

УДК: 547.211+544.478.023.5+544.522.122

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА «ОДНОАТОМНЫХ» КАТАЛИЗАТОРАХ В УСЛОВИЯХ ФОТОКАТАЛИЗА (ОБЗОР)

© 2025 г. Н. Н. Ежова*, К. Б. Голубев, Ю. М. Снатенкова, Н. В. Колесниченко**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия

*E-mail: *ezhova@ips.ac.ru, ** nvk@ips.ac.ru, runvk@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 21.06.2024

После доработки 13.03.2025

Принята к публикации 18.03.2025

«Одноатомные» катализаторы (SACs-single atom catalysts) — наногетерогенные контакты последнего поколения, с активными металлическими центрами, диспергированными до одиночных атомов на поверхности твердого носителя, что придает им уникальные каталитические свойства (повышенную активность, высокую селективность и др.). При формировании таких каталитических систем на основе материалов с полупроводниковыми свойствами получают «одноатомные» фотокатализаторы, предназначенные для проведения химических процессов под воздействием фотонного светового излучения, как правило, без внешнего нагревания. Фотоиндуцированная низкотемпературная конверсия метана на фотокатализаторах с SACs-компонентами — новая перспективная стратегия в области химии этого углеводорода. В настоящей статье обобщены, систематизированы и проанализированы литературные данные последних лет, касающиеся фотокаталитических реакций углекислотного риформинга и неокислительной конденсации метана, проводимых на «одноатомных» катализаторах. Эти химические реакции имеют неблагоприятную термодинамику в широкой области низких и повышенных температур, но в условиях фотокатализа могут быть проведены при комнатной температуре. В обзоре обсуждается эффективность SACs, по сравнению с наноразмерными гетерогенными каталитическими системами в указанных реакциях, а также сравнивается поведение «одноатомных» катализаторов в этих реакциях с участием метана, реализуемых в режиме фотокатализа и в условиях традиционного термокатализа.

Ключевые слова: фотокатализ; «одноатомные» катализаторы; низкотемпературная конверсия метана; неокислительная конденсация метана; углекислотный риформинг метана

DOI: 10.56304/S2414215825010010; EDN: NRFOGK

Метан, будучи основным компонентом природного газа и, соответственно, одним из основных современных видов ископаемого топлива, является также крупномасштабным углеродсодержащим сырьевым ресурсом, использование которого, вместо традиционного нефтяного сырья, является привлекательной современной стратегией синтеза ценных химических соединений. Производство химической продукции на основе метана сегодня актуально как для российского рынка, лидирующего в мировом рейтинге по запасам и добыче природного газа, так и для стран, наращивающих добычу сланцевого газа и заинтересованных в утилизации метана как «парникового» газа [1, 2].

Однако осуществить процессы, базирующиеся на метановом сырье, не так просто, поскольку молекула CH_4 термически стабильна и активация ее

прочных C–H-связей энергозатратна, в связи с чем в промышленности в настоящее время действуют только высокотемпературные термокаталитические процессы переработки этого углеводорода, преимущественно в синтез-газ, с последующим получением на его основе метанола, формальдегида, уксусной кислоты, этилена, водорода, полимеров и др. нефтехимических продуктов [3, 4]. Между тем, химики пытаются разработать альтернативные, низкотемпературные, способы конверсии метана в эти ценные химические соединения [5–8], в том числе с использованием катализа в сочетании с высокоэнергетическим воздействием разных физических полей (низкотемпературной плазмы [8–10], электрической [6, 11, 12] или фотонной энергии [11, 13–17]). Все эти методы имеют большие перспективы для активации инертных химических связей в низко-

температурных условиях [7, 17, 18], но среди них только технологии фотокатализа позволяют снизить энергетический барьер С–Н-связи молекулы CH_4 не менее чем на 74% [19], что создает возможность проводить реакции с участием метана даже при комнатной температуре, причем с довольно высокой селективностью по целевому продукту [6]. Особые надежды химики связывают с использованием в фотокаталитических процессах «одноатомных» высокодисперсных каталитических контактов (SACs—single atom catalysts) [20–25], что является новой стратегией в химии метана [20, 26].

SACs-системы с изолированными атомами металлов на поверхности твердого носителя уже зарекомендовали себя как высокоактивные и селективные каталитические контакты в ряде термокаталитических процессов [5, 27–29], в том числе с участием молекулы CH_4 [5, 30]. Согласно прогнозам [20, 26], применение этих высокодисперсных катализаторов для активации метана в условиях фотокатализа сделает возможным успешное проведение реакций прямой конверсии CH_4 в C_1 – C_2 -продукты под воздействием светового облучения с максимальной эффективностью при минимальных энергозатратах.

Цель настоящего обзора — продемонстрировать перспективность данного нового подхода применительно к химическим реакциям с неблагоприятной термодинамикой, к каковым относятся углекислотный риформинг [31] и неокислительная конденсация метана в C_2 -углеводороды (НОКМ) [32].

ФОТОКАТАЛИЗ В ХИМИИ МЕТАНА

Несомненный интерес представляют фотохимические превращения CH_4 за счет искусственных

источников света (светодиодов, ксеноновых ламп накаливания и др. нетрадиционных источников света) [13–18, 33–37], с концентрированием светового пучка, получивших большое распространение в последнее время [38–45].

Обусловлено это возможностью обхода термодинамических запретов ряда реакций прямой конверсии CH_4 [31, 46], в частности, неокислительной конденсации [32] и углекислотного риформинга метана [38], которые под воздействием фотонного излучения проходят при умеренных и низких температурах (независимо от частоты светового излучения и примененного катализатора) (рис. 1). «Выход» за пределы термодинамического равновесия в условиях фотокатализа происходит вследствие преобразования энергии фотонов в движущие силы химической реакции посредством участия в реакционном процессе фотовозбужденных носителей заряда — электронов (e^-) и положительно заряженных электронных вакансий h^+ (так называемых «дырок»), инициирующих реакции восстановления и окисления соответственно [17, 38]. Окислительная диссоциация С–Н-связи молекулы CH_4 может происходить либо непосредственно на «дырках» полупроводника, либо под воздействием медиаторов ($\cdot\text{OH}$, O^- и др.), образовавшихся на фотогенерированных зарядах h^+ в случае участия в химическом превращении метана молекул окислителя (H_2O_2 , O_2 , CO_2 , H_2O) [17, 38]. На фотогенерированных же электронах реализуется восстановительный процесс ($\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$).

Любая фотокаталитическая реакция состоит из трех ключевых этапов: поглощение квантов света ($h\nu$); генерация и пространственное разделение зарядов (e^- , h^+); собственно, каталитическая реакция. Общая эффективность фотокаталитической системы

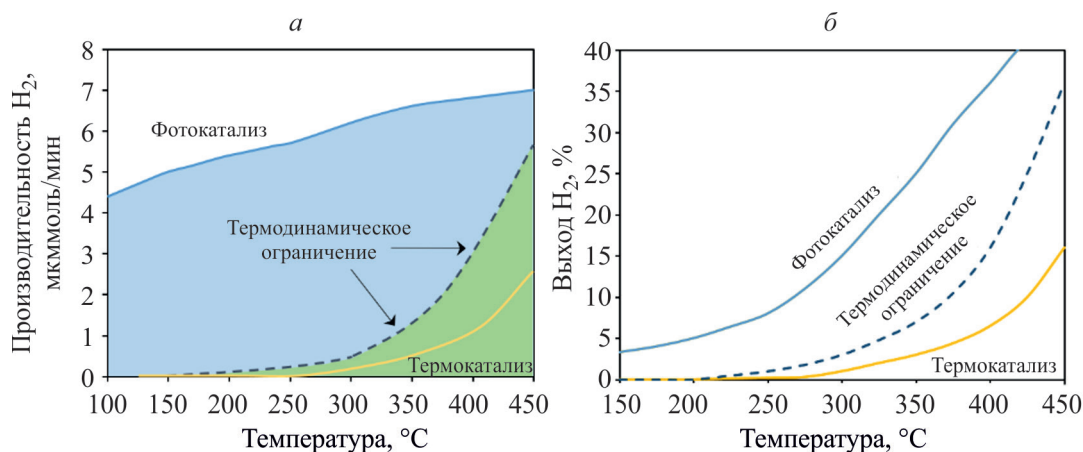


Рис. 1. «Снятие» термодинамических ограничений реакции углекислотного риформинга метана при переходе от термокаталитического режима процесса к фотокаталитическому режиму: катализатор Rh/SrO_3 , УФ-облучение [31] (а); катализатор Rh/TaON , облучение фотонами в видимом диапазоне светового спектра (при $\lambda \geq 400$ нм) (б) [46].

определяется балансом термодинамики и кинетики этих трех ключевых стадий реакции [15, 38]. При этом, если каталитические свойства полупроводника всецело зависят от способности компонентов его материала катализировать на поверхности конкретное химическое превращение, то квантовая эффективность системы будет зависеть от способности фотокатализатора к абсорбции света и эффективности разделения электрон–дырочных пар [38]. Чтобы произошло разделение электронов и «дырок», полупроводник должен поглощать квант света ($h\nu$), превосходящий по энергии ширину его запрещенной зоны (E_g), представляющей собой разницу между уровнями энергии зоны проводимости и валентной зоны, где локализуются соответственно e^- и h^+ . Уменьшив ширину запрещенной зоны фотокатализатора и повысив стабильность фотовозбужденных зарядов, можно поднять квантовую эффективность фотосистемы. Для решения этой задачи химики предлагают разные стратегии совершенствования дизайна фотокатализатора [15, 47]. Среди них — контроль за морфологией полупроводника [14, 48], методы «facet-engineering» [49], создание дефектов на гетерогенной поверхности фотокатализатора [50]. С целью пространственного разделения носителей заряда (e^- и h^+), формируют структуры с межфазными гетеропереходами для

фотовозбужденных зарядов, для чего добавляют в состав фотосистемы «электронные ловушки» (Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+}) [14, 51], легируют полупроводник гетероатомом [14], создают композитные полупроводниковые материалы [14]. Но наиболее часто традиционный полупроводник (TiO_2 , ZnO и др.) декорируют сокатализатором, как правило, благородным металлом (Au , Pt , Pd , Rh и др.) [52], который добавляют в фотокаталитическую систему в малых количествах (0.1–1.5 мас.%), добиваясь его высокодисперсного распределения на поверхности полупроводника (в виде наночастиц [53, 54] и даже изолированных атомов [21]). При добавлении металла-сокатализатора к полупроводниковому материалу не только повышается эффективность разделения носителей зарядов и увеличивается поглощение света, но генерируются новые активные центры (атомы и ионы металлов-модификаторов), облегчающие протекание окислительно-восстановительных реакций за счет снижения энергии активации реагентов [11, 52]. Благодаря этому при легировании фотокатализатора металлом скорость фотокаталитической реакции возрастает многократно (в 5–10 и более раз) [55].

Легирование полупроводника металлом может создавать внутризонные состояния ниже зоны проводимости (рис. 2, а). Уровень Ферми металлов, как правило, расположен ниже «дна» зоны проводимости

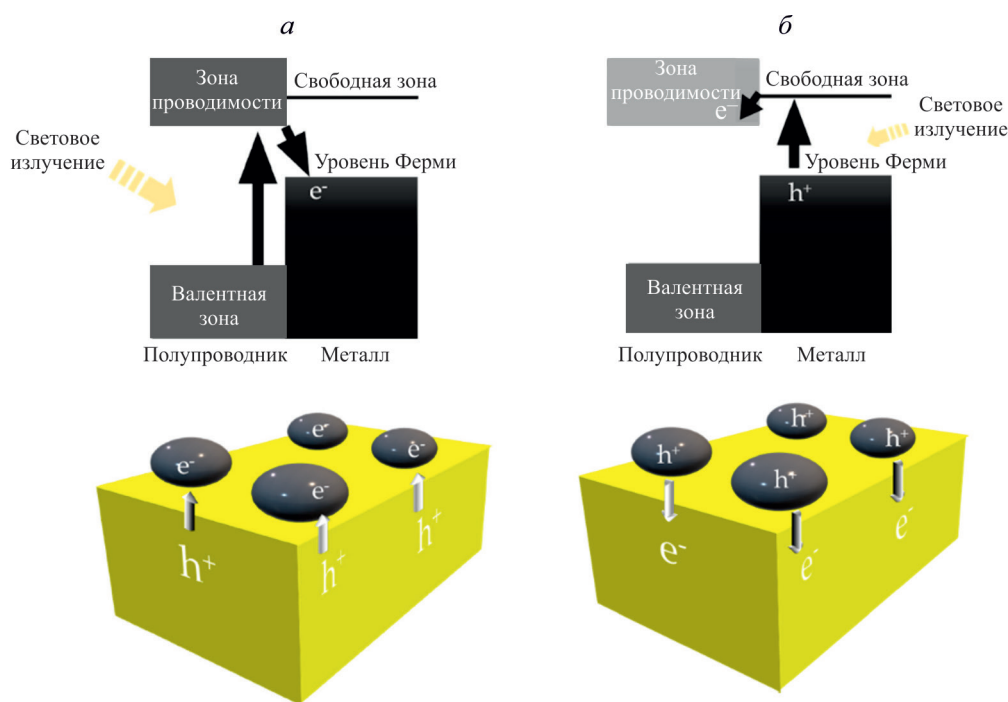


Рис. 2. Механизмы фотовозбуждения зарядов (электронов e^- и дырок h^+) при световом облучении полупроводниковых катализаторов, легированных металлическими сокатализаторами [2]: механизм с переносом электронов из зоны проводимости полупроводника на уровень Ферми металла (а); механизм с «горячими носителями зарядов» (с переносом электронов с уровня Ферми металла в зону проводимости полупроводника) (б).

сти полупроводника, поэтому фотогенерированный электрон «сваливается» из зоны проводимости полупроводника на частицы металла [2, 38], в результате чего запрещенная зона фотокаталитической системы сужается, увеличивается светопоглощение и заметно повышается квантовая эффективность. Помимо возбуждения запрещенной зоны, в комбинированных материалах полупроводник–металл существует еще один механизм возбуждения (рис. 2, б), а именно: «горячие носители заряда», которые генерируются при облучении металла фотонами, вызывая возбуждение электронов в незанятых зонах, с переходом на полупроводник, в зону проводимости [2, 38].

«Горячие электроны» образуются в высокодисперсных частицах металла с повышенной светочувствительностью (Au, Ag, Cu, Rh, Pd, Ru и др.) [56]. Фотогенерированные свободные электроны в металлических наночастицах могут коллективно колебаться под действием светового облучения посредством возбуждения локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR — localized surface plasmonic resonance), что приводит к резкому увеличению интенсивности поглощения. LSPR возникает при совпадении частоты падающего излучения с частотой собственных осцилляций свободных электронов в наночастицах металла на поверхности фотокатализатора [57, 58]. Частоты поглощения света для LSPR у ряда металлов лежат в видимой или ближней ИК-областях спектра, составляющих соответственно 43% и 52% от спектра солнечного света (в отличие от УФ, на долю которого приходится всего 5%), поэтому нанесение наночастиц таких металлов на поверхность полупроводника позволяет его фотосенсибилизировать и значительно повышает квантовую эффективность фотокаталитической системы под действием солнечного света [38, 52].

В связи с тем, что «горячие электроны» возбуждаются в металле только на определенной длине волны, то для комбинированного материала металл–полупроводник, существует определенная длина волны, при которой возбуждаются и запрещенная зона полупроводника и «горячие электроны», одновременно, а есть другая длина волны, когда действует только один из этих механизмов [38]. Эффект возбуждения запрещенной зоны можно вообще исключить при нанесении металла на непроводящий материал (например, на силикат МСМ-41 [58]). Но в любом случае присутствие светочувствительного металла в составе фотокатализатора может расширять видимую область поглощения, усиливать электромагнитное поле и одновременно создавать тепловой эффект [59]. Повышение температуры поверхности фотокатализатора, модифицированного металлом, при фотонном облучении может

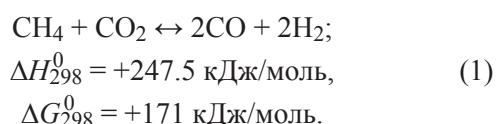
быть значительным [38]. При этом выделяют два типа механизмов, с помощью которых могут быть инициированы фотохимические процессы на нагретых гетерогенных поверхностях: либо фотоиндуцированными «горячими электронами», либо возбужденными светом фотонами (фототермический эффект) [57, 58]. Возможно, как раздельное, так и совместное действие этих механизмов. Некоторые исследователи намеренно добавляют тепловую энергию, отмечая сужение запрещенной зоны и рост фотокаталитической активности с повышением температуры, благодаря синергетическому сочетанию воздействия света и тепла на полупроводник, модифицированный металлом-сокатализатором [38]. Возникло даже новое направление в фотохимии — фототермический катализ [58–61].

Достоинства фототермического катализа наиболее заметны при проведении реакции без использования внешних нагревателей — при нагреве каталитической поверхности только за счет оптических свойств фотокаталитической системы [43–46]. И в последние годы это учитывают при разработке новых низкотемпературных фотоиндуцированных процессов конверсии метана, с применением катализаторов с высокой дисперсностью металла-модификатора [17, 22, 45]. Процесс формально реализуют при комнатной температуре; однако солнечная энергия в присутствии фотокатализатора преобразуется в тепловую энергию, значительно нагревая его поверхность, а электромагнитное поле, индуцированное «горячими» носителями заряда, инициирует каталитический процесс.

Важно отметить, что ключевыми факторами фототермических процессов, наряду с фотокатализатором, являются характеристики источника фотонного излучения — длина волны испускаемого света (λ) и его интенсивность (I). От этих характеристик в значительной степени зависят температура реакции, достигаемая на каталитической поверхности, и показатели процесса. Видимая область светового излучения обеспечивает вовлечение металла, активирующего молекулу метана, в фотохимический каталитический процесс, а инфракрасное излучение поддерживает высокую температуру поверхности фотокатализатора, значение которой во многом определяется интенсивностью светового пучка. Современный уровень оптической техники позволяет концентрировать световой поток с помощью специальных линз, достигая высоких значений интенсивности, эквивалентных энергии 30–400 солнц (до значений $I = 3.6\text{--}19.2 \text{ Вт/см}^2$), благодаря чему поверхность фотокатализатора, в отсутствие внешнего нагревателя, может разогреваться до 300–727°C [43–45, 46].

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ УГЛЕКИСЛОТНЫЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА

В последние годы появилось много обзорных статей, посвященных особенностям углекислотного риформинга метана (реакция (1)) в условиях фототермического катализа [2, 17, 62–66], и число публикаций на эту тему непрерывно растет [39–45, 67–74]. Фотокаталитическое превращение метана и диоксида углерода в синтез-газ вызывает большой интерес исследователей, поскольку предполагает вовлечение в химический процесс сразу двух термостабильных молекул [62, 75], к тому же являющихся «парниковыми» газами [2, 75–79].



Эндотермическая и термодинамически неблагоприятная реакция (1) под воздействием фотонного излучения может протекать на фотокаталитической поверхности даже без внешнего нагревания [31, 39, 40, 43–45, 80]. Свет играет роль нагревателя, а также ускоряет процесс диссоциации C–H-связей молекулы метана, существенно снижая энергию активации реакции (1). В присутствии фотокатализаторов, легированных высокодисперсными металлами, скорость фототермической каталитической реакции может достигать значений от 0.4 до 2649 моль $\text{CH}_4/(\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ [31, 39, 40, 43–45, 80].

Большинство фотокаталитических систем, известных для реакции (1), содержат в своем составе наночастицы металла-сокатализатора — Rh [31, 81, 82], Pd [80], Ru [43, 44], Pt [41, 42, 83–85], Ni [39, 40, 69–74]). Но недавно появилось первое сообщение об использовании в фотокаталитическом углекислотном риформинге метана «одноатомного» катализатора состава $\text{Ru}_1@\text{Cu}_n/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [45]. Эта система содержит «одноатомный» сплав, в котором одиночные атомы рутения (центры активации молекулы CH_4) окружены наночастицами меди размером до 5 нм, проявляющими плазмонные свойства (с резонансом при $\lambda = 560$ нм). Локальное оптическое поле, индуцированное медной «антенной», эффективно конвертирует такой катализатор в фотокатализатор [86], а комбинирование плазмонной «антенны» наночастиц меди с «одноатомным» рутением придает наноструктурированной системе специфические свойства. Катализатор $\text{Ru}_1@\text{Cu}_n/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ стабильно ведет реакцию в фототермическом режиме не менее 50 ч, без внешнего нагревания, при атмосферном давлении, превращая метан и диоксид углерода за пределы термодинамического равнове-

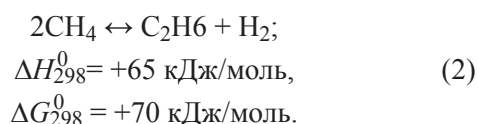
сия с высокой скоростью и 100%-ной селективностью по водороду, при конверсии метана не ниже 60%, с высокой производительностью ~ 1900 моль $\text{H}_2/(\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$, при энергоэффективности процесса не ниже 15% [45].

Реакцию проводят при облучении интенсивным световым потоком ($I = 19.2 \text{ Вт/см}^2$), и, благодаря высокой теплопроводности рутений-медного сплава, поверхность фотокатализатора нагревается до 727°C . При такой температуре фотокатализатор $\text{Ru}_n-\text{Cu}_n/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, сформированный на основе наночастиц двух металлов (Ru и Cu), в отличие от «одноатомного» сплава ($\text{Ru}_1@\text{Cu}_n$), быстро коксуется и дезактивируется.

Свои эффективные свойства «одноатомный» контакт $\text{Ru}_1@\text{Cu}_n/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ проявляет только при синергии света и тепла. В условиях термокатализа, при нагревании реактора до 727°C в отсутствие света, его начальная активность в реакции (1) почти в 5 раз ниже, к тому же, он показывает низкую селективность по целевому продукту и быстро полностью теряет активность.

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕТАНА

Неоокислительная конденсация метана (НОКМ), с образованием C_2 -углеводородов и водорода (по реакции (2)), — еще один привлекательный путь производительного использования природного газа. Но, как и углекислотный риформинг метана, эта эндотермическая реакция имеет жесткие термодинамические ограничения [87], обойти которые химики пытаются с использованием методов фотокатализа [32, 33, 88].



Фотокаталитический НОКМ-процесс организуют по-разному: в реакторах проточного типа [89, 90], периодического действия [90–92], в сларри-реакторах [93, 94], в режиме «chemical looping» [95]; с применением жесткого УФ-излучения [90–97] или под действием концентрированного света с частотой видимого спектрального диапазона [55, 89, 98]; в безводной среде [95–98] или в присутствии воды или водяного пара [99–103]. Реакцию под воздействием фотонного излучения проводят, как правило, при комнатной температуре и атмосферном давлении, на гибридных фотокатализаторах на основе оксидов металлов, легированных переходными

или благородными металлами [88]. В последние годы особое внимание уделяют фотокатализаторам с «одноатомными» металлическими центрами. Фотокаталитические свойства таких «одноатомных» гибридных фотокатализаторов зависят как от их состава, так и от присутствия воды в зоне реакции.

Исследованию *фотокаталитической НОКМ-реакции в безводной среде* посвящено наибольшее число известных публикаций [55, 95–98, 104–117]. Во всех работах отмечается, что нелегированные оксиды металлов (TiO_2 , ZnO , Ga_2O_3 , WO_3 , In_2O_3 , CeO_2 и др.), хотя и обладают полупроводниковыми и оптическими свойствами, практически неактивны и неселективны в фотокаталитической НОКМ-реакции [55, 96]. И только после их модифицирования металлом-сокатализатором формируются фотокаталитические системы, способные вести конверсию метана с заметной скоростью. Особенно эффективные гибридные фотокатализаторы получаются при использовании модификатора в низкой концентрации (0.1–0.5%), обеспечивающей его высокодисперсное распределение на поверхности полупроводникового материала [52]. Сообщается о нескольких попытках удачного легирования оксидов-полупроводников (WO_{3-x} , TiO_2 , Ga_2O_3 , $\text{Ga-TiO}_2\text{-SiO}_2$, NaTaO_3) наночастицами и нанокластерами ряда металлов (Au, Ag, Pt, Cu): такие фотокаталитические композиции селективны в образовании C_2 -углеводородов из метана (88–100%), но их активность в большинстве случаев невысока (3.5–388 мкмоль $\text{CH}_4/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч})$) [89, 90, 104–109]. Значительно выше эффективность в НОКМ-процессе у фотокаталитических систем с «одноатомными» металлическими центрами; с применением некоторых из них можно получать этан/этилен с удельным выходом 450–1100 мкмоль $\text{CH}_4/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч})$ [112, 113, 117].

Большинство известных для НОКМ-реакции «одноатомных» фотокатализаторов — монометаллические (табл. 1, п. 1–18, 23). При их получении изолированные атомы переходных металлов (Zn [91], Ga, Fe [92], Nb, Mo, W и др. [110]) или благородных металлов (Pd, Pt, Au, Ag, Ru [55, 96, 111–113]) фиксируют на поверхности цеолитов или оксидов металлов с иерархической макро-мезопористой структурой. Металл-модификатор предпочитают наносить на поверхность оксидного полупроводникового материала (оксиды титана [55, 112], цинка [89, 101, 117], галлия [96], индия [113]) с наноструктурированной морфологией (нанолисты [89, 112, 117], наностержни [100, 115]). Монометаллические «одноатомные» фотокатализаторы готовят также в форме пленочных микрочипов на пористой титаносиликатной основе ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$): на таких двумерных тонкослойных гетерогенных контактах взаимодействие света и

реагентов при конверсии метана усиливается даже больше, чем на наноструктурированных материалах [110, 111]. Титаносиликатный пленочный материал сам по себе малоактивен в фотокаталитической НОКМ-реакции, но при локализации металлических атомов в его макропорах получают «одноатомные» фотокатализаторы, активность которых в конверсии метана в 15–600 раз выше, чем у немодифицированной ячейки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Конкретный эффект зависит от модифицирующего элемента (переходный или благородный металл) и от способа его воздействия на запрещенную зону фотокатализатора. Если легирование $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ переходным металлом (Fe, Cu, Ga), усиливающим «дырочную» проводимость контакта, почти не влияет на его фотокаталитические свойства, то легирование металлом, повышающим «электронную» проводимость микрочипа ($\text{Nb} > \text{Mo} > \text{W} > \text{Ta}$), положительным образом сказывается как на активации молекулы CH_4 , так и на десорбции реакционных продуктов (C_2H_6 , H_2) [110]. Вместе с тем, микрочипы с благородными металлами, независимо от способа воздействия металла на запрещенную зону полупроводника, всегда более чем на порядок активнее аналогичных систем с переходными металлами (например, сравните контакты $\text{Pt}_1@\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [111] и $\text{Nb}_1@\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [110]) (табл. 1, п. 4 и 16).

Подробно в фотокаталитическом процессе неокислительной конверсии метана исследованы «одноатомные» фотокатализаторы с благородными металлами-модификаторами, полученные на основе наиболее распространенных полупроводниковых материалов — оксидов титана, цинка и галлия [55, 96, 112, 115]. На примере палладийсодержащих контактов показано, что при модифицировании благородным металлом каждого из этих полупроводников формируются селективные по этану (85–97%) «одноатомные» фотокатализаторы, но их активность заметно различается, возрастая в ряду $\text{Pd}_1@\text{Ga}_2\text{O}_3 \ll \text{Pd}_1@\text{ZnO} \ll \text{Pd}_1@\text{TiO}_2$, так что контакт на основе оксида титана на 1–3 порядка эффективнее остальных (табл. 1, п. 6, 8, 17). При легировании оксида титана благородными металлами получают фотокатализаторы с «одноатомными» центрами двух типов: 1) со сложным дисперсным составом, одновременно включающим изолированные атомы металла (M_1) и его наночастицы или нанокластеры (M_n) [55], и 2) контакты, на гетерогенной поверхности которых присутствуют только одиночные атомы металла-модификатора (M_1) [112].

Фотокаталитические системы сложного дисперсного состава $\text{M}_1 + \text{M}_n/\text{TiO}_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}, \text{Ag}, \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Rh}$) описаны в работе [55]. Хотя их активность в НОКМ-реакции зависит от металла-модификатора,

Таблица 1. Фотоиндуцированная неокислительная конденсация метана на «одноатомных» фотокатализаторах в безводной среде (при комнатной температуре и атмосферном давлении)^а

№	Фотокатализатор	Тип реактора ^б	Характеристики источника излучения ^в	Удельная скорость реакции, мкмоль CH ₄ /(Г _{кат} ·ч)	Селективность, %		H ₂ /C ₂ H ₄	Остальные продукты	Энерго-эффективность, %	Ссылка
					C ₂ H ₆	C ₂ H ₄				
1	Zn ^{2+/+} -ZSM-5	A	150W Hg, λ < 390 нм, I = 0.1 Вт/см ²	~20	99	—	1.0	—	0.55	91
2	Ga ³⁺ -ETS-10 ^г	A	150W Hg, λ < 390 нм, I = 0.1 Вт/см ²	17	>70	8	1.0	—	—	92
3	Fe ³⁺ -ETS-10 ^г	A	150W Hg, λ < 390 нм, I = 0.1 Вт/см ²	30	>70	—	1.0	C ₃ H ₈ (16%), C ₄ H ₁₀ (6%)	—	92
4	Nb ₁ @TiO ₂ -SiO ₂	A	300W Xe	4	96	—	0.9	C ₃ H ₈	—	110
5	Ag-HPW/TiO ₂ - ^д	CL	Hg-Xe, λ = 280–400 нм, I = 0.038 Вт/см ²	46	77-90	—	—	C ₃ H ₈ , CO ₂	>3.5	95
6	Pd ₁ @Ga ₂ O ₃	Б (47°C)	Hg, λ = 254 нм, I = 0.02 Вт/см ²	<1	—	—	—	—	—	96
7	Pd ₁ – Bi ₁ @Ga ₂ O ₃	Б (47°C)	Hg, λ = 254 нм, I = 0.020 Вт/см ²	>1	97	—	—	—	0.2	97
8	Pd ₁ + Pd _н /ZnO	A	300W Xe, λ = 320–780 нм, I = 1.2 Вт/см ²	~6	85	15	—	—	—	115
9	Au ₁ + Au _н /TiO ₂	Б	300W Xe, фильтр AM1.5G, λ > 420 нм, I = 0.1 Вт/см ²	170	95	—	1.0	C ₃ H ₈	—	55
10	Ag ₁ + Ag _н /TiO ₂			76	96	—	—	—	—	
11	Ru ₁ + Ru _н /TiO ₂			36	96	—	—	—	—	
12	Pd ₁ + Pd _н /TiO ₂			28	96	~1	—	—	—	
13	Ir ₁ + Ir _н /TiO ₂			16	96	—	—	—	—	
14	Pt ₁ + Pt _н /TiO ₂			8	96	—	—	—	—	
15	Rh ₁ + Rh _н /TiO ₂			2	96	—	—	—	—	
16	Pt ₁ @TiO ₂ -SiO ₂	A	300W Xe, λ = 365 нм, I = 0.21 Вт/см ²	~200	72	—	1.0	—	—	111
17	Pd _н @TiO ₂	A	300W Xe, λ = 350 нм, I = 0.6 Вт/см ²	1930	94	2	1.0	CO ₂ (~4%)	3.05	112
18	Ag ⁺ -In ₂ O _{3-x}	A ^е	300W Xe (UV-Vis)	~902	88	—	0.8	CO ₂ (12%)	—	113
19	Pd ₁ + Pd _н /Zn-WO _{3-x}	—	300W Xe, I = 0.5 Вт/см ²	~64	17	57–75	—	C ₃ H ₆	—	98

Таблица 1. (продолжение)

№	Фотокатализатор	Тип реактора ^б	Характеристики источника излучения ^в	Удельная скорость реакции, мкмоль CH ₄ /(г _{кат} ·ч)	Селективность, %		H ₂ /C ₂ H ₄	Остальные продукты	Энерго-эффективность, %	Ссылка
					C ₂ H ₆	C ₂ H ₄				
20	Pd ₂ -Au ₂ /Bi ₂ NbO ₅ F	A	300W Xe, λ > 320 нм, I = 0.5 Вт/см ²	72	27	63	—	C ₃ H ₈ , CO	—	114
21	Pd ₁ @Au/ZnO	A	300W Xe, λ = 320–780 нм, I = 1.2 Вт/см ²	67	56	40	—	C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , CO	—	115
22	Ru ₁ @Au ₁₀ -CeO ₂	A	LED (325 нм), 300W Xe, λ = 350–700 нм	14	~100	—	0.3	—	—	116
23	Au ₁ + Au _n /ZnO	—	UV-Vis (λ = 350–700 нм)	22–2375	90–94	0–4	0.9	CO ₂ (6%), H ₂ O	—	117

^а Особенные условия указаны в табл.; ^бA — реактор периодического действия, Б — проточный трубчатый реактор, CL — «chemical looping»; ^в Hg — ртутная лампа, Xe — ксеноновая лампа, LED — светодиод (Light-emitting diode); ^г ETS-10 — микропористый титаносиликат с цеолитоподобной структурой, с морфологией нанопроволоки (с диаметром 0.67 нм); ^д HPW — вольфрамная гетерополиокислота; ^е C — циркуляция газа внутри реактора.

возрастая в ряду $Rh < Pt < Ir < Pd < Ru < Ag < Au$, все они ведут конверсию метана в этан под воздействием видимого светового излучения с высокой селективностью (95–97%) в мягких условиях, при комнатной температуре и атмосферном давлении. Но во всех случаях выход продукта на таких каталитических контактах невысок (4–82 мкмоль $C_2H_6/(г_{кат} \cdot ч)$), даже при использовании наиболее эффективной золотосодержащей системы $Au_1 + Au_n/TiO_2$ (табл. 1, п. 9–15).

Эффективность фотокаталитического процесса многократно возрастает при переходе от систем со сложным дисперсным составом металла-модификатора ($M_1 + M_n/TiO_2$) к «одноатомному» фотокатализатору, содержащему только изолированные атомы благородного металла ($M_1@TiO_2$) (табл. 1, сравните п. 12 и 17). Меняется также ряд модифицирующих элементов, позитивно влияющих на фотокаталитическую активность системы: в случае «одноатомных» контактов он приобретает вид $Ru < Rh < Ir < Au < Pd$, с лидирующей позицией палладия [112], что отлично от систем сложного дисперсного состава [55]. Как установлено авторами [112], с этим рядом фотокаталитической эффективности $M_1@TiO_2$ коррелирует степень заполнения *d*-орбиталями благородного металла-модификатора валентной зоны оксида титана, ответственной за «дырочную» проводимость системы (рис. 3, а), в то время как легирование фотокатализатора нанокластерами благородного металла (M_n/TiO_2) приводит к усилению «электронной» проводимости. Примеси разных металлов по-разному влияют на свойства гибридного полупроводникового материала $M_1@TiO_2$ (на ширину его запрещенной зоны, на число заряженных кислородных центров, участвующих в «дырочной» проводимости фотокаталитической системы [118, 119]). Но во всех случаях при формировании «одноатомного» металлического контакта в структуре фотокатализатора возникают новые, положительно заряженные, металлические носители заряда ($M^{\delta+}$). То есть при модифицировании TiO_2 «одноатомными» металлическими центрами создаются условия для активации молекулы CH_4 на положительно заряженных металлических центрах ($M^{\delta+}$), а не на заряженных кислородных центрах в кристаллической решетке оксида титана, что меняет ход окислительного процесса. Если в случае диссоциации C–H-связей молекулы метана на кислородных «дырочных» центрах образующиеся метильные радикальные фрагменты электростатически прочно удерживаются заряженными центрами решеточного кислорода, вследствие чего дальнейший процесс реализуется, в основном, с преимущественным образованием оксидов углерода, то при использовании

«одноатомного» фотокатализатора ключевым реакционным центром НОКМ-процесса становится положительно заряженный атом благородного металла, ведущий и окислительную активацию молекулы CH_4 , и обеспечивающий стабилизацию метильных радикалов и их последующую конденсацию с образованием этана ($CH_4 + M^{\delta+} \rightarrow [\cdot CH_3 \cdots M^{\delta+}] \rightarrow [C-C-M^{\delta+}] \rightarrow C_2H_6$). То есть, при «одноатомном» модифицировании оксида титана, благодаря появлению положительно заряженных металлических центров, удастся не только получить активный фотокатализатор, но и существенно подавить избыточное окисление CH_4 решеточным кислородом.

Следует отметить, что наличие положительно заряженных изолированных металлических центров и стабилизация на них метильных радикалов в процессе активации молекулы CH_4 типично для «одноатомных» катализаторов, что собственно и определяет их эффективность в термокаталитических процессах [5, 120]. А эффект от применения таких систем в условиях фотокатализа даже больше, поскольку под воздействием фотонного облучения на центрах $M^{\delta+}$ концентрируются фотогенерированные «дырки», благодаря чему энергетический барьер НОКМ-реакции многократно уменьшается, и реакция может протекать при умеренных и низких температурах. Например, в случае «одноатомного» контакта $Pd_1@TiO_2$ при переходе от термокатализа к фотокатализу энергия активации НОКМ-реакции снижается почти в 18 раз (с 167.9 кДж/моль до 9.54 кДж/моль) [112], и этот «одноатомный» катализатор, практически неактивный в условиях термокатализа, в фотокаталитическом НОКМ-процессе, при комнатной температуре и атмосферном давлении, показывает очень высокую производительность по C_2H_6 (~910 мкмоль/($г_{кат} \cdot ч$), с селективностью 94%). Количество произведенного водорода соответствует стехиометрии НОКМ-реакции: он генерируется на фотогенерированных «электронных» носителях фотокатализатора в процессе восстановления протонов H^+ , образовавшихся, наряду с радикалами $\cdot CH_3$, на фотогенерированных «дырках» при диссоциации C–H-связей молекулы метана ($CH_4 + h^+ \rightarrow H^+ + \cdot CH_3$; $2H^+ + e^- \rightarrow H_2$). Регистрируемая фотокаталитическая активность прямо пропорциональна интенсивности светового пучка, что подтверждает активацию CH_4 на фотогенерированных носителях зарядов.

«Одноатомный» палладиевый контакт $Pd_1@TiO_2$, по сравнению с немодифицированным TiO_2 и с оксидом титана, легированным металлическими наночастицами (Pd_n/TiO_2), демонстрирует экстраординарные свойства в фотокаталитической НОКМ-реакции (рис. 3, б, в). Авторы работы [112]

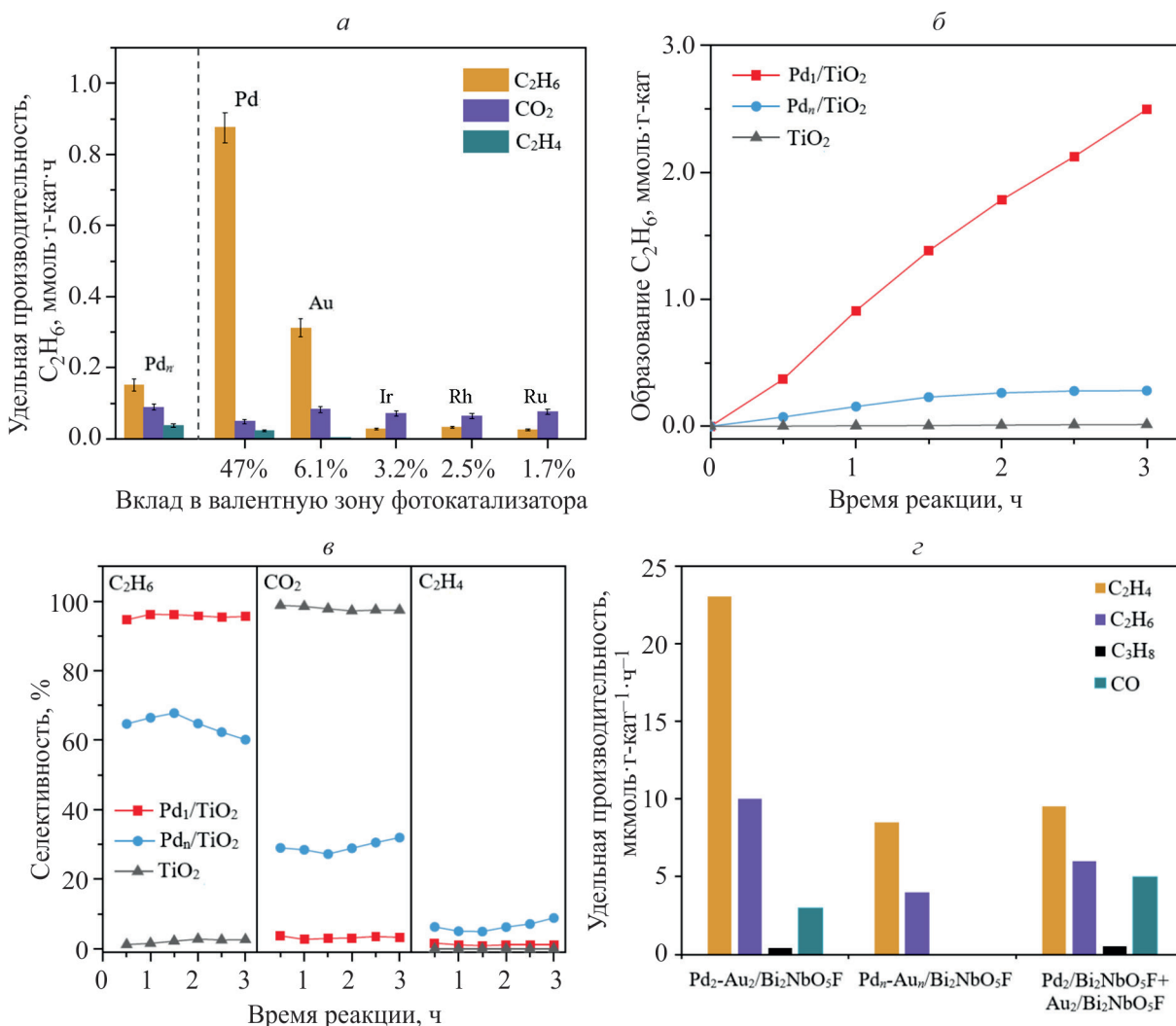


Рис. 3. Фотокатализ НОКМ (при комнатной температуре и атмосферном давлении CH_4 при облучении ксеноновой лампой при $\lambda = 320\text{--}350$ нм и $I = 0.5\text{--}0.6$ Вт/см²): на «одноатомных» катализаторах $M_1@TiO_2$ с разными металлами в зависимости от вклада металла в валентную зону фотокатализатора (а) [112]; на $Pd_1@TiO_2$, в сравнении с Pd_n/TiO_2 и TiO_2 (б, в) [112]; на Pd_2-Au_2/Bi_2NbO_5F , в сравнении с Pd_n-Au_n/Bi_2NbO_5F и механической смесью $\{Pd_2/Bi_2NbO_5F + Au_2/Bi_2NbO_5F\}$ (г) [114].

связывают высокую эффективность «одноатомного» фотокатализатора с формированием в решетке фотокатализатора структуры $[Pd-O_4]$, которая способна обеспечить высокий потенциал накопления фотогенерированных «дырок» на металлическом центре. Ее образование является результатом химического взаимодействия изолированных атомов палладия с решеточным кислородом оксида титана. Получить такую структуру с наночастицами металла не представляется возможным. В случае катализатора Pd_n/TiO_2 наночастицы палладия локализуются на поверхности оксида титана, и в условиях фотокатализа на них будут концентрироваться фотогенерированные «электроны» (благодаря барьеру Шоттки), в то время как фотогенерированные «дырки» останутся на TiO_2 [112]. Активация метана на

Pd_n/TiO_2 , как и на немодифицированном оксиде титана, будет происходить на кислородных центрах оксида титана, что не исключает образования в ходе процесса оксидов углерода (с селективностью по CO_2 32%). Вместе с тем, отрицательно заряженные частицы палладия могут стабилизировать метильные радикалы $\bullet CH_3$ (продукты окислительной диссоциации C–H-связей молекулы CH_4), что направит процесс к получению C_2 -углеводородов. Хотя выход C_2 -углеводородов на Pd_n/TiO_2 существенно меньше, чем на «одноатомном» контакте (всего ~210 мкмоль/(г_{кат}·ч), но в реакционном продукте наряду с этаном присутствует этилен — более ценный углеводород (рис. 3, в). Селективность его образования на контакте Pd_n/TiO_2 , содержащем только наночастицы палладия, невысока (9% C_2H_4 , 59% C_2H_6).

В серии работ [98, 114, 115] описаны селективные по этилену палладийсодержащие гибридные биметаллические фотокатализаторы, позволяющие получать C_2H_4 с селективностью от 40 до 75% (табл. 1, п. 19–21). Это фотокаталитические системы сложного состава, включающие высокодисперсный палладий, связанный с цинком или золотом, нанесенными на поверхность оксида металла ($Pd_1 + Pd_n/Zn-WO_{3-x}$ [98], Pd_2-Au_2/Bi_2NbO_5F [114], $Pd_1@Au/ZnO$ [115]). Скорость фотокаталитической реакции на таких контактах невысока ($\sim 60\text{--}70$ мкмоль $CH_4/(г_{кат}\cdot ч)$), но общая селективность по C_2 -углеводородам составляет $\sim 90\text{--}96\%$ (остальными реакционными продуктами являются C_3 -углеводороды и CO). Распределение в продукте между этиленом и этаном в значительной степени зависит от дисперсности палладия: так, если на фотокатализаторах с «одноатомным» палладием ($Pd_1@Au/ZnO$) в реакционном продукте доминирует этан (40% C_2H_4 , 56% C_2H_6) [115], то системы с нанокластерами/наночастицами палладия более избирательны в отношении образования этилена (57–75% C_2H_4 , 17–27% C_2H_6) [98, 114]. На примере системы $PdAu/Bi_2NbO_5F$ продемонстрировано [114], что наибольшую эффективность в образовании C_2H_4 проявляют фотокатализаторы с дуальными «атомными» центрами — и палладия, и второго металла (Pd_2-Au_2/Bi_2NbO_5F), причем «атомные» центры этих элементов должны быть химически связаны между собой (поскольку механическая смесь «ду-

альных» монометаллических фотокатализаторов $\{Pd_2/Bi_2NbO_5F + Au_2/Bi_2NbO_5F\}$ малоэффективна и по фотокаталитическим свойствам близка к системе, образованной наночастицами металлов — Pd_n-Au_n/Bi_2NbO_5F (рис. 3, з). Авторами [114] установлено, что на таких «дуальных» биметаллических центрах реализуется стратегия тандемного фотокатализа: на центрах Au идет конверсия CH_4 до C_2H_6 , а на центрах Pd этан дегидрируется до этилена.

Синергическое действие двух активных центров в фотокаталитической НОКМ-реакции отмечается также для полиметаллических палладий-цинк содержащих систем ($Pd_1 + Pd_n/Zn-WO_{3-x}$ [98], $Pd_1@Au/ZnO$ [115]), сформированных на основе оксидов-полупроводников (WO_{3-x} , ZnO). В состав фотокаталитической гибридной композиции дополнительно включены компоненты, обладающие плазмонными свойствами (наночастицы золота или оксид вольфрама с дефектной решеткой), что улучшает оптические характеристики фотокатализатора, облегчает сепарацию фотогенерированных носителей зарядов и способствует формированию из Zn^{2+} и решеточного кислорода O^{2-} центров активации метана (Zn^+-O^-). Согласно гипотетической схеме (рис. 4) [115], превращение метана в этилен реализуется через промежуточное образование алкоксильных интермедиатов, при совместном участии палладия, цинка и решеточного кислорода. Под воздействием фотонного излучения электроны от

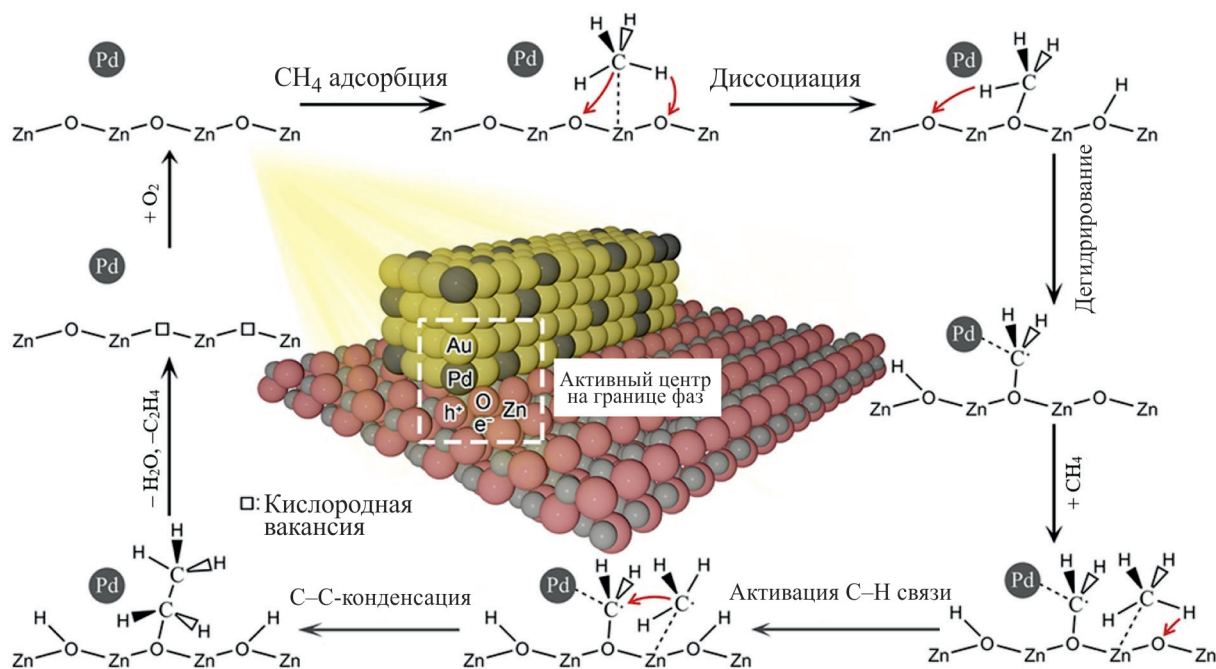


Рис. 4. Схема фотокаталитической конверсии CH_4 в C_2H_4 через поверхностные алкоксильные интермедиаты на гибридном фотокатализаторе $Pd_1@Au/ZnO$ [115].

атома кислорода переносятся на атомы цинка, формируя парные центры $\text{Zn}^{+}-\text{O}^{-}$, на которых происходит диссоциативная адсорбция молекулы метана с образованием метоксильного производного ($\bullet\text{OCH}_3$). При участии палладиевого центра этот интермедиат стабилизируется, благодаря чему предотвращается его дальнейший окислительный процесс (до оксидов углерода). Проявляя дегидрирующие свойства, палладий промотирует последующее преобразование метоксильного интермедиата, через этоксильное производное ($\bullet\text{OCH}_2\text{CH}_3$), в C_2H_4 .

Недавно появились сообщения о высокоселективных по этилену гибридных фотокатализаторах, не содержащих палладия: это фотокаталитические композиции, полученные при модифицировании высокодисперсным золотом оксида вольфрама и «зауглероженного» оксида цинка ($\text{Au}_n/\text{WO}_{3-x}$ [107] и $\text{Au}_n/\text{C-ZnO}$ [109]). Авторами [107] установлено, что в условиях фотокатализа на центрах золота индуцируется локальное электрическое поле, и генерируются «горячие» электроны, при участии которых на отрицательно заряженных центрах $\text{Au}^{\delta-}$ идет образование C_2H_6 из CH_4 , через метильный интермедиат $\bullet\text{CH}_3$. За высокую же селективность по этилену отвечают отрицательно заряженные кислородные центры ($\text{O}^{\bullet-}$), генерируемые под воздействием фотонов из кислородных атомов решетки оксидного фотокатализатора: на центрах $\text{O}^{\bullet-}$ фиксируются метильные радикалы, и каталитический процесс направляется по «алкоксидному» пути [107, 109]. Фотокатализатор $\text{Au}_n/\text{WO}_{3-x}$, с кислородными дефектами в решетке оксида вольфрама, ведет конверсию метана в этилен со 100%-ной селективностью (при комнатной температуре и атмосферном давлении, при облучении светом видимого спектрального диапазона), но имеет очень низкую активность (удельная скорость реакции не превышает 6 $\text{мкмоль CH}_4/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч})$) [107]. Активность фотокатализатора $\text{Au}_n/\text{C-ZnO}$ значительно выше: на нем метан превращается в этилен со скоростью $\sim 46 \text{ мкмоль C}_2\text{H}_4/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч})$ при 99%-ной селективности [109], и добиваются данного результата посредством стабилизации атомов кислорода в кристаллической решетке через «зауглероживание» ZnO .

На основе «незауглероженного» оксида цинка и высокодисперсного золота получают системы Au_n/ZnO или $\text{Au}_1 + \text{Au}_n/\text{ZnO}$, избирательные в отношении образования этана, а не этилена. О попытках использования таких катализаторов в фотоиндуцированной НОКМ-реакции сообщается в нескольких публикациях [89, 107, 115, 117]. Всеми авторами отмечается высокая селективность фотокаталитического процесса по C_2H_6 (90–94%), однако приведенная в литературе информация по поводу активности

фотокатализаторов такого состава носит противоречивый характер. В большинстве работ [89, 107, 115] фотокаталитическая система $\text{Au}_1 + \text{Au}_n/\text{ZnO}$ описывается как малоактивная (удельный выход этана составляет $\sim 10\text{--}11 \text{ мкмоль}/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч})$), и в качестве основного побочного продукта указывается этилен (до 4%). Между тем, в статье [117] сообщается о получении композиции, на первый взгляд, аналогичного состава, но активность которой на два порядка выше, чем в остальных случаях ($1122 \text{ мкмоль C}_2\text{H}_6/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч})$), причем в качестве побочных продуктов регистрируются не этилен, а CO_2 и следы H_2O (наряду с появлением в оксидной решетке кислородных вакансий в ходе процесса, это свидетельствует о нестабильности решеточного кислорода). Авторы [117] связывают рекордную активность системы с генерацией на поверхности фотокатализатора двух отрицательно заряженных центров $\text{Au}^{\delta-}$ и $\text{O}^{\bullet-}$, совместно и очень эффективно поляризующих C-H -связь молекулы метана и совместно участвующих в ее дальнейших превращениях. Но на наш взгляд, такое объяснение экстраординарной активности системы выглядит сомнительным. Внимание же на себя обращает наличие следов воды в реакционном продукте, что может приводить к смене механизма фотокаталитического процесса и повышать его эффективность [100–103].

Фотокаталитической неокислительной конденсации метана в присутствии воды посвящена серия публикаций [93, 94, 99–103]. Данные этих работ обобщены в табл. 2.

В статьях [99, 100] сообщается о попытках проведения НОКМ-реакции под воздействием светового излучения в водном растворе солей трехвалентного железа и на оксидно-магнелиевом контакте, легированном высокодисперсным никелем ($\text{Ni}^{2+}\text{-MgO/Al}_2\text{O}_3$), в присутствии водяного пара. Но энергоэффективность у таких фотокаталитических систем низкая (не выше 0.21%) (табл. 2, п. 1, 2).

На порядок выше эффективность у фотокатализаторов, модифицированных благородными металлами (табл. 2, п. 3–7). Преимущественно применяют контакты на основе традиционных полупроводников (оксидов титана, цинка, галлия), модифицированных палладием или платиной высокой дисперсности — с активными «одноатомными» металлическими центрами ($\text{Pt}_1@\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}_1@\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}_1@\text{ZnO}$) [101–103] или с центрами сложного дисперсного состава ($\text{Pt}_1 + \text{Pt}_n/\text{TiO}_2$, $\text{Pd}_1 + \text{Pd}_n/\text{TiO}_2$, $\text{Pd}_1 + \text{Pd}_n/\text{ZnO}$) [93, 94, 101]. С использованием таких фотокаталитических систем НОКМ-реакция исследована в условиях жесткого ультрафиолетового облучения, процесс осуществляют в проточном режиме, либо в водной среде в сларри-реакторе [93, 94, 101], либо

Таблица 2. Фотоиндуцированная неокислительная конденсация метана на «одноатомных» фотокатализаторах в водной среде или в присутствии водяного пара (при комнатной температуре и атмосферном давлении)^а

№	Фотокатализатор	Тип реактора ^б	Характеристики источника излучения ^в	Удельная скорость реакции, мкмоль CH ₄ /(г _{кат} ·ч)	Селективность, %		H ₂ /C ₂ H _х	Остальные продукты	Энерго-эффективность, %	Ссылка
					C ₂ H ₆	C ₂ H ₄				
1	Fe(NO ₃) ₃ (Fe ³⁺)	A	LED, λ = 395 нм, I = 0.45 Вт/см ²	18	94	<1	—	CO ₂ (5%), CH ₃ OH	—	99
2	Ni ²⁺ -MgO/Al ₂ O ₃	Б (150°C)	300W Xe, λ ≥ 350 нм, I = 1.0 Вт/см ²	929	98	1.8	—	CO ₂ (2%), O ₂	0.21 ^г	100
3	Pd ₁ + Pd _{II} /TiO ₂	В	Hg (UV), λ = 254 нм,	76	73	—	1.1	CO ₂ (27%)	2.8 ^г	93
4	Pt ₁ + Pt _{II} /TiO ₂	В	Hg (UV), λ = 254 нм	144	62	~2	2.0	CO ₂ (33%), CO	3.3 ^г 4.7 ^д	94
5	Pd ₁ + Pd _{II} /ZnO	В (60°C)	450W Hg (UV)	946–2190	45–46	~2	—	CO ₂ (52%), CO	—	101
6	Pt ₁ @Ga ₂ O ₃	Б (пар 3.6 кПа) (пар 3.0 кПа, CH ₄ 200 кПа)	40W Hg, λ = 254 нм, I = 0.014 Вт/см ²	1091	22	—	—	CO ₂ (67%), CO	—	102
7	Pd ₁ @Ga ₂ O ₃	Б (пар 3.6 кПа)	40W Hg, λ = 254 нм, I = 0.014 Вт/см ²	2495	65	—	—	CO ₂ (35%), CO	—	103
					76–80	—	3.2	CO ₂ (23%), CO	5.1 ^г 11.6–14.4 ^д	102

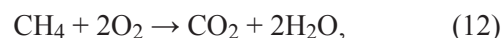
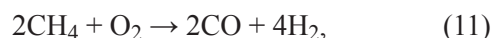
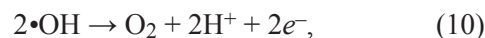
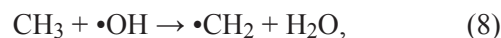
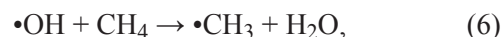
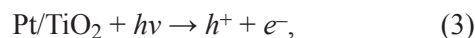
^а Особенные условия указаны в табл.; ^б А — реактор периодического действия, Б — проточный трубчатый реактор, В — сларри-реактор; ^в Hg — ртутная лампа, Xe — ксеноновая лампа, LED — светодиода (Light-emitting diode); ^г квантовая эффективность по C₂H₆; ^д квантовая эффективность по H₂.

в реакторе с неподвижным каталитическим слоем в присутствии водяного пара [102, 103]. Всеми исследователями отмечается многократный рост выхода этана при добавлении воды в зону реакции (рис. 5, а). Причем в присутствии H_2O наблюдаемый эффект не столь сильно зависит от металла-модификатора, сколько от характеристик полупроводниковой основы фотокатализатора: он тем значительнее, чем шире запрещенная зона оксида ($\text{TiO}_2 < \text{ZnO} < \text{Ga}_2\text{O}_3$), что может говорить о слабо выраженном участии оксидов в активации метана. Последовательность активности каталитических контактов в НОКМ-реакции меняется на противоположную: наиболее высокие показатели процесса в присутствии воды достигнуты на «одноатомном» контакте $\text{Pd}_1/\text{Ga}_2\text{O}_3$ [102], практически неактивным в ее отсутствии [96] (сравните п. 6 в табл. 1 и п. 7 в табл. 2). Все это указывает на вероятное изменение каталитического цикла и на участие в нем молекул воды.

Авторы [93, 94, 121] приписывают воде роль сокатализатора фотокаталитического НОКМ-процесса, реализуемому по пути не прямой активации молекулы CH_4 . Согласно результатам экспериментов по воздействию «ловушек» носителей зарядов на течение такого процесса [93, 94], окислительная активация метана и восстановительное образование водорода, как и в безводной среде, протекают соответственно на фотогенерированных «дырках» (h^+) и электронах (e^-). Однако, как продемонстрировано в статье [121] с использованием методов масс-спектрометрии в реальном времени и *operando* ИК-спектроскопии, в присутствии даже следов H_2O на центрах h^+ сначала водный гидроксил окисляется до радикала $\bullet\text{OH}$, и уже последний воздействует на С–Н-связи молекулы CH_4 , непосредственно участвуя в образовании метильных интермедиатов $\bullet\text{CH}_3$. А поскольку молекулы H_2O кинетически активнее молекул метана [121], диссоциация С–Н-связи перестает лимитировать НОКМ-процесс, и его скорость многократно возрастает. По данным работ [90, 121], вода не только катализирует окислительную диссоциацию С–Н-связи молекулы CH_4 , но и промотирует последующее спаривание радикалов $\bullet\text{CH}_3$ с образованием C_2H_6 на поверхности гетерогенного контакта. Присутствие радикалов $\bullet\text{OH}$ и $\bullet\text{CH}_3$ при фотокаталитической конверсии метана в присутствии молекул H_2O надежно зарегистрировано спектральным методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [94].

Гипотетический процесс с участием радикалов включает совокупность большого числа реакций [93, 94]. Например, в случае неокислительной конверсии метана в условиях фотокатализа на $\text{Pt}_1 +$

Pt_n/TiO_2 возможны следующие химические превращения:



Среди них превращения (3–7) являются основными, ведущими к получению этана и водорода. Но радикальный процесс может продолжиться по реакциям (8–10), дополнительно давая этилен и кислород. Последний может вовлекать метан в реакции неполного и полного окисления — до CO и CO_2 (реакции (11) и (12)). Образование диоксида углерода возможно также на «дырках» фотокатализатора по реакции «паровой» конверсии метана (13).

По данным работ [102, 103], образование CO_2 ускоряется в присутствии радикалов $\bullet\text{OH}$, а C_2H_6 легче получается при улучшении диффузионных характеристик фотокатализатора и при увеличении парциального давления CH_4 (до 100–200 кПа).

Все перечисленные выше соединения (H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO , CO_2), в разных пропорциях, зарегистрированы в реакционном продукте фотокаталитической неокислительной конверсии метана в водной среде на «одноатомных» фотокатализаторах разного состава ($\text{Pt}_1 + \text{Pt}_n/\text{TiO}_2$ [110], $\text{Pd}_1 + \text{Pd}_n/\text{TiO}_2$ [94], Pd_1/ZnO [101], $\text{Pd}_1/\text{Ga}_2\text{O}_3$ [102], $\text{Pt}_1/\text{Ga}_2\text{O}_3$ [103], $\text{Ni}^{2+}\text{-MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [100]) (рис. 5, а–е). Во всех случаях основным побочным продуктом является CO_2 , а количество образовавшегося водорода в несколько раз превышает значение, соответствующее стехиометрии целевой реакции получения C_2H_6 (реакция 2).

Как показано в работах [93, 94], вода служит основным источником водорода и является основной причиной образования CO_2 : в условиях фотокатализа молекула H_2O либо расщепляется, генерируя H_2 и O_2 , либо вступает в реакцию «паровой» конверсии метана, ведущую к получению H_2 и CO_2 . А поскольку в отсутствии воды конверсия метана в исследованных условиях минимальна (рис. 5, б), то авторы [93, 94] говорят о синергии нескольких реакций при проведении НОКМ-процесса в водной среде.

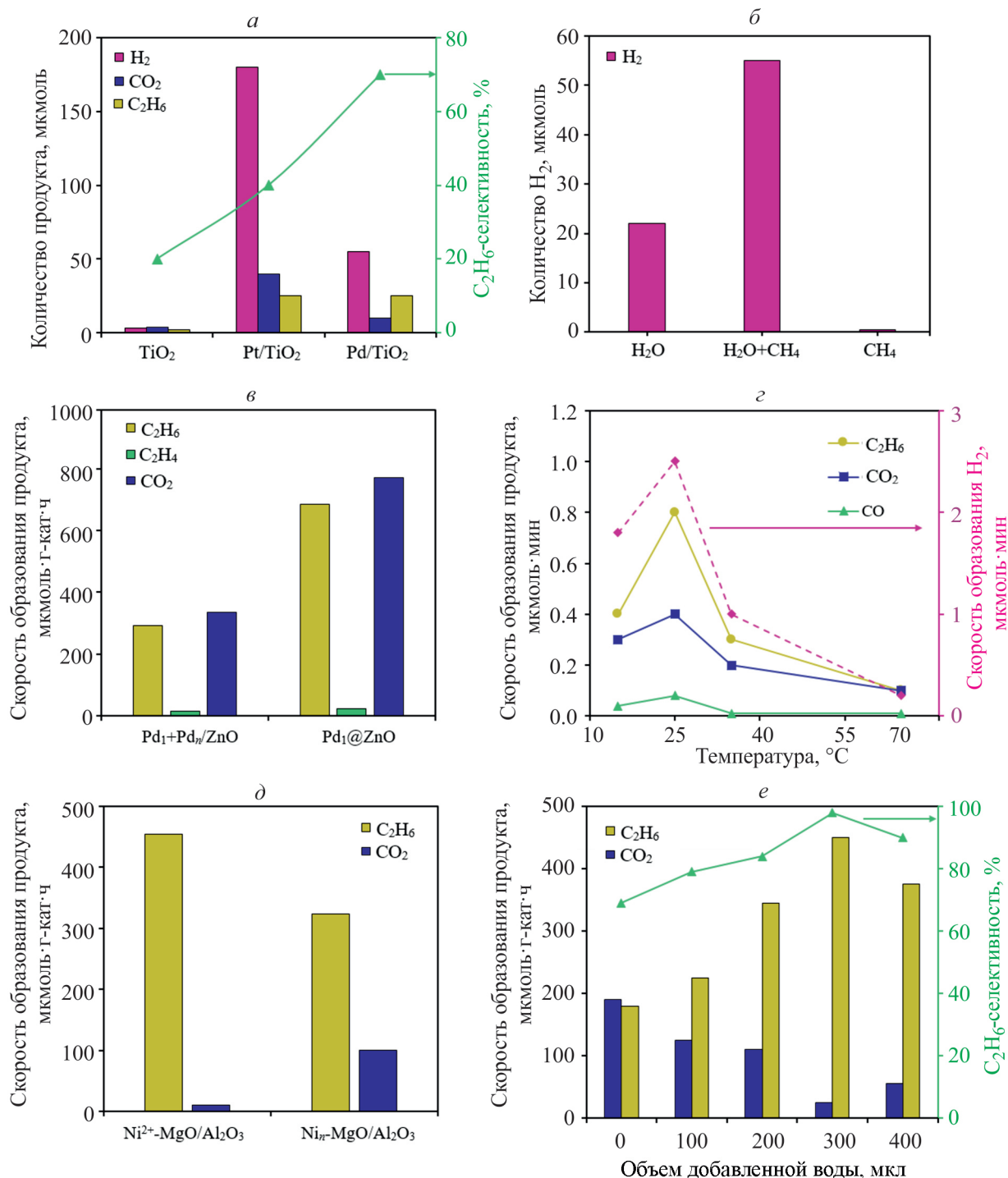


Рис. 5. Образование углеродсодержащих продуктов и водорода при фотокаталитической конверсии метана на «одноатомных» катализаторах в присутствии воды при разных условиях.

а — в водной среде при комнатной температуре на фотокатализаторах разного состава [11]; *б* — в присутствии различных реагентов на Pd₁ + Pd_n/TiO₂ [93]; *в* — в водной среде (при температуре 60°C) на фотокатализаторе Pd/ZnO с разной дисперсностью палладия [101]; *г* — в присутствии водяного пара на Pd₁@Ga₂O₃ при разной температуре [102]; *д* — в присутствии водяного пара (при температуре 150°C) на Ni²⁺-MgO/Al₂O₃ и на Ni_n-MgO/Al₂O₃ [100]; *е* — в зависимости от дисперсности никеля и от количества добавленной воды [100].

Благодаря такой синергии энергоэффективность фотокаталитического процесса относительно высо-

кая, особенно в отношении производства водорода (до 14.4%). Но из-за попутного образования CO₂

селективность по этану, как правило, имеет более низкие значения, чем в безводной среде (45–80%).

Отмечая важность радикальных реакций в условиях фотокаталитического НОКМ-процесса в водной среде, авторы [93, 94] не исключают участие атомов металла-модификатора в окислительно-восстановительных процессах, протекающих на фото-возбужденных носителях зарядов, как это, собственно, происходит и в безводных условиях. С таким допущением согласуется факт сохранения основных закономерностей в работе фотокаталитических контактов при добавлении воды в зону реакции. В водной среде, также как и в отсутствии молекул H_2O , немодифицированные металлами полупроводники практически неактивны, а палладийсодержащие контакты производят этан с наиболее высоким выходом (рис. 5, а); также на Pd-Zn-контактах может происходить образование не только этана, но и этилена (рис. 5, в); также активность фотокатализаторов возрастает по мере увеличения дисперсности модифицирующего элемента, достигая наибольших значений на «одноатомных» контактах, состоящих только из одиночных атомов или катионов активного металла [94, 100–102] (рис. 5, в, д). В работе [102] экспериментально подтверждено участие частиц восстановленного металла (в частности, Pd), аккумуляровавшего фотогенерированные электроны, в процессе восстановительного производства H_2 . А возможность участия катионов металла, с фотогенерированными «дырками», в окислительной диссоциации C–H-связи молекулы CH_4 подтверждают данные статьи [99], в которой НОКМ-реакция под воздействием светового излучения проведена в водном растворе нитрата железа.

Авторами [99] в присутствии ионов Fe^{3+} осуществлен полный окислительно-восстановительный цикл конверсии метана с производством C_2H_6 и водорода. Установлено, что в такой системе конденсация молекул CH_4 индуцируется гидроксильным радикалом, который образуется в результате фотоиндуцируемой межмолекулярной миграции заряда комплекса Fe^{3+} . Тонкая координационная структура образовавшегося комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ обеспечивает селективную окислительную активацию связи C–H молекул метана, с последующим образованием C–C-связей. При этом, Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} , и последний участвует в восстановительном процессе электролитического производства H_2 , вновь превращаясь в Fe^{3+} , замыкая каталитический цикл. В таком процессе практически исключается образование CO_2 , благодаря чему этан получается с высокой селективностью (94%); однако скорость реакции низкая (8.4 C_2H_6 мкмоль/ч), в частности, по причине отсутствия синергии нескольких реакций.

Что же касается фотокаталитических НОКМ-процессов, реализуемых на гетерогенных фотокаталитических контактах в присутствии H_2O , где такая синергия есть, то их эффективность зависит, прежде всего, от двух условий — от состава фотокатализатора (в частности, от металла-модификатора) и от агрегатного состояния воды, присутствующей в реакционной зоне. Металл-модификатор регулирует соотношение скоростей реакций с участием молекул H_2O и CH_4 в условиях НОКМ-реакции, влияя таким образом на производительность и селективность процесса: например, на Pt-содержащих контактах, более активных в реакциях с участием воды, по сравнению с Pd-содержащими катализаторами [11], скорость конверсии метана, как правило, выше, но ниже выход целевого продукта — C_2H_6 [93, 94, 102, 103]. Агрегатное состояние H_2O также очень важно: скорость реакции на порядок выше при использовании воды в форме насыщенного пара, чем в жидком состоянии [102, 121]. Как показано в работах [102, 103, 121], в НОКМ-процессе принимают участие фотоактивированные частицы межфазной воды, образующие на поверхности фотокатализатора тонкую пленку толщиной ~1 нм (в ~3.5 монослоя молекул H_2O). Именно адсорбированные молекулы воды обеспечивают реакционное поле, промотирующее производство C_2H_6 : они способствуют диссоциации C–H-связи молекул метана, гидратируя и стабилизируя промежуточные углеводородные радикалы таким образом, чтобы исключить их последующее окисление и направить реакцию по пути образования этана [102]. Важность адсорбции воды на поверхности фотокатализатора подтверждает зависимость скорости образования этана от давления водяного пара и от реакционной температуры [102]. При фотокаталитическом НОКМ-процессе на катализаторе $\text{Pd}_1@\text{Ga}_2\text{O}_3$ скорость образования C_2H_6 максимальна с насыщенным водяным паром (при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3.0\text{--}3.6$ кПа) при комнатной температуре (рис. 5, з), но этот показатель резко падает как при понижении температуры (вследствие конденсации водяного пара), так и при ее повышении (видимо, из-за десорбции молекул H_2O с гетерогенной поверхности фотокатализатора). Эти тенденции типичны и для других фотокатализаторов (например, Pt/TiO₂, Pt/NaTaO₃, Pt/TiO₂ [121]), и во всех случаях конденсация •CH₃-радикалов протекает на поверхности гетерогенных контактов, покрытых водой, только при низких температурах (~40°C) [121].

При повышенных температурах реакция, в основном, переходит в газовую фазу [121], где не наблюдается генерация радикалов, и молекулы H_2O уже не принимают непосредственного участия в образовании C_2H_6 из CH_4 [100]. Вместе с тем, как

продемонстрировано в работе [100], в условиях фототермического катализа водяной пар также может оказывать позитивное воздействие на конверсию метана в этан [100].

Авторами [100] исследовано влияние H_2O на фототермический НОКМ-процесс, проводимый на «одноатомном» каталитическом контакте $\text{Ni}^{2+}\text{-MgO/Al}_2\text{O}_3$ при температуре 150°C и атмосферном давлении под воздействием света видимого спектрального диапазона (рис. 5, е). Если в отсутствии водяного пара из метана одновременно с этаном, примерно в равной пропорции, получается CO_2 , и катализатор быстро теряет активность, то при добавлении в зону реакции капль воды (0.1–0.4 мл), катализатор стабилизируется и заметно подавляется образование диоксида углерода, а выход C_2H_6 возрастает в ~1.5–2 раза, достигая при подаче воды в количестве 0.3 мл пикового значения ($454.3 \text{ C}_2\text{H}_6 \text{ мкмоль}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ при селективности ~98%). Водяные капли, попадая в зону реакции, испаряются и, как полагают авторы [100], адсорбируясь на поверхности катализатора, воздействуют на НОКМ-процесс. А при подаче H_2O в больших количествах не вся добавленная вода переходит в парообразное состояние, вследствие чего эффект снижается. Подобная картина наблюдается не только при использовании в качестве фотокатализатора «одноатомного» контакта $\text{Ni}^{2+}\text{-MgO/Al}_2\text{O}_3$, но и на контактах аналогичного состава, но с наночастицами никеля ($\text{Ni}_n\text{-MgO/Al}_2\text{O}_3$); однако достигаемые на таких системах показатели заметно скромнее ($260\text{--}320 \text{ C}_2\text{H}_6 \text{ мкмоль}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$, селективность ~60–70%) (рис. 5, д).

В «одноатомном» фотокатализаторе, в отличие от контактов с нанодисперсным никелем, одиночные катионы Ni^{2+} встроены в матрицу MgO посредством изоморфного замещения ионов Mg^{2+} , что создает предпосылки для формирования в условиях фотокаталитического процесса кислородных центров, наиболее обогащенных фотогенерированными электронами. Электрофильные кислородные атомы в решетке MgO способны оторвать один из атомов водорода из молекулы CH_4 с образованием структуры $\text{H-O}_{\text{lattice}}\text{-CH}_3$. Активированный метильный интермедиат адсорбируется на $\text{O}_{\text{lattice}}$ -центре, что приводит к дальнейшей водородной диссоциации и расходованию решеточного кислорода с получением, в конечном счете, продукта избыточного окисления — CO_2 , а, кроме того, вызывает дезактивацию фотокатализатора. Что же касается механизма воздействия водяного пара на эти процессы, то, по мнению авторов [100], вода выполняет две функции: 1) расщепляясь в условиях фототермического катализа на газообразные H_2 и O_2 , она «устраняет» кислородные дефекты, образовавшиеся

в ходе реакционного процесса (в соответствии с механизмом Марс-ван-Кревелена: при поступлении O_2 из газовой фазы на поверхность катализатора [122]); 2) активированный на кислородных центрах CH_3 -интермедиат в присутствии H_2O мигрирует на никелевые центры, где конденсируется с образованием C-C -связей, давая молекулу C_2H_6 . Благодаря такому действию воды, даже ее следовые количества в реакционной системе могут стабилизировать активные центры и значительно промотировать производительность и селективность по этану. Таким образом, авторы [100] выделяют решеточный кислород в качестве единственного центра, ответственного за активацию C-H -связей молекулы метана (при этом, отводя ионам никеля роль центров формирования C-C -связи).

Следует отметить, что гетерогенный контакт $\text{Ni}^{2+}\text{-MgO/Al}_2\text{O}_3$ — это первый известный «одноатомный» фотокатализатор для НОКМ-реакции, не содержащий благородного металла в своем составе, а его использование в фотокаталитическом процессе при повышенной температуре — это единственный на сегодняшний день и, к тому же, удачный пример каталитической неокислительной конденсации метана, инициируемой фотогенерированными носителями зарядов в условиях фототермического режима. Вместе с тем, по эффективности этот каталитический контакт, как минимум в 2 раза, уступает некоторым появившимся в последнее время «одноатомным» фотокатализаторам с благородными металлами-модификаторами — $\text{Pd}_1@\text{Ga}_2\text{O}_3$ [102], $\text{Pd}_1@\text{TiO}_2$ [112], $\text{Au}_1 + \text{Au}_n/\text{ZnO}$ [117]. Эти фотокатализаторы, в присутствии водяного пара ($\text{Pd}_1@\text{Ga}_2\text{O}_3$) или в безводной среде ($\text{Pd}_1@\text{TiO}_2$, $\text{Au}_1 + \text{Au}_n/\text{ZnO}$), ведут фотокаталитический НОКМ-процесс при комнатной температуре, под воздействием фотонного излучения с интенсивностью на уровне 1–6 солнц ($I = 0.1\text{--}0.6 \text{ Вт}/\text{см}^2$), с удельной производительностью по этану $910\text{--}1122 \text{ мкмоль}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$, что не ниже показателей, достигаемых на «одноатомных» каталитических контактах в условиях термокатализа — при температурах $650\text{--}700^\circ\text{C}$ [123, 124].

Однако конверсия метана все еще недостаточна для промышленного внедрения таких процессов, да и энергоэффективность по C_2H_6 тоже невысока (максимум 5.1%). Но, на наш взгляд, существует потенциал для их дальнейшего развития, например, с применением современной оптической техники, позволяющей концентрировать пучок света и повышать его интенсивность до уровня нескольких сотен солнц, а также с использованием других возможностей фототермического катализа (в частности, через создание на поверхности оксидных полупро-

водников при температурах $\sim 120\text{--}600^\circ\text{C}$ парных (кислотно-основных) центров, высокоэффективных в активации C–H-связи в молекуле CH_4 [125, 126]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенных в обзоре литературных данных видна перспективность применения стратегии, объединяющей технологии фотокатализа и «одноатомного» катализа в химии метана:

— современные методы фотокатализа, с применением гибридных фотокатализаторов с металлами-модификаторами в высокодисперсной форме, позволяют без внешнего нагрева осуществлять реакции неокислительной конденсации и углекислотного риформинга метана, обходя термодинамические запреты;

— использование «одноатомных» фотокатализаторов более эффективно, чем систем с металлами-модификаторами в форме наночастиц или нанокластеров. Это, по-видимому, обусловлено особыми фотокаталитическими свойствами SACs-контактов, такими как аккумулялирование фотогенерированных «дырок» и участие положительно заряженных металлических центров в окислительной диссоциации C–H-связи молекулы CH_4 , а также относительная стабилизация метильных интермедиатов, что промотирует их конденсацию с образованием C_2H_6 (в условиях НОКМ-реакции);

— наиболее перспективными представляются биметаллические системы типа «одноатомного» сплава, где второй металл представлен в виде наночастиц, обладающих повышенной «плазмонной» светочувствительностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ежова Наталья Николаевна, к.х.н., в.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5993-7277>

Голубев Константин Борисович, к.х.н., с.н.с.б.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7183-7324>

Колесниченко Наталья Васильевна, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

Снатенкова Юлия Михайловна, м.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6221-4034>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аришинов И.С., Жагфаров Ф.Г., Мамаев А.В., Мирошниченко Д.А. Выбор наиболее эффективного пути переработки метана в условиях отечественного рынка // Нефтегазохимия. 2023. № 1. С. 5–10. <https://doi.org/10.24412/2310-8266-2023-1-5-10>
2. Cho Y., Yamaguchi A., Miyauchi M. Photocatalytic methane reforming: recent advances // Catalysts. 2021. V. 11. N 1. ID 18. <https://doi.org/10.3390/catal11010018>
3. Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Снатенкова Ю.М. Низшие олефины на основе метана: последние достижения // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 2. С. 91–224. <https://doi.org/10.1070/RCR4900> [Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Snatenkova Yu.M. Lower olefins on the methane base: Recent achievements // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. N 2. P. 191–224. <https://doi.org/10.1070/RCR4900>].
4. Ежова Н.Н., Колесниченко Н.В., Максимов А.Л. Современные методы получения уксусной кислоты на основе метана: новые тенденции (Обзор) // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 1. С. 49–74. <https://doi.org/10.31857/S0028242122010026> [Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V., Maximov A.L. Modern methods for producing acetic acid from methane: New trends (a review) // Petrol. Chemistry. 2022. V. 62. N 1. P. 40–61. <https://doi.org/10.1134/S0965544122010078>].
5. Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Снатенкова Ю.М. «Одноатомные» катализаторы в химии метана (Обзор) // Успехи химии. 2023. Т. 92. № 5. RCR5079. <https://doi.org/10.57634/RCR5079> [Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Snatenkova Yu.M. Single-atom catalysts in methane chemistry // Russ. Chem. Rev. 2023. V. 92. N 5. RCR5079. <https://doi.org/10.57634/RCR5079>].
6. Tang Y., Li Y., Tao F.F. Activation and catalytic transformation of methane under mild conditions // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. N 1. P. 376–423. <https://doi.org/10.1039/D1CS00783A>
7. Meng X., Cui X., Rajan N.P., Yu L., Deng D., Bao X. Direct methane conversion under mild condition by thermo-, electro-, or photocatalysis // Chem. 2019. V. 5. P. 1–30. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.008>
8. Nkinahamira F., Yang R., Zhu R., Zhang J., Ren Zh., Sun S., Xiong H., Zeng Zh. Current progress on methods and technologies for catalytic methane activation at low temperatures // Adv. Sci. 2023. V. 10. N 5. ID2204566. <https://doi.org/10.1002/adv.202204566>
9. Qi Ch., Xing Y., Yu H., Bi Y., Zhou P., Wu H., Guo R., Zhang H., Wu M., Wu W. Plasma-assisted Cu/PCN for the reforming of CH_4 and O_2 into C_2^+ liquid chemicals // Ind. Eng. Chem. Res. 2022. V. 61. N 45. P. 16635–16642. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01823>
10. Mei D., Zhang P., Duan G., Liu Sh., Zhou Y., Fang Zh., Tu X. CH_4 reforming with CO_2 using a nanosecond

- pulsed dielectric barrier discharge plasma // *J. CO₂ Utilization*. 2022. V. 62. ID 102073.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102073>
11. Xie Sh., Ma W., Wu X., Zhang H., Zhang Q., Wang Y. Photocatalytic and electrocatalytic transformations of C₁ molecules involving C–C coupling // *Energy Environ. Sci.* 2021. V. 14. N 1. P. 37–89.
<https://doi.org/10.1039/D0EE01860K>
 12. Hibino T., Kobayashi K., Nagao M., Zhou D., Chen S., Yamamoto Y. Alternating current electrolysis for individual synthesis of methanol and ethane from methane in a thermo-electrochemical cell // *ACS Catalysis*. 2023. V. 13. N 13. P. 8890–8901.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.3c01333>
 13. Li X., Wang C., Tang J. Methane transformation by photocatalysis // *Nat. Rev. Mater.* 2022. V. 7. P. 617–632.
<https://doi.org/10.1038/s41578-022-00422-3>
 14. Liu Zh., Xu B., Jiang Y.J., Zhou Y., Sun X., Wang Y., Zhu W. Photocatalytic conversion of methane: current state of the art, challenges, and future perspectives // *ACS Environ. Au.* 2023. V. 3. N 5. P. 252–276.
<https://doi.org/10.1021/acsenvironau.3c00002>
 15. Song H., Ye J. Direct photocatalytic conversion of methane to value-added chemicals // *Trends in Chem.* 2022. V. 4. N 12. P. 1094–11054.
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2022.09.003>
 16. Li Q., Ouyang Y., Li H., Wang L., Zeng J. Photocatalytic conversion of methane: Recent advancements and prospects // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. N 2. ID e202108069.
<https://doi.org/10.1002/anie.202108069>
 17. Zhu Z., Guo W., Zhang Y., Pan Ch., Xu J., Zhu Y., Lou Y. Research progress on methane conversion coupling photocatalysis and thermophotocatalysis // *Carbon Energy*. 2021. V. 3. N 4. P. 519–540.
<https://doi.org/10.1002/cey2.127>
 18. Ivanov R.E., Zharkov M.N., Zlotin S.G. UV-induced C–H functionalization of alkanes with NO₂ in supercritical carbon dioxide // *ChemPhotoChem*. 2022. V. 6. N 8. ID e202200084.
<https://doi.org/10.1002/cptc.202200084>
 19. Zhou M., Wang H. Optimally selecting photo- and electrocatalysis to facilitate CH₄ activation on TiO₂(110) surface: localized photoexcitation versus global electric-field polarization // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. N 1. P. 188–196.
<https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00466>
 20. Jiang Y., Fan Y., Li S., Tang Z. Photocatalytic methane conversion: Insight into the mechanism of C(sp³)–H bond activation // *CCS Chem.* 2023. V. 5. P. 30–54.
<https://doi.org/10.31635/ccschem.022.202201991>
 21. Jiang W., Low B.Q.L., Long R., Low J., Loh H., Tang K.Y., Chai C.H.T., Zhu H., Zhu H., Li Z., Loh X.J., Xiong Y., Ye E. Active site engineering on plasmonic nanostructures for efficient photocatalysis // *ACS Nano*. 2023. V. 17. N 5. P. 4193–4229.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.2c12314>
 22. Li Y., Luo L., Zhang J., Hao G., Jiang W., Liu G. Exploring the power of light for methane conversion: Mechanism, advance, and prospective // *Next Energy*. 2025. V. 8. ID 100274.
<https://doi.org/10.1016/j.nxener.2025.100274>
 23. Li H., Li R., Liu G., Zhai M., Yu J. Noble-metal-free single- and dual-atom catalysts for artificial photosynthesis // *Adv. Mater.* 2023. ID 2301307.
<https://doi.org/10.1002/adma.202301307>
 24. Zhang Q., Ma J., Zheng X., Masakazu A., Wang L., Zhang J. Photocatalytic reactions on the single-site heterogeneous catalysts // *Catal. Lett.* 2023. V. 153. P. 2223–2244.
<https://doi.org/10.1007/s10562-022-04149-2>
 25. Xia Y., Sayed M., Zhang L., Cheng B., Yu J. Single-atom heterogeneous photocatalysts // *Chem. Catal.* 2021. V. 1. N 6. P. 1173–1214.
<https://doi.org/10.1016/j.checat.2021.08.009>
 26. Kumar P., Al-Attas T.A., Hu J., Kibria M.G. Single atom catalysts for selective methane oxidation to oxygenates // *ACS Nano*. 2022. V. 16. N 6. P. 8557–8618.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.2c02464>
 27. Zhou P., Luo M., Guo S. Optimizing the semiconductor-metal-single-atom interaction for photocatalytic reactivity // *Nat. Rev. Chem.* 2022. V. 6. P. 823–838.
<https://doi.org/10.1038/s41570-022-00434-1>
 28. Yang Q., Jiang Y., Zhuo H., Mitchell E.M., Yu Q. Recent progress of metal single-atom catalysts for energy applications // *Nano Energy*. 2023. V. 111. ID 108404.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108404>
 29. Wu J., Shi H., Li K., Guo X. Advances and challenges of single-atom catalysts in environmental catalysis // *Current Opinion Chem. Eng.* 2023. V. 40. ID 100923.
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2023.100923>
 30. Li R., Wang D. Understanding the structure-performance relationship of active sites at atomic scale // *Nano Res.* 2022. V. 15. N 8. P. 6888–6923.
<https://doi.org/10.1007/s12274-022-4371-x>
 31. Shoji S., Peng X., Yamaguchi A., Watanabe R., Fukuhara C., Cho Y., Yamamoto T., Matsumura S., Yu M.W., Ishii S., Fujita T., Abe H., Miyauchi M. Photocatalytic uphill conversion of natural gas beyond the limitation of thermal reaction systems // *Nat. Catal.* 2020. V. 3. P. 148–153.
<https://doi.org/10.1038/s41929-019-0419-z>
 32. Wang X., Luo N., Wang F. Advances and challenges of photocatalytic methane C–C coupling // *Chin. J. Chem.* 2022. V. 40. N 12. P. 1492–1505.
<https://doi.org/10.1002/cjoc.202200028>
 33. Xu Y., Chen E., Tang J. Photocatalytic methane conversion to high-value chemicals // *Carbon Future*. 2023. V. 12. P. 9200004-1–9200004-20.
<https://doi.org/10.26599/CF.2023.9200004>
 34. Wu X., Zhang H., Xie Sh., Wang Y. Photocatalytic conversion of methane: Catalytically active sites and species // *Chem Catal.* 2023. V. 3. N 2. ID 100437.
<https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.10.013>

35. *Januario E.R., Silvaino P.F., Machado A.P., Vaz J.M., Spinace E.V.* Methane conversion under mild conditions using semiconductors and metal-semiconductors as heterogeneous photocatalysts: State of the art and challenges // *Frontiers in Chemistry*. 2021. V. 9. ID 685073.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685073>
36. *Ma J., Long R., Liu D., Low J., Xiong Y.* Defect engineering in photocatalytic methane conversion // *Small Structures*. 2022. V. 3. N 1. ID 2100147.
<https://doi.org/10.1002/sstr.202100147>
37. *Chebbi A., Sinopoli A., Abotaleb A., Bicer Y.* Photocatalytic conversion of carbon dioxide, methane, and air for green fuels synthesis // *Catal. Sci. Technol.* 2023. V. 13. N 17. P. 4895–4918.
<https://doi.org/10.1039/D3CY00675A>
38. *Козлова Е.А., Люлюкин М.Н., Козлов Д.В., Пармон В.Н.* Полупроводниковые фотокатализаторы и механизмы восстановления углекислого газа и фиксации молекулярного азота под действием излучения УФ- и видимого диапазона // *Успехи химии*. 2021. Т. 90. № 12. С. 1520–1543.
<https://doi.org/10.1070/RCR5004>
[*Kozlova E.A., Lyulyukin M.N., Kozlov D.V., Parmon V.N.* Semiconductor photocatalysts and mechanisms of carbon dioxide reduction and nitrogen fixation under UV and visible light // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. N 12. P. 1520–1543.
<https://doi.org/10.1070/RCR5004>].
39. *Hu Q., Li Y., Cao H., Ji L., Wu J., Zhong M.* Light-driven thermocatalytic CO₂ reduction by CH₄ on alumina-cluster-modified Ni nanoparticles with excellent durability and high light-to-fuel efficiency promoted by the photoactivation effect // *J. Colloid Interface Sci.* 2024. V. 657. P. 942–952.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.12.032>
40. *Chen Y., Cao H., Li Y., Hu Q., Wu J., Zhang Zh.* A novel synergetic effect and photoactivation lead to very effective UV–Visible–Infrared light-driven photothermocatalytic CO₂ reduction with CH₄ on Ni/Ni-Doped Al₂O₃ // *Solar RRL*. 2023. V. 7. N 12. ID 2300216.
<https://doi.org/10.1002/solr.202300216>
41. *Pan F., Xiang X., Deng W., Zhao H., Feng X., Li Y.* A novel photothermochemical approach for enhanced carbon dioxide reforming of methane // *ChemCatChem*. 2018. V. 10. N 5. P. 940–945.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201701565>
42. *Pan F., Xiang X., Du Z., Sarnello E., Li T., Li Y.* Integrating photocatalysis and thermocatalysis to enable efficient CO₂ reforming of methane on Pt supported CeO₂ with Zn doping and atomic layer deposited MgO overcoating // *Appl. Catal. B: Environ.* 2020. V. 260. ID 118189.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118189>
43. *Cao H., Li Y., Hu Q., Wu J., Zhong M., Ji L.* A strategy of Co doping in MgO to significantly improve the performance of solar-driven thermocatalytic CO₂ reduction on Ru/Co-MgO // *Chem. Eng. J.* 2024. V. 481. ID 148551.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148551>
44. *Cao H., Li Y., Hu Q., Wu J., Ji L.* A novel strategy for dramatically improving catalytic performance for light-driven thermocatalytic CO₂ reduction with CH₄ on Ru/MgO: The CO₂ molecular fencing effect promoted by photoactivation // *J. Mater. Chem. A*. 2023. V. 11. P. 19645–19655.
<https://doi.org/10.1039/D3TA04267G>
45. *Zhou L., Martinez J.M.P., Finzel J., Zhang C., Swearer D.F., Tian S., Robatjazi H., Lou M., Dong L., Henderson L., Christopher Ph., Carter E.A., Nordlander P., Halas N.J.* Light-driven methane dry reforming with single atomic site antenna-reactor plasmonic photocatalysts // *Nat. Energy*. 2020. V. 5. N 1. P. 61–70.
<https://doi.org/10.1038/s41560-019-0517-9>
46. *Cho Y., Shoji S., Yamaguchi A., Hoshina T., Fujita T., Abe H., Miyauchi M.* Visible-light-driven dry reforming of methane using a semiconductor-supported catalyst // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. N 33. P. 4611–4614.
<https://doi.org/10.1039/D0CC00729C>
47. *Gao Ch., Low J., Long R., Kong T., Zhu J., Xiong Y.* Heterogeneous single-atom photocatalysts: Fundamentals and applications // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. P. 12175–12216.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00840>
48. *Li Zh., Yi Zh., Li Zh., Zou Zh.* Photocatalytic and thermocatalytic conversion of methane // *Solar RRL*. 2021. V. 5. N 6. ID 2000596.
<https://doi.org/10.1002/solr.202000596>
49. *Wang T., Tian B., Han B., Ma D., Sun M., Hanif A., Hia D., Shang J.* Recent advances on porous materials for synergetic adsorption and photocatalysis // *Energy Environ. Mater.* 2022. V. 5. N 33. P. 711–730.
<https://doi.org/10.1002/eem2.12229>
50. *Cheng X.M., Zhao J., Sun W.Y.* Facet-engineering of materials for photocatalytic application: Status and future prospects // *EnergyChem*. 2022. V. 4. N 5. ID 100084.
<https://doi.org/10.1016/j.enchem.2022.100084>
51. *Sun X., Zhang X., Xie Y.* Surface defects in two-dimensional photocatalysts for efficient organic synthesis // *Matter*. 2020. V. 2. N 4. P. 842–861.
<https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.02.006>
52. *Ma Z., Chen Y., Gao Ch., Xiong Y.* A minireview on the role of cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic CH₄ conversion // *Energy & Fuels*. 2022. V. 36. N 19. P. 11428–11442.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01351>
53. *Zhang C., Wang J., Ouyang S., Song H., Ye J., Shi L.* Cocatalysts in photocatalytic methane conversion: recent achievements and prospects // *Sci. China Chem.* 2023. V. 66. N 9. P. 2532–2557.
<https://doi.org/10.1007/s11426-023-1737-2>
54. *Хлебцов Н.Г., Дыкман Л.А., Хлебцов Б.Н.* Синтез и плазменная настройка золотых и золотосеребря-

- ных наночастиц // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 10. ID RCR5058.
<https://doi.org/10.57634/RCR5058>
[Khlebtsov N.G., Dykman L.A., Khlebtsov B.N. Synthesis and plasmonic tuning of gold and gold–silver nanoparticles // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. N 10. ID RCR5058.
<https://doi.org/10.57634/RCR5058>].
55. Lang J., Ma Y., Wu X., Jiang Y., Hu Y.H. Highly efficient light-driven methane coupling under ambient conditions based on an integrated design of a photocatalytic system // Green Chem. 2020. V. 22. N 14. P. 4669–4675. <https://doi.org/10.1039/D0GC01608J>
56. Wang Ch., Li X., Ren Y., Jiao H., Wang F.R., Tang J. Synergy of Ag and AgBr in a pressurized flow reactor for selective photocatalytic oxidative coupling of methane // ACS Catal. 2023. V. 13. N 6. P. 3768–3774. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c06093>
57. Du X., Liu Q., Wang Zh., Cheng M., Hu J., Wei T., Wang R., Ling Y., Li W., Liu B. Single-atom photocatalysts for various applications in energy conversion and environmental remediation: A review // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 553. ID 121517. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121517>
58. Luo Sh., Ren X., Lin H., Song H., Ye J. Plasmonic photothermal catalysis for solar-to-fuel conversion: current status and prospects // Chem. Sci. 2021. V. 12. N 16. P. 5701–5719. <https://doi.org/10.1039/D1SC00064K>
59. Jiang H., Peng X., Yamaguchi A., Fujita T., Abe H., Miyauchi M. Synergistic photo-thermal and photochemical partial oxidation of methane over noble metals incorporated in mesoporous silica // Chem. Commun. 2019. V. 55. N 91. P. 13765–13768. <https://doi.org/10.1039/C9CC06170C>
60. Lv S., Du Y., Wu F., Cai Y., Zhou T. Review on LSPR assisted photocatalysis: Effects of physical fields and opportunities in multifield decoupling // Nanoscale Adv. 2022. V. 4. N 12. P. 2608–2631. <https://doi.org/10.1039/D2NA00140C>
61. Mateo D., Cerrillo J.L., Durini S., Gascon J. Fundamentals and applications of photo-thermal catalysis // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. N 3. P. 2173–2210. <https://doi.org/10.1039/D0CS00357C>
62. Li M., Sun Zh., Hu Y.H. Thermo-photo coupled catalytic CO₂ reforming of methane: A review // Chem. Eng. J. 2022. V. 428. ID 131222. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131222>
63. Ji G., Wu Sh., Song X., Meng L., Jia Y., Tian J. Recent progress in photo-thermal synergistic catalysis for methane dry reforming // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 57. P. 696–708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.105>
64. Wu Sh., Li Y., Hu Q., Wu J., Zhang Q. Photothermo-catalytic dry reforming of methane for efficient CO₂ reduction and solar energy storage // ACS Sustainable Chem. Eng. 2021. V. 9. N 35. P. 11635–11651. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c03692>
65. Tavasoli A.V., Preston M., Ozin G. Photocatalytic dry reforming: what is it good for? // Energy Environ. Sci. 2021. V. 14. N 5. P. 3098–3109. <https://doi.org/10.1039/D0EE02809F>
66. Feng X., Li Y. Solar-driven photothermocatalytic dry reforming of methane for syngas production // In: Nanostructured Materials for Sustainable Energy: Design, Evaluation, and Applications. Chapter 8. ACS Symposium Series. 2022. V. 1421. P. 207–232. <https://doi.org/10.1021/bk-2022-1421.ch008>
67. Gao P., Wang P., Liu X., Cui Z., Wu Y., Zhang X., Zhang Q., Wang Z., Zheng Zh., Cheng H., Liu Y., Dai Y., Huang B. Photothermal synergy for efficient dry reforming of CH₄ by an Ag/AgBr/CsPbBr₃ composite // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. N 5. P. 1628–1636. <https://doi.org/10.1039/D1CY02281D>
68. Du Z., Petru C., Yang X., Chen F., Fang S., Pan F., Gang Y., Zhou H.C., Hu Y.H., Li Y. Development of stable La_{0.9}Ce_{0.1}NiO₃ perovskite catalyst for enhanced photothermochemical dry reforming of methane // J. CO₂ Utilization. 2023. V. 67. ID 102317. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102317>
69. Cheng J., Liu X., Li T., Li D., Jiang Zh., Xu D., Patel B., Guo Y. Ce doping boosted photothermal synergistic catalytic reforming of CH₄ and CO₂ into syngas over Ni/ZrO₂ at medium-low temperature // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 53. P. 1433–1444. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.117>
70. Li T., Cheng J., Li D., Xu D., Patel B., Guo Y. Syngas production from photothermal synergistic dry reforming of CH₄ over a core-shell structured Ni/CeO₂–ZrO₂@SiO₂ catalyst // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 67. P. 1194–1205. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.004>
71. Yan X., Lu B., Dong H., Liu Q. Solar-promoted photo-thermal CH₄ reforming with CO₂ over Ni/CeO₂ catalyst: Experimental and mechanism studies // Appl. Energy. 2023. V. 348. ID 121549. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.121549>
72. Lorber K., Zavasnik J., Sancho-Parramon J., Bubas M., Mazaj M., Djinoic P. On the mechanism of visible-light accelerated methane dry reforming reaction over Ni/CeO_{2-x} catalysts // Appl. Catal. B Env. 2022. V. 301. ID 120745. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120745>
73. Tavasoli A., Gouda A., Zähringer T., Li Y.F., Quaid F., Perez C.J.V., Song R., Sain M., Ozin G. Enhanced hybrid photocatalytic dry reforming using a phosphated Ni/CeO₂ nanorod heterostructure // Nat. Commun. 2023. V. 14. ID 1435. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37493-x>
74. Takami D., Ito Y., Kawaharasaki S., Yamamoto A., Yoshida H. Low temperature dry reforming of methane over plasmonic Ni photocatalysts under visible light irradiation // Sust. Energy Fuels. 2019. V. 3. N 11. P. 2968–2971. <https://doi.org/10.1039/C9SE00206E>

75. Zhang G., Liu J., Xu Y., Sun Y. A review of CH₄-CO₂ reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010–2017) // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. N 32. P. 15030–15054. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.091>
76. Al-Fatesh A.S., El-Salamony R.A., Roushdy M.H., Alwan S.M., Osman A.I., Alfatesh S.A., Ahmed H., Fakeeha A.H., Ibrahim A.A. Process optimization for syngas production from the dry reforming of methane over 5Ni + 3Sr/10Zr + Al catalyst using multiple response surface methodology // *Adv. Mater.* 2024. V. 11. N 1. ID 2300509. <https://doi.org/10.1002/admi.202300509>
77. Ul Hasnain S.M.W., Farooqi A.S., Ayodele B.V., Farooqi A.S., Sanaullah Kh., Abdullah B. Advancements in Ni and Co-based catalysts for sustainable syngas production via Bi-reforming of methane: A review of recent advances // *J. Cleaner Production*. 2024. V. 434. ID 139904. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139904>
78. Локтев А.С., Архипова В.А., Быков М.А., Садовников А.А., Дедов А.Г. Кобальтат самария/карбид кремния — новый каталитический композитный материал для получения синтез-газа углекислотной конверсией метана // *Нефтехимия*. 2023. Т. 63. № 3. С. 416–428. <https://doi.org/10.31857/S0028242123030115> [Loktev A.S., Arkhipova V.A., Bykov M.A., Sadovnikov A.A., Dedov A.G. Novel samarium cobaltate/silicon carbide composite catalyst for dry reforming of methane into synthesis gas // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. N 4. P. 607–617. <https://doi.org/10.1134/s0965544123040023>]
79. Androulakis A., Yentekakis I.V., Panagiotopoulou P. Dry reforming of methane over supported Rh and Ru catalysts: Effect of the support (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, YSZ) on the activity and reaction pathway // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. N 87. P. 33886–33902. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.114>
80. Zhou W., Wang B.H., Tang L., Chen L., Guo J.K., Pan J.B., Lei B., Hu B., Bai Zh.J., Tulu M., Li Z.X., Wang X., Au Ch.T., Yin Sh.F. Photocatalytic dry reforming of methane enhanced by “dual-path” strategy with excellent low-temperature catalytic performance // *Adv. Funct. Mater.* 2023. V. 33. N 27. ID 2214068. <https://doi.org/10.1002/adfm.202214068>
81. Takami D., Yamamoto A., Yoshida H. Dry reforming of methane over alumina-supported rhodium catalysts at low temperatures under visible and near-infrared light // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. N 17. P. 5811–5814. <https://doi.org/10.1039/D0CY00858C>
82. Takami D., Yamamoto A., Kato K., Shishido T., Yoshida H. Transient temperature response of supported Rh nanoparticles in photothermal dry reforming of methane-an operando dispersive X-ray absorption spectroscopy study // *J. Phys. Chem. C*. 2022. V. 126. N 37. P. 15736–15743. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05291>
83. Zhang J., Li Y., Sun J., Chen H., Zhu Y., Zhao X., Zhang L.Ch., Wang Sh., Zhang H., Duan X., Shi L., Zhang Sh., Zhang P., Shao G., Wu M., Wang Sh., Sun H. Regulation of energetic hot carriers on Pt/TiO₂ with thermal energy for photothermal catalysis // *Appl. Catal. B: Environ.* 2022. V. 309. ID 121263. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121263>
84. Zhang Zh.Y., Li T., Yao J.L., Xie T., Xia Q. Mechanism and kinetic characteristics of photo-thermal dry reforming of methane on Pt/mesoporous-TiO₂ catalyst // *Molecular Catal.* 2023. V. 535. ID 112828. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112828>
85. Zhang Zh.Y., Zhang T., Liang W.P., Bai P.W., Zheng H.Y., Lei Y., Hu Zh., Xie T. Promoted solar-driven dry reforming of methane with Pt/mesoporous-TiO₂ photo-thermal synergistic catalyst: Performance and mechanism study // *Energ. Convers. Manag.* 2022. V. 258. ID 115496. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115496>
86. Zhu Z., Tang R., Li C., An X., He L. Promises of plasmonic antenna-reactor systems in gas-phase CO₂ photocatalysis // *Adv. Sci. (Weinh)*. 2023. V. 10. N 24. ID 2302568. <https://doi.org/10.1002/advs.202302568>
87. Karakaya C., Kee R.J. Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals // *Prog. Energy Combust.* 2016. V. 55. P. 60–97. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2016.04.003>
88. Wang P., Shi R., Zhao J., Zhang T. Photodriven methane conversion on transition metal oxide catalyst: recent progress and prospects // *Adv. Sci.* 2024. V. 11. N 8. ID 2305471. <https://doi.org/10.1002/advs.202305471>
89. Meng L., Chen Z., Ma Z., He S., Hou Y., Li H., Yuan R., Huang X., Wang X., Wang, Long J. Gold plasmon-induced photocatalytic dehydrogenative coupling of methane to ethane on polar oxide surfaces // *Energy Environ. Sci.* 2018. V. 11. P. 294–298. <https://doi.org/10.1039/C7EE02951A>
90. Amano F., Akamoto C., Ishimaru M., Inagaki S., Yoshida H. Pressure-induced dehydrogenative coupling of methane to ethane by platinum-loaded gallium oxide photocatalyst // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 6348–6351. <https://doi.org/10.1039/D0CC01730B>
91. Li L., Li G.D., Yan C., Mu X.Y., Pan X.L., Zou X.X., Wang K.X., Chen J.Sh. Efficient sunlight-driven dehydrogenative coupling of methane to ethane over a Zn²⁺-modified zeolite // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. N 36. P. 8299–8303. <https://doi.org/10.1002/anie.201102320>
92. Li L., Cai Y., Li G., Mu X., Wang K., Chen J. Synergistic effect on the photoactivation of the methane C-H bond over Ga³⁺- modified ETS-10 // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. N 19. P. 4702–4706. <https://doi.org/10.1002/anie.201200045>
93. Yu L., Li D. Photocatalytic methane conversion coupled with hydrogen evolution from water over Pd/TiO₂ // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 635–640. <https://doi.org/10.1039/C6CY02435A>

94. Yu L., Shao Y., Li D. Direct combination of hydrogen evolution from water and methane conversion in a photocatalytic system over Pt/TiO₂ // *Appl. Catal. B: Env.* 2017. V. 204. P. 216–223.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.039>
95. Yu X., ZholoAg-benko V.L., Moldovan S., Hu D., Wu D., Ordonsky V., Khodakov A. Stoichiometric methane conversion to ethane using photochemical looping at ambient temperature // *Nat. Energy.* 2020. V. 5. N 7. P. 511–519.
<https://doi.org/10.1038/s41560-020-0616-7>
96. Singh S.P., Anzai A., Kawaharasaki S., Yamamoto A., Yoshida H. Non-oxidative coupling of methane over Pd-loaded gallium oxide photocatalysts in a flow reactor // *Catal. Today.* 2021. V. 375. P. 264–272.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.023>
97. Singh S.P., Yamamoto A., Fudo E., Tanaka A., Kominami H., Yoshida H. A Pd-Bi dual-cocatalyst-loaded gallium oxide photocatalyst for selective and stable nonoxidative coupling of methane // *ACS Catal.* 2021. V. 11. N 22. P. 13768–13781.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03786>
98. Liu Y., Chen Y., Jiang W., Kong T., Camargo P.H.C., Gao Ch., Xiong Y. Highly efficient and selective photocatalytic nonoxidative coupling of methane to ethylene over Pd-Zn synergistic catalytic sites // *Research.* 2022. V. 19. P. 1–12.
<https://doi.org/10.34133/2022/9831340>
99. Zhang H., Zhong W., Gong Q., Sun P., Fei X., Wu X., Xu Sh., Zhang Q., Fu G., Xie Sh., Wang Y. Photo-driven iron-induced non-oxidative coupling of methane to ethane // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. N 25. ID e202303405.
<https://doi.org/10.1002/anie.202303405>
100. Shen T., Wang Z., Xu S.M., Sun X., Liu G., Bai S., Li J., Song Z., Zheng L., Song Y.F. A noble-metal-free, nickel(II)-doped MgO/Al₂O₃ catalyst for highly selective photothermal coupling of methane to ethane // *Cell Reports Phys. Sci.* 2023. V. 4. N 7. ID 101478.
<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2023.101478>
101. Machado A.P., Carminati S.A., Januário E.R., Ferreira P.S., Vaz J.M., Spinacé E.V. Photocatalytic methane conversion over Pd/ZnO photocatalysts under mild conditions // *Methane.* 2023. V. 2. N 1. P. 44–55.
<https://doi.org/10.3390/methane2010003>
102. Ishimaru M., Amano F., Akamoto Ch., Yamazoe S. Methane coupling and hydrogen evolution induced by palladium-loaded gallium oxide photocatalysts in the presence of water vapor // *J. Catal.* 2021. V. 397. P. 192–200.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.03.024>
103. Amano F., Ishikawa A., Sato H., Akamoto Ch., Singh S.P., Yamazoe S., Sugimoto T. Facilitating methane conversion and hydrogen evolution on platinized gallium oxide photocatalyst through liquid-like water nanofilm formation // *Catal. Today.* 2024. V. 426. ID 114375.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114375>
104. Zhang J., Shen J., Li D., Long J., Gao X., Feng W., Zhang Sh., Zhang Z., Wang X., Yang W. Efficiently light-driven nonoxidative coupling of methane on Ag/NaTaO₃: A case for molecular-level understanding of the coupling mechanism // *ACS Catal.* 2023. V. 13. N 3. P. 2094–2105.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05081>
105. Chen Z.A., Yan X., Zhi M. Reduced CuWO₄ photocatalysts for photocatalytic non-oxidative coupling of methane reaction // *Colloid Surf. a Physicochem. Eng. Aspects.* 2024. V. 680. ID 132712.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132712>
106. Ma J., Low J., Wu D., Gong W., Liu H., Liu D., Long R., Xiong Y. Cu and Si co-doping on TiO₂ nanosheets to modulate reactive oxygen species for efficient photocatalytic methane conversion // *Nanoscale Horiz.* 2022. V. 8. N 1. P. 63–68.
<https://doi.org/10.1039/D2NH00457G>
107. Tang H., Chen Z.A., Ouyang Ch., Ye Z., Li Sh., Hong Zh., Zhi M. Coupling the surface plasmon resonance of WO_{3-x} and Au for enhancing the photocatalytic activity of the nonoxidative methane coupling reaction // *J. Phys. Chem. C.* 2022. V. 126. N 47. P. 20036–20048.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06373>
108. Wu S., Tan X., Lei J., Chen H., Wang L., Zhang J. Ga-doped and Pt- loaded porous TiO₂-SiO₂ for photocatalytic nonoxidative coupling of methane // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. N 16. P. 6592–6600.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b13858>
109. Wang J., Peng Y., Xiao W. Photocatalytic nonoxidative coupling of methane to ethylene over carbon-doped ZnO/Au catalysts // *Sci. China Chem.* 2023. V. 66. N 11. P. 3252–3261.
<https://doi.org/10.1007/s11426-023-1766-8>
110. Chen Z., Wu Sh., Ma J., Mine Sh., Toyao T., Matsuoka M., Wang L., Zhang J. Non-oxidative coupling of methane: N-type doping of niobium single atoms in TiO₂-SiO₂ induces electron localization // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. N 21. P. 11901–11909.
<https://doi.org/10.1002/anie.202016420>
111. Feng X., Kang K., Wu Y., Zhang J., Wang L. Exploring the slow-light effect of Pt/TiO₂-SiO₂ inverse opal on photocatalytic nonoxidative coupling of methane // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. N 96. P. 13000–13003.
<https://doi.org/10.1039/D1CC04663B>
112. Zhang W., Fu C., Low J., Duan D., Ma J., Jiang W., Chen Y., Liu H., Qi Z., Long R., Yao Y., Li X., Zhang H., Liu Zh., Yang J., Zou Zh., Xiong Y. High-performance photocatalytic nonoxidative conversion of methane to ethane and hydrogen by heteroatoms-engineered TiO₂ // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. N 1. ID 2806.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-30532-z>
113. Xiao M., Wang L., Wang H., Yuan J., Chen X., Zhang Z., Fu X., Dai W. Oxygen vacancies stabilized Ag⁺ to enhance the performance of an Ag/In₂O₃ photocatalyst for non-oxidative coupling of methane // *Catal. Sci. Technol.* 2023. V. 13. N 14. P. 4148–4155.
<https://doi.org/10.1039/D3CY00515A>

114. Tang Ch., Du Sh., Huang H., Tan S., Zhao J., Zhang H., Ni W., Yue X., Ding Zh., Zhang Z., Yuan R., Dai W., Fu X., Roeffaers M.B.J., Long J. Au–Pd tandem photocatalysis for nonoxidative coupling of methane toward ethylene // *ACS Catal.* 2023. V. 13. N 10. P. 6683–6689.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.3c00507>
115. Jiang W., Low J., Mao K., Duan D., Chen Sh., Liu W., Pao Ch., Ma J., Sang Sh., Shu Ch., Zhan X., Qi Z., Zhang H., Liu Zh., Wu X., Long R., Song L., Xiong Y. Pd-modified ZnO–Au enabling alkoxy intermediates formation and dehydrogenation for photocatalytic conversion of methane to ethylene // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. N 1. P. 269–278.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c10369>
116. Wu M., Tang H., Ye Z., Li Sh., Zhi M. Plasmonic Au–Ru–CeO₂ aerogel photocatalysts for nonoxidative methane coupling reaction // *Energy Fuels.* 2023. V. 37. N 14. P. 10603–10614.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00834>
117. Zheng K., Zhang X., Hu J., Xu Ch., Zhu J., Li J., Wu M., Zhu Sh., Li L., Wang Sh., Lv Y., He X., Zuo M., Liu Ch., Pan Y., Zhu J., Sun Y., Xie Y. High-rate CH₄-to-C₂H₆ photoconversion enabled by Au/ZnO porous nanosheets under oxygen-free system // *Sci. China Chem.* 2024. V. 67. N 3. P. 869–875.
<https://doi.org/10.1007/s11426-023-1792-8>
118. Wang J., Tafen De N., Lewis J.P., Hong Zh., Manivannan A., Zhi M., Li M., Wu N. Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanobelts // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. N 34. P. 12290–12297.
<https://doi.org/10.1021/ja903781h>
119. Hu D., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y. Major routes in the photocatalytic methane conversion into chemicals and fuels under mild conditions // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 286. ID 119913.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119913>
120. Kwon Y., Kim T., Kwon G., Yi J., Lee H. Selective activation of methane on single-atom catalyst of rhodium dispersed on zirconia for direct conversion // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. N 48. P. 17694–17699.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b11010>
121. Sato H., Ishikawa A., Saito H., Higashi T., Takeyasu K., Sugimoto T. Critical impacts of interfacial water on C–H activation in photocatalytic methane conversion // *Commun. Chem.* 2023. V. 6. ID 8.
<https://doi.org/10.1038/s42004-022-00803-3>
122. Синева М.Ю. Активация и пути превращения кислорода в высокотемпературных реакциях окисления легких алканов: кажущаяся простота кинетического описания // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 4. С. 450–462.
<https://doi.org/10.1134/S045388111904021X>
[Sinev M.Y. Oxygen activation and pathways in high-temperature reactions of light alkane oxidation: a seeming simplicity of kinetic description // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. N 4. P. 420–431].
<https://doi.org/10.1134/S0023158419040177>
123. Xiao Y., Varma A. Highly selective nonoxidative coupling of methane over Pt–Bi bimetallic catalysts // *ACS Catal.* 2018. V. 8. P. 2735–2740.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00156>
124. Dutta K., Shahryari M., Kopyscinski J. Direct nonoxidative methane coupling to ethylene over gallium nitride: a catalyst regeneration study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. N 10. P. 4245–4256.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05548>
125. Chen Z., Ye Y., Feng X., Wang Y., Han X., Zhu Y., Wu Sh., Wang S., Yang W., Wang L., Zhang J. High-density frustrated Lewis pairs based on Lamellar Nb₂O₅ for photocatalytic non-oxidative methane coupling // *Nat. Commun.* 2023. V. 14. ID 2000.
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-37663-x>
126. Ma J., Zhang Q., Chen Z., Kang K., Pan L., Wu Sh., Chen Ch., Wu Zh., Zhang J., Wang L. TiO₂ for photocatalytic non-oxidative // *Chem Catalysis.* 2023. V. 2. N 7. P. 1775–1792.
<https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.05.016>