



新闻动态

科技新闻

通知公告

支部活动

学习园地

信息公开

科技新闻

当前位置: 首页 | 新闻动态 | 科技新闻

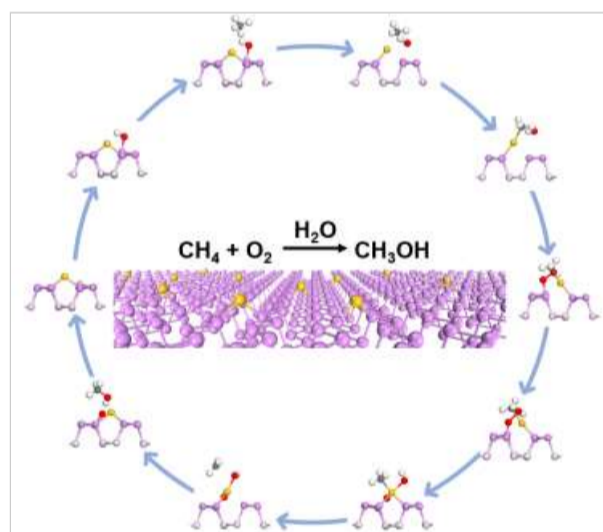
中国科大在甲烷选择性氧化研究中取得新进展

来源: 科研部 发布时间: 2021-02-24 浏览次数: 87

近日, 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心和化学物理系曾杰教授、李微雪教授研究团队设计构筑了黑磷负载的金单原子催化剂 (Au_1/BP), 实现了甲烷在温和条件下高选择性氧化制甲醇。相关成果以“Water enables mild oxidation of methane to methanol on gold single-atom catalysts”为题发表在《自然-通讯》上, 论文的共同第一作者是博士生罗赖昊、博士生罗杰。

随着石油资源的日益枯竭, 主要由甲烷组成的天然气、页岩气资源将因其可观的蕴藏量而成为21世纪最有希望的替代能源和化工原料之一。尽管甲烷的储量非常巨大, 但现阶段, 这些优质、清洁的碳氢资源基本作为低价值燃料直接使用, 这种使用方式不仅造成了巨量的资源浪费还带来了巨大的环境压力。因此, 大力发展甲烷转化技术既是实现低碳烷烃高效清洁利用与转化的一种切实方式, 同时也可以解决化学工业对石油资源的单纯依赖, 符合我国未来重大战略需求。以氧气作为氧化剂来实现甲烷的选择性氧化生成甲醇, 不仅绿色环保, 还具有“原子经济性”。然而, 甲烷分子具有高度的四面体对称性, 其碳氢键的键能高达439.3 kJ/mol, 难以被活化。同时, 甲烷的部分氧化产物也存在着容易过度氧化到二氧化碳的问题。因此, 甲烷的活化和定向转化被誉为是催化, 乃至化学领域的“圣杯”。

研究人员发现, 在光照条件下, 以氧气为氧化剂, Au_1/BP 催化剂能够在水溶液中催化甲烷部分氧化生成甲醇, 甲醇选择性 > 99%。进一步的机理研究表明, 在无光条件下, Au_1/BP 催化剂表面在氧气和水的气氛中能够形成P-O-P和P=O物种, 甲烷能够与表面的P=O物种作用生成 CH_3^* 吸附在Au原子上, 并得到P-OH。但是由于 CH_3^* 和P-OH之间存在空间位阻, 无法结合生成 CH_3OH 脱附。在光照条件下, Au_1/BP 催化剂价带的电子被光激发出来, 与处于基态的三线态氧气反应, 生成自旋双重态的超氧离子。超氧离子与 Au_1/BP 催化剂表面的空穴复合, 形成单线态氧。单线态氧可以与水反应生成吸附态的P-OH和P-OOH。P-OOH很容易分解产生·OH自由基。甲烷能够与P-OH反应脱水生成 CH_3^* 吸附在Au原子上, ·OH自由基则能够无视空间位阻与 CH_3^* 反应生成 CH_3OH 脱附。通过同位素标记的TPSR-MS实验, 研究人员发现光照条件下生成的甲醇中的氧既可以来自于水, 也可以来自于氧气。



Au_1/BP 催化剂催化甲烷选择性氧化制甲醇

研究人员通过理论计算对反应的选择性进行了探究。结果发现, 在 Au_1/BP 催化剂表面, 甲烷脱第一个H生成 CH_3^* 很容易, 是放热反应, 然而 CH_3^* 继续脱氢则是吸热反应, 反应热高达1.36 eV。因此, Au_1/BP 催化剂能够稳定 CH_3^* , 抑制过度脱氢。并且甲醇进一步被P-OH物种氧化的能垒为1.31 eV, 远高于甲烷活化 (0.58 eV) 和甲醇脱附 (0.90 eV) 的表现活化能, 甲烷氧化产生的甲醇更容易从催化剂表面脱附进入到溶液中而不是被过度氧化。

该项研究深入揭示了甲烷选择性氧化过程中氧气和甲烷的活化机制, 并为水在反应过程中的作用提供了新的理解, 为甲烷高选择性转化催化剂的设计提供了新的思路。

该项研究得到了国家重点研发计划、国家科技攻关计划、国家杰出青年科学基金、中科院前沿科学重点研究项目、安徽省联合基金重点项目等项目的支持。

论文链接: <https://www.nature.com/articles/s41467-021-21482-z>

(中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心、科研部)

