

电催化甲烷氧化制甲醇的研究进展

李佳倪¹, 亢宇¹, 丁晟哲¹, 刘东兵¹, 李蔚^{1*}, 郝宇晨^{2*}

1. 中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013

2. 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002

* 联系人, E-mail: liweibjhy@sinopec.com; haoyc@hbu.edu.cn

2025-01-03 收稿, 2025-03-06 修回, 2025-04-11 接受, 2025-05-12 网络版发表

国家自然科学基金(22405069)资助

摘要 甲烷作为一种温室气体, 其分子结构稳定, 将其转化为高附加值的产物对能源利用与环境治理具有重要意义. 与传统高温、高压下的氧化路线相比, 在温和条件下实现甲烷分子C-H键活化能够有效降低能耗, 同时避免高温带来的产物过氧化问题. 电催化氧化技术能够在可再生电能驱动下实现甲烷活化, 为甲烷的温和氧化提供了一种全新的解决方案. 其中甲醇路径契合“双碳”与“甲醇经济”的发展方向, 引起了业界广泛关注. 近年来, 研究者们通过结合优化设计的电催化剂、适宜反应体系及精准控制的活性氧物种, 在甲烷的高选择性电催化氧化制备中取得了诸多成果. 本文主要概述了目前电催化甲烷氧化制备甲醇的研究进展, 包括液相体系中过渡金属催化剂的合成及优化, 电解体系的优化, 以及基于固态电解质体系的甲烷电催化氧化路径的设计探索, 并对未来发展趋势进行了展望, 为温和条件下甲烷催化转化提供了新的研究思路.

关键词 甲烷, 选择性氧化, 甲醇制备, 电催化

甲烷是天然气的主要成分, 其具有储量丰富、价格低廉和能量密度高等特点. 由于甲烷分子极其稳定, 其C-H键的活化通常需要在高温、高压条件下进行, 从而极易导致产物发生过氧化^[1]. 因此, 甲烷的选择性氧化也被称为“圣杯反应”, 在温和条件下进行该反应, 将甲烷高效转化为高附加值化学品仍然面临艰巨的挑战. 目前, 工业上对甲烷的利用主要依赖于能耗较高路径, 例如甲烷氧化偶联和甲烷无氧脱氢芳构化反应^[2]. 这些过程通常需要在高温条件下进行, 从而导致产物的进一步氧化, 进而引发目标产物选择性低及产物分离困难等问题^[3]. 因此, 在温和条件下进行甲烷的高效选择性氧化成为甲烷高效利用的一种新的途径^[4-6].

甲醇作为甲烷氧化液相产物之一, 因具有能量密度高、易于储存运输、工业需求广泛等特点, 从而成为理想的目标产物^[7]. 目前, 以可再生能源取代化石燃

料作为激发源(如光能, 电能)实现甲烷低温催化转化已取得部分突破. 其中, 电能作为地球上丰富且环保的能源, 已被证明能够选择性地活化甲烷中的C-H键. 该过程不仅能够在温和条件下克服C-H键活化的反应能垒, 还能避免高温等极端反应条件所引起的催化剂失活问题, 且较易进行催化剂的再生及回收^[8]. 此外, 相较于间歇性太阳能直接驱动的甲烷氧化过程, 该工艺能够实现甲烷到甲醇的连续转化, 有效避免了催化系统的频繁停车. 因此, 电催化甲烷氧化(eCH₄OR)为温和条件下的甲烷利用提供了良好的平台^[9,10].

鉴于eCH₄OR在甲醇制备取得的显著进展, 本综述探讨了基于不同体系的电催化甲烷氧化eCH₄OR策略, 系统地介绍了近年来基于液相体系贵金属及其配合物、非贵金属氧化物催化剂的甲烷氧化机制及固态电解质体系等多方面取得的研究进展. 最后, 本文指出了

引用格式: 李佳倪, 亢宇, 丁晟哲, 等. 电催化甲烷氧化制甲醇的研究进展. 科学通报

Li J, Kang Y, Ding S, et al. Progress in the electrocatalytic oxidation of methane to methanol (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: 10.1360/TB-2025-0018

目前eCH₄OR面临的挑战和机遇,为进一步开发新型、高效的eCH₄OR甲醇制备电催化剂及电催化系统提供了研究思路。

1 eCH₄OR甲醇制备的意义

甲烷是一种结构稳定的温室气体,普遍存在于自然界中的天然气、页岩气、可燃冰中。目前,全球天然气产量已达到 $4.05 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ^[11,12],其增温效应比CO₂高30倍^[13]。近年来,“双碳”目标的提出,旨在减少温室气体排放、加大清洁能源应用及碳汇建设,力求实现碳排放达峰并最终实现碳中和。将甲烷高效转化为高附加值产物,已成为备受关注的研究热点之一^[7]。其中,产物甲醇不仅能够作为精细化学品的原料,也可直接用于燃料电池,围绕其展开的“甲醇经济”是以甲醇替代化石燃料作为能源储存、燃料和合成烃及产品的经济,可有效推动能源结构转型,助力双碳目标的实现^[14]。因此,在各种可能的甲烷转化路径中,甲醇路径体现出独特优势^[15,16]。

甲烷制备甲醇面临挑战,甲烷分子极其稳定,为非极性分子,具有较高的键能,导致其活化转化十分困难。在工业生产中,通常需要先经CH₄重整为合成气,再经加氢等过程,进一步转化为其他有附加值的化学品,这一过程需要消耗大量的能源^[17]。为了提高能源效率,需要对甲烷进行直接氧化。然而,高效的甲烷直接氧化通常是在较为苛刻的条件下进行的,如高温高压、强酸环境,或利用贵金属催化剂等。尽管已有广泛研究针对温和条件下的甲烷氧化制甲醇已展开,但这一反应尚存在极大的困难。由于反应产物甲醇中的C-H键比甲烷更容易被氧化,导致甲醇的选择性很低,容易产生过氧化副产物^[18]。因此,需要合理设计催化反应体系才有可能实现温和条件下甲烷直接转化至甲醇。

甲烷分子直接转化为甲醇的反应路径包括C-H键活化和含氧物种插入两个步骤。首先,通过理性设计催化剂,在热能^[19,20]、光能^[21]或电能的驱动下^[10],在温和条件下实现对甲烷分子中C-H键的有效活化。其次,通过提供具有合适氧化能力的氧化剂,使其与甲烷活化所形成的中间体反应而转化为甲醇^[3,22]。在此体系下,通常需以过氧化氢作为氧化剂^[23],不可避免地提高了反应成本。此外,由于甲烷与双氧水存在极性差异,两者扩散行为难以控制,反应难以持续,因此通常导致转化率较低^[24]。不同于热催化及光催化体系,eCH₄OR转化过程不仅可在常温下进行,且具备长时间连续反

应的潜力,同时具有反应条件可控、机理研究清晰等优势^[25,26],在工业化应用中具有较好的应用前景。然而,实现高效率、高选择性甲烷转化制甲醇,仍需解决以下两个关键性科学问题:(1)在阳极催化剂作用下实现甲烷活化的同时,有效避免析氧副反应发生;(2)控制电极反应持续产生合适的活性氧物种,同时避免甲醇过度氧化。同时实现甲烷的高转化率与甲醇的高选择性是eCH₄OR面临的核心挑战。面对此挑战,研究者们正尝试通过催化剂的优化和反应体系的设计,实现温和条件下甲烷活化-活性氧物种产生及进攻-甲烷转化等多步骤间的协同,从而获得理想的甲烷转化率和甲醇选择性^[27,28]。

2 eCH₄OR制备甲醇研究进展

2.1 eCH₄OR电催化剂优化

研究表明,过渡金属及其氧化物对CH₄分子有良好的吸附作用^[29-32],因此在甲烷催化转化中均被广泛应用。液相电解体系能够实现活性氧的原位生成,并且能够对甲烷的活化途径进行可控调制,近年来在eCH₄OR制甲醇领域得到较为深入的研究。化学催化领域中,Pt、Pd、Rh等贵金属的特定价态(Pt^{IV}/Pd^{III}/Rh^{III})配合物表现出良好的甲烷部分氧化能力^[33,34]。然而,这类反应体系中会不可避免地发生阴极析氢、阳极析氧以及高价态配合物扩散至阴极发生还原等副反应。此外,贵金属配合物自身循环可逆性的问题,严重限制了反应体系的可操作性。因此,研究的重点在于选择合适的电极材料及适宜的电极电位,从而实现Pt、Pd、Rh配合物的循环再生,使贵金属催化剂能够不断地与甲烷发生反应(图1)。

刘翀课题组^[36]提出了纳米材料与有机金属化学的协同作用,报道了在常温常压下,利用氧气敏感的金属自由基作为催化剂,空气作为氧化剂,选择性地将甲烷氧化为甲醇。在生物学中,可以通过将不同反应区域局部化的方式使不兼容的生化反应在同一细胞器内共存^[37]。受到生物学策略的启发,该工作认为,C-H键的活化与空气氧化步骤应当在催化过程中相互连接,同时在空间上进行分离,以减少氧化对活性位点的淬灭效应。因此,该工作通过电能和纳米材料的复合降低了C-H键活化与氧化反应之间的不可兼容性。此外,构建了硅纳米阵列,在纳米线底部会出现局部无氧环境,有利于CH₄分子的激活。这种局部无氧区域又能够有效防

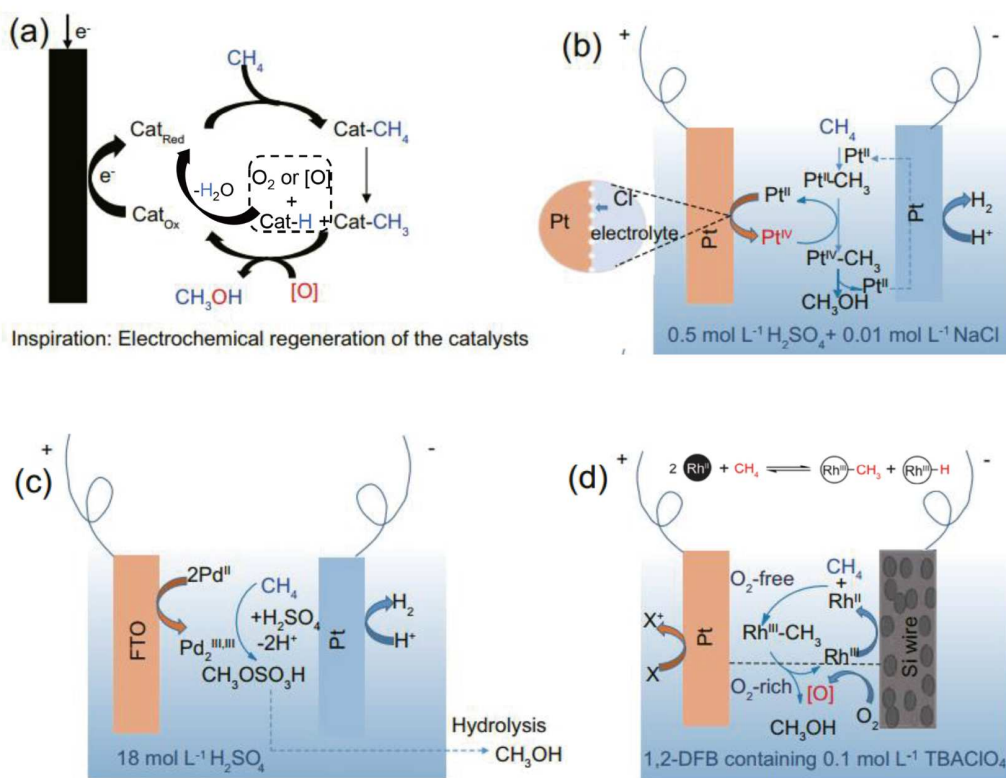


图1 (网络版彩色) 贵金属配合物 $\text{Pt}^{\text{IV}}/\text{Pd}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{III}}$ 介导的 eCH_4OR 示意图^[25,33,35]。(a) 电化学催化剂再生策略; (b) 铂盐电化学甲烷转化制甲醇策略; (c) Pd^{III} 及 Pd^{II} 中间体 CH_4OR 机理; (d) Si纳米阵列 Rh^{III} 催化 CH_4OR 制甲醇循环催化策略

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of noble metal $\text{Pt}^{\text{IV}}/\text{Pd}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{III}}$ -mediated eCH_4OR ^[25,33,35]. (a) Electrochemical catalyst regeneration strategy; (b) electrochemical methane-to-methanol conversion strategy using platinum salts; (c) CH_4OR mechanism involving Pd^{III} and Pd^{II} intermediates; (d) Rh^{III} catalyzed CH_4OR for methanol production via Si nanowire array for cyclic catalytic strategy

止活性位点的氧化淬灭, 从而使得催化剂能够在空气中连续进行 CH_4 的氧化, 提升了催化剂的长循环稳定性。同时, 硅纳米阵列表面的天然氧化物产生的负电荷促进了活性位 Rh^{III} 在纳米线表面附近的吸附, 从而提升反应速率, 相较于未与纳米线阵列复合的催化体系相比, 表观反应速率常数提高了220000倍。此外, 本研究证实了该体系中氧还原(ORR)过程在阴极上能够高选择性地产生活性氧物种超氧自由基, 确保了反应中的高甲醇选择性, 为甲烷官能化提供了一条新的催化路线。宋华课题组^[38]开发了一种Pt纳米颗粒负载的介孔 TiO_2 纳米线催化剂($\text{Pt}/\text{r-TiO}_2$ NRs), 并探究了 TiO_2 形貌及复合材料的 eCH_4OR 作用机制。研究表明, 纳米线结构的 TiO_2 能够显著提升催化性能。相较于传统 TiO_2 纳米颗粒, TiO_2 纳米线具有更大的比表面积、更优的电子传输特性和更均匀的催化中心分布, 从而有效提升了反应活性。将Pt与 TiO_2 NRs复合, 能够使激发的 TiO_2 导带电子被传输到Pt位点, 然后通过与质子结合将 O_2

还原生成含氧自由基。同时, TiO_2 表面的空穴可以将甲烷氧化为 $\cdot\text{CH}_3$ 。在温和的反应条件下, Pt位点能够产生适量的 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 使得 CH_4 能够被逐步氧化而不会被过度氧化为 CO_2 , 从而提高甲醇选择性。此外, 金红石相 TiO_2 相较于锐钛矿相 TiO_2 表现出更优异的催化稳定性, 在电化学环境下不易发生相变, 且活性位点Pt在 TiO_2 上均匀负载, 有效提高了反应的稳定性。这些特点使 $\text{Pt}/\text{r-TiO}_2$ NRs成为具有高活性、高选择性及高稳定性的 eCH_4OR 催化剂。

然而, 贵金属的使用会严重提升反应成本, 铜、镍、钼、锆等非贵金属也具有良好的甲烷氧化活性^[39,40]。Mustain课题组^[41]构建了 NiO-ZrO_2 的阳极电催化剂, 以碳酸盐溶液为电解质的电池体系(图2(a)), 其负极的半反应是甲烷的电化学氧化过程。其中NiO用于吸附活化 CH_4 分子, 碳酸盐溶液为 CH_4 转化过程提供活性氧。研究表明, 碳酸盐离子($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$)会在阳极产生过碳酸盐离子($\text{CO}_4^{2-}/\text{HCO}_4^-$), 从而表现出氧化能

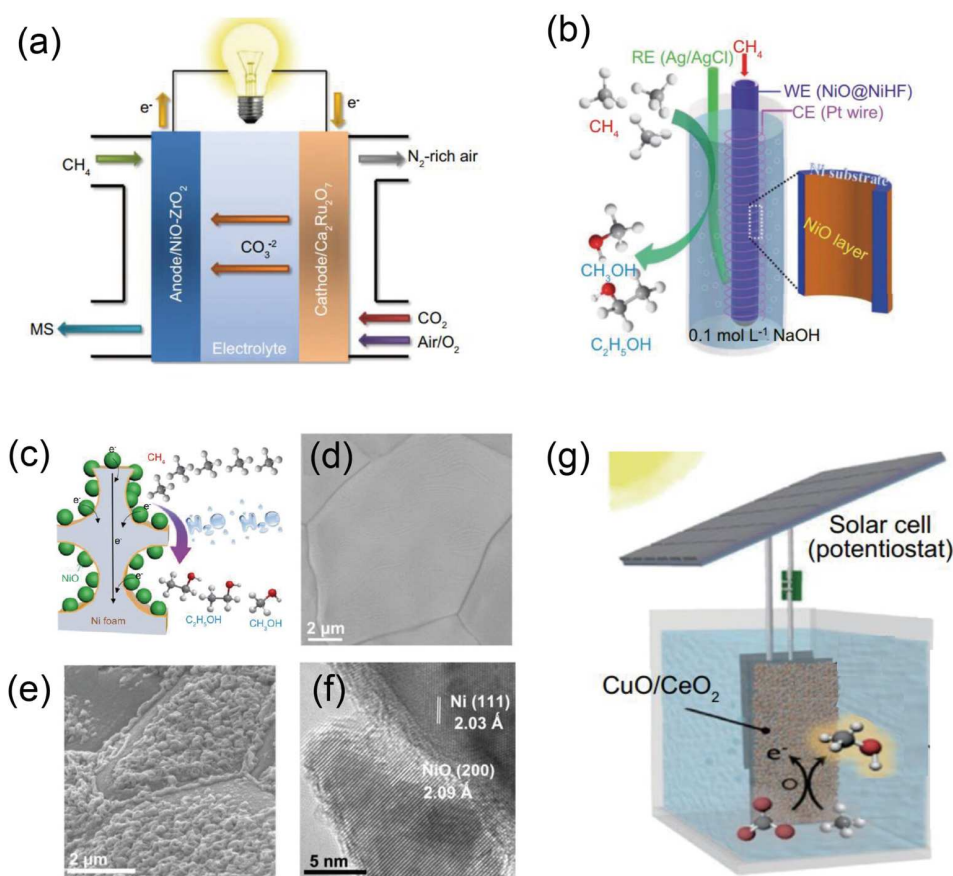


图 2 (网络版彩色)液相体系非贵金属eCH₄OR催化剂设计. (a) 基于NiO-ZrO₂阳极催化剂的eCH₄OR液相电池体系^[41]; 基于中空镍基纤维(b)及泡沫镍(c)的NiO/Ni催化剂eCH₄OR示意图^[44]; 煅烧前(d)后(e)泡沫镍的SEM图像; (f) NiO/Ni的TEM图像; (g) CuO/CeO₂混合氧化物阳极催化eCH₄OR体系示意图^[46]

Figure 2 (Color online) (a) Schematic illustrations of liquid-phase battery system for eCH₄OR based on NiO-ZrO₂ anode catalyst^[41]; schematic illustration of eCH₄OR based on hollow nickel-based fibers (b), and NiO/Ni catalyst on nickel foam (c)^[44]; SEM images of nickel foam before (d) and after (e) calcination; (f) TEM image of NiO/Ni; (g) CuO/CeO₂ oxide anode catalyzed eCH₄OR system^[46]

力^[42]. 而非导电的ZrO₂则被用作CO₃²⁻的吸附载体^[43]. 对反应溶液中的氧化产物进行检测, 结果表明, 该催化体系中CH₄的氧化产物主要为CH₃OH、HCHO以及HCOOH. 孙予罕课题组^[44]以表面涂有NiO活性层的镍纤维作为阳极, 以铂丝作为阴极(图2(b)), 构建了eCH₄OR电解体系. 在阳极电位为1.44 V vs. RHE的工作电压下, 电流密度为20 mA cm⁻²时, CH₃OH的法拉第效率(FE)达54%. 该团队进一步通过在400~600°C的空气气氛中煅烧泡沫镍, 制备了一系列xNiO/Ni催化剂^[45](图2(c)). 其中x表示催化剂中NiO的质量百分比, NiO均匀分布在泡沫镍的表面上. 该研究表明, xNiO/Ni的eCH₄OR活性高度依赖于催化剂的界面构型. 在500°C的空气中煅烧后, 所得NiO/Ni具有适当的NiO含量(3.0 wt%), 且泡沫镍表面粗糙度在煅烧后提升, 因此

展现出较高的电化学活性面积(图2(d), (e)). 此外, 在eCH₄OR过程中, 催化剂暴露的NiO(200)/Ni(111)界面(图2(f))能够有效激活甲烷的C-H键, 降低活化能垒. 优化的反应界面可实现高效的C-H键活化. 在1.40 V vs. RHE的条件下, NiO/Ni催化剂能够产生甲醇及乙醇, 但主要产物为乙醇. 密度泛函理论(DFT)计算结果表明, 相对于氧化过程, 甲烷在NiO/Ni界面更倾向于发生C-C偶联反应, 因此乙醇比甲醇更易形成.

Moon课题组^[46]以CuO/CeO₂混合氧化物作为阳极催化剂, 以碳酸盐溶液为电解质, 实现了CH₄到CH₃OH的电化学转化(图2(g)). 为提高CH₄在电解液中的溶解度, 体系内存在10 bar的压力. 利用太阳能电池, 在1.5 V的输出电压下进行了6 h的连续电解, CH₃OH的产率达752.9 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹, CH₃OH选择性为77%. 研究

认为, CuO之所以显示出较低的C-H键活化能垒, 是因为其基底CeO₂容易形成氧空位, 能够协助吸附CH₄分子, 从而便于反应物在活性位点的高效活化. 此外, 研究通过同位素标记证明了CH₃OH产物中的氧原子来自电解质中的CO₃²⁻, 与先前研究结论一致^[41]. 尽管基于碳酸盐体系的阳极eCH₄OR已取得相关进展, 但其中产生活性氧物种的复杂来源仍不利于CH₃OH的高选择性制备. 氧化铈能够通过氧空位提升活性氧物种扩散的能力, 基于此, Elisabete课题组^[47]探索了具有不同微观结构构型的CeO₂/ZrO₂复合eCH₄OR电催化剂, 通过控制用于活化甲烷氧化铈的Lewis酸位点与氧化铈产生活性氧之间的分离, 在温和条件下实现了甲烷至甲醇的高效转化.

2.2 液相eCH₄OR制备甲醇反应体系优化

对电化学反应体系进行巧妙设计, 将催化剂的优化设计与反应体系优化相结合也能够提升eCH₄OR的

反应性能. 例如对电解质进行优化或对反应路径进行改善设计^[10,48].

陈咏梅课题组^[49]采用了一种无隔膜电化学池, 以离子液体[BMIM]BF₄作为电解质, 实现了高效eCH₄OR制备甲醇(图3(a)). 其中离子液体的引入能够有效控制阴极氧还原反应生成的氧物种, 如超氧自由基(·O₂²⁻)和过氧阴离子(O₂²⁻), 而甲烷则在阳极上通过基于V₂O₅的催化剂(Ov-V₂O₅)进行激活, 在优选条件下, 甲醇的平均生成速率为352.5 μmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹, FE为61.1%. DFT计算结果表明, Ov-V₂O₅中的V⁴⁺位点的引入增强了甲烷分子在阳极表面的化学吸附, 与可控生成的活性氧物种协同促进了选择性甲醇制备.

耦合不同能源驱动的催化路径, 可以有效发挥不同反应路径的优势, 从而实现温和条件下高选择性的. 马新宾课题组^[50]设计了一种电热耦合过程(图3(b)), 以磷钨酸(PTA)为催化剂在室温下将甲烷转化为甲醇类化合物(CH₃O_xH, x=1, 2), 而无需使用贵金属、氢气及

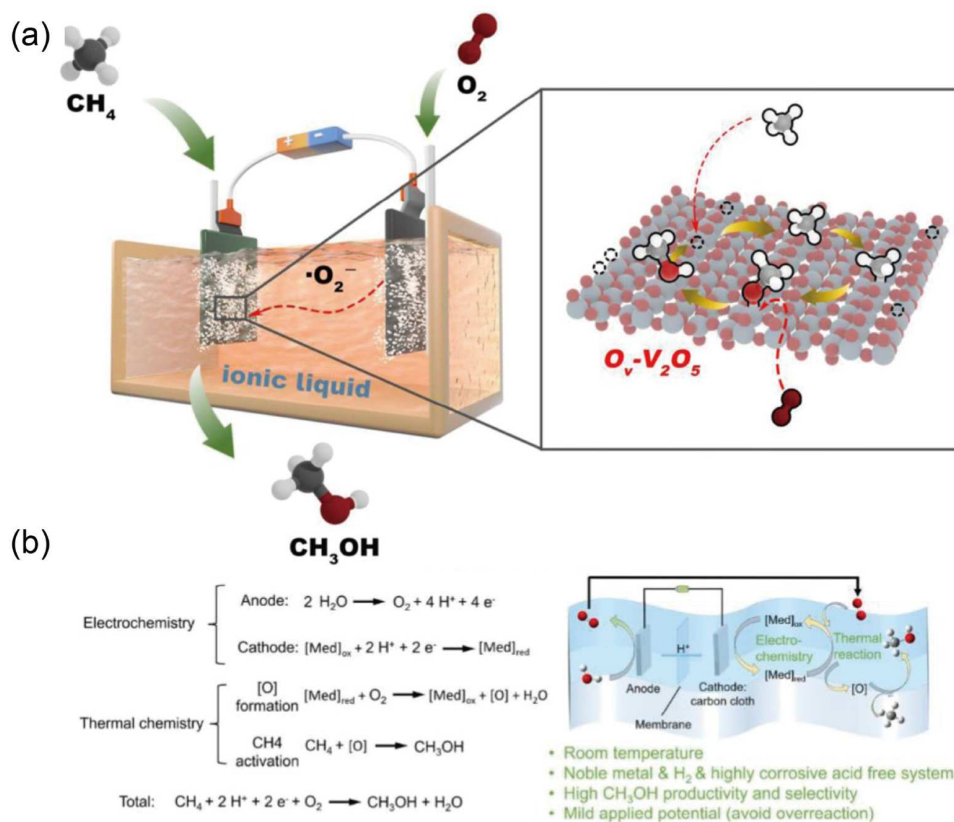


图3 (网络版彩色)eCH₄OR制备甲醇反应体系优化. (a) 离子液体中eCH₄OR制备甲醇示意图^[49]; (b) 电热甲烷活化甲醇制备氧化还原循环示意图^[50]

Figure 3 (Color online) Optimization of the eCH₄OR system for methanol production. (a) Schematic diagram of eCH₄OR for methanol production in ionic liquids^[49]; (b) proposed strategy for electrothermal CH₄ activation to methanol via several redox cycles^[50]

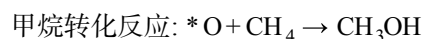
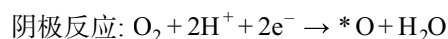
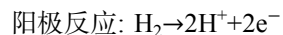
强酸介质. 该反应过程施加的电位不与其他反应电位重合, 如甲醇电氧化和析氢, 因此最大限度地减少了甲烷转化中的过度氧化反应. 反应过程中电化学和热化学反应步骤分别发生, 并通过PTA作为氧化还原介质偶联. 用于CH₄的选择性氧化的主要活性氧物种是由还原的PTA与氧气反应产生的羟基自由基中间体. 基于优化反应体系的eCH₄OR选择性可达100%, FE为10%. 本工作将电催化与热催化过程耦合的方法为低温电催化甲烷选择性氧化提供了良好思路.

2.3 基于固态电解质的eCH₄OR制备甲醇

在传统液相电解体系中, 甲烷的电化学转化也面临诸多限制, 例如甲烷在水溶液中的低溶解度、高反应电压及复杂的气-固-液相电极反应系统. 受到燃料电池概念的启发, 基于固态电解质的电化学装置被构建并被应用于甲烷转化反应. 此反应体系优势体现在以下三个方面: (1) 由于固态电解质体系中无需用液相浸泡工作电极, 因此抑制了析氧副反应的发生; (2) 该体

系能够协助突破CH₄在电解质溶液中低溶解度的限制及在电极界面的传质阻力; (3) 因固态电解质体系允许在较高温度(100~300°C)下运行, 有利于克服甲烷的化学惰性.

基于此, Hibino课题组^[9]在2008年设计了一种燃料电池型电化学系统, 以Pd-Au/C为阴极, Sn_{0.9}In_{0.1}P₂O₇为固态电解质. 阴极室通入CH₄和O₂的混合物, 阳极室通入H₂(图4(a)), 并向电极施加200 mA的恒电流. 该工作中, CH₃OH的最大产率为0.38 mmol h⁻¹ cm⁻², 并且CH₄的转化率随温度从50°C逐渐提升至250°C而不断增加, 但在更高的温度下, 甲醇在阴极产物中的比例下降. 该研究认为, 在Pd-Au/C的催化下, O₂在阴极通过两电子途径被还原, 生成的H₂O₂被分解后产生活性氧物种(*O)与CH₄反应能够形成CH₃OH. 其反应式如下:



在随后的研究中, Hibino课题组^[52]在阳极室通入

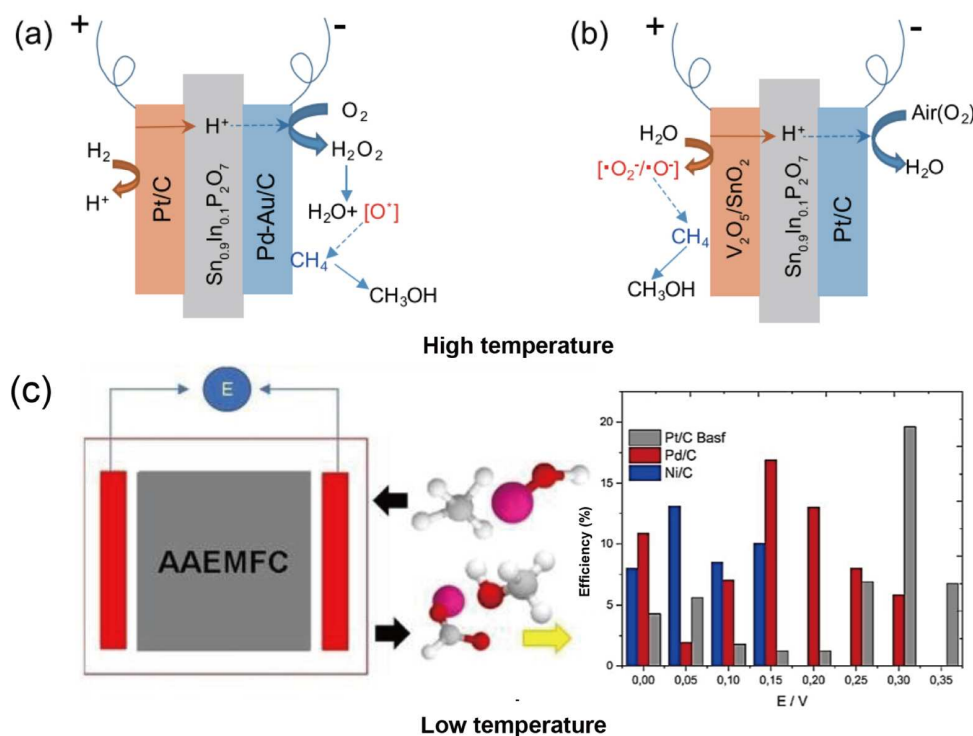


图4 (网络版彩色)基于固态电解质的eCH₄OR制备甲醇示意图. (a, b) 基于Sn_{0.9}In_{0.1}P₂O₇固体电解质的eCH₄OR体系示意图^[9]; (c) 基于阴离子交换膜燃料电池系统Pt/C、Pd/C及Ni/C的eCH₄OR制备甲醇示意图^[51]

Figure 4 (Color online) Schematic diagram of eCH₄OR for methanol production based on solid-state electrolytes. (a, b) Schematic diagram of a proton exchange membrane eCH₄OR system^[9]; (c) schematic diagram of eCH₄OR for methanol production in an anion exchange membrane fuel cell system using Pt/C, Pd/C, and Ni/C catalysts^[51]

CH₄/水蒸气混合物,以V₂O₅/SnO₂为阳极催化剂,利用水氧化产物作为CH₄OR过程中活性氧的来源(图4(b)).在阳极电位为+800 mV、电流密度为2 mA cm⁻²、温度为100°C的反应条件下,电解6 h,实现了CH₃OH的成功制备,FE为61.4%,但CH₄转化率仅为0.0306%.V₂O₅/SnO₂阳极的循环伏安分析结果表明,通入CH₄后,在+850~+1000 mV之间出现阳极峰,这归因于CH₄分子的吸附使V⁴⁺被氧化为V⁵⁺.尽管该研究未对活性氧物种进一步确认,但根据此前的研究可以认为,V₂O₅晶格中的V⁴⁺具有两电子水氧化生成·O₂⁻/·O⁻自由基物种的活性^[53].因此推测,CH₄的转化主要发生在V₂O₅/SnO₂阳极上,CH₄分子在V-O位点上发生化学吸附,随后与V₂O₅催化水氧化过程中产生的活性氧物种发生反应.

相较于陶瓷隔膜,基于聚合物膜的燃料电池系统能够显著提升eCH₄OR的电子转化效率并有效降低体系温度,从而实现高效的甲醇制备^[51,54].Neto课题组^[51]在阴离子交换膜燃料电池系统对Pt/C、Pd/C及Ni/C的eCH₄OR制备甲醇性能进行了探究,发现Pt/C体现了最优性能,其在0.3 V下的FE高达20%(图4(c)).

尽管基于固态电解质的eCH₄OR制CH₃OH体系能够突破反应物扩散传质限制,但该类型反应体系仍存在以下问题:(1) CH₄转化速率随温度的升高而增加,但是由于CH₃OH热稳定性较差,因此导致CH₃OH选择性随着温度的升高而急剧降低;(2) 依靠阴极产生的活性氧物种在高温条件下寿命较短,因而甲烷转化率较低;(3) 该体系中CH₄及O₂的混合通入导致体系存在较高的安全隐患.

3 总结及展望

eCH₄OR制备甲醇过程在热力学上有利,且绿色清洁^[55].理想的甲烷制甲醇过程需要满足以下几个关键条件:(1) 使用储量丰富且廉价的氧化剂,如氧气;(2) 高甲醇选择性;(3) 甲烷的持续转化;(4) 温和的反

应条件^[56].eCH₄OR通过电能输入,在温和条件下实现甲烷到甲醇的选择性转化,为甲烷的资源化利用提供了可行的技术路径.

本文综述了当前eCH₄OR催化剂的设计合成及反应体系优化策略(表S1).尽管近年来该领域取得了显著进展,但仍面临诸多挑战,如甲烷活化效率低、反应速率慢、甲醇选择性不理想、产物浓度较低等问题.未来的研究应着重于催化剂开发、反应体系优化及理论计算的协同指导,以推动这一领域的进一步突破.

未来研究方向可聚焦以下三个方面:一是催化剂的理性设计与优化,针对甲烷活化本征活性较低的问题,可通过纳米结构调控、单原子催化、分子复合物及金属团簇材料的构建,实现催化剂活性位点的优化.此外,仿生催化为提升催化中心的选择性和稳定性提供了新的思路,例如通过模拟甲烷单加氧酶等天然酶的功能,设计具有特定氧化活性的催化剂.二是反应体系与工艺优化,通过突破单一反应路径的限制,将电催化与非电催化过程、均相与异相催化反应耦合,可进一步提升甲烷氧化效率.例如,借助电催化氧化中间产物的化学转化,推动甲烷在常温常压下的高效氧化.此外,优化反应器结构、电催化条件、电解质组成及pH调控,以改善电化学环境,提高产物选择性和转化率^[57].三是结合理论计算指导催化剂及催化体系优化,例如第一性原理计算可用于筛选高效催化活性位点,结合动力学模拟探索不同反应体系中甲烷分子的扩散行为及界面作用,从而指导催化剂与催化体系的优化设计.未来研究可通过计算模拟与实验验证的协同策略,深入理解eCH₄OR机理,为催化剂的精准调控提供理论依据.

综上所述,通过eCH₄OR工艺在温和条件下实现甲烷选择性氧化,展现出巨大的应用潜力.随着催化剂设计、电催化体系优化及计算模拟技术的进步,该领域有望突破现有技术瓶颈,推动甲烷资源化利用向高效、绿色、可持续发展的方向发展.

参考文献

- 1 Liu Y, Deng D, Bao X. Catalysis for selected C1 chemistry. *Chem*, 2020, 6: 2497–2514
- 2 Li Z, Yang W M, Yan Q J, et al. Preparation of low temperature catalysts for oxidative coupling of methane (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 1993, 38: 1343–1344 [李哲, 杨为民, 颜其洁, 等. 甲烷氧化偶联反应低温催化剂的研制. *科学通报*, 1993, 38: 1343–1344]
- 3 Wang R, Zhang T, Zhang H, et al. Research progress in catalytic oxidation of methane to methanol under mild conditions (in Chinese). *Sci Sin-Chim*, 2023, 53: 811–831 [王瑞, 张同欣, 张航, 等. 温和条件下催化甲烷氧化制甲醇研究进展. *中国科学: 化学*, 2023, 53: 811–831]
- 4 Li X Y, Zhang C, Bao P F, et al. Research progress in microbial fuel cells for catalytic conversion of methane (in Chinese). *Mod Chem Indust*, 2024, 44: 36–40 [李鑫钰, 张超, 包鹏飞, 等. 微生物燃料电池催化转化甲烷的研究进展. *现代化工*, 2024, 44: 36–40]

- 5 Zhu C, Hou S, Hu X, et al. Electrochemical conversion of methane to ethylene in a solid oxide electrolyzer. *Nat Commun*, 2019, 10: 1173
- 6 Kuai P, Pan Y, Li W, et al. An annular reactor for direct methane autothermal reforming. *Chem Pap*, 2021, 75: 4803–4816
- 7 Ravi M, Ranocchiari M, van Bokhoven J A. The direct catalytic oxidation of methane to methanol—A critical assessment. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 16464–16483
- 8 Zhang L, Huang Y, Zheng H A, et al. Research progress in low-temperature photocatalytic direct conversion of methane (in Chinese). *Contem Chem Indus*, 2024, 53: 2239–2242 [张磊, 黄晔, 郑化安, 等. 甲烷低温光催化直接转化研究进展. *当代化工*, 2024, 53: 2239–2242]
- 9 Tomita A, Nakajima J, Hibino T. Direct oxidation of methane to methanol at low temperature and pressure in an electrochemical fuel cell. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 1462–1464
- 10 Meng X, Cui X, Rajan N P, et al. Direct methane conversion under mild condition by thermo-, electro-, or photocatalysis. *Chem*, 2019, 5: 2296–2325
- 11 Song H, Meng X, Wang Z, et al. Solar-energy-mediated methane conversion. *Joule*, 2019, 3: 1606–1636
- 12 Wayth D J. Nick Statistical Review of World Energy. Energy Institute, 2023, <https://www.energyinst.org/statistical-review>
- 13 Freakley S J, Dimitratos N, Willock D J, et al. Methane oxidation to methanol in water. *Acc Chem Res*, 2021, 54: 2614–2623
- 14 Xu H X. Energy utilization in China and countermeasures (in Chinese). *Sino-Global Energ*, 2010, 15: 3–14 [许红星. 我国能源利用现状与对策. *中外能源*, 2010, 15: 3–14]
- 15 Schulz C E, Castillo R G, Pantazis D A, et al. Structure–spectroscopy correlations for intermediate Q of soluble methane monooxygenase: insights from QM/MM calculations. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 6560–6577
- 16 Srinivas V, Banerjee R, Lebrette H, et al. High-resolution XFEL structure of the soluble methane monooxygenase hydroxylase complex with its regulatory component at ambient temperature in two oxidation states. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 14249–14266
- 17 Kodera M, Itoh M, Kano K, et al. A diiron center stabilized by a bis-TPA ligand as a model of soluble methane monooxygenase: predominant alkene epoxidation with H₂O₂. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 7104–7106
- 18 Wang W, Jacob R E, Luoh R P, et al. Electron transfer control in soluble methane monooxygenase. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 9754–9762
- 19 Baek J, Rungtaweeworanit B, Pei X, et al. Bioinspired metal–organic framework catalysts for selective methane oxidation to methanol. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 18208–18216
- 20 Xu Y, Wu D, Zhang Q, et al. Regulating Au coverage for the direct oxidation of methane to methanol. *Nat Commun*, 2024, 15: 564
- 21 Xie J, Jin R, Li A, et al. Highly selective oxidation of methane to methanol at ambient conditions by titanium dioxide-supported iron species. *Nat Catal*, 2018, 1: 889–896
- 22 Agarwal N, Freakley S J, McVicker R U, et al. Aqueous Au-Pd colloids catalyze selective CH₄ oxidation to CH₃OH with O₂ under mild conditions. *Science*, 2017, 358: 223–227
- 23 Cheng Q, Li G, Yao X, et al. Maximizing active Fe species in ZSM-5 zeolite using organic-template-free synthesis for efficient selective methane oxidation. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 5888–5898
- 24 Jin Z, Wang L, Zuidema E, et al. Hydrophobic zeolite modification for *in situ* peroxide formation in methane oxidation to methanol. *Science*, 2020, 367: 193–197
- 25 Jiang H, Zhang L, Han Z, et al. Direct conversion of methane to methanol by electrochemical methods. *Green Energy Environ*, 2022, 7: 1132–1142
- 26 Arminio-Ravelo J A, Escudero-Escribano M. Strategies toward the sustainable electrochemical oxidation of methane to methanol. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 2021, 30: 100489
- 27 Wu B, Lin T, Huang M, et al. Tandem catalysis for selective oxidation of methane to oxygenates using oxygen over PdCu/zeolite. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202204116
- 28 Vass A, Mul G, Katsoukis G, et al. Challenges in the selective electrochemical oxidation of methane: too early to surrender. *Curr Opin Electrochem*, 2024, 47: 101558
- 29 Antzara A, Heracleous E, Silvester L, et al. Activity study of NiO-based oxygen carriers in chemical looping steam methane reforming. *Catal Today*, 2016, 272: 32–41
- 30 Wang S, Itoh T, Fujimori T, et al. Formation of CO_x-free H₂ and cup-stacked carbon nanotubes over nano-Ni dispersed single wall carbon nanohorns. *Langmuir*, 2012, 28: 7564–7571
- 31 Lin H, Yin H, Wu B, et al. Shifting ceria's function from inhibitor to promotor by oxygen vacancies. *Sci Bull*, 2024, 69: 2978–2982
- 32 Cai J, Wang Y C, Wu J J, et al. Theoretical investigation for the cycle reaction of methane oxidation catalyzed by FeO⁺ in the gas phase (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2014, 59: 1117–1126 [蔡君, 王永成, 吴晶晶, 等. 气相中FeO⁺催化甲烷氧化的理论研究. *科学通报*, 2014, 59: 1117–1126]
- 33 Boyd M J, Latimer A A, Dickens C F, et al. Electro-oxidation of methane on platinum under ambient conditions. *ACS Catal*, 2019, 9: 7578–7587
- 34 O'Reilly M E, Kim R S, Oh S, et al. Catalytic methane monofunctionalization by an electrogenerated high-valent Pd intermediate. *ACS Cent Sci*, 2017, 3: 1174–1179

- 35 Lee B, Sakamoto Y, Hirabayashi D, et al. Direct oxidation of methane to methanol over proton conductor/metal mixed catalysts. *J Catal*, 2010, 271: 195–200
- 36 Natinsky B S, Lu S, Copeland E D, et al. Solution catalytic cycle of incompatible steps for ambient air oxidation of methane to methanol. *ACS Cent Sci*, 2019, 5: 1584–1590
- 37 Dixon R, Kahn D. Genetic regulation of biological nitrogen fixation. *Nat Rev Microbiol*, 2004, 2: 621–631
- 38 Kaur M, Li Z, Meng S, et al. Electrocatalytic methane conversion to high value chemicals at ambient conditions. *Energy Convers Manage*, 2023, 285: 117029
- 39 Jiang H, Wei C, Fang Q, et al. Selective oxidation of methane to methanol over Cu-exchanged zeolites (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2025, 70: 2143–2162 [蒋哈, 魏晨雨, 房启源, 等. 铜交换分子筛催化甲烷选择性氧化制甲醇的研究进展. 科学通报, 2025, 70: 2143–2162]
- 40 Liu Y X, Zhou L M, Zeng J L, et al. NiCo bimetallic anode for steam electrolysis for hydrogen enhanced by methane oxidation at anodes (in Chinese). *Appl Chem Ind*, 2025, 54: 259–264 [刘雨欣, 周黎明, 曾建立, 等. NiCo双金属阳极催化甲烷氧化强化电解水制氢研究. 应用化工, 2025, 54: 259–264]
- 41 Spinner N, Mustain W E. Electrochemical methane activation and conversion to oxygenates at room temperature. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: F1275–F1281
- 42 Zhang J, Oloman C W. Electro-oxidation of carbonate in aqueous solution on a platinum rotating ring disk electrode. *J Appl Electrochem*, 2005, 35: 945–953
- 43 Ahn H, Marks T J. Supported organometallics. Highly electrophilic cationic metallocene hydrogenation and polymerization catalysts formed via protonolytic chemisorption on sulfated zirconia. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 13533–13534
- 44 Guo Z, Chen W, Song Y, et al. Efficient methane electrocatalytic conversion over a Ni-based hollow fiber electrode. *Chin J Catal*, 2020, 41: 1067–1072
- 45 Song Y, Zhao Y, Nan G, et al. Electrocatalytic oxidation of methane to ethanol via NiO/Ni interface. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 270: 118888
- 46 Lee J, Yang J, Moon J H. Solar cell-powered electrochemical methane-to-methanol conversion with CuO/CeO₂ catalysts. *ACS Energy Lett*, 2021, 6: 893–899
- 47 Boghosian Patricio N, Carvalho Cardoso J, Tsuyama Escote M, et al. Assembling bifunctional ceria-zirconia electrocatalyst for efficient electrochemical conversion of methane at room temperature. *Chem Eng J*, 2024, 488: 150951
- 48 Yuan S, Li Y, Peng J, et al. Conversion of methane into liquid fuels—Bridging thermal catalysis with electrocatalysis. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2002154
- 49 Jiang H, Zhang L, Wang Z, et al. Electrocatalytic methane direct conversion to methanol in electrolyte of ionic liquid. *Electrochim Acta*, 2023, 445: 142065
- 50 Chang J, Wang S, Hülsey M J, et al. Electrothermal conversion of methane to methanol at room temperature with phosphotungstic acid. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202417251
- 51 Santos M C L, Nunes L C, Silva L M G, et al. Direct alkaline anion exchange membrane fuel cell to converting methane into methanol. *ChemistrySelect*, 2019, 4: 11430–11434
- 52 Lee B, Hibino T. Efficient and selective formation of methanol from methane in a fuel cell-type reactor. *J Catal*, 2011, 279: 233–240
- 53 Shelimov B N, Naccache C, Che M. Electron spin resonance study of ¹⁷O-containing species adsorbed on V₂O₅ supported on silica. *J Catal*, 1975, 37: 279–286
- 54 Fan Q. Method for producing methanol from methane. US Patent, US9163316B2, 2015-10-20
- 55 Fujisaki H, Ishizuka T, Kotani H, et al. Selective methane oxidation by molecular iron catalysts in aqueous medium. *Nature*, 2023, 616: 476–481
- 56 Luo L, Luo J, Li H, et al. Water enables mild oxidation of methane to methanol on gold single-atom catalysts. *Nat Commun*, 2021, 12: 1218
- 57 Tang C, Zheng Y, Jaroniec M, et al. Electrocatalytic refinery for sustainable production of fuels and chemicals. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 19572–19590

补充材料

表S1 已报道eCH₄OR制甲醇催化剂反应性能及反应条件

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “电催化甲烷氧化制甲醇的研究进展”

Progress in the electrocatalytic oxidation of methane to methanol

Jiani Li¹, Yu Kang¹, Shengzhe Ding¹, Dongbing Liu¹, Wei Li^{1*} & Yuchen Hao^{2*}

¹ Sinopec (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Beijing 100013, China

² School of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

* Corresponding authors, E-mail: liwei.bjhy@sinopec.com; haoyc@hbu.edu.cn

Methane as the primary component of natural gas is characterized by abundant reserves, low cost, and high energy density. However, its strong C–H bonds render CH₄ activation and functionalization exceedingly challenging, thus, the activation and subsequent functionalization of CH₄ is a demanding task. The selective oxidation of methane is therefore often hailed as the “holy grail reaction” in the fields of catalysis and chemical engineering. The activation of the C–H bonds of methane requires harsh conditions, including high temperatures and pressures. Such extreme conditions not only demand substantial energy inputs, but also increase the risk of overoxidation of the desired products resulting in the formation of undesired byproducts and thus reducing the overall selectivity and efficiency of the process. Consequently, the selective conversion of methane into high-value-added chemicals under mild conditions remains a longstanding goal and a formidable challenge. Addressing this challenge is critical to ensure the sustainable and economically viable utilization of methane as a chemical feedstock.

Methanol is among the most important liquid-phase products of methane oxidation owing to its high energy density and use as an important chemical feedstock in various industrial applications. Liquid methanol offers significant advantages over gaseous hydrocarbons, especially in terms of transportation and storage, making it an ideal target product for selective methane oxidation. The use of renewable energy sources such as light energy (solar power) and electrical energy to drive the low-temperature catalytic conversion of methane has attracted increasing attention in recent years. In particular, renewable electrical energy shows great promise owing to its abundance and environmental sustainability. Electrical energy can be harnessed to selectively activate the C–H bonds of methane via electrocatalytic processes. This approach overcomes the reaction barriers associated with mild conditions and avoids harsh conditions such as high temperature and pressure, thereby mitigating the problem of over-oxidation. Unlike light energy, which can be intermittent and difficult to control, electrical energy can be supplied continuously, enabling precise control over methane activation and conversion. Additionally, the regeneration and recovery of electrocatalysts are typically more convenient than those of photocatalysts, which further improves the longevity and economic viability of the electrocatalytic process. Electrocatalytic methane oxidation (eCH₄OR) has therefore emerged as a promising platform for efficient methane utilization under mild and sustainable conditions.

Significant progress has been achieved in the development and application of eCH₄OR for methanol production, thus, this review discusses various strategies for eCH₄OR across various systems. We systematically introduce recent research that advances our understanding of the mechanisms of methane oxidation using transition metals in liquid-phase systems and examine the optimization of the reaction conditions of such systems. Furthermore, we highlight the role of solid-state electrolyte systems in facilitating efficient electron transfer and improving the overall efficiency of the electrocatalytic process. This comprehensive review of these advances aims to identify the key factors that influence the performance of eCH₄OR systems and highlight the innovative approaches developed to overcome existing challenges associated with such systems. Finally, the review highlights the current challenges facing eCH₄OR, including issues related to catalyst stability, selectivity, and scalability as well as the need for a deeper understanding of the catalytic reaction mechanisms at the molecular level. Addressing these challenges will facilitate the further development of novel and efficient electrocatalysts and electrocatalytic systems tailored for methanol production via eCH₄OR. The insights provided in this review offer valuable research directions that will enable future studies to unlock the full potential of methane as a versatile and sustainable chemical feedstock.

methane, selective oxidation, methanol production, electrocatalysis

doi: [10.1360/TB-2025-0018](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0018)