科研人员提出电化学溢流氧调控甲烷氧化偶联反应活性新策略

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/40300.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

电化学溢流氧是指在阳极极化作用下，从电解质溢流到催化剂表面的活性氧物种。它是连接电解质离
子传导与
阳极表面催化反应
的桥梁，也是调控高温电化学甲烷转
化路径的关键。然而，
溢流氧物种（ESO）的物理化学本质、电压驱动的动态演变规律，以及它在甲烷活化中的催化作用尚不明晰。

近日，中国科学院大连化学物理研究所联合中国科学技术大学等科研团队，在固体氧化物电解池（SOEC）阳极甲烷氧化偶联（OCM）研究中取得进展。研究发现，金（Au）阳极表面电化学产生的ESO能够精准调控甲烷C－H键活化路径，实现甲基自由基选择性生成与气相偶联，为高温电化学甲烷转化提供了新思路。

团队以Au为阳极模型催化剂，揭示了ESO在甲烷活化中的调控机制，通过同位素标记、原位拉曼光谱、原位X射线光电子能谱等手段，发现阳极极化驱动氧离子从电解质传输至Au表面，形成强吸附氧（Oα）和弱吸附氧（Oβ）两种活性物种。其中，Oβ负责甲烷的活化脱氢生成甲基自由基，Oα作为“氧储池”维持Oβ的持续供给。

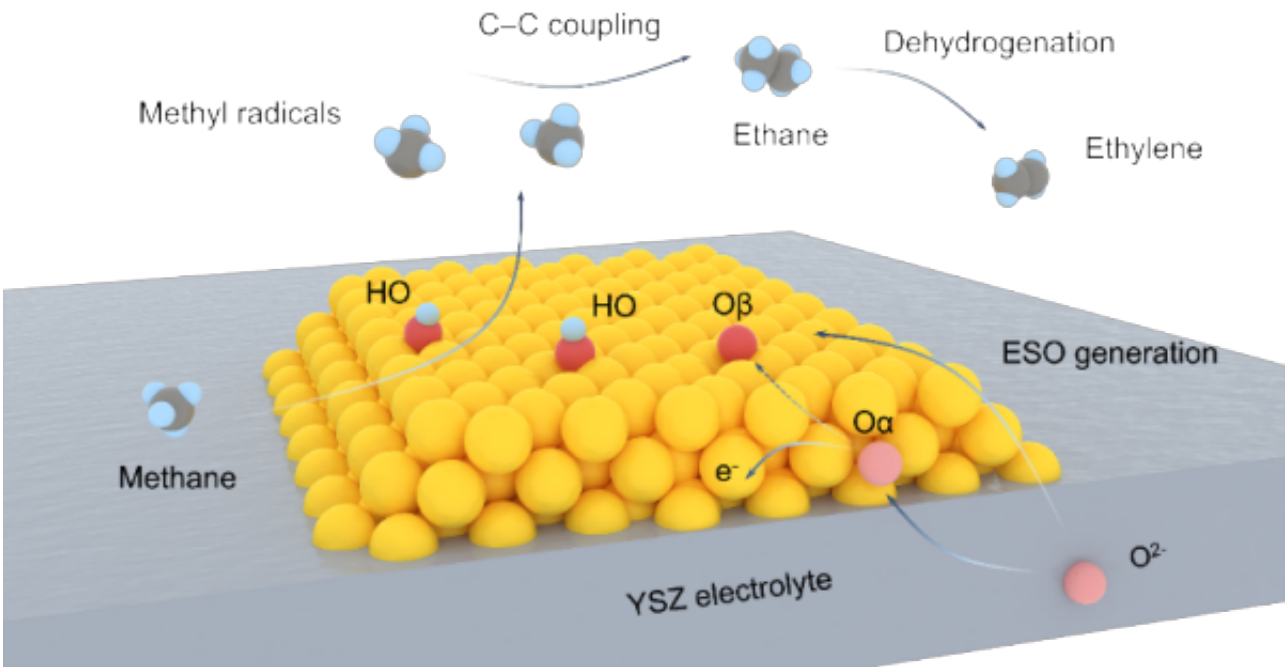
DFT计算与原位红外光谱证实，ESO降低了甲烷脱氢能垒，并促进甲基自由基从表面脱附进入气相。团队进一步搭建了与SOEC反应器联用的原位同步辐射光电离质谱系统，在电化学OCM反应中直接捕捉到气相甲基自由基（m/z=15）信号，证实了“表面活化—气相偶联”反应机制。在该机制下，甲基自由基在气相中偶联生成乙烷，部分乙烷脱氢生成乙烯，有效避免了甲烷过度氧化。

电化学测试表明，通过调节极化电压或电流密度，可连续改变Au表面溢流氧的覆盖度，从而灵活控制甲烷转化路径。低ESO覆盖度下有利于C_{2+}选择性生成，C_{2+}
选择性最高约84%，乙烯选择性约54%。

该研究从原子分子层面阐明了电化学溢流氧的本质及其在甲烷活化中的动态催化作用，为阳极OCM催化剂设计与反应工程优化提供了理论依据。

相关研究成果发表在《美国化学会志》（*Journal of the American Chemical Society*）上。研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金委员会等的支持。

论文链接



科研人员提出电化学溢流氧调控甲烷氧化偶联反应活性新策略

研究团队单位：大连化学物理研究所

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发