

锌铝水滑石衍生物负载二氧化铂团簇光催化丙烷脱氢制丙烯

段驰^{1,2}, 李振华^{1*}, 张铁锐^{1,2*}

1. 中国科学院理化技术研究所, 光化学转化与光电材料重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学材料科学与光电工程研究中心, 北京 100049

* 联系人, E-mail: lizhenhua@mail.ipc.ac.cn; tierui@mail.ipc.ac.cn

Propylene production through photocatalytic propane dehydrogenation reaction driven by ZnAl layered double hydroxide derivatives loading PtO₂ clusters

Chi Duan^{1,2}, Zhenhua Li^{1*} & Tierui Zhang^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding authors, E-mail: lizhenhua@mail.ipc.ac.cn; tierui@mail.ipc.ac.cn

doi: [10.1360/CSB-2025-5199](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5199)

丙烯是一种重要的化工原料, 可以制备包括聚丙烯、丙烯腈等在内的一系列高值化学品。截至2024年, 全球丙烯年需求量超过1亿吨^[1]。近年来, 页岩气的开发利用使得丙烷脱氢制丙烯(propane dehydrogenation, PDH)成为一大研究热点^[2]。然而, 丙烷脱氢制丙烯是一个吸热反应, 且丙烷C-H键键能高达401.3 kJ mol⁻¹, 其活化和解离较为困难, 通常需在500℃的高温下才能进行^[3], 因此需要燃烧大量化石燃料。这迫切地需要研究者们寻找条件相对温和的丙烷脱氢制丙烯路线。

光催化作为一种“零能耗、无污染”的新技术, 以其独特的优势受到广泛关注。研究者已经开发出许多半导体负载贵金属团簇、金属间化合物、贵金属纳米颗粒的贵金属基光催化剂, 用于在温和条件下驱动各种烷烃转化反应, 包括光催化甲烷偶联^[4-6]、光催化环己烷脱氢等^[7,8]。这些光催化剂可以迅速活化惰性的烷烃C-H键, 进而生成相应目标产物, 实现较为理想的产率和目标产物选择性。唐军旺教授团队通过特殊的溅射方法在TiO₂上沉积了Au纳米颗粒, 利用Au上富集的光生空穴实现甲烷C-H键的高效活化^[4]。此外, 负载Pd单

原子或Pt团簇的TiO₂光催化剂也被证明有助于解离甲烷的C-H键从而实现光催化甲烷无氧偶联^[5,6]。我们团队利用ZnO负载Au纳米颗粒和PdZn金属间化合物分别实现了光催化甲烷氧化偶联和光催化乙烷氧化脱氢反应^[9,10]。依据氧化还原理论, 光催化PDH属于歧化反应, 氧化半反应为丙烷先后脱去2个质子, 同时与2个空穴反应生成氧化产物丙烯; 还原半反应则为丙烷脱下的2个质子得到2个电子产生还原产物H₂。由于丙烷C-H较难解离, 驱动光催化PDH的关键在于有效利用光生空穴断裂丙烷C-H键, 完成脱氢氧化半反应。基于此, 我们希望构筑一种半导体负载贵金属纳米结构的光催化剂, 以实现对光生空穴的高效捕集并用于断裂丙烷C-H键, 进而驱动光催化PDH反应得到产物丙烯。

水滑石(layered double hydroxide, LDH)是由[MO₆]八面体结构组成主层板(M为+2或+3价金属离子), CO₃²⁻、NO₃⁻等阴离子作为层间阴离子形成的层状无机纳米材料, 具有金属离子成分灵活可调等诸多优势, 并且其前体可经结构转变成负载型催化材料^[11,12], 因此常被用作催化剂前体, 广泛用于费托合成、CO₂加氢等传统催化反应^[13,14]。

引用格式: 段驰, 李振华, 张铁锐. 锌铝水滑石衍生物负载二氧化铂团簇光催化丙烷脱氢制丙烯. 科学通报, 2025, 70: 4414–4417

Duan C, Li Z, Zhang T. Propylene production through photocatalytic propane dehydrogenation reaction driven by ZnAl layered double hydroxide derivatives loading PtO₂ clusters (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 4414–4417, doi: [10.1360/CSB-2025-5199](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5199)

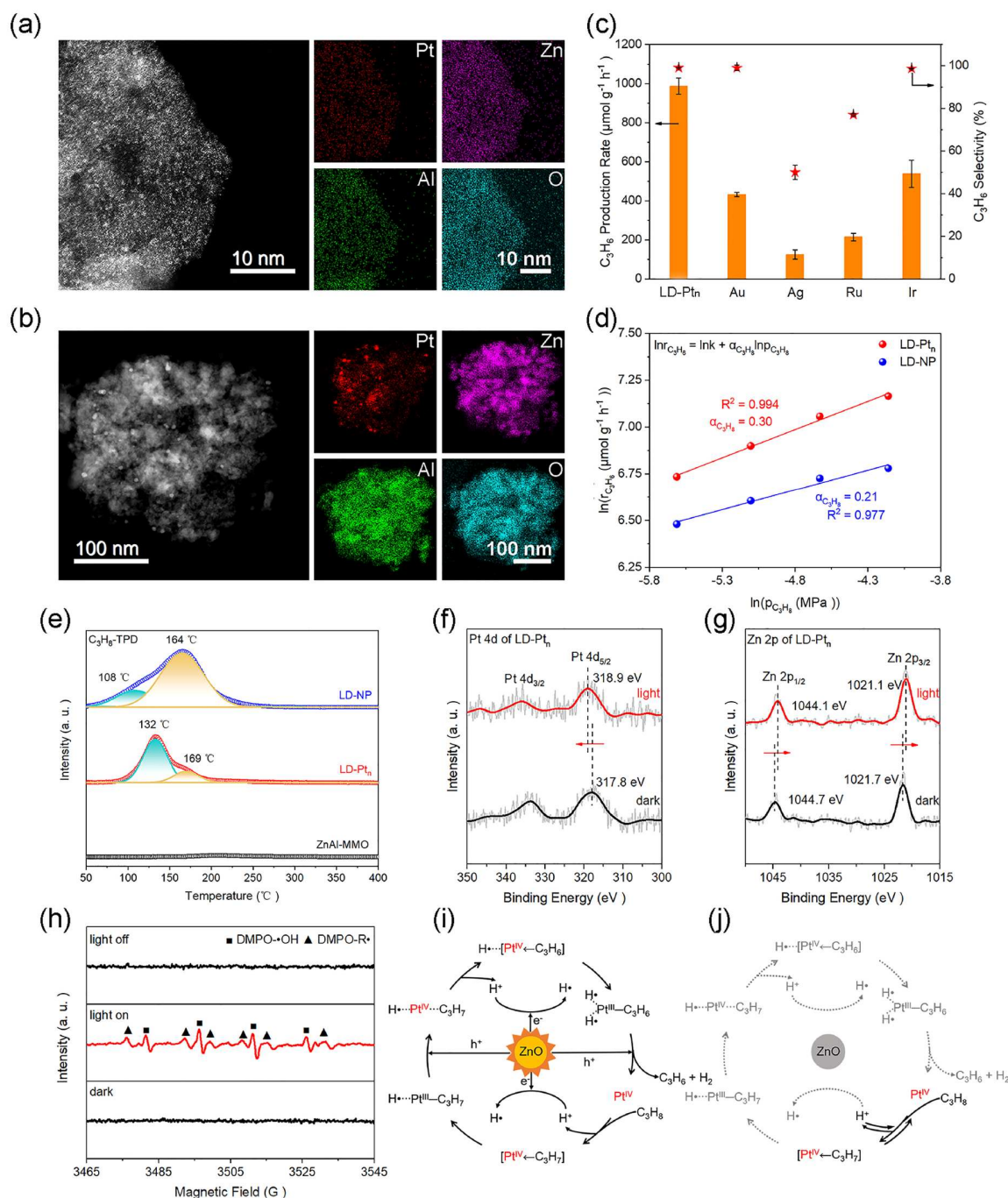


图 1 (网络版彩色) 锌铝水滑石衍生生物负载二氧化铂团簇光催化丙烷脱氢制丙烯^[15]. LD-Pt_n (a) 和 LD-NP (b) 的扫描透射电子显微镜高角环形暗场像和相应的 Pt、Zn、Al 和 O 元素分布图. (c) LD-Pt_n 和 ZnAl-LDH 衍生物负载 Au、Ag、Ru 或 Ir 的光催化 PDH 测试结果. (d) LD-Pt_n 和 LD-NP 的光催化 PDH 丙烷反应级数测试结果. (e) ZnAl-MMO、LD-Pt_n 和 LD-NP 的 C₃H₈-TPD-MS 谱图. LD-Pt_n 的 Pt 4d (f) 和 Zn 2p (g) *in situ* XPS 谱图. (h) C₃H₈ 气氛下 LD-Pt_n 的 *in situ* EPR 谱图. (i) LD-Pt_n 可能的光催化 PDH 反应机理示意图. (j) 黑暗条件下 PDH 反应的示意图. Copyright © 2025, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Figure 1 (Color online) Propylene production through photocatalytic propane dehydrogenation reaction driven by ZnAl layered double hydroxide derivatives loading PtO₂ clusters^[15]. HAADF-STEM images and corresponding Pt, Zn, Al and O elemental maps of LD-Pt_n (a) and LD-NP (b). (c) Results of photocatalytic PDH test over LD-Pt_n and Au, Ag, Ru or Ir loaded ZnAl-LDH derivatives. (d) Results of C₃H₈ reaction order measurement during photocatalytic PDH over LD-Pt_n and LD-NP. (e) C₃H₈-TPD-MS spectra for ZnAl-MMO, LD-Pt_n and LD-NP. Pt 4d (f) and Zn 2p (g) *in situ* XPS spectra over LD-Pt_n. (h) *In situ* EPR spectra of LD-Pt_n under C₃H₈ atmosphere. (i) Proposed mechanism schematic of photocatalytic PDH over LD-Pt_n. (j) Schematic of PDH under dark conditions. Copyright © 2025, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

最近,我们以ZnAl-LDH为前体,通过结构转变和浸渍法合成了ZnAl-LDH衍生物负载PtO₂团簇(LD-Pt_n)和负载PtO₂颗粒(LD-NP)的光催化剂.在365 nm LED光源照射下,最佳催化剂LD-Pt_n成功实现了光催化PDH反应,丙烯的生成速率为986.8 μmol g⁻¹ h⁻¹,丙烯选择性超过99%^[15].相关研究成果发表于*Advanced Materials*.

我们首先对催化剂LD-Pt_n和LD-NP进行了基本结构表征.X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)结果表明催化剂中Pt的存在形式为小尺寸、高分散的PtO₂物种.进一步,借助高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)确定了LD-Pt_n和LD-NP催化剂中Pt的具体存在形式(图1(a, b)).根据上述表征结果,LD-Pt_n中的Pt物种为PtO₂团簇,而LD-NP中的Pt物种为PtO₂颗粒.

随后,我们以365 nm LED灯为光源,在配有测温热电偶的反应釜中测试了催化剂的光催化PDH反应活性.如图1(c),在720 mW cm⁻²光强下,LD-Pt_n展现出986.8 μmol g⁻¹ h⁻¹的丙烯生成速率和99%的丙烯选择性,其活性高于相同条件下的LD-NP(丙烯生成速率641.1 μmol g⁻¹ h⁻¹).同时,与Au、Ag、Ru、Ir等其他贵金属的对比实验表明,Pt具有最优的光催化PDH活性和丙烯选择性(图1(c)).进一步,我们发现LD-Pt_n催化剂的丙烯生成速率和丙烯选择性可在5个循环内保持稳定(每反应完一次需再生).为了探究LD-Pt_n在反应动力学上的优势,我们还测定并比较了LD-Pt_n和LD-NP光催化丙烷脱氢的丙烷反应级数.结果表明,LD-Pt_n较LD-NP具有更大的丙烷反应级数,由此说明在光催化PDH反应动力学上PtO₂团簇比PtO₂颗粒更具优势(图1(d)).

对于LD-Pt_n光催化PDH的反应机理,首先通过C₃H₈-TPD-MS测试确定了反应物丙烷的吸附位点.根据图1(e),没有负载Pt的ZnAl-LDH衍生物的C₃H₈-TPD-MS谱图强度几乎为0,而LD-Pt_n和LD-NP的谱图中则出现明显的脱附信号,说明丙烷在Pt位点上吸附.同时,LD-Pt_n和LD-NP的丙烷脱附信号均可分为2个脱附峰,分别对应强吸附丙烷(黄色)和弱吸附丙烷

(绿色).我们注意到许多研究都指出半导体和负载Pt物种界面处的Pt位点通常对光催化反应起到关键作用,并且Pt物种尺寸越小,位于界面处的Pt位点占比就越高.因此,LD-Pt_n和LD-NP C₃H₈-TPD-MS谱图中的2个丙烷脱附峰有可能归因于吸附于ZnO/PtO₂界面处Pt位点和远离ZnO/PtO₂界面的Pt上丙烷的脱附,丙烷在这2种Pt位点上可能具有不同的吸附能.于是,我们构建了ZnO/PtO₂界面Pt位点和远离ZnO/PtO₂界面的Pt位点模型,分别计算了其丙烷吸附能,由此证明C₃H₈-TPD-MS谱图中的绿色脱附峰应对应ZnO/PtO₂界面处的Pt位点,黄色脱附峰则对应远离ZnO/PtO₂界面的Pt位点.由于LD-Pt_n中的PtO₂团簇(1.21 nm)具有比LD-NP中PtO₂颗粒(5.83 nm)更小的尺寸,其拥有更多的ZnO/PtO₂界面和较高比例的界面Pt位点,对应C₃H₈-TPD-MS谱图中峰面积占主导的弱吸附丙烷脱附峰(绿色).丰富的ZnO/PtO₂界面使LD-Pt_n具有更高的光催化PDH活性.

我们还利用*in situ* XPS技术对LD-Pt_n光生载流子的迁移机制进行了研究.光照下LD-Pt_n的Pt 4f结合能正移,Zn 2p结合能负移,说明光生空穴转移并最终集中在Pt(图1(f, g)).同时,进行了丙烷气氛下的*in situ* EPR测试,在光照时捕捉到了R·信号(图1(h)),证明LD-Pt_n驱动光催化PDH反应期间生成了丙基中间体.此外,我们进行了激发态反应势能理论计算,结果证明光照的确降低了丙烷C-H键的解离能垒.基于以上结果,我们提出了可能的反应机理,即光照条件下,光生空穴集中在Pt上断裂丙烷C-H键驱动脱氢反应产丙烯,光生电子则驱动还原端反应生成H₂;而黑暗条件下由于没有光生空穴,无法断裂丙烷C-H键,PDH反应就无法进行(图1(i, j)).

综上所述,我们开发了一种ZnAl-LDH衍生物负载PtO₂团簇的光催化剂并成功实现了光催化PDH制丙烯,在最优条件下实现了接近1 mmol g⁻¹ h⁻¹丙烯生成速率.实验和理论计算结果共同证明了光照对于LD-Pt_n驱动PDH反应的重要意义,同时我们提出了光生空穴经ZnO/PtO₂界面转移至Pt上驱动丙烷C-H键断裂的反应机理.该工作为短链烷烃活化与催化转化提供了一种有效策略.

推荐阅读文献

- 1 Carter J H, Bere T, Pitchers J R, et al. Direct and oxidative dehydrogenation of propane: from catalyst design to industrial application. *Green Chem*, 2021, 23: 9747–9799
- 2 Li X, Pei C, Gong J. Shale gas revolution: catalytic conversion of C₁–C₃ light alkanes to value-added chemicals. *Chem*, 2021, 7: 1755–1801
- 3 Otroshchenko T, Jiang G, Kondratenko V A, et al. Current status and perspectives in oxidative, non-oxidative and CO₂-mediated dehydrogenation of propane and isobutane over metal oxide catalysts. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 473–527
- 4 Li X, Li C, Xu Y, et al. Efficient hole abstraction for highly selective oxidative coupling of methane by Au-sputtered TiO₂ photocatalysts. *Nat Energy*, 2023, 8: 1013–1022
- 5 Zhang W, Fu C, Low J, et al. High-performance photocatalytic nonoxidative conversion of methane to ethane and hydrogen by heteroatoms-engineered TiO₂. *Nat Commun*, 2022, 13: 2806

- 6 Wu S, Tan X, Lei J, et al. Ga-doped and Pt-loaded porous $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ for photocatalytic nonoxidative coupling of methane. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 6592–6600
- 7 Li L, Mu X, Liu W, et al. Simple and efficient system for combined solar energy harvesting and reversible hydrogen storage. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7576–7579
- 8 Zhang L, Liu L, Pan Z, et al. Visible-light-driven non-oxidative dehydrogenation of alkanes at ambient conditions. *Nat Energy*, 2022, 7: 1042–1051
- 9 Wang P, Shi R, Zhao Y, et al. Selective photocatalytic oxidative coupling of methane via regulating methyl intermediates over Metal/ZnO nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202304301
- 10 Wang P, Zhang X, Shi R, et al. Photocatalytic ethylene production by oxidative dehydrogenation of ethane with dioxygen on ZnO-supported PdZn intermetallic nanoparticles. *Nat Commun*, 2024, 15: 789
- 11 Duan C, Li Z, Zhang T. Nano-state layered double hydroxides based materials for photo-driven C_1 chemical conversion (in Chinese). *Prog Chem*, 2023, 35: 940–953 [段驰, 李振华, 张铁锐. 纳米态水滑石基材料光驱动 C_1 化学转化. *化学进展*, 2023, 35: 940–953]
- 12 Duan C, Li Z, Shi R, et al. Applications of layered double hydroxides topological transformation materials in energy photocatalysis and electrocatalysis (in Chinese). *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50: 1410–1421 [段驰, 李振华, 施润, 等. 类水滑石拓扑转变材料在光、电能源催化中的应用. *硅酸盐学报*, 2022, 50: 1410–1421]
- 13 Li Z, Liu J, Shi R, et al. Fe-based catalysts for the direct photohydrogenation of CO_2 to value-added hydrocarbons. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2002783
- 14 Zhao J, Liu J, Li Z, et al. Ruthenium-cobalt single atom alloy for CO photo-hydrogenation to liquid fuels at ambient pressures. *Nat Commun*, 2023, 14: 1909
- 15 Duan C, Liu J, Li Z, et al. Efficient photocatalytic propane direct dehydrogenation to propylene over PtO_2 clusters. *Adv Mater*, 2025, 37: 2411648