

光催化甲烷氧化偶联:反应机理和光催化剂设计及性能

裴欣雅¹, 宋辉¹, 杨江峰²

(1. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072; 2. 太原理工大学 化学与化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 甲烷氧化偶联(OCM)反应实现了由最简单的烷烃直接构建C—C键生成C₂₊烃类化合物,是甲烷高值化利用的理想路径之一。光催化反应以太阳能为驱动力,条件温和且绿色环保,为甲烷选择性活化提供了新思路。光照下,光生载流子在半导体表面生成并分离,通过界面迁移与表面反应构建特定氧化还原环境,驱动目标活性物种生成,实现C—H键定向活化与氧化程度精细调控。光生空穴与活性氧自由基协同作用,使得在传统热催化下难以实现的甲烷高选择性转化成为可能。系统梳理了当前光催化OCM反应的研究进展,重点分析了C—H键活化机理、自由基偶联路径,提出了原位表征、同位素标记和密度泛函理论计算相结合的机理研究方法,分析了本征半导体催化剂、负载型或助催化剂改性催化剂以及基于缺陷工程调控的催化剂催化性能,以期提升目标产物产率与选择性、实现太阳能驱动甲烷高效转化提供理论依据与设计思路。

关键词: 光催化; 甲烷转化; 氧化偶联; C—H键活化; 机理

中图分类号: TQ032; O643.32 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-10

Photocatalytic oxidative coupling of methane: Reaction mechanisms and design and performances of photocatalysts

PEI Xinya¹, SONG Hui¹, YANG Jiangfeng²

(1. College of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: The oxidative coupling of methane (OCM) reaction enables the direct construction of C—C bonds from the simplest alkane to produce C₂₊ hydrocarbons, representing an ideal pathway for the high-value utilization of methane. Photocatalytic reactions, driven by solar energy, provide a new approach for the selective activation of methane with mild and environmentally friendly conditions. Under light irradiation, photogenerated charge carriers are generated and separated on the semiconductor surface. Through interfacial migration and surface reactions, a specific redox environment is established to drive the generation of target activation species, achieving directional activation of C—H bonds and precise control of oxidation degree. The synergistic effect of photogenerated holes and reactive oxygen species makes it possible to achieve highly selective conversion of methane, which is difficult to achieve under traditional thermal catalysis. Recent research progresses on photocatalytic OCM reaction were systematically summarized, with a focus on analyzing the activation mechanisms of C—H bonds and radical coupling pathways. A mechanism research method combining in-situ characterization, isotope labeling and density functional theory calculation was proposed, and the catalytic performances of intrinsic semiconductor catalysts, supported or co-catalyst modified catalysts, and catalysts based on defect engineering regulation were analyzed, in order to provide a theoretical basis and design strategies for improving yield and selectivity of target products and achieving high-efficiency methane conversion driven by solar energy.

Keywords: photocatalysis; methane conversion; oxidative coupling; activation of C—H bonds; mechanism

甲烷(CH₄)是天然气、页岩气、煤层气以及可燃冰的主要成分,是地球上储量最为丰富的能源之

—^[1-3]。近年来,随着非常规天然气的规模化开发与利用,全球CH₄资源的利用率显著提升。然而,CH₄

收稿日期: 2026-03-18; 修回日期: 2026-04-02。

基金项目: 国家自然科学基金(U25A20624, U23A20139, 22372118); 中国石油科技创新基金(2024DQ02-0214)。

第一作者: 裴欣雅(1998—), 博士研究生, 研究方向为光催化小分子转化, E-mail: peixinya@tju.edu.cn。

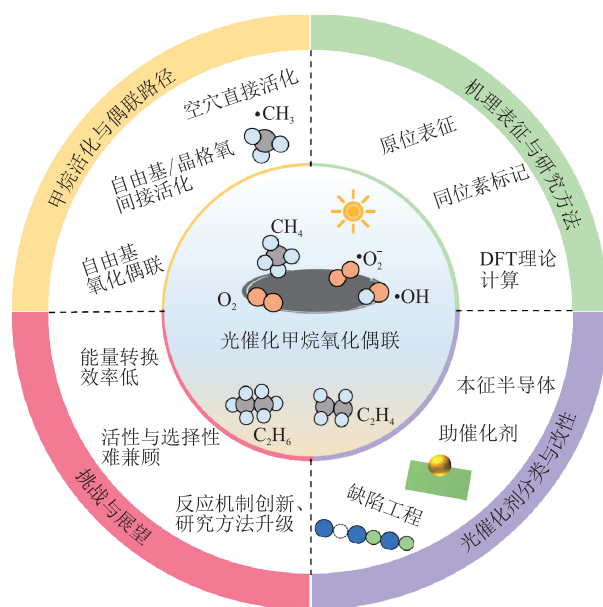
通信作者: 宋辉(1988—), 博士, 副教授, 研究方向为光催化甲烷转化, E-mail: hui.song@tju.edu.cn;

杨江峰(1982—), 博士, 教授, 研究方向为废弃甲烷资源化利用, E-mail: yangjiangfeng@tyut.edu.cn。

的利用方式仍以直接燃烧为主,不仅浪费了潜在的化学价值,还因 CH_4 的强温室效应带来了环境问题。 CH_4 作为仅次于二氧化碳的第二大温室气体,单位质量的温室效应潜能远高于二氧化碳,其高效转化与资源化利用不仅关乎能源结构优化,也具有重要的环境意义。因此,实现 CH_4 从“燃料型资源”向“化学品原料”的转变,是当前能源化工领域亟需突破的关键问题。

CH_4 自身的化学惰性导致其活化需要极其苛刻的条件^[4-5]。传统的 CH_4 转化工业路线通常涉及多个步骤,需要先在高温高压条件下通过甲烷蒸汽重整(SMR)将 CH_4 转化为合成气(CO 和 H_2),再进一步通过费托合成(FTS)生成甲醇或烯烃^[6-8]。该间接转化路径流程长、能耗高,并伴随大量碳排放,不能满足“双碳”背景下的绿色发展需求。发展能够在温和条件下实现高效与高选择性兼顾的 CH_4 直接转化策略,已成为目前的重要研究方向。近年来,直接转化 CH_4 的策略受到广泛关注^[4]。在热催化体系中, CH_4 转化方式主要包括 CH_4 燃烧和干重整^[9],但两者均面临催化剂烧结与积炭问题。电催化路径则利用外加电势实现 CH_4 活化^[10],但仍面临电极稳定性不足、反应效率较低等挑战。相比之下,光催化反应以太阳能为驱动力,具有条件温和、绿色环保等优势,为 CH_4 选择性活化提供了新思路^[11-12]。光照作用下,光生载流子在半导体材料表面产生并分离,通过界面迁移与表面反应构建特定的氧化还原环境,从而激发目标活性物种,实现对C—H键定向活化以及对氧化程度精细调控。这种以载流子动力学为核心的调控机制使得部分在传统热催化条件下难以实现的 CH_4 高选择性转化成为可能。与此同时,光生空穴所具有的强氧化性能使其不仅能够直接参与C—H键断裂,还可诱导体系生成活性氧物种自由基,协同促进 CH_4 逐级氧化。基于这一机制,光催化甲烷氧化偶联(OCM)反应有望借助空穴与自由基的协同作用,在温和条件下实现C—H键选择性活化与C—C键偶联。因此,系统梳理OCM反应的反应路径与机理演变,对于理解 CH_4 活化机制、指导催化剂结构设计及提高反应效率与产物选择性具有重要意义。

本综述系统梳理近年来光催化OCM反应领域的研究进展与反应机理(图1),主要围绕 CH_4 的C—H键活化机理与氧化偶联路径、机理研究方法和半导体改性策略展开分析,以期为目标产物产率与选择性精准调控提供理论依据与设计思路。



DFT为密度泛函理论。

图1 综述研究概览

Fig. 1 Overview of research review

1 光催化OCM反应的基本原理

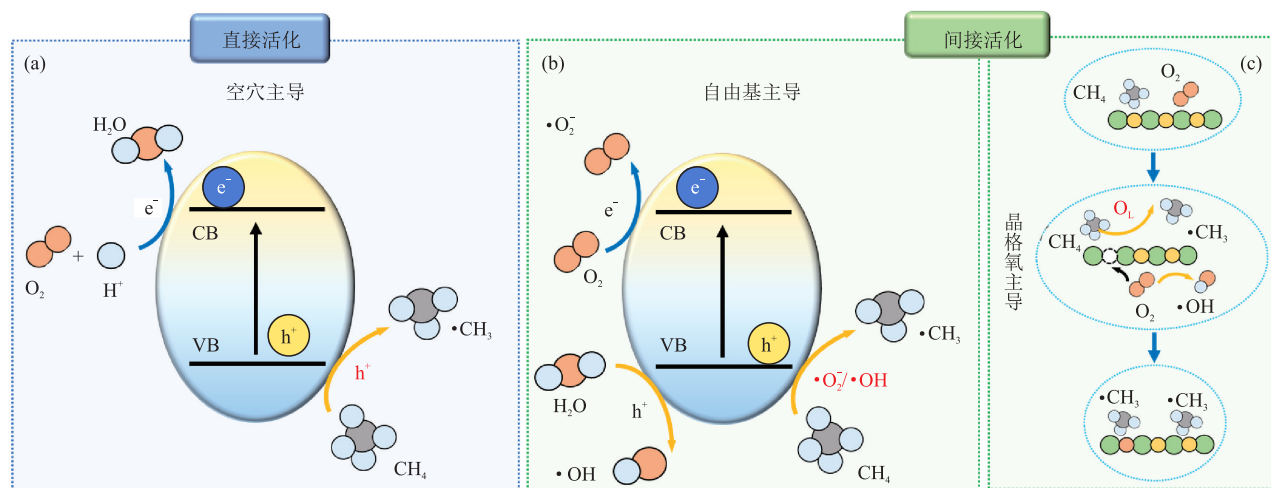
1.1 CH_4 活化机理

CH_4 活化被认为是 CH_4 转化反应中的决速步^[13]。光催化 CH_4 转化的本质在于光生电子-空穴对的产生、分离与迁移。以典型半导体(如 TiO_2)为例,光照条件下,价带电子跃迁至导带,形成具有强氧化性的空穴(h^+)与具有还原能力的电子(e^-)。其中,光生空穴主要参与 CH_4 初始氧化步骤或生成活性氧物种^[14-15],光生电子可还原吸附的 O_2 生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)^[16],还可以在氧化还原耦合体系中参与协同还原反应^[17]。因此,光生载流子的分离效率、迁移路径及其寿命直接决定了 CH_4 活化效率与产物选择性。

CH_4 分子具有高度对称的四面体构型,C—H键键能高达435 kJ/mol,因此具有极高的化学惰性^[18]。实现C—H键的高效、可控断裂是光催化 CH_4 转化的首要关键步骤。在光催化体系中,C—H键活化通常通过两条路径实现:一是光生空穴主导的直接活化路径(图2(a))。当半导体材料的价带顶电位高于 CH_4 的氧化电位时,光生空穴直接从 CH_4 分子中提取电子,诱导C—H键断裂并生成甲基自由基($\cdot\text{CH}_3$),其反应效率主要由价带顶位置、空穴寿命及界面电荷分离能力决定。二是活性氧物种介导的间接活化路径。该路径根据活性物种的不同,可进一步分为两种模式:自由基主导模式(图2(b))与晶格氧(O_L)主导模式(图2(c))。在自由基主导模

式中,光生空穴氧化 H_2O 或 OH^- 生成的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[19]、光生电子还原 O_2 形成的 $\cdot\text{O}_2^-$,均可活化 CH_4 分子促进C—H键断裂;而在晶格氧主导模式中,部分体系中的晶格氧物种直接参与反应,同样可实现C—H键活化^[20-21]。与直接活化路径相比,该路径更依赖于界面活性氧物种的原位生成效率、表

面吸/脱附能力以及其反应活性的调控。总体而言,空穴主导的直接活化路径依赖于价带氧化能力,反应过程相对直接;而间接活化路径则包含两种不同模式:自由基主导模式取决于界面活性氧物种的生成与扩散行为;晶格氧主导模式更多涉及催化剂结构中晶格氧物种的参与及其可逆循环过程。



CB为导带;VB为价带。

图2 空穴主导的直接活化路径(a)以及自由基主导(b)和晶格氧主导(c)的间接活化路径

Fig. 2 Hole-dominated direct activation pathway (a) and radical-dominated (b) and lattice oxygen-dominated (c) indirect activation pathways

1.2 光催化OCM反应路径

在光催化 CH_4 转化体系中,OCM反应以 $\cdot\text{CH}_3$ 形成为起点,通过自由基耦合路径生成目标产物(图3),自由基中间体生成与转化决定了最终产物分布。然而,强氧化性空穴与活性氧物种的同时存在使反应路径之间存在复杂的竞争关系,目标产物选择性取决于界面氧化还原平衡与中间体吸/脱附^[22]。

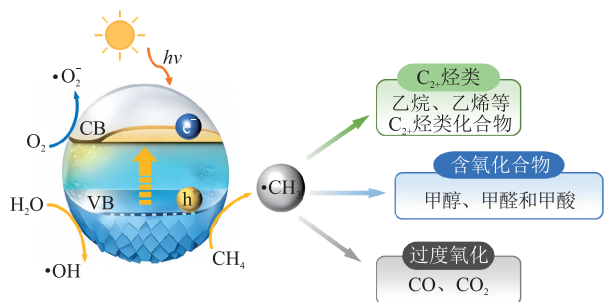


图3 光催化OCM反应路径

Fig. 3 Pathway of photocatalytic OCM reaction

乙烷(C_2H_6)是OCM反应的初级产物,也是最常见的产物,其生成主要来自 $\cdot\text{CH}_3$ 直接耦合($2\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$)^[23]。该偶联过程属于自由基-自由基耦合反应, $\cdot\text{CH}_3$ 生成速率与表面浓度直接决定 C_{2+} 烃类产物生成效率。若载流子分离效率足够高

且体系氧化性能适中,则有利于提高 $\cdot\text{CH}_3$ 稳态浓度,从而促进偶联。在进一步脱氢或氧化条件下, C_2H_6 还可转化为乙烯(C_2H_4)($\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$)。但由于 C_2H_4 生成涉及额外C—H键断裂及脱氢步骤,对催化剂表面脱氢活性位点及电子结构有更高要求,所以其生成更具挑战性^[24-25]。

当体系中存在 $\cdot\text{OH}$ 或 $\cdot\text{O}_2^-$ 等活性氧物种时, CH_4 可进一步转化为含氧中间体,如 $\cdot\text{CH}_3\text{O}$ 或 CH_3OOH ,进而生成甲醇(CH_3OH)、甲醛(HCHO)以及甲酸(HCOOH)等部分氧化产物或 C_{2+} 烃类产物反应活性高于 CH_4 本身,在强氧化条件下,可能被光生空穴或活性自由基继续氧化,最终生成 CO 或 CO_2 ,导致目标产物选择性下降。过度氧化通常与价带电位过高、活性氧物种浓度过高或中间体吸附时间过长有关。虽然一定程度的氧化有利于 CH_4 活化,但过度氧化会显著降低目标产物选择性。因此,通过调控载流子动力学和活性中间体的生成与转化,实现对反应路径的定向调控,在保证 CH_4 有效活化的同时抑制过度氧化,是提升 CH_4 转化效率与产物选择性的核心关键问题。

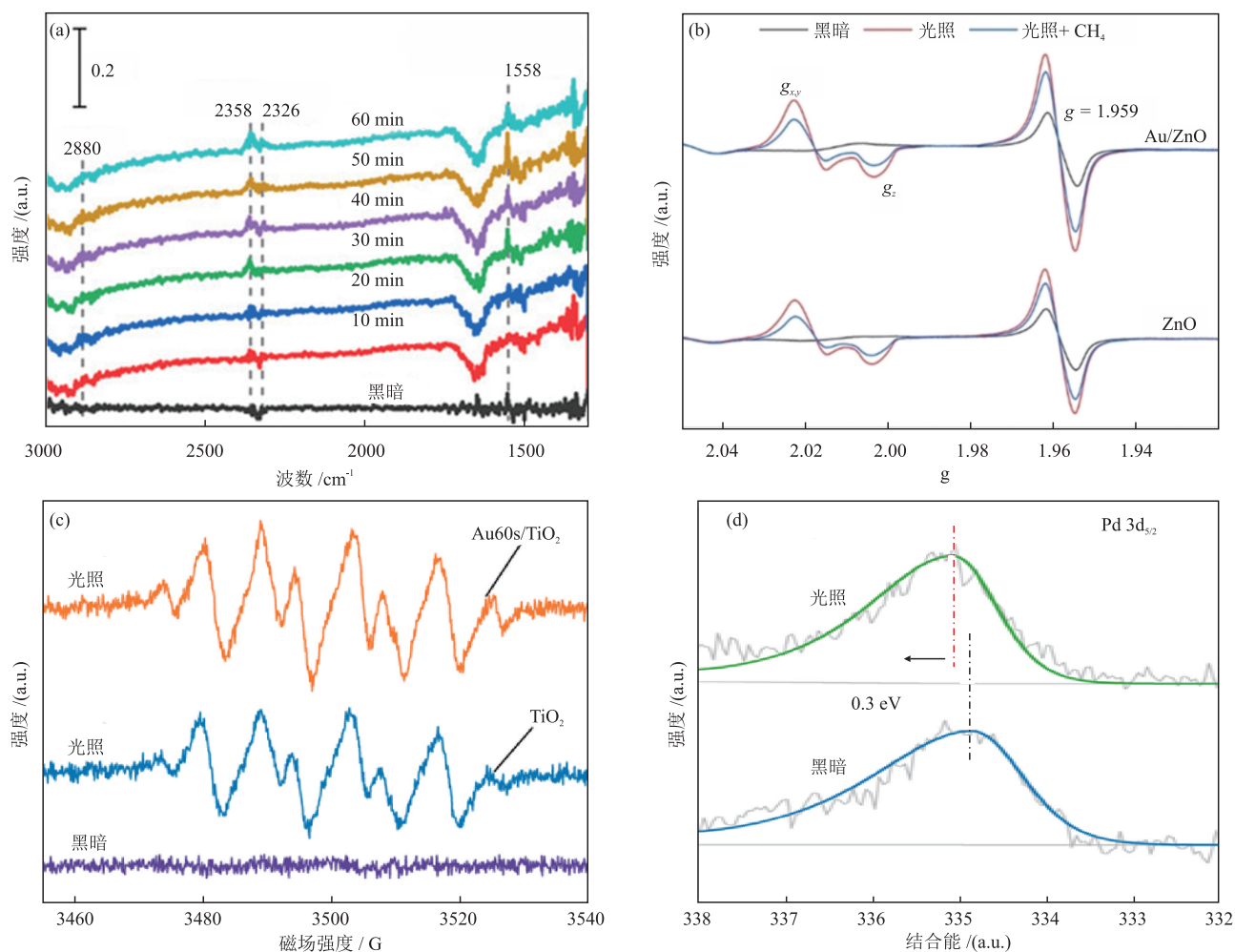
2 光催化 OCM 反应机理的表征与研究方法

光催化 OCM 反应涉及电荷转移、自由基中间体生成与转化以及多路径竞争反应,过程极为复杂,仅靠简单的表征手段难以对反应机理进行全面深入研究。随着该领域的不断发展,原位表征技术、同位素追踪方法以及 DFT 计算逐渐被用作研究光催化 OCM 反应机理的手段。

2.1 原位表征

光催化过程产生的自由基中间体寿命极短,难以被常规表征手段直接检测到。具有时间分辨能力的原位表征技术可以揭示反应的动态过程从而阐明微观机理。在光照与反应气氛共存条件下进行测试,可直接捕捉反应过程中活性物种的生成与演化。比如,原位红外光谱 (in-situ FTIR) 可识

别吸附 CH_4 、甲基和含氧中间体等表面物种的振动特征峰,从而判断 C—H 键断裂及后续氧化步骤(图 4(a))^[16]。原位电子顺磁共振 (in-situ EPR/ESR) 技术能够在可控气氛及光照条件下,实时监测材料表面氧活性物种的动态演化过程(图 4(b))^[29]。结合自旋捕获剂(如 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO)) 的使用,还能有效捕集并鉴别 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2$ 等短寿命自由基中间体(图 4(c)), 并对其相对浓度进行半定量分析,从而为揭示催化反应的真实活性中间体及解析反应机理提供关键证据^[30]。此外,原位 X 射线光电子能谱 (in-situ XPS) 技术可用于研究催化剂表面元素价态的变化,揭示光照条件下电荷转移情况(图 4(d))^[15]。原位表征技术能够实时追踪光催化过程中反应中间体的生成-转化-消耗动态过程,为揭示反应路径与微观机理提供了直接实验证据。



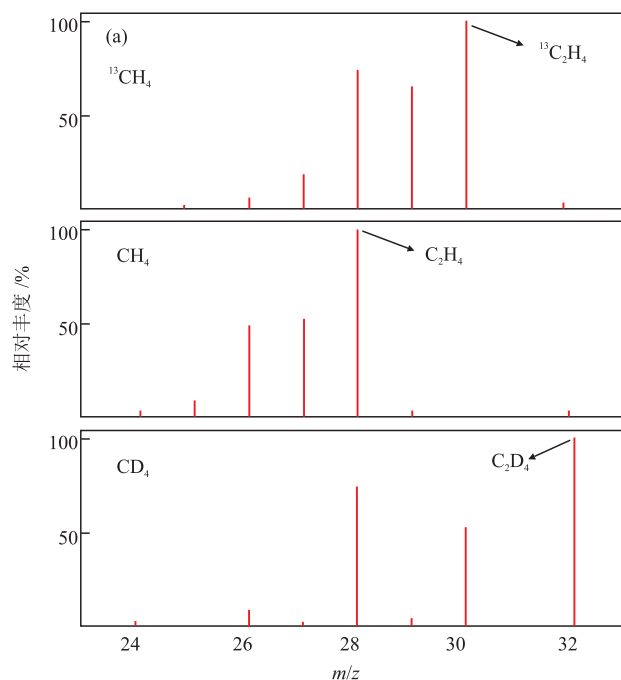
g 表示 g 因子。

图 4 Ag-AgBr/TiO₂ 的 in-situ FTIR 谱图(a)^[16]、ZnO 和 Au/ZnO 的 in-situ EPR 谱图(b)^[29]、TiO₂ 和 Au60s/TiO₂ 的 in-situ EPR 谱图(超氧自由基)(c)^[30]和 PdCu/TiO₂ 的 in-situ Pd 3d_{5/2} XPS 谱图(d)^[15]

Fig. 4 In-situ FTIR spectra of Ag-AgBr/TiO₂ (a)^[16], in-situ EPR spectra of ZnO and Au/ZnO (b)^[29], in-situ EPR spectra of TiO₂ and Au60s/TiO₂ (superoxide radicals) (c)^[30] and in-situ Pd 3d_{5/2} XPS spectra of PdCu/TiO₂ (d)^[15]

2.2 同位素标记

同位素标记实验则可精准追踪关键原子(如C、O和H)的来源与去向,弥补了原位表征在元素溯源方面的不足。采用 ^{13}C 代替常规 CH_4 ,再通过质谱或核磁共振手段检测 ^{13}C 标记产物,可以明确 C_{2+} 烃类产物是否来源于 CH_4 分子本身,从而排除催化剂表面积炭或其他外来碳源的干扰(图5(a))^[25]。同时,利用 $^{18}\text{O}_2$ 或 H_2^{18}O 作为氧源还可追踪含氧产物中O的来源,从而区分气相 O_2 分子参与机制或晶格氧参与机制。若产



物中检测到 ^{18}O 标记的产物,则表明气相 O_2 分子参与反应;若未检测到,则可能涉及晶格氧路径。此外,根据同位素实验结果,还可进行动力学同位素效应(KIE)计算(图5(b))^[31],KIE值是否显著偏离1直接反映了涉及同位素取代的化学键在决速步骤中的参与程度。若得到的KIE值接近1,则表明决速步骤可能不涉及该同位素标记的化学键断裂;若KIE值明显大于1,则直接证实该化学键的断裂过程为反应的决速步骤,为深入理解反应机理提供了关键证据。

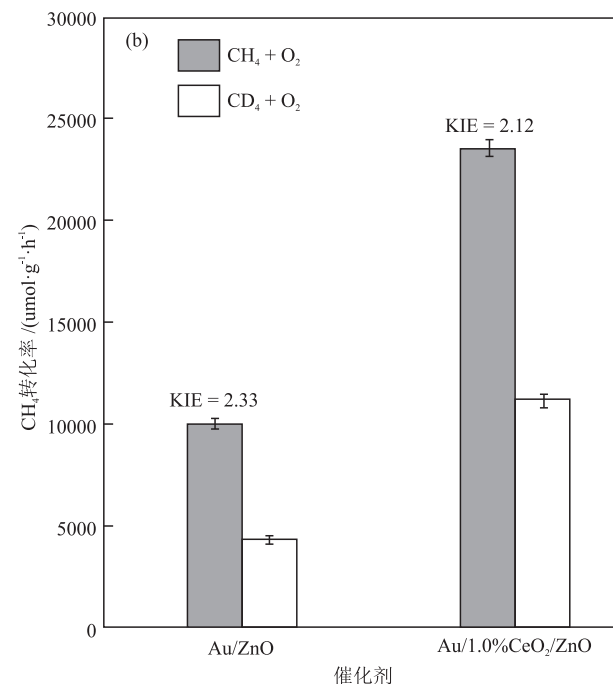


图5 ZnO-AuPd催化 CH_4 生成 C_2H_4 的同位素质谱图(a)^[25]、Au/ZnO和Au/1.0%CeO₂/ZnO在 CH_4 和 CD_4 反应气氛下的KIE值(b)^[31]
Fig. 5 Isotope mass spectra of CH_4 to C_2H_4 catalyzed by ZnO-AuPd (a)^[25] and KIE values of Au/ZnO and Au/1.0%CeO₂/ZnO under CH_4 and CD_4 reaction atmospheres (b)^[31]

2.3 DFT计算与反应路径预测

在原位表征与同位素标记实验提供关键实验证据的基础上,DFT计算可进一步从原子与电子尺度揭示反应机理,发挥着不可替代的作用。通过构建合理的模型,可评估 CH_4 在催化剂表面的吸附构型与吸附能,从而精准识别反应活性位点及其与催化剂间的相互作用模式。此外,电子态密度(DOS)与电荷密度差分析有助于揭示引入缺陷或助催化剂对电子结构的调控机制^[32]。在DOS分析中,不同改性策略可通过引入中间能级或调节能带边缘态密度,改变光吸收特性及电荷迁移行为;差分电荷密度分析则能直观反映界面电荷重新分布情况,揭示异质结或助催化剂界面处的电荷转移方向。以Au/ZnAl-v体系为例,DOS分析表明,缺陷与助催化剂的引入调控了费米能级附近的电子态分布,从而

促进了电荷传输并增强了 O_2 吸附与活化(图6(a))^[33]。电荷密度差分析则进一步揭示了氧缺陷引入后界面电荷的重新分布,证实不饱和配位Zn位点参与了成键轨道贡献并促进了位点间电子转移,从而增强了活性位点对 O_2 吸附(图6(b))^[33]。同时,对C—H键断裂、 CH_3 偶联及深度氧化等关键步骤进行了过渡态设计及能垒计算,预测了不同路径的动力学差异,从而全面理解了反应路径(图6(c))^[34]。基于DFT计算,可揭示催化剂的构效关系,从而为理性设计高性能光催化体系提供指导。

综上,原位表征、同位素标记与DFT计算从“动态过程监测-反应路径验证-理论机理解析”3个层面相互补充,共同构建了光催化OCM反应机理研究的完整体系。

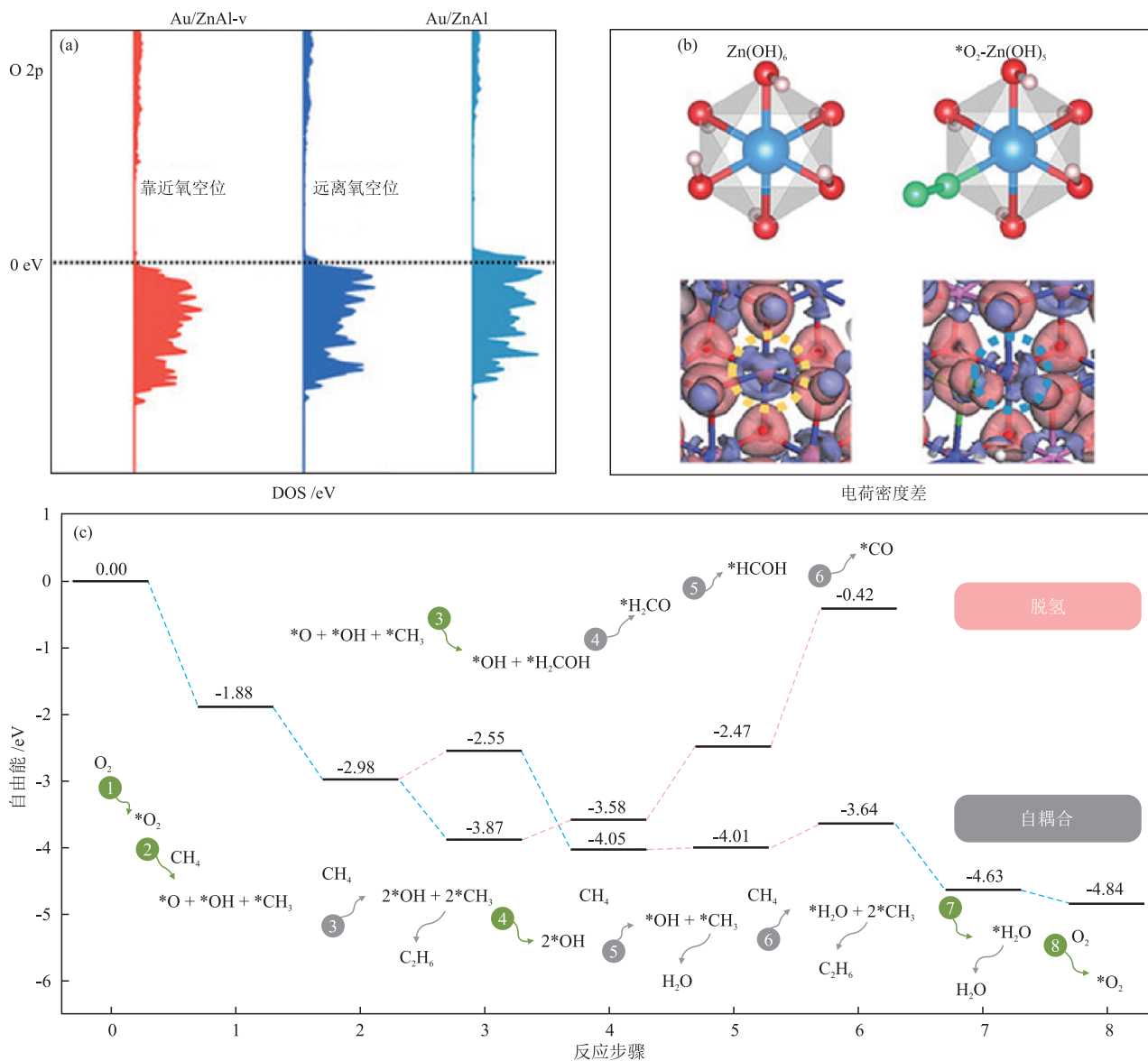


图6 Au/ZnAl-v 和 Au/ZnAl 中 O 位点的 DOS(a)^[33]、Zn(OH)₆ 和 *O₂-Zn(OH)₅ 在 ZnAl-LDH 上电子分布的三维等高线图(b)^[33]以及 CH₄ 在 Au/TiO₂ 表面转化的自由能(c)^[34]

Fig. 6 DOS of O sites of Au/ZnAl-v and Au/ZnAl (a)^[33], 3D contour plots of electronic distributions of Zn(OH)₆ and *O₂-Zn(OH)₅ on ZnAl-LDH (b)^[33] and free energies of CH₄ conversion on Au/TiO₂ surface (c)^[34]

3 光催化 OCM 反应催化剂研究进展

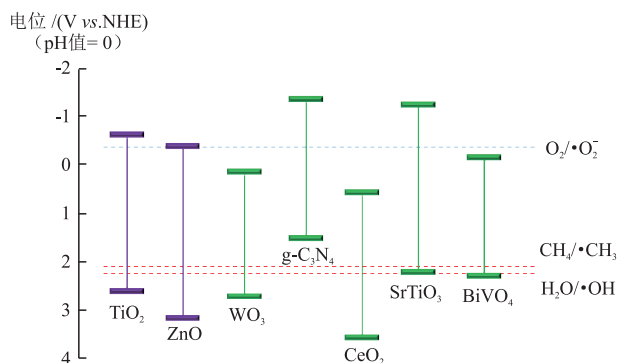
光催化 OCM 反应效率和产物选择性主要依赖于催化材料体系的合理构建与调控。依据材料的组成与结构特征,目前光催化 OCM 反应催化剂主要可分为以下 3 类:本征半导体催化剂、负载型或助催化剂改性催化剂以及基于缺陷工程调控的催化剂。通过合理设计材料,使催化剂在光吸收性能、载流子分离效率和界面反应动力学等方面表现优异,从而提高催化活性和产物选择性。

3.1 本征半导体催化剂

作为驱动光催化 CH₄ 转化的核心载体,本征半

导体光催化剂的能带结构决定了其反应的热力学可行性与氧化还原性。理论上,只有当半导体价带电位高于 CH₄ 的氧化电位时,体系在热力学上才具备直接活化 C—H 键的驱动力,从而触发后续自由基生成与高附加值产物合成过程。因此,价带位置的合理匹配是实现 CH₄ 初始活化的前提条件。然而,在实际材料设计中,氧化还原性与光响应性之间往往存在内在制约关系,禁带宽度较大的半导体通常具有更正的价带顶电位和较强的氧化性,有利于 C—H 键断裂,但其光吸收主要局限于紫外区域,太阳光利用效率较低。而禁带宽度较窄的半导体虽具备更高的太阳光利用效率,但其氧化性不足从

而限制了活化效率。典型光催化半导体材料的能带结构示意图及常见活性自由基($\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2$)的氧化还原电位见图7,可直观对比其氧化还原性与光响应性之间的关系。



NHE为标准氢电极。

图7 常见光催化半导体的能带结构及常见活性自由基的氧化还原电位

Fig. 7 Band structures of common photocatalytic semiconductors and redox potentials of common active radicals

由此可见,在保证氧化还原性的同时拓展光响应范围,实现能带结构与光吸收性能的协同优化,是提升光催化OCM反应效率的关键科学问题。然而,单一半导体体系在载流子分离效率及界面反应动力学方面仍存在明显局限,因此通过引入助催化剂构建复合体系成为进一步提升催化剂催化性能的重要策略。

3.2 负载与助催化剂改性

引入金属或氧化物助催化剂的核心是提升载流子分离效率与加速界面反应动力学^[35-36]。通过在半导体材料上引入其他元素或材料来构建异质结/肖特基结,可实现电子与空穴的空间分离,从而降低复合概率,同时,异质结构还可作为高效的反应

活性位点,通过锚定反应物分子并优化中间体的吸附能,从而加速界面反应动力学^[37]。本课题组SONG等^[38]通过构建ZnO/TiO₂异质结结构并负载Au作为助催化剂,既利用ZnO的弱过氧化性保持了高产物选择性,又借助Au促进 $\cdot\text{CH}_3$ 脱附推动了C₂H₆生成,抑制了CH₄过氧化,从而同步实现了光催化活性和产物选择性的提升(图8(a))。基于此SONG等^[39]还设计了Au/CeO₂/ZnO三元体系(图8(b))。其中,ZnO受紫外光激发产生光生载流子驱动光催化OCM反应,负载的Au纳米颗粒既通过与CeO₂的协同作用降低了CH₄和O₂的解离势垒从而促进活化,又利用了其局域表面等离子体共振(LSPR)效应产生的局部热效应加速 $\cdot\text{CH}_3$ 解吸并抑制过度氧化,最终通过光化学与光热效应的协同作用显著促进了全太阳光谱下的C₂~C₃烃类产物生成。同样地,JIANG等^[25]通过构建Pd修饰的Au-ZnO复合材料(PdAu-ZnO),实现了CH₄高选择性转化为C₂H₄(图8(c))。其中,ZnO载体负责CH₄初始活化与甲氧基化,Au的引入显著促进了界面电荷转移,而Pd则作为高效的脱氢位点,确保了中间体向烯烃产物的转化。

可见,在OCM反应中,助催化剂的引入不仅影响 $\cdot\text{CH}_3$ 生成速率,还调节其偶联反应与进一步氧化反应的竞争关系,从而显著影响产物分布。其中,贵金属更有利于促进C—H键活化与脱附过程,但成本较高;氧化物助催化剂则在调控氧化物种活性方面更具优势。然而,多组分体系中界面电荷转移与反应路径之间的协同机制仍不明确,且不同活性位点间可能存在竞争关系,如何实现多活性中心的协同调控以兼顾反应活性与产物选择性,仍是该类体系进一步优化

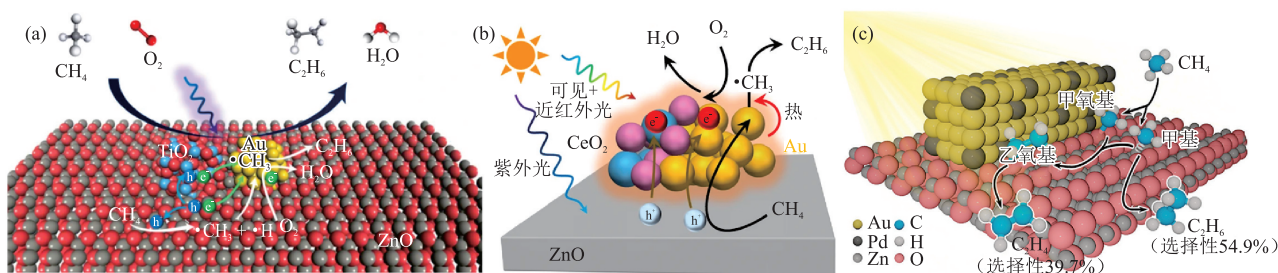


图8 助催化剂调控机制示意图: Au-ZnO/TiO₂ (a)^[38]、Au/CeO₂/ZnO (b)^[39]和PdAu-ZnO (c)^[25]

Fig. 8 Schematic diagrams of co-catalyst regulation mechanisms: Au-ZnO/TiO₂ (a)^[38], Au/CeO₂/ZnO (b)^[39] and PdAu-ZnO (c)^[25]

3.3 缺陷工程调控

助催化剂策略在促进载流子分离及优化产物分布方面表现突出,但对材料本征电子结构调控有

限。缺陷工程通过引入空位等结构缺陷,可有效调节催化剂的能带结构,同样是提升催化剂催化性能的关键策略^[40-41]。氧空位、金属空位等结构缺陷可

改变材料的电子构型与吸附特性,提高 CH_4 活化性能,同时还会影响活性物种生成及其稳定性。适量的缺陷可在半导体带隙中引入浅度杂质能级,作为光生载流子的捕集中心,有效促进电子-空穴的空间分离与迁移^[42-43]。ZHANG等^[44]在 TiO_2 表面引入了N、O双空位活性位点,成功将不利于反应的分子物种(O_2)原位转化为高活性的单氧物种(O^\cdot),该转化过程不仅

有效抑制了过度氧化反应,而且生成的 O^\cdot 物种能够显著促进 CH_4 向 $\cdot\text{CH}_3$ 选择性转化,从而实现 CH_4 高效定向转化(图9(a))。SUN等^[33]构建了富含氧空位的Au负载型铝层状双氢氧化物 $\text{Au}/\text{ZnAl-v}$,引入的氧空位通过活化 O_2 生成 $\cdot\text{O}_2$ 从而促进了 CH_4 活化,同时Au助催化剂协助 $\cdot\text{CH}_3$ 偶联生成 C_2H_6 ,二者协同作用实现了高效的光催化 CH_4 转化为 C_2H_6 (图9(b))。

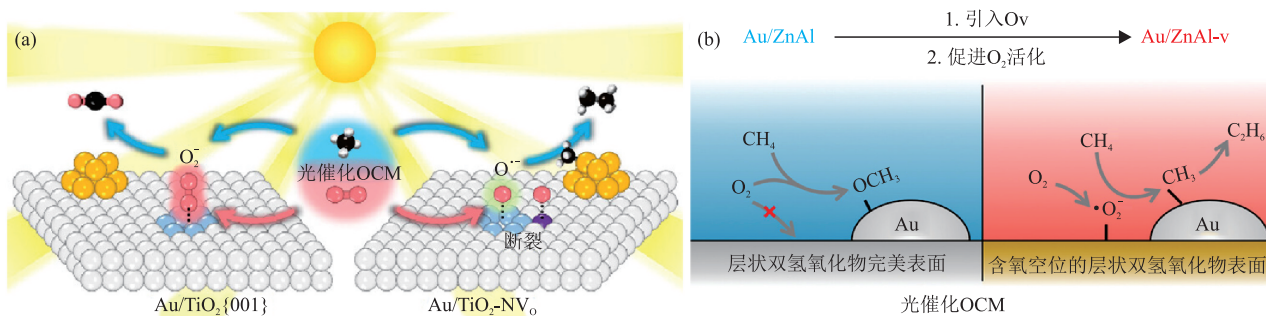


图9 缺陷工程调控机制示意图: $\text{Au}/\text{TiO}_2\text{-NV}_0$ (a)^[44]和 $\text{Au}/\text{ZnAl-v}$ (b)^[33]

Fig. 9 Schematic diagrams of defect engineering regulation mechanisms: $\text{Au}/\text{TiO}_2\text{-NV}_0$ (a)^[44] and $\text{Au}/\text{ZnAl-v}$ (b)^[33]

综上,缺陷工程通过调控半导体的电子结构与表面活性位点,可在促进 CH_4 活化的同时调节中间体生成与反应路径,在提升反应活性与产物选择性方面展现出独特优势。然而,缺陷的引入同时可能作为载流子复合中心,导致体系催化性能下降。因此,实现对缺陷类型与浓度的精准调控,以协调载

流子动力学与反应路径,是该策略进一步发展的关键方向。

为进一步明确不同调控策略对反应的影响,对几种代表性光催化剂OCM反应催化性能进行了对比,从而揭示了材料结构与催化活性之间的内在关联(表1)。

表1 不同光催化剂OCM反应催化性能对比

Table 1 Comparison of catalytic performances for OCM reaction of different photocatalytic catalysts

催化剂	催化剂	反应条件	光源	反应器类型	产率 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{17} 、 C_{18} 、 C_{19} 、 C_{20} 、 C_{21} 、 C_{22} 、 C_{23} 、 C_{24} 、 C_{25} 、 C_{26} 、 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 、 C_{30} 、 C_{31} 、 C_{32} 、 C_{33} 、 C_{34} 、 C_{35} 、 C_{36} 、 C_{37} 、 C_{38} 、 C_{39} 、 C_{40} 、 C_{41} 、 C_{42} 、 C_{43} 、 C_{44} 、 C_{45} 、 C_{46} 、 C_{47} 、 C_{48} 、 C_{49} 、 C_{50} 、 C_{51} 、 C_{52} 、 C_{53} 、 C_{54} 、 C_{55} 、 C_{56} 、 C_{57} 、 C_{58} 、 C_{59} 、 C_{60} 、 C_{61} 、 C_{62} 、 C_{63} 、 C_{64} 、 C_{65} 、 C_{66} 、 C_{67} 、 C_{68} 、 C_{69} 、 C_{70} 、 C_{71} 、 C_{72} 、 C_{73} 、 C_{74} 、 C_{75} 、 C_{76} 、 C_{77} 、 C_{78} 、 C_{79} 、 C_{80} 、 C_{81} 、 C_{82} 、 C_{83} 、 C_{84} 、 C_{85} 、 C_{86} 、 C_{87} 、 C_{88} 、 C_{89} 、 C_{90} 、 C_{91} 、 C_{92} 、 C_{93} 、 C_{94} 、 C_{95} 、 C_{96} 、 C_{97} 、 C_{98} 、 C_{99} 、 C_{100} 、 C_{101} 、 C_{102} 、 C_{103} 、 C_{104} 、 C_{105} 、 C_{106} 、 C_{107} 、 C_{108} 、 C_{109} 、 C_{110} 、 C_{111} 、 C_{112} 、 C_{113} 、 C_{114} 、 C_{115} 、 C_{116} 、 C_{117} 、 C_{118} 、 C_{119} 、 C_{120} 、 C_{121} 、 C_{122} 、 C_{123} 、 C_{124} 、 C_{125} 、 C_{126} 、 C_{127} 、 C_{128} 、 C_{129} 、 C_{130} 、 C_{131} 、 C_{132} 、 C_{133} 、 C_{134} 、 C_{135} 、 C_{136} 、 C_{137} 、 C_{138} 、 C_{139} 、 C_{140} 、 C_{141} 、 C_{142} 、 C_{143} 、 C_{144} 、 C_{145} 、 C_{146} 、 C_{147} 、 C_{148} 、 C_{149} 、 C_{150} 、 C_{151} 、 C_{152} 、 C_{153} 、 C_{154} 、 C_{155} 、 C_{156} 、 C_{157} 、 C_{158} 、 C_{159} 、 C_{160} 、 C_{161} 、 C_{162} 、 C_{163} 、 C_{164} 、 C_{165} 、 C_{166} 、 C_{167} 、 C_{168} 、 C_{169} 、 C_{170} 、 C_{171} 、 C_{172} 、 C_{173} 、 C_{174} 、 C_{175} 、 C_{176} 、 C_{177} 、 C_{178} 、 C_{179} 、 C_{180} 、 C_{181} 、 C_{182} 、 C_{183} 、 C_{184} 、 C_{185} 、 C_{186} 、 C_{187} 、 C_{188} 、 C_{189} 、 C_{190} 、 C_{191} 、 C_{192} 、 C_{193} 、 C_{194} 、 C_{195} 、 C_{196} 、 C_{197} 、 C_{198} 、 C_{199} 、 C_{200} 、 C_{201} 、 C_{202} 、 C_{203} 、 C_{204} 、 C_{205} 、 C_{206} 、 C_{207} 、 C_{208} 、 C_{209} 、 C_{210} 、 C_{211} 、 C_{212} 、 C_{213} 、 C_{214} 、 C_{215} 、 C_{216} 、 C_{217} 、 C_{218} 、 C_{219} 、 C_{220} 、 C_{221} 、 C_{222} 、 C_{223} 、 C_{224} 、 C_{225} 、 C_{226} 、 C_{227} 、 C_{228} 、 C_{229} 、 C_{230} 、 C_{231} 、 C_{232} 、 C_{233} 、 C_{234} 、 C_{235} 、 C_{236} 、 C_{237} 、 C_{238} 、 C_{239} 、 C_{240} 、 C_{241} 、 C_{242} 、 C_{243} 、 C_{244} 、 C_{245} 、 C_{246} 、 C_{247} 、 C_{248} 、 C_{249} 、 C_{250} 、 C_{251} 、 C_{252} 、 C_{253} 、 C_{254} 、 C_{255} 、 C_{256} 、 C_{257} 、 C_{258} 、 C_{259} 、 C_{260} 、 C_{261} 、 C_{262} 、 C_{263} 、 C_{264} 、 C_{265} 、 C_{266} 、 C_{267} 、 C_{268} 、 C_{269} 、 C_{270} 、 C_{271} 、 C_{272} 、 C_{273} 、 C_{274} 、 C_{275} 、 C_{276} 、 C_{277} 、 C_{278} 、 C_{279} 、 C_{280} 、 C_{281} 、 C_{282} 、 C_{283} 、 C_{284} 、 C_{285} 、 C_{286} 、 C_{287} 、 C_{288} 、 C_{289} 、 C_{290} 、 C_{291} 、 C_{292} 、 C_{293} 、 C_{294} 、 C_{295} 、 C_{296} 、 C_{297} 、 C_{298} 、 C_{299} 、 C_{300} 、 C_{301} 、 C_{302} 、 C_{303} 、 C_{304} 、 C_{305} 、 C_{306} 、 C_{307} 、 C_{308} 、 C_{309} 、 C_{310} 、 C_{311} 、 C_{312} 、 C_{313} 、 C_{314} 、 C_{315} 、 C_{316} 、 C_{317} 、 C_{318} 、 C_{319} 、 C_{320} 、 C_{321} 、 C_{322} 、 C_{323} 、 C_{324} 、 C_{325} 、 C_{326} 、 C_{327} 、 C_{328} 、 C_{329} 、 C_{330} 、 C_{331} 、 C_{332} 、 C_{333} 、 C_{334} 、 C_{335} 、 C_{336} 、 C_{337} 、 C_{338} 、 C_{339} 、 C_{340} 、 C_{341} 、 C_{342} 、 C_{343} 、 C_{344} 、 C_{345} 、 C_{346} 、 C_{347} 、 C_{348} 、 C_{349} 、 C_{350} 、 C_{351} 、 C_{352} 、 C_{353} 、 C_{354} 、 C_{355} 、 C_{356} 、 C_{357} 、 C_{358} 、 C_{359} 、 C_{360} 、 C_{361} 、 C_{362} 、 C_{363} 、 C_{364} 、 C_{365} 、 C_{366} 、 C_{367} 、 C_{368} 、 C_{369} 、 C_{370} 、 C_{371} 、 C_{372} 、 C_{373} 、 C_{374} 、 C_{375} 、 C_{376} 、 C_{377} 、 C_{378} 、 C_{379} 、 C_{380} 、 C_{381} 、 C_{382} 、 C_{383} 、 C_{384} 、 C_{385} 、 C_{386} 、 C_{387} 、 C_{388} 、 C_{389} 、 C_{390} 、 C_{391} 、 C_{392} 、 C_{393} 、 C_{394} 、 C_{395} 、 C_{396} 、 C_{397} 、 C_{398} 、 C_{399} 、 C_{400} 、 C_{401} 、 C_{402} 、 C_{403} 、 C_{404} 、 C_{405} 、 C_{406} 、 C_{407} 、 C_{408} 、 C_{409} 、 C_{410} 、 C_{411} 、 C_{412} 、 C_{413} 、 C_{414} 、 C_{415} 、 C_{416} 、 C_{417} 、 C_{418} 、 C_{419} 、 C_{420} 、 C_{421} 、 C_{422} 、 C_{423} 、 C_{424} 、 C_{425} 、 C_{426} 、 C_{427} 、 C_{428} 、 C_{429} 、 C_{430} 、 C_{431} 、 C_{432} 、 C_{433} 、 C_{434} 、 C_{435} 、 C_{436} 、 C_{437} 、 C_{438} 、 C_{439} 、 C_{440} 、 C_{441} 、 C_{442} 、 C_{443} 、 C_{444} 、 C_{445} 、 C_{446} 、 C_{447} 、 C_{448} 、 C_{449} 、 C_{450} 、 C_{451} 、 C_{452} 、 C_{453} 、 C_{454} 、 C_{455} 、 C_{456} 、 C_{457} 、 C_{458} 、 C_{459} 、 C_{460} 、 C_{461} 、 C_{462} 、 C_{463} 、 C_{464} 、 C_{465} 、 C_{466} 、 C_{467} 、 C_{468} 、 C_{469} 、 C_{470} 、 C_{471} 、 C_{472} 、 C_{473} 、 C_{474} 、 C_{475} 、 C_{476} 、 C_{477} 、 C_{478} 、 C_{479} 、 C_{480} 、 C_{481} 、 C_{482} 、 C_{483} 、 C_{484} 、 C_{485} 、 C_{486} 、 C_{487} 、 C_{488} 、 C_{489} 、 C_{490} 、 C_{491} 、 C_{492} 、 C_{493} 、 C_{494} 、 C_{495} 、 C_{496} 、 C_{497} 、 C_{498} 、 C_{499} 、 C_{500} 、 C_{501} 、 C_{502} 、 C_{503} 、 C_{504} 、 C_{505} 、 C_{506} 、 C_{507} 、 C_{508} 、 C_{509} 、 C_{510} 、 C_{511} 、 C_{512} 、 C_{513} 、 C_{514} 、 C_{515} 、 C_{516} 、 C_{517} 、 C_{518} 、 C_{519} 、 C_{520} 、 C_{521} 、 C_{522} 、 C_{523} 、 C_{524} 、 C_{525} 、 C_{526} 、 C_{527} 、 C_{528} 、 C_{529} 、 C_{530} 、 C_{531} 、 C_{532} 、 C_{533} 、 C_{534} 、 C_{535} 、 C_{536} 、 C_{537} 、 C_{538} 、 C_{539} 、 C_{540} 、 C_{541} 、 C_{542} 、 C_{543} 、 C_{544} 、 C_{545} 、 C_{546} 、 C_{547} 、 C_{548} 、 C_{549} 、 C_{550} 、 C_{551} 、 C_{552} 、 C_{553} 、 C_{554} 、 C_{555} 、 C_{556} 、 C_{557} 、 C_{558} 、 C_{559} 、 C_{560} 、 C_{561} 、 C_{562} 、 C_{563} 、 C_{564} 、 C_{565} 、 C_{566} 、 C_{567} 、 C_{568} 、 C_{569} 、 C_{570} 、 C_{571} 、 C_{572} 、 C_{573} 、 C_{574} 、 C_{575} 、 C_{576} 、 C_{577} 、 C_{578} 、 C_{579} 、 C_{580} 、 C_{581} 、 C_{582} 、 C_{583} 、 C_{584} 、 C_{585} 、 C_{586} 、 C_{587} 、 C_{588} 、 C_{589} 、 C_{590} 、 C_{591} 、 C_{592} 、 C_{593} 、 C_{594} 、 C_{595} 、 C_{596} 、 C_{597} 、 C_{598} 、 C_{599} 、 C_{600} 、 C_{601} 、 C_{602} 、 C_{603} 、 C_{604} 、 C_{605} 、 C_{606} 、 C_{607} 、 C_{608} 、 C_{609} 、 C_{610} 、 C_{611} 、 C_{612} 、 C_{613} 、 C_{614} 、 C_{615} 、 C_{616} 、 C_{617} 、 C_{618} 、 C_{619} 、 C_{620} 、 C_{621} 、 C_{622} 、 C_{623} 、 C_{624} 、 C_{625} 、 C_{626} 、 C_{627} 、 C_{628} 、 C_{629} 、 C_{630} 、 C_{631} 、 C_{632} 、 C_{633} 、 C_{634} 、 C_{635} 、 C_{636} 、 C_{637} 、 C_{638} 、 C_{639} 、 C_{640} 、 C_{641} 、 C_{642} 、 C_{643} 、 C_{644} 、 C_{645} 、 C_{646} 、 C_{647} 、 C_{648} 、 C_{649} 、 C_{650} 、 C_{651} 、 C_{652} 、 C_{653} 、 C_{654} 、 C_{655} 、 C_{656} 、 C_{657} 、 C_{658} 、 C_{659} 、 C_{660} 、 C_{661} 、 C_{662} 、 C_{663} 、 C_{664} 、 C_{665} 、 C_{666} 、 C_{667} 、 C_{668} 、 C_{669} 、 C_{670} 、 C_{671} 、 C_{672} 、 C_{673} 、 C_{674} 、 C_{675} 、 C_{676} 、 C_{677} 、 C_{678} 、 C_{679} 、 C_{680} 、 C_{681} 、 C_{682} 、 C_{683} 、 C_{684} 、 C_{685} 、 C_{686} 、 C_{687} 、 C_{688} 、 C_{689} 、 C_{690} 、 C_{691} 、 C_{692} 、 C_{693} 、 C_{694} 、 C_{695} 、 C_{696} 、 C_{697} 、 C_{698} 、 C_{699} 、 C_{700} 、 C_{701} 、 C_{702} 、 C_{703} 、 C_{704} 、 C_{705} 、 C_{706} 、 C_{707} 、 C_{708} 、 C_{709} 、 C_{710} 、 C_{711} 、 C_{712} 、 C_{713} 、 C_{714} 、 C_{715} 、 C_{716} 、 C_{717} 、 C_{718} 、 C_{719} 、 C_{720} 、 C_{721} 、 C_{722} 、 C_{723} 、 C_{724} 、 C_{725} 、 C_{726} 、 C_{727} 、 C_{728} 、 C_{729} 、 C_{730} 、 C_{731} 、 C_{732} 、 C_{733} 、 C_{734} 、 C_{735} 、 C_{736} 、 C_{737} 、 C_{738} 、 C_{739} 、 C_{740} 、 C_{741} 、 C_{742} 、 C_{743} 、 C_{744} 、 C_{745} 、 C_{746} 、 C_{747} 、 C_{748} 、 C_{749} 、 C_{750} 、 C_{751} 、 C_{752} 、 C_{753} 、 C_{754} 、 C_{755} 、 C_{756} 、 C_{757} 、 C_{758} 、 C_{759} 、 C_{760} 、 C_{761} 、 C_{762} 、 C_{763} 、 C_{764} 、 C_{765} 、 C_{766} 、 C_{767} 、 C_{768} 、 C_{769} 、 C_{770} 、 C_{771} 、 C_{772} 、 C_{773} 、 C_{774} 、 C_{775} 、 C_{776} 、 C_{777} 、 C_{778} 、 C_{779} 、 C_{780} 、 C_{781} 、 C_{782} 、 C_{783} 、 C_{784} 、 C_{785} 、 C_{786} 、 C_{787} 、 C_{788} 、 C_{789} 、 C_{790} 、 C_{791} 、 C_{792} 、 C_{793}
-----	-----	------	----	-------	---	---

能的高效转化仍是核心挑战。目前催化体系普遍存在光吸收范围有限、载流子复合严重等问题,导致量子效率与太阳能利用效率偏低。此外,现有研究多停留在实验室层面,在气固传质、光利用效率及反应器设计等方面仍存在显著限制。特别是 CH_4 溶解度低及界面传质受限问题,使得其在催化剂表面的有效浓度较低,制约了反应速率的提升。同时,光催化OCM反应领域亟需从催化剂单一催化性能优化转向低碳导向的系统性研究,即在提升催化活性的同时,统筹考虑能量效率、碳效率及过程可持续性,从而为实现 CH_4 资源的绿色高值转化提供理论基础与技术支撑。

未来,有望通过引入新机制与新方法实现突破。首先,除传统光催化路径外,光热协同可通过局域热效应降低反应能垒,并与光生载流子效应形成协同,从而促进C—H键断裂。此外,等离子体激发可在温和条件下生成高活性自由基或激发态物种,从而突破传统热力学限制,为选择性调控提供新的反应通道。其次,在机理研究与催化剂设计层面,人工智能与高通量计算正逐步成为重要工具。通过合理构建数据模型,可实现对催化剂组成、结构及电子性质的快速筛选与预测,从而显著缩短材料试验周期。同时,将机器学习与DFT计算相结合,有望更深入解析复杂反应中的关键中间体与限速步骤。综上,未来光催化OCM反应研究亟需在反应机制创新与研究方法升级方面取得突破,从而为实现 CH_4 高效、可控及低碳转化提供理论基础与技术路径。

参考文献

- [1] 赖利娜, 鲍蕴心, 王一鸣, 等. 碳中和背景下甲烷高值转化路径分析[J]. 高等学校化学学报, 2025, 46(9): 29-45.
LAI L N, BAO Y X, WANG Y M, et al. Analysis of high value methane conversion pathways in the context of carbon neutrality [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2025, 46(9): 29-45.
- [2] GUNSALUS N J, KOPPAKA A, PARK S H, et al. Homogeneous functionalization of methane [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(13): 8521-8573.
- [3] KERR R A. Natural gas from shale bursts onto the scene [J]. Science, 2010, 328(5986): 1624-1626.
- [4] 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.
- [5] TANG Y, LI Y T, TAO F. Activation and catalytic transformation of methane under mild conditions [J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(1): 376-423.
- [6] BUELENS L C, GALVITA V V, POELMAN H, et al. Super-dry reforming of methane intensifies CO_2 utilization via Le Chatelier's principle [J]. Science, 2016, 354(6311): 449-452.
- [7] CHEN Y P, WEI J T, DUYAR M S, et al. Carbon-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(4): 2337-2366.
- [8] 李振华, 施润, 赵家琦, 等. 光驱动C1转换到高附加值化学品的研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(4): 604-615.
LI Z H, SHI R, ZHAO J Q, et al. Research progress of photo-driven C1 conversion to value-added chemicals [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020, 41(4): 604-615.
- [9] LI Y F, LI Z W, WANG N, et al. Strong activity-based volcano-type relationship for dry reforming of methane through modulating Ni-CeO₂ interaction over Ni/CeO₂-SiO₂ catalysts [J]. Chem Catalysis, 2025, 5(2): 101189.
- [10] 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.
- [11] 许振民, 卞振锋. 光催化甲烷转化研究进展[J]. 物理化学学报, 2020, 36(3): 1907013.
XU Z M, BIAN Z F. Photocatalytic methane conversion [J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2020, 36(3): 1907013.
- [12] SONG H, YE J H. Direct photocatalytic conversion of methane to value-added chemicals [J]. Trends in Chemistry, 2022, 4(12): 1094-1105.
- [13] CHEN Y P, MU X L, LUO X, et al. Catalytic conversion of methane at low temperatures: A critical review [J]. Energy Technology, 2019, 8(8): 1900750.
- [14] SONG H, MENG X G, WANG S Y, et al. Direct and selective photocatalytic oxidation of CH_4 to oxygenates with O_2 on cocatalysts/ZnO at room temperature in water [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(51): 20507-20515.
- [15] LI X Y, WANG C, YANG J L, et al. PdCu nanoalloy decorated photocatalysts for efficient and selective oxidative coupling of methane in flow reactors [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 6343.
- [16] WANG C, LI X Y, REN Y F, et al. Synergy of Ag and AgBr in a pressurized flow reactor for selective photocatalytic oxidative coupling of methane [J]. ACS Catalysis, 2023, 13(6): 3768-3774.
- [17] LI N X, JIANG R M, LI Y, et al. Plasma-assisted photocatalysis of CH_4 and CO_2 into ethylene [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(13): 11455-11463.
- [18] WANG P, SHI R, ZHAO J Q, et al. Photodrivn methane conversion on transition metal oxide catalyst: Recent progress and prospects [J]. Advanced Science, 2023, 11(8): 2305471.
- [19] ZHENG K, WU Y, HU Z X, et al. Selective CH_4 partial photooxidation by positively charged metal clusters anchored on carbon aerogel under mild conditions [J]. Nano Letters, 2021, 21(24): 10368-10376.
- [20] ZHANG J Y, FENG X Y, LI L, et al. Selective photocatalytic oxidative coupling of methane via directional activation of oxygen over Au-loaded ZnSn-LDH with defect structure [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy,

- 2025, 361: 124670.
- [21] YANG J L, XIONG L Q, WANG C, et al. Selective synthesis of ethane from methane by a photocatalytic chemical cycle process [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 15(9): 2404202.
- [22] ZHENG K, WU M Y, ZHU J C, et al. Breaking the activity-selectivity trade-off for CH₄-to-C₂H₆ photoconversion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(17): 12233-12242.
- [23] ZOU S H, LI Z N, ZHOU Q Y, et al. Surface coupling of methyl radicals for efficient low-temperature oxidative coupling of methane [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(7): 1117-1125.
- [24] WANG Y F, QI M Y, CONTE M, et al. Bimetallic single atom/nanoparticle ensemble for efficient photochemical cascade synthesis of ethylene from methane [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(34): e202407791.
- [25] JIANG W B, LOW J X, MAO K K, et al. Pd-modified ZnO-Au enabling alkoxy intermediates formation and dehydrogenation for photocatalytic conversion of methane to ethylene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(1): 269-278.
- [26] 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.
- [27] HAO Y D, MAO F, ZHAO Y H, et al. Selective oxidation of CH₄ to valuable HCHO over a defective rTiO₂/GO metal-free photocatalyst [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(19): 5869-5878.
- [28] ZHAI G Y, YANG S Y, CHEN Y H, et al. Direct photocatalytic oxidation of methane to formic acid with high selectivity via a concerted proton-electron transfer process [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(3): 2444-2454.
- [29] WANG P, SHI R, ZHAO Y X, et al. Selective photocatalytic oxidative coupling of methane via regulating methyl intermediates over metal/ZnO nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(23): e202304301.
- [30] LI X Y, LI C, XU Y X, et al. Efficient hole abstraction for highly selective oxidative coupling of methane by Au-sputtered TiO₂ photocatalysts [J]. *Nature Energy*, 2023, 8(9): 1013-1022.
- [31] SONG H, SUN K, HUANG H M, et al. Integrating photochemical and photothermal effects for selective oxidative coupling of methane into C₂₊ hydrocarbons with multiple active sites [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 2831.
- [32] PEI X Y, SUN K, HUANG H M, et al. Solar-driven C—N coupling over Pd/TiO₂ enables high-yield synthesis of methylamine hydrochlorides from methanol and ammonium chloride [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(49): 44962-44971.
- [33] SUN X L, LIU G H, SHEN T Y, et al. Directional activation of oxygen by the Au-loaded ZnAl-LDH with defect structure for highly efficient photocatalytic oxidative coupling of methane [J]. *Small*, 2024, 20(28): 2310857.
- [34] CHEN Y H, ZHAO Y, LIU D, et al. Continuous flow system for highly efficient and durable photocatalytic oxidative coupling of methane [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(4): 2465-2473.
- [35] WU P P, CHU Y Y, WANG M L, et al. Subnanometric MoO_x clusters limit overoxidation during photocatalytic CH₄ conversion to oxygenates over TiO₂ [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 4207.
- [36] YOU J K, ZHANG Y Z, WANG Z L, et al. Tuning reaction pathway with surface metal cocatalyst for ethylene production via photocatalytic methane conversion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(47): 44011-44020.
- [37] LI X Y, XIE J J, RAO H, et al. Platinum- and CuO_x-decorated TiO₂ photocatalyst for oxidative coupling of methane to C₂ hydrocarbons in a flow reactor [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(44): 19702-19707.
- [38] SONG S, SONG H, LI L M, et al. A selective Au-ZnO/TiO₂ hybrid photocatalyst for oxidative coupling of methane to ethane with dioxygen [J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(12): 1032-1042.
- [39] SONG H, SUN K, HUANG H M, et al. Integrating photochemical and photothermal effects for selective oxidative coupling of methane into C₂₊ hydrocarbons with multiple active sites [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 2831.
- [40] BAI S, ZHANG N, GAO C, et al. Defect engineering in photocatalytic materials [J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 296-336.
- [41] FANG Z L, BUEKEN B, DE VOS D E, et al. Defect-engineered metal-organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(25): 7234-7254.
- [42] PEI X Y, BIAN J W, ZHANG W, et al. Overcoming defect limitations in photocatalysis: Boron-incorporation engineered crystalline red phosphorus for enhanced hydrogen production [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(29): 2400542.
- [43] WANG W C, BAI X Q, CI Q, et al. Near-field drives long-lived shallow trapping of polymeric C₃N₄ for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(35): 2103978.
- [44] ZHANG J J, ZHANG J H, SHEN J N, et al. Regulation of oxygen activation pathways to optimize photocatalytic methane oxidative coupling selectivity [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(6): 3855-3866.
- [45] XU F Y, ZHENG L X, ZHANG J J, et al. Co₃O₄ as full-solar-spectrum photocatalyst for selective methane conversion through reactive oxygen species control [J]. *Nature Catalysis*, 2026, 9(1): 73-86.
- [46] NIE W F, CHEN L W, HAO Y C, et al. Photocatalytic oxidative coupling of methane to C₃₊ hydrocarbons via nanopore-confined microenvironments [J]. *Nature Energy*, 2025, 10(9): 1095-1106.
- [47] SUN M Y, CHEN Y J, FAN X Q, et al. Electronic asymmetry of lattice oxygen sites in ZnO promotes the photocatalytic oxidative coupling of methane [J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 9900.
- [48] FEI M C, WILLIAMS B, WANG L Z, et al. Highly selective photocatalytic methane coupling by Au-modified Bi₂WO₆ [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(3): 1855-1861.
- [49] ZHAI G Y, CAI L J, MA J, et al. Highly efficient, selective, and stable photocatalytic methane coupling to ethane enabled by lattice oxygen looping [J]. *Science Advances*, 10(26): eado4390.