

甲烷完全催化氧化研究进展

孙晨^{1,2}, 赵昆峰², 易志国^{1,2}

(1. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201899)

摘要: 甲烷是对全球温升贡献仅次于二氧化碳的温室气体, 且其全球增温潜势是 CO₂ 的 80 倍以上。在全球变暖和大气中甲烷含量不断增长的背景下, 完全催化氧化大气甲烷对于减缓温室效应和全球变暖具有重要价值。然而, 由于甲烷具有较高的结构稳定性, 在温和条件下将其催化氧化一直面临巨大的挑战。本文综述了近年来甲烷完全氧化在热催化、光催化以及光热协同催化三种反应条件下的研究进展, 热催化中高温增大了能耗并加速了催化剂的失活, 开发低温反应条件下的催化剂已经成为甲烷完全热催化的重点; 光催化提供了一种常温常压条件下利用光能氧化甲烷的方法, 但是相对热催化来说反应速率较低; 光热协同催化在光能和热能的协同作用下, 可实现温和条件下的甲烷高效完全催化氧化, 表现出潜在的应用前景。本文就三种反应催化剂的发展进行综述, 系统分析了不同反应的原理, 以及不同反应条件下甲烷完全催化氧化的优势与不足, 同时总结了催化氧化甲烷所面临的挑战, 并提供潜在的解决方案, 期望为今后的甲烷氧化研究提供借鉴。

关键词: 甲烷完全氧化; 热催化; 光催化; 光热协同; 综述

中图分类号: O643 文献标志码: A

Research Progress in Catalytic Total Oxidation of Methane

SUN Chen^{1,2}, ZHAO Kunfeng², YI Zhiguo^{1,2}

(1. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China)

Abstract: Methane is the second greenhouse gas contributing greatly to global warming, about 80 times of CO₂. Considering background of global warming and atmospheric methane growth, to catalyze total oxidation of atmospheric methane is of great importance to mitigate greenhouse effects and slow this global warming. However, catalytic oxidation of methane has always been a big challenge due to its high structural stability. In this article, research progress in total oxidation of methane under thermal-, photo- and photothermal-catalysis was reviewed. High temperature in thermal catalysis increases the energy loss and accelerates the deactivation of catalysts speedily. Therefore, development of catalysts that oxidize methane under moderate temperatures is the main research interests. Photocatalysis provides a way to eliminate methane at ambient conditions with the assistance of solar energy, but the reaction rates are lower than that in thermal catalysis. It is worth mentioning that photothermal catalysis, developed in recent years, can achieve efficiently catalytic total oxidation of methane under mild

收稿日期: 2023-01-27; 收到修改稿日期: 2023-04-25; 网络出版日期: 2023-05-10

基金项目: 科技部高端外专项(G2022055014L)

Top Foreign Expert Project of the Ministry of Science and Technology of China (G2022055014L)

作者简介: 孙晨(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: 895029730@qq.com

SUN Chen (1996-), male, Master candidate. E-mail: 895029730@qq.com

通信作者: 易志国, 研究员. E-mail: zhiguo@mail.sic.ac.cn; 赵昆峰, 副研究员. E-mail: zhaokunfeng@mail.sic.ac.cn

YI Zhiguo, professor. E-mail: zhiguo@mail.sic.ac.cn; ZHAO Kunfeng, associate professor. E-mail: zhaokunfeng@mail.sic.ac.cn

conditions, showing a high potential application prospect. This article reviews development of three modes of catalysis, analyzes their different reaction mechanisms, advantages and disadvantages under different reaction conditions. Finally, prospects and challenges of this catalytic total oxidation are pointed out, which is expected to provide references for future research on this field.

Key words: catalytic oxidation of methane; thermal catalysis; photocatalysis; photothermal catalysis; review

温室气体排放导致的全球变暖正严重威胁地球上各种生命体的生存。甲烷是天然气的主要成分(约占 87%, 体积分数)^[1], 广泛存在于页层岩、油田、沼气和可燃冰中, 可用作燃料, 并且它还是工业化学过程中的重要原料, 可用于制造甲醇、甲醛、乙炔等高附加值化合物^[2-3]。由于甲烷在改善人类生活质量方面的效用, 甲烷排放一直被忽视, 从而导致自工业革命以来大气中甲烷浓度显著增加。据报道, 自工业革命以来, 全球气温上升了 1.2 °C, 其中甲烷的贡献约占三分之一^[4]。即便是在新冠疫情期间人为排放有所下降, 大气中甲烷含量也一直在快速增长, 对全球变暖的影响不断加剧^[4]。因此, 减少化石燃料开采过程中甲烷的排放和去除大气中的甲烷是减少温室效应的一种重要策略^[5]。有研究报道, 在二十年间, 甲烷的全球增温潜势是二氧化碳的 80 倍以上^[6]。因此, 将大气中的甲烷转化为等物质的量的二氧化碳可以减少对全球变暖的影响^[7]。本文将从热催化^[8]、光催化^[9]以及光热协同催化^[10]反应来介绍甲烷完全催化氧化的研究进展和未来挑战, 期望为实现我国的“双碳”目标提供参考。

1 甲烷转化的热力学分析

CH₄ 是一种非常稳定的惰性分子, 具有高度对称的正四面体结构, 极难溶于水。CH₄ 分子具有四个相等的 C-H 键, 每个键的键能是 434 kJ/mol^[11], 这种独特的结构特性使甲烷具有低极化性和弱酸性。甲烷的电子最高占据分子轨道(HOMO)的能级低, 而最低未占据分子轨道(LUMO)的能级高, 这导致 HOMO 中电子很难通过氧化反应去除或者将电子提供给 LUMO 进行还原反应^[12-14]。通常需要在高温条件下激发 C-H 键解离而进行反应, 或者通过真空紫外(VUV)激发电子跃迁的方式活化甲烷(CH₄ + hν → CH₄⁺ + e⁻, 12.63 eV)。

从热力学角度看, 化学反应在等温等压条件下发生的一个重要标准是吉布斯自由能变化(Δ_rG₀)小于零。当 Δ_rG₀<0 时, 反应自发进行, 可以获得足

够的能量来克服反应的活化能。Δ_rG₀=Δ_rG_{0 产物}-Δ_rG_{0 反应物}, 甲烷完全催化氧化为 CO₂ 和 H₂O 的 Δ_rG₀=-801 kJ/mol, 是甲烷氧化反应在热力学上最容易进行的反应。

2 甲烷完全热催化氧化反应

与传统的甲烷燃烧相比, 添加催化剂可以降低甲烷氧化温度(<1400 °C)。一般来说, 甲烷完全热催化氧化可分为相对较低的温度范围(约 300~700 °C)和相对较高的温度范围(约 700~1400 °C)^[15]。常见的甲烷完全热催化氧化的催化剂主要包括贵金属担载型催化剂, 如 Pt、Pd、Rh, 因其低反应温度和高催化活性而被广泛研究^[8]; 非贵金属催化剂, 如六铝酸盐、钙钛矿和其它金属氧化物^[16], 如图 1 所示。

2.1 贵金属担载型催化剂

贵金属具有相对稳定的性质, 在化学反应中往往起到重要的作用^[18]。研究表明, Pd、Pt^[19]、Rh^[20]、Au^[21]作为甲烷完全热催化氧化反应的贵金属催化剂, 活性明显高于非金属材料, 其中 Pd 的活性最高^[22]。对于贵金属 Pd 而言, 一些金属氧化物载体(如 CeO₂^[23]、Al₂O₃^[24]、ZrO₂^[25]和 TiO₂^[26])可以与 Pd 形成较强的相互作用, 从而增强催化活性^[27]。Huang 等^[28]发现利用蒸汽对 Pd/Al₂O₃ 催化剂进行预处理提高了其甲烷完全热催化氧化活性, 与 O₂ 预处理的样品相比, 质量比速率大约提高了 12 倍(如图 2(a)), TB(孪晶晶界)和 GB(晶粒晶界)的形成程度与 Pd 催化剂的活性直接相关。蒸汽预处理促进 Pd 催化剂形成 TB, 氧气在 TB 处解离, 将 Pd 氧化为 PdO 增加了 GB 浓度(图 2(b))。PdO 的形成和 GB 引起的局部应力的协同作用是蒸汽预处理 Pd/Al₂O₃ 催化剂活性增加的关键因素。根据拉伸和压缩的 PdO (101)和(110)晶面上 CH₄ 第一个 C-H 键解离吉布斯自由能的理论计算结果(图 2(c, d))和反应速率实验测试结果, 发现拉伸 PdO(101)晶面可能是蒸汽预处理催化剂上的主要活性位点。除了选择合适的载体外, 引入添加剂或掺杂剂(碱金属和碱土金属)可以进一步提高催化反应活性。Luo 等^[29]发现引入适当含量的碱金

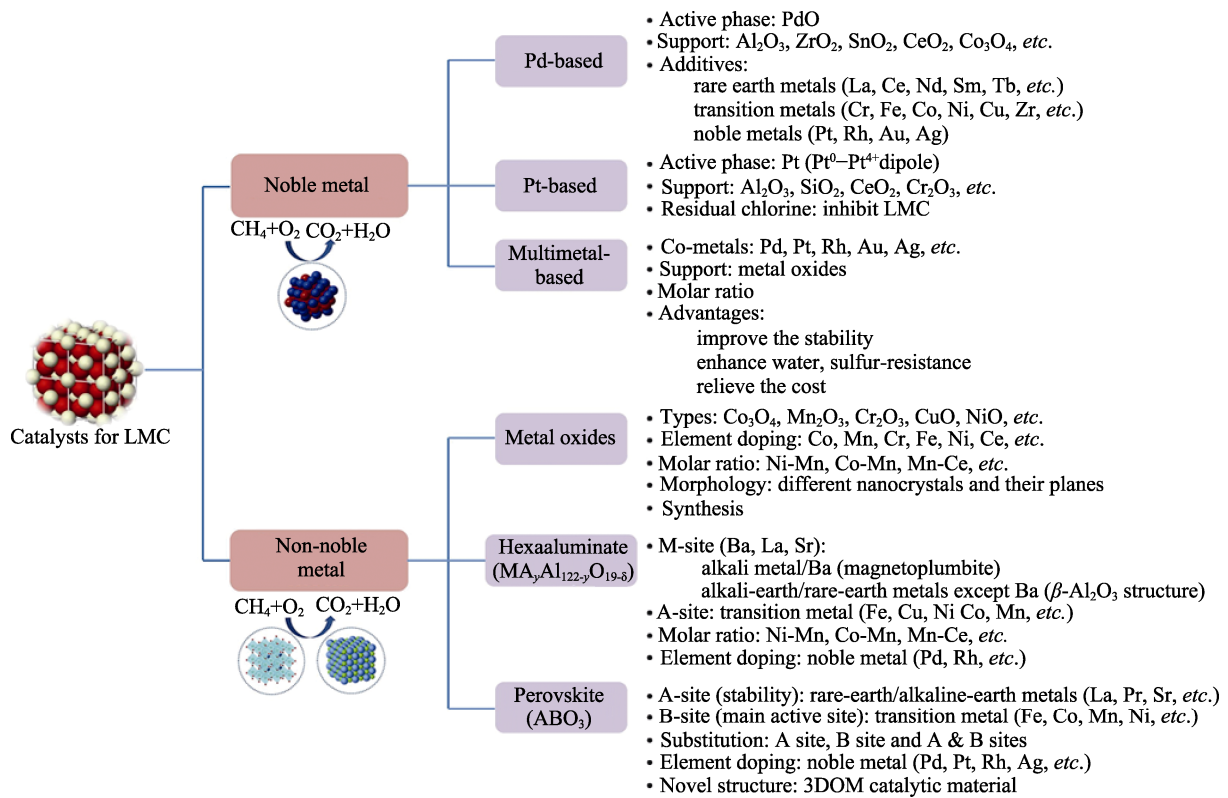


图 1 甲烷完全热催化氧化的催化剂特性总结^[17]

Fig. 1 Summary of catalyst properties for the total oxidation of methane by thermal catalysis^[17]

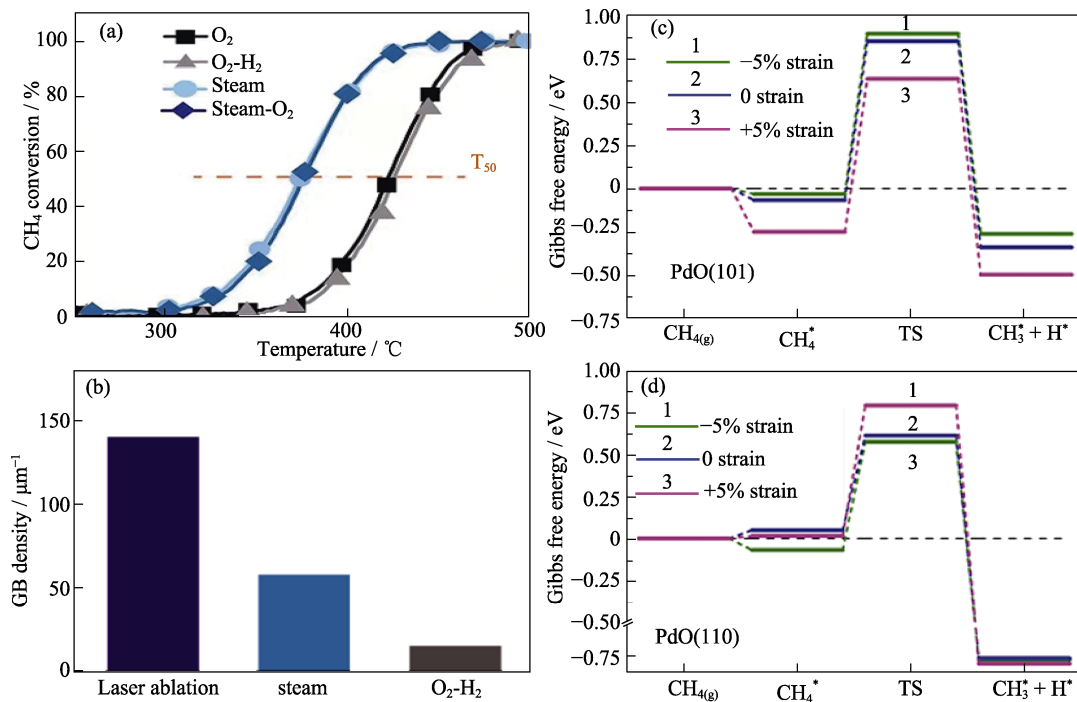


图 2 催化剂的性能测试及理论计算^[28]

Fig. 2 Performance tests and theoretical calculations of catalysts^[28]

(a) Light-off curves and T_{50} values of Pd/ Al_2O_3 after O_2 (600 °C), O_2 - H_2 , steam (600 °C), and steam- O_2 pretreatments; (b) GB density statistical histogram of laser-generated Pd/ Al_2O_3 and Pd/ Al_2O_3 after steam (600 °C) and O_2 - H_2 pretreatments; (c, d) Calculated free energy diagrams for breaking the first C-H bond in CH_4 on PdO(101) and PdO(110), respectively. Reprinted from Ref. [28] with permission, Copyright 2021 AAAS

属阳离子可以提高 Pd 在载体上的分散度, 并有效地减小 Pd 的颗粒尺寸。他们以一系列碱金属氢氧化

物(MeOH, Me = Li、Na、K、Cs)为沉淀剂制备 Pd/H-ZSM-5-Me 催化剂, 研究了碱金属阳离子对

Pd/H-ZSM-5 低浓度甲烷热催化性能的影响。实验结果以及 DFT(密度泛函理论)计算表明,碱金属阳离子对 Pd/H-ZSM-5-Me 催化性能的促进作用主要与两个因素有关:(1)碱金属氢氧化物沉淀剂可以有效减小 Pd 颗粒的尺寸,增强 Pd 在 H-ZSM-5 载体上的分散度;(2)碱金属阳离子可以作为电子供体,将电子转移到 Pd,使其具有独特的电子性质,促进甲烷分子中 C-H 键活化,从而降低甲烷完全催化氧化反应过程中的能量势垒。

Pt 基催化剂也具有良好的催化活性,比 Pd 基催化剂有更好的稳定性。Corro 等^[30]发现在 Pt/Cr₂O₃ 界面上高度稳定的 Pt⁰-Pt⁴⁺偶极子是甲烷解离和氧化的活性位点。如图 3 所示,在甲烷和氧共存的反应条件下,非零极化率的甲烷优先吸附在 Pt⁰-Pt⁴⁺偶极子处,通过 Pt⁰-Pt⁴⁺偶极子提高了甲烷极化的概率,增强甲烷分子与催化剂表面之间的相互作用,降低了 C-H 键能,进而促进吸附态甲烷中第一个氢的提取。随后吸附态的 CH₃⁻、H⁺与 Pt 纳米颗粒表面吸附的氧相互作用,生成二氧化碳和水。Pt 电子态及其与 n 型半导体氧化铬界面上的电子相互作用是影响甲烷氧化和 Pt⁰-Pt⁴⁺位点高稳定性的关键因素。Rh 和 Au 贵金属也有不错的催化活性,Pecchi 等^[31]采用溶胶凝胶法制备 ZrO₂ 载体,再用浸渍法制备得到 Rh/ZrO₂ 催化剂。溶胶凝胶过程中,引入的 HCl, H₂SO₄ 以及 NH₄OH(酸性条件 pH 3,碱性条件 pH 9)直接影响 Rh/ZrO₂ 催化剂的活性。Rh/ZrO₂-H₂SO₄ 甲烷催化活性最高,在 402 °C 下转换频率(TOF)约 0.07 s⁻¹; Rh/ZrO₂-HCl 催化活性最低,但是去除 Cl⁻后其活性明显提升,这归因于 Rh^{d+}和较高的金属分散度,而残留的 Cl⁻抑制了催化活性。Grisel 等^[32]通过等体积浸渍法、

过量浸渍法、以碳酸钠或尿素为沉淀剂的沉积-沉淀法制备了四种不同的 Au/Al₂O₃ 催化剂,发现制备工艺对 Au 的平均粒径的影响很大,进而影响甲烷催化活性,尿素沉积-沉淀法得到的催化剂性能最佳,在 700~750 °C 下可将甲烷完全转化为二氧化碳。

2.2 非贵金属催化剂

在非贵金属催化剂对甲烷完全催化氧化过程中,甲烷首先与催化剂中的晶格氧发生氧化反应,并在晶格中形成 O 空位,游离态的氧补充催化剂中的晶格氧,从而将甲烷氧化。六铝酸盐^[33]、钙钛矿^[34]和金属氧化物^[35]是常见的三种非贵金属催化剂。六铝酸盐具有典型的层状结构,常见的两种结构是磁铅石和 β-Al₂O₃。自 1987 年以来,六铝酸盐以其优异的热稳定性和抗热震性而被广泛应用于甲烷催化燃烧领域。取代型六铝酸盐可以表示为 MA_xAl_{12-x}O_{19-δ},未掺杂的六铝酸盐催化剂的低温活性较差,掺杂过渡金属或贵金属可以大大提高其催化活性。Huang 等^[36]使用溶胶-凝胶法制备了一种高比表面积的铁取代六铝酸盐(LaFe_xAl_{12-x}O₁₉, x=0~2),其甲烷催化活性甚至高于传统的 Pd/Al₂O₃ 催化剂。

钙钛矿催化剂的微观结构有利于提高氧迁移率和催化活性,氧空位越多,表面吸附的氧即活性氧越多,甲烷氧化的催化活性越高。Miao 等^[37]研究表明,La(Mn, Fe)O_{3+x} 钙钛矿催化剂可获得更多的活性氧,从而显著提高甲烷完全催化氧化的催化活性。酸刻蚀处理也是调节钙钛矿表面性质和结构的有效方法,Jiang 等^[38]采用溶胶-凝胶法结合酸刻蚀处理制备了表面有 Co 和 Ce 物质的 La_{1-x}Ce_xCoO₃ 复合催化剂,酸刻蚀处理后其表面结构发生化学重构,形成表面负载 CeO₂ 和 Co₃O₄ 的尖晶石/钙钛矿杂化

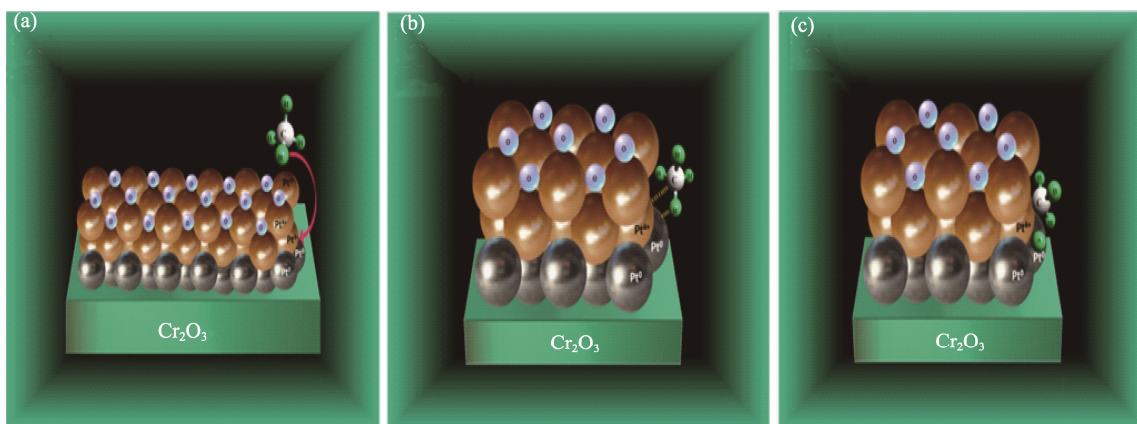


图 3 化学吸附氧原子饱和的 Pt⁰-Pt⁴⁺偶极子上的甲烷解离吸附模型^[30]

Fig. 3 Proposed model for the CH₄ dissociative adsorption over Pt⁰-Pt⁴⁺ dipoles saturated with chemisorption oxygen atoms^[30]
(a) Reactants: CH₄ in the gas phase and 1% Pt/Cr₂O₃; (b) CH₄ polarization by Pt⁰-Pt⁴⁺ site and formation of a transition state;
(c) Abstraction of the first hydrogen on the adsorbed CH₄ molecule

结构。嵌入钙钛矿晶格中的 Ce 物种有效地调节了催化剂的电子结构, 促进了催化剂中晶格氧的迁移, 从而提高了甲烷完全热催化氧化的活性。

过渡金属氧化物如 Fe、Co、Ni、Cu、Mn 对甲烷完全热催化氧化也有很好的催化活性, 金属掺杂形成复合金属氧化物可以进一步提高其催化性能。在相关研究中, 催化剂的活性大小依次为 $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{NiO}$ 。Yu 等^[35]采用改进的水热法合成了选择性暴露(100)、(110)和(111)晶面的 Co_3O_4 纳米颗粒, 发现其甲烷完全氧化性能的顺序为 $\text{Co}_3\text{O}_4(110) > \text{Co}_3\text{O}_4(100) > \text{Co}_3\text{O}_4(111)$, 对应的活化能分别为 82.4、112.8 和 176.2 kJ/mol。他们还通过表面 N_2 等离子体刻蚀方法构建了富含缺陷的 N 掺杂 $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$, 可以进一步提高其性能, 在 342 °C 反应温度下, 甲烷转化率达到 $6.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 约为纯 Co_3O_4 甲烷催化活性的 7.3 倍。DFT 计算结果表明, N 掺杂可以通过提高催化剂表面氧的亲电性, 降低 C-H 键的活化能来激活 Co_3O_4 。纳米颗粒尺寸越小, 边缘和角落位置越多, 通常反应活性会更高。表 1 对比了常见甲烷完全热催化氧化催化剂的性能。

2.3 甲烷完全热催化氧化反应机理

甲烷完全热催化氧化的关键在于通过高温打破甲烷分子中稳定的 C-H 键(434 kJ/mol), 实现甲烷完全氧化为二氧化碳和水。在催化剂的作用下, 反应表观活化能可以低至 30~40 kJ/mol, 从而完成甲烷完全氧化为二氧化碳的过程。催化过程可分为下面三个步骤: (1)甲烷分子和 O_2 吸附在催化剂表面; (2)甲烷在催化剂表面解离; (3)二氧化碳和水从催化剂表面的解吸。目前甲烷完全热催化氧化反应机理

主要有以下三种: (1) 贵金属催化剂上发生的 Mars van Krevelen (MvK)氧化还原机制^[50-51], 首先是反应物与催化剂晶格氧反应, 生成氧空位(催化剂被还原), 然后是氧气吸附解离补充到氧空位中(催化剂重新氧化); (2) Langmuir-Hinshelwood 机理^[52], 即 O_2 和甲烷均在催化剂表面活性位点上吸附解离, 这一过程反应速率往往大于表面反应速率, 表面反应是甲烷催化活化的速控步骤; (3) Eley-Rideal (ER) 机理^[53], 即气态甲烷吸附在催化剂表面生成中间体, 进而与氧气发生氧化反应得到最终的产物。在甲烷完全热催化氧化反应过程中, 不同催化剂在不同温度区间内的催化机理是不同的, 需要借助更精确的表征手段。例如原位电子自旋共振(ESR)光谱可用于检测甲烷反应过程中的甲基自由基, 漫反射傅里叶变换红外光谱(原位)已广泛用于观察甲烷催化氧化过程中形成的中间体等等。

虽然传统的甲烷完全热催化氧化技术已经得到了广泛的发展和應用, 但在热催化反应过程中仍然存在反应温度高、能耗大、存在副反应(焦炭形成)等缺点^[8, 18]。因此降低能量消耗、避免产生副反应、降低反应温度和优化反应条件是甲烷完全热催化氧化研究的重要目标。未来对于热催化机理的深入研究将有助于探索性能更优越的甲烷完全热催化氧化催化剂。

3 甲烷完全光催化氧化

甲烷激活的关键步骤是解离分子中第一个 C-H 键^[54]。对于甲烷的热催化氧化, 由于 C-H 键的高解

表 1 甲烷完全热催化氧化催化剂的性能比较

Table 1 Comparison of properties of catalysts for total oxidation of methane by thermal catalysis

Catalyst	$T_c^*/\text{°C}$	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Feed gas	GHSV/($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	Stability	Ref.
Pd-Ce@SiO ₂	$T_{100}=350$	100.4	1% CH ₄ , 21% O ₂ , bal. N ₂	36000	25 h	[39]
Pd/TiO ₂	$T_{99}=370$	83.1	1% CH ₄ , 10% O ₂ , bal. N ₂	30000	4 cycles	[40]
Pd/Na-MOR	$T_{50}=335$	75	1% CH ₄ , 4% O ₂ , bal. N ₂	70000	90 h	[41]
Pd-Pt/CeO ₂	$T_{50}=325$	74	680 $\mu\text{g}/\text{mL}$ CH ₄ , 14% O ₂ , 5% CO ₂ , bal. N ₂	300000	12 h [#]	[42]
Au/Al ₂ O ₃	$T_{50}=480$	73	0.8% CH ₄ , 3.2% O ₂ , bal. He,	15000	/	[32]
Rh/ZrO ₂	$T_{50}=400$	/	1% CH ₄ , 2% O ₂ , bal. He	15000	/	[31]
Ir/TiO ₂ -H	$T_{50}=267$	55.5	1% CH ₄ , 20% O ₂ , bal. N ₂	30000	50 h	[43]
Ag/MnLaO ₃	$T_{50}=580$	74	2% CH ₄ , 98% air	12000	/	[44]
Pt/Cr ₂ O ₃	$T_{50}=350$	/	0.2% CH ₄ , 10% O ₂ , bal. N ₂	30000	/	[30]
MgO	$T_{50}=225$	/	1% CH ₄ , 99% air	6000	70 h	[45]
LaCoO ₃	$T_{50}=470$	/	0.8% CH ₄ , 5% O ₂ , bal. N ₂	60000	/	[46]
NiCo ₂ O ₄	$T_{100}=350$	/	5% CH ₄ , 25% O ₂ , bal. Ar	24000	48 h [#]	[47]
La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	$T_{50}=566$	56.6	2% CH ₄ , 20% O ₂ , bal. N ₂	30000	/	[48]
CoAlO _x /CeO ₂	$T_{50}=415$	92.2	10% CH ₄ , 25% O ₂ , bal. Ar	24000	50 h	[49]

*: the temperature at c% methane conversion; #: H₂O-resistant stability

离能及其非极性特性, 通常需要高温来克服活化势垒, 打破气相中的 C-H 键。而对于甲烷的光催化氧化, 第一步是在光子能量激发下生成活性中间体。在较低的温度下, 活性中间体可以引发 C-H 键裂解从而激活甲烷分子。与热催化氧化相比, 光催化反应显著降低了能量势垒, 可在较低的温度下引发 C-H 键裂解, 从而激活甲烷分子。

3.1 甲烷完全光催化氧化剂

根据半导体光催化的基本原理, 当半导体吸收的光子能量 \geq 其带隙(E_g)时, 半导体的 VB(价带)电子被激发, 跃迁到半导体的 CB(导带), 并在 VB 中留下一个空穴。高能电子和空穴可以迁移到半导体与反应环境之间的界面处, 进而驱动氧化还原反应(图 4(a))^[1,9]。当半导体的 VB 电位低于甲烷的氧化电位时, VB 中的光生空穴在热力学上更容易驱动甲烷的氧化反应。图 4(b)是一些常见的催化剂的能带位置 and 不同反应物的氧化还原电位^[55], 其中二氧化钛和氧化锌是研究最广泛的甲烷完全光催化氧化催化剂。二氧化钛的带隙为 3.2 eV, 在紫外范围内表现出显著的光学响应^[50], 其 VB 和 CB 分别位于 2.70 和 -0.50 V 之间。相同地, 氧化锌作为一种廉价的宽带隙半导体, 其能带结构与二氧化钛基本相同。并且, ZnO 的极性结构有利于光生电子和空穴快速分离和传输^[56-57]。

氧化锌复合材料以优于大多数已知的光催化剂的性能而得到广泛的应用。Chen 等^[56]报道, Ag/ZnO 光催化剂可在 20~240 min 内将微量甲烷($10^2 \sim 10^4 \mu\text{L/L}$)氧化为二氧化碳, 而不形成一氧化碳或其它碳氢化合物(图 5(a)), 在紫外光激发下, Ag/ZnO 的表观量子产率(AQY)达到 8%。在模拟太阳光照射下纳米氧化锌表现出较高的甲烷氧化活性, 而银纳

米颗粒的等离子体共振效应(LSPR)进一步增强了其光催化活性。通过红外(IR)和电子顺磁共振(EPR)等原位表征技术, 分析了甲烷光催化完全氧化过程, 甲烷与 O_2 反应生成水和甲醛, 然后中间产物甲醛进一步与 O_2 反应, 生成水和二氧化碳。同样 CuO 修饰具有类似促进作用, 在担载少量氧化铜后, CuO/ZnO 对甲烷的光氧化活性和稳定性均有显著提高^[58], 30 min 内可将 90% 的 200 $\mu\text{L/L}$ 甲烷完全氧化(图 5(b)), 二氧化碳是唯一的产物, 循环利用 10 次后反应活性不变。Li 等^[59]成功合成了暴露(0001)和(0110)晶面的单晶纳米片和纳米棒, 并研究了氧化锌的极性和非极性晶面的催化活性差异(图 5(c)), 发现甲烷的光催化反应在氧化锌表面遵循一级反应动力学。通过带边电势和光响应, 结合傅里叶变换红外光谱(FTIR)和电子顺磁共振(EPR)的分析, 系统地讨论了甲烷完全光催化氧化的差异以及极性和非极性面的影响。在环境温度和模拟太阳光照射下, 2 h 内氧化锌纳米片和纳米棒对甲烷的转化率分别为 80%和 10%, 这表明调控氧化锌晶面可以显著影响甲烷完全光催化氧化的性能。

除了氧化锌基催化剂, Ga_2O_3 和 TiO_2 也具有优异的甲烷完全光催化性能。Wei 等^[60]报道了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ /活性炭(AC)复合材料在紫外光照射下对甲烷氧化具有良好的光催化活性, 15% Ga_2O_3 /AC 复合材料具有最高的光催化活性, 紫外光照射 150 min 催化氧化了 91.5% 的甲烷。循环实验表明, Ga_2O_3 /AC 复合材料光催化氧化甲烷具有良好的稳定性(图 6(a))。研究还根据 EPR 测试结果和自由基清除实验结果, 讨论了甲烷完全光催化氧化的机理: 吸附在 Ga_2O_3 /AC 表面的甲烷分子主要通过光生空穴反应形成甲基自由基, 并进一步被超氧阴离子自由基氧化生成 CO_2

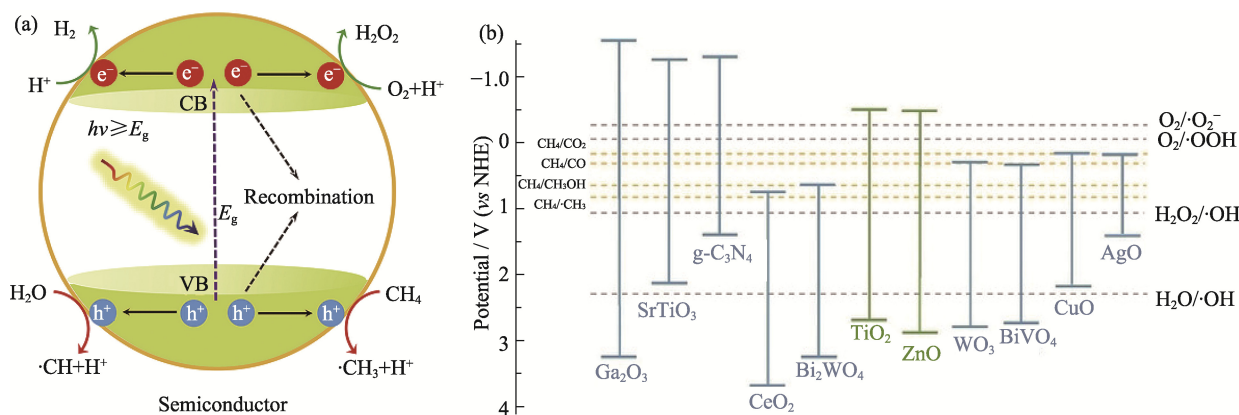


图 4 (a) 半导体基光催化剂的甲烷活化示意图^[1]和(b)常用半导体的能带结构和不同反应物的氧化还原电位示意图^[55]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of methane activation over semiconductor-based photocatalysts^[1]; (b) Schematic diagram of band structures of commonly used semiconductors and redox potentials of different reactants^[55]

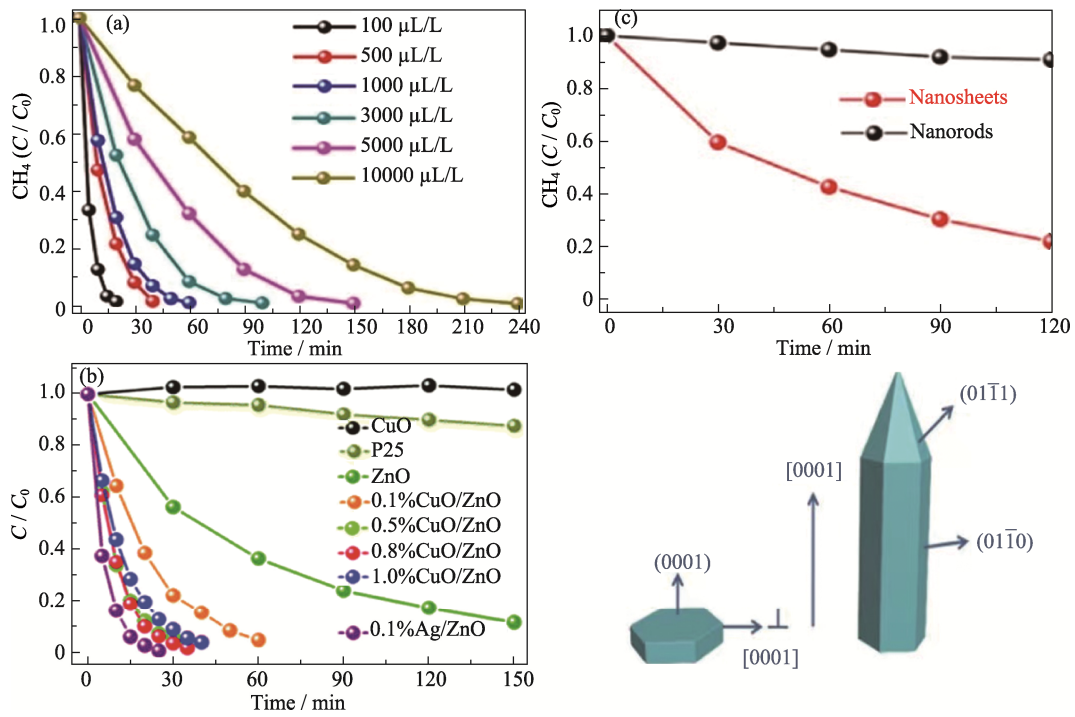


图 5 ZnO 基半导体在甲烷完全光催化氧化中的应用

Fig. 5 Application of ZnO-based semiconductor in photocatalytic total oxidation of methane

(a) Time evolution of photocatalytic total oxidation of methane over 0.1% Ag-decorated ZnO nanocatalysts at different CH₄ concentrations^[56] (Reprinted from Ref. [56] with permission, Copyright 2016 Springer Nature); (b) Time evolution of photocatalytic total oxidation of methane over various catalysts with a CH₄ input of 100 μL/L^[58] (Reprinted from Ref. [58] with permission, Copyright 2019 Royal Society of Chemistry); (c) Catalytic activity of total oxidation of methane (top) and the crystal morphology (bottom) of ZnO nanosheet and nanorod^[59] (Reprinted from Ref. [59] with permission, Copyright 2019 American Chemical Society)

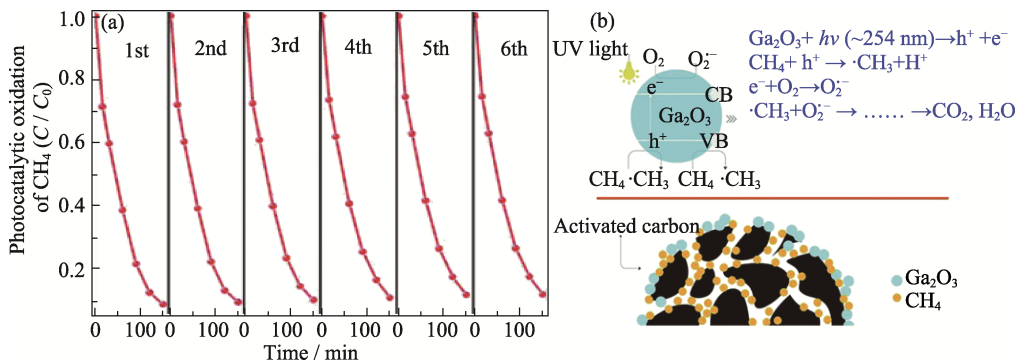


图 6 Ga₂O₃/AC 甲烷完全光催化氧化性能测试及氧化机理示意图^[60]

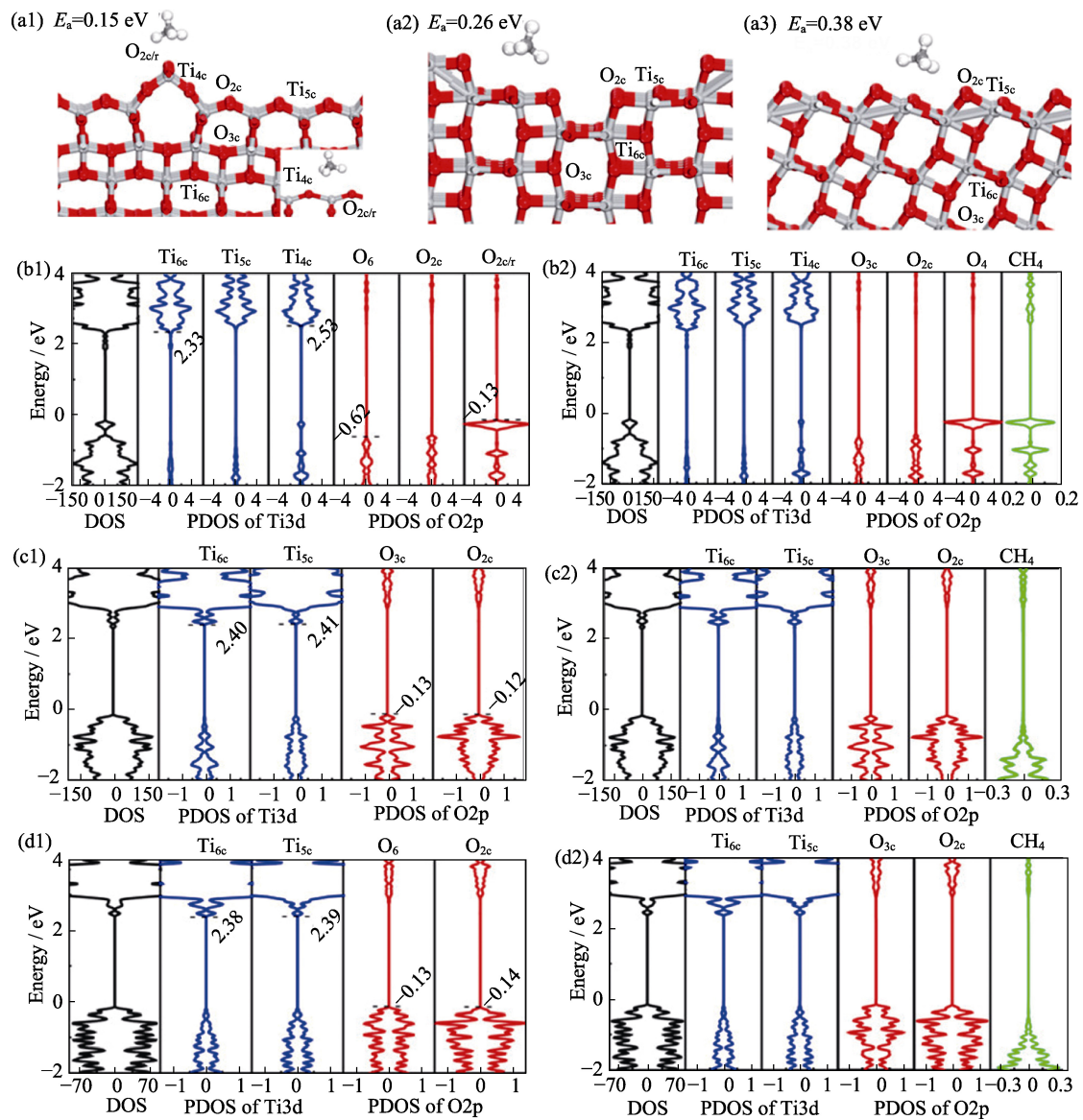
Fig. 6 Ga₂O₃/AC photocatalytic total oxidation of methane and schematic diagram of oxidation mechanism^[60]

(a) Recycled test of photocatalytic oxidation of CH₄ over 15% Ga₂O₃/AC; (b) Proposed mechanism for photocatalytic oxidation of CH₄ over Ga₂O₃/AC composites. Reprinted from Ref. [60] with permission, Copyright 2017 Royal Society of Chemistry

和 H₂O(图 6(b)), 其中活性炭的引入可以增强甲烷分子的表面吸附。因此, 光生电子-空穴对的分离和活性自由基的生成, 是提高甲烷完全光催化氧化性能的关键因素。

Fu 等^[61]报道了锐钛矿型二氧化钛 {001} 晶面具有很好的光催化甲烷氧化反应活性。光催化甲烷反应速率为 17.6 mmol·h⁻¹·g⁻¹, 约为 {100} 面或 {101} 面催化活性的 6 倍和 7 倍。实验表征和理论计算结果表明(图 7), 二氧化钛光催化剂的表面结构会很大程度上影响 CH₄/TiO₂ 界面的体表面电荷分离过

程和界面电荷的转移过程。TiO₂-{001} 纳米晶的价带顶和导带底在表面和体相中的空间分离表现为自发的体-表面电荷分离。同时, TiO₂-{001} 纳米晶表面发生重构形成 TiO₂(001)-(1×4)面。吸附在 TiO₂(001)-(1×4)面 Ti_{4c} 位点的甲烷的 HOMO 处于 TiO₂-{001} 价带顶。这导致了吸附态甲烷能够更有效地接收 TiO₂-{001} 价带中的光激发空穴, 而在甲烷完全光催化氧化反应中具有较高的活性。除了常见的 TiO₂、ZnO 以及 Ga₂O₃ 甲烷光催化剂以外, 还有很多其它的光催化剂, 如表 2 所示。

图 7 不同 TiO₂ 表面甲烷吸附能以及 DFT 计算^[61]Fig. 7 Adsorption energy calculations of surface methane and DFT calculation of different TiO₂ ^[61]

(a1-a3) Most stable adsorption configurations of CH₄ on (a1) anatase TiO₂(001)-(1×4), (a2) anatase TiO₂(100)-(1×2), and (a3) anatase TiO₂(101) surfaces. Gray and red balls represent Ti and O atoms, respectively; (b1, b2, c1, c2, d1, d2) Calculated PDOS of (b1) bare and (b2) CH₄-adsorbed anatase TiO₂(001)-(1×4) surfaces, (c1) bare and (c2) CH₄-adsorbed anatase TiO₂(100)-(12) surfaces, and (d1) bare and (d2) CH₄-adsorbed anatase TiO₂-(101) surfaces. Reprinted from Ref. [61] with permission, Copyright 2022 American Chemical Society

表 2 甲烷完全催化氧化光催化剂的性能比较

Table 2 Comparison of performances of photocatalysts for total oxidation of methane by photocatalysis

Catalyst	Reaction conditions	Yield/($\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)	Ref.
TiO ₂	Batch reactor, 3×10^5 Pa CH ₄ , Xe lamp, RT	1.1	[62]
TiO ₂	Batch reactor, 2×10^6 Pa CH ₄ , 5 bar O ₂ , Xe lamp, RT	23	[63]
ZnO	Batch reactor, 1×10^5 Pa, 250 $\mu\text{g}/\text{mL}$ CH ₄ in air, Xe lamp, RT	2	[59]
Ag/ZnO	Batch reactor, 1×10^5 Pa, 250 $\mu\text{g}/\text{mL}$ CH ₄ , Xe lamp, RT	22	[56]
CuO/ZnO	Batch reactor, 1×10^5 Pa, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ CH ₄ , Xe lamp, RT	4	[58]
Au-CeO ₂ /ZnO	Batch reactor, 1×10^5 Pa, 250 $\mu\text{g}/\text{mL}$ CH ₄ , Xe lamp, RT	0.6	[57]
Ag/AgCl	Batch reactor, 1×10^5 Pa, 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ CH ₄ , Xe lamp, RT	5.4	[64]
SrCO ₃ /SrTiO ₃	Batch reactor, 1×10^5 Pa, 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ CH ₄ , Xe lamp, RT	0.8	[65]
BiVO ₄	Batch reactor, 1×10^5 Pa, 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ CH ₄ , visible light, RT	0.05	[66]

3.2 甲烷完全光催化氧化机理

光催化甲烷氧化与表面化学相关的主要过程包括反应物吸附、反应物活化、自由基以及反应产物生成。对于甲烷完全光催化氧化, 大多数机理同热催化一样, 其中 Eley-Rideal (ER) 机理是甲烷完全光催化氧化反应中最为常见的。人们采用电子顺磁共振(EPR)^[67]检测反应过程中产生的自由基; 采用原位红外(*In-situ* IR)^[61]探察反应过程中生成的有机物中间体以及产物; 采用原位程序升温脱附 TPD^[65]及程序升温还原 TPR^[68]检测催化剂表面酸碱性、表面物种脱附行为、活性氧流动性及氧化还原性能等。DFT^[69]计算也可以模拟计算反应物、中间体及产物在催化剂表面的吸附状态及能量势垒, 结合实验表明确活性位点和催化反应机理。深入探索甲烷完全光催化氧化反应机理, 有望发展更多性能优异的光催化剂, 在温和的条件下实现甲烷高效光催化氧化的工业化应用以减缓甲烷排放造成的温室效应。

4 甲烷光热协同完全催化氧化反应

近年来, 光热协同催化^[10]发展迅速, 其催化剂的选择, 关键在于其是否有光敏性。光热协同反应的能量来源分以下几种情况: 第一种是在光照情况下, 低能光子提高了催化剂表面的温度, 而高能光子与催化剂相互作用, 发生反应从而提高反应活性; 第二种是在传统热催化反应器中直接引入光子, 进而驱动反应; 第三种是催化剂本身可以提供光学加热, 即自加热催化剂, 它可以通过光热转换机制提供局部热量传递。光热协同催化可以大幅度提升甲烷催化氧化性能, 在甲烷活化领域意义非凡。

Yang 等^[70]报道了 ZnO/La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ (ZnO/LSCO) 异质结催化剂的高效甲烷氧化, 在 310、340 和 370 °C 下, 光照后的甲烷转化率分别为 2.35%、5.43% 和 14.7%, 分别是热催化条件下的 1.8、1.9 和 2.6 倍(图 8)。ZnO/

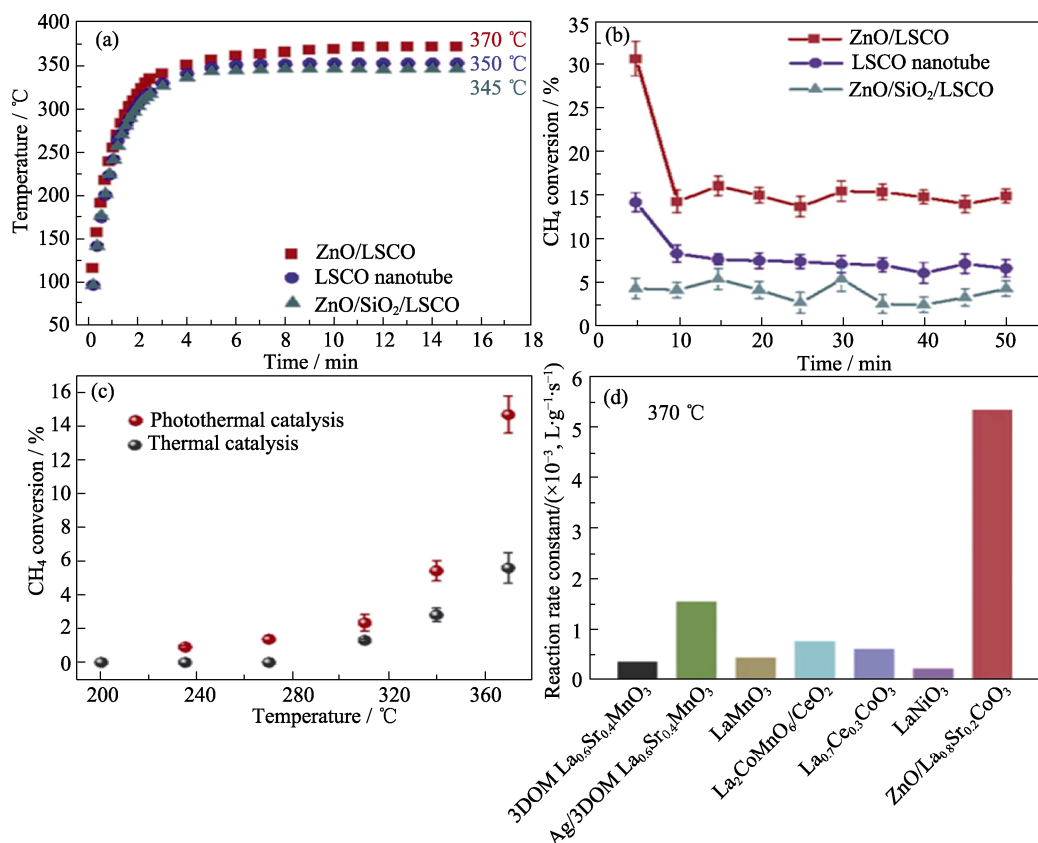


图 8 ZnO/LSCO 光催化及光热协同催化甲烷完全氧化性能测试^[70]

Fig. 8 Tests of ZnO/LSCO photocatalysis and photothermal cocatalysis for methane total oxidation^[70]

(a) Temperature profiles on these monolithic catalysts under irradiation of Xe lamp; (b) CH₄ photothermal conversions over these monolithic catalysts under Xe lamp irradiation; (c) Comparison of CH₄ conversion for ZnO/LSCO under Xe lamp irradiation and direct thermal heating (furnace) at the same temperature; (d) Activity comparison of methane oxidation with previous studies by normalized reaction rate constant. Reprinted from Ref. [70] with permission, Copyright 2008 American Chemical Society

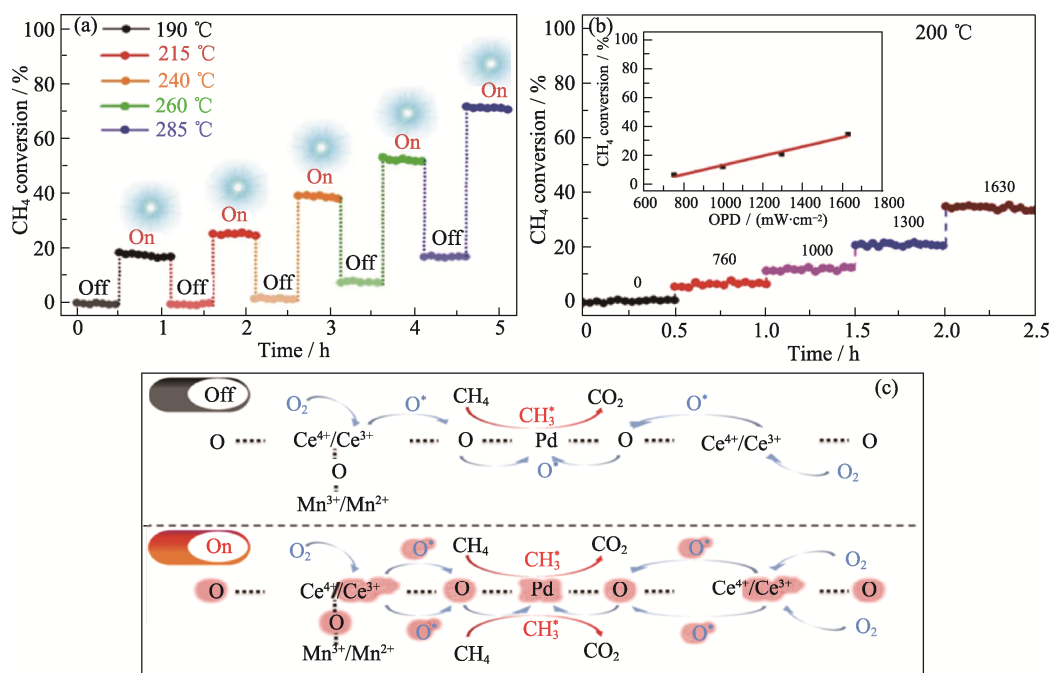


图 9 HPMC 光热协同催化甲烷完全氧化性能(a,b)及其机理示意图(c)^[71]

Fig. 9 HPMC photothermal co-catalyzed methane total oxidation performance (a, b) and its mechanism (c)^[71]

(a) Cycling stability test of HPMC; (b) Methane conversion measured at 200 °C with different optical power (OPD); (c) Reaction mechanism of HPMC catalyzed methane combustion. Reprinted from Ref. [71] with permission, Copyright 2021 Wiley

LSCO的异质外延界面,由LSCO($\bar{1}10$)晶面的 Co^{3+} 、 Sr^{2+} 和 La^{3+} 与ZnO($01\bar{1}0$)晶面的 O^{2-} 键合而成。在光照条件下,通过光热效应产生的热量促进了ZnO/LSCO的异质结向肖特基结的转变,加快了ZnO/LSCO界面上电子的可逆转移,从而获得更多的表面活性晶格氧和更快的活性氧再生速率,表现出了更高的甲烷催化氧化活性。

类似地,Feng等^[71]报道一维埃洛石负载的PdO/Mn₂O₃/CeO₂纳米复合催化剂(HPMC),PdO、Mn₃O₄和CeO₂之间的协同效应,使HPMC在可见光照射下 T_{10} 降低至180 °C。对比有/无光照条件下的活性(图9(a))可以看出,光热协同能够显著提高HPMC甲烷完全催化氧化活性。维持200 °C温度不变,提高光功率密度,甲烷的转化率呈现线性提升趋势(图9(b)),这说明光催化是影响其活性的重要因素。通过原位EPR和H₂-TPR表征发现,甲烷光热协同催化反应过程遵循经典的MvK机制:如图9(c)所示,在光热条件下,由于Ce³⁺数量增加导致氧化铈中严重的电荷失衡,产生大量氧空位,提升了O₂的吸附与活化能力,这是HPMC甲烷完全催化氧化速率的控制步骤。

对于甲烷光热协同完全催化氧化,目前尚未有较为完善的机理阐述,但是可以肯定的是光能和热能协同作用提高了氧化反应的速率。预计未来将研发出更多具有光热协同催化作用的催化剂并通过更先进的表征手段揭示其反应机理,在低浓度至高浓度

甲烷去除过程中获得更好的结果和更广泛的应用^[71-72]。

5 总结与展望

甲烷完全催化氧化对于缓解温室效应具有重要意义。甲烷完全热催化氧化反应的转化效率比较高,但是反应温度高、能耗大,因此开发新型催化剂,显著降低反应温度是热催化反应需要解决的关键问题。

甲烷完全光催化氧化可以在低温或者常温下进行,但是仍然面临一些挑战:(1)甲烷完全光催化转化的效率仍然很低。一种解决方案是开发新的光催化剂,更有效地利用太阳光或者拓展半导体对可见光甚至红外光的光响应范围。另一种解决方案是调整半导体的能带结构、亚稳态相和多组分协同,最大限度地利用太阳光,从而提高光催化转化率。(2)甲烷完全光催化氧化目前大多仅适用于低浓度甲烷,对于高浓度甲烷目前还没有特别深入的研究。(3)对于半导体光催化剂表面甲烷光催化转化的机理研究仍然有待深入。C-H键的解离是甲烷活化和转化的关键步骤,但C-H键活化的热力学和动力学仍需更详细的研究。此外,参与甲烷完全氧化反应的中间产物很难被检测到,催化剂的光催化活性位点与甲烷分子之间的相互作用有待进一步阐明。因此,发展相应的原位表征(如EPR光谱、漫反射傅里叶变换红外光谱、时间分辨瞬态吸收光谱)和理论

计算方法(如密度泛函理论计算)将有助于揭示甲烷完全光催化氧化的反应机理。

对于光热协同反应, 它既有热催化反应速率快的优点, 又可以在相对低温的条件下进行, 并且适用于催化高浓度甲烷完全氧化。但是目前对于光热协同作用下的甲烷完全氧化研究较少, 仍然处于起步阶段。催化剂在光子激发下产生的非热效应和热效应的相互依赖使得反应过程中关键物理化学机制的确定具有高度挑战性, 相关突破可能需要计算/建模工具和先进原位表征的联合推动。预计未来将会有更多光热协同催化反应体系被开发, 在甲烷完全催化反应中有望实现质的飞跃。

总之, 甲烷的完全催化氧化研究正引起越来越多的关注, 有助于解决气候修复等环境问题。在当前阶段, 将甲烷作为碳源催化生成各种高附加值化学产品, 如甲醇、氢气、乙炔、甲醛等, 相对于大气低浓度甲烷的治理, 仅是一种美好的理想和愿景。因此, 本文重点总结了三种不同反应条件下甲烷完全氧化的主要进展、反应机理、存在的问题及潜在解决方案, 希望对后续研究提供借鉴, 早日实现较温和条件下规模化高效去除甲烷以解决人类共同面临的气候变化挑战。

参考文献:

- [1] SONG H, MENG X, WANG Z J, *et al.* Solar-energy-mediated methane conversion. *Joule* 2019, **3**(7): 1606.
- [2] NEWTON M A, KNORPP A J, SUSHKEVICH V L, *et al.* Active sites and mechanisms in the direct conversion of methane to methanol using Cu in zeolitic hosts: a critical examination. *Chemical Society Reviews*, 2020, **49**(5): 1449.
- [3] SCHWACH P, PAN X, BAO X. Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: challenges and prospects. *Chemical Reviews*, 2017, **117**(13): 8497.
- [4] VOOSE P. Ominous feedback loop may be accelerating methane emissions. *Science*, 2022, **377**(6603): 250.
- [5] PENG S, LIN X, THOMPSON R L, *et al.* Wetland emission and atmospheric sink changes explain methane growth in 2020. *Nature*, 2022, **612**(7940): 477.
- [6] LASHOF D A, AHUJA D. R. Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. *Nature*, 1990, **344**(5): 529.
- [7] ALLEN G H. Cause of the 2020 rise in atmospheric methane. *Nature*, 2022, **612**(15): 13.
- [8] HE L, FAN Y, BELLETTRE J, *et al.* A review on catalytic methane combustion at low temperatures: catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, **119**: 109589.
- [9] RAVI M, RANOCCHIARI M, VAN BOKHOVEN J A. The direct catalytic oxidation of methane to methanol—a critical assessment. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56**(52): 16464.
- [10] IGLESIAS-JUEZ, FRESNO A F, CORONADO J M, *et al.* Emerging high-prospect applications in photothermal catalysis. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2022, **37**: 100652.
- [11] LUO Y R. Comprehensive handbook of chemical bond energies. Boca Raton: CRC Press, 2007, 19.
- [12] DIETL N, ENGESER M, SCHWARZ H. Competitive hydrogen-atom abstraction versus oxygen-atom and electron transfers in gas-phase reactions of $[X_4O_{10}]$ ($X = P, V$) with C_2H_4 . *Chemistry Europe*, 2010, **16**(15): 4452.
- [13] DIETL N, SCHLANGEN M, SCHWARZ H. Thermal hydrogen-atom transfer from methane: the role of radicals and spin states in oxo-cluster chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(23): 5544.
- [14] YULIATI L, YOSHIDA H. Photocatalytic conversion of methane. *Chemical Society Reviews*, 2008, **37**(8): 1592.
- [15] CHEN J, ARANDIYAN H, GAO X, *et al.* Recent advances in catalysts for methane combustion. *Catalysis Surveys from Asia*, 2015, **19**(3): 140.
- [16] WANG C, XU Y, TANG J. Catalytic methane removal to mitigate its environmental effect. *Science China Chemistry*, 2023, **66**: 1032.
- [17] FENG X, JIANG L, LI D, *et al.* Progress and key challenges in catalytic combustion of lean methane. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **75**: 173.
- [18] SCHWARTZ W R, CIUPARU D, PFEFFERLE L D. Combustion of methane over palladium-based catalysts: catalytic deactivation and role of the support. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(15): 8587.
- [19] GARETTO T F, APESTEGUIA C R. Oxidative catalytic removal of hydrocarbons over Pt/Al_2O_3 catalysts. *Catalysis Today*, 2000, **62**: 189.
- [20] NEUBERG S, PENNEMANN H, SHANMUGAM V, *et al.* Promoting effect of Rh on the activity and stability of Pt-based methane combustion catalyst in microreactors. *Catalysis Communications*, 2021, **149**: 106202.
- [21] CHOUDHARY R V, PATIL V P, JANA P, *et al.* Nano-gold supported on Fe_2O_3 : a highly active catalyst for low temperature oxidative destruction of methane green house gas from exhaust/waste gases. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **350**(2): 186.
- [22] DING Y, WU Q, LIN B, *et al.* Superior catalytic activity of a Pd catalyst in methane combustion by fine-tuning the phase of ceria-zirconia support. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **266**: 118631.
- [23] XIAO L H, SUN K P, XU X L, *et al.* Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO_2 prepared by deposition-precipitation method. *Catalysis Communications*, 2005, **6**(12): 796.
- [24] KINNUNEN N M, SUVANTO M, MORENO M A, *et al.* Methane oxidation on alumina supported palladium catalysts: effect of Pd precursor and solvent. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **370**(1/2): 78.
- [25] HONG E, KIM C, LIM D H, *et al.* Catalytic methane combustion over Pd/ZrO_2 catalysts: effects of crystalline structure and textural properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **232**: 544.
- [26] VENEZIA A M, DI CARLO G, PANTALEO G, *et al.* Oxidation of CH_4 over Pd supported on TiO_2 -doped SiO_2 : effect of Ti(IV) loading and influence of SO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **88**(3/4): 430.
- [27] SEKIZAWA K, WIDJAJA H, SHINGO M, *et al.* Low temperature oxidation of methane over Pd catalyst supported on metal oxides. *Catalysis Today*, 2000, **59**: 69.
- [28] HUANG W X, JOHNSTON-PECK A C, WOLTER T, *et al.* Steam-created grain boundaries for methane C–H activation in palladium catalysts. *Science*, 2021, **373**(6562): 1518.
- [29] LUO L, WANG S, FAN C, *et al.* Promoting effect of alkali metal cations on the catalytic performance of $Pd/H-ZSM-5$ in the combustion of lean methane. *Applied Catalysis A: General*, 2020, **602**: 117678.
- [30] CORRO G, TORRALBA R, PAL U, *et al.* Total oxidation of methane over Pt/Cr_2O_3 catalyst at low temperature: effect of Pt^0 - Pr^{+} dipoles at the metal-support interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**(5): 28823.
- [31] PECCHIA G, REYES P, GOÑMEZB R, *et al.* Methane combustion on Rh/ZrO_2 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **17**: L13.
- [32] GRISEL R J H, KOOYMAN P J, NIEUWENHUYBS B E. Influence of the preparation of Au/Al_2O_3 on CH_4 oxidation activity. *Journal of Catalysis* 2000, **191**(2): 430.

- [33] ZHANG Y, WANG X, ZHU Y, *et al.* Thermal evolution crystal structure and Fe crystallographic sites in $\text{LaFe}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ hexaaluminates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118** (20): 10792.
- [34] WANG Z, HAO Z, SHI F, *et al.* Boosting the oxygen evolution reaction through migrating active sites from the bulk to surface of perovskite oxides. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **69**: 434.
- [35] YU Q, LIU C, LI X, *et al.* N-doping activated defective Co_3O_4 as an efficient catalyst for low-temperature methane oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **269**: 118757.
- [36] HUANG F, WANG X, WANG A, *et al.* A two-step synthesis of Fe-substituted hexaaluminates with enhanced surface area and activity in methane catalytic combustion. *Catalysis Science & Technology*, 2016, **6**(13): 4962.
- [37] MIAO F, WANG F, MAO D, *et al.* Effect of different reaction conditions on catalytic activity of $\text{La}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_{3+\delta}$ catalyst for methane combustion. *Materials Research Express*, 2019, **6**(5): 055001.
- [38] JIANG L, LI D, DENG G, *et al.* Design of hybrid $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ catalysts for lean methane combustion via creating active Co and Ce species. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **456**: 141054.
- [39] PENG H, RAO C, ZHANG N, *et al.* Confined ultrathin Pd-Ce nanowires with outstanding moisture and SO_2 tolerance in methane combustion. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**(29): 8953.
- [40] XIAO Y, LI J, WANG C, *et al.* Construction and evolution of active palladium species on phase-regulated reducible TiO_2 for methane combustion. *Catalysis Science & Technology*, 2021, **11**(3): 836.
- [41] PETROV A W, FERRI D, KRUMEICH F, *et al.* Stable complete methane oxidation over palladium based zeolite catalysts. *Nature Communications*, 2018, **9** (1): 2545.
- [42] XIONG H, KUNWAR D, JIANG D, *et al.* Engineering catalyst supports to stabilize PdO_x two-dimensional rafts for water-tolerant methane oxidation. *Nature Catalysis*, 2021, **4**(10): 830.
- [43] CHEN J, WANG X, ZHANG L, *et al.* Strong metal-support interaction assisted redispersion strategy for obtaining ultrafine and stable IrO_2/Ir active sites with exceptional methane oxidation activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **297**: 120410.
- [44] MACHOCKI A, IOANNIDES T, STASINKSA B, *et al.* Manganese-lanthanum oxides modified with silver for the catalytic combustion of methane. *Journal of Catalysis*, 2004, **227**(2): 282.
- [45] HAO Y J, TIAN L G, DUAN E, *et al.* Low-temperature methane oxidation triggered by peroxide radicals over noble-metal-free MgO Catalyst. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, **12** (19): 21761.
- [46] WANG Y G, REN J R, WANG Y Q, *et al.* Nanocasted synthesis of mesoporous LaCoO_3 perovskite with extremely high surface area and excellent activity in methane combustion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**: 15293.
- [47] TAO F F, SHAN J J, NGUYEN L, *et al.* Understanding complete oxidation of methane on spinel oxides at a molecular level. *Nature Communications*, 2015, **6**: 7798.
- [48] ARANDIYAN H, DAI H, DENG J, *et al.* Three-dimensionally ordered macroporous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ with high surface areas: active catalysts for the combustion of methane. *Journal of Catalysis*, 2013, **307**: 327.
- [49] FAN X, LI L, JING F, *et al.* Effects of preparation methods on $\text{CoAlO}_3/\text{CeO}_2$ catalysts for methane catalytic combustion. *Fuel*, 2018, **225**: 588.
- [50] COLUSSI S, FORNASIERO P, TROVARELLI A. Structure-activity relationship in Pd/CeO₂ methane oxidation catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, **41**(6): 938.
- [51] CHEN J, WU Y, HU W, *et al.* New insights into the role of Pd-Ce interface for methane activation on monolithic supported Pd catalysts: a step forward the development of novel PGM three-way catalysts for natural gas fueled engines. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **264**: 118475.
- [52] EISWIRTH M, BURGER P, STRASSER P, *et al.* Oscillating langmuir-hinshelwood mechanisms. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**: 19118.
- [53] YANG J, HU S, SHI L, *et al.* Oxygen vacancies and lewis acid sites synergistically promoted catalytic methane combustion over perovskite oxides. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(13): 9243.
- [54] KWON Y, KIM T Y, KWON G, *et al.* Selective activation of methane on single-atom catalyst of rhodium dispersed on zirconia for direct conversion. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139** (48): 17694.
- [55] LI Q, OUYANG Y, LI H, *et al.* Photocatalytic conversion of methane: recent advancements and prospects. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61**(2): e202108069.
- [56] CHEN X, LI Y, PAN X, *et al.* Photocatalytic oxidation of methane over silver decorated zinc oxide nanocatalysts. *Nature Communications*, 2016, **7**: 12273.
- [57] LIANG X, WANG P, GAO Y, *et al.* Design and synthesis of porous M-ZnO/CeO₂ microspheres as efficient plasmonic photocatalysts for nonpolar gaseous molecules oxidation: insight into the role of oxygen vacancy defects and M=Ag, Au nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **260**: 118151.
- [58] LI Z, PAN X, YI Z. Photocatalytic oxidation of methane over CuO-decorated ZnO nanocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(2): 469.
- [59] LI Z, BODA M A, PAN X, *et al.* Photocatalytic oxidation of small molecular hydrocarbons over ZnO nanostructures: the difference between methane and ethylene and the impact of polar and nonpolar facets. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(23): 19042.
- [60] WEI J, YANG J, WEN Z, *et al.* Efficient photocatalytic oxidation of methane over $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ /activated carbon composites. *RSC Advances*, 2017, **7**(60): 37508.
- [61] FU C, LI F, YANG J, *et al.* Spontaneous bulk-surface charge separation of $\text{TiO}_2\text{-}\{001\}$ nanocrystals leads to high activity in photocatalytic methane combustion. *ACS Catalysis*, 2022, **12**(11): 6457.
- [62] YU X, ZHOLOBENKE V L, OLDOVAN S, *et al.* Stoichiometric methane conversion to ethane using photochemical looping at ambient temperature. *Nature Energy*, 2020, **5**(7): 511.
- [63] JIANG Y, ZHAO W, LI S, *et al.* Elevating photooxidation of methane to formaldehyde via TiO_2 crystal phase engineering. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144**(35): 15977.
- [64] WANG F, LIANG X, WANG P, *et al.* Ag/AgCl as an efficient plasmonic photocatalyst for greenhouse gaseous methane oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9**(6): 106435.
- [65] PAN X, CHEN X, YI Z. Photocatalytic oxidation of methane over SrCO₃ decorated SrTiO₃ nanocatalysts via a synergistic effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**(46): 31400.
- [66] WANG J, XU R, XIA Y, *et al.* Ti₂CT_x MXene: a novel p-type sensing material for visible light-enhanced room temperature methane detection. *Ceramics International*, 2021, **47**(24): 34437.
- [67] YANG Z, ZHANG Q, REN L, *et al.* Efficient photocatalytic conversion of CH₄ into ethanol with O₂ over nitrogen vacancy-rich carbon nitride at room temperature. *Chemical Communication* 2021, **57**(7): 871.
- [68] ZHANG W, FU C, LOW J, *et al.* High-performance photocatalytic nonoxidative conversion of methane to ethane and hydrogen by heteroatoms-engineered TiO₂. *Nature Communications*, 2022, **13**(1): 2806.
- [69] MAYERNICK A D, JANIK M J. Methane oxidation on Pd-ceria: a DFT study of the mechanism over Pd_xCe_{1-x}O₂, Pd, and PdO. *Journal of Catalysis*, 2011, **278**(1): 16.
- [70] YANG J, XIAO W, CHI X, *et al.* Solar-driven efficient methane catalytic oxidation over epitaxial ZnO/La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ heterojunctions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **265**: 118469.
- [71] FENG X, LIU D, YAN B, *et al.* Highly active PdO/Mn₃O₄/CeO₂ nanocomposites supported on one dimensional halloysite nanotubes for photoassisted thermal catalytic methane combustion. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(34): 18552.
- [72] KANG L, LIU X Y, WANG A, *et al.* Photo-thermo catalytic oxidation over a TiO₂-WO₃-supported platinum catalyst. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59** (31): 12909.