

甲烷——温室效应中的“隐形杀手”与绿色转机

范欣依, 石万才, 孙振宇*

北京化工大学化工学院, 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029

摘要: 甲烷(CH₄), 作为一种强效的温室气体, 常被称为“隐形杀手”, 其产生的温室效应是二氧化碳的二十多倍。本文将探讨甲烷的主要来源, 包括自然来源和人为来源, 以及甲烷加剧全球变暖效应。随着全球经济的不断发展和人口的增加, 甲烷的排放量也在上升, 导致气候变化问题愈发严峻。通过深入分析甲烷的影响及其化学转化与高值化利用, 旨在提高公众对这一“隐形杀手”的认识, 并推动有效的转化措施, 以保护我们的地球环境。

关键词: 甲烷; 温室气体; 全球变暖潜势; 高值化利用

中图分类号: G64; O6

Methane: an “Invisible Killer” in the Greenhouse Effect and a Turning Point for Sustainability

Xinyi Fan, Wancai Shi, Zhenyu Sun*

State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

Abstract: Methane (CH₄), a potent greenhouse gas, is often referred to as the “invisible killer” due to its greenhouse effect, which is more than twenty times greater than that of carbon dioxide. This paper examines the primary sources of methane, including both natural and anthropogenic origins, and their contribution to global warming. As the global economy continues to expand and the population grows, methane emissions are rising, exacerbating the ongoing challenge of climate change. Through a comprehensive analysis of methane’s impacts, its chemical transformation, and its potential for high-value utilization, this paper seeks to raise public awareness of the dangers posed by this “invisible killer” and promote effective mitigation strategies to safeguard our global environment.

Key Words: Methane; Greenhouse gas; Global warming potential; High value utilization

在气候变化的剧场里, 有一个看不见的“演员”却扮演了非常重要的角色——它就是甲烷(CH₄)。虽然这个气体平时不太引人注目, 但它的影响可不小。它是一种比二氧化碳(CO₂)强效得多的温室气体, 尽管在大气中的浓度远低于CO₂, 但其对温室效应的贡献却是后者的二十多倍。了解CH₄的特征及其在温室效应中的作用, 对于制定有效的转化策略、保护地球环境至关重要。接下来, 我们将深入探讨CH₄的来源、影响以及应对措施, 揭开这个“隐形杀手”的神秘面纱。

1 CH₄的基本特征

CH₄是具有正四面体结构的非极性分子(图1a), 分子量为16.043, 是自然界中最简单的有机物,

收稿: 2024-12-11; 录用: 2025-01-15; 网络发表: 2025-01-20

*通讯作者, Email: sunzy@mail.buct.edu.cn

基金资助: 北京化工大学2024年研究生教育教学改革项目(G-PT-202405); 北京化工大学化学工程学院课程建设项目(HG-ZDJS-202408); 北京化工大学2024年本科研究性教学示范课程项目; 北京化工大学2024年本科英文课程建设项目

无色、可燃、无毒，常温常压下为气体，密度比空气小(重量比是0.54)，在水中的溶解度较低。CH₄分子包含四个键合分子轨道(图1b)，这些轨道由中心碳原子的四个价轨道和四个氢原子中每个原子的一个价轨道重叠形成。其呈现出正四面体的空间构型，使得化学键相对稳定，不易轻易断裂。

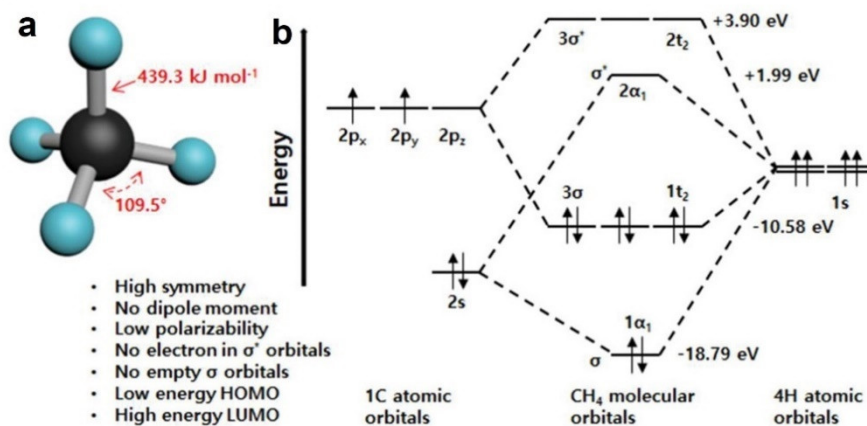


图1 (a) CH₄的四面体结构和(b)其分子轨道图^[1]

正是基于这样稳定的分子结构，CH₄展现出了极强的稳定性，这种稳定性赋予了CH₄诸多实用价值，尤其体现在燃料与化工两大关键领域。在燃料领域，CH₄是天然气的主要成分(按体积计约占70%–90%)，被广泛用作家庭供暖、热水供应、厨房烹饪以及工业锅炉和发电厂的燃料。在化工方面，CH₄同样扮演着举足轻重的角色。它是制备许多化学品的原料，如合成氨、甲醇(CH₃OH)等，这些化学品在农药、塑料、染料、药物等行业中有着广泛的应用，进一步凸显了CH₄在国民经济中的不可或缺性。然而，CH₄还有另一面不容小觑的身份—温室气体。

温室气体是指那些在大气中能吸收和释放红外线辐射，从而导致温室效应的气体，主要包括CO₂、CH₄、氧化亚氮(N₂O)、氢氟化合物(HFCs)和六氟化硫(SF₆)等，它们将红外线的热量保留在地面附近的大气中，从而造成温室效应，引发气候变化和生态环境危机^[2]。其中CH₄是排放量第二大的温室气体，在大气中停留时间约为10年，与CO₂和N₂O等在大气中停留100年以上的物质相比，CH₄属于短寿命气候污染物。虽然其在大气中的留存时间短，但对全球气温变暖的影响却是显著且不容忽视。

2 CH₄的“超级能力”：全球变暖潜势

由于不同的温室气体具有不同的化学性质和物理性质，所以它们产生的温室效应强度也不完全相同，为了更加清晰地表述不同温室气体对全球气候变暖的潜在影响，科学家们提出了“全球变暖潜势”(global warming potential, GWP)这一指标^[3]。GWP是表示某种温室气体在一定时间内产生的温室效应与CO₂所产生效应的比值。由于温室气体在大气中停留的时间不同，因此它们的全球变暖潜能值取决于测量的时间长度。例如，GWP可以衡量为20年、50年或100年的变暖效应。根据联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)发布的第六次评估报告，在20年时间尺度上，来源于化石燃料的CH₄的全球增温潜势是CO₂的82.5倍；而在100年时间尺度上，其GWP则是CO₂的29.8倍^[4]。

单看GWP指标，CH₄并不是所有温室气体中最高的，但CH₄的排放量仅次于CO₂，而且随着人类社会的发展其排放量连年剧增，目前大气中CH₄的浓度大约是工业革命前水平的两倍半。自工业革命以来，CH₄的大气体积分数从1750年的719 × 10⁻⁹上升到2021年的(1895.3 ± 0.6) × 10⁻⁹，2015–2019年间全球平均气温较前工业时代升高了(1.1 ± 0.1) °C，其中CH₄贡献了0.5 °C的温升，引起广泛的关注^[5]。全球气候变暖是人类面临的最大环境挑战之一，在巴黎举行的联合国气候变化会议一致认为，

应该努力将全球变暖控制在“2 °C以下”(联合国气候变化框架公约, 2015年)^[6]。由于CH₄属于短寿命气候污染物, 其减排可相对较快地影响它在大气中的浓度, 因此优先减少CH₄的排放被认为是在短期内减缓全球变暖的直接有效手段^[7]。

3 CH₄的主要排放源

CH₄最大的自然排放源来自于湿地、淡水和地质过程。湿地通常富含有机物, 尤其是植物残体和泥炭。在积水条件下, 湿地底部的土壤缺乏氧气, 厌氧微生物(如甲烷菌)就会代替需氧微生物分解有机物, 产生CH₄。生成的CH₄向上迁移, 通过湿地表面或水面释放到大气中。在水面或湿地土壤中, CH₄会通过气泡释放, 或者通过植物的气孔(如水生植物)释放。湿地作为CH₄的最大自然排放源, 被认为是近期大气中CH₄增长率异常的主要原因^[8]。据估算, 从2000年到2021年, 基于地面和基于再分析的气候作用力模拟的湿地CH₄排放量以每年1.3–1.4兆吨的速度显著增加($P < 0.01$; 线性回归)(图2)^[9]。

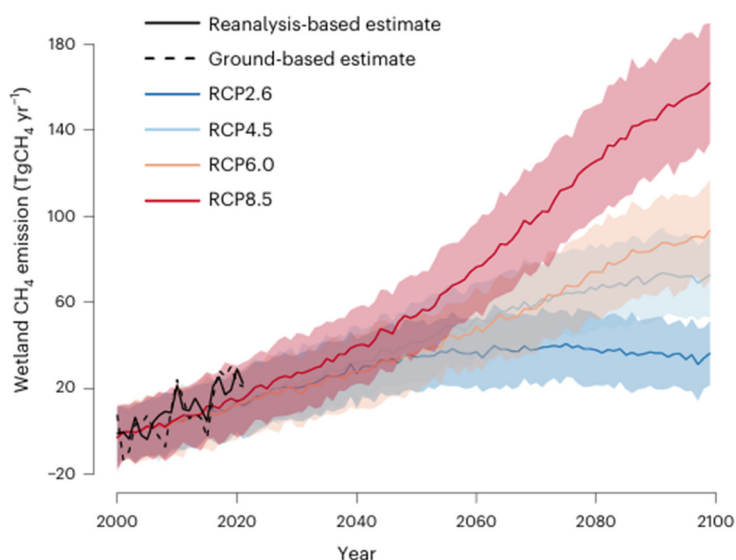


图2 与未来预测相比, 2000–2021年期间湿地CH₄排放量相对于2000–2006年基线水平的时间趋势和变化情况^[10]

自工业革命以来, 人类活动是导致大气中CH₄增加的主要因素, 主要集中在农业、能源行业和废弃物方面^[11]。2021年5月, 气候与清洁空气联盟、联合国环境规划署联合发布了《全球CH₄评估》报告, 报告指出目前全球CH₄排放中有60%与人类活动直接相关, 在人为CH₄排放中有40%来自于农业部门(包括畜牧业以及水稻种植), 35%来自于能源部门(主要是油气开采、处理、运输以及煤炭开采等), 20%来自于废弃物(垃圾填埋和废水)。使用箱形模型方法, CH₄寿命和自然界排放量恒定, 而人为和生物质燃烧排放量不同, 得出1970年至2020年人为CH₄排放和生物质燃烧排放量随时间的变化趋势(图3)^[11]。

农业生产过程中的CH₄排放不容忽视, 尤其在畜牧业和水稻种植业中。在畜牧业中, CH₄的排放主要来自于牧场中反刍动物的肠道消化和粪便管理, 反刍动物排放CH₄的机理(图4)为产CH₄菌在瘤胃中协同细菌、原虫和真菌形成共生系统, 通过利用CO₂、甲酸、乙酸等进行碳素循环, 其中由进入胞内的可溶性氢气(H₂)或甲酸穿梭体提供电子, 进而形成CH₄。牲畜瘤胃中CH₄的产生受饲料的类型、数量和质量、能源消耗、动物大小、健康和生长速度、肉类和奶的生产率以及温度的影响。畜牧业中养殖最多的反刍动物是牛和羊, 其中牛在反刍过程中CH₄的排放量最高。除消化过程产生CH₄外,

畜禽粪便在缺氧的环境下有机物质被肠道细菌等微生物分解，也会产生大量 CH_4 。在水稻种植过程中，积水的稻田会阻止氧气渗入土壤，土壤缺氧导致有机物被产 CH_4 细菌分解，为产 CH_4 菌的生存和 CH_4 的产生创造了理想的环境。一般来说灌溉水稻的水位越高，土壤中氧气的含量就越低，因此 CH_4 菌分解有机物产生 CH_4 的含量就会越多。

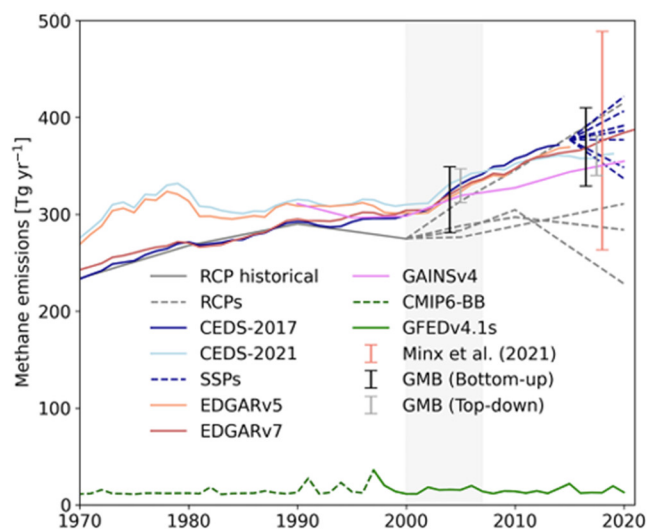


图3 1970年至2020年人为 CH_4 排放和生物质燃烧排放的时间发展图^[11]

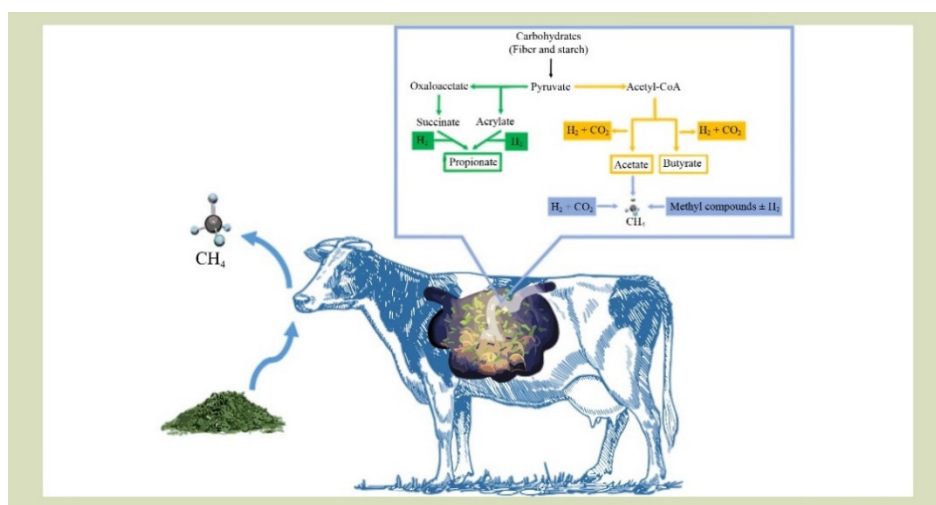


图4 反刍动物排放 CH_4 的机理图^[12]

除农业外，能源行业也是 CH_4 排放的主要来源。我们日常生活的食物残渣、城市产生的垃圾、以及农林业和工业产生的废物，它们都是人类活动产生的废弃资源，常为了减少成本不分情况地进行全部燃烧处理，很多废弃物因不能完全燃烧而产生 CH_4 。此外逸散性排放也会产生大量 CH_4 ，“逸散性排放”是指水力压裂和传统的石油和天然气开采和运输等过程中的意外气体泄漏。例如，当气体通过维护不善的管道运输时，就会发生逸散性排放。国际能源署2022年3月份发布的《全球甲烷追踪2022》报告显示，2021年全球能源部门共排放 CH_4 1.35亿吨，其中煤炭行业占比31.1%；石油行业占比30.4%；天然气开采、处理和运输环节占比28.9%；生物能源不充分燃烧占比6.7%^[13]。

废弃物和废水处理也是 CH_4 排放的重要来源之一，其产甲烷主要来自于厌氧消化过程。在此过

程中, 来源于垃圾填埋场的废物、污水处理厂的废水以及农业废弃物的有机物在无氧条件下被微生物分解, 产生 CH_4 、 CO_2 和水。

4 CH_4 的化学转化与高值化利用

面对全球 CH_4 的排放量持续增加, 中国积极实施了控制 CH_4 排放的措施。最近Zhao等^[14]开发了基于全球观测温室气体的 CH_4 监测系统(GONGGA- CH_4), 利用此系统观测的数据可评估中国近年来 CH_4 排放的变化, 与全球同期 CH_4 排放速度相比, 2016–2021年期间中国 CH_4 排放量的平均增长量相比2011–2015年期间明显有所减缓, 中国对全球 CH_4 排放的贡献明显下降。同时, 在中国最新有关国家气候变化的规划中明确指出治理 CH_4 的重要性, 并且重点对农业、能源、垃圾和污水处理行业的 CH_4 排放来源进行监测、量化和监督, 相关主管部门也将负责严格监督该计划的执行, 以确保 CH_4 排放控制的目标实现^[15]。

为了减少 CH_4 排放, 捕获和转化 CH_4 成为了重要的技术路径。传统的 CH_4 捕获技术主要依靠吸附、膜分离等手段, 但这些方法在处理大规模的 CH_4 排放时存在成本高、效率低等问题。近年来, CH_4 的催化转化技术取得了重要进展, 研究者们通过开发新型催化剂, 将 CH_4 转化为更高价值的化学品, 如乙烯、芳烃等, 这不仅减少了 CH_4 的温室效应, 还具有经济价值。

4.1 光催化 CH_4 转化

由于 CH_4 具有惰性, 因此其直接转化需要克服高的活化能垒, 通常需要苛刻的反应条件或强氧化剂。光催化方法利用温和条件下产生的光子, 可减少直接 CH_4 转化中的热力学屏障, 并可避免其过氧化和催化剂失活等常见问题^[16]。

CH_4 光催化的原理(图5a)包括: (1) 电子从价带激发到导带; (2) 电荷分离; (3) 传输到反应位点; (4) 表面反应; (5) 表面电荷复合。 CH_4 可通过不同的机制而光催化激活(图5b), C–H键可被光生空穴、光生电子或局部表面等离子体共振的能量直接激活, 也可被RO·(如OH或 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$)或通过介质(如金属阳离子或晶格氧)的化学回路过程而间接激活。

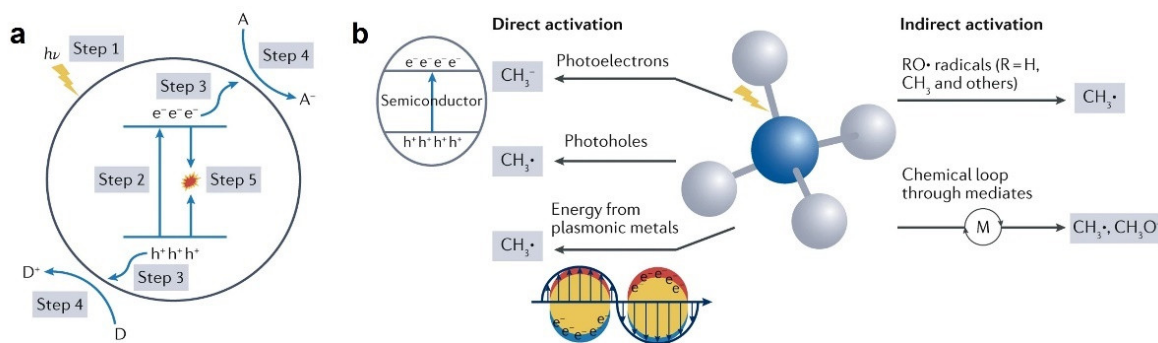


图5 (a)光催化原理图和(b) CH_4 光催化激活的不同机制^[16]

最近Xu等^[17]报告了光子-声子驱动级联催化 CH_4 氧化产生甲醛(HCHO)的基准产量。通过连续光催化和热分解, 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、ZnO负载的Ru单原子(RuSA-ZnO)催化剂上实现了 $401.5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 的HCHO产率, 选择性大于90%(图6a)。机理研究表明, 在光催化氧还原过程中, RuSA作为电子受体并改善电荷分离。氧同位素实验和理论模拟结果显示, CH_4 通过光催化与 H_2O 反应, 在RuSA-ZnO上选择性地生成 CH_3OOH (图6b)。声子驱动步骤很容易将 CH_3OOH 转化为HCHO, 从而使HCHO的产率提高近30倍, 选择性提高近8倍。这项研究将光催化的高选择性和热分解的高反应活性结合起来, 在相对温和的条件下实现了 CH_4 到HCHO的高效和选择性氧化, 从而有可能减少从 CH_4 生产HCHO所产生的碳足迹。该反应途径具有能耗小和效率高的特点, 为 CH_4 的可持续转化提供了一种潜在方法。

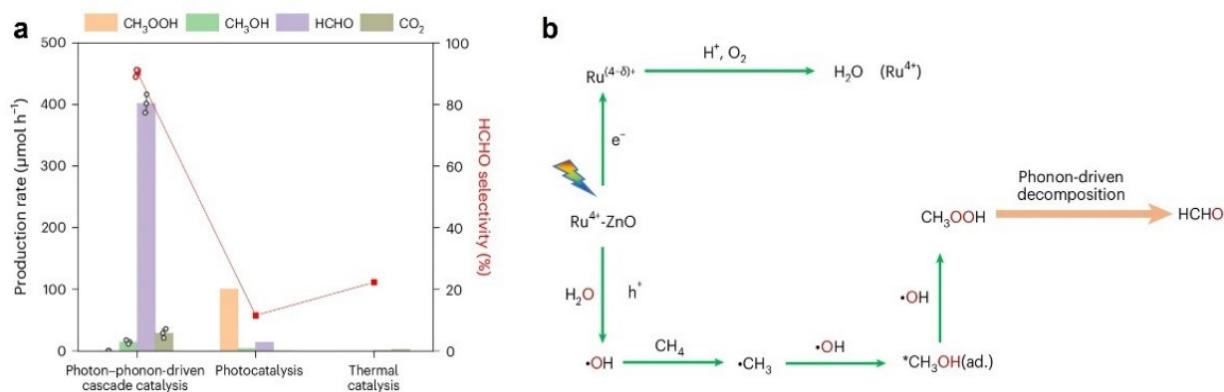


图6 (a) 光催化、热催化和光子-声子驱动级联催化的CH₄氧化性能和 (b) 光子-声子驱动级联催化将CH₄氧化成HCHO的反应途径^[17]

Sun等^[18]设计合成了金(Au)修饰的铈(Ce)掺杂ZnO(Ce_x-AZO)作为高效的甲烷氧化偶联(OCM)光催化剂。通过光学模拟研究镧系元素(Ln)调节晶格氧(O_L)释放的可行性,筛选适合ZnO的掺杂元素(图7a)。根据性能测试结果, Ce_{0.6%}-AZO的C₂H₆产率达到6829 μmol·g⁻¹·h⁻¹ (C₂₊产物的选择性: 94.9%), 在72 h内具有出色的耐久性(图7b)。在热辅助下, 相应的CH₄转化率可以进一步增加到约34000 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 反应转化频数(TOF)和表观量子效率(AQE) (350 nm)分别从249 h⁻¹和17.0%提高到507 h⁻¹和33.7%, C₂₊产物的选择性保持在90%以上, 优于具有类似组分成分的其他最新报道的材料(图7c)。结合原位表征和理论分析发现, Ce掺杂剂不仅可抑制光载流子复合以产生更多的O[·]物质以激活CH₄, 还可通过调节M—O键的强度而实现对ZnO-Zn-O-Ce构型中O_L位点电子不对称性的调控。该工作从调控O_L中心的电子结构特性角度出发, 为其他高性能OCM光催化剂的设计提供了参考。

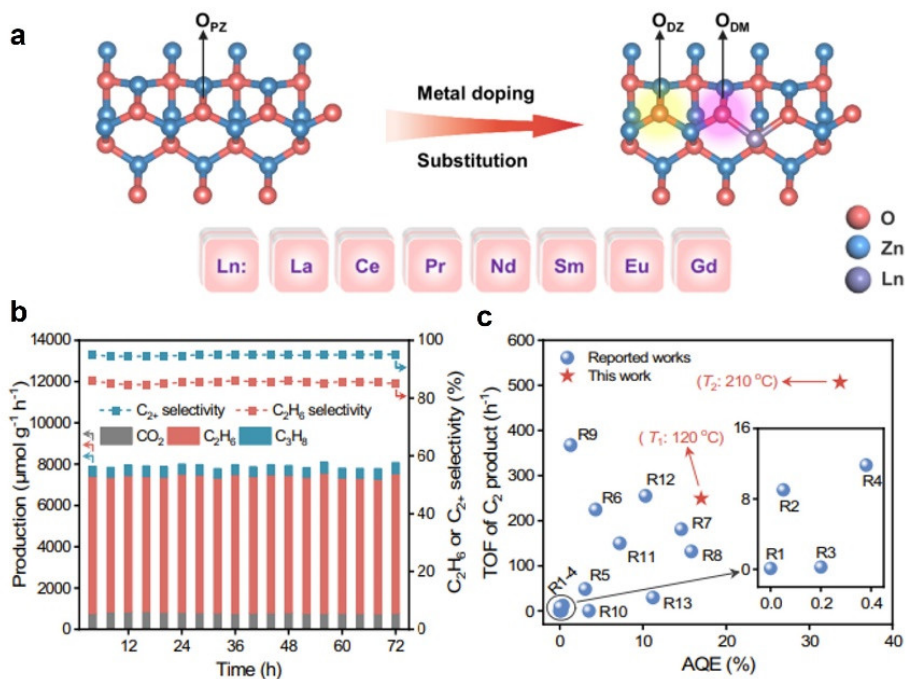


图7 (a) 杂原子掺杂对局部O_L原子化学环境影响的示意图, (b) Ce_{0.6%}-AZO的连续催化稳定性测试和 (c) 基于TOF和AQE的Ce_{0.6%}-AZO与文献报道的光催化剂的性能比较^[18]

4.2 电催化CH₄转化

温和条件下氧化CH₄的电催化方法可使产物稳定，避免其进一步氧化，在电解条件下快速生成的高活性物质可活化C—H键，克服CH₄的化学惰性。电催化装置还具有小型化、集成化和易于放大等特点，可满足各种尺寸的CH₄转化装置^[19]。典型的电解池由阳极、阴极、离子交换膜和外部电路组成(图8a)。高温条件下(> 300 °C, 大多数情况下超过600 °C), CH₄的氧化通常在固体氧化物燃料电池(SOFC)反应器中进行, 该反应器主要由两个多孔电极(即阳极和阴极)和一个致密的固体氧化物电解质组成, 使用氧化物基固体离子电解质进行CH₄转化的示意图如图8b所示。

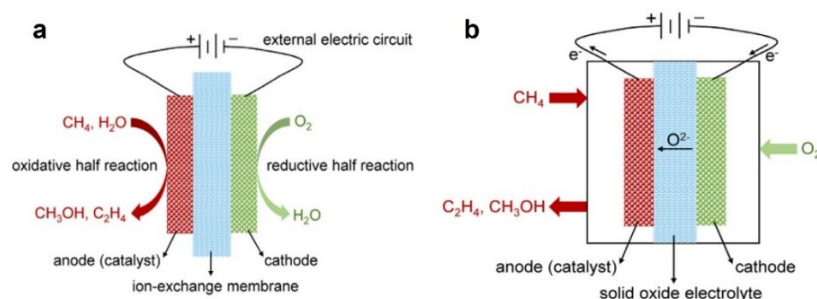


图8 (a) 用于CH₄转化的典型电解池示意图和(b) 使用氧化物离子导电电解质进行CH₄转化的典型SOFC反应器示意图^[19]

最近Li等^[20]研究了组分可调控的铁-氢氧化镍(Fe-Ni-OH)纳米片上CH₄的电化学氧化反应(CH₄OR)。Fe-Ni-OH催化剂在Ni(II) → Ni(III)跃迁电位范围内CH₄OR的有效电位高于1.35 V (相对于可逆氢电极, vs. RHE), 这表明原位生成的Ni^{III}OOH是该反应的活性位点, Fe₃Ni₇(OH)_x催化活性和稳定性最优, 在1.46 V (vs. RHE)、Fe₃Ni₇(OH)_x催化剂上, 实现了9.09 mmol·g⁻¹·h⁻¹的乙醇(C₂H₅OH)生成速率、87%的法拉第效率和0.26 s⁻¹的转换频率。密度泛函理论计算和原位红外光谱(ATR-FTIR)表征(图9)表明, Ni^{III}OOH是主要的活性位点, CH₄OR的反应路径如图9a所示, 各步的吉布斯自由能随Fe-Ni-OH组成的变化而改变, 这与实验观测结果一致。该工作为CH₄OR电催化机制相关研究提供了新见解, 并为CH₄转化高效催化材料的设计提供了理论指导。

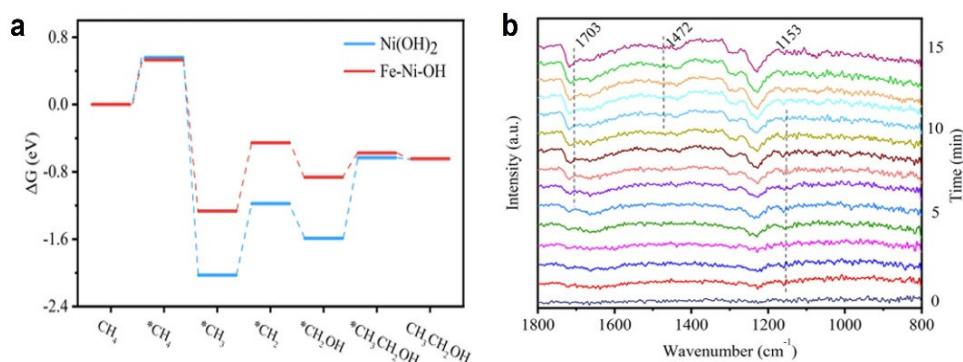


图9 (a) DFT模拟的Fe-Ni-OH和Ni(OH)₂的CH₄OR路径和能量分布, 在300 K、100 kPa CH₄压力和U = 0 V施加电位下计算的吉布斯自由能值和 (b) 1.50 V (vs. RHE)施加电位、不同反应时间Fe₃Ni₇(OH)_x表面发生CH₄OR的原位ATR-FTIR图^[20]

Kaur等^[21]采用一步水热法制备了介孔金红石型二氧化钛(*r*-TiO₂)纳米棒(NRs)和负载铂(Pt)纳米颗粒(NPs)的介孔金红石型二氧化钛(Pt/*r*-TiO₂)NRs, 并研究了它们的电催化CH₄OR活性。发现Pt质量分数为10%时催化性能最优。Pt NPs对*r*-TiO₂的表面改性促进了CH₄和·OH的活化, 促进了甲基自由

基($\cdot\text{CH}_3$)的产生(图10)。在1.5 V (vs. Ag/AgCl)电位下, Pt/*r*-TiO₂可促进CH₄OR生成CH₃OH (50 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)和C₂H₅OH (36 $\mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), 还包括少量得丙醇产物和H₂ (0.1% \pm 0.02%, vol)。

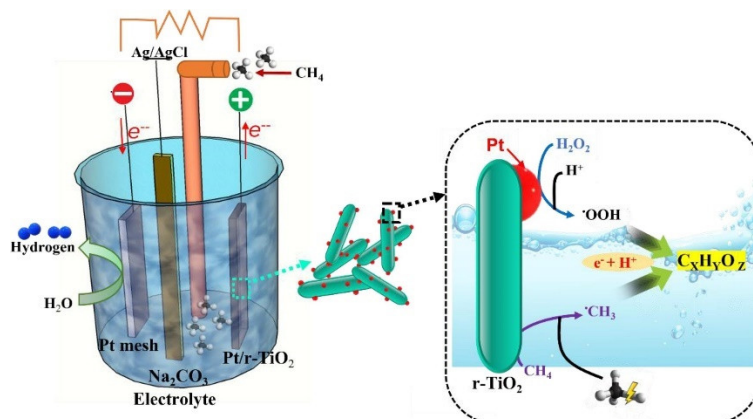


图10 Pt/*r*-TiO₂纳米棒上CH₄电化学氧化反应装置示意图和反应机理示意图^[21]

4.3 热催化CH₄转化

H₂作为一种无碳资源, 不仅是一种具有高能量密度($\sim 122 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)的清洁能源载体, 而且是化学工业中的重要反应物。但目前市面上制氢工艺成本较高, 需要对产氢过程中产生的碳氢化合物进行处理^[22]。而CH₄裂解制氢工艺避免了CO₂的排放, 其副产物为固体碳, 固体碳可以用于其他工业应用(如增强材料、碳纤维生产等), 有效降低了碳排放和处理成本。就此而言, 甲烷裂解制氢工艺更具经济优势。

Sun等^[23]合成了一系列具有不同镍/铬比的还原型Ni_xCr₂催化剂, 以增强催化CH₄分解产生H₂的能力。发现Ni_{1.2}Cr₂的催化活性和稳定性最优(图11a,b)。在750 °C下实现了87.12%的最高CH₄转化率和

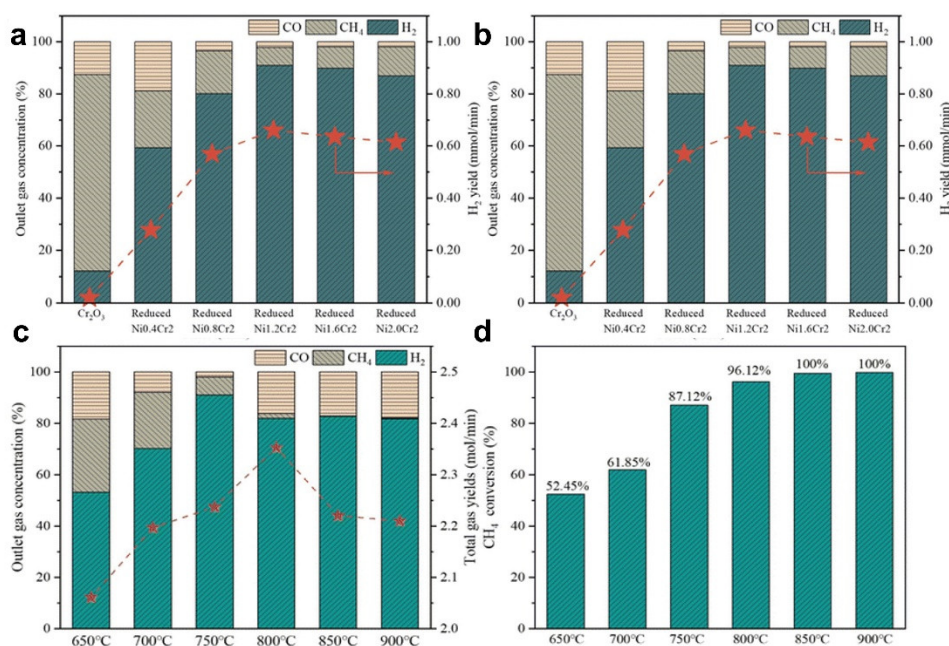


图11 不同Ni/Cr比催化剂下(a) 20 min时的出口气体浓度和H₂产率和(b) 60 min时的出口气体浓度和H₂产率; 不同反应温度下(c) 20 min时的出口气体浓度和H₂产率和(d) 20 min时的CH₄转换率^[23]

91.8%的H₂体积浓度(图11c,d)。X射线光电子能谱(XPS)、X射线吸收谱(XAS)和拉曼分析结果表明,在Ni_xCr₂催化剂中形成了Cr—O—Ni结构,因此具有很强的Ni—Cr₂O₃相互作用。此外,Ni_xCr₂催化剂中的晶格氧会诱导而促进CH₄活化,此可由反应中产生的少量CO而得以证明。密度泛函理论计算显示,Ni(111)/Cr₂O₃(012)的脱氢势垒最低,为Cr—O—Ni催化CH₄分解的优异性能提供了间接证据。

光催化CH₄转化面临一系列技术挑战,主要包括反应速率低、反应机理复杂、催化剂成本高、规模化困难等方面的问题。虽然光催化CH₄转化具有可持续性和环保优势,但要使其成为一种高效、经济的技术,仍需要在催化剂设计、反应工程、反应条件优化等方面做出大量创新和改进。电催化技术适合在低温下进行CH₄氧化以产生高值化学品。然而,该技术的主要问题是在标准条件下CH₄在水溶液中的溶解度较低,限制了反应的进行。针对此,可通过以下方法进行改善:(i) 使用气体扩散电极(GDE)以减少CH₄到达催化剂/电解质界面的扩散距离而改善传质;(ii) 增加压力、降低电解质的温度;(iii) 加入适当的对CH₄具有高溶解度的有机溶剂^[1]。热催化反应技术相对比较成熟,已在工业中广泛应用,特别是在H₂和合成气制备以及其他化学品的合成过程中。但CH₄的热催化转化常需要在高温下进行(反应温度通常高于700 °C),这会导致较高的能耗以及严苛的设备耐热要求。未来可通过新型催化剂的设计和反应工艺的优化,降低反应温度,减少能耗,进而提高经济性。

5 结语

在了解CH₄与温室效应关系的同时,我们必须认识到,CH₄作为一种强效温室气体,其对全球变暖的贡献不可小觑。与CO₂相比,CH₄的温室效应能力是其多倍,是全球变暖的重要推手。尽管CH₄的浓度在大气中相对较低,但它对气候变化的影响却不可忽视。由于其较短的在大气中的寿命,CH₄的浓度变化对全球气候的短期影响尤其显著。CH₄的主要来源包括农业活动、化石燃料的开采和运输、垃圾填埋场的有机废弃物分解等。由于CH₄难以被感知且常常在释放时未被直接察觉,故称其为“隐形杀手”。

随着气候变化的后果日益明显,全球研究界正面临着同样的挑战,如何提出创新的解决方案以降低引起气候变暖气体的排放量^[24]。通过高值化利用技术,可以将CH₄催化转化为有价值的清洁能源和化学品。这不仅促进了资源的高效利用,减少了CH₄的排放,还推动了化工、能源等产业的绿色发展。尤其是在CH₃OH、合成气等产品的生产过程中,可以大幅降低传统化石燃料的使用,帮助实现低碳或零碳的工业生产,并为实现双碳目标提供技术保障。

参 考 文 献

- [1] Shah, M. S. A. S.; Oh, C.; Park, H.; Hwang, Y. J.; Ma, M.; Park, J. H. *Adv. Sci.* **2020**, *7* (23), 2001946.
- [2] Blok, K.; Afanador, A.; van der Hooft, I.; Berg, T.; Edelenbosch, O. Y.; van Vuuren, D. P. *Energies* **2020**, *13* (4), 943.
- [3] 任仁. 大学化学, **1996**, *11* (5), 26.
- [4] 李玲. 中国能源报, **2024**, No. 1, 1.
- [5] 刘舒乐, 严薇, 高庆先, 马占云. 环境科学, **2023**, *44* (12), 6692.
- [6] Fernández, C.; Hemando, I.; Moreno-Latorre, E.; Loo, J. J. *Animal* **2020**, *14*, s382.
- [7] Wu, J.; Chen, M.; Sun, X.; Meng, Z. *Sci. Rep.* **2024**, *14*, 12379.
- [8] Cui, S.; Liu, P.; Guo, H.; Nielsen, C. K.; Pullens, J. W. M.; Chen, Q.; Pugliese, L.; Wu, S. *Commun. Earth Environ.* **2024**, *5* (1), 470.
- [9] Zhang, Z.; Poulter, B.; Feldman, A. F.; Ying, Q.; Ciais, P.; Peng, S.; Li, X. *Nat. Clim. Chang.* **2023**, *13*, 430.
- [10] Zhang, Z.; Zimmermann, N. E.; Stenke, A.; Xin, L.; Hodson, E. L.; Zhu, G.; Huang, C.; Poulter, B. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, *114* (36), 9647.
- [11] Skeie, R. B.; Hodnebrog, Ø.; Myhre, G. *Commun. Earth Environ.* **2023**, *4* (1), 317.
- [12] Li, M. M.; Zhao, G.; Sun, J. *Front. Agr. Sci. Eng.* **2023**, *10* (3), 390.
- [13] 许志杰, 孙浩捷. 生态经济, **2022**, *38* (6), 5.

- [14] Zhao, M.; Tian, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Ciais, P.; Jin, Z.; Zhang, H.; Wang, T.; Ding, J.; Piao, S. *Natl. Sci. Rev.* **2024**, *11* (8), 223.
- [15] Heyuan, Y. *Science* **2024**, 383 (6681), 377.
- [16] Li, X.; Wang, C.; Tang, J. *Nat. Rev. Mater.* **2022**, *7*, 617.
- [17] Xu, Y.; Wang, C.; Li, X.; Xiong, L.; Zhang, T.; Zhang, L.; Zhang, Q.; Gu, L.; Lan, Y.; Tang, J. *Nat. Sustain.* **2024**, *7*, 1171.
- [18] Sun, M.; Chen, Y.; Fan, X.; Li, D.; Song, J.; Yu, K.; Zhao, Z. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 9900.
- [19] Xie, S. J.; Lin, S. Q.; Zhang, Q. H.; Tian, Z. Q.; Wang, Y. *J. Energy Chem.* **2018**, *27* (6), 1629.
- [20] Li, J. L.; Yao, L. B.; Wu, D. Z.; King, J.; Chuang, S. S. C.; Liu, B.; Peng, Z. M. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *316*, 121657.
- [21] Kaur, M.; Li, Z. F.; Meng, S. J.; Li, W. P.; Song, H. *Energy Conv. Manag.* **2023**, *285*, 117029.
- [22] Riley, J.; Atallah, C.; Siriwardane, R.; Stevens, R. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46* (39), 20338.
- [23] Sun, Z.; Gong, Y.; Cheng, D.; Sun, Z. *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12* (8), 4893.
- [24] He, G.; Löffle, F.E. *Nature* **2024**, *630*, 310.