

1003 - 7713/2000/05 - 0611 - 07

# 非晶态 $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ 表面上激光促进 甲烷直接氧化合成甲醇的研究\*

高 峰, 钟顺和\*\*

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘 要: 用溶胶—凝胶法合成了非晶态  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ 。用 XRD 和 TPR 表征了其结构和晶格氧的活性;用 IR 和 TPD 表征了  $\text{CH}_4$  在其表面上的吸附行为;用 LSSR 方法考察了  $\text{CH}_4$  直接氧化合成  $\text{CH}_3\text{OH}$  的反应规律。结果表明  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  具有非晶态的结构,  $\text{FePO}_4$  和  $\text{AlPO}_4$  的微区被均匀地相互隔离, 导致固体本身不具有长程有序性。非晶态的  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  与晶态的  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  相比, 其晶格氧的活性大且活性氧的含量高。 $\text{CH}_4$  以分子态吸附于固体表面  $\text{P}=\text{O}$  键上, 非晶态  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  表面上  $\text{CH}_4$  的吸附强度和吸附量都较晶态  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  上大。用  $1073\text{ cm}^{-1}$  的激光激发固体表面  $\text{P}=\text{O}$  键, 在  $100^\circ\text{C}$  以上  $\text{CH}_4$  的直接氧化反应顺利进行,  $\text{CH}_3\text{OH}$  保持高选择性。在相同的反应条件下, 非晶态  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  能更有效地促进反应的进行, 表明在激发相同表面化学键的情况下, 固体表面材料的其它性质如粒度、比表面积和晶格氧的活性对反应也有一定程度的影响。

关键词: 甲烷; 甲醇; 部分氧化; 激光促进表面反应; 非晶态磷酸盐

中图分类号: O643 文献标识码: A

## 1 前 言

随石油资源的日益减少, 对天然气的开发和利用已越来越受到人们的关注。将天然气的主要成分甲烷转化为更有价值的物质如甲醇、甲醛和乙烯等, 更成为近年的研究热点<sup>[1]</sup>。但就目前的现状来看, 甲烷直接氧化制甲醇的难度似乎最大, 甲烷转化率和甲醇选择性低的问题还没有解决<sup>[2, 3]</sup>。

激光促进表面反应(LSSR)技术将催化材料选择性吸附和活化反应物分子以及激光光子选择性激发和活化固体表面化学键或吸附态分子有机地结合起来, 从而成为一种充满应用前景的光催化合成方法<sup>[4-6]</sup>。本文以非晶态  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  为固体表面材料, 以可选频 TEA  $\text{CO}_2$  激光器为光源, 进行了甲烷直接氧化合成甲醇的研究, 以期进一步探索 LSSR 的规律和固体表面材料的形态对 LSSR 的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 固体表面材料的合成

按化学组成称取定量分析纯  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  溶于适量无离子

\* 国家自然科学基金资助项目(29674035)

\*\* 通讯联系人, E-mail: shzhong@public.tpt.tj.cn

收稿日期: 2000-02-11。

水中制成透明溶胶。然后在冰水浴中边剧烈搅拌边加入环氧丙烷制成凝胶。凝胶经老化、乙醇洗涤和干燥后,先后在  $N_2$  和  $O_2$  中煅烧,得到非晶态  $Fe_{0.5}Al_{0.5}PO_4$  表面材料。作为比较,同时以常规的沉淀法制备了晶态  $Fe_{0.5}Al_{0.5}PO_4^*$  固体表面材料。

## 2.2 X 射线衍射(XRD)表征

固体表面材料的物相结构采用日本理学 2038 型 X 射线衍射仪测定。粉末制样,Fe K $\alpha$  靶, Ni 滤波,管电压 30 kV,管电流 30 mA。

## 2.3 程序升温还原(TPR)表征

固体表面材料的活性氧用 TPR 测定。直径 6 mm U 型石英管反应器。样品量 80 mg,还原气组成体积比为  $H_2/N_2 = 5/95$ ,气体流速 30 mL/min,升温速率  $10^\circ C/min$ 。

## 2.4 红外光谱(IR)表征

固体表面材料的结构在 HITACHI 270-30 红外光谱仪上测定。自制铜质样品池具有 KBr 窗口,并与高真空( $1.33 \times 10^{-4} Pa$ )程序控温系统和超纯气体引入系统相连。固体材料采用 KBr 薄片负载法制样,双光路法扫描。在测定固体红外光谱后,引入超纯  $CH_4$  气体在一定温度下静态吸附 2 h,在 0.133 Pa 下除去吸附余气,进行吸附态红外光谱测定。

## 2.5 程序升温脱附(TPD)表征

在高真空化学吸附测定系统中进行。称取 300 mg 固体样品置入反应器,在  $200^\circ C$  和 6.67 mPa 下净化表面 2 h。降至  $100^\circ C$  后通入  $CH_4$  气体静态吸附 2 h,重新抽至低真空后进行程序升温,用 LZL-203 四极质谱仪检测产物。

## 2.6 激光促进表面反应表征

反应用激光器为可选频 TEA  $CO_2$  激光器,输出波长为  $911 \mu m$ 。反应器为自制的透射—反射式不锈钢反应器,带有加热、控温系统和真空处理系统。固体表面材料采用直径 17 mm、厚 0.4 mm 的片剂,置于反应器中部的样品盒内,反应前表面经高真空处理。反应原料气为  $CH_4/O_2/N_2 = 45/34.75/20.25$ (体积比),反应在常压下进行。产物用 103 气相色谱仪分析。

# 3 结果与讨论

## 3.1 $Fe_{0.5}Al_{0.5}PO_4$ 的物相结构

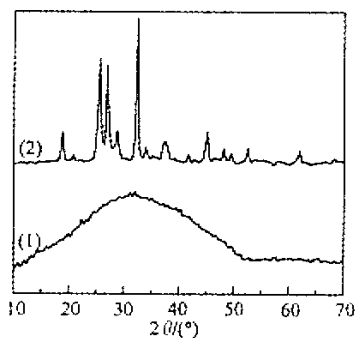


图 1 固体表面材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of the surface materials

(1)  $Fe_{0.5}Al_{0.5}PO_4$  (2)  $Fe_{0.5}Al_{0.5}PO_4^*$

图 1 的 XRD 谱图表明,沉淀法合成的  $Fe_{0.5}Al_{0.5}PO_4^*$  存在其特征的尖锐衍射峰,表明它是以晶态形式存在的。而溶胶—凝胶法合成的  $Fe_{0.5}Al_{0.5}PO_4$  只有一个宽大的弥散峰,表明它是非晶态结构。非晶态形成的原因:在  $Fe_{0.5}Al_{0.5}PO_4$  固相中,化学组成符合  $FePO_4$  的微区被化学组成为  $AlPO_4$  的微区均匀地隔开,使各微区不具有空间延伸性,从而不能形成长程有序的晶体结构。透射电镜和比表面积分析结果表明<sup>[1]</sup>:  $Fe_{0.5}Al_{0.5}PO_4$  的微粒分布均匀,平均粒径约 8 nm,比表面积为  $238 m^2/g$ ;  $Fe_{0.5}Al_{0.5}PO_4^*$

则颗粒分布不均匀,比表面积仅为  $67 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

### 3.2 表面材料晶格氧的活泼性

图 2 给出了  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  和  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$  的 TPR 分析结果。由图可见,  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  和  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$  的还原耗氢峰形相似,都是先出现一个小的肩峰,然后是一个大的耗氢峰,结合峰温和峰大小,认为肩峰代表  $\text{Fe}^{3+}$  的部分还原,后面的大峰代表铁离子的深度还原和  $\text{PO}_4^{3-}$  的还原。 $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  与  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$  相比较,其还原峰温低,还原峰面积也大,表明  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  中氧的活性高而且活性氧的量也大,这与其大的比表面积是有一定关系的。

### 3.3 IR 表征结果

图 3 为  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  和  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$  的 IR 谱图。作为比较,还给出了机械研混的  $\text{Al}^{3+}\text{Fe}^{3+} = 11$  的  $\text{AlPO}_4 + \text{FePO}_4$  混合盐的 IR 谱图。由图可见,三个谱图在  $1200\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$  均出现了宽而较强的吸收带,这是磷氧四面体的特征吸收谱带<sup>[5]</sup>。位于  $1079 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是磷氧四面体中  $\text{P}=\text{O}$  键的伸缩振动吸收峰, $1050\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是  $\text{P}-\text{O}$  键的伸缩振动吸收峰。在  $760\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$  出现的四个较弱的吸收峰是  $\text{Fe}-\text{O}$  键 ( $720$  和  $680 \text{ cm}^{-1}$  附近)和  $\text{Al}-\text{O}$  键 ( $750$  和  $700 \text{ cm}^{-1}$  附近)的红外吸收峰。由吸收峰的位置可见,非晶态  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  与  $\text{AlPO}_4 + \text{FePO}_4$  的上述四个吸收峰位置相似,而晶态  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$  上述四个吸收峰位置与前两者相比稍有位移,其中  $\text{Fe}-\text{O}$  键发生了一定紫移而  $\text{Al}-\text{O}$  键产生了一定红移。上述结果表明,  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  是由  $\text{AlPO}_4$  和  $\text{FePO}_4$  的微晶组成的,而  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$  则是由  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  构成的均一复合盐。图 4 给出了两种材料的表面构造模型。

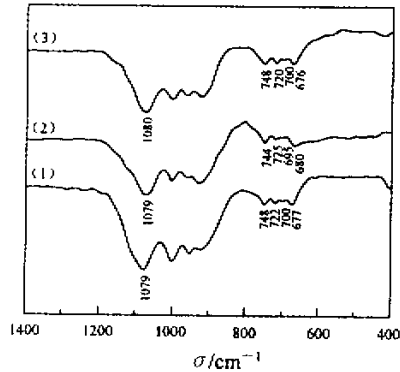


图 2 固体表面材料的 TPR 曲线  
Fig. 2 TPR profiles of the surface materials  
(1)  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  (2)  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$

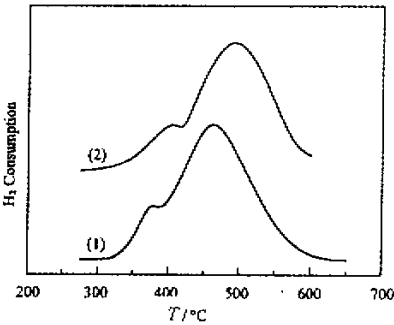


图 3 固体表面材料的 IR 谱图  
Fig. 3 IR spectra of the surface materials  
(1)  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  (2)  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$   
(3)  $\text{FePO}_4 + \text{AlPO}_4$

一复合盐。图 4 给出了两种材料的表面构造模型。

图 5 给出了  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  对甲烷吸附性能的 IR 谱。由图 5(1)表明,气体甲烷有两组强的吸收谱带:位于  $3100\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$  的是  $\text{C}-\text{H}$  键伸缩振动吸收带,位于  $1400\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$  的是甲基的反对称和对称变形振动吸收带。图 5(2)表明,在室温下固体表面对甲烷几乎无吸附能力,图 5(3)、5(4)表明,随温度的升高,吸附有  $\text{CH}_4$  分子的固体表面出现了  $\text{C}-\text{H}$  键的伸缩振动吸收峰和甲基的变形振动吸收峰,表明  $\text{CH}_4$  分子在固体表面产生了明显的吸附作用。随吸

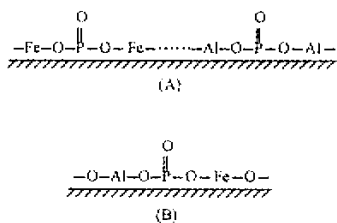


图 4 固体表面材料的表面构造模型

Fig. 4 Surface structure model of the surface materials

(A)  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  (B)  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$

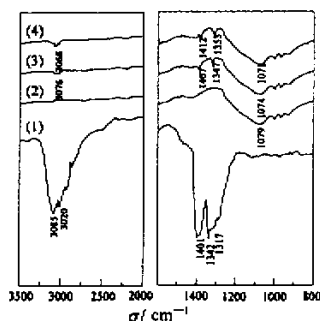


图 5  $\text{CH}_4$  在固体表面上吸附的 IR 谱图

Fig. 5 IR spectra of methane adsorbed on solid surface

(1)  $\text{CH}_4$  gas (2)  $25^\circ\text{C}$  (3)  $100^\circ\text{C}$  (4)  $200^\circ\text{C}$

附的发射的发生, 固体表面的  $\text{P}=\text{O}$  键逐渐由  $1079\text{ cm}^{-1}$  红移至  $1071\text{ cm}^{-1}$ , 而表面  $\text{P}-\text{O}$  键的三个红外吸收峰却没有明显位移, 表明甲烷在固体表面的吸附位主要是  $\text{P}=\text{O}$  键而不是  $\text{P}-\text{O}$  键。固体表面  $\text{P}=\text{O}$  键的红移程度随温度升高而加大, 表明它与甲烷分子的相互作用程度随温度升高而加强。原因为甲烷是结构对称、性质相对惰性的分子, 其吸附和活化相对困难。提高温度有助于甲烷分子克服吸附活化的能垒。

### 3.4 TPD 表征结果

在  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  和  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$  上都仅检测到一个甲烷的脱附峰, 峰温在  $200\text{--}280^\circ\text{C}$  之间。在两种物质上, 峰顶温度分别为  $264$  和  $213^\circ\text{C}$ 。因为甲烷自固体表面的脱附可能有以下两种情况: 一种是分子吸附态甲烷的脱附, 由于分子态的甲烷与固体表面的作用力较弱, 脱附温度应当较低; 另一种是吸附于表面的  $\text{CH}_3$  基从表面上夺取  $\text{H}$  原子后的脱附, 此过程能耗较大, 所以脱附峰温应当比较高。由图 6 的结果可见, 两种固体表面材料上只有一个甲烷的脱附峰且峰温不高, 所以我们认为这两种材料上甲烷的脱附是分子态甲烷的脱附, 即甲烷在固体表面是以分子吸附态形式存在的。结合 IR 检测结果, 我们在图 7 中给出了甲烷在  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  上的吸附模型。

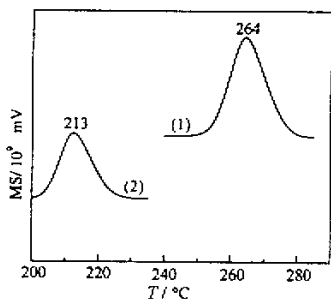


图 6  $\text{CH}_4$  化学吸附的 TPD 谱图

Fig. 6 TPD profiles of adsorbed methane on solid surfaces

(1)  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  (2)  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$

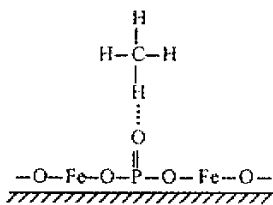


图 7 甲烷在  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  表面的吸附模型

Fig. 7 Model of methane adsorbed on  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$

由图 6, 甲烷在  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  上的脱附峰温较高, 脱附峰面积较大, 说明甲烷分子与  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  的相互作用力较强, 这可能是由  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  固体粒度小、比表面积大、表面 Lewis 碱位  $\text{P}=\text{O}$  键的活性较大决定的。

### 3.5 LSSR 表征

以往的研究表明, 红外激光促进的表面反应有以下三种模式: 气相分子激发模式、吸附态分子激发模式和固体表面键激发模式, 其中固体表面键激发模式对激光光能的利用是最有效的<sup>[4]</sup>。 $\text{CH}_4$  分子中  $\text{C}-\text{H}$  键的伸缩振动吸收频率与 TEA  $\text{CO}_2$  激光器的输出频率不匹配, 所以选择气体分子激发模式和吸附态分子激发模式都是不可行的, 因此我们选择了频率为  $1083\text{ cm}^{-1}$  的激光促进的固体表面键激发模式。由表 1 可见, 在常温下激发反应体系, 在  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  和  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$  表面上  $\text{CH}_4$  的氧化反应难以发生, 可能是常温下  $\text{CH}_4$  在固体表面上不产生化学吸附所致。随温度的升高,  $\text{CH}_4$  的转化率不断增加。300℃ 时, 在  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  表面上  $\text{CH}_4$  的转化率接近 14%。随反应温度的升高, 甲醇的选择性呈下降趋势, 但在 300℃ 时仍在 80% 左右, 且  $\text{CH}_3\text{OH}$  和  $\text{HCHO}$  的选择性总和超过 90%, 并且产物中无深度氧化产物  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ , 这是多相热催化反应方式所难以达到的。这体现了 LSSR 选择性激发和活化特定化学键从而实现温和条件下使氧化反应发生的优越性。在相同的反应条件下, 在  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  表面上  $\text{CH}_4$  的转化率明显超过在  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$  表面上的转化率。这表明在激发相同表面键的情况下, 固体表面材料的其它性质如固体表面晶格氧的活性以及固体表面上反应物  $\text{CH}_4$  分子的吸附量对光能利用率有一定程度的影响。从激光光能的有效利用方面考虑, 固体表面材料受激键吸收的光能除了用于促进表面反应外, 还有一部分通过能量弛豫作用向固体材料体相耗散并损失掉。在均一的晶态固体物质中能量的耗散速率较快, 而在复合固体材料中, 由于各组分性质的差异而导致能量的耗散速率慢<sup>[5]</sup>。纳米级的非晶态材料  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  与晶态材料  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$  相比, 它的微环境不均一性更加突出, 这样就阻碍了光能的耗散, 从而更有利于光能的有效利用。

表 1 光促表面反应结果

Table 1 Results of laser stimulated surface reaction

| Surface material                              | Temperature/℃ | $\text{CH}_4$ conversion % | Product distribution % |               |                           |                           |
|---|---------------|----------------------------|------------------------|---------------|---------------------------|---------------------------|
|   |               |                            | $\text{CH}_3\text{OH}$ | $\text{HCHO}$ | $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ | Hydrocarbons <sup>◇</sup> |
| $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4^*$ | 25            | 0                          | —                      | —             | —                         | —                         |
|   | 100           | 5.25                       | 90.7                   | 6.2           | 3.0                       | 0.1                       |
|   | 200           | 7.04                       | 84.6                   | 9.1           | 3.8                       | 2.5                       |
|   | 300           | 9.80                       | 80.5                   | 13.0          | 1.9                       | 3.6                       |
| $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$   | 25            | 0                          | —                      | —             | —                         | —                         |
|   | 100           | 7.51                       | 88.6                   | 7.3           | 4.1                       | 0                         |
|   | 200           | 10.4                       | 83.5                   | 11.7          | 4.1                       | 1.7                       |
|   | 300           | 13.7                       | 79.1                   | 14.5          | 2.0                       | 4.4                       |

LSSR condition: normal pressure, exciting 1200 times by  $1083\text{ cm}^{-1}$  laser, pulse time interval 3s

◇: mainly  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  and  $\text{C}_3\text{H}_8$

### 3.6 反应机理探讨

根据 IR、TPD 表征和激光促进表面反应的结果,认为光促甲烷部分氧化生成  $\text{CH}_3\text{OH}$  的反应机理为:①  $\text{CH}_4$  在固体表面 Lewis 碱位  $\text{P}=\text{O}$  双键的端氧位上吸附, $\text{P}=\text{O}$  键吸收激光光子并通过 V-V 传递作用将光能传递给吸附于固体表面的 C-H 键;② 活化的 C-H 键断裂,形成吸附于表面 Lewis 酸位的  $\text{CH}_3$  基和表面羟基;③ 表面  $\text{CH}_3$  基和表面羟基结合生成甲醇,甲醇脱附,固体表面 Lewis 酸位被还原,同时表面产生氧缺位;④ 气相氧分子补充晶格氧,使固体表面材料复原。图 8 给出了这一过程的模型。甲醛和其它副产物的生成则是生成的甲醇进一步反应的结果。

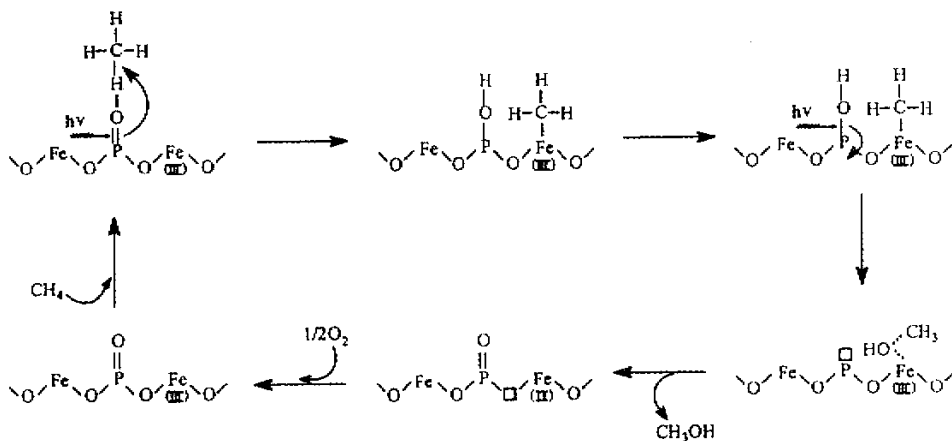


图 8 LSSR 机理模型

Fig. 8 Model of LSSR

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Joseph M. Fox III, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1993, **35**( 2 ), 169
- [ 2 ] Cai Qiru( 蔡启瑞 ), Peng Shaoyi( 彭少逸 ), et al.. *Catalysis in C1 Chemistry*( 碳一化学中的催化作用 ), Chemical Industry Press( 化学工业出版社 ), 1995
- [ 3 ] Pitchai R, Klier K, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1986, **28** : 13
- [ 4 ] Kang Qinghua( 康庆华 ), Zhong Shunhe( 钟顺和 ). *Acte Physico-Chimica Sinica*( 物理化学学报 ), 1995, **11** : 498
- [ 5 ] Zhong Shunhe( 钟顺和 ), Ma Hongqir( 马红钦 ). *J. Molecular Catalysis*( 分子催化 ), 1994, **8** : 91
- [ 6 ] Zhong Shunhe( 钟顺和 ), Gao Feng( 高峰 ), Jiang Shiming( 蒋世明 ). *Cuihua Xuebao*( 催化学报 ), 2000, **21** : 147

# Laser Stimulated Methane Direct Partial Oxidation to Methanol on the Surface of Non - crystal $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ \*

Gao Feng , Zhong Shunhe \* \*

( College of Chemical Engineering and Technology , Tianjin University , Tianjin 300072 )

**Abstract** Crystal and non - crystal  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  were prepared using dipping method and sol - gel method , respectively. The surface structure , lattice oxygen activity , chemisorption to methane and LSSR of the surface materials were investigated by XRD , IR , TPR and laser stimulated surface reaction techniques. The non - crystal  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  has the structure of mixed small particles of  $\text{FePO}_4$  and  $\text{AlPO}_4$  , which is different from the continued crystal  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  structure. The activity of the lattice oxygen in non - crystal  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  is more than that in the crystal  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ . Methane can be adsorbed on the surface P = O bond with the molecular adsorption state , and the adsorption amount of methane on the non - crystal  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  is greater than that on the crystal  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ . While the  $1083\text{cm}^{-1}$  laser exciting the surface P = O bond , the reaction of methane partial oxidation to methanol is occurred obviously at the temperature higher than  $100^\circ\text{C}$  with the methanol selectivity higher than 80% . The efficient utilization of laser energy characterized by the methane conversion on non - crystal  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  is more than that on the crystal  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$  , indicated that the amount of the laser energy transferring from the excited surface bond into the solid body can be decreased by the microminiaturization of the solid microcrystalline particles of the solid material.

**Key words** Methane , Methanol , Partial oxidation , Laser stimulated surface reaction , Non - crystal phosphate

\* Project supported by the Natural Science Foundation of China ( 29773031 ).

\* \* To whom correspondence should be addressed.