

甲烷转化用抗积碳催化材料研究进展

王俊卜^{1,2}, 黄泽皑^{1,2}, 杨茗凯², 蒙颖², 周明炜², 周莹^{1,2}

(西南石油大学 1. 油气藏地质及开发工程全国重点实验室; 2. 新能源与材料学院, 成都 610500)

摘要: 甲烷是天然气、页岩气、沼气和天然气水合物等资源中的主要组分, 因其含氢量高、资源丰富而成为生产高附加值化学品的重要原料。然而, 甲烷具有较高的化学稳定性, 其催化转化面临高活化能和复杂的积碳问题, 常导致催化剂失活、寿命缩短和选择性下降, 成为制约其高效利用的关键瓶颈。在全球能源结构转型与化工产业升级的背景下, 开发高性能甲烷催化体系具有重要意义。近年来, 热催化、光热催化和光电催化等外场驱动技术为甲烷在温和条件下的转化提供了新的可能, 但不同反应路径均涉及复杂的积碳形成机制。本文在总结氧化性与非氧化性气氛中甲烷催化转化过程的积碳形成机制基础上, 系统阐述了催化剂在热催化材料体系、光热/光电催化材料体系及熔融催化材料体系中的作用, 重点探讨了活性位点设计、金属-载体界面调控等策略对积碳生成、催化寿命和选择性的影响。最后, 本文归纳了催化剂抗积碳及再生策略, 并展望了未来甲烷催化转化技术的发展方向。

关键词: 甲烷转化; 抗积碳; 催化剂; 反应机理; 综述

中图分类号: O643 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)06-0739-12

Research Progress on Anti-coking Catalytic Materials for Methane Conversion

WANG Junbu^{1,2}, HUANG Zeai^{1,2}, YANG Mingkai², MENG Ying², ZHOU Mingwei², ZHOU Ying^{1,2}

(1. National Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Methane, a primary component of natural gas, shale gas, biogas, and gas hydrates, constitutes a vast hydrogen-rich resource for production of high-value chemicals. However, its intrinsic chemical inertness poses significant challenges for catalytic conversion, primarily due to high activation barriers and severe carbon deposition (coking). These challenges result in rapid catalyst deactivation and reduced selectivity, thereby hindering industrial viability. Consequently, developing high-performance catalytic systems for methane conversion is of strategic importance against the backdrop of global chemical industry upgrading and the demand for efficient energy utilization. While emerging externally driven strategies, including thermocatalysis, photothermal catalysis, and photo-electrocatalysis, enable methane conversion under milder conditions, managing complex carbon deposition

收稿日期: 2025-10-31; 收到修改稿日期: 2025-12-10; 网络出版日期: 2026-01-22

基金项目: 国家杰出青年科学基金(52325401); 国家重点研发计划(2025YFE0112700); 国际合作项目(W2412080)

National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (52325401); National Key R&D Program of China (2025YFE0112700); International Cooperation Project (W2412080)

作者简介: 王俊卜(1996-), 女, 博士研究生。E-mail: wangjb0401@163.com

WANG Junbu (1996-), female, PhD candidate. E-mail: wangjb0401@163.com

通信作者: 黄泽皑, 副教授。E-mail: zeai.Huang@swpu.edu.cn; 周莹, 教授。E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

HUANG Zeai, associate professor. E-mail: zeai.Huang@swpu.edu.cn; ZHOU Ying, professor. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

remains a persistent challenge. This review systematically categorizes the formation mechanisms of carbon species under both oxidative and non-oxidative environments. Performances of various catalytic systems are examined, ranging from solid-state thermocatalytic and photocatalytic materials to molten-phase frameworks. Special attention is devoted to active site design and metal-support interface engineering as key determinants of carbon resistance, catalytic stability, and product selectivity. Furthermore, mitigation strategies are critically evaluated. Finally, this review outlines future opportunities through the integration of structural optimization, kinetic modulation, field-assisted catalysis, and intelligent design to develop robust, selective, and long-life catalysts for methane valorization.

Key words: methane conversion; anti-coking; catalyst; reaction mechanism; review

甲烷(CH_4)主要来源于天然气、页岩气、沼气和天然气水合物等资源,作为氢含量最高的有机物,具有储量丰富、价格低廉且相对清洁等优势,正逐渐成为替代煤炭和石油的重要原料^[1]。借助先进催化技术实现甲烷向 C1、C2 及更高附加值化学品的高效转化,是推动甲烷资源多元化利用的关键方向^[2-3]。然而,甲烷分子结构高度稳定(sp^3 杂化, C-H 键能高达 $439 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),且空间构型完全对称,导致其化学转化过程复杂^[4]。尽管通过实验筛选与机器学习已开发出大量催化剂,但甲烷催化转化反应仍普遍存在积碳问题。碳沉积会覆盖催化剂活性位点,造成选择性下降、催化性能衰减甚至失活,严重限制催化剂的使用寿命与性能。因此,开发兼具抗积碳能力和长期稳定运行的高效催化剂,已成为甲烷高附加值转化领域亟待解决的核心问题。

甲烷的高化学稳定性使其转化过程往往需要较高活化能,且反应路径受限。在传统热催化过程中,反应物分子的吸附与活化通常为速率控制步骤,高温条件虽可提供足够能量断裂 C-H 键,但剧烈的解离过程伴随严重的积碳副反应。以甲烷和二氧化碳重整制备合成气反应为例,反应过程中涉及的积碳反应包括: $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ($\Delta H_{298 \text{ K}} = -171 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ($\Delta H_{298 \text{ K}} = 75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、 $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H_{298 \text{ K}} = -90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 以及 $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H_{298 \text{ K}} = -131 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[5]。为降低反应的热力学能垒,近年来涌现了光催化、光热催化和电催化等多种外场驱动的甲烷转化技术。这些技术通过引入非热能驱动途径,部分或全部替代高温条件,有望在更温和的条件下实现甲烷的高选择性转化。

甲烷催化转化过程中的积碳机制与具体催化反应类型和催化剂结构密切相关。在催化剂作用下的反应机制主要有两种类型:一类是甲烷不完全转化导致的碳物种滞留,常见于甲烷干重整、氧化偶联等反应;另一类是甲烷快速解离生成的活性碳在催

化剂表面累积,常见于甲烷无氧偶联、芳构化和裂解等反应。积碳不仅会占据活性位点,降低转化率和选择性,还可能引起催化剂结构塌陷和热失活,显著影响稳定性与循环使用性能。光催化通过光子激发半导体产生电子-空穴对,借助光生载流子(电子-空穴对)活化甲烷分子,可有效降低反应活化能^[6]。该方法不仅可以在低温条件下实现 C-H 键活化,还为甲烷向长链碳氢化合物的转化提供可能。但光生载流子诱导的自由基反应和 C1 中间体在催化剂表面的吸附/解吸行为会显著影响 C-C 偶联效率和产物分布,部分中间物滞留仍可能导致积碳。光热催化结合了光效应和热效应,光辐照提供电子激发与局部能量,热效应则帮助分子克服部分反应能垒,使反应可在较低整体温度下进行^[7]。但局部热点和光生自由基仍可能诱发局部积碳,因此需优化催化剂结构和光热响应能力。电催化则依靠电子而非热量驱动反应,通常在室温条件下操作。但是其效率不仅依赖催化剂本征特性,还受限于电荷传输、电场分布、电解质性质以及电极结构,且在长时间或高电流密度下,中间体滞留亦可导致积碳^[8]。

催化剂在甲烷转化过程中不仅承担着加快反应速率、降低能垒的核心功能,还在调控反应动力学与表面过程中发挥关键作用。通过合理设计催化剂的组成、结构和电子性质,可以在平衡反应动力学的同时有效调控反应路径,从而促进目标产物的生成,并调控积碳的形成与去除。催化剂的金属活性中心、载体酸碱性以及界面结构均会影响碳物种的生成与迁移。鉴于积碳问题的普遍性和复杂性,高效甲烷催化体系必须兼顾高选择性、高活性与优异的抗积碳性。本文综述了甲烷催化转化抗积碳催化材料的研究进展(图 1),重点总结了在甲烷转化为高附加值化学品过程中不同催化剂的作用机制,为设计高稳定性、高选择性的抗积碳催化材料提供参考。

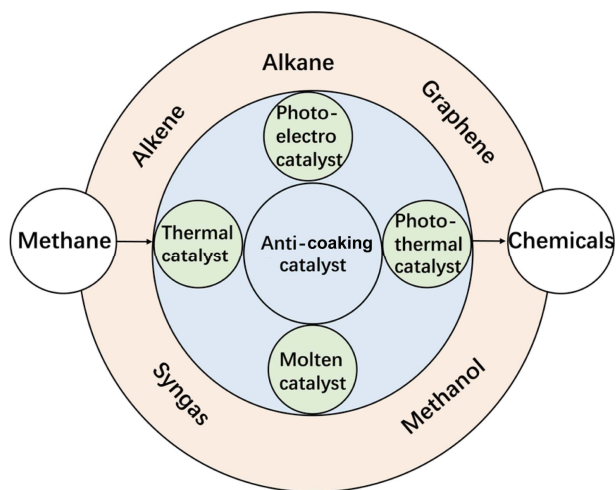


图1 甲烷转化为高附加值产品的抗积碳催化剂分类
Fig. 1 Classification of anti-coking catalysts for methane conversion to value-added products

1 热催化材料体系

甲烷作为结构稳定的小分子, 其化学转化在热力学上受限, 实现高效活化在很大程度上依赖于所选用的催化剂^[9]。一般认为, 甲烷分子首先在金属表面发生物理或化学吸附, 形成活化中间体^[9]。在此过程中, 活性金属的尺寸效应、表面缺陷状态以及金属-载体之间的相互作用均会显著影响 C-H 键的活化路径。吸附后的 CH₄ 分子可在不同条件下解离为 CH_x 物种, 该过程不仅与活性金属本身性质相关, 还受载体的酸碱性和表面能及缺陷结构等深刻影响^[10-12]。因此, 合理设计与优化催化材料对于提升其抗积碳性能至关重要。研究者们从活性金属选择与结构调控、载体性质优化、助剂与多相协同作用以及特殊结构构筑四个方面开展了深入探索。

1.1 活性金属的选择与调控

Ni、Pt、Pd 和 Rh 等活性金属因具有优异的 C-H 键活化能力而成为甲烷催化转化反应的核心活性组分。其中, Ni 是甲烷干重整(Dry reforming of methane, DRM)反应最重要的活性组分之一。He 等^[13]将原子级分散的超小 Ni 纳米粒子锚定在羟基位点, 所得催化剂在 750 °C 下表现出高稳定性。Tian 等^[14]发现位于不饱 Pd-O₃ 构型中的 Pd 单原子周围环绕着大量表面羟基物种, 其可在甲烷燃烧反应中增强晶格氧活性, 从而抑制催化剂失活。

Li 等^[15]在二维碳化钼(MXene)载体六角密堆积位点上锚定原子层厚度的 Pt 纳米层, 该催化剂在 750 °C 下实现了 7% 的甲烷转化率, 并可连续稳定

运行 72 h。研究表明, 强 Pt-Mo 界面相互作用稳定了 Pt 的原子级分散状态, 既有利于活化甲烷的第一个 C-H 键并形成甲基自由基, 又能促进解吸而非进一步脱氢, 从而有效抑制碳物种沉积(图 2(a))^[15]。Huang 等^[16]利用原位 X 射线吸收光谱、同步辐射真空紫外光电质谱和密度泛函理论计算等, 揭示甲基自由基生成速率与 Mo 位点的数量呈线性相关, 进而通过气相直接偶联形成乙烷。Peters 等^[17]研究表明, 积碳几乎完全覆盖在活性金属 Mo 位点上, 阻碍甲烷进入沸石孔道内并限制大分子产物(如萘)向外扩散, 最终改变了产物分布。Zhang 等^[18]则发现单原子 Rh 位点促进了 CH₄ 解离(速率控制步骤)和 CH₂O*中间体的形成, 显著提高了催化剂的抗积碳性能。

1.2 载体性质的优化

载体不仅为金属提供锚定位点, 还通过酸碱性、孔结构及氧缺陷等性质深刻影响反应路径。沸石类催化剂因其 Brønsted 酸位点(Si-OH-Al)在甲烷氧化过程中的作用而受到关注^[19]。Zhang 等^[20]和 Jeong 等^[21]均发现, 减少 Brønsted 酸位点会抑制积碳形成。Yu 等^[22]通过掺杂不同的 VIII 族元素来调节高活性 Co-Al 氧化物中活性氧的结合能, 以平衡 C-H 键活化和积碳消除的动力学过程。制备的 CoAl_{0.5}Ga_{1.5}O₄-R 催化剂在 DRM 反应中可稳定运行 1000 h 且无积碳。Pham-Ngoc 等^[23]制备的大孔 Ni/Al₂O₃ 催化剂具有丰富的 Ni-氧空位界面, 可有效促进 CO₂ 活化, 从而抑制积碳生成。Ye 等^[24]提出利用纳米粒子“出溶”效应调控积碳形成反应路径的策略: 通过弱 Rh-CeO₂ 和强 Rh-Sm₂O₃ 的相互作用, 平衡了 Ru 纳米粒子在 Ce-Sm 氧化物中的出溶过程, 从而抑制了积碳生成(图 2(b, c))。Cheng 等^[25]则将单位点 Ni 物种掺杂到 MFI 沸石骨架中, 使其保持 Ni^{δ+}-O^(2-δ)阳离子状态, CH₄ 在该位点上遵循 CH_x 介导的快速氧化路径, 从而有效避免了积碳形成。

1.3 助剂与多相协同

助剂和多相协同能够通过界面电子效应、氧迁移效应等途径显著调控催化反应过程。Zhang 等^[26]报道, 碳掺杂氮化硼(BCN)可将 Ni 纳米粒子锚定在层间界面或边界附近, Ni 和 BCN 之间的相互作用促进了 CO₂ 活化, 这是提高抗积碳性的关键(图 2(d))。Wang 等^[27]研究表明, Ir^{δ+}-O_v-Ce³⁺界面结构可促进 CH₄ 解离及 CH₂ 氧化为 CH₂O, 从而维持 DRM 反应的长期稳定性。Fan 等^[28]制备了平均粒径约为 1.7 nm 的阳离子镍簇(Ni^{δ+}, 0<δ<2)并将其稳定在氮

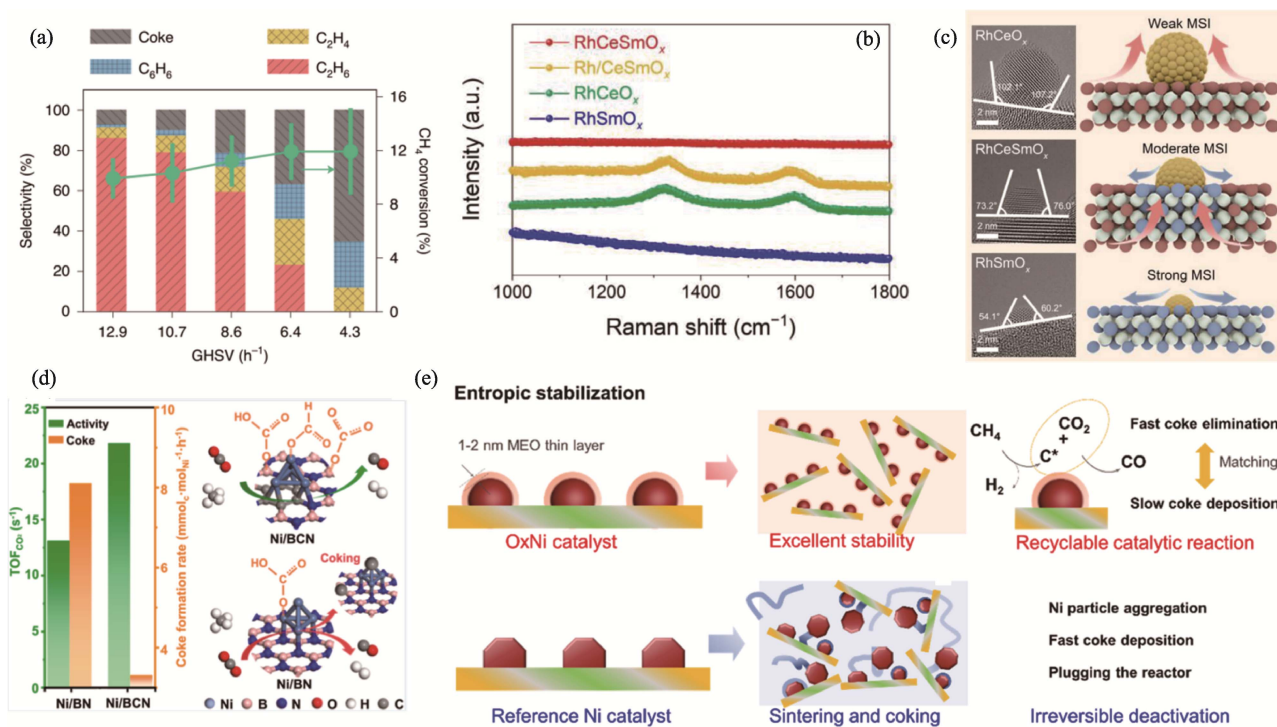


图 2 不同热催化剂的积碳性能及抗积碳示意图^[15, 24, 26, 32]

Fig. 2 Carbon deposition performance and schematic of anti-coking of different thermocatalysts^[15, 24, 26, 32]

(a) Catalytic performance of 2% (in mass) $\text{Pt}/\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ for non-oxidative coupling of methane^[15]; (b) Raman spectra of the catalysts after the DRM stability test^[24]; (c) High resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) images and corresponding contact angles with a schematic diagram of the different metal-support interaction (MSI) exsolution catalysts^[24]; (d) Carbon deposition rate and catalyst schematic diagram of Ni/BCN^[26]; (e) Schematic diagram of multielement oxide (MEO) thin layer constrained stable nickel catalyst^[32]

化硼表面, 所形成的 $\text{Ni}_x^{\delta+}-\text{O}-\text{B}$ 界面作为催化活性位点, 同样促进了 CO_2 活化。Wang 等^[29]采用原位生长方法制备了包覆于硅质岩中的超细双金属 NiCo, 在反应过程中, Ni 和 Co 原子向外表面和 NiCo 合金中心迁移, Ni/Co 比例的改变伴随着不同程度的稳态氧物种覆盖, 从而消解了表面碳沉积, 其中 $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.3}@\text{S-2}$ 催化剂在 100 h 内无积碳形成。Zhang 等^[30]指出, Mo 改性的 ZSM-5 作为“智能载体”, 可实现 MoO_x 和 MoO_xC_y 之间的动态变化, 在 DRM 反应过程中高效去除积碳。Johnson 等^[31]研究证明 Ni-Zn 金属化合物适用于低温 DRM 反应, Ni_3Zn 在 500 °C 下发生渗碳, 形成有序的 $\text{Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}$ 相, 掺入的间隙碳原子在 160 h 反应中增强了催化剂的稳定性。

1.4 构筑特殊结构

通过构筑核壳结构、限域结构及表面工程, 可在物理空间和能量学层面阻止碳的生成与积累。He 等^[32]报道了由 1~2 nm 厚的多元氧化物层包覆的 Ni 颗粒(15 nm), 在 600 °C 反应条件下几乎无积碳生成(图 2(e))。Kim 等^[33]报道了一种 SiO_2 纳米管壳包裹的原子级分散 Pt-Ni 物种的催化剂, 其可显著抑制 CO 歧化和 CH_4 分解导致的积碳, 在 500 °C 的 DRM 反应中保持了 120 h 的稳定性。Guo 等^[34]提出

了一种利用 Ni 台阶边缘位点与氮(N)杂原子耦合的策略来防止碳成核。由于碳物种和 Ni 台阶边缘位点之间的外延晶格匹配能够稳定碳核, 向 Ni 台阶位点引入 N 杂原子能够定向调节台阶位点周围 Ni 原子的 d 带中心, 并减弱碳中间体的产生和吸附, 从而抑制碳物种的成核和生长。同时, 具有 N 覆盖的 Ni 台阶位点加速了碳物种与 CO_2 的气化反应, 进一步抑制了碳沉积, 因此在 DRM 反应中实现了高稳定性。Kim 等^[35]提出了一种 Ru-Ni-Janus 相催化剂介导的新机制。Ru 金属嵌入 Ni 簇和钙钛矿表面之间, 避免了合金的形成, 同时利用双功能位点和界面应变效应调节了表面氧化-脱氢过程, 在 700 °C 的 DRM 反应中可保持 100 h 的稳定性。

2 光热/光电催化材料体系

2.1 光热催化剂

在温和条件下, 利用光热效应可以优化甲烷的脱氢路径^[36]。光生空穴(h^+)具有强氧化性, 能够在反应中促进晶格氧物种的活化, 调控碳物种参与的动力学过程, 从而抑制积碳的生成^[37]。表 1 对比了部分代表性光热催化剂的稳定性^[38-45]。Rao 等^[38]利用

单原子 Ni/CeO₂ 催化剂, 提出了低温光热催化 DRM 反应的抗积碳机理: 稳定的 Ni-O 配位结构可以使晶格氧直接氧化 CH₄ 生成 CH₃O, 避免 CH₃ 过度解离产生积碳。该催化剂在 472 °C 下连续运行 230 h 后, 反应活性仍保持稳定(图 3(a, b))。随后, 该团队^[39]发现, 在光热催化条件下, Ni/Pr₅-CeO₂ 催化性能显著优于 Ni/CeO₂。光电化学测试结果显示 Ni/Pr₅-CeO₂ 光效应响应能力更佳, 在光子作用下可以促进 C=O 键活化, 且 CO₃²⁻/HCO₃⁻ 中间体能够直接解离为 CO 物种, 避免甲酸盐路径产生的碳物种沉积, 实现碳物种的动态消除, 从而使催化剂能够在 110 h 内保持稳定催化。此外, Wang 等^[40]利用原位红外漫反射光谱(Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, DRIFTS)证明, NiMo/MgO 催化剂在光热条件下与热催化具有不同的反应路径(图 3(c, d))。在光热条件下, 甲酸盐路径有利于端羟基(-OH)与甲基(CH₃)重组形成羟甲基, 并逐步脱氢, 从而促进低温下生成氢气和一氧化碳。Xie 等^[46]利用原位 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)证实, 空穴(h⁺)在 TiO₂ 晶格氧位点活化 C-H 键生成甲基自由基(·CH₃), 而 AuPd 合金纳米颗粒加速·CH₃ 偶联生成 C₂ 化合物, 该催化剂连续反应 32 h 未出现明显性能衰减。Singh 等^[41]开发了一种用于甲烷无氧偶联制备乙烷反应的 Pd-Bi/Ga₂O₃ 光催化剂, 该催化剂能够在 100 h 内稳定地将 CH₄ 转化为乙烷和氢气, 并且经过 3 次循环后其活性和选择性几乎不变; 而 Pd/Ga₂O₃ 催化剂则在 117 h 反应后活性下降 54%~58%。机理研究表明, CH₄ 分子被 Ga₂O₃ 价带上的 h⁺ 氧化生成·CH₃ 和 H⁺, Bi 位点促进·CH₃ 偶联生成 C₂H₆, 从而减少其进一步解离形成积碳。

最近, Rao 等^[42]设计并开发了太阳能聚光催化系统, 利用 Ni/CeO₂(100) 催化剂开展了户外太阳能聚光 DRM 反应性能测试(图 3(e, f))。Zhou 等^[43]报道了一种“天线-反应器”结构的光催化剂, 其由铜

(Cu) 纳米颗粒“天线”和纳米颗粒表面的单钌(Ru)原子“反应器”组成。该催化剂在 727 °C 的光热催化 DRM 反应中能够运行 50 h 且活性无衰减。单原子分散的 Ru 位点被惰性的 Cu 原子所包围, CH₄ 在 Ru 位点上解离后, 吸附的碳物种被隔离在孤立的“反应器”上, 无法与其他碳中间体聚合, 从而在物理层面阻断了碳链生长和石墨化路径。同时, 热载流子通过“电子诱导脱附”机制促进 H₂ 从表面脱附, 抑制了逆水煤气副反应(CO₂+H₂→CO+H₂O), 并且该过程还能增加吸附态氧(O_{ads})含量, 而这些 O_{ads} 物种在光照条件下能够清除碳物种。

金属纳米颗粒在光照下产生的表面等离子体共振(Surface plasmon resonance, SPR)效应可增强局部电场, 促进电子-空穴对参与反应^[47]。同时, Ni 纳米颗粒与 CeO₂ 半导体的结合还会引起局域表面等离子体共振(Localized surface plasmon resonance, LSPR)^[48], 提升催化剂对太阳光辐射波的利用效率。Han 等^[44]合成的(Ni/CeO₂)@SiO₂ 核壳催化剂在 750 °C 光热催化 DRM 反应中持续运行 40 h, CH₄ 和 CO₂ 的转化率分别保持在约 66% 和 80%; 而在热催化条件下, CH₄ 转化率从 61% 降至 50%, CO₂ 转化率从 72% 降至 55%。这是由于载体的带隙较窄, 可以提高对光的吸收能力, 并且在光热反应条件下 CeO₂ 中丰富的氧空位能够增强 CO₂ 活化, 减少积碳形成。Ji 等^[45]利用 Pd-Ni/Al₂O₃ 催化剂的多功能反应界面, 实现了高效抗积碳与持久稳定的催化性能。Ni 和 Pd 纳米颗粒的强 SPR 效应增强了光响应性能。热重-质谱联用测试结果表明, Pd-Ni/Al₂O₃ 积碳速率仅为 7.7×10⁻⁴ g_c·g⁻¹·g_{catalyst}⁻¹·h⁻¹, 而 Pd/Al₂O₃ 积碳速率高达 2.2×10⁻² g_c·g⁻¹·g_{catalyst}⁻¹·h⁻¹, 是前者的 28.6 倍。其抗积碳机理在于: 光照下 Pd 和 Ni 纳米颗粒优先催化 CH₄ 解离, 促使活性碳物种迁移至在界面处的 Pd 纳米颗粒上, 随后活性晶格氧物种直接参与碳物种的氧化, 阻断其积聚路径。

表 1 光热催化剂的稳定性比较^[38-45]

Table 1 Comparison of the stability of photothermal catalysts^[38-45]

Catalyst	Reaction condition	Stability	Ref.
Ni/CeO ₂	CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/3, 20 mL·min ⁻¹ , 25 mg, 2.4 W·cm ⁻²	230 h	[38]
Ni/Pr ₅ -CeO ₂	CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/3, 20 mL·min ⁻¹ , 25 mg, 2.4 W·cm ⁻²	110 h	[39]
NiMo/MgO	CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/3, 20 mL·min ⁻¹ , 25 mg, 2.4 W·cm ⁻²	60 h	[40]
Pd-Bi/Ga ₂ O ₃	CH ₄ /Ar=1/9, 30 mL·min ⁻¹ , 800 mg, 20 W·cm ⁻²	100 h	[41]
Ni/CeO ₂ (100)	CH ₄ /CO ₂ =1/1, 10 mL·min ⁻¹ , 200 mg, 6.8 W·cm ⁻²	800 h	[42]
Cu-Ru/MgO-Al ₂ O ₃	CH ₄ /CO ₂ =1/1, 16 mL·min ⁻¹ , 1.5 mg, 19.2 W·cm ⁻²	50 h	[43]
(Ni/CeO ₂)@SiO ₂	CH ₄ /CO ₂ /N ₂ =3/3/4, 50 mL·min ⁻¹ , 25 mg, 300 W Xe lamp	40 h	[44]
Pd-Ni/Al ₂ O ₃	CH ₄ /CO ₂ /Ar=3/3/4, 89.6 mL·min ⁻¹ , 8 mg, 80.3 kW·cm ⁻²	50 h	[45]

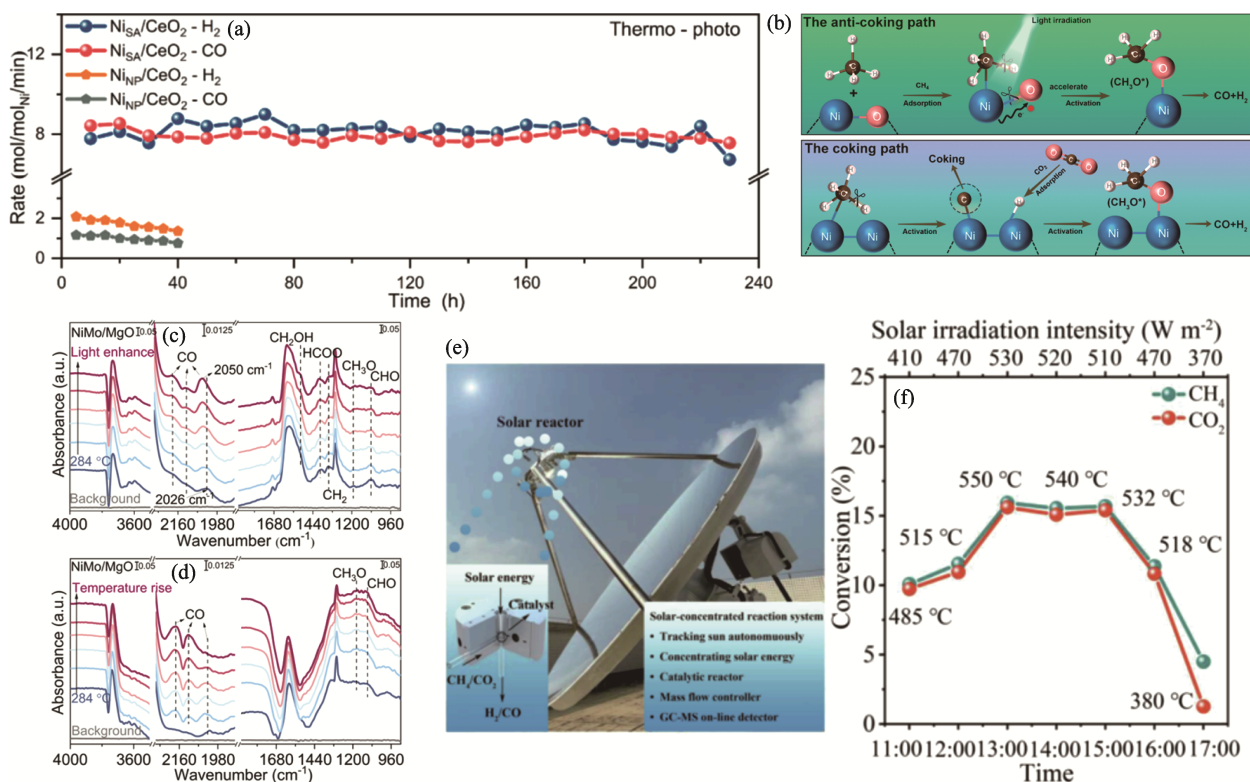


图 3 光热催化剂催化机理与抗积碳性能^[38, 40, 42]

Fig. 3 Mechanism and anti-coking performance of photothermal catalysts^[38, 40, 42]

- (a) Long-term stability of the thermo-photo catalytic DRM reaction over Ni_{SA}/CeO₂ and Ni_{NP}/CeO₂ catalysts at 472 °C^[38];
 (b) Comparison of the anti-coking mechanism and coking mechanism of Ni single-atom sites under synergistic photothermal catalysis^[38];
 (c, d) In situ DRIFTS spectra over NiMo/MgO under (c) photothermal and (d) thermal conditions^[40]; (e) Solar-concentrating catalytic system^[42]; (f) Solar-concentrated catalytic DRM performance by using sunlight over Ni/CeO₂(100) catalyst (the test was performed on November 16, 2022, at 104°11'15.0936" E and 30°49'56.82" N)^[42]

2.2 光电催化剂

施加外电场可以精确调控化学反应的动力学过程以及催化剂结构^[49-50]。Lee 等^[51]制备了一种具有高储氧能力的高熵合金(HEA)阳极材料,用于电催化甲烷重整反应,经过 600 °C、30 h 的稳定性测试后,拉曼光谱显示其表面无积碳。Jiao 等^[52]研究了 Ni₁₆/ZrO₂ 催化剂在外部电场下的 DRM 性能。该催化剂由 Ni₁₆ 纳米棒负载于四方相 ZrO₂(110)表面构成,相较于 Ni(111)催化剂, Ni₁₆/ZrO₂ 催化剂在正负电场下均能显著降低反应能垒,即正电场促进甲烷活化和 CH_x 氧化,负电场则有利于 CO₂ 活化,从而抑制 Boudouard 反应和甲烷裂解引起的积碳。Lv 等^[53]以 Sm_{0.17}Rh_{0.03}Ce_{0.8}O_{2-δ} 为载体,经氢气原位还原自析出 Rh 纳米粒子,构建了 Ce³⁺-Vo-Rh^{δ+} 界面活性位,制备得到电-热串联甲烷超干重整的多功能催化剂。Rh 纳米粒子被 Ce³⁺ 包埋形成中等强度金属-载体相互作用,在 800 °C、200 mA·cm⁻² 反应条件下能够稳定运行 200 h 且无积碳(图 4(a))。

Guo 等^[54]采用射频等离子体技术改性 Ni 修饰

的 MCM-41 催化剂(催化剂合成过程如图 4(b)所示)。在 750 °C 下,催化剂的 CH₄ 和 CO₂ 平均转化率分别达到 81.1% 和 84.0%,且 30 h 内 CH₄ 和 CO₂ 转化率分别仅下降 12.7% 和 4.6%。机理研究表明,等离子体处理可显著减小 Ni 颗粒尺寸(从 20.9 nm 降至 8.5 nm),增强 Ni 物种与 MCM-41 载体之间的相互作用,有效抑制高温下 Ni 颗粒的迁移与团聚,同时提升催化剂表面吸附氧含量,有助于动态消除积碳。随后,该团队^[55]通过十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)辅助的射频放电等离子体处理制备 Ni 基催化剂,其中 NM-CTAB-PN₂h 催化剂上的积碳量仅为 2.36%,表现出良好的抗积碳性能(图 4(c))。等离子体处理不仅促进了 Ni 物种在 MCM-41 载体中的渗透,还通过引入氧空位来消除反应过程中的碳沉积物,从而维持催化剂的活性和稳定性。Xu 等^[56]以层状双氢氧化物(LDH)为前驱体制备了 Ni 基混合氧化物 Ni/MO 催化剂,用于电驱动的 DRM 反应。在反应温度 700 °C、CH₄/CO₂ 摩尔比 1:1 的条件下,CO₂ 和 CH₄ 转化率分别达 79% 和 91%,未出现明显活性

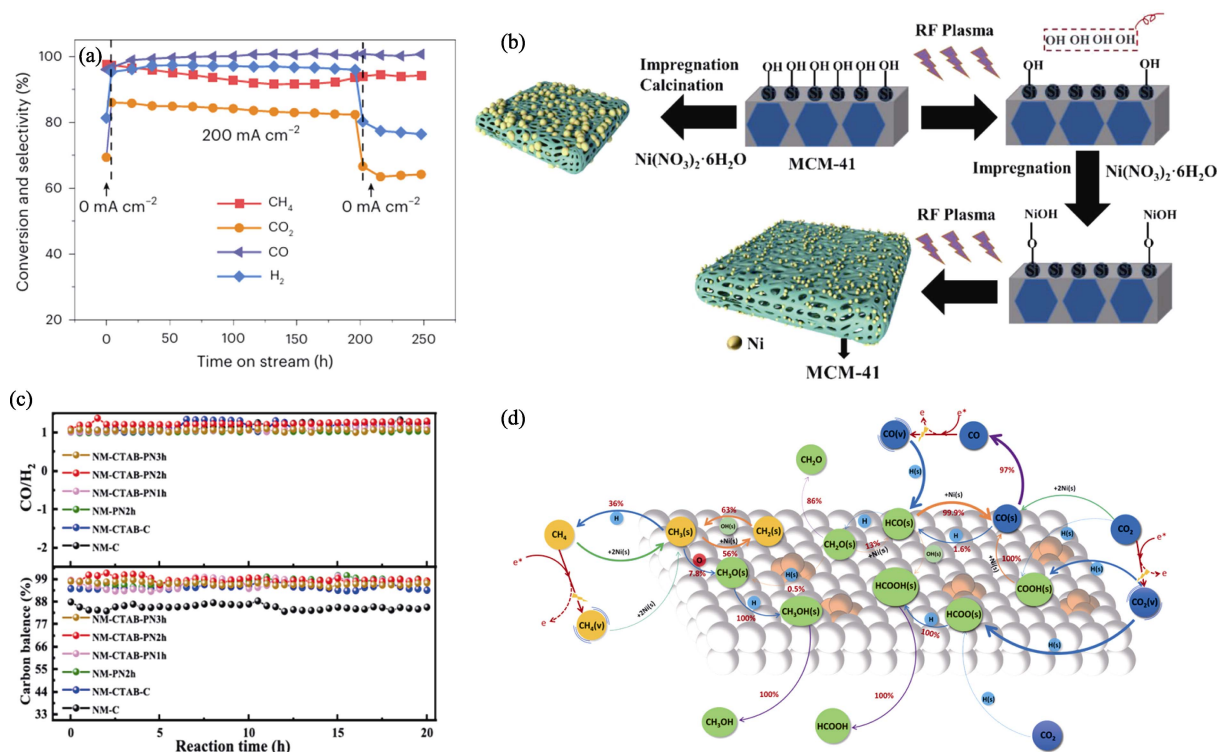


图4 在电场调控下催化剂的合成机理、积碳性能及抗积碳示意图^[53-55, 57]

Fig. 4 Diagrams of the synthesis mechanism of the catalyst under electric field regulation, carbon deposition performance, and anti-coking illustration^[53-55, 57]

(a) Time-on-stream stability at 800 °C and 200 mA·cm⁻² using a CO₂/CH₄ feed ratio of two^[53]; (b) Schematic diagram of the catalyst preparation^[54]; (c) CO₂ conversion^[55]; (d) Network of surface reaction pathways for plasma-catalytic CH₄/CO₂ reforming over Ni-based catalyst^[57]

衰减。该系统通过电能驱动实现等离子体能量向后置催化剂的有效传递,降低了能量消耗。Sun 等^[57]通过等离子体催化的 DRM 反应发现, Ni/SiO₂ 催化剂在反应条件下的 CO₂ 和 CH₄ 总转化率达 16%; 在 200 °C、脉冲频率 20 kHz 以及脉冲持续时间 200 ns 条件下催化剂活性无衰减。等离子体生成的 H 和 O 原子通过反应(如 C(s)+H→CH(s)和 C(s)+O→CO(s))有效消耗了积碳,使积碳的形成和消除达到动态平衡,从而维持催化剂的稳定性(催化剂表面反应路径如图 4(d)所示)。

除此之外,介质阻挡放电(DBD)作为一种常见的非热等离子体技术,可在室温下进行反应。Nozaki 等^[58-59]提出 DBD 等离子体能够激发水分子以及多种自由基物种(如 O·、OH·),有效氧化化学吸附的固体碳,从而再生用于 CH₄ 脱氢的活性位点。Chen 等^[60]提出了一种新型的等离子体辅助化学链甲烷干重整(CL-DRM)技术,使用高介电常数的 γ-Al₂O₃ 作为催化剂,在室温((35±2) °C)下,利用等离子体辅助将 CH₄ 裂解为氢气和积碳,随后利用等离子体激活 CO₂(C+CO₂→2CO),将积碳转化为 CO,从而实现积碳的消除与资源化利用。

3 熔融催化材料体系

3.1 熔融裂解催化剂

熔融介质作为一种新型抗积碳催化材料,主要包括熔融金属、合金、熔融盐及其复合体系。低熔点金属(如 Sn、Bi、Ga、In 等)在较高温度下形成熔融态,有利于碳产物的分离,但其活性较低(图 5(a))^[61]。通过引入 Ni、Pt、Cu、Co、Mo 等活性金属形成合金(如 Ni-Bi、Cu-Bi、Cu-In、Ni-Sn、NiMo-Bi),可显著降低反应温度(降至 800~1065 °C),将甲烷转化率提升至 95%以上,并生成高纯度氢气和石墨、碳纳米管等高附加值碳材料^[61-65]。熔融盐体系(如 KCl、MnCl₂-KCl、CuCl₂ 等)易于与碳产物分离,可避免金属杂质残留^[66-68],其中 MnCl₂-KCl 在 1050 °C 下的氢气选择性高达 99%,且可通过水洗获得高纯度碳产物^[67]。进一步发展的盐/金属复合体系(如 Ni-Bi/NaBr-KBr、Co-Mn/NaBr-KBr)兼具金属高活性和与盐相易分离的优势^[69-71],可将碳产物中的金属杂质降至 2%(质量分数)以下^[69]。熔融介质催化剂利用碳产物与熔体的密度差,使碳上浮

至表面,实现碳产物与催化剂的实时分离,从而保障体系的长期稳定运行,推动甲烷裂解技术工业化进程。

3.2 熔融盐/金属催化剂

1931年, Tyrer^[72]首次提出利用熔融介质作为甲烷热解的催化剂。1999年, Steinberg^[73]提出以熔融锡作为传热介质用于碳氢化合物的热解。其基本原理是:甲烷气泡在熔融介质(如锡、铋、铝等)中上升时,受到高温熔体的作用而发生裂解,经分离处理后,可以获得氢气,而碳产物因密度较低漂浮于熔体表面。2017年, Upham等^[61]采用熔融 Ni-Bi 合金作为介质,在 1065 °C 的催化条件下实现了 95% 的甲烷转化效率。熔融盐与金属催化剂因可在高温液相环境中实现活性位原子级分散、产物即时分离与连续操作,已成为甲烷裂解制氢-碳领域的研究热点。

熔融金属/合金催化剂是以低熔点金属(Sn、Bi、Ga、In 等)为催化剂或将 Ni、Pt、Cu 等活性金属溶入其中形成液态合金^[61, 74]。液相的高流动性、高电子密度和各向同性表面促使 CH₄ 在气-液界面迅速裂解,生成的石墨或纳米碳因密度差异自动上浮至熔体表面,从而避免传统固体催化剂因积碳而失活(图 5(b))^[61, 64]。合金相中的活性金属呈原子级分散并携带一定负电荷(电荷越小,活性越高)^[61],通过削弱 C-H 键实现甲烷活化。Upham 等^[61]设计了 27%Ni-73%Bi(摩尔分数)熔融合金,在 1.1 m 气泡柱和 1065 °C 的 CH₄ 气氛下实现 95% 的甲烷转化率,且在 170 h 内活性无衰减;理论计算结果表明 Ni 原子负电荷与催化活性呈负相关。Chen 等^[64]研究表明,在 NiMo-Bi 三元液态合金中引入 Mo 使表观活化能降至 81.2 kJ·mol⁻¹, 800 °C 下氢气产率达到 4.05 mL_{H₂}·g_{Ni}⁻¹·min⁻¹,能够稳定运行 120 h。

熔融盐催化剂是以碱金属卤化物或其共晶盐为主体,通过引入过渡金属离子(Mn²⁺、Cu²⁺、Cr³⁺等)形成可溶性离子络合物,降低 C-H 键解离能,同时碳产物漂浮于盐层表面,经水洗即可实现盐-碳分离,大幅降低后处理成本。熔盐中的金属-氯离子络合物作为活性物种,将反应路径从气相自由基主导转变为表面催化脱氢,从而提高氢气选择性并抑制 C₂₊ 烃生成。Kang 等^[67]报道的 MnCl₂-KCl(摩尔比 67:33)熔盐在 1050 °C 下的氢气选择性达 99%;同位素交换实验证实反应以表面催化脱氢为主,水洗后碳纯度>93%(原子分数)。Parkinson 等^[66]研究了单价碱金属卤化物(NaBr、KBr、KCl)熔盐体系,指出 Na⁺与碳的润湿性差,有利于碳的浮选,可获得原子分数 97.4%的高纯碳;添加 γ-Al₂O₃ 纳米颗粒可进

一步将表观活化能从 246.9 kJ·mol⁻¹ 降至 128.4 kJ·mol⁻¹。Zhao 等^[68]系统比较了 CrCl₃、FeCl₃、RuCl₃、NiCl₂、PdCl₂、CuCl₂ 在 KCl 熔盐中的催化性能,发现这些盐类可形成 KCuCl₃ 等离子复合物,使 C-H 键解离能从 4.66 eV 降至 1.74 eV,催化活性次序为 Cu²⁺>Ni²⁺>Fe³⁺>Cr³⁺>Pd²⁺>Ru³⁺。甲烷分子在熔融盐中形成气泡,在气泡内生成碳球和氢气,在气泡和熔融介质界面生成片层碳和氢气(图 5(c))。

熔融盐/金属复合催化剂将熔融金属/合金相与熔盐相耦合,利用合金相提供高活性位点,盐相充当隔离-浮选介质,实现“高转化率-低金属残留-长期稳定”三重目标。其工作原理为合金相负责 CH₄ 裂解与碳溶解;盐相通过离子-碳弱相互作用将碳颗粒迅速带离合金表面,抑制晶须生长与床层堵塞,同时盐层阻隔金属向碳相迁移(图 5(d))^[69],水洗即可同时去除盐与金属杂质。Rahimi 等^[69]构建了 Ni-Bi/NaBr-KBr 上下两相反应器,通过 5 cm 厚的熔盐层将碳中金属杂质从单相体系的 83%降至<5%(质量分数),后续经酸洗-水洗后进一步降至<2%(质量分数),连续运行 170 h 后未见失活。Noh 等^[71]设计了三段式气泡柱反应器(熔融 Ni-Bi-ZrO₂-熔融 NaBr),利用 ZrO₂ 增大气液接触面积,使 985 °C 下甲烷转化率由 32%提升至 37%,并在 50 h 稳定性测试中无衰减。Erbasan 等^[75]通过理论计算揭示, Cu 和 Al 作为促进剂可分别将 Bi-Ni 合金中的甲烷解离平均时间降低 27%和 18%,其中 Cu 通过直接参与反应及与 Ni 电子协同双重机制提高活性,为复合体系提供了理论设计依据。Patzschke 等^[70]构建了 Co-Mn/NaBr-KBr 合金-盐复合体系,通过调控 Co:Mn 摩尔比(0→2)使表观活化能从 194.4 kJ·mol⁻¹ 降至 175.5 kJ·mol⁻¹;Co 富集表面抑制碳沉积,在 1000 °C 下甲烷转化率达 10.4%且能稳定运行 72 h。

Upham 等^[61]研究了 27%Ni-73%Bi 熔融合金在 1.1 m 气泡柱反应器中的抗积碳机制,发现生成的石墨碳连续漂浮至合金表面并可被机械移除,证实液相界面更新是避免积碳失活的关键。Rahimi 等^[69]构建了 Ni-Bi/NaBr-KBr 两相体系,通过上层熔盐物理隔离并捕集碳颗粒,使碳中金属杂质由单相的 83%降至<5%(质量分数),证明盐相浮选-隔离耦合的自清洁效应。Noh 等^[71]设计了 Ni-Bi/NaBr/ZrO₂ 三段式反应器,利用 ZrO₂ 增加气泡-熔体碰撞频率,促使碳迅速脱离金属表面并上移至盐层,50 h 稳定性测试中保持 37%甲烷转化率且无压降增加。Geißler 等^[76]在液态 Sn 气泡柱中发现碳粉自动聚集于熔锡顶部,而反应器壁仅形成<10 μm 的薄碳层,

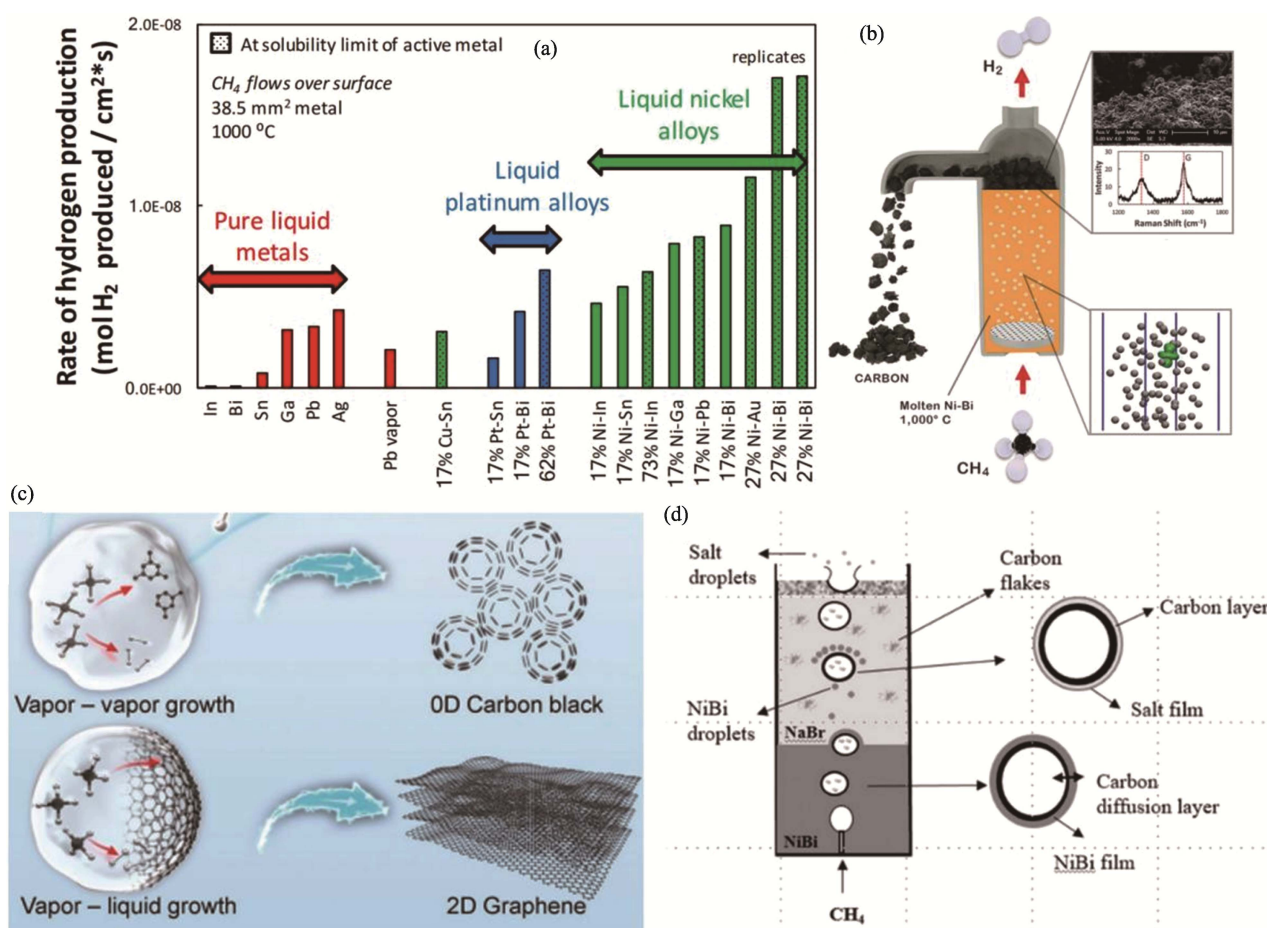


图5 不同类型熔融介质的催化活性与反应机理^[61, 68-69]

Fig. 5 Catalytic activity and reaction mechanism diagrams for different types of molten media^[61, 68-69]

(a) Catalytic activity of various mono-metallic and alloy systems for methane pyrolysis under molten conditions^[61]; (b) Mechanistic schematic of methane decomposition over molten metals/alloys^[61]; (c) Molten salts^[68]; (d) Molten salt-metal composite catalysts^[69]

证明液态金属表面张力驱动碳迁移,能有效避免壁面积碳导致的传热恶化。Patzschke 等^[70]报道了 Co-Mn/NaBr-KBr 熔盐体系中, Co 富集表面抑制亚表面碳过饱和,碳以纳米晶-无定形混合相形式漂浮于盐层,72 h 连续运行无晶须堵塞,揭示活性元素调控溶解-析出平衡对自清洁界面的重要性。熔融体系通过“液相流动-密度浮选-界面更新-盐相隔离”协同机制实现了动态自清洁。Yang 等^[77-78]将熔融 KCl 用于 Cu 球与金属氧化物的甲烷热解,在熔融 KCl 的浸润作用下,石墨烯与 Cu 球表面发生脱离,借助石墨烯与熔融 KCl 的密度差以及气泡的推动作用,石墨烯上浮至熔融盐表面,部分石墨烯随气流排出反应管,实现了碳与催化剂的实时分离,有利于甲烷裂解制氢-碳的长周期运行。

4 结论与展望

甲烷催化转化在全球能源转型与化工产业升级

中具有重要的战略意义,但催化剂在运行过程中普遍面临积碳失活问题,严重制约了反应的长期稳定性与工业可持续性。催化剂失活的主要原因可归纳如下: (1)积碳未能及时被氧化。如氧化性阴离子供给不足与界面传质受限导致局部贫氧化环境,使甲烷在金属位点发生过度裂解并形成选择性积碳。(2)活性位的动态减少。如高温与强还原气氛诱导金属颗粒团聚或烧结。(3)催化剂结构畸变,间接促进积碳。如金属-载体界面不稳定、孔结构塌陷或结构重构,诱导反应路径偏离或副产物积聚等。(4)杂质毒化。如原料中存在的硫、氯及重烃与金属活性位点结合,破坏其结构并削弱氧化能力,从而加速积碳累积。

为了提高催化剂寿命,近年来的再生策略可主要概括为三类: (1)原位消解并再生。通过氧化/蒸汽气化或原位氧化-还原循环,及时去除表面积碳。例如,熔融盐体系可利用盐相氧化性阴离子实现催化剂的持续自再生。(2)活性位点与界面优化。通过精细调控金属-载体协同结构和活性位点的化学环境,实现

碳物种生成与消除的动态平衡, 增强催化剂稳定性和抗积碳能力。(3)外场耦合强化。在传统热催化基础上耦合光、电、等离子体等外场, 通过调节金属电子结构、界面化学环境及反应动力学路径, 协同降低 C-H 键活化能, 抑制碳沉积, 延长催化剂寿命。

未来甲烷催化转化的研究仍将聚焦于催化剂结构优化与反应动力学调控, 以实现高稳定性、抗积碳和长寿命运行。通过设计可原位再生与自修复的催化体系, 深入优化金属活性中心、载体结构及金属-载体界面, 实现碳物种生成、迁移与消除的动态平衡。结合光热、光电等外场耦合机制, 进一步调节电子结构和界面化学环境, 优化反应动力学过程, 有效抑制碳沉积并延长催化剂寿命。与此同时, 开发多种原位/工况表征技术与多尺度模拟方法, 深入揭示反应过程中催化剂的结构演化和动力学特征, 为精准结构设计提供理论依据。此外, 利用机器学习和高通量筛选技术可加速新型高性能抗积碳催化剂的开发。

总之, 未来研究应以“结构优化-动力学调控-外场强化-智能化设计”为核心主线, 系统推动高效、稳定、可持续的甲烷催化转化技术的进步与应用。

参考文献:

- [1] NI Y W, TIAN J Q, HAN Z, *et al.* Catalysis in sustainable energy resources: overview studies of hydrogen, methane, biomass and plastics. *Industrial Chemistry & Materials*, 2025, **3(3)**: 257.
- [2] ZHANG H, BOLSHAKOV A, MEENA R, *et al.* Revealing active sites and reaction pathways in methane non-oxidative coupling over iron-containing zeolites. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62(32)**: e202306196.
- [3] BUELENS L C, GALVITA V V, POELMAN H, *et al.* Super-dry reforming of methane intensifies CO₂ utilization via Le Chatelier's principle. *Science*, 2016, **354(6311)**: 449.
- [4] ZHU Z Z, GUO W Y, ZHANG Y, *et al.* Research progress on methane conversion coupling photocatalysis and thermocatalysis. *Carbon Energy*, 2021, **3(4)**: 519.
- [5] LE SACHÉ E, REINA T R. Analysis of dry reforming as direct route for gas phase CO₂ conversion. The past, the present and future of catalytic DRM technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022, **89**: 100970.
- [6] LI Q, OUYANG Y X, LI H L, *et al.* Photocatalytic conversion of methane: recent advancements and prospects. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61(2)**: e202108069.
- [7] SONG H, MENG X G, WANG Z J, *et al.* Solar-energy-mediated methane conversion. *Joule*, 2019, **3(7)**: 1606.
- [8] SHAH M S A S, OH C, PARK H, *et al.* Catalytic oxidation of methane to oxygenated products: recent advancements and prospects for electrocatalytic and photocatalytic conversion at low temperatures. *Advanced Science*, 2020, **7(23)**: 2001946.
- [9] VOGT C, WECKHUYSEN B M. The concept of active site in heterogeneous catalysis. *Nature Reviews. Chemistry*, 2022, **6(2)**: 89.
- [10] VAN DEELEN T W, MEJÍA C H, DE JONG K P. Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity. *Nature Catalysis*, 2019, **2**: 955.
- [11] ZENG L, CHENG Z, FAN J A, *et al.* Metal oxide redox chemistry for chemical looping processes. *Nature Reviews Chemistry*, 2018, **2**: 349.
- [12] GUO X G, FANG G Z, LI G, *et al.* Direct, nonoxidative conversion of methane to ethylene, aromatics, and hydrogen. *Science*, 2014, **344(6184)**: 616.
- [13] HE D D, ZHANG Y M, LI T, *et al.* Designing ultra-stable and surface-exposed Ni nanoparticles with dually confined microenvironment for high-temperature methane dry reforming. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35(2)**: 2412895.
- [14] TIAN J S, KONG R, WANG Z, *et al.* Enhancing methane combustion activity by modulating the local environment of Pd single atoms in Pd₁/CeO₂ catalysts. *ACS Catalysis*, 2024, **14(1)**: 183.
- [15] LI Z, XIAO Y, CHOWDHURY P R, *et al.* Direct methane activation by atomically thin platinum nanolayers on two-dimensional metal carbides. *Nature Catalysis*, 2021, **4**: 882.
- [16] HUANG X, EGGART D, QIN G Q, *et al.* Methyl radical chemistry in non-oxidative methane activation over metal single sites. *Nature Communications*, 2023, **14**: 5716.
- [17] PETERS S, RIEG C, BARTLING S, *et al.* Accessibility of reactants and neighborhood of Mo species during methane aromatization uncovered by *operando* NAP-XPS and MAS NMR. *ACS Catalysis*, 2023, **13(19)**: 13056.
- [18] ZHANG Y N, CAO N, WANG K, *et al.* Atomically dispersed Rh-O-V pairs promote methane dry reforming with sustained catalytic activity. *ACS Catalysis*, 2025, **15(11)**: 8833.
- [19] ZHAO X Y, YIN H B, LIN H F, *et al.* The importance of Si-ONa-Al moieties in Fe/ZSM-5 zeolite catalysts for selective oxidation of methane to acetic acid. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64(40)**: e202511056.
- [20] ZHANG H X, WEI L H, SUN Y W, *et al.* Brønsted acid site catalytic role in methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5. *ACS Catalysis*, 2024, **14(15)**: 11591.
- [21] JEONG Y, JUNE H, ROH J, *et al.* Enhanced structural stability of Mo/ZSM-5 for regenerability improvement in shale gas aromatization: the effect of external acidity and defect density. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, **379**: 125655.
- [22] YU J Q, LE T E, JING D P, *et al.* Balancing elementary steps enables coke-free dry reforming of methane. *Nature Communications*, 2023, **14**: 7514.
- [23] PHAM-NGOC N, JAMSAZ A, LEE Y, *et al.* Homogeneous formation of a disordered NiAl₂O₄ structure in three-dimensional macroporous Ni/Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane and coke-resistant catalytic behavior on its Ni-oxygen vacancy interface. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **510**: 161545.
- [24] YE Y J, LEI H F, QIN Y B, *et al.* Harmonizing nanoparticle exsolution from Ce-Sm oxide matrix for stable methane dry reforming. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64(31)**: e202503997.
- [25] CHENG Q P, YAO X L, OU L F, *et al.* Highly efficient and stable methane dry reforming enabled by a single-site cationic Ni catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145(46)**: 25109.
- [26] ZHANG X Y, DENG J, LAN T W, *et al.* Promoting methane dry reforming over Ni catalysts via modulating surface electronic structures of BN supports by doping carbon. *ACS Catalysis*, 2022, **12(22)**: 14152.
- [27] WANG H, CUI G Q, LU H, *et al.* Facilitating the dry reforming of methane with interfacial synergistic catalysis in an Ir@CeO_{2-x} catalyst. *Nature Communications*, 2024, **15**: 3765.
- [28] FAN J, LI W C, HE L, *et al.* Generating cationic nickel clusters

- over oxygen-functionalized boron nitride to boost methane dry reforming. *ACS Catalysis*, 2024, **14**(23): 17748.
- [29] WANG J Y, FU Y, KONG W B, *et al.* Investigation of atom-level reaction kinetics of carbon-resistant bimetallic NiCo-reforming catalysts: combining microkinetic modeling and density functional theory. *ACS Catalysis*, 2022, **12**(8): 4382.
- [30] ZHANG X Y, DENG J, PUPUCEVSKI M, *et al.* High-performance binary Mo-Ni catalysts for efficient carbon removal during carbon dioxide reforming of methane. *ACS Catalysis*, 2021, **11**(19): 12087.
- [31] JOHNSON O, HE Y, RICHTER J, *et al.* Stabilizing catalytic performance in dry reforming of methane via surface-engineered intermetallic carbide nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147**(20): 16786.
- [32] HE L, LI M R, LI W C, *et al.* Robust and coke-free Ni catalyst stabilized by 1–2 nm-thick multielement oxide for methane dry reforming. *ACS Catalysis*, 2021, **11**(20): 12409.
- [33] KIM S, LAUTERBACH J, SASMAZ E. Yolk-shell Pt-NiCe@SiO₂ single-atom-alloy catalysts for low-temperature dry reforming of methane. *ACS Catalysis*, 2021, **11**(13): 8247.
- [34] GUO D, LI M S, LU Y, *et al.* Enhanced thermocatalytic stability by coupling nickel step sites with nitrogen heteroatoms for dry reforming of methane. *ACS Catalysis*, 2022, **12**(1): 316.
- [35] KIM H, LEE S, SEO B, *et al.* Surface interactive assembly of ruthenium based Janus bimetallic nanoparticles with active dual-function sites for efficient use in CO₂ utilization. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(27): 2418874.
- [36] LIU C Y, QIAN B, XIAO T C, *et al.* Illustrating the fate of methyl radical in photocatalytic methane oxidation over Ag-ZnO by *in situ* synchrotron radiation photoionization mass spectrometry. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62**(32): e202304352.
- [37] MING L Y, WANG C L, HU Y H. CePMo_{0.12}O₄₀/TiO₂ catalysts for photocatalytic oxidation of methane to value-added organic oxygenates. *International Journal of Energy Research*, 2021, **45**(9): 12996.
- [38] RAO Z Q, WANG K W, CAO Y H, *et al.* Light-reinforced key intermediate for anticoking to boost highly durable methane dry reforming over single atom Ni active sites on CeO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145**(45): 24625.
- [39] RAO Z Q, HUANG Z A, CHEN G X, *et al.* Atomically dispersed praseodymium-modified Ni active sites boost the direct cleavage of carbonate intermediates for photothermal CO₂ conversion. *ACS Nano*, 2025, **19**(28): 25904.
- [40] WANG J B, HUANG Z A, HU W, *et al.* Constructing molybdenum-stabilized nickel-oxo sites for boosting low-temperature dry reforming of methane. *ACS Catalysis*, 2025, **15**(22): 18944.
- [41] SINGH S P, YAMAMOTO A, FUDO E, *et al.* A Pd-Bi dual-cocatalyst-loaded gallium oxide photocatalyst for selective and stable nonoxidative coupling of methane. *ACS Catalysis*, 2021, **11**(22): 13768.
- [42] RAO Z Q, HUANG Z A, ZHANG K K, *et al.* Concentrated-solar catalytic methane dry reforming with ultrahigh conversion and durability. *Nature Communications*, 2025, **16**: 9605.
- [43] ZHOU L N, MARTIREZ J M P, FINZEL J, *et al.* Light-driven methane dry reforming with single atomic site antenna-reactor plasmonic photocatalysts. *Nature Energy*, 2020, **5**: 61.
- [44] HAN K H, WANG Y, WANG S, *et al.* Narrowing band gap energy of CeO₂ in (Ni/CeO₂)@SiO₂ catalyst for photothermal methane dry reforming. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **421**: 129989.
- [45] JI L, LI Y Z, WU J C, *et al.* Light-promoted synergistic effect significantly enhances the performance of photothermocatalytic dry reforming of methane on low-loading Pd-Ni/Al₂O₃. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **519**: 165227.
- [46] XIE J, JIANG Y, LI S, *et al.* Stable photocatalytic coupling of methane to ethane with water vapor using TiO₂ supported ultralow loading AuPd nanoparticles. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2023, **39**(10): 2306037.
- [47] AWAZU K, FUJIMAKI M, ROCKSTUHL C, *et al.* A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(5): 1676.
- [48] WANG M Y, YE M D, IOCOZZIA J, *et al.* Plasmon-mediated solar energy conversion via photocatalysis in noble metal/semiconductor composites. *Advanced Science*, 2016, **3**(6): 1600024.
- [49] XIAO Q H, ZHOU Y, MIAO X C, *et al.* Study on the as-cast microstructure and mechanical properties of 35CrMo steel based on electric field control. *Materials Research Express*, 2024, **11**(4): 046512.
- [50] ZHENG M, GUAN P F. Electric field control of photoluminescence response in lanthanide doped ferroelectric materials: a brief review. *Ferroelectrics*, 2022, **598**(1): 152.
- [51] LEE K X, HU B X, DUBEY P K, *et al.* High-entropy alloy anode for direct internal steam reforming of methane in SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(90): 38372.
- [52] JIAO H, WANG G C. Mechanistic study of a coke-resistance Ni/ZrO₂ catalyst for dry reforming of methane under external electric fields: a combined first-principles and microkinetic modeling study. *Catalysis Science & Technology*, 2024, **14**(14): 4045.
- [53] LV H F, DONG X, LI R T, *et al.* Super-dry reforming of methane using a tandem electro-thermocatalytic system. *Nature Chemistry*, 2025, **17**(5): 695.
- [54] GUO F, CAO W Y, WANG L, *et al.* High activity and strong coke resistance of nickel CO₂-CH₄ reforming catalyst promoted by different plasma treated modes. *Molecular Catalysis*, 2023, **535**: 112821.
- [55] GUO F, ZHANG R H, CAO W Y, *et al.* CTAB-assisted radio frequency discharge plasma treatment enhances catalytic activity at sustained coking resistance of nickel-based catalysts for CO₂/CH₄ reforming reaction. *Molecular Catalysis*, 2024, **569**: 114557.
- [56] XU W C, BUELENS L C, GALVITA V V, *et al.* Improving the performance of gliding arc plasma-catalytic dry reforming via a new post-plasma tubular catalyst bed. *Journal of CO₂ Utilization*, 2024, **83**: 102820.
- [57] SUN J T, CHEN Q, QIN W Y, *et al.* Plasma-catalytic dry reforming of CH₄: effects of plasma-generated species on the surface chemistry. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **498**: 155847.
- [58] NOZAKI T, TSUKIJIHARA H, FUKUI W, *et al.* Kinetic analysis of the catalyst and nonthermal plasma hybrid reaction for methane steam reforming. *Energy & Fuels*, 2007, **21**(5): 2525.
- [59] NOZAKI T, OKAZAKI K. Non-thermal plasma catalysis of methane: principles, energy efficiency, and applications. *Catalysis Today*, 2013, **211**: 29.
- [60] CHEN Y X, ZHU T H, QI C H, *et al.* Plasma-assisted chemical-looping dry reforming of methane for hydrogen generation at room temperature. *Fuel*, 2025, **400**: 135664.
- [61] UPHAM D C, AGARWAL V, KHECHFE A, *et al.* Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon. *Science*, 2017, **358**(6365): 917.
- [62] PALMER C, TARAOKAR M, KRISTOFFERSEN H H, *et al.* Methane pyrolysis with a molten Cu–Bi alloy catalyst. *ACS Catalysis*, 2019, **9**(9): 8337.
- [63] ZAGHLOUL N, KODAMA S, SEKIGUCHI H. Hydrogen

- production by methane pyrolysis in a molten-metal bubble column. *Chemical Engineering & Technology*, 2021, **44**(11): 1986.
- [64] CHEN L N, SONG Z G, ZHANG S C, *et al.* Ternary NiMo-Bi liquid alloy catalyst for efficient hydrogen production from methane pyrolysis. *Science*, 2023, **381**(6660): 857.
- [65] CAI G P, MIEDERHOFF N, D'ENTREMONT S, *et al.* Production of carbon fibers using a molten Cu-In catalyst for methane pyrolysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(49): 67674.
- [66] PARKINSON B, PATZSCHKE C F, NIKOLIS D, *et al.* Methane pyrolysis in monovalent alkali halide salts: kinetics and pyrolytic carbon properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(9): 6225.
- [67] KANG D, RAHIMI N, GORDON M J, *et al.* Catalytic methane pyrolysis in molten MnCl₂-KCl. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **254**: 659.
- [68] ZHAO Y F, SHI Z Y, ZHU Y L, *et al.* Mechanism for one-pot synthesis of 0D-2D carbon materials in the bubbles inside molten salts. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(42): 2202381.
- [69] RAHIMI N, KANG D, GELINAS J, *et al.* Solid carbon production and recovery from high temperature methane pyrolysis in bubble columns containing molten metals and molten salts. *Carbon*, 2019, **151**: 181.
- [70] PATZSCHKE C F, PARKINSON B, WILLIS J J, *et al.* Co-Mn catalysts for H₂ production via methane pyrolysis in molten salts. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **414**: 128730.
- [71] NOH Y G, LEE Y J, KIM J, *et al.* Enhanced efficiency in CO₂-free hydrogen production from methane in a molten liquid alloy bubble column reactor with zirconia beads. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 131095.
- [72] TYRER D. Production of hydrogen: US1803221A. 1931-04-28.
- [73] STEINBERG M. Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1999, **24**(8): 771.
- [74] WI T G, PARK Y J, LEE U, *et al.* Methane pyrolysis rate measurement using electromagnetic levitation techniques for turquoise hydrogen production: liquid In, Ga, Bi, Sn, and Cu as catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **460**: 141558.
- [75] ERBASAN A, USTUNEL H, TOFFOLI D, *et al.* Insights into reaction mechanisms in liquid metals from density functional theory: CH₄ pyrolysis in BiNiX (X = Cu, Al) molten metals as a case study. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, **7**(8): 3220.
- [76] GEIBLER T, ABÁNADES A, HEINZEL A, *et al.* Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **299**: 192.
- [77] YANG M K, HUANG Z A, ZHOU Y X, *et al.* Co-production of few-layer graphene and hydrogen from methane pyrolysis based on Cu and metal oxide-KCl molten medium. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40**(5): 473.
- [78] YANG M K, HUANG Z A, HE Y D, *et al.* Directed growth of multilayer graphene via methane pyrolysis using Cu/ZrO₂ in molten KCl. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, **157**: 150369.