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$  氧化还原偶的电势(-0.16 V vs 标准氢电极, NHE)更负,价带最大值必须比  $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$  氧化还原偶的电势(+2.59 V vs NHE)更正[13]。近期,以氧气为氧化剂光催化  $\text{CH}_4$  部分氧化来获得产品,如  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{HCHO}$  和  $\text{CO}$  等已经成为一个有趣的研究课题。然而,  $\text{CH}_4$  被氧气氧化是一个自旋禁止的过程,因为  $\text{CH}_4$  和它的产物( $\text{CH}_3\text{OH}$ )是处于单线态(基态),而氧处于三线态[14]。

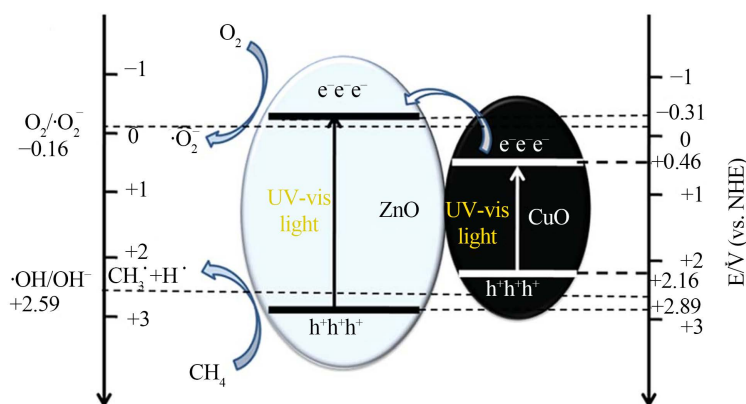


Figure 1. Diagram of band gap positions of a photocatalyst to carry out  $\text{CH}_4$  oxidation [13]

图 1. 用于进行  $\text{CH}_4$  氧化的光催化剂的带隙位置示意图[13]

### 3. 以氧气为氧化剂实现甲烷的光催化转化

1978 年,在紫外光照射下  $\text{V}/\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  以及在伽马射线辐照下  $\text{V}/\text{SiO}_2$  和  $\text{P}/\text{SiO}_2$  光催化剂上,  $\text{CH}_4$  首次被  $\text{O}_2$  光催化转化[15]。在光暴露于空穴中心后,生成  $\text{O}^-$  ( $\text{O}_2^- + \text{h}^+ \rightarrow \text{O}^-$ ),其攻击  $\text{CH}_4$  产生甲基自由基,最终形成  $\text{CH}_3\text{OH}$ 。除此之外,在伽马射线辐照  $\text{V}/\text{SiO}_2$  下,产生  $\text{CO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  和微量的  $\text{CO}_2$ 。遗憾的是,在这项工作中使用了危险的伽马射线辐射。为了进一步改进,使用  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -IW(初始湿度), 0.6 mol% V)代替 V,导致在紫外辐射(<310 nm)下 120°C 反应 2 h 后  $\text{CH}_4$  光氧化生成甲醛并达到了 76 mol% 的选择性和 0.48 mol% 的单程产率[16]。紫外光和温度对该反应都至关重要。四价钒( $\text{V}=\text{O}$ )被紫外光激发,形成电荷转移复合物,其中正空穴被氧原子限制,以产生强亲电  $\text{O}^-$  自由基离子。 $\text{CH}_4$  吸附在光活化物种上,从而激活 C-H 键。氧气分子可以吸附在生成的中间体的富电子位置,从而提取氢气生成  $\text{HCHO}$ 。 $\text{O}^-$  中心是由 O 2p 向 d 轨道的电荷转移激发产生的。激发态寿命越长,  $\text{O}^-$  中心的  $\text{CH}_4$  光激发效率越高。激发态寿命越长,  $\text{O}^-$  中心的  $\text{CH}_4$  光激发效率越高。

此外,在  $\text{MoO}_3$  中,电子-空穴激发态的寿命被确定为 63 us,掺杂 Cu 可以提高其寿命。通过理论和实验研究,Ward 等[17]证明了 Cu 掺杂的  $\text{MoO}_3$  光催化剂比原始  $\text{MoO}_3$  更有效地激活 C-H 键。在这个过程中,  $\text{CH}_4$  在氧气存在的条件下在 100°C 部分氧化为  $\text{CH}_3\text{OH}$ 。当 Cu 和 Mo 的浓度相等时,  $\text{CH}_3\text{OH}$  的生成速率最大。由于在 O 2p 和 Mo 4d 轨道之间的带隙区域中存在空轨道和填充轨道(Cu 3d 和 O 2p),Cu 的掺杂使  $\text{MoO}_3$  (产物是  $\text{CuMoO}_4$ )可见光更活跃。因此,一些空穴通过另一种途径得到稳定,从而增加了激发态和  $\text{O}^-$  位置的寿命。

在进一步的改进中, Grätzel 等[18]报道了在室温大气压下, 由太阳模拟器照明的不同光催化剂上  $O_2$  对  $CH_4$  的活化。纯的  $TiO_2$  导致了  $CO_2$  的形成。然而, 在  $TiO_2$  上沉积 4% 的  $MoO_3$  会产生  $CO$  和  $CO_2$  的混合产物。有趣的是, 当  $TiO_2$  同时负载  $MoO_3$  和  $H_4SiW_{12}O_{40}$  时,  $CO$  是主要产物。相反, 只有负载钨硅酸盐( $SiW_{12}O_{40}$ )<sup>4-</sup> 的  $TiO_2$  激活  $CH_4$ , 生成  $CO$ 、 $CO_2$  和  $H_2O$ 。

实验中为了实现光催化, 太阳光比太阳模拟器更具实用价值。在这项研究中, Krishna 等[19]利用太阳光在室温下通过锚定在 MCM-41 硅酸盐中孔内的铈酰离子对空气中的  $CH_4$  进行光氧化。 $UO_2^{2+}$  离子紧密附着在硅酸盐上, 导致后者吸收可见光。 $CH_4$  在 2.5 小时内转化率为 100%。然而, 由于铈酰离子的长寿命和强氧化状态, 选择性地生成了  $CO_2$ 。

一种高效的光催化剂会吸收太阳光谱的可见光区域, 从而产生更多的光生载流子。将金属纳米颗粒(尤其是贵金属)负载在主要光催化剂上通常会增加光吸收。最近, Chen 等[20]证明了负载 Ag 纳米颗粒的 ZnO 纳米颗粒的高  $CH_4$  氧化活性显示出表面等离子体共振和光生载流子的复合速率降低, 表面反应更快。提出了  $CH_4$  氧化的两步机理。第一步,  $CH_4$  与  $O_2$  反应生成  $H_2O$  和  $HCHO$ 。 $HCHO$  作为中间体, 在第二步中与  $O_2$  进一步反应生成  $CO_2$  和  $H_2O$ 。当波长小于 400 nm 时, 产率为 8%。光催化性能和光催化剂在十次循环后保持不变, 在固定床反应器中, 通过 X 射线衍射(XRD)、XRS 和光吸收测量的表征显示。此外, 它在流动气体模式下保持了 50 小时的催化活性。因此, 该光催化剂对  $CH_4$  氧化非常稳定。为了进一步开发, 用廉价的 CuO 纳米颗粒(<1 wt%)取代 Ag 纳米颗粒, 从而在环境条件下实现更高效的  $CH_4$  氧化。

值得注意的是, CuO 的带边电位不允许它激活氧分子。因此, 在激发到 CuO 的导带后, 一部分富集的电子可以进一步激发到 ZnO 纳米颗粒的导带, 满足足够的能量来激活氧分子。因此, 在激发到 CuO 的导带后, 一部分富集的电子可以进一步激发到 ZnO 纳米颗粒的导带, 从而满足足够的能量来激活氧分子。在可见光照射下, 催化剂体系的光活性很弱, 因为在这种条件下, 从 CuO 到 ZnO 的电子转移并不容易。然而, 超过 450 分钟后这种催化剂展示出了极高的稳定性。近期, Yang 等[21]证明了在 ZnO 或  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$  外延异质界面上太阳能驱动的  $CH_4$  光催化氧化产生  $CO_2$ 。太阳能照射的光热效应通过增强界面上的电子转移, 将  $CH_4$  氧化提高了近 2 倍。尽管这些报告显示了  $O_2$  分子氧化  $CH_4$  的相当大的进展, 但往往会产生大量  $CO_2$ 。实现部分氧化产物的高催化活性和高选择性仍然是个很大的挑战。

然而, Song 等[22]证明在室温下水介质中分子  $O_2$  的存在下, 负载 ZnO 的混合催化剂(Pt、Pd、Au 或 Ag)选择性地使  $CH_4$  氧化为  $CH_3OH$  和  $HCHO$ 。催化剂的光生空穴和电子分别将  $CH_4$  和  $O_2$  分子活化为  $\bullet CH_3$  和  $\bullet OOH$  自由基, 随后转化为氧化物。值得注意的是, 温和的活性  $\bullet OOH$  自由基阻止了氧化物的进一步氧化。在光催化实验 2h 后, 由 0.1 wt% 载金的 ZnO 生成高达 250  $\mu mol$  的氧化物, 选择性约为 95%。这里需要指出的是, 与分子  $O_2$  相比, 一氧化氮(NO)是一种温和的氧化剂, 可在室温下通过光催化剂将  $CH_4$  选择性氧化为  $CH_3OH$ 。

最近, Luo 等[23]报道了在室温和光照下, 以  $O_2$  作为氧化剂, 利用 ZnO 负载 AuCu 双助催化剂(AuCu-ZnO), 实现同时调控甲烷转化反应的活性和选择性(见图 2)。含氧化合物的最优总产率达到 224.5  $\mu mol \cdot h^{-1}$ , 选择性接近 100%, 其中初始含氧化合物( $CH_3OH$  和  $CH_3OOH$ )的选择性高达 80%, 量子产率达到 14.1%。原位 XPS 和 EPR 证实 Au 和 Cu 分别作为光生空穴和电子接收体, 协同促进电荷的有效分离。同位素实验证明  $O_2$  是生成  $CH_3OH$  的唯一氧源, 而水在促进甲烷活化和抑制产物过度氧化方面具有积极作用。

#### 4. 以过氧化氢为氧化剂实现甲烷光催化转化

过氧化氢( $H_2O_2$ )是一种绿色强氧化剂, 通常用于热催化中  $CH_4$  的部分氧化。然而, 它可以用于  $CH_4$  的光催化氧化。 $CH_4$  活化通常伴随着  $\bullet CH_3$  自由基的形成而进行,  $\bullet CH_3$  自由基通常经历各种反应。这是

CH<sub>4</sub> 氧化产物选择性差的主要原因。尽管如此, Yang 等[21]还将介孔 WO<sub>3</sub> (m-WO<sub>3</sub>)与非晶态 FeOOH (FeOOH/m-WO<sub>3</sub>)结合, 并报道了在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在下 CH<sub>4</sub> 的光催化部分氧化。CH<sub>4</sub> 的转化率和产物的选择性抵赖于催化剂的组成和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的用量。1.98% FeOOH/m-WO<sub>3</sub> 催化剂表现出最高的 CH<sub>4</sub> 转化率(4.68%和 238.6  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )和 CH<sub>3</sub>OH 产率(211.2  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )。随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的增加, CH<sub>4</sub> 转化率增加。然而, 当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 1.5 mmol 时, CH<sub>4</sub> 产率达到最大值。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度越高, CH<sub>3</sub>OH 产率越低, CO<sub>2</sub> 含量越高。优化后的催化剂选择性为 91.0%。在第六个循环中, 催化剂显示出相当大的速率从 238.6  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  到 223.7  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。CH<sub>3</sub>OH 产率从第一个循环的 211.2  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  下降到第六个循环的 191.8  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。如电感耦合等离子体原子发射光谱数据所示, 观察到的 CH<sub>4</sub> 转化率和甲醇产率的降低是由于第六次循环后铁含量略有降低(新鲜催化剂为 1.19 wt%, 新鲜催化剂为 1.25 wt%)。此外, XPS 未显示新鲜和使用过的催化剂的化学状态有任何明显变化。在提出的机制中, CH<sub>4</sub> 被 m-WO<sub>3</sub> 价带上的光生空穴激活为 $\cdot\text{CH}_3$  自由基, 而 $\cdot\text{OH}$  自由基是由 FeOOH 的光电子分解 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成的。然后这些自由基结合, 选择性地生成 CH<sub>3</sub>OH (见图 3)。

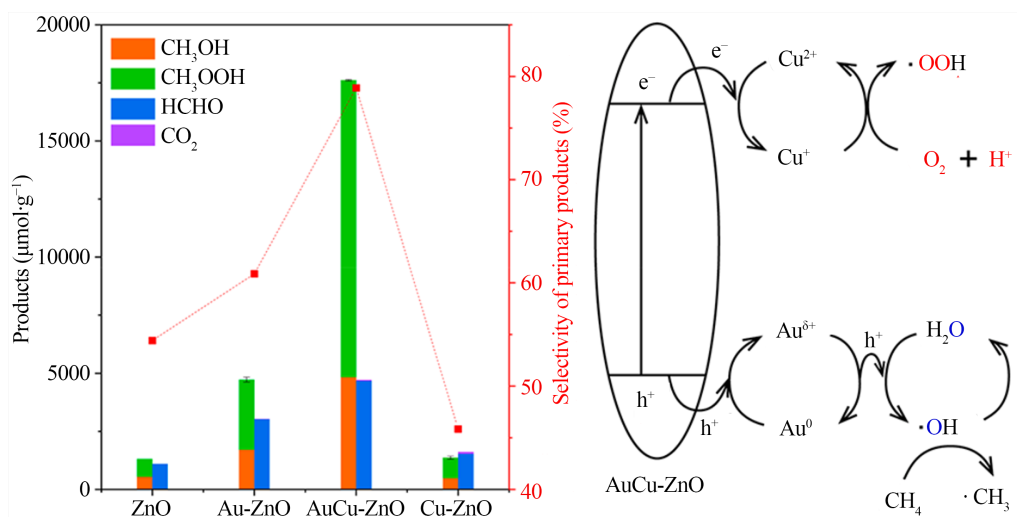


Figure 2. Yields of different catalysts and mechanism of photocatalytic CH<sub>4</sub> oxidation by AuCu-ZnO [22]  
图 2. 不同催化剂的产率及 AuCu-ZnO 光催化 CH<sub>4</sub> 氧化反应机制[22]

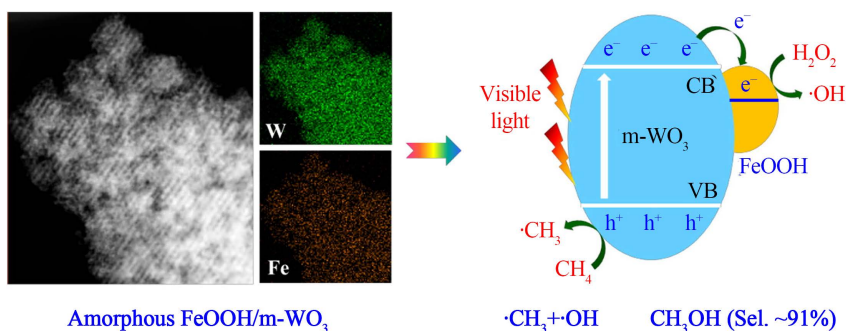


Figure 3. SEM of FeOOH/m-WO<sub>3</sub> catalyst and its reaction mechanism of photocatalytic CH<sub>4</sub> oxidation [20]

图 3. FeOOH/m-WO<sub>3</sub> 催化剂的扫描电镜照片及其光催化 CH<sub>4</sub> 氧化反应机制[20]

此外, Xie 等[24]报道了 FeO<sub>x</sub> 锚定的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 用于在室温和常压下, 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在下将 CH<sub>4</sub> 选择性氧化为 CH<sub>3</sub>OH。作者研究了几种金属氧化物和贵金属, 并确定了这种转化最活跃的是氧化铁。据

报道,  $\text{CH}_4$  转化率为 15%。负载在  $\text{TiO}_2$  上的不同金属氧化物的结果表明, 负载  $\text{FeO}_x$  的  $\text{TiO}_2$  可实现最大  $\text{CH}_3\text{OH}$  产量。在 0.33 wt% 的  $\text{FeO}_x/\text{TiO}_2$  催化剂上,  $\text{CH}_3\text{OH}$  生产的最大产率为  $1056 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。值得注意的是, 在这项工作中, 作者实现了  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的高选择性(>97%), 其中使用优化的催化剂生成  $\text{CH}_3\text{OH}$  的选择性 >90%。优化后的光催化剂在三次运行中表现出良好的稳定性, 且没有任何催化活性损失。

最近, Zheng 等[25]设计了一种锚定在三维多孔碳气凝胶上的带正电荷的铁团簇( $\text{FeCA}$ )。碳气凝胶的三维结构可以防止金属团簇聚集成纳米颗粒, 而其多孔结构有利于  $\text{CH}_4$  分子的吸附和产物的释放, 可以避免产物的过氧化, 从而提高产品选择性(见图 4)。锚定在碳气凝胶上的铁团簇实现了高效的  $\text{CH}_4$  部分光氧化成  $\text{CH}_3\text{OOH}$ 。在 AM 1.5 G 辐照下, 优化的 0.75 $\text{FeCA800-4}$  上  $\text{CH}_3\text{OOH}$  的选择性接近 100%, 生成速率为  $13.2 \text{ mmol}\cdot\text{g}_{\text{Fe}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , 优于之前报道的大多数类似条件下的负载型催化剂。简而言之, 这项工作指出了一条显著加速在温和的条件下选择性  $\text{CH}_4$  部分光氧化成  $\text{CH}_3\text{OOH}$  的新途径。

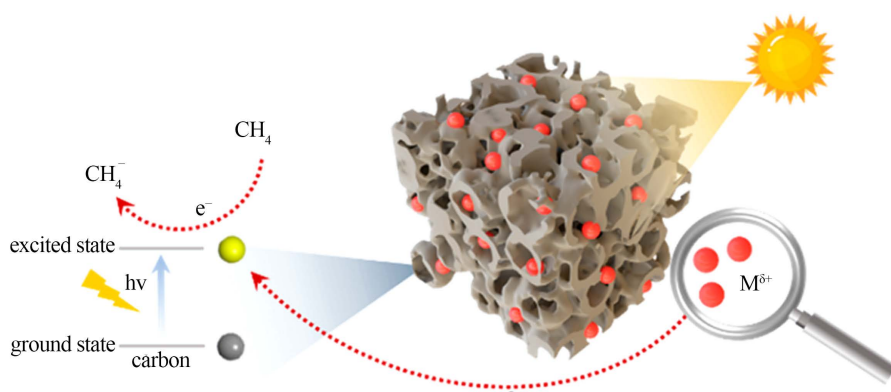
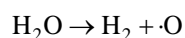
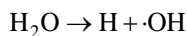


Figure 4. Diagram of  $\text{CH}_4$  activation achieved by metal clusters anchored on carbon aerogel [24]

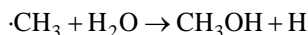
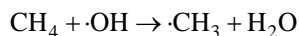
图 4. 锚定在碳气凝胶上的金属团簇实现  $\text{CH}_4$  活化示意图[24]

## 5. 光化学反应实现甲烷转化

$\text{CH}_4$  中的 C-H 键仅通过光活化尤其是紫外辐射是甲烷氧化的另一种方法。光化学转化即通过光路线和化学路线进行的转化是非常方便和经济的因为它仅需要光。尽管光化学过程是迄今为止探索最少的一类, 但在温和不使用催化剂的情况下, 光化学过程可能是相对惰性的  $\text{CH}_4$  转化为含氧化合物的初步替代方法。最初的尝试是在日本山口大学进行的, Ogura 和 Kataoka [26]通过在大气压和低于  $100^\circ\text{C}$  的温度下与水蒸气发生光化学反应, 将  $\text{CH}_4$  氧化转化为醇、酸和酮。为了进行这种氧化,  $\text{CH}_4$  和水蒸气被送入反应室。将气体混合物暴露于 20 W 低压汞灯下, 照明波长为 185 和 254 nm。根据以下反应, 水在紫外光下离解。



依次, 每个羟基从甲烷中提取一个氢原子, 以开始其转化, 并生成一个甲基自由基, 然后与水分子反应生成甲醇, 如图 5 所示。



甲醇是主要产物, 在  $90^\circ\text{C}$  时的选择性为 70%。其它产物如甲酸、乙醇、甲醛、丙酮和乙酸的选择性分别为 11%、5%、5%、4%和 3%, 可能来自甲醇。值得注意的是, 没有形成更高的烯丙基, 甲基自由基

的偶联作用不显著。向反应混合物中加入氧气，形成大量乙酸和甲酸。此外，一项类似的工作描述了在 100℃ 和大气压下，在水蒸气和空气存在下通过光解进行氧化 CH<sub>4</sub> 转化。甲烷转化率在 4%~16% 之间，甲醇选择性超过 33% [27]。

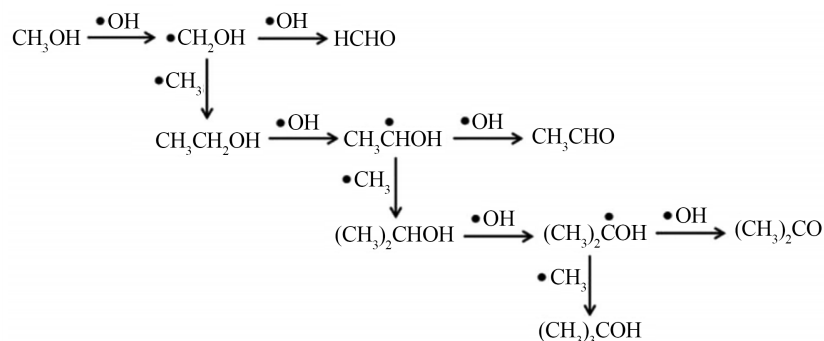


Figure 5. A scheme to obtain different oxidation products [25]

图 5. 合成不同氧化产物的路线图[25]

## 6. 结论与展望

为了应对环境问题，减少传统化石燃料燃烧释放大量二氧化碳导致全球变暖。我们可以把注意力转向 CH<sub>4</sub>，它是天然气的主要成分，供应着全球 21% 的能源需求。CH<sub>4</sub> 的活化非常重要，因为这一过程将保证未来的能源和燃料供应同时 CH<sub>4</sub> 也是合成精细化学品和医药产品的理想原料。然而，CH<sub>4</sub> 活化过程面临着动力学限制，这会导致 CO<sub>2</sub> 的生成或产品产量低。到目前为止，对 CH<sub>4</sub> 氧化进行了大量研究。然而，在温和条件下高效且控制良好的 CH<sub>4</sub> 氧化过程仍然具有挑战性。由于转化效率低、反应速度慢且缺乏经济竞争力，许多结果尚处于早期阶段，与工业应用相去甚远。这些技术的改进有望显著改善全球环境问题，并提供替代能源。目前，CH<sub>4</sub> 氧化的基础知识、催化剂设计、合成、原位和非原位表征以及理论研究方面取得了进展。

光催化是一种很有前途的低温 CH<sub>4</sub> 氧化技术。这类研究最重要的是开发一种高效的光催化剂，能够有效吸收光(最好是可见光)并生成具有足够能量的电荷载体以驱动 CH<sub>4</sub> 活化。在许多光催化 CH<sub>4</sub> 氧化过程中，羟基自由基是主要的中间产物。遗憾的是，由于羟基自由基的高反应性，选择性往往受到影响。羟基自由基的可控生成可能是一种可行的解决方案并导致高效活化氧化 CH<sub>4</sub> 光催化剂的出现，从而在工业中实现持久和实际的应用。此外，为了使 CH<sub>4</sub> 活化工艺更经济，迫切需要寻找高活性、稳定和更具选择性的催化剂。

未来一个重要研究方向是将金属有机框架(MOFs)用于 CH<sub>4</sub> 的光催化氧化。MOFs 的固有特性使其能够在催化剂表面吸附大量 CH<sub>4</sub>。此外，MOFs 的有机部分可能有利于 CH<sub>4</sub> 的吸附。因此，研究 MOFs 对 CH<sub>4</sub> 氧化的催化性能是非常有前景的。开发含有 MOFs 和其他催化剂的复合催化剂可能是提高催化效率的一个好思路。此外，多孔碳基载体上的金属单原子纳米复合材料也可用于 CH<sub>4</sub> 氧化的光催化剂。当然，最终目标还是设计高效、高选择性、耐用且经济高效的 CH<sub>4</sub> 氧化光催化剂。

最后，催化剂的长期稳定性和耐久性以及产物的选择性是 CH<sub>4</sub> 氧化光催化中的两个关键问题。设计异质结构的界面可以通过最小化颗粒的团聚来提高催化剂的长期稳定性和耐久性。这样的工程设计也可以最大限度地减少催化剂表面的结焦。在这方面，在载体上负载浓度很低或单原子活性催化剂的很重要。另一方面，通过理论和实验研究深入了解催化过程的机理将使我们能够提高所需产品的选择性。控制催化剂表面 CH<sub>4</sub> 的压力可以提高选择性。通过已有研究可知，低温高效光催化甲烷氧化制含氧化合物仍处

于探索阶段，还需要进一步开发与研究，但前景非常广阔。

## 基金项目

本工作由国家自然科学基金青年项目(22102106)和沈阳师范大学大学生创新创业项目(X202110166312)支持。

## 参考文献

- [1] Peng, H., Rao, C., Zhang, N., Wang, X., Liu, W., Mao, W., *et al.* (2018) Confined Ultrathin Pd-Ce Nanowires with Outstanding Moisture and SO<sub>2</sub> Tolerance in Methane Combustion. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 8953-8957. <https://doi.org/10.1002/anie.201803393>
- [2] Blanco, H., Nijs, W., Ruf, J. and Faaij, A. (2018) Potential of Power-to-Methane in the EU Energy Transition to a Low Carbon System Using Cost Optimization. *Applied Energy*, **232**, 323-340. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.08.027>
- [3] Yuliati, L. and Yoshida, H. (2008) Photocatalytic Conversion of Methane. *Chemical Society Reviews*, **37**, 1592-1602. <https://doi.org/10.1039/b710575b>
- [4] McAnulty, M.J., Poosarla, V.G., Kim, K.Y., Jasso-Chávez, R., Logan, B.E. and Wood, T.K. (2017) Electricity from Methane by Reversing Methanogenesis. *Nature Communications*, **8**, Article No. 15419. <https://doi.org/10.1038/ncomms15419>
- [5] Wu, K., Sun, L.D. and Yan, C.H. (2016) Recent Progress in Well-Controlled Synthesis of Ceria-Based Nanocatalysts towards Enhanced Catalytic Performance. *Advanced Energy Materials*, **6**, Article ID: 1600501. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600501>
- [6] Ravi, M., Ranocchiari, M., van Bokhoven, J.A. (2017) The Direct Catalytic Oxidation of Methane to Methanol—A Critical Assessment. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 16464-16483. <https://doi.org/10.1002/anie.201702550>
- [7] Baek, J., Rungtaweeworanit, B., Pei, X., Park, M., Fakra, S.C., Liu, Y.-S., *et al.* (2018) Bioinspired Metal-Organic Framework Catalysts for Selective Methane Oxidation to Methanol. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 18208-18216. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11525>
- [8] Balcells, D., Clot, E. and Eisenstein, O. (2010) C-H Bond Activation in Transition Metal Species from a Computational Perspective. *Chemical Reviews*, **110**, 749-823. <https://doi.org/10.1021/cr900315k>
- [9] Schwach, P., Pan, X. and Bao, X. (2017) Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects. *Chemical Reviews*, **117**, 8497-8520. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00715>
- [10] Cui, W.G., Zhang, G.Y., Hu, T.L. and Bu, X.-H. (2019) Fabrication of Transition Metal Selenides and Their Applications in Energy Storage. *Coordination Chemistry Reviews*, **387**, 79-120. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.001>
- [11] Rauf, A., Sher Shah, M.S.A., Choi, G.H. and Humayoun, U.B. (2015) Facile Synthesis of Hierarchically Structured Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Photocatalysts for Highly Efficient Reduction of Cr(VI). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **3**, 2847-2855. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00783>
- [12] Sher Shah, M.S.A., Zhang, K., Park, A.R., Kim, K.S., Park, N.-G., Park, J.H., *et al.* (2013) Single-Step Solvothermal Synthesis of Mesoporous Ag-TiO<sub>2</sub>-Reduced Graphene Oxide Ternary Composites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Nanoscale*, **5**, 5093-5101. <https://doi.org/10.1039/c3nr00579h>
- [13] Li, Z., Pan, X. and Yi, Z. (2019) Photocatalytic Oxidation of Methane over CuO Decorated ZnO Nanocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 469-475. <https://doi.org/10.1039/C8TA09592B>
- [14] Zakaria, Z. and Kamarudin, S.K. (2016) Direct Conversion Technologies of Methane to Methanol: An Overview. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **65**, 250-261. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.082>
- [15] Kaliaguine, S.L., Shelimov, B.N. and Kazansky, V.B. (1978) Reactions of Methane and Ethane with Hole Centers O<sup>-</sup>. *Journal of Catalysis*, **55**, 384-393. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90225-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90225-7)
- [16] Wada, K., Yamada, H., Watanabe, Y. and Mitsudo, T. (1998) Selective Photo-Assisted Catalytic Oxidation of Methane and Ethane to Oxygenates Using Supported Vanadium Oxide Catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **94**, 1771-1778. <https://doi.org/10.1039/a800938d>
- [17] Ward, M.D., Brazdil, J.F., Mehandru, S.P. and Anderson, A.B. (1987) Methane Photoactivation on Copper Molybdate. An Experimental and Theoretical Study. *The Journal of Chemical Physics*, **91**, 6515-6521. <https://doi.org/10.1021/j100310a019>



- [18] Thampi, K.R., Kiwi, J. and Grätzel, M. (1988) Room Temperature Photo-Activation of Methane on TiO<sub>2</sub> Supported Molybdena. *Catalysis Letters*, **1**, 109-116. <https://doi.org/10.1007/BF00765891>
- [19] Krishna, V., Kamble, V.S., Selvam, P. and Gupta, N.M. (2004) Sunlight-Assisted Photocatalytic Oxidation of Methane over Uranyl-Anchored MCM-41. *Catalysis Letters*, **98**, 113-116. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-7924-6>
- [20] Chen, X., Li, Y., Pan, X., Cortie, D., Huang, X. and Yi, Z. (2016) Photocatalytic Oxidation of Methane over Silver Decorated Zinc Oxide Nanocatalysts. *Nature Communications*, **7**, Article ID: 12273. <https://doi.org/10.1038/ncomms12273>
- [21] Yang, J., Hao, J., Wei, J., Dai, J. and Li, Y. (2020) Visible-Light-Driven Selective Oxidation of Methane to Methanol on Amorphous FeOOH Coupled m-WO<sub>3</sub>. *Fuel*, **266**, Article ID: 117104. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117104>
- [22] Song, H., Meng, X., Wang, S., Zhou, W., Wang, X., Kako, T., *et al.* (2019) 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. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 20507-20515. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11440>
- [23] Luo, L., Gong, Z., Xu, Y., Ma, J., Liu, H., Xing, J., *et al.* (2022) Binary Au-Cu Reaction Sites Decorated ZnO for Selective Methane Oxidation to C1 Oxygenates with Nearly 100% Selectivity at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 740-750. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c09141>
- [24] Xie, J., Jin, R., Li, A., Bi, Y., Ruan, Q., Deng, Y., *et al.* (2018) Highly Selective Oxidation of Methane to Methanol at Ambient Conditions by Titanium Dioxide-Supported Iron Species. *Nature Catalysis*, **1**, 889-896. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0170-x>
- [25] Zheng, K., Wu, Y., Hu, Z., Jiao, X., Li, L., Zhao, Y., *et al.* (2021) Selective CH<sub>4</sub> Partial Photooxidation by Positively Charged Metal Clusters Anchored on Carbon Aerogel under Mild Conditions *Nano Letters*, **21**, Article ID: 10368. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c03682>
- [26] Ogura, K. and Kataoka, M. (1988) Photochemical Conversion of Methane. *Journal of Molecular Catalysis*, **43**, 371-379. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(88\)85148-4](https://doi.org/10.1016/0304-5102(88)85148-4)
- [27] Ogura, K., Migita, C.T. and Fujita, M. (1988) Conversion of Methane to Oxygen-Containing Compounds by the Photochemical Reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **27**, 1387-1390. <https://doi.org/10.1021/ie00080a010>