

钨镍双金属有机框架敏化的辐射甲烷氧化研究

吴德平 胡长江 颜硕 马骏

(中国科学技术大学核科学技术学院 合肥 230026)

摘要 甲烷氧化是一类重要的化学化工过程,但存在着耗能高、步骤多等瓶颈。本研究首先验证了水辐解自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OOH}$ 、 O_2^-)氧化甲烷为甲醇、甲醛液态增殖产品的可行性。为了进一步提升能量效率与产物选择性,本论文合成了一种呈二维超薄纳米片结构的W、Ni双金属有机框架材料(WNi-UMOF)。电子自旋共振和原位红外傅里叶变换光谱测试表明,WNi-UMOF独特的结构以及丰富的金属活性位点有助于提升自由基的产额并引导反应活性中间体定向转化。辐射合成性能研究表明,常温常压下WNi-UMOF辐射合成甲醇产物选择性最高提升至81.6%。

关键词 金属有机框架,辐射敏化,甲烷氧化,自由基反应

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0020

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0020

引用该文:

吴德平,胡长江,颜硕,等.钨镍双金属有机框架敏化的辐射甲烷氧化研究[J].辐射研究与辐射工艺学报,2026,44(2):021506. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0020.

WU Deping, HU Changjiang, YAN Shuo, *et al.* Radiation-induced methane oxidation promoted by tungsten nickel bimetallic organic framework[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(2): 021506. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0020.



Radiation-induced methane oxidation promoted by tungsten nickel bimetallic organic framework

WU Deping HU Changjiang YAN Shuo MA Jun

(School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

ABSTRACT Methane oxidation is a crucial chemical process, yet it encounters challenges like high energy consumption and multiple steps. This study initially demonstrated the feasibility of oxidizing methane into methanol and formaldehyde liquid proliferation products using water radiolysis radicals ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$, O_2^-). To further enhance energy efficiency and product selectivity, this paper synthesized a W, Ni bimetallic organic framework material (WNi-UMOF) featuring a two-dimensional ultrathin nanosheet structure. Electron spin resonance and in-situ

基金资助: 国家自然科学基金(11975122)和江苏省自然科学基金(BK20230032)资助

第一作者: 吴德平,男,2001年8月出生,2023年于兰州大学核科学与技术学院获学士学位,现为中国科学技术大学博士研究生

通信作者: 马骏,博士,教授, E-mail: majun0502@ustc.edu.cn

收稿日期: 初稿 2026-01-29; 修回 2026-04-08

Supported by National Natural Science Foundation of China (11975122), and Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20230032)

First author: WU Deping (male) was born in August 2001, and obtained his bachelor's degree from School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University in 2023. Now he is a graduate student at University of Science and Technology of China

Corresponding author: MA Jun, doctoral degree, professor, E-mail: majun0502@ustc.edu.cn

Received 29 January 2026; accepted 08 April 2026

infrared Fourier transform spectroscopy tests revealed that the unique structure and abundant metal active sites of WNi-UMOF contribute to enhancing the yield of radicals and guiding the directional conversion of reactive intermediates. Radiation synthesis performance studies indicated that under ambient temperature and pressure, the selectivity of methanol product from WNi-UMOF radiation synthesis was increased to a maximum of 81.6%.

KEYWORDS Metal organic framework, Radiation sensitize, Methane oxidation, Free radical reaction

CLC TL13

将甲烷气态化石原料氧化为高附加值甲醇、甲醛等液态 C_1 产物是实现碳资源高效利用的重要途径^[1-3]。工业上,由于甲烷碳氢键能(439 kJ/mol)高^[4-5],甲烷氧化是通过传统蒸汽重整与Fischer-Tropsch合成相结合实现的^[6]。该工艺路线存在着流程复杂、能耗高、碳排放量大以及难以控制的反应途径与产物分布等问题^[7-10]。因此,在温和条件下将甲烷直接氧化为甲醇等增值液态产品是一种有前景的策略,被认为是 C_1 化学的“圣杯”反应^[11]。

甲烷的活化因极高的动力学势垒而难以进行,通常需借助强氧化剂来提高其转化效率。亲电自由基如羟基($\bullet OH$)和烷氧自由基($\bullet OR$)等介导的氢原子转移(HAT)为此提供了一个解决思路^[12-15]。如 $\bullet OH$ 通过放热的氢原子转移途径能够有效地活化 CH_4 ,反应能垒仅为15 kJ/mol。由于成本低、原料易得以及原子经济性高等优势,分子氧和水氧化产生的 $\bullet OH$ 自由基成为了氧化剂的理想选择^[16-17]。以辐射方法为例(图1),在水溶液中 CH_4 和 O_2 经水辐解产生的自由基活化后产生系列活性自由基($\bullet CH_3$ 、 $\bullet OOH$ 、 $O_2^{\cdot -}$ 等)并形成各种复合产物($C_xH_yO_z$),其产物分布由氧化性自由基种类与含量决定,氧化程度依次为 CH_3OH 、 $HCHO$ 和 $HCOOH$,以及气态的 CO 、 CO_2 。反应途径的控制极具挑战性,因为用于 CH_4 活化的 $\bullet OH$ 等活性氧(ROS)具有强氧化性和非选择性,通常会导致 CH_3OH 初级产物的多步氧化甚至过氧化。

已报道的甲烷氧化研究中,设计能同时实现 CH_4 高选择性和高转化率的催化剂仍是巨大的挑战^[18]。光催化方法基于光敏半导体或金属有机框架的光响应催化剂,能够在室温下促进 CH_4 的活化,是实现温和条件下甲烷转化的有前景的方法。 WO_3 、 NiO 、 TiO_2 、 $BiVO_4$ 等金属氧化物和氮化物半导体因其对甲烷中C-H的激活作用而受到广泛关注^[19-22]。为了平衡低价带位置和强氧化能力, $Au/Ag/Pd$ 等贵金属的单原子位点、团簇或纳米颗粒被负载至金属氧化物以得到高转化效率的共催

化剂,如 $AuCu/ZnO$ 、 Ag/TiO_2 、 Pd/In_2O_3 等^[23-25]。然而,尽管通过贵金属修饰、异质结构构建等策略对传统光催化体系进行了优化,其反应路径仍受限甲烷分子活化所需的高能量壁垒等关键制约。光生空穴的强氧化性在促进甲烷转化的同时,容易导致目标产物过度氧化,使得氧化过程的高转化率与高选择性之间的热力学与动力学矛盾尚未得到根本解决。此外,低太阳能利用率、高光生载流子复合率以及复杂多变的催化剂设计等方面缺陷也限制了光催化方法的应用^[26-27]。因此,探索一种能够突破传统光生载流子局限、实现甲烷高效、可控活化的新催化机制,具有重要的科学意义与应用价值。如,Zhang等^[28]通过将机械搅拌与低频超声波场相结合,利用超声波空化效应产生ROS实现了无催化剂下的甲烷氧化过程。Fan等^[29]利用接触电催化(CEC)的概念,通过在固液界面上的电荷交换启动化学反应,报道了一种无催化剂作用下,超声波驱动的接触电催化甲烷氧化方法。然而,上述新型催化方法虽然实现了常温常压下甲烷的高效率转化,但在无催化剂调节下,产物选择性仍然存在提升空间。

在此背景下,辐射催化作为一种利用高能射线(如X/γ射线或电子束)诱导物质活化的独特过程,为甲烷的温和条件转化提供了崭新的思路。其核心机制在于高能粒子或光子能够直接激发水或反应介质,从而高效、瞬态地产生 $\bullet OH$ 等高反应活性的自由基^[30-31]。通过引入辐射增敏的催化剂,还可进一步提升自由基产额。这一特性有望在大幅提升甲烷活化动力学速率的同时,通过对反应界面的设计与自由基浓度的调控,实现对反应路径的精确导向,从而为协同攻克甲烷氧化反应中长期存在的选择性与转化率难以兼得的瓶颈问题,开辟一条极具潜力的替代性途径。金属有机框架(MOFs)材料因其可调变的孔道结构和丰富的金属活性中心,在反应调控方面展现出独特优势^[32-33]。同时MOFs材料的高辐射稳定性使其在辐射场下的催化、吸附、接枝改性等领域有着良好

的应用前景^[34-35]。首先通过负载高原子序数金属增强二次电子散射，能有效提高水辐解的能量沉积效率^[36-38]。如 Zhang 等^[39]合成的 UiO-66-Hf(2OH) 金属有机框架实现了低剂量下放疗效果的有效增强。Chen 等^[40]使用负载 Y_2O_3 的双金属 MOF，实现了高效的合成气产生。其次，过渡金属 (Ni、Fe、Co 等) 氢氧化物被用于构建 MOF，因为基于 Sabatier 原理它们具有适中的结合含氧中间体的能力，从而有望实现对 ROS 反应性的精准控制^[41]。这些层状氢氧化物与芳香族羧酸盐连接体的相互作用后可以很容易地形成堆叠的二维纳米片。而进一步通过超声化学反应合成的超薄金属有机框架 (UMOF)，可以通过暴露更多金属活性位点的超薄纳米结构，更好地优化质子传输和电子转移过程^[42-43]。

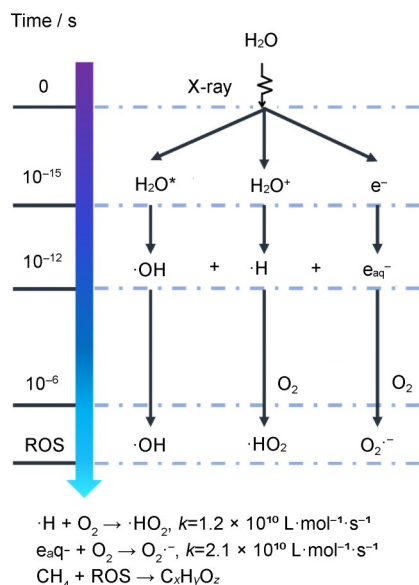


图1 辐射甲烷氧化过程中的自由基反应
Fig.1 Free radical reaction of radiation-induced methane oxidation

本研究报道了在 WNi-UMOF 催化下利用分子氧进行甲烷氧化的辐射转化研究。通过超声化学反应一步合成了负载 W、Ni 双金属元素的超细化 MOF，在常温常压下对氧化产物甲醇、甲醛的选择性接近 100%，其中甲醇选择性达 82%。通过 SEM、TEM、XPS 和 XRD 确认了 WNi-UMOF 中 Ni 和 W 物种的详细结构。同时利用电子自旋共振和原位红外傅里叶变换光谱探究了辐射甲烷氧化的反应机理。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

氯化镍·六水合物 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，分析纯，上海麦克林生化有限公司；六氯化钨 (WCl_6)，99%，上海麦克林生化有限公司；对苯二甲酸 (H_2BDC)，99%，上海麦克林生化有限公司；甲醇 (CH_3OH)，分析纯，上海麦克林生化有限公司；乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)，分析纯，上海麦克林生化有限公司；N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)，分析纯，上海麦克林生化有限公司；硫酸亚铁铵 ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，99.5%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；三乙胺 (TEA)，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；5, 5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO)，97%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 WNi-UMOF 的合成

使用新芝 SB-4200D 超声波清洗器 (40 kHz, 120 W)，在室温下，通过 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 WCl_6 、 H_2BDC 在纯水、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、TEA 和 DMF 的混合溶液中以 8 h 超声化学反应合成了系列 WNi-UMOFs。离心收集固体产物并用乙醇和水分别洗涤 3 次，随后 100 °C 真空干燥，收集到绿色粉末。对于不同氯化盐剂量合成的目标催化剂，加入的金属元素比例变化见表 1。

表1 催化剂合成方法
Table 1 Catalyst synthesis method

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / mg	WCl_6 / mg	命名 Naming
100	100	WNi-UMOF-1
120	80	WNi-UMOF-2
150	50	WNi-UMOF-3
166	34	WNi-UMOF-5
180	20	WNi-UMOF-9
200	0	Ni-UMOF

1.3 X射线辐照实验

对于 X 射线驱动的辐射催化甲烷氧化实验，将 80 mg 催化剂超声分散至装有 50 mL 蒸馏水的石英反应容器 (容量 200 mL) 中，除气并鼓入 CH_4 和 O_2 (1 : 1, v/v)。在大气压下饱和充气 30 min 后，将反应器置于在 X 射线机 (XRB-160, 武汉楚捷电气有限公司) 内在 20 °C 下连续顶空辐照。持

续搅拌保证反应溶液的均匀性。每隔 20 min 从体系中取样 (1 mL) 进行分析, 持续 2 h。通过 Fricke 剂量计确定辐照过程的吸收剂量率为 15 Gy/min。

1.4 表征方法

1.4.1 材料表征

使用扫描电子显微镜 (SEM, Gemini SEM450, 德国) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM-F200, 日本) 进行样品形貌和 EDS 成分分析; X 射线衍射仪 (XRD, EMPREAN, 荷兰) 进行晶体结构测试; X 射线光电能谱仪 (XPS, AXIS Nova, Kratos Analytical 公司) 进行样品元素价态分析; 拉曼光谱仪 (Raman, Horiba, 日本)、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, NEXUS670, 美国) 进行样品成分分析; 比表面积分析仪 (BET, ASAP2460, 美国) 进行比表面积分析; 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Finnigan Element2, 美国) 测量 Ni、W 元素质量浓度。

1.4.2 产物鉴定

分别采用不同分析方法鉴定了液相氧化产物中甲醇、甲醛和甲酸的浓度。使用配备有火焰离子化检测器的气相色谱 (GC9790plus, 浙江福立分析仪器有限公司) 进行甲醇定量。使用紫外分光光度计 (UV-3300, 上海美谱达仪器有限公司) 通过乙酰丙酮显色法进行甲醛定量。使用配备 Shodex Sugar SH1011 (8.0 mm×300 mm×5.0 μm) 的高效液相色谱 (LC5090, 浙江福立分析仪器有限公司) 进行甲酸定量。液相产物也通过 ^1H NMR 光谱、质谱进行分析。通常, 将反应后的 0.5 mL 溶液 (以 DMSO 为内标) 与 0.05 mL D_2O 混合进行 NMR 测试。对于气相产物, 采用配备热导检测器的气相色谱法 (GC9790plus, 浙江福立分析仪器有限公司) 来检测可能产生的气体产物。

1.4.3 电子自旋共振(EPR)测试

使用 DMPO 作为自旋共振试剂在 EPR 光谱仪 (JES-FA200, JEOL 有限公司) 上进行测试。在反应体系中加入 10 mmol/L DMPO 水溶液, 以检测辐照过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{CH}_3$ 等。为了进一步鉴定 O_2^- 的存在, 将 DMPO 的浓度增加到 100 mmol/L, 反应体系替换为甲醇/水溶液 (1:1, v/v), 以消除 $\cdot\text{OH}$ 的干扰。然后将溶液辐照 10 min, 并快速提取以进行 EPR 检测。

1.4.4 原位红外测试

将 200 μL 溶液加入定制的原位红外反应池 (合肥原位科技有限公司) 中, 饱和通气后置于 X 射线原位红外装置下进行测试。X 射线机 (XH501, 丹东智达射线有限公司) 剂量率为 0.72 Gy/min。每隔 2.5 min 采集样品信号, 持续 15 min。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

使用超声化学法一步合成了系列 WNi-UMOFs。通过 SEM 观察到 WNi-UMOF 由二维超薄纳米片结构堆叠而成 (图 2 (a))。这有利于增加用于催化的活性金属位点的数量, 并使得催化剂在反应体系中保持良好分散。TEM 图像则更好地识别出 WNi-UMOF 的薄片形状及晶体形貌 (图 2 (b))。基于原子数依赖性光学相关性, 观察到 WNi-UMOF 的 EDS 图像均匀分布, 表明 W 元素均匀掺杂在 MOF 骨架上 (图 2 (c), 2 (d) 和 2 (e))。同时, W 的分布密度远低于 Ni, 推测其掺入量较少。通过 ICP-AES 测得 WNi-UMOF 的最高 W 负载量约为 0.4%。

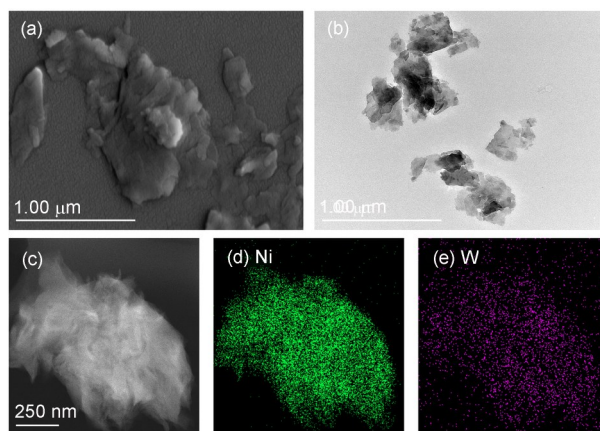


图2 WNi-UMOF-2的(a)SEM, (b)TEM, (c)HAADF-STEM, 与(d-e)Ni和W的EDS元素图
Fig.2 (a) SEM image, (b) TEM image, (c) HAADF-STEM image, and (d-e) EDS element mapping of Ni and W of WNi-UMOF-2

XRD 谱图显示了 W 元素掺杂前后 MOF 结构的相似性, 证实 WNi-UMOFs 保留了由层状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 节点和堆叠的 H_2BDC 连接体构建的二维纳米片结构 (图 3 (a))。适当的 W 元素掺杂略微诱导 Ni-UMOF 晶体坍塌而特征峰保存良好, 这得到了红外和拉曼光谱数据的支持 (图 3 (c) 和 3 (d))。

通过 WNi-UMOF-2 的 XPS 图谱, 观察到了 Ni $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 、W $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 的结合能峰以及卫星峰, 表明掺杂的 Ni 元素氧化态为 +3, W 元素的氧化态为 +6 (图 3 (e) 和 3 (f))。氮吸附实验得出 WNi-UMOF-2 的 Brunauer-Emmett-Teller 表面积为

2.3 m^2/g (图 3 (b)), 低于 Ni-UMOF 的 9.9 m^2/g 比表面积。这是掺杂的 W 金属原子被尽可能多地负载在氢氧化物层状结构之间及 MOF 孔隙之间, 以形成多金属协同催化位点, 导致了比表面积下降。

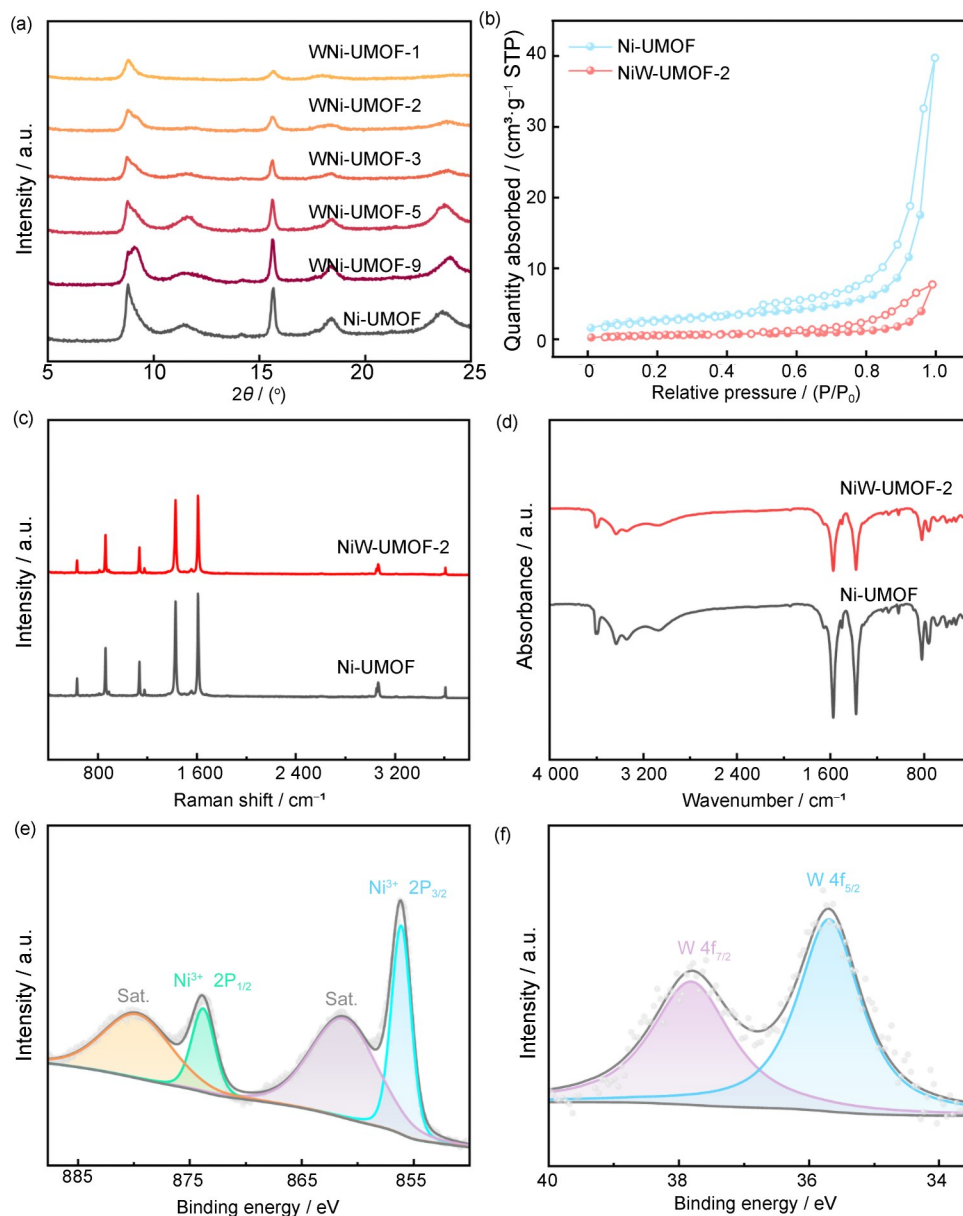


图3 (a)不同WNi-UMOF的XRD图;(b)W掺杂前后的氮气等温吸附曲线;(c)W掺杂前后的Raman光谱图;(d)W掺杂前后的FTIR光谱图;WNi-UMOF-2的XPS图;(e)Ni 2p谱与(f)W 4f谱

Fig.3 (a) XRD pattern of different WNi-UMOFs; (b) N_2 adsorption-desorption isotherms of MOFs before and after W-doped; (c) Raman spectra of MOFs before and after W-doped; (d) FTIR spectra of MOFs before and after W-doped; XPS images of WNi-UMOF-2: (e) Ni 2p spectra, and (f) W 4f spectra

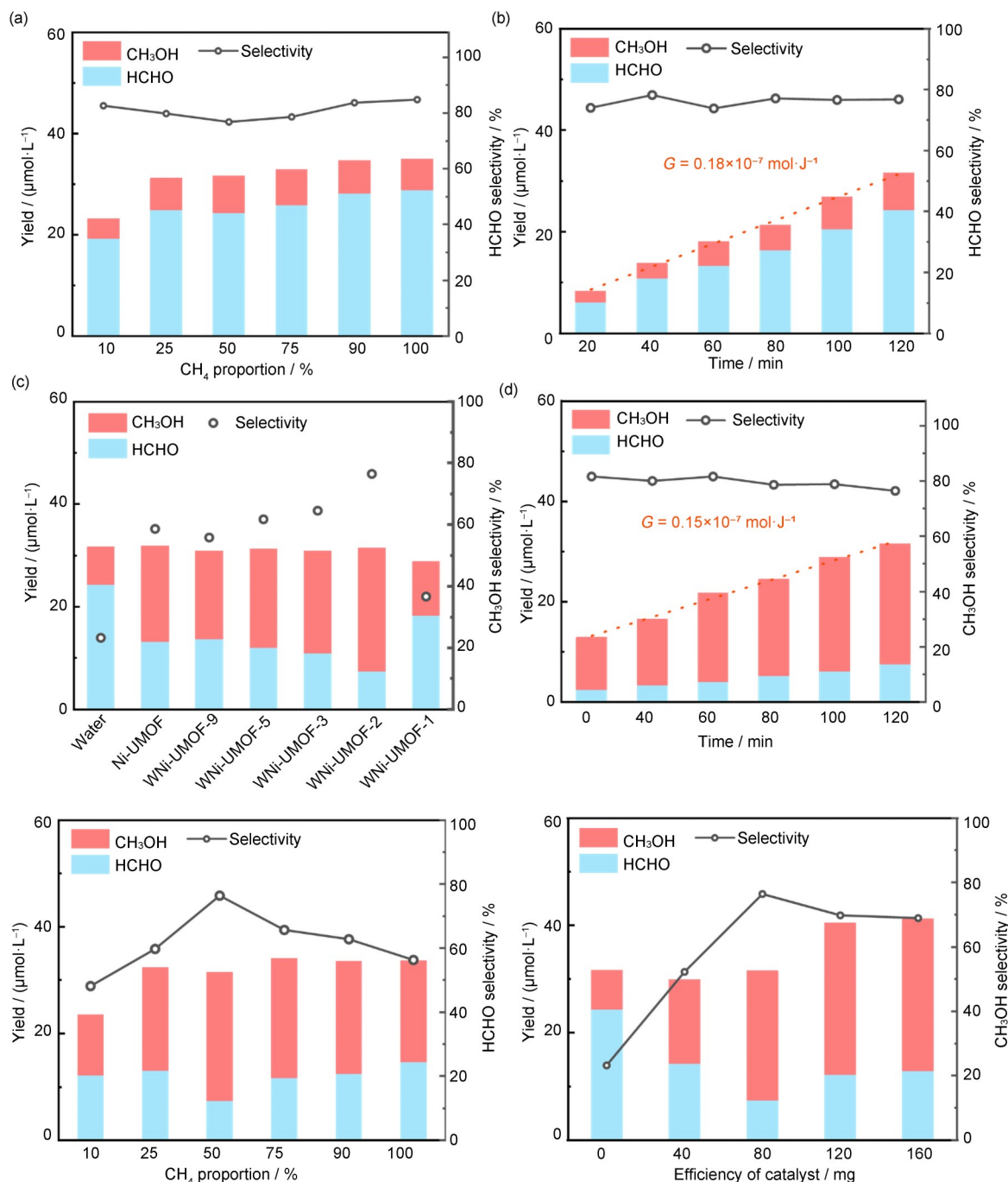
2.2 辐射催化性能测试

通过常温常压下X射线辐照反应来评估辐射催化甲烷氧化性能。首先探究了纯水条件下辐射甲烷氧化的产物分布。紫外分光光度法、高效液

相色谱、气相色谱和 ^1H NMR等测试表明, 纯水体系辐照后产生的稳定氧化产物主要为HCHO和少量的 CH_3OH , 并伴随着痕量的HCOOH和 C_2H_6 , 而未观察到CO、 CO_2 等其余可能的产物。这表明 CH_3OH 在产生后很快被进一步氧化为HCHO并稳

定存在。因此定义 C_1 产率为可准确定量的 CH_3OH 与 HCHO 产率之和,定义 CH_3OH 选择性、 HCHO 选择性分别为其在 C_1 产物中所占的比例。图4(a)显示了 CH_4 浓度对甲烷氧化选择性的影响。在100% CH_4 的无氧条件下, CH_4 被辐照产生的 $\cdot\text{OH}$ 逐级氧化为 $\cdot\text{CH}_3$ 、 CH_3OH 、 HCHO 等,而不易与 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{H}$ 发生作用。氧化反应表现出84%的 HCHO 选择性。引入 O_2 后,还原性的 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{H}$ 可以被转化为弱氧化性的 O_2^- 和 $\cdot\text{OOH}$,并参与甲烷氧化过程,从而抑制了 $\cdot\text{OH}$ 对甲烷的逐级氧化反应。50%

CH_4/O_2 的条件下观察到23.2%的 CH_3OH 最高选择性。 CH_3OH 选择性的提升非常有限,这是由于 O_2 转化为 O_2^- 和 $\cdot\text{OOH}$ 效率的不足。并且过量氧气的引入不仅降低了甲烷的溶解度,还可能以分子氧的形式加速 CH_3OH 的氧化反应,导致 CH_3OH 选择性下降。选取50%的 CH_4/O_2 条件进一步开展辐照实验研究。剂量梯度实验结果表明(图4(b)),辐照20 min后 C_1 产率达 $1.25 \mu\text{mol/h}$,2 h反应周期内 HCHO 选择性从74.0%略微提升至76.8%,总的 $G(C_1)$ 值为 $0.18 \times 10^{-7} \text{ mol/J}$ 。



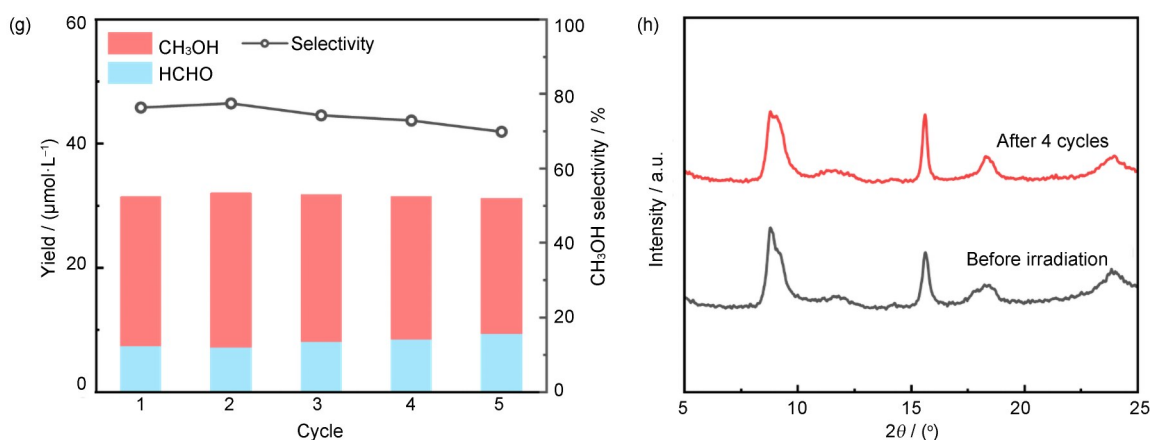


图4 (a)X射线辐照2 h后不同氧气浓度下的 C_1 产率;(b)X射线辐照2 h后纯水中 C_1 产物 G 值;(c)X射线辐照2 h后不同WNi-UMOF的 C_1 产率;(d)X射线辐照2 h后WNi-UMOF-2催化下 C_1 产物 G 值;(e)X射线辐照2 h后不同氧气浓度下的WNi-UMOF-2催化 C_1 产率;(f)X射线辐照2 h后不同催化剂含量下的WNi-UMOF-2催化 C_1 产率;(g)WNi-UMOF-2循环辐照性能测试;(h)辐照前后WNi-UMOF-2的XRD图(彩色见网络版)

Fig.4 (a) Yield of C_1 products with various O_2 concentration after 2 h X-ray irradiation; (b) G value of C_1 products in pure water under 2 h X-ray irradiation; (c) yield of C_1 products over WNi-UMOFs in water after 2 h X-ray irradiation; (d) G value of C_1 products over WNi-UMOF-2 in water under 2 h X-ray irradiation; (e) yield of C_1 products over WNi-UMOF-2 in water with various O_2 concentration after 2 h X-ray irradiation; (f) yield of C_1 products over WNi-UMOF-2 in water with various catalyst dose after 2 h X-ray irradiation; (g) cyclic irradiation performance test of WNi-UMOF-2; (h) XRD pattern of WNi-UMOF-2 before and after irradiation (color online)

为了调控反应选择性,抑制 CH_4 的多步氧化过程,引入催化剂用于促进辐射催化转化。图4(c)和4(d)表明,在除WNi-UMOF-1以外的催化剂作用下, CH_3OH 选择性随W掺杂量增加而显著提高,体现了催化剂对甲烷氧化自由基反应的调控作用。在WNi-UMOF-2催化体系下,实现了81.6%的 CH_3OH 最高选择性,同时 C_1 产率达到 $1.94 \mu\text{mol/h}$,是纯水体系的1.5倍。经计算,加入WNi-UMOF-2催化剂后 $G(C_1)$ 值为 $0.15 \times 10^{-7} \text{ mol/J}$ 。进一步调节氧气浓度仍然显示出50%的 CH_4/O_2 条件下可实现 CH_3OH 的最佳选择性(图4(e))。催化剂用量的适量增加促进了 C_1 产率提高,且 CH_3OH 选择性保持高于纯水中的选择性(图4(f))。当引入过量催化剂时,几乎没有检测到差异,这归因于自由基的扩散反应受阻。进行了循环辐照实验以研究WNi-UMOF-2的稳定性(图4(g))。经过10 h辐照后,没有观察到 C_1 产率和选择性的明显降低,表明WNi-UMOF-0.5良好的辐射催化稳定性。同时,对辐照前后WNi-UMOF-2进行XRD测试,谱图的一致性证实了该催化剂的稳定拓扑结构(图3(h))。

2.3 反应中间体鉴定

辐照条件下甲烷氧化的过程通过自由基的活化和偶联进行。因此反应中间体鉴定对于自由基相互作用的机制探究至关重要。在水溶液中,初

始自由基通过水的激发和电离产生,然后与底物或催化剂发生反应。使用DMPO捕获到X射线辐照产生的瞬态自由基物种(图5(a)和5(b))。水体系中的ESR测试观察到1:2:2:1的DMPO·OH四重峰信号($A_N=A_{H\beta}=14.9 \text{ G}$),以及DMPO·CH₃的六重峰信号($A_N=16.0 \text{ G}$, $A_{H\beta}=22.5 \text{ G}$)。而甲醇体系的谱图呈现六重特征峰($A_N=12.8 \text{ G}$, $A_{H\beta}=10.0 \text{ G}$),光谱的超精细耦合常数与DMPO- $O_2^{\cdot-}$ 相符合,验证了辐照过程中 $O_2^{\cdot-}$ 的生成。值得注意的是,观察到加入催化剂后 $O_2^{\cdot-}$ 和·OH信号强度的降低,这意味着一部分中间体在扩散反应之前被催化剂吸收或稳定。原位红外光谱是另一种在几秒钟内揭示表面反应中间体的关键方法。图5(c)和5(d)展示了反应时间为2.5 min、5 min、7.5 min、10 min、12.5 min和15 min的连续反应光谱中显著的变化特征,验证了辐射条件下甲烷氧化经过的活化及氧化过程。观察到辐照反应开始后产生了·OH、·CH₃、·CHO、·COOH等 C_1 反应活性中间体,表明甲醇、甲醛、甲酸等氧化产物的生成。甲烷的快速连续氧化可归因于体系中水含量的缺失,导致生成的初级产物在解吸扩散前即被ROS进一步氧化。通过对比有无催化剂加入体系发现,0~5 min反应时间内WNi-UMOF的存在使得光谱中甲醇的信号占比提高,而甲醛与甲酸信号增长缓慢,这表明了催化剂在甲烷氧化过程中对甲醇产物的选择性。

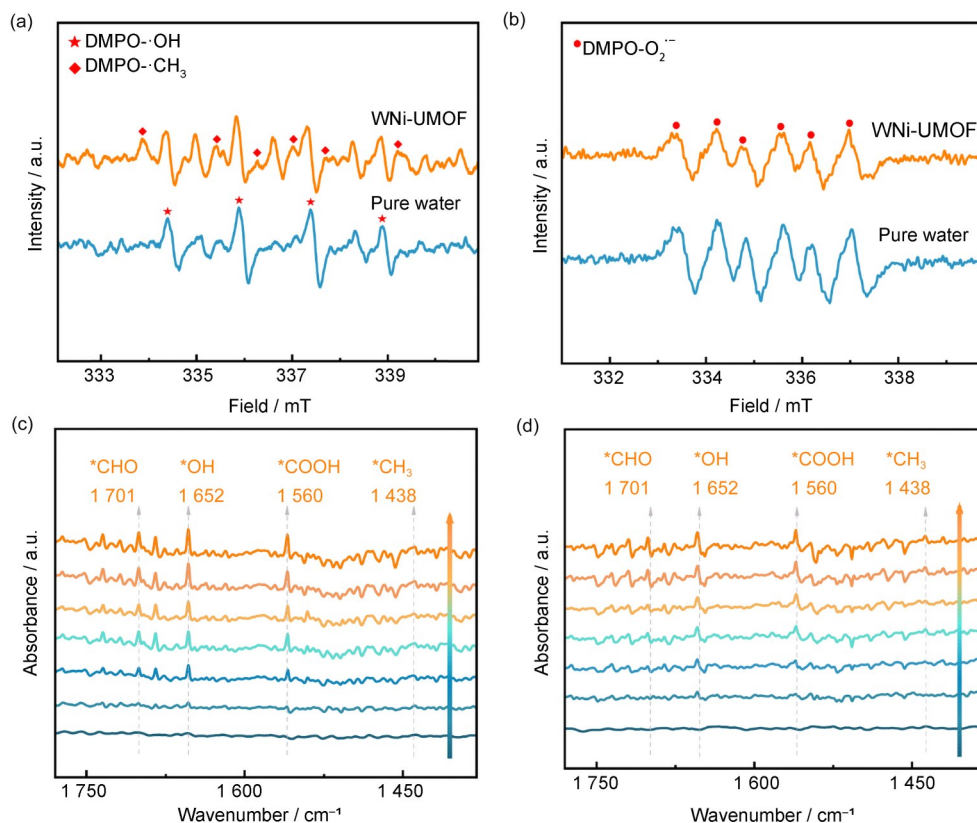


图5 (a)甲基、羟基自由基的ESR检测;(b)超氧自由基的ESR检测;(c)纯水中的原位红外测试;(d)WNi-UMOF-2催化下的原位红外测试

Fig.5 (a) ESR spectra test for $\bullet\text{CH}_3$ and $\bullet\text{OH}$ in water; (b) ESR spectra test for $\text{O}_2^{\bullet-}$ in CH_3OH solution; (c) *in situ* FTIR test in pure water; (d) *in situ* FTIR test over WNi-UMOF-2 in water

3 结论

面向甲烷氧化为甲醇、甲醛等液态 C_1 增殖产品过程中反应活性与选择性控制的难题,本研究创新性地提出了辐射催化甲烷氧化的解决思路。为调控辐射条件下的自由基反应过程,抑制甲烷的过度氧化,本研究制备了双金属负载的WNi-UMOF催化剂,并对其进行了系统表征。实验结果表明,该WNi-UMOF对ROS具有良好的调控性能,显著提升了甲烷氧化过程中甲醇的选择性,是一种低成本、绿色且高效的催化剂,为辐射催化体系下甲烷增殖转化研究提供了一种方法。

作者贡献声明 吴德平完成了本实验中MOFs材料的制备及表征、辐照测试与机理验证实验、数据处理与分析及论文的撰写;胡长江参与材料制备及实验方案设计的技术指导;颜硕参与材料表征及论文撰写的技术指导;马骏负责研究思路设计、实验方案制定及论文整体修改。所有作者均已阅读并认可该论文最终的文本。

参考文献

- Schwach P, Pan X L, Bao X H. Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: challenges and prospects[J]. Chemical Reviews, 2017, **117**(13): 8497-8520. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00715.
- Gunsalus N J, Koppaka A, Park S H, *et al.* Homogeneous functionalization of methane[J]. Chemical Reviews, 2017, **117**(13): 8521-8573. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00739.
- Freakley S J, Dimitratos N, Willock D J, *et al.* Methane oxidation to methanol in water[J]. Accounts of Chemical Research, 2021, **54**(11): 2614-2623. DOI: 10.1021/acs.accounts.1c00129.
- Xie J J, Jin R X, Li A, *et al.* Highly selective oxidation of methane to methanol at ambient conditions by titanium dioxide-supported iron species[J]. Nature Catalysis, 2018, **1**(11): 889-896. DOI: 10.1038/s41929-018-0170-x.
- Xu Y X, Wang C, Li X Y, *et al.* Efficient methane oxidation to formaldehyde via photon-phonon cascade catalysis[J]. Nature Sustainability, 2024, **7**(9): 1171-1181.

- DOI: 10.1038/s41893-024-01401-y.
- 6 Alvarez-Galvan M C, Mota N, Ojeda M, *et al.* Direct methane conversion routes to chemicals and fuels[J]. *Catalysis Today*, 2011, **171**(1): 15-23. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.02.028.
- 7 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[J]. *Science*, 2017, **358**(6360): 223-227. DOI: 10.1126/science.aan6515.
- 8 Shan J J, Li M W, Allard L F, *et al.* Mild oxidation of methane to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts[J]. *Nature*, 2017, **551**(7682): 605-608. DOI: 10.1038/nature24640.
- 9 Song H, Meng X G, Wang S Y, *et al.* Selective photo-oxidation of methane to methanol with oxygen over dual-cocatalyst-modified titanium dioxide[J]. *ACS Catalysis*, 2020, **10**(23): 14318-14326. DOI: 10.1021/acscatal.0c04329.
- 10 Yu X, De Waele V, Löfberg A, *et al.* Selective photocatalytic conversion of methane into carbon monoxide over zinc-heteropolyacid-titania nanocomposites[J]. *Nature Communications*, 2019, **10**: 700. DOI: 10.1038/s41467-019-08525-2.
- 11 Tucci F J, Rosenzweig A C. Direct methane oxidation by copper- and iron-dependent methane monooxygenases[J]. *Chemical Reviews*, 2024, **124**(3): 1288-1320. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00727.
- 12 Xu Y X, Chen E Q, Tang J W. Photocatalytic methane conversion to high-value chemicals[J]. *Carbon Future*, 2024, **1**(1): 9200004. DOI: 10.26599/cf.2023.9200004.
- 13 Yang Z L, Niu Y H, He X Q, *et al.* Tuning the reactivity of alkoxyl radicals from 1, 5-hydrogen atom transfer to 1, 2-silyl transfer[J]. *Nature Communications*, 2021, **12**: 2131. DOI: 10.1038/s41467-021-22382-y.
- 14 Liu F J, Ma S Q, Lu Z Y, *et al.* Hydrogen abstraction by alkoxyl radicals: computational studies of thermodynamic and polarity effects on reactivities and selectivities[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144**(15): 6802-6812. DOI: 10.1021/jacs.2c00389.
- 15 Wang X Y, Xin X S, Xiong L Q, *et al.* Buffered hydroxyl radical for photocatalytic non-oxidative methane coupling [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64** (9): e202420606. DOI: 10.1002/anie.202420606.
- 16 Song H, Meng X G, Wang S Y, *et al.* Direct and selective photocatalytic oxidation of CH₄ to oxygenates with O₂ on cocatalysts/ZnO at room temperature in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(51): 20507-20515. DOI: 10.1021/jacs.9b11440.
- 17 Sun X, Chen X Y, Fu C, *et al.* Molecular oxygen enhances H₂O₂ utilization for the photocatalytic conversion of methane to liquid-phase oxygenates[J]. *Nature Communications*, 2022, **13**: 6677. DOI: 10.1038/s41467-022-34563-4.
- 18 Sugino T, Kido A, Azuma N, *et al.* Partial oxidation of methane on silica-supported silicomolybdic acid catalysts in an excess amount of water vapor[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, **190**(1): 118-127. DOI: 10.1006/jcat.1999.2732.
- 19 Luo L, Han X Y, Wang K R, *et al.* Nearly 100% selective and visible-light-driven methane conversion to formaldehyde via single-atom Cu and W⁶⁺ [J]. *Nature Communications*, 2023, **14**: 2690. DOI: 10.1038/s41467-023-38334-7.
- 20 Sun C, Zhao K F, Boies A, *et al.* Boosting total oxidation of methane over NiO nanocrystalline decorated ZnO-CoNi solid solution via photothermal synergism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **339**: 123124. DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.123124.
- 21 Jiang Y H, Zhao W S, Li S Y, *et al.* Elevating photooxidation of methane to formaldehyde via TiO₂ crystal phase engineering[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144**(35): 15977-15987. DOI: 10.1021/jacs.2c04884.
- 22 Fan Y Y, Zhou W C, Qiu X Y, *et al.* Selective photocatalytic oxidation of methane by quantum-sized bismuth vanadate[J]. *Nature Sustainability*, 2021, **4**(6): 509-515. DOI: 10.1038/s41893-021-00682-x.
- 23 Luo L, Gong Z Y, Xu Y X, *et al.* Binary Au-Cu reaction sites decorated ZnO for selective methane oxidation to C1 oxygenates with nearly 100% selectivity at room temperature[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144**(2): 740-750. DOI: 10.1021/jacs.1c09141.
- 24 Luo L, Fu L, Liu H F, *et al.* Synergy of Pd atoms and oxygen vacancies on In₂O₃ for methane conversion under visible light[J]. *Nature Communications*, 2022, **13**: 2930. DOI: 10.1038/s41467-022-30434-0.
- 25 Feng N D, Lin H W, Song H, *et al.* Efficient and selective photocatalytic CH₄ conversion to CH₃OH with O₂ by controlling overoxidation on TiO₂[J]. *Nature Communications*, 2021, **12**: 4652. DOI: 10.1038/s41467-

- 021-24912-0.
- 26 Liu Z, Xu B Y, Jiang Y J, *et al.* Photocatalytic conversion of methane: current state of the art, challenges, and future perspectives[J]. ACS Environmental Au, 2023, **3**(5): 252-276. DOI: 10.1021/acsenvironau.3c00002.
 - 27 Zhang C C, Wang J, Ouyang S S, *et al.* Cocatalysts in photocatalytic methane conversion: recent achievements and prospects[J]. Science China Chemistry, 2023, **66**(9): 2532-2557. DOI: 10.1007/s11426-023-1737-2.
 - 28 Pan Y T, Li R F, Zhang L, *et al.* Catalyst-free partial oxidation of methane under ambient conditions boosted by mechanical stirring-enhanced ultrasonic cavitation[J]. Nature Communications, 2025, **16**: 7506. DOI: 10.1038/s41467-025-62924-2.
 - 29 Li W X, Sun J K, Wang M D, *et al.* Contact-electrocatalysis for direct oxidation of methane under ambient conditions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, **63**(20): e202403114. DOI: 10.1002/anie.202403114.
 - 30 Fang F, Sun X, Liu Y X, *et al.* Water radiocatalysis for selective aqueous-phase methane carboxylation with carbon dioxide into acetic acid at room temperature[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, **146**(12): 8492-8499. DOI: 10.1021/jacs.3c14632.
 - 31 Mu B S, Zhang Y G, Peng M, *et al.* Radiocatalytic synthesis of acetic acid from CH₄ and CO₂[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, **63**(44): e202407443. DOI: 10.1002/anie.202407443.
 - 32 LaVerne J A, Tandon L. H₂ production in the radiolysis of water on CeO₂ and ZrO₂[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, **106**(2): 380-386. DOI: 10.1021/jp013098s.
 - 33 LaVerne J A, Tonnies S E. H₂ production in the radiolysis of aqueous SiO₂ suspensions and slurries[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, **107**(30): 7277-7280. DOI: 10.1021/jp0278418.
 - 34 Pei J Y, Gu X W, Liang C C, *et al.* Robust and radiation-resistant Hofmann-type metal-organic frameworks for record xenon/krypton separation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, **144**(7): 3200-3209. DOI: 10.1021/jacs.1c12873.
 - 35 刘泽鹏, 蒙宇, 李林繁, 等. 金属有机框架材料(MOFs)的电子束辐射稳定性[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(1): 010203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0073.
 - LIU Zepeng, MENG Yu, LI Linfan, *et al.* Electron beam radiation stability of metal-organic frameworks[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(1): 010203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0073.
 - 36 Schuermann J, Berbeco R, Chithrani D B, *et al.* Roadmap to clinical use of gold nanoparticles for radiation sensitization[J]. International Journal of Radiation Oncology*Biology*Physics, 2016, **94**(1): 189-205. DOI: 10.1016/j.ijrobp.2015.09.032.
 - 37 Wen L, Chen L, Zheng S M, *et al.* Ultrasmall biocompatible WO_{3-x} nanodots for multi-modality imaging and combined therapy of cancers[J]. Advanced Materials, 2016, **28**(25): 5072-5079. DOI: 10.1002/adma.201506428.
 - 38 Ni K Y, Lan G X, Veroneau S S, *et al.* Nanoscale metal-organic frameworks for mitochondria-targeted radiotherapy-radiodynamic therapy[J]. Nature Communications, 2018, **9**: 4321. DOI: 10.1038/s41467-018-06655-7.
 - 39 Hu H F, Ning S W, Liu F R, *et al.* Hafnium metal-organic framework-based glutamine metabolism disruptor for potentiating radio-immunotherapy in MYC-amplified hepatocellular carcinoma[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, **17**(13): 19367-19381. DOI: 10.1021/acsami.4c21998.
 - 40 Li Q H, Zhou Q, Wang Y L, *et al.* Assembling of yttrium-decorated bimetallic MOFs as a sensitized nanoreactor for gamma radiolytic reduction of carbon dioxide to syngas[J]. Rare Metals, 2025, **44**(10): 7500-7512. DOI: 10.1007/s12598-025-03445-1.
 - 41 Viswanathan V, Hansen H A, Rossmeisl J, *et al.* Unifying the 2e⁻ and 4e⁻ reduction of oxygen on metal surfaces [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, **3**(20): 2948-2951. DOI: 10.1021/jz301476w.
 - 42 Ogura Y, Taniya K, Horie T, *et al.* Process intensification of synthesis of metal organic framework particles assisted by ultrasound irradiation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023, **96**: 106443. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2023.106443.
 - 43 Zhao S L, Wang Y, Dong J C, *et al.* Ultrathin metal-organic framework nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution[J]. Nature Energy, 2016, **1**: 16184. DOI: 10.1038/nenergy.2016.184.