

# 光热驱动甲烷在 Ni@SrTiO<sub>3</sub> 催化剂上高效转化与积碳抑制策略

马旭, 杨卫卫

(西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049)

**摘要:** 深入探索了甲烷与二氧化碳在光热异质催化剂体系中的高效反应特性, 旨在为甲烷干重整反应提供一种更具潜力的催化解决方案。为达成此目标, 选取了 Ni@CaAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>、Ni@SrTiO<sub>3</sub> 和 Ni@Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 三种催化剂, 并在 400~800 °C 的宽泛温度范围内对其性能进行了全面评估。实验结果显示, Ni@SrTiO<sub>3</sub> 催化剂展现出了最高的稳定性和催化活性, 尤其在 800 °C 时, 其甲烷转化率峰值高达 89.12%, 显著优于其他 2 种催化剂。这一表现不仅表现了 Ni@SrTiO<sub>3</sub> 在甲烷干重整反应中的应用潜力, 也凸显了光热驱动技术在提升催化性能方面的显著优势。本研究还综合运用了氢气程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR)、二氧化碳程序升温脱附 (CO<sub>2</sub>-TPD) 及电子顺磁共振 (EPR) 等先进表征技术, 深入揭示了 Ni@SrTiO<sub>3</sub> 催化剂良好性能的内在机制。通过上述表征技术发现, Ni@SrTiO<sub>3</sub> 的优异性能主要源于其独特的表面缺陷结构、丰富的碱性中心以及高浓度的氧空位。这些特性不仅促进了反应物的吸附和活化, 还优化了氧迁移机制, 从而提升了催化效率。此外, Ni@SrTiO<sub>3</sub> 还表现出了强大的抗积碳性能, 这得益于其优化的三元催化界面, 有效抑制了甲烷干重整副反应, 进一步保障了催化剂的稳定性和耐用性。这些发现不仅为甲烷干重整反应提供了一种更具潜力的催化解决方案, 也为催化剂的设计和 optimization 提供了重要的理论指导和实践依据。未来研究将进一步优化 Ni@SrTiO<sub>3</sub> 催化剂的组成和结构, 以期实现更高效、更可持续的甲烷转化与氢气制备过程。

**关键词:** 光热耦合; 甲烷重整; 积碳; 氧传输机制; 催化活性

**中图分类号:** TK91 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2024)12-0083-12

## Efficient conversion and carbon deposition inhibit strategy of photothermal-driven methane reforming on Ni@SrTiO<sub>3</sub> catalyst

MA Xu, YANG Weiwei

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** This study delves into the exploration of efficient reaction characteristics of methane and carbon dioxide in a photothermal heterogeneous catalyst system, aiming to provide a more promising catalytic solution for methane dry reforming. To achieve this objective, three catalysts: Ni@CaAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Ni@SrTiO<sub>3</sub>, and Ni@Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> were selected and comprehensively evaluated for their performance within a broad temperature range of 400~800 °C. The experimental results demonstrated that the Ni@SrTiO<sub>3</sub> catalyst exhibited the highest stability and catalytic activity, particularly at 800 °C, where its methane conversion peaked at 89.12%, significantly outperforming the other two catalysts. This performance not only underscores the potential application of Ni@SrTiO<sub>3</sub> in methane dry reforming but also highlights the significant advantages of photothermal drive technology in enhancing catalytic performance. Furthermore, this study employed advanced characterization techniques, including hydrogen temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR), carbon dioxide temperature-programmed desorption (CO<sub>2</sub>-TPD), and electron paramagnetic resonance (EPR), to delve into the underlying mechanisms of Ni@SrTiO<sub>3</sub>'s superior performance. Through these characterization techniques, it was found that Ni@SrTiO<sub>3</sub>'s exceptional performance is

收稿日期: 2024-10-08; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.HH24100808

作者简介: 马旭 (1996—), 男, 河北保定人, 博士研究生。E-mail: xijiaoxuma@stu.xjtu.edu.cn

通讯作者: 杨卫卫 (1980—), 男, 陕西西安人, 教授。E-mail: yangww@mail.xjtu.edu.cn

引用格式: 马旭, 杨卫卫. 光热驱动甲烷在 Ni@SrTiO<sub>3</sub> 催化剂上高效转化与积碳抑制策略 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(12): 83-94.

MA Xu, YANG Weiwei. Efficient conversion and carbon deposition inhibit strategy of photothermal-driven methane reforming on Ni@SrTiO<sub>3</sub> catalyst [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(12): 83-94.



primarily attributed to its unique surface defect structure, abundant alkaline centers, and high concentrations of oxygen vacancies. These characteristics not only facilitate the adsorption and activation of reactants but also optimize the oxygen migration mechanism, thereby enhancing catalytic efficiency. Additionally, Ni@SrTiO<sub>3</sub> demonstrated robust anti-coking performance, benefiting from its optimized ternary catalytic interface, which effectively inhibits side reactions in methane dry reforming, further ensuring the stability and durability of the catalyst. These findings not only provide a more promising catalytic solution for methane dry reforming but also offer important theoretical guidance and practical basis for the design and optimization of catalysts. Future research will further optimize the composition and structure of the Ni@SrTiO<sub>3</sub> catalyst to achieve more efficient and sustainable methane conversion and hydrogen production processes.

**Key words:** photothermal coupling; methane reforming; carbon deposition; oxygen transport mechanism; catalytic activity

## 0 引言

二氧化碳的大量排放导致全球气候问题加剧,为了应对这一挑战,我国设定了2030年左右实现二氧化碳排放达峰的目标,并计划提前实现2030年单位GDP二氧化碳排放比2005年下降60%~65%的任务。同时,提高非化石能源在一次能源消费中的比例至约20%,增加森林蓄积量约45亿m<sup>3</sup>,以期在2060年前实现碳中和。在此背景下,利用甲烷辅助二氧化碳还原作为一种创新的能源转化策略,显示出巨大潜力<sup>[1-3]</sup>。该策略通过甲烷与二氧化碳的反应,同时转化2种主要的温室气体,具有突出的环保意义<sup>[4-5]</sup>。此外,这一过程还能生成重要的化工原料——合成气<sup>[6-8]</sup>,通过精确调控氢气与一氧化碳的比例,满足后续工艺需求,为全球气候的可持续发展作出贡献。

甲烷干重整(DRM)作为一种将甲烷转化为合成气及高附加值化学品的关键过程,其传统反应条件极为严苛,反应能耗极高<sup>[9]</sup>。鉴于此,光热耦合技术的引入为这一领域带来了革命性的突破。在众多光催化剂中,SrTiO<sub>3</sub>作为一种重要的半导体材料,展现出了卓越的光催化性能<sup>[10]</sup>。通过精细调控其表面结构和活性位点,科学家们成功实现了甲烷和二氧化碳在光热催化条件下的高效转化。TANG等<sup>[11]</sup>的研究表明,在Ru/SrTiO<sub>3</sub>催化剂中,Ru能有效捕获SrTiO<sub>3</sub>价层中的激发电子,促进光生载流子的分离,进而提升光催化活性,加速甲烷和二氧化碳的干重整反应。XIONG等<sup>[12]</sup>将高熵合金附着在SrTiO<sub>3</sub>上,并分析其在光热驱动下的甲烷干重整性能。该研究明晰了反应过程中的碳交换和氧交换机制,并通过同位素标记试验得以证实。研究发现催化剂中的3d过渡金属有效促进了光生电子的转移,显著提高了反应的选择性和效率。

在以往的研究中,研究者们通常采用多功能合金或贵金属作为催化活性物质,将其附着于SrTiO<sub>3</sub>载体上,以驱动甲烷干重整反应。然而,这种催化剂的制备过程相对复杂,且成本较高,这在一定程度上限制了其广泛应用。鉴于此,本研究致力于探

索一种更为经济高效的催化体系,以镍作为活性物质,深入研究了其与SrTiO<sub>3</sub>载体间的相互作用机制。这一选择旨在简化催化剂的制备流程,降低成本,还期望能够保持甚至提升催化性能。此外,本研究还着重探究了催化体系的积碳抑制策略,以期进一步优化催化剂的稳定性和耐用性。通过这一系列的研究,期望能够为甲烷干重整反应提供一种更具潜力的催化解决方案。

## 1 试验

### 1.1 催化剂的制备

采用一种温和的水热反应法成功合成了多孔SrTiO<sub>3</sub>。以下是催化剂制备步骤:

在典型的合成流程中,首先量取25 mL物质的量浓度为1 mol/L的乙酸溶液,并向其中加入1.2 g的Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O或按照相应的化学计量加入Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O与M(OH)<sub>x</sub>·yH<sub>2</sub>O,充分溶解。接着,取另一份10 mL无水乙醇,向其中加入0.5 mL TiCl<sub>4</sub>,并混合均匀。随后,将上述2份溶液混合,并在混合液中加入2.5 g的NaOH,继续搅拌1 h,以确保各组分充分反应。

完成搅拌后,将所得混合物转移至一个100 mL容量的、内衬有聚四氟乙烯的高压反应釜中。接着,将反应釜密封并置于加热设备中,在200 °C的条件下加热48 h,以促进SrTiO<sub>3</sub>的晶化和多孔结构的形成。

水热反应结束后,让反应釜自然冷却至室温。随后,通过离心操作(转速设为5 000 r/min,离心时间5 min)来分离出合成的SrTiO<sub>3</sub>产品。将分离出的产品用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤数次,以去除附着在表面的杂质和未反应的原料。最后,将洗涤后的产品在80 °C的空气中干燥过夜,即可得到多孔SrTiO<sub>3</sub>催化剂载体。

将230 mg的多孔SrTiO<sub>3</sub>在剧烈搅拌下添加到20 mL的去离子水中,持续0.5 h以确保充分混合。随后,向该溶液中缓慢滴加氨水,仔细调节溶液的pH值至接近10。接下来,将化学计量的Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O均匀分散于已调节好pH值的载体

溶液中。在室温条件下继续搅拌 1 h, 以促进 Ni<sup>2+</sup> 离子在 SrTiO<sub>3</sub> 表面的均匀吸附或浸渍。

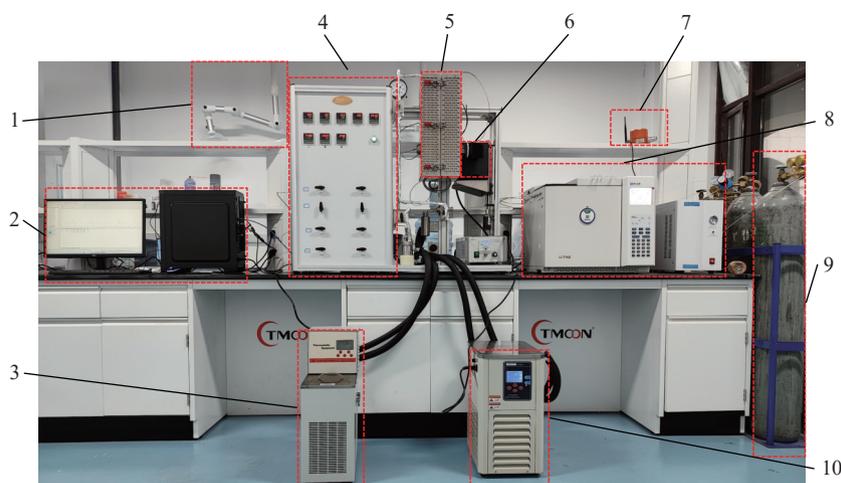
之后, 将所得混合物置于 100 °C 的环境下挥发过夜, 此过程旨在完全去除去离子水, 同时确保 Ni<sup>2+</sup> 离子与 SrTiO<sub>3</sub> 的紧密结合。挥发完成后, 将样品置于含有 10% H<sub>2</sub>/90% Ar 的混合气氛中, 以 5 °C/min 的升温速率升温至 800 °C, 并在此温度下煅烧 2 h。煅烧步骤有助于 SrTiO<sub>3</sub> 晶格中氧的脱离, 从而形成氧空位<sup>[13]</sup>; 此外还可以进一步巩固 Ni 与 SrTiO<sub>3</sub> 之间的结合, 同时可能促进 Ni 催化活性的提升。

经过上述精心制备步骤, 最终得到 SrTiO<sub>3</sub> 催化剂。整个制备过程操作简单, 条件温和, 且产物具有

优良的多孔结构和催化性能, 适用于后续的催化反应。

## 1.2 催化活性表征

本研究自主搭建了甲烷干重整反应系统, 由 300 W 氙灯、光热耦合反应固定床、数据采集与控制系统和气相色谱仪组成, 如图 1 所示。上述装置可以控制反应气体的流速 (0~500 mL/min)、反应温度 (常温~1200 °C)、升温速率 (0~200 °C/min)、反应时长 (0~1500 h) 等条件。具体试验过程如下: 在扁平状 (25 mm×25 mm×7 mm) 的石英玻璃反应器中填入催化剂 (0.03 g) 与石英砂的混合物 (质量比为 1:5)。反应器上下两端分别填充石英棉, 在保证气体流通道的情况下, 预防催化混合物的泄露。



1—尾气收集系统; 2—数据采集与控制系统; 3—高温油浴仪; 4—控制面板; 5—光热耦合反应固定床; 6—氙灯光源; 7—可燃气体探测器; 8—气相色谱仪; 9—气瓶; 10—低温制冷仪

图 1 试验设备实物

Fig. 1 Physical drawing of experimental equipment

所有反应气体均为高纯气体 (体积分数 ≥ 99.99%), 无需进一步处理。将热电偶插入催化床中, 用 PID 程序控制反应温度。性能测试时, 温度波动不应超过 ±0.2 °C。反应正式开始之前, 需用流速为 100 mL/min 的 20% H<sub>2</sub>/Ar 的气体, 在 800 °C 环境下对催化混合物原位还原 2 h。其中, 高温环境 (800 °C) 有助于 SrTiO<sub>3</sub> 晶格中氧的脱离, 从而形成氧空位<sup>[13]</sup>; 此外, H<sub>2</sub> 原位还过程可防止催化活性金属被氧化, 使其与反应物充分接触。上述操作结束后, 维持该温度, 持续通入 Ar, 保持反应环境的稳定。进一步的, 改变反应温度至设定值 (400、500、600、700、800 °C)。打开氙灯光源, 照射催化剂约 30 min, 保证催化体系一直受到光效应的影响, 然后通入流速为 80 mL/min 的反应气体 (V(CH<sub>4</sub>): V(CO<sub>2</sub>): V(Ar)=1:1:2), 进行光热耦合甲烷干重整反应。产物及其他废气经过冷却后进入气相色谱仪进行检测。

本研究通过 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 转化率, H<sub>2</sub> 产率和选择性评估催化剂的活性与耐久性, 上述参考指标通过以下公式进行计算:

$$X(\text{CH}_4) = \frac{F(\text{CH}_4)_{\text{in}} - F(\text{CH}_4)_{\text{out}}}{F(\text{CH}_4)_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S(\text{H}_2) = \frac{F(\text{H}_2)_{\text{out}}}{2(F(\text{CH}_4)_{\text{in}} - F(\text{CH}_4)_{\text{out}})} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $X(\text{CH}_4)$  为反应物转化率;  $F(\text{CH}_4)_{\text{in}}$  为甲烷入口流速, mL/min;  $F(\text{CH}_4)_{\text{out}}$  为甲烷出口流速, mL/min;  $F(\text{H}_2)_{\text{out}}$  为氢气出口流速, mL/min;  $S(\text{H}_2)$  为产物选择性。

## 1.3 催化剂晶相结构与物化特性表征

本研究综合运用了多种先进的表征手段, 包括电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)、X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM)、N<sub>2</sub> 物理吸附脱附测试、紫外—可见吸收光谱 (UV-Vis)、光致发光光谱 (PL)、氢气程序升

温还原 ( $H_2$ -TPR)、二氧化碳程序升温脱附 ( $CO_2$ -TPD)、电子顺磁共振 (EPR) 以及同步热分析仪, 对还原态催化剂与反应后的废催化剂进行了全面的表征分析。通过这些表征技术, 细致地探究了甲烷干重整反应过程中催化剂晶相结构的演变历程以及物化特性的变化细节, 深入分析反应中的催化机理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化体系的表征

#### 2.1.1 还原催化剂的 XRD 表征

本研究对购置的商业催化剂 ( $Ni@CaAl_xO_y$ ) 与实验室自主研发的催化剂 (包括  $SrTiO_3$ 、 $Ni@SrTiO_3$  及  $Ni@Sr_{0.5}Ba_{0.5}TiO_3$ ) 进行了系统的原位还原处理, 并随后对其晶相结构进行了详尽的表征分析。如图 2 所示, 商业催化剂展现出了优异的结晶性能, 其特征衍射峰与  $Al_2O_3$  和  $CaAl_{12}O_{19}$  高度相关, 这一结果表明该催化剂载体以钙铝合金为主, 并继承了钙铝合金出色的机械强度<sup>[14]</sup>。相比之下, 实验室制备的催化剂则呈现出清晰的  $SrTiO_3$  与  $TiO_2$  衍射峰, 根据二者的物理性质, 可确定所制备的催化剂载体不仅多孔而且具备光敏性<sup>[10, 15]</sup>。多孔结构作为催化剂载体, 能够有效促进金属活性组分的负载与锚定, 进而确保催化活性位点与反应物之间的相互作用。

此外, 经过彻底的原位还原处理后, 所有催化剂样品均显现出了镍金属 (单质形态) 的衍射峰, 结合下文  $SrTiO_3$  (无任何活性) 和  $Ni@SrTiO_3$  (良好活性) 上的活性测试, 有力地证实了催化体系内部活性物质 (Ni) 的存在<sup>[14, 16]</sup>。值得注意的是, 4 种催化剂样品均表现出了良好的结晶度, 且未观察到明显的杂质峰, 这进一步验证了制备过程的精确控制及催化剂结构的纯净性。

#### 2.1.2 还原催化剂的微观形貌与孔隙结构分析

通过观察催化剂的 SEM 图像 (图 3), 可以清晰地辨识出, 在经历了高温原位还原处理之后, 催化剂载体依然维持其优异的多孔结构, 未观测到显著的骨架坍塌迹象。这一结果与 XRD 图谱相互印证, 进一步证实催化剂具备较高的机械强度。

此外, 本研究还采用了氮气吸附/解吸法, 以深入探究催化剂的形态结构特征, 具体数据参见表 1。测试结果显示, 相较于市售商业催化剂, 实验室自制的催化剂展现出了更高的比表面积。这种多孔结构的  $SrTiO_3$  载体, 为催化活性物质的锚定提供了有利条件, 同时促进了与反应物的充分接触。进一步的, 通过 ICP-OES 分析, 发现催化剂中 Ni 元素含量相近, 且载体富含 Sr 元素。值得注意

的是, 在高温 ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) 还原条件下,  $SrTiO_3$  晶格中的氧可能会脱离, 从而形成氧空位。这种氧空位的形成与温度密切相关, 温度越高, 氧空位的生成速率可能越快<sup>[13]</sup>。除此之外, 由于金属 Ni 和载体  $SrTiO_3$  的费米能级不同, 两者接触会形成肖特基-莫特结, 进而促进金属与载体间的电子转移<sup>[17]</sup>, 生成氧空位。因此, 该催化体系构建了丰富的氧空位, 且优化了孔隙结构 (表 1) 和传质效率 (图 6)。

图 4 直观地呈现了催化剂的  $N_2$  吸附-脱附等温线及 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 孔径分布。具体

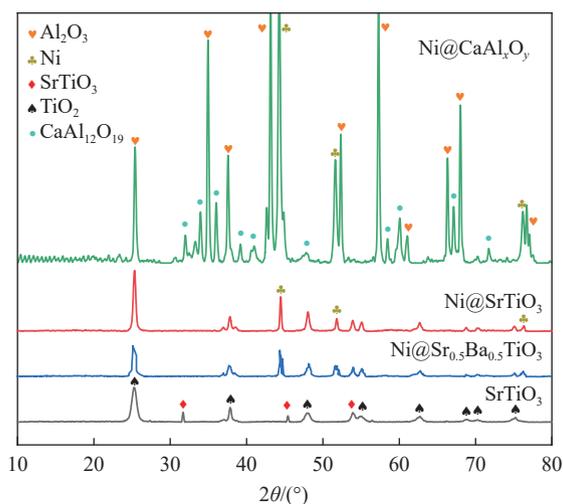


图 2 还原商业催化剂 ( $Ni@CaAl_xO_y$ ) 以及实验室催化剂 ( $SrTiO_3$ 、 $Ni@SrTiO_3$  和  $Ni@Sr_{0.5}Ba_{0.5}TiO_3$ ) 的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD Patterns of the Reduced Commercial Catalyst ( $Ni@CaAl_xO_y$ ) and Laboratory-Prepared Catalysts ( $SrTiO_3$ ,  $Ni@SrTiO_3$ , and  $Ni@Sr_{0.5}Ba_{0.5}TiO_3$ )

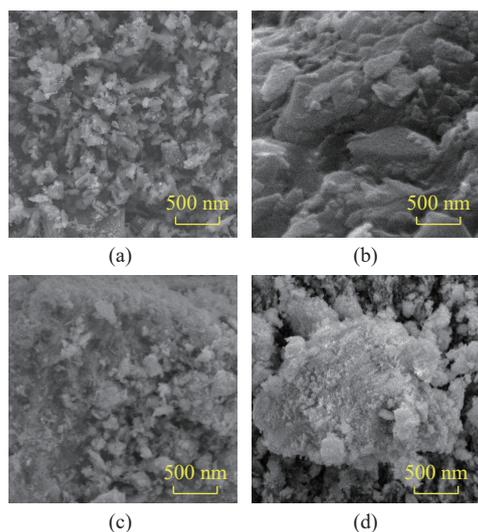


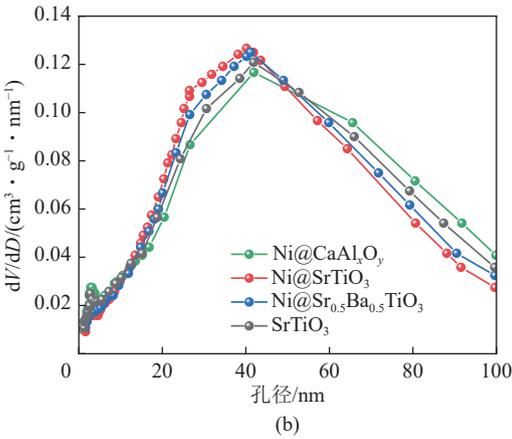
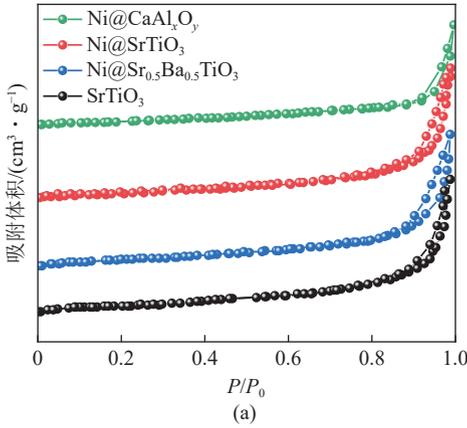
图 3 还原商业催化剂 ( $Ni@CaAl_xO_y$ ) 以及实验室催化剂 ( $SrTiO_3$ 、 $Ni@SrTiO_3$  和  $Ni@Sr_{0.5}Ba_{0.5}TiO_3$ ) 的 SEM 图  
Fig. 3 SEM Images of the (a) Reduced Commercial Catalyst ( $Ni@CaAl_xO_y$ ) and (b-d) Laboratory-Prepared Catalysts ( $SrTiO_3$ ,  $Ni@SrTiO_3$ , and  $Ni@Sr_{0.5}Ba_{0.5}TiO_3$ )

表 1 不同催化剂样品的孔隙结构参数

Table 1 Pore structure parameters of different catalyst samples

催化剂	元素质量分数/%		比表面积 <sup>b</sup> / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	平均孔 径 <sup>c</sup> /nm	平均孔容 <sup>c</sup> / (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )
	Ni	Sr			
Ni@CaAl <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	10.1	0	19.57	7.94	0.089
Ni@SrTiO <sub>3</sub>	9.6	5.3	22.66	16.88	0.094
Ni@Sr <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub>	9.5	2.5	23.47	16.91	0.095
SrTiO <sub>3</sub>	0	8.8	25.71	14.92	0.091

注: a 由 ICP-OES 测得元素; b 由 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线获得; c 由 BJH 分析获得。



注:  $p$  为吸附气体的压力;  $p_0$  为吸附气体的饱和蒸气压力

图 4 催化剂样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 孔径分布

Fig. 4 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and barrett-joyner-halenda (BJH) pore size distribution plots of catalyst samples

而言, 图 3a 为典型的 IV 型等温线, 其中段出现的吸附回滞环, 标志着多孔吸附体系中毛细凝聚现象的存在。值得注意的是, 该吸附环呈现出 H3 型特征, 表明催化剂的孔结构复杂且不规则, 缺乏明显的饱和吸附平台<sup>[9]</sup>。而图 3b 则揭示, Ni-Sr 系列催化剂在孔径分布范围与孔容量上表现出相似性, 且

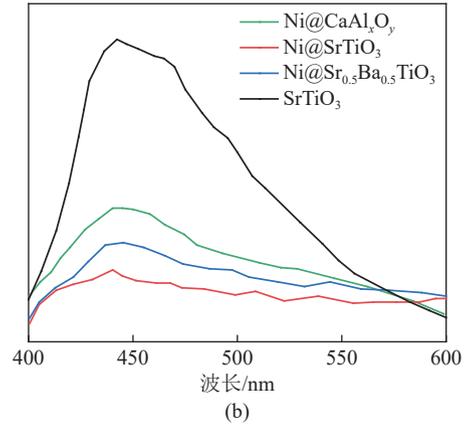
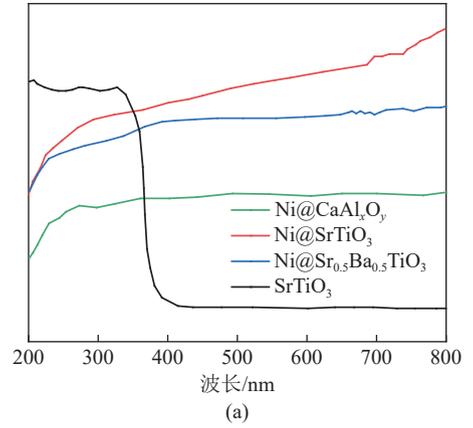


图 5 催化剂样品的紫外可见光吸收光谱和光致发光光谱  
Fig. 5 UV-Vis absorption spectra and photoluminescence spectra of catalyst samples

其孔隙结构相较于 Ni@CaAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 催化剂更为优越。

### 2.1.3 还原催化剂的光学特性

本研究基于催化剂晶相结构及微观形貌的深入剖析, 进一步探究了各类催化剂的光学性能, 相关结果如图 4 中的紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱与光致发光 (PL) 光谱所示。此探究旨在全面评估催化剂在经历原位还原处理后的光学响应特性, 并揭示其对光催化效率的关键性影响。

具体而言, UV-Vis 吸收光谱分析着重于催化剂对光能的高效捕获能力及其在可见光谱范围内的响应灵敏度, 这对于提升光催化反应的整体效能具有至关重要的作用<sup>[18-19]</sup>。如图 4a 所示, Ni@CaAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 在 200 ~ 400 nm 的紫外波段内展现出较弱的吸收强度。相比之下, 实验室制备的样品在该紫外波段内则呈现出显著的光吸收特性, 这主要归因于 SrTiO<sub>3</sub> 的存在。而在可见光区域, Ni@SrTiO<sub>3</sub> 的吸收强度明显优于其他催化剂。值得注意的是, 所有催化剂均经历了高温环境下的原位还原处理, 这一过程导致金属颗粒完全暴露于测试环境中, 并在等离子吸收效应的作用下, 于全波段范围内展现出较高的吸收性能<sup>[20-21]</sup>。

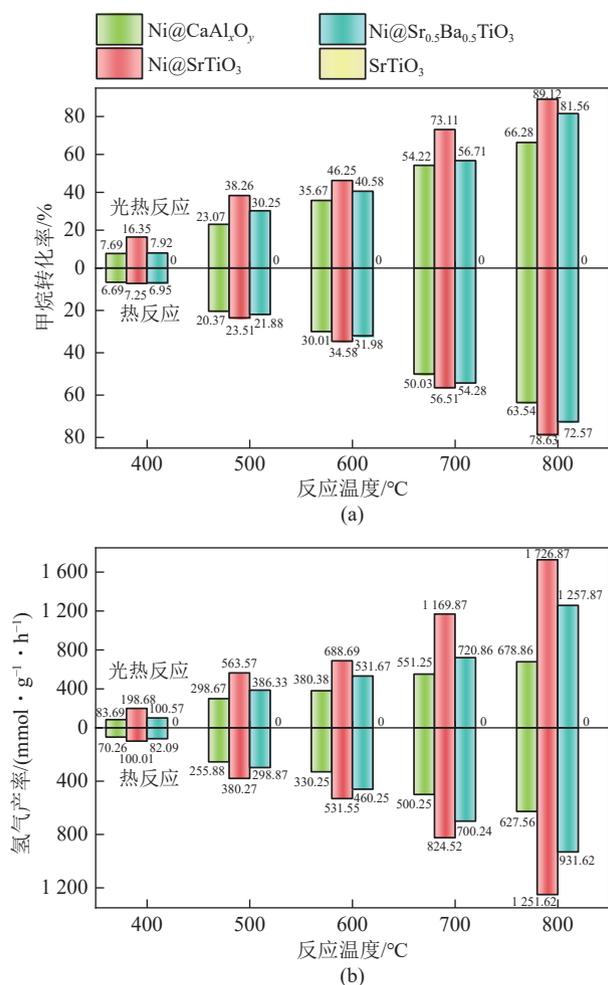


图6 催化剂样品在不同反应温度和反应环境(光热催化与热催化)下的甲烷转化率和氢气产率

Fig. 6 Methane conversion and hydrogen yield of catalyst samples at different reaction temperatures and reaction environments (photothermal catalysis and thermal catalysis)

光致发光 (PL) 光谱揭示了催化剂中电子-空穴对的复合动态, 为深入理解电荷载体在催化剂内部的分离与传输机制提供了独特的视角。一般而言, PL 强度的降低意味着在电子-空穴对复合之前, 电荷载体的捕获减少, 这通常指示着更高的电荷分离效率及更长的寿命, 这两者均对提升光催化活性具有关键作用<sup>[22-23]</sup>。如图 5b 所示, Ni@SrTiO<sub>3</sub> 展现出最优的抗复合能力。然而, 由于 SrTiO<sub>3</sub> 中缺乏催化活性物质, 其对电子-空穴对的控制能力相对较弱。此外, 研究还发现, 在 Ni-Sr-Ti 界面中掺入钡金属并未有效提升其光敏感性, 反而导致这一特性有所降低。这一操作对甲烷重整性能的具体影响, 将在下一节中进行详细探讨。

## 2.2 催化活性评估

为深入评估甲烷与二氧化碳在光热异质催化剂体系中的高效反应特性, 并揭示催化剂表面能量迁移与化学转化过程的复杂动态机制, 本研究构建了

一个严谨的试验框架, 旨在精确表征光热协同效应下催化剂的性能特征, 具体试验细节如第 1.2 节所述。图 6 直观展示了光热驱动 Ni@CaAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 及实验室自制催化剂在不同反应温度下的甲烷转化率及氢气产率。

由图 6a 可知, 随着反应温度的逐渐升高, 甲烷的转化率亦呈现上升趋势。其中, Ni@SrTiO<sub>3</sub> 催化剂展现出了最为卓越的催化活性, 光热反应中, 当温度攀升至 800 °C 时, 其甲烷转化率最高可达 89.12%。相比之下, Ni@CaAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 在单纯光照条件下的活性增强效果较为有限。另外, 通过比较甲烷在光热耦合反应与热反应下的转化率, 发现 Ni@SrTiO<sub>3</sub> 相比于其他催化剂, 在光照射下的活性的显著提升。当反应温度为 700 °C 时, 这种提升达到最大, 比单独的热环境提升了 29.38%。值得注意的是, 作为催化剂载体的 SrTiO<sub>3</sub>, 在所有测试温度范围内均未表现出催化活性。尽管在催化剂载体中掺入钡元素能够在一定程度上优化其孔隙结构 (表 1), 但其催化活性仍远低于 Ni@SrTiO<sub>3</sub>。基于此, 本研究推测, 在催化体系内部, 各元素间高效的交互关系相较于优异的孔隙结构, 对于甲烷的活化可能发挥着更为关键的作用。

图 6b 展示了在不同催化条件下 (即热环境与光热耦合环境), 各类催化剂对产氢量的影响。结果表明, 不同催化剂体系下的产氢速率呈现出与甲烷转化率相似的变化趋势, 这进一步强调了催化剂特性与反应条件之间存在的内在联系。特别地, 当考察温度区间从 400 °C 升至 500 °C 时, 可以观察到 Ni@SrTiO<sub>3</sub> 上产氢量的显著提升。这一发现凸显了温度作为调控化学反应速率的关键作用。

尤为值得注意的是, 随着反应温度的逐步升高, 甲烷在 Ni@SrTiO<sub>3</sub> 催化剂上的活化速率显著超越其他所测试的催化剂。这一现象表明, Ni@SrTiO<sub>3</sub> 催化剂具有独特的催化活性, 能够更有效地在光驱动条件下利用热能促进甲烷分子的裂解与重组过程, 从而加速了氢气的产生。Ni@SrTiO<sub>3</sub> 的这种优异性能归因于其特定的纳米结构、表面化学性质和 Ni 与 SrTiO<sub>3</sub> 之间的界面效应, 这些因素共同作用, 使得该催化剂在高温条件下对甲烷活化表现出更高的效率。

进一步的, 为了突出自制 Ni@SrTiO<sub>3</sub> 催化剂在光热协同作用下的良好催化性能, 本研究将其关键催化指标与当前领域内的研究成果进行了细致的对比分析, 具体如图 7 所示。在 400 ~ 600 °C 这一宽泛的温度区间内, Ni@SrTiO<sub>3</sub> 催化剂展现出了对甲烷转化的突出效率, 并显著超越了其他同类研究,

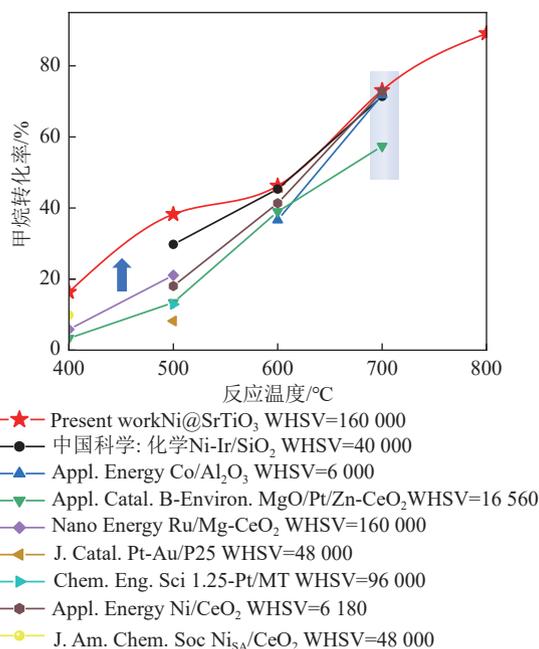


图 7 光热条件下 Ni@SrTiO<sub>3</sub> 催化剂与现有先进研究的对比结果<sup>[2, 18, 21, 24-28]</sup>

Fig. 7 Comparative results of Ni@SrTiO<sub>3</sub> catalysts under photothermal conditions with existing researches<sup>[2, 18, 21, 24-28]</sup>

尤其在中低温域内, 其优异活性更为明显。

然而, 当反应体系的温度继续攀升至 600 °C 以上时, 各研究间的催化活性趋于接近, 呈现出一种趋同态势。这一现象有力地证明高温环境是推动甲烷干重整反应进程的重要驱动力之一。尽管光催化机制能够在一定程度上通过降低反应温度来提升催化效率, 但这种增益效应可能会随着温度的持续升高而逐渐衰减, 提示在设计高效催化体系时, 需综合考量温度与光催化作用的协同效应, 以期达到最优化的催化性能表现。

此外, 在深入探究甲烷干重整反应的热力学行为框架内, 产物选择性的分析构成了评估主导反应与副反应相对活跃度的重要依据, 据此可准确衡量原料利用的合理性及效率<sup>[29]</sup>。本研究设计了试验方案, 针对 600 °C 与 800 °C 这 2 个具有代表性的温度节点, 系统性地分析了不同催化剂在光热耦合催化与纯热催化作用下的产物 (H<sub>2</sub>) 选择性表现 (图 8), 揭示中等温度范围与高温条件下催化作用对反应物转化路径及利用效率的差异化影响, 从而为甲烷干重整反应的工艺优化提供科学的理论支撑与试验依据。

研究结果显示, 随着温度的逐步升高, 不同催化剂上 H<sub>2</sub> 的选择性呈现出显著的上升趋势。当反应体系的温度攀升至 800 °C 时, Ni@SrTiO<sub>3</sub> 催化剂上的 H<sub>2</sub> 选择性竟高达 90.97%, 进一步证明, 在光热重整反应过程中, 甲烷分子中的氢元素近乎完全地转化为了 H<sub>2</sub>。尤为值得关注的是, 无论是在中等

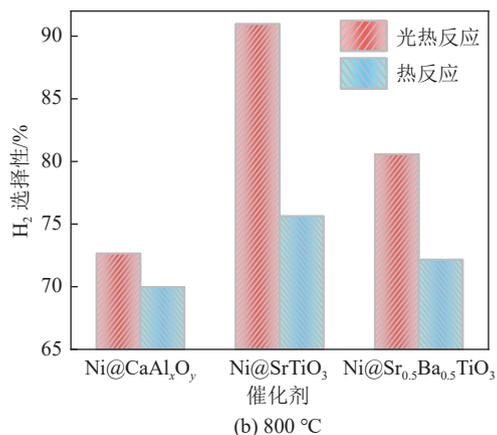
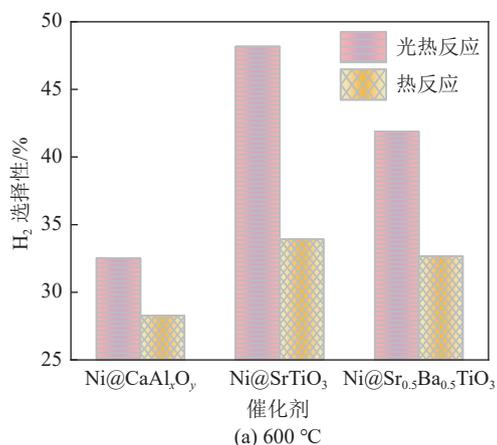


图 8 不同催化剂样品的产物在 600 °C 与 800 °C 下的选择性比较

Fig. 8 Comparison of product selectivity for different catalyst samples under 600 °C and 800 °C

温度区间 (600 °C) 还是更高温度区间 (800 °C), 相较于基础催化剂, SrTiO<sub>3</sub> 系列催化剂在光热反应条件下的产物选择性均展现出了极为突出的优越性, 且相较于单一的热催化过程, 其性能提升尤为明显。这一发现进一步明确 SrTiO<sub>3</sub> 系列催化剂在光照条件下具备卓越催化活性, 并能有效诱导产物进行定向活化。

### 2.3 光热作用下催化剂的活性分析

本研究致力于深入探索活性金属、载体材料以及反应物之间复杂且微妙的相互作用机理。通过精确调控催化剂的组成成分与外部反应条件, 并采用先进的表征手段, 氢气程序升温还原与二氧化碳程序升温脱附, 系统地研究光热条件下反应物在催化剂表面的活化过程。

首先, 本研究分别在中温区 (600 °C) 与高温区 (800 °C) 条件下, 对氙灯光源实施了精密的滤波处理, 并随之开展了催化活性的对比分析。为了科学界定滤波范围, 参照了多种催化剂的紫外—可见 (UV-Vis) 光谱特性, 最终确定了 2 个关键滤波阈值:  $\lambda > 550 \text{ nm}$  与  $\lambda > 420 \text{ nm}$ , 如图 9 所示。

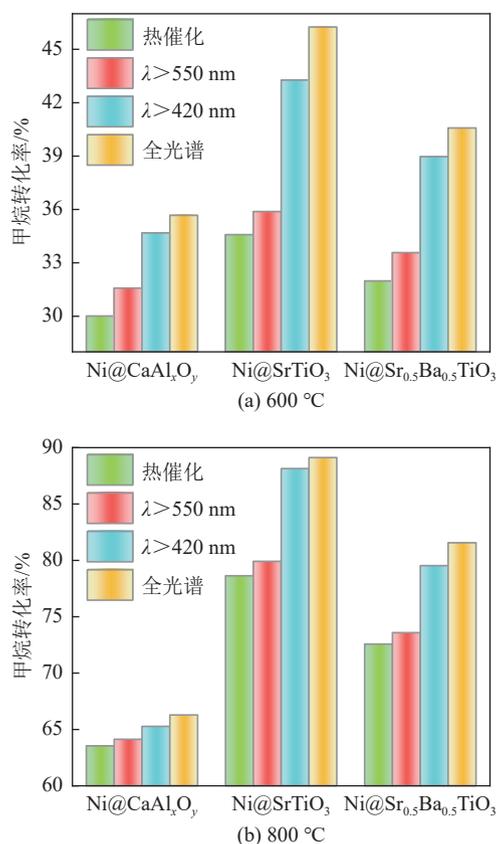


图9 不同催化剂样品在600 °C与800 °C时不同波长下甲烷转化性能比较

Fig. 9 Comparison of methane conversion performance of different catalyst samples at different wavelengths under 600 °C and 800 °C

相较于传统的热催化反应,本研究中的催化剂在不同波段光照的激发下,其性能均展现出显著提升。然而,当入射光的波长超过420 nm时,甲烷的转化率相较于波长超过550 nm的情况有了进一步提高,尽管这2个条件下的转化率均未能达到全光谱照射下的最优水平。这一发现深刻揭示了光波长及其能量强度对甲烷活化及定向转化的微妙影响机制。

具体而言,高能光子的输入能够诱发局域表面等离子共振效应,这一效应极大地增强了高能热载流子的产生概率。这些高能热载流子不仅影响着化学反应的路径选择,还显著促进了整个催化反应的进程<sup>[1]</sup>。因此 $\lambda > 420$  nm时的甲烷转化率高于 $\lambda > 550$  nm的情况。

在上述研究基础上,笔者对催化体系内部的热质传输过程进行了分析,如图9a所示,在光照条件下,催化剂在氢气还原阶段展现出2个明显的特征峰。具体而言,Ni@SrTiO<sub>3</sub>与Ni@Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>催化剂在100~275 °C内的特征峰,可归因于氧空穴中易于还原的氧物种<sup>[29]</sup>。这些氧物种的形成,通常

伴随着Ni<sup>2+</sup>对Sr<sup>4+</sup>的取代反应,从而在催化剂表面形成缺陷结构,如图10所示。此外,位于275~500 °C内的特征峰,则反映了复杂惰性合金相中金属离子的逐步还原过程<sup>[29]</sup>,进一步揭示了催化剂内部更为深层次的结构转变。

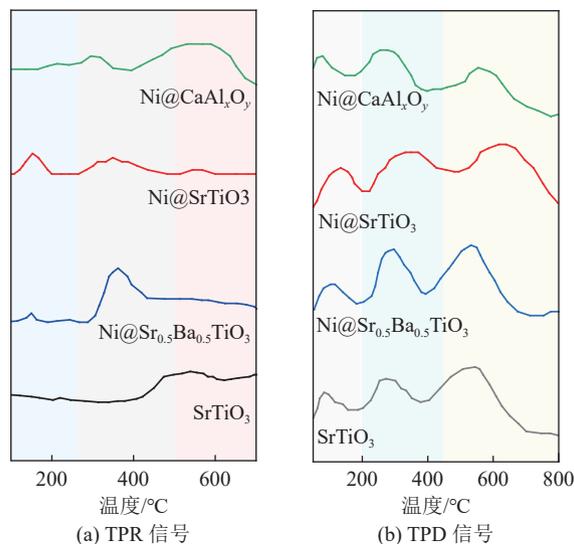


图10 不同催化剂样品的氢气程序升温还原图谱和二氧化碳程序升温脱附图谱

Fig. 10 Hydrogen temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) profiles and carbon dioxide temperature-programmed desorption (CO<sub>2</sub>-TPD) profiles of different catalyst samples

值得注意的是,Ni@SrTiO<sub>3</sub>在低温还原区域的峰值显著高于Ni@Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>,这表明在SrTiO<sub>3</sub>载体中引入钡金属元素,破坏了Ni-Sr-Ti界面的高活性,反而促使催化体系中惰性合金体相的比例增加。因此,Ni@Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>在高温还原区域呈现出更高的峰值。相比之下,Ni@CaAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>的还原特性远逊于上述2种催化剂,这主要归因于其催化体系内较弱的氧传输机制与电子转换能力。说明有效的光照射并未能改善Ni-Al结构的催化性能。

此外,本研究采用了二氧化碳程序升温脱附技术,以精确表征并描绘催化剂表面碱性位点的分布特征,具体结果如图10b所示。该图谱直观地揭示了不同催化剂上广泛的CO<sub>2</sub>脱附分布。具体而言,位于低温区间(100~200 °C)的脱附峰,对应于弱碱性中心的存在;而位于中温区(200~450 °C)及高温区(450~800 °C)的脱附峰,则分别揭示了中等强度及强碱性中心的存在,这些碱性中心倾向于促进稳定的双齿碳酸盐结构的形成<sup>[30]</sup>。值得注意的是,Ni@SrTiO<sub>3</sub>催化剂在高温区域展现出显著的脱附峰,相较于其他测试样品,这一特征表明其表面富含碱性中心,这对于(酸性)反应物的有效吸附与活化过程极为有利。

进一步的, 本研究借助电子顺磁共振测试技术, 发现 Ni@SrTiO<sub>3</sub> 催化剂相较于其他样品, 展现出更高的氧空位浓度 (图 11)。在催化反应进程中, 富含氧空位的 Ni@SrTiO<sub>3</sub> 催化剂能够有效促进催化体系内部的氧迁移机制, 这一特性不仅有利于 Ni 金属物种的转化过程, 还确保了催化剂维持较高的活性状态。因此, 在氢气程序升温还原图谱中观察到, Ni@SrTiO<sub>3</sub> 的还原温度相较于其他催化剂显著降低, 其还原峰向低温区域偏移。进一步而言, 得益于优化的氧迁移机制, Ni 晶粒表面可能形成的积碳能够被及时清除, 从而确保了催化反应的长期稳定性和高效性, 该部分内容将在第 2.4 节中详细探讨。综上所述, 光热协同驱动的 Ni-Sr-Ti 界面显著加速了镍物种的还原动力学, 这预示着催化剂活性位点的可接近性得到增强, 为催化反应的高效进行提供了更为有利的条件。

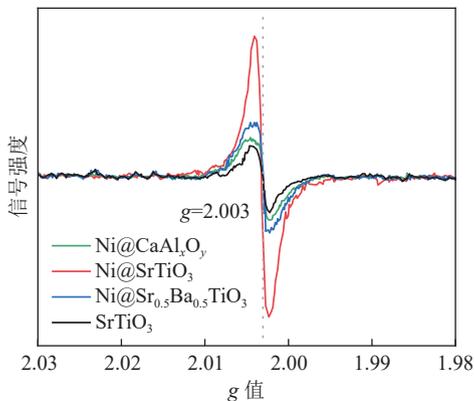


图 11 催化剂样品的电子顺磁共振图谱 ( $g$  为无量纲因子)

Fig. 11 Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of catalyst samples ( $g$  is a dimensionless factor)

## 2.4 Ni-Sr-Ti 界面上的积碳抑制策略研究

在甲烷干重整反应体系中, 反应物在 Ni-Sr-Ti 三元催化界面的作用下, 经历一系列有序的脱氢或脱氧步骤, 进而重组转化为氢气和一氧化碳。然而, 此过程中亦不可避免地伴随着类似甲烷裂解及一氧化碳歧化的副反应, 这些反应诱导了复杂碳物种的形成, 诸如多环芳烃与碳纳米管等<sup>[31-32]</sup>。这些积碳物质会覆盖并阻塞催化剂的活性位点, 从而显著削弱催化效率。因此, 深入探究积碳的形成机制, 并据此设计有效的消除策略, 对于提升该重整反应的效能及促进工艺可持续性具有举足轻重的意义。

为明晰催化剂的抗积碳能力, 本研究采用热重分析法, 对 Ni@CaAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>、Ni@SrTiO<sub>3</sub> 及 Ni@Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 三种催化剂在 600 °C 反应温度下的积碳累积量进行了精确测定。具体操作步骤如

下: 称量 5 mg 废催化剂于铝坩埚, 并在空气氛围中以 10 °C/min 的升温速率从室温升温至 800 °C, 测试催化剂在此过程中的质量变化情况。测定结果如图 12 所示 (图中,  $\Delta m$  为失重速率)。

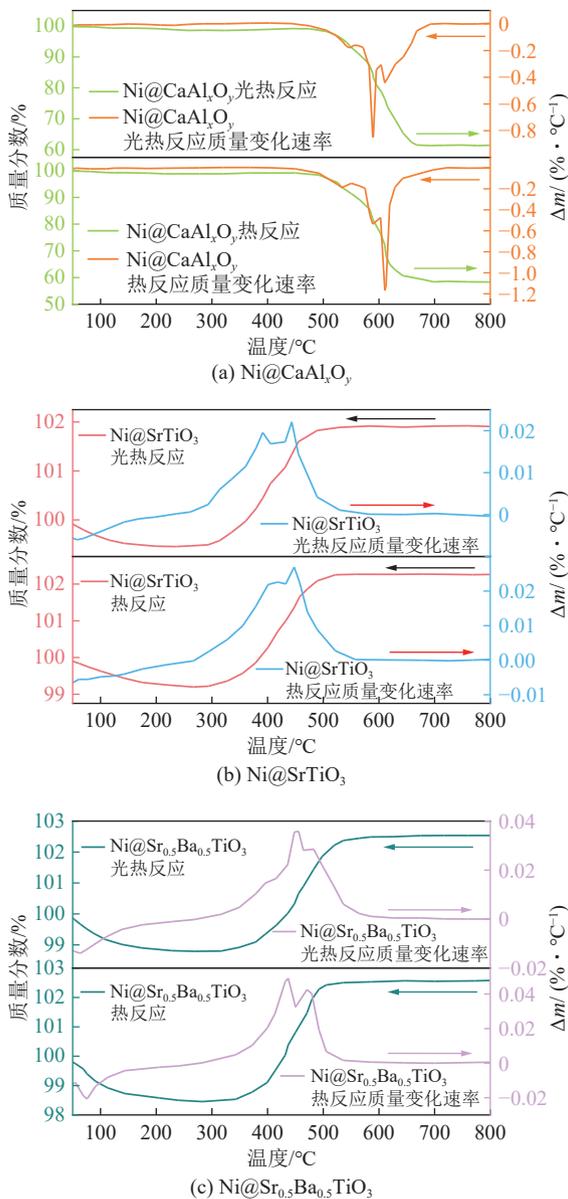


图 12 催化剂在光热反应和热反应后的热重示意 (反应温度为 600 °C)

Fig. 12 Thermogravimetric analysis of catalysts after photothermal and thermal reactions (reaction temperature is 600 °C)

在 0 ~ 300 °C 的测试温度区间内, 催化剂质量的减少主要归因于物理吸附的水蒸气分子的脱附过程<sup>[14]</sup>。具体而言, 通过热重分析, Ni@SrTiO<sub>3</sub> 和 Ni@Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 催化剂分别表现出 0.54% 至 1.54% 的质量损失。当温度范围提升至 300 ~ 650 °C 时, 基础催化剂与改性催化剂均经历了显著且趋势相反的质量变化。对于 Ni@CaAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 而言, 其质量减少

主要源于催化体系中积碳的燃烧；值得注意的是，在光热耦合驱动下基础催化剂热重质量变化小于纯热反应，说明其积碳量较小，证明  $\text{Ni@CaAl}_x\text{O}_y$  在光催化过程中有效抑制了副反应的进行。而对于  $\text{Ni@SrTiO}_3$  和  $\text{Ni@Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ ，其质量增加则归因于 Ni 物种的氧化作用。实际上，在  $300 \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$  内，无论是改性催化剂还是基础催化剂，上述 2 个过程均同时发生。然而，对于已失活的  $\text{Ni@CaAl}_x\text{O}_y$  而言，由于其内部积碳为主要组成成分，积碳燃烧导致的质量损失远大于 Ni 物种氧化增加的质量。

综上所述，通过热重分析测试，可以得以确认  $\text{Ni@SrTiO}_3$  和  $\text{Ni@Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  的引入显著优化了催化体系内部的氧传输机制（图 11），进而促进了甲烷和二氧化碳在 Ni-Sr-Ti 三元催化界面上的充分活化，有效抑制了甲烷裂解及一氧化碳歧化等不利副反应的发生。此外，异质结载体的引入还极大地提升了材料的光敏性，显著增强了光生载流子的生成效率。凭借其卓越电子传输特性，光生电子-空穴对的分离与迁移得以加速，从而实现了光能到化学能的高效转化，抑制积碳，最终促进了氢气的高效生成。

为验证前述论点，本研究将 3 种催化剂置于  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下，将其运行时长延长至 50 h，并系统地评估了它们的催化活性。试验结果显示， $\text{Ni@CaAl}_x\text{O}_y$  催化剂在短时间内迅速经历烧结过程并丧失活性，其催化性能显著下降（图 13）。这一现象归因于反应进程中积碳的大量生成，这些积碳严重堵塞了催化床层的孔隙通道，进而导致催化反应的中断。相比之下， $\text{Ni@SrTiO}_3$  和  $\text{Ni@Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  两种催化剂在长达 50 h 的测试期间内，能够维持良好的催化活性，甲烷转化率及氢气产率均未观察到明显的下降趋势。

### 3 结 论

1) 本研究旨在深入评估甲烷与二氧化碳在光热异质催化剂体系中的高效反应特性，构建了一个严谨的试验框架，采用  $\text{Ni@CaAl}_x\text{O}_y$ 、 $\text{Ni@SrTiO}_3$  和  $\text{Ni@Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  三种催化剂，在  $400 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$  下测试其性能。试验发现， $\text{Ni@CaAl}_x\text{O}_y$  催化剂因迅速烧结和积碳导致催化性能大幅下降，而  $\text{Ni@SrTiO}_3$  和  $\text{Ni@Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$  表现出更高的稳定性，尤其是  $\text{Ni@SrTiO}_3$ ，在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  时甲烷转化率最高可达 89.12%，在光热驱动下，其催化活性显著提升。此外，钡元素的掺入虽优化了孔隙结构，但催化活性仍不及  $\text{Ni@SrTiO}_3$ ，证明 Ni-Sr-Ti 界面对反应物活化的积极作用。

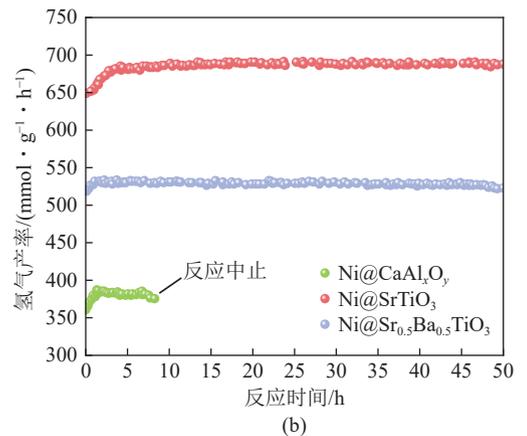
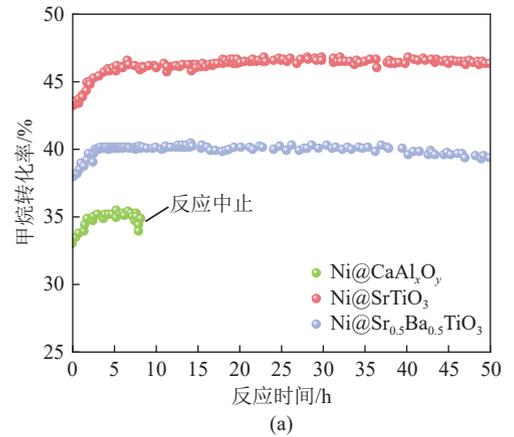


图 13 催化剂样品工作 50 h 内的甲烷转化率与氢气产率（反应温度为  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ）

Fig. 13 Methane conversion and hydrogen yield of catalyst samples within 50 h of operation (reaction temperature is  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ )

2) 通过氢气程序升温还原与二氧化碳程序升温脱附等先进表征手段，本研究系统研究了反应物在催化剂表面的活化过程。 $\text{Ni@SrTiO}_3$  在光照下展现出 2 个氢气还原特征峰，揭示了表面缺陷结构和深层次结构转变。 $\text{CO}_2$ -TPD 结果显示， $\text{Ni@SrTiO}_3$  表面富含碱性中心，有利于反应物吸附与活化。电子顺磁共振测试显示其氧空位浓度高，促进了氧迁移机制，有利于 Ni 金属物种转化，维持高活性状态。

3) 积碳是影响催化剂稳定性和催化效率的关键因素。研究发现， $\text{Ni@CaAl}_x\text{O}_y$  因大量积碳导致催化效率显著下降，而  $\text{Ni@SrTiO}_3$  因优化的氧迁移机制表现出强抗积碳性能。 $\text{Ni-Sr-Ti}$  三元催化界面上的积碳抑制效果归因于碱性中心丰富、氧空位多以及 Ni 与  $\text{SrTiO}_3$  之间的强的相互作用。

综上所述，本研究通过催化活性评估、光热作用分析和积碳抑制策略研究，发现  $\text{Ni@SrTiO}_3$  催化剂因卓越催化活性、稳定性和抗积碳性能而具有广阔应用前景。未来研究将进一步优化催化剂组成和结构，以实现更高效、更可持续的甲烷转化与氢气

制备过程。这不仅为甲烷干重整反应提供了更具潜力的催化解决方案, 也为催化剂设计提供了重要指导。

## 参考文献 (References):

- [1] ZHANG J Q, XIE K, JIANG Y C, et al. Photoinducing different mechanisms on a co-Ni bimetallic alloy in catalytic dry reforming of methane[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(16): 10855–10865.
- [2] YAN X Y, LU B C, DONG H, et al. Solar-promoted photo-thermal CH<sub>4</sub> reforming with CO<sub>2</sub> over Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst: experimental and mechanism studies[J]. *Applied Energy*, 2023, 348: 121549.
- [3] 杨天龙, 张晋睿, 饶琼, 等. 甲烷化学链干重整合成气的氧载体 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> 性能研究 [J]. *工程热物理学报*, 2024, 45(9): 2551–2557.  
YANG Tianlong, ZHANG Jinrui, RAO Qiong, et al. The performance study on La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> Oxygen carriers in chemical looping dry reforming of methane for syngas production[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2024, 45(9): 2551–2557.
- [4] LORBER K, ZAVAŠNIK J, SANCHO-PARRAMON J, et al. On the mechanism of visible-light accelerated methane dry reforming reaction over Ni/CeO<sub>2-x</sub> catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 301: 120745.
- [5] LEI Y M, YE J H, GARCÍA-ANTÓN J, et al. Recent advances in the built-in electric-field-assisted photocatalytic dry reforming of methane[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 53: 72–101.
- [6] VELLAYAPPAN K, YUE Y F, LIM K H, et al. Impacts of catalyst and process parameters on Ni-catalyzed methane dry reforming via interpretable machine learning[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 330: 122593.
- [7] HE C X, WU S Q, LI Q X, et al. Constructing matched active sites for robust photocatalytic dry reforming of methane[J]. *Chem*, 2023, 9(11): 3224–3244.
- [8] 李彬, 肖勇山, 刘昭铁, 等. 甲烷干重整高性能 Ni/SiO<sub>2</sub>@La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核壳催化剂 [J]. *科学通报*, 2024, 30: 1–12.  
LI B, XIAO Y, LIU Z, et al. High-performance core-shell Ni/SiO<sub>2</sub>@La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for dry reforming of methane[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2024, 30: 1–12.
- [9] XIE T, ZHANG Z Y, ZHENG H Y, et al. Enhanced photothermal catalytic performance of dry reforming of methane over Ni/mesoporous TiO<sub>2</sub> composite catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132507.
- [10] YUAN S X, SU K, FENG Y X, et al. Lattice-matched *in situ* construction of 2D/2D T-SrTiO<sub>3</sub>/CsPbBr<sub>3</sub> heterostructure for efficient photocatalysis of CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(4): 107682.
- [11] TANG Y, LI Y Y, BAO W T, et al. Enhanced dry reforming of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on photothermal catalyst Ru/SrTiO<sub>3</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 338: 123054.
- [12] XIONG H L, DONG Y Y, HU C Y, et al. Highly efficient and selective light-driven dry reforming of methane by a carbon exchange mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(13): 9465–9475.
- [13] CHEN S, CHEN X, DUIJNSTEE E A, et al. Unveiling temperature-induced structural domains and movement of oxygen vacancies in SrTiO<sub>3</sub> with graphene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(47): 52915–52921.
- [14] MA X, YANG W W, SU J W, et al. Enhancing carbon dioxide conversion in methane dry reforming multistep reactions through transformation of active species on catalyst surface[J]. *Energy*, 2024, 290: 130279.
- [15] KHAN A A, TAHIR M. Well-designed 2D/2D Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>TA/R MXene coupled g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction with *in situ* growth of anatase/rutile TiO<sub>2</sub> nucleates to boost photocatalytic dry-reforming of methane (DRM) for syngas production under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119777.
- [16] WANG P, WEI S, WANG S Y, et al. Interface-directed epitaxially growing nickle ensembles as efficient catalysts in dry reforming of methane[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 66: 502–513.
- [17] LIU Y X, WANG X G, WANG Z H, et al. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH on the Cu-ZnO-SrTiO<sub>3</sub> catalysts: the electronic metal-support interaction induces oxygen vacancy generation[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(16): 12610–12622.
- [18] ZHANG Z Y, HUANG Z X, YU X Y, et al. Photo-thermal coupled single-atom catalysis boosting dry reforming of methane beyond thermodynamic limits over high equivalent flow[J]. *Nano Energy*, 2024, 123: 109401.
- [19] 何展军, 黄敏, 林铁军, 等. 光热催化甲烷干重整研究进展 [J]. *物理化学学报*, 2023, 39(9): 28–40.  
HE Zhanjun, HUANG Min, LIN Tiejun, et al. Recent advances in dry reforming of methane via photothermocatalysis[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2023, 39(9): 28–40.
- [20] CHEN H, XI Z Z, GUO F F, et al. Photochromic ceramics for multimode detection of UV-VIS radiation dose[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(3): 4885–4895.
- [21] 周瑞明, 孙嘉明, 张金强, 等. Ni-Ir/SiO<sub>2</sub> 光热协同催化甲烷干重整探索 [J]. *中国科学: 化学*, 2021, 51(11): 1539–1548.  
ZHOU Ruiming, SUN Jiaming, ZHANG Jinqiang, et al. Photothermal catalytic dry reforming of methane over Ni-Ir/SiO<sub>2</sub> catalyst[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2021, 51(11): 1539–1548.
- [22] LIU C, BAO T, YUAN L, et al. Semiconducting MOF@ZnS heterostructures for photocatalytic hydrogen peroxide production: heterojunction coverage matters[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(15): 2111404.
- [23] HAN Y W, YE L, GONG T J, et al. Frontispiece: surface-controlled CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene Schottky junction for highly selective and active photocatalytic dehydrogenation-reductive amination[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(45): e202384561.
- [24] DONG H, FANG J, YAN X Y, et al. Experimental investigation of solar hydrogen production via photo-thermal driven steam methane reforming[J]. *Applied Energy*, 2024, 368: 123532.
- [25] PAN F P, XIANG X M, DU Z C, et al. Integrating photocatalysis and thermocatalysis to enable efficient CO<sub>2</sub> reforming of methane on Pt supported CeO<sub>2</sub> with Zn doping and atomic layer deposited MgO overcoating[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020,

- 260: 118189.
- [26] ZHANG Z Y, ZHANG T, WANG R K, et al. Photo-enhanced dry reforming of methane over Pt-Au/P25 composite catalyst by coupling plasmonic effect[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 413: 829–842.
- [27] ZHANG Z Y, LI T, TANG Z Y, et al. Deep insight of the influence of Pt loading content with catalytic activity on light-assisted dry reforming of methane[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 274: 118710.
- [28] 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 CeO<sub>2</sub>[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145: 24625–24635.
- [29] MA X, YANG W W, TANG X Y, et al. Efficient catalysis and products regulation of methane dry reforming under mild temperature conditions using novel high-entropy catalyst[J]. *Fuel*, 2024, 372: 132263.
- [30] JIN B T, WANG K Y, YU H, et al. Engineering oxygen vacancy-rich CeO<sub>x</sub> overcoating onto Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by atomic layer deposition for bi-reforming of methane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 459: 141611.
- [31] QU H, YANG H, HAN L B, et al. Sandwich-structured nickel/kaolinite catalyst with boosted stability for dry reforming of methane with carbon dioxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139694.
- [32] LIU Q, LIU Y, ZHOU N, et al. Realization of high-pressure dry methane reforming by suppressing coke deposition with Co-Rh intermetallic clusters[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 339: 123102.