

表面氢化的CrMn二元金属氧化物耦合Ga_N纳米线光催化乙醇脱水制乙烯

周宝文^{1*}, 王舟舟^{1,2}

1. 上海交通大学机械与动力工程学院, 新能源动力研究所, 可再生合成燃料研究中心, 动力机械与工程教育部重点实验室, 上海 200240

2. 华中师范大学物理科学与技术学院, 纳米科技研究所, 武汉 430079

* 联系人, E-mail: zhoubw@sjtu.edu.cn

Surface-hydrogenated GaN@CrMnO_x-H nanoarchitecture for photocatalytic ethanol dehydration to ethylene

Baowen Zhou^{1*} & Zhouzhou Wang^{1,2}

¹ Key Laboratory for Power Machinery and Engineering of Ministry of Education, Research Center for Renewable Synthetic Fuel, The Institute of Advanced Energy and Powertrain Technology, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

² Institute of Nanoscience and Nanotechnology, College of Physical Science and Technology, Central China Normal University, Wuhan 430079, China

* Corresponding author, E-mail: zhoubw@sjtu.edu.cn

doi: [10.1360/TB-2025-0108](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0108)

乙烯(C₂H₄)是石油化工最重要的原料之一, 广泛地用于生产高分子材料和化工产品^[1]. 迄今为止, 乙烯主要以石脑油和液化石油气为原料, 通过热裂解的方法大规模生产. 传统的乙烯生产路线存在原料不可再生、反应条件苛刻、能耗大、碳排放严重等缺点. 乙醇具有和乙烯类似的分子架构, 可以通过发酵利用甘蔗、淀粉甚至木质纤维素等可再生的生物质资源大规模生产, 全球年产量超过1000亿升^[2,3]. 通过乙醇制乙烯进一步合成可持续航空燃料(sustainable aviation fuel, SAF)是符合国际要求的11种SAF生产路线之一. 事实上, 乙醇可以通过简单的脱水反应(CH₃CH₂OH → CH₂CH₂ + H₂O)转化为乙烯, 但这一路线通常需要使用强酸或者强碱, 环境不友好.

光催化是一种利用太阳能驱动化学反应的新兴技术^[4,5]. 光子激发半导体产生的电子-空穴对具有氧化还原特性^[6], 在生物质增值化反应方面具有巨大潜力^[7,8]. 光催化为利用太阳能驱动生物乙醇转化为乙烯提供了一种前景广阔的策略. 然而, 鲜有相关报道. 原因在于生物乙醇复杂的C-C、C-O、C-H和O-H化学键网络给光催化过程活性物种介导其定向转化带来了很大的挑战.

一维氮化镓纳米线(GaN NWs)/Si组装体具有出色的结

构和光电特性, 在构筑光催化架构方面具有显著的优势^[9]. 首先, 硅衬底上的GaN NWs能够有效减少光子的反射和散射. 其次, 外延生长的GaN NWs具有近乎无缺陷的晶体结构、快速的电子迁移率以及有利的电荷扩散路径, 这有助于提高光生载流子的分离效率^[10]. 此外, 可控的形貌和表面极性, 赋予GaN NWs可调节的表面配位环境, 利于优化催化位点的空间排布和电子特性^[11]. 迄今, 该半导体平台在光催化水分解制氢、CO₂还原和CH₄转化等方面已经取得了一系列重要的进展^[12-15]. 然而, 目前还没有基于这种新兴半导体平台实现光催化生物乙醇脱水制乙烯的相关报道.

上海交通大学周宝文、华中师范大学余颖、北京大学王新强、新加坡国立大学Pengfei Ou等人合作^[16], 通过分子束外延法在单晶硅衬底表面可控生长氮化镓纳米线阵列(GaN NWs), 并通过光沉积法在其表面定向负载具有表面氢化特性的铬(Cr)与锰(Mn)二元金属氧化物纳米(GaN@CMO-H), 成功构建了用于纯光驱动的生物乙醇脱水制乙烯反应体系, 相关成果发表于*Nature Communications*.

扫描电子显微镜(SEM)图像显示(图1(a)), 外延生长的GaN NWs垂直排列在硅晶片上, 平均长度约为800 nm. 并且GaN@CMO-H呈现出明显的核/壳结构(图1(b)). 此外, 高角度

引用格式: 周宝文, 王舟舟. 表面氢化的CrMn二元金属氧化物耦合Ga_N纳米线光催化乙醇脱水制乙烯. 科学通报, 2025, 70: 1673–1677

Zhou B, Wang Z. Surface-hydrogenated GaN@CrMnO_x-H nanoarchitecture for photocatalytic ethanol dehydration to ethylene (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 1673–1677, doi: [10.1360/TB-2025-0108](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0108)

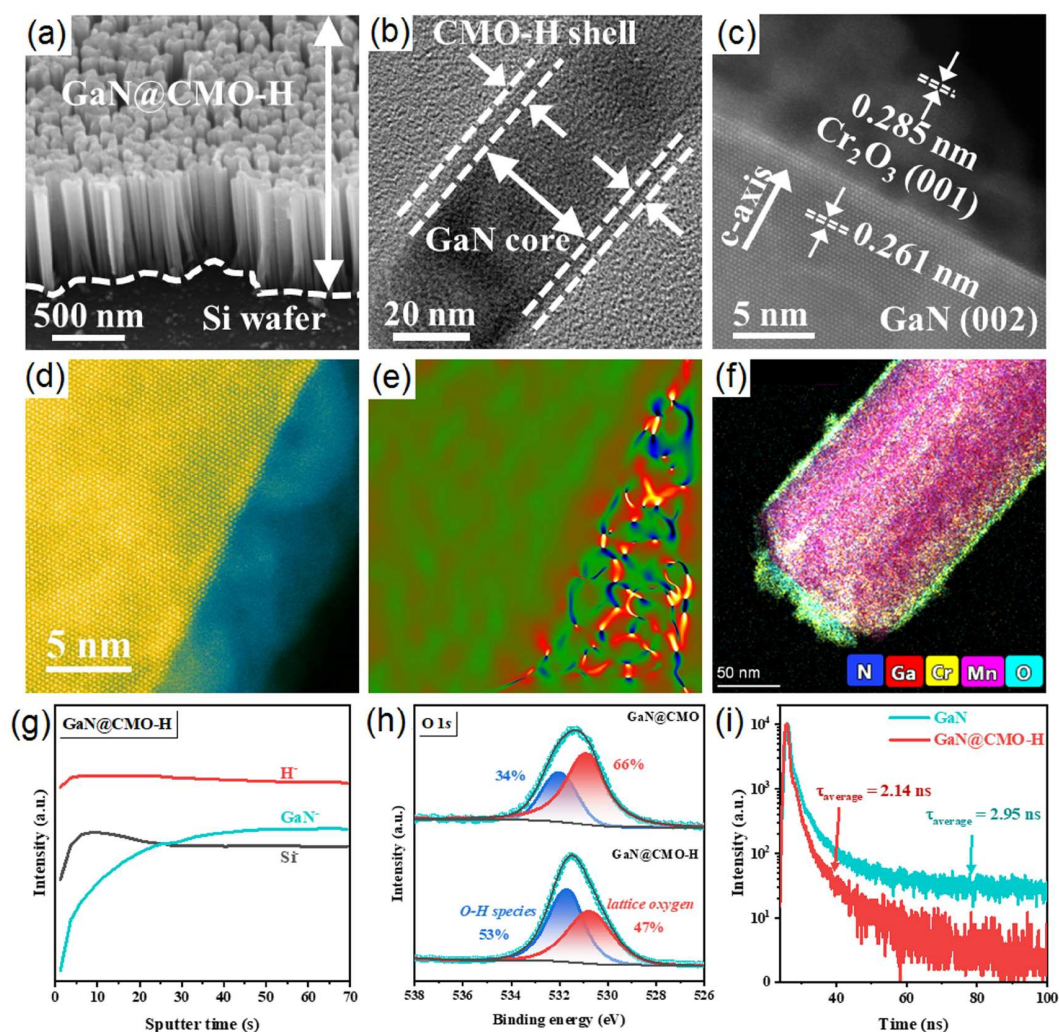


图 1 (网络版彩色)催化剂的形貌特点和结构表征. GaN@CMO-H的(a) 45°视角的SEM图像、(b) HR-TEM图像和(c) HADDF-STEM图像. (d) GaN@CMO-H的HADDF-STEM图像的强度分布. (e) 基于图1(d)的GaN@CMO-H应力 ϵ_{xx} 的GPA图像. (f) GaN@CMO-H的元素映射图像. (g) 垂直排列在硅衬底上的GaN@CMO-H的TOF-SIMS表征. (h) GaN@CMO-H和GaN@CMO的O 1s精细XPS光谱. (i) GaN@CMO-H和GaN的PL光谱. Reproduced with permission from Ref. [16], Copyright © 2025 Nature

Figure 1 (Color online) The morphology and structure characterizations of catalyst. (a) 45° tilted-view SEM image, (b) HR-TEM image, and (c) HADDF-STEM image of GaN@CMO-H. (d) Intensity distribution of the HADDF-STEM images of GaN@CMO-H. (e) GPA pattern of the stress component ϵ_{xx} for GaN@CMO-H based on Figure 1(d). (f) Elemental mapping images of GaN@CMO-H. (g) TOF-SIMS characterization of GaN@CMO-H vertically aligned on a silicon substrate. (h) The fine XPS spectra of O 1s for GaN@CMO and GaN@CMO-H. (i) Transient-state PL spectra of bare GaN and GaN@CMO-H. Reproduced with permission from Ref. [16], Copyright © 2025 Nature

环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)显示(图1(c)), GaN呈现出(002)面的晶格空间, 对应着沿c轴的生长方向. 这种GaN内核与CMO-H外壳之间的紧密接触, 加上GaN的无缺陷一维纳米结构, 有助于光生载流子的分离和迁移(图1(d)). 此外, 如几何相位分析(GPA)所表明的那样, 修饰助催化剂后, GaN NWs内核也几乎没有应力产生(图1(e)), 表明GaN的高稳定性. 能量色散光谱(EDS)元素图谱(图1(f))证实了铬和锰在GaN NWs表面的均匀分布. 为了验证耦合GaN@

CMO-H的表面质子化, 进行了样品的飞行时间二次离子质谱分析(TOF-SIMS). 可以观察到GaN@CMO-H的表面展现出丰富的H信号(图1(g)). 相比之下, 当GaN@CMO-H在573 K的空气中退火3小时, 羟基物种的含量从53%显著降低到34%, 表明局部表面脱氢(图1(h)). 退火后的纳米结构记为GaN@CMO. 此外, 通过瞬态-光致发光(PL)光谱表征可以发现(图1(i)), 用CMO-H修饰后, GaN的平均电荷寿命(τ_{average})从2.95 ns下降到2.14 ns. 这表明界面电子转移较快, 从而有利于

反应的进行。

无需外加热源, 仅在汇聚光的照射下, 乙醇经Ga_N@CMO-H光催化生成乙烯的速率便可高达 $1.78 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (图2(a)). 与没有表面氢化的Ga_N@CMO相比(空气煅烧去除表面氢), Ga_N@CMO-H光驱动乙醇制乙烯的活性可提高至3.4倍. 在11小时的稳定性运行中, 反应的转移数(turnover number, TON)达到94769(图2(b)). 此外, 通过在D₂O中进行Cr-Mn的光沉积, 对光催化剂进行氘标记(Ga_N@CMO-D). Ga_N@CMO-D随后被用于催化生物乙醇脱水. TOF-SIMS测量发现, 反应后Ga_N@CMO-D表面氘含量明显减少(图2(c)). 液相色谱-质谱(LC-MS)检测出液体反应后混合物中含有DOH(图2(d)). 而在空白对照实验中, 不加乙醇仅光照

Ga_N@CMO-D样品, 最终不能检测出DOH. 这些发现合理地证实了表面氘原子参与了C₂H₅OH到C₂H₄的转化过程. 从能量角度来看, Ga_N@CMO-H的表面氢化特性通过降低反应能垒和转换决速步骤(图2(e)), 显著促进C₂H₅OH到C₂H₄的转化, 从而提高反应活性. 在乙醇脱水制乙烯的过程中, 脱掉的羟基和Ga_N@CMO-H上的质子结合生成水, 再由剩下的乙基脱掉质子留在纳米结构表面, 完成化学元素循环(图2(f)).

最终, 结合原位光谱表征、氘同位素标记和控制实验以及理论计算等结果表明, 在光照下, 表面氢化的Ga_N@CMO-H纳米结构在受到光照后, Ga_N NWs会受激发产生电子-空穴对, 这是促进反应发生的关键. 如图3所示, 在光照下, 与O-H键裂解相比, Ga_N@CMO-H上在能量上有利于CH₃CH₂-OH的

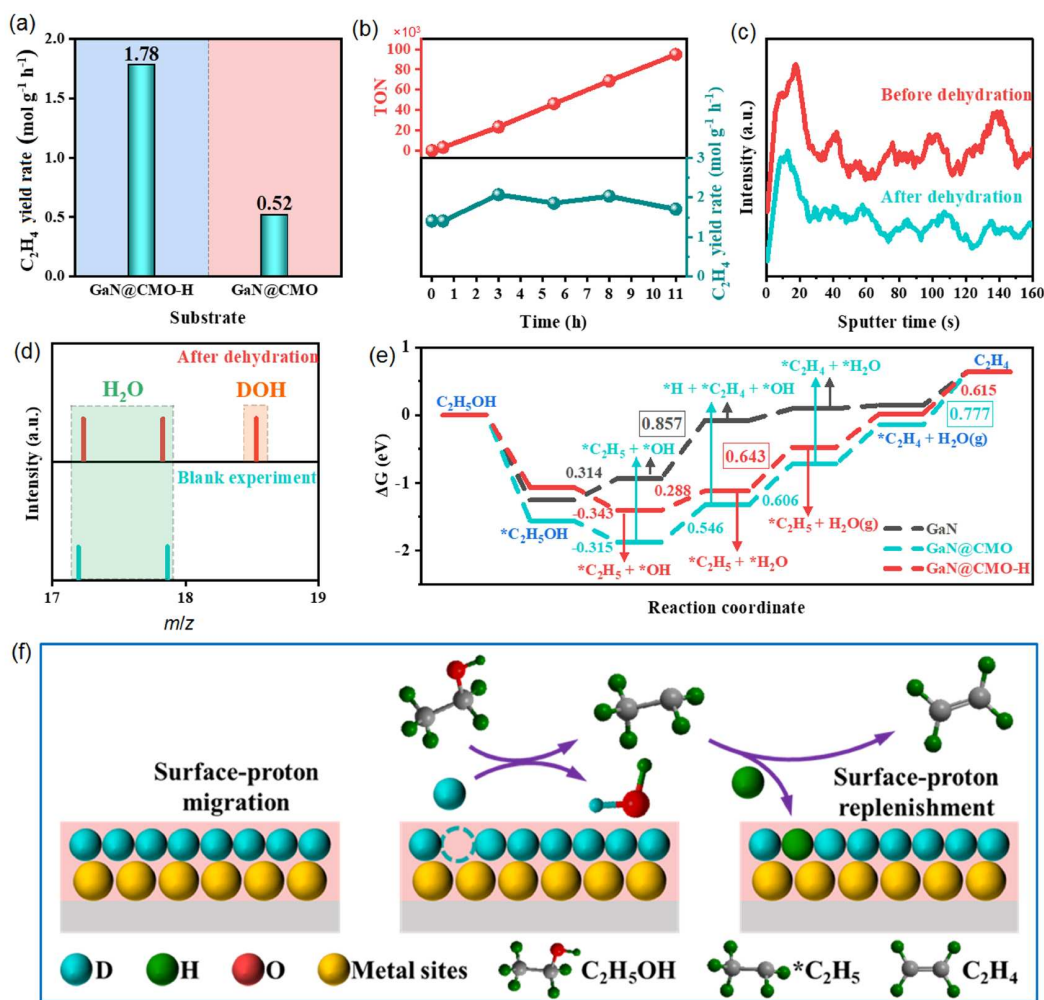


图 2 (网络版彩色)光催化性能与机制. (a) 表面氢化对性能的影响. (b) 稳定性测试. (c) Ga_N@CMO-D上反应前后D元素的TOF-SIMS信号. (d) 液体产物中D₂O元素的信号. (e) Ga_N、Ga_N@CMO和Ga_N@CMO-H上乙醇脱水反应路径的能量分布图. (f) 乙醇脱水过程中表面质子迁移和补充的示意图. Reproduced with permission from Ref. [16], Copyright © 2025 Nature

Figure 2 (Color online) The performance and mechanism of photocatalysis. (a) The influence of surface hydrogenation on the performance. (b) Stability testing. (c) TOF-SIMS signal of D element over Ga_N@CMO-D before and after the reaction. (d) The signal of D₂O element in the liquid production. (e) Energy profiles for the reaction path of ethanol dehydration over bare Ga_N, Ga_N@CMO, and Ga_N@CMO-H. (f) Schematic illustration of surface-proton migration and replenishment during ethanol dehydration. Reproduced with permission from Ref. [16], Copyright © 2025 Nature

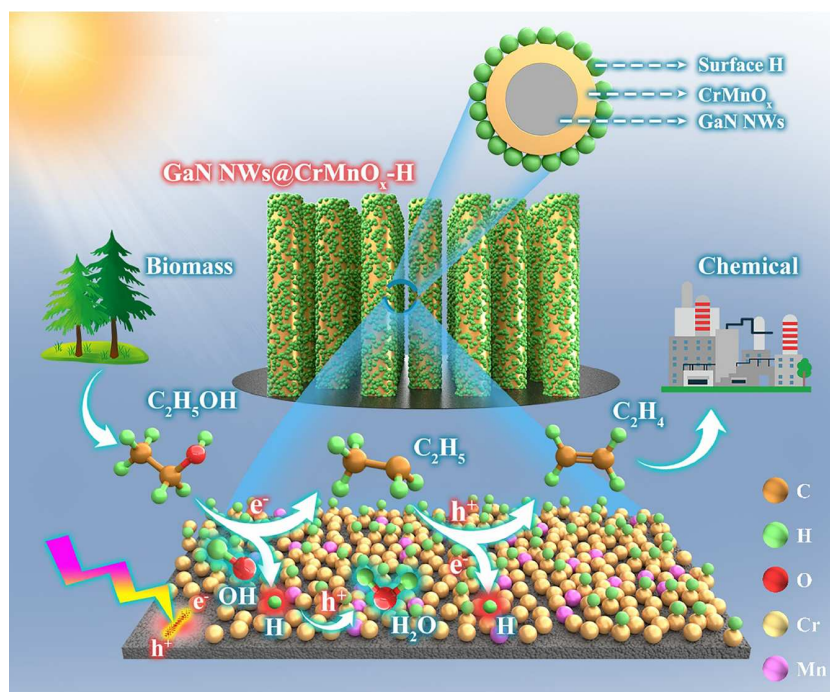


图 3 (网络版彩色)在表面氢化的GaN@CMO-H上光驱动生物乙醇产乙烯示意图. Reproduced with permission from Ref. [16], Copyright © 2025 Nature

Figure 3 (Color online) Schematic illustration of light-driven ethylene production from biomass-derived ethanol over the surface-hydrogenated GaN@CMO-H. Reproduced with permission from Ref. [16], Copyright © 2025 Nature

C—O键断裂, 并且在光生电子的作用下形成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ 和 OH^- ($\text{GaN@CMO-H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{e}^- = \text{GaN@CMO-H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot + \text{OH}^-$). 之后, 在光生空穴的作用下, CMO-H表面富含的H和-OH形成 H_2O ($\text{CMO-H} + \text{OH}^- + \text{h}^+ = \text{CMO}^* + \text{H}_2\text{O}$, *代表脱氢位点). $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ 进一步去质子化形成 C_2H_4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$

$+ \text{h}^+ = \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}^+$). 最终, $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ 释放的质子与光生电子协同作用, 补充至脱氢位点, 完成化学循环($\text{CMO}^* + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{CMO-H}$). 这项研究为利用生物乙醇和太阳光等化石燃料以外的资源/能源可持续生产碳中性的乙烯提供了一种可行的策略.

推荐阅读文献

- Li L, Lin R B, Krishna R, et al. Ethane/ethylene separation in a metal-organic framework with iron-peroxo sites. *Science*, 2018, 362: 443–446
- Luo H, Barrio J, Sunny N, et al. Progress and perspectives in photo- and electrochemical-oxidation of biomass for sustainable chemicals and hydrogen production. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2101180
- Rajeswari S, Baskaran D, Saravanan P, et al. Production of ethanol from biomass – Recent research, scientometric review and future perspectives. *Fuel*, 2022, 317: 123448
- Nishiyama H, Yamada T, Nakabayashi M, et al. Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m² scale. *Nature*, 2021, 598: 304–307
- Xu L, Xie Y, Li L, et al. Highly selective photocatalytic synthesis of ethylene-derived commodity chemicals on BiOBr nanosheets. *Mater Today Phys*, 2021, 21: 100551
- Luo N, Montini T, Zhang J, et al. Visible-light-driven coproduction of diesel precursors and hydrogen from lignocellulose-derived methylfurans. *Nat Energy*, 2019, 4: 575–584
- Wang Z, Sheng B, Chen Y, et al. Photocatalytic syngas production from bio-derived glycerol and water on AuIn-decorated GaN nanowires supported by Si wafer. *Green Chem*, 2023, 25: 288–295
- Mohebinia M, Wu C, Yang G, et al. Ultrathin bismuth oxyiodide nanosheets for photocatalytic ammonia generation from nitrogen and water under visible to near-infrared light. *Mater Today Phys*, 2021, 16: 100293

- 9 Wang Z, Chen Y, Sheng B, et al. Air-promoted light-driven hydrogen production from bioethanol over core/shell Cr_2O_3 @GaN nanoarchitecture. [Angew Chem Int Ed](#), 2024, 63: e202400011
- 10 Li Y, Sadaf S M, Zhou B. Ga(X)N/Si nanoarchitecture: an emerging semiconductor platform for sunlight-powered water splitting toward hydrogen. [Front Energy](#), 2024, 18: 56–79
- 11 Liu M, Tan L, Zhou B, et al. Group-III nitrides catalyzed transformations of organic molecules. [Chem](#), 2021, 7: 64–92
- 12 Zhou P, Navid I A, Ma Y, et al. Solar-to-hydrogen efficiency of more than 9% in photocatalytic water splitting. [Nature](#), 2023, 613: 66–70
- 13 Zhou B, Sun S. Approaching the commercial threshold of solar water splitting toward hydrogen by III-nitrides nanowires. [Front Energy](#), 2024, 18: 122–124
- 14 Zhou B, Ma Y, Ou P, et al. Light-driven synthesis of C_2H_6 from CO_2 and H_2O on a bimetallic AuIr composite supported on InGaN nanowires. [Nat Catal](#), 2023, 6: 987–995
- 15 Li Y, Li J, Yu T, et al. Rh/InGa N_{1-x}O_x nanoarchitecture for light-driven methane reforming with carbon dioxide toward syngas. [Sci Bull](#), 2024, 69: 1400–1409
- 16 Wang Z, Ye H, Li Y, et al. Surface-hydrogenated CrMnO_x coupled with GaN nanowires for light-driven bioethanol dehydration to ethylene. [Nat Commun](#), 2025, 16: 1002