中国科学: 化学 2024 年 第 54 卷 第 10 期: 1943 ~ 1954
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 陕西师范大学建校80周年专刊

# $PtSn/Ce_{1-x}Zr_xO_2$催化二氧化碳氧化丙烷脱氢制丙烯的研究

任星, 杨国庆, 刘忠文*

陕西师范大学化学化工学院, 陕西省合成气转化重点实验室, 西安 710119
*通讯作者, E-mail: zwliu@snnu.edu.cn

收稿日期: 2024-05-31; 接受日期: 2024-09-12; 网络版发表日期: 2024-09-25
国家自然科学基金(编号: 22338010)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: GK202406020)资助项目

**摘要** 二氧化碳氧化丙烷脱氢($CO_2$-ODP)被认为是一条节能、高效、环保的丙烯生产路线, 但高性能催化剂是关键. 依据催化$CO_2$-ODP涉及丙烷C–H键和$CO_2$分子协同活化的事实, 本文从强化$CO_2$活化转化的角度, 研究了氧缺陷对$PtSn/Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x$ = 0、0.4、0.5、0.7、1.0) 催化$CO_2$-ODP性能的影响规律及其作用机制. 结果表明, $PtSn/Ce_{1-x}Zr_xO_2$催化$CO_2$-ODP符合Mars-van-Krevelen氧化还原机理. 与$PtSn/CeO_2$相比, 形成$Ce_{1-x}Zr_xO_2$固溶体, 提高了催化剂中的氧缺陷含量、促进了Pt的分散、强化了$CO_2$补充晶格氧的能力, 从而增强了其催化$CO_2$-ODP性能. 其中, $PtSn/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$的丙烷转化率(36%)最高, 可归因于其最大的Pt分散度、$CO_2$吸附量、氧缺陷浓度和$CO_2$补充晶格氧的能力. 催化剂失活分析结果表明, $PtSn/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$吸附活化$CO_2$并补充晶格氧的能力最强, 在维持氧化还原循环进行的基础上, 还能够促进逆Boudouard反应的发生, 消除积炭, 稳定性最好.

**关键词** 丙烷脱氢, 二氧化碳, 丙烯, 铂基催化剂, 铈锆固溶体

## 1 引言

丙烯是重要的基础化工原料之一, 广泛用于生产聚丙烯、丙烯腈、环氧丙烷等化工产品. 随着我国丙烯市场需求量的持续增加, 开发绿色、高效的丙烯增产技术具有重要的现实意义[1]. 其中, $CO_2$氧化丙烷脱氢制丙烯 (Oxidative dehydrogenation of propane with carbon dioxide, $CO_2$-ODP) 不仅能够一定程度上缓解现有工业上丙烷直接脱氢的热力学平衡限制, 提高生产效率, 降低能耗, 而且可以避免$O_2$氧化脱氢面临的深度氧化, 丙烯收率低等难题[2]. 同时, 该过程还能够实现$CO_2$的资源化利用, 生成CO. 因此, 在当前 “双碳” 背景下, $CO_2$-ODP有望成为一条节能、高效、环保的丙烯生产路线, 但高性能催化剂开发是实现其工业化的关键[3].

目前, 报道的$CO_2$-ODP催化剂主要以负载型Pt、Pd等金属和Cr、V、Ga等氧化物为主[4,5]. 其中, 负载Pt基催化剂具有丙烯收率高、$CO_2$活化能力强、稳定性好等优点, 受到了广泛关注[3]. 近年来, 研究人员围绕Pt结构及电子性质、助剂 (Sn、Ce)、载体 ($SiO_2$、$CeO_2$) 等对Pt催化$CO_2$-ODP性能的影响规律及作用机制进行了研究, 并取得了实质性进展[6~9]. 然而, 综合

引用格式: Ren X, Yang G-Q, Liu Z-W. Oxidative dehydrogenation of propane to propene with carbon dioxide catalyzed by $PtSn/Ce_{1-x}Zr_xO_2$. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1943–1954, doi: 10.1360/SSC-2024-0111

© 2024 《中国科学》杂志社 

分析现有报道结果发现，尽管详细考察了Pt催化转化丙烷的能力及其影响因素，但受限于反应体系及催化剂结构的复杂性，对$CO_2$活化转化机制、反应机理等问题的认识尚存争议，限制了高性能Pt基催化剂的理性设计.

结合$CO_2$-ODP反应特点，选择性催化活化丙烷分子中C–H键而不打断C–C键, 同时有效活化$CO_2$的双功能活性中心构筑是高性能催化剂的关键. 基于该思路, 同时考虑到PtSn和$CeO_2$分别在活化丙烷分子C–H键以及$CO_2$的突出优势，本课题组先后设计并构筑了PtSn-$CeO_2$/$SiO_2$[8]以及PtSn/$CeO_2$[9]等用于催化$CO_2$-ODP反应. 研究结果表明, Sn作为助剂, 通过形成PtSn合金, 能够显著提高Pt的分散度以及表面电子密度，进而促进$CO_2$-ODP反应中丙烷的转化和丙烯的生成. 另外，上述研究还证明了$CeO_2$能够加速$CO_2$活化转化，同时反应可能遵循氧化还原机理, 氧化-还原速率匹配是维持催化剂高活性、高稳定性的关键. 然而, $CO_2$-ODP反应中的高温、氧化还原气氛是引起$CeO_2$结构不稳定的重要因素，进而导致其储放氧性能 (Oxygen storage capacity, OSC) 的衰减. 将$Zr^{4+}$引入$CeO_2$形成固溶体($Ce_{1-x}Zr_xO_2$) 是提高$CeO_2$热稳定性的重要手段[10,11]. 在类似$CO_2$-ODP反应条件下，$CO_2$氧化乙苯脱氢结果表明，$Ce_{1-x}Zr_xO_2$固溶体的形成能够显著改善$CeO_2$的氧缺陷浓度以及OSC性能，促进$CO_2$活化转化[10,12]. 但是, 形成固溶体而不发生相分离, 是决定其OSC稳定性的关键.

基于以上分析，如果在PtSn/$CeO_2$的基础上，向载体$CeO_2$中引入$ZrO_2$，形成均匀的固溶体结构，提高$CeO_2$热稳定性以及氧缺陷浓度，强化$CO_2$的活化转化, 加快$CO_2$-ODP反应中氧化-还原循环的进行, 有望获得高效的PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$催化剂. 与以往研究工作主要集中在通过引入助剂调节活性组分Pt的结构及电子性质不同，本工作从载体改性的角度出发，首先通过水热法合成一系列$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x$ = 0、0.4、0.5、0.7、1.0)，然后利用浸渍法制备PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$催化剂. 结合表征与$CO_2$-ODP反应评价结果，考察了Zr含量对催化剂结构，化学性质以及性能的影响规律，分析并讨论了影响活性，选择性和稳定性的关键原因. 结果表明，Zr引入后通过形成$Ce_{1-x}Zr_xO_2$固溶体能够提高PtSn/$CeO_2$中的氧缺陷浓度, 进而改善了Pt分散度及电子密度、吸附和活化$CO_2$并补充晶格氧的能力等，因此显著增强了其催化$CO_2$-ODP性能. 上述研究结果有望为设计并构筑高效$CO_2$-ODP反应Pt基催化剂提供有效指导.

## 2 实验部分

### 2.1 催化剂制备

利用尿素辅助水热法[10]制备一系列$Ce_{1-x}Zr_xO_2$载体，$x$为Zr的摩尔含量，分别为0、0.4、0.5、0.7、1.0. 其中, 当$x$ = 0 和1时分别对应的是$CeO_2$和$ZrO_2$. 具体合成步骤见网络版补充材料Note 1. 在此基础上，以$H_2PtCl_6$•$6H_2O$ (分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司) 和$SnCl_2$•$2H_2O$ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 为前驱体，通过浸渍法制备一系列PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$催化剂. 室温下，向含有一定量$H_2PtCl_6$和$SnCl_2$·$2H_2O$的无水乙醇溶液中，加入载体$Ce_{1-x}Zr_xO_2$, 静置12 h. 随后，依次将样品置于80℃的烘箱中干燥12 h，500℃的马弗炉中焙烧4 h，得到样品记为PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$. 其中, 理论Pt含量为1 wt.%, Sn与Pt的摩尔比为5/1.

### 2.2 催化剂表征

采用美国麦克公司生产的ASAP 2460型物理吸附仪对催化剂进行低温$N_2$吸附-脱附测试 ($N_2$ adsorption/desorption)；采用德国布鲁克公司生产的D8 Advance型粉末X射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 以及法国HORIBA Jobin Yvon公司生产的显微共聚焦激光拉曼 (Raman) 光谱仪表征催化剂的物相结构及Pt的配位环境；采用德国布鲁克公司生产的Dalton-Aurora M90型电感耦合等离子体质谱仪 (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 测定催化剂中Pt的真实含量；采用天津先权工贸发展有限公司生产的微型TP-5080-B全自动多用吸附仪对催化剂分别进行CO化学吸附表征, 测定Pt分散度 (Pt dispersion), 进行$H_2$程序升温还原表征 (Temperature-programmed reduction with $H_2$, $H_2$-TPR)，以及进行$CO_2$程序升温脱附测试 (Temperature-programmed desorption of $CO_2$, $CO_2$-TPD)；采用美国Thermo Fisher公司生产的Escalab 250Xi型X射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 对催化剂表面元素的价态进行分析；采用美国Thermo scientific公司制造的nicolet iS50

傅立叶变换红外光谱仪获得催化剂的原位CO化学吸附的红外漫反射光谱结果 (Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, DRIFTS); 采用美国麦克公司生产的Micromeritics Autochem 2920型化学吸附仪对催化剂进行$CO_2$脉冲测试; 采用美国TA公司生产的Q1000 DSC热分析系统分析反应后催化剂的积炭. 上述表征手段的具体实验细节见网络版补充材料Note 2.

### 2.3 催化剂性能评价及产物分析方法

采用天津同远恒力科技有限公司生产的微型固定床反应器评价催化剂性能. 首先, 将0.50 g催化剂(40~60目) 与1.50 g (40~60目) 石英砂混合均匀后, 装入内径为9 mm的石英反应管中. 在常压, 500℃, 50 mL/min的10 vol.% $H_2$/Ar条件下, 将催化剂还原1 h, 随后切换为50 mL/min的Ar吹扫30 min. 结束后, 将反应气$C_3H_8$和$CO_2$以及内标气$N_2$按照体积流量比为4/20/1, 总流量为50 mL/min, 通入石英管中进行反应. 在配有TCD (Thermal conductivity detector, HQ和5A分子筛填充柱) 和FID (Flame ionization detector, HP-PLOT Q毛细柱) 的常州盘诺仪器有限公司生产的PANNA A91 Plus型气相色谱仪上对产物以及未反应的原料进行在线分析.

通过内标法对反应后各组分气体进行定量分析, 丙烷和$CO_2$转化率以及不同烃类产物选择性 ($CH_4$、$C_2H_4$、$C_2H_6$、$C_3H_6$) 的计算公式如下 (1~3):

$$C_3H_8\ \text{conv.}=\frac{[F_{C_3H_8}]_{\text{inlet}}-[F_{C_3H_8}]_{\text{outlet}}}{[F_{C_3H_8}]_{\text{inlet}}}\times 100\% \quad (1)$$

$$CO_2\ \text{conv.}=\frac{[F_{CO_2}]_{\text{inlet}}-[F_{CO_2}]_{\text{outlet}}}{[F_{CO_2}]_{\text{inlet}}}\times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Selec. of product } i=\frac{n_i\times[F_i]_{\text{outlet}}}{3\times\left([F_{C_3H_8}]_{\text{inlet}}-[F_{C_3H_8}]_{\text{outlet}}\right)}\times 100\% \quad (3)$$

其中, $F$代表反应物或产物的体积流率 (mL/min), $i$代表烃类产物, $n$代表烃产物相应的碳原子数.

反应过程中, 由于所有催化剂碳平衡都接近100% (97.5% ± 1.5%, 图S1, 网络版补充材料), 说明积炭选择性很低, 因此来自丙烷的CO选择性可通过100%减去其他烃类产物选择性之和得到, 见公式 (4).

$$\text{CO selec.}=\left(1-\sum_i\frac{n_i\times[F_i]_{\text{outlet}}}{3\times\left([F_{C_3H_8}]_{\text{inlet}}-[F_{C_3H_8}]_{\text{outlet}}\right)}\right)\times 100\% \quad (4)$$

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂结构及化学性质分析

#### 3.1.1 织构及结构特征

表1给出了依据不同催化剂的$N_2$等温吸脱附曲线 (图S2, 网络版补充材料) 计算得到的比表面积以及平均孔径. 可以看出, 掺入Zr后, 催化剂的比表面积显著提升, 并且随着Zr含量的增加, 比表面积呈现先增大再减小的趋势, 在PtSn/$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$时最大, 为88 $m^2$/g. 与此相反, 随Zr含量的增加, 催化剂的平均孔径呈现先下降后上升的趋势, 在PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$最小, 为5.8 nm.

催化剂的XRD结果如图1a, b所示, PtSn/$CeO_2$在2$\theta$ = 28.5°、33.1°、47.5°、56.3°、59.1°出现的特征衍射峰, 说明存在立方萤石结构的$CeO_2$ (PDF # 89-8436). 对于PtSn/$ZrO_2$, 在2$\theta$ = 35.3°、50.3°能够检测到归属于四方相$ZrO_2$的特征峰 (PDF # 49-1642), 而在2$\theta$ = 24.4°、28.2°、31.5°、34.4°、40.7°、49.3°处则可以观察到归属于单斜相$ZrO_2$的特征峰 (PDF # 37-1484), 说明该催化剂中的$ZrO_2$为单斜和四方相的混合结构. 引入Zr后, 在PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x$ = 0.4、0.5、0.7) 中只观察到归属于$CeO_2$的特征峰, 并且随着Zr含量的增加, 在2$\theta$ = 28.5°的 (111) 晶面特征峰向高角度出现偏移 (图1b), 这是因为离子半径较小的Zr进入到$CeO_2$晶格中, 导致晶格收缩, 同时并未检测到$ZrO_2$的特征峰, 说明催化剂中形成了良好的固溶体结构, 这与文献报道结果一致[10,12]. 此外, 在所有催化剂的XRD图谱中均未发现金属或氧化态Pt及Sn的特征峰, 表明这两种组分高度分散在载体表面.

采用Raman光谱技术进一步分析了催化剂的缺陷结构以及Pt的配位环境. 载体$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x \neq 1$) 的Raman结果如图S3所示 (网络版补充材料), 在~465 $cm^{-1}$处较强的特征峰, 可以归属于立方萤石结构Ce–O键$F_{2g}$模式的对称伸缩振动峰, 并且未观察到任何$ZrO_2$的特征峰, 说明形成了良好的固溶体结构. 另外, 在~625 $cm^{-1}$处观察到的相对较弱的特征峰, 可归属于铈氧化物表面的氧缺陷[9,10]. 进一步计算两峰强度比值$I_{625}/I_{465}$用于估算载体中的氧缺陷浓度, 结果如表S1

**表 1** PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$的比表面积、平均孔径、Pt负载量及分散度

**Table 1** The surface area, mean pore size, and Pt loading and dispersion of PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$

| Sample | Surface area ($m^2$/g) | Mean pore size (nm) | Pt loading (wt.%) | Pt dispersion (%) |
|---|---|---|---|---|
| PtSn/$CeO_2$ | 44 | 12.9 | 0.96 | 66.6 |
| PtSn/$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ | 88 | 6.5 | 0.97 | 79.1 |
| PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ | 86 | 5.8 | 0.97 | 81.2 |
| PtSn/$Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_2$ | 81 | 7.2 | 0.99 | 71.0 |
| PtSn/$ZrO_2$ | 73 | 12.3 | 0.98 | 21.8 |

(网络版补充材料) 所示. Zr的引入形成固溶体后, 显著提升了$CeO_2$中的氧缺陷浓度, 并且随着Zr含量的增加, $I_{625}/I_{465}$先增加再减小, 在$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$时达到最大, 为0.34.

如图2所示, 当$Ce_{1-x}Zr_xO_2$负载PtSn后, 氧缺陷的特征峰几乎消失, 同时在556和654 $cm^{-1}$处观察到分别归属于桥式Pt–O–Ce振动和Pt–O–Ce键中的Pt–O振动特征峰[9,13]. 这是因为Pt与铈基氧化物载体存在较强的相互作用, 使得Pt能够锚定在载体表面的缺陷位点上[13]. 此外, 随着Zr含量的增加, 归属于桥式Pt–O–Ce振动和Pt–O–Ce键中的Pt–O振动特征峰的强度先增加再减小, 在PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$最强, 说明该催化剂中Pt与载体相互作用最强, 形成了最多的Pt–O–Ce键. 结合图S3 (网络版补充材料) 分析结果, 这可能与其表面具有最丰富的氧缺陷密切相关.

如表1所示, 通过ICP-MS测定的催化剂中Pt的实际含量为0.98 ± 0.02 wt.%, 与理论Pt负载量相近(1 wt.%). 进一步依据催化剂中的实际Pt含量以及CO化学吸附结果计算了Pt分散度 (表1). 与PtSn/$CeO_2$相比, Zr的引入显著提高了Pt分散度, 并且随着Zr含量的增加, Pt分散度呈现先增加再减小的趋势, 在PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$中达到最高, 为81.2%. 相反, PtSn/$ZrO_2$催化剂中Pt分散度最低, 为21.8%. 至于原因, 一方面, 由于Zr引入后, 催化剂比表面积的增加有助于Pt的分散; 另一方面, 考虑到PtSn/$ZrO_2$较高的比表面积以及最低的Pt分散度, 除比表面积外, $Ce_{1-x}Zr_xO_2$固溶体表面丰富的缺陷对锚定Pt, 提高其分散度也发挥着关键作用[14].

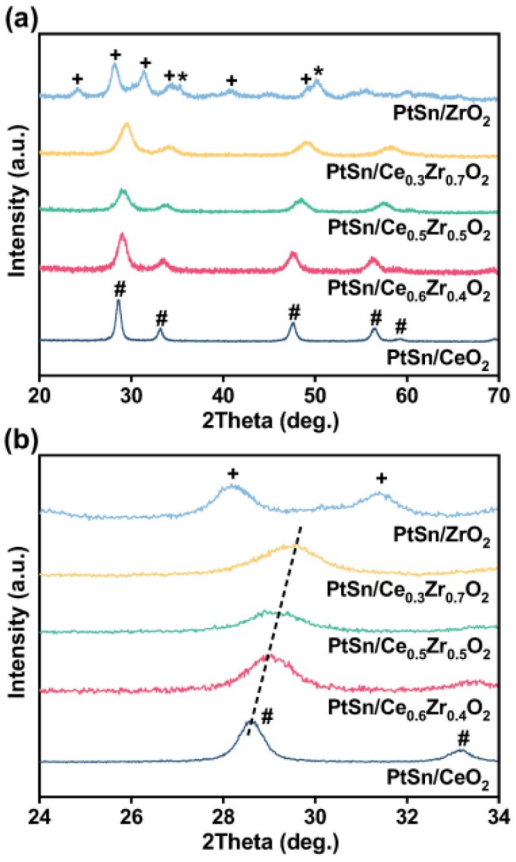


**图 1** (网络版彩图) PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$的XRD图谱: (a) $2\theta$ = 20°~70°; (b) $2\theta$ = 24°~34°. #: 立方相氧化铈; +: 单斜相氧化锆; *: 四方相氧化锆

**Figure 1** (Color online) XRD patterns of PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$: (a) $2\theta$ = 20°–70°; (b) $2\theta$ = 24°–34°. #: Cubic ceria; +: Monoclinic zirconia; *: Tetragonal zirconia.

### 3.1.2 还原行为及氧缺陷

催化剂的$H_2$-TPR结果如图3a所示, 能够清楚地在280, 435以及825℃附近观察到三个明显的$H_2$消耗峰, 可分别归属于催化剂表面氧物种 ($PtO_x$、$Ce_{1-x}Zr_xO_2$等), $SnO_2$以及$Ce_{1-x}Zr_xO_2$中体相氧物种的还原[9,14]. 随着Zr的引入, 催化剂在低温280℃的还原峰面积显著增加, 相应的在435和825℃的还原峰面积减小, 说明Zr的引入改善了催化剂的还原性能. 考虑到催化剂表面氧物种的还原与氧缺陷浓度密切相关[10], 计算了每克催化剂在280℃的耗氢量, 结果如表2所示. 随着Zr含量的增加, 催化剂在该还原温度下的耗氢量先增大后减小, 在PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$时达到最大, 为0.72 mmol/g. 而对于PtSn/$ZrO_2$, 其耗氢量最小, 为0.32 mmol/g, 说明还

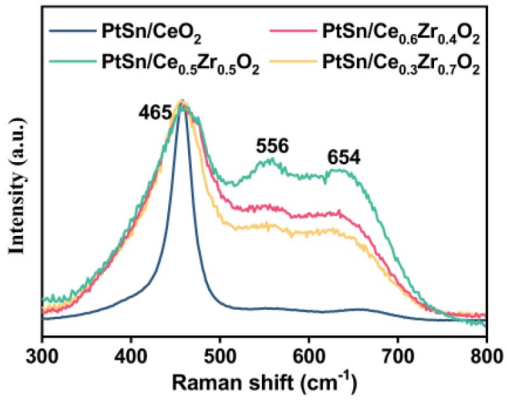


**图 2**　(网络版彩图) PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$的归一化Raman图

**Figure 2**　(Color online) Normalized Raman spectra of PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$.

原性能最差. 以上结果表明, Zr的引入促进了催化剂表面氧物种的还原, 并且其程度与Zr含量密切相关. 至于原因, 将Zr掺入到$CeO_2$后, 显著增加了催化剂表面氧缺陷含量 (图S3及表S1, 网络版补充材料), 提高了晶格氧的移动能力, 进而更容易被$H_2$还原[10,14].

为了进一步分析Zr的引入对PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$表面缺陷的影响, 采用XPS分析了还原后催化剂表面的Ce价态. 如图3b所示, Ce 3d谱图可以拟合为来自两对自旋轨道上的八个峰, 其中, $v$、$v''$、$v'''$和$u$、$u''$、$u'''$分别代表$Ce^{4+}$ $3d_{5/2}$和$Ce^{4+}$ $3d_{3/2}$的特征峰; 而$v'$和$u'$为$Ce^{3+}$ $3d_{5/2}$和$Ce^{3+}$ $3d_{3/2}$的特征峰[10,15]. 由分峰结果, 即$v'$和$u'$的峰面积变化可以初步判断出, 催化剂表面$Ce^{3+}$含量与Zr含量密切相关. 为了进行定量比较, 用峰面积的比值, 即$Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$, 计算了$Ce^{3+}$的相对含量. 如表2所示, Zr的引入显著提高了催化剂表面$Ce^{3+}$的相对含量, 并且随着Zr含量的增加, 先增加再减小, 在PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$中最高, 说明该催化剂表面氧缺陷含量最多. 对还原后催化剂表面氧物种的XPS分析结果也得到了一致的结论, 具体见图S4 (网络版补充材料).

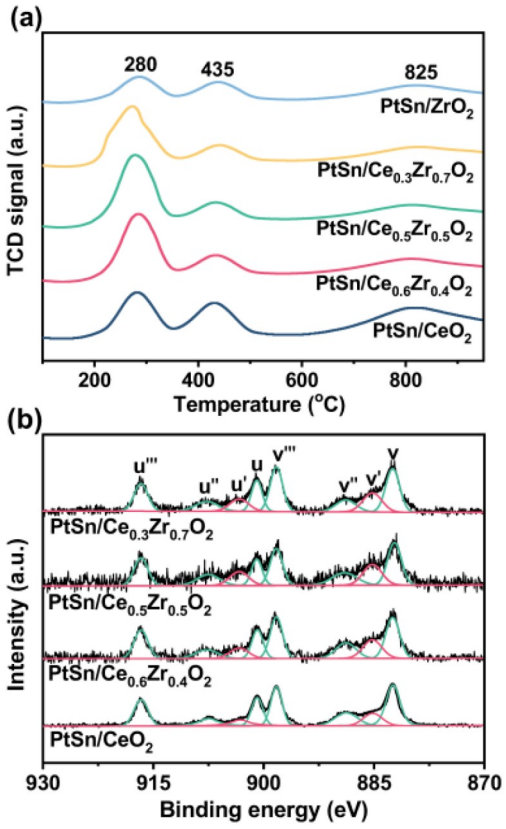


**图 3**　(网络版彩图) 新鲜PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$的$H_2$-TPR (a) 和还原后PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 的Ce 3d XPS (b) 图

**Figure 3**　(Color online) $H_2$-TPR patterns of the fresh PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ (a) and Ce 3d XPS of the reduced PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ (b).

**表 2**　新鲜PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$的$H_2$-TPR中表面氧物种耗氢量, 以及还原后催化剂的XPS中$Ce^{3+}$浓度, $CO_2$-TPD中$CO_2$脱附量和$CO_2$脉冲中的$CO_2$消耗量

**Table 2**　$H_2$ consumption of surface oxygen species during $H_2$-TPR over the fresh PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$, and the content of $Ce^{3+}$ determined by XPS, the amount of desorbed $CO_2$ during $CO_2$-TPD, and the amount of consumed $CO_2$ during $CO_2$-pulse experiment over the reduced catalysts

| Sample | $H_2$ consumption (μmol/g) | $Ce^{3+}/(Ce^{4+}+Ce^{3+})$ (%) | $CO_2$ desorption (μmol/g) | $CO_2$ consumption (μmol/g) |
|---|---|---|---|---|
| PtSn/$CeO_2$ | 0.40 | 15.7 | 72 | 72 |
| PtSn/$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ | 0.66 | 19.0 | 142 | 411 |
| PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ | 0.72 | 22.3 | 155 | 479 |
| PtSn/$Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_2$ | 0.62 | 20.3 | 86 | 307 |
| PtSn/$ZrO_2$ | 0.32 | - | 55 | 0 |

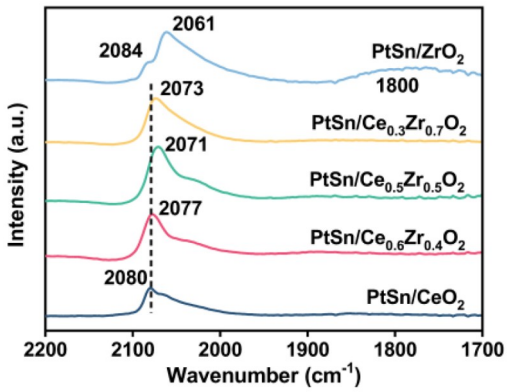


**图 4** (网络版彩图) 还原后PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$的原位CO化学吸附DRIFTS图

**Figure 4** (Color online) *In-situ* DRIFTS of CO adsorption on the reduced PtSn/ $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ catalysts.

### 3.1.3 原位CO化学吸附DRIFTS及化学状态

采用原位CO化学吸附DRIFTS对还原后催化剂进行了表征. 如图4所示, PtSn/$ZrO_2$在1800, 2061和2084 $cm^{-1}$处观察到的三个谱带, 可分别归属于CO在两个相邻Pt金属原子上的桥式吸附, CO在中等配位$Pt^0$上, 例如Pt颗粒的台阶位的线式吸附以及CO在大尺寸且高度配位的金属Pt颗粒的线式吸附[9,16]. 与此相反, 对于铈基氧化物作为载体的催化剂, CO在两个相邻Pt金属原子上的桥式吸附以及在大尺寸且高度配位的金属Pt颗粒的线式吸附特征峰消失, 只在2070 $cm^{-1}$附近观察到CO在Pt颗粒台阶位上的线式吸附, 这说明与$ZrO_2$相比, 铈基氧化物载体提高了Pt分散度[9,16], 这与CO化学吸附结果一致 (表1). 此外, 与PtSn/$CeO_2$相比, Zr引入后催化剂中Pt颗粒台阶位上的CO线式吸附特征峰从2080 $cm^{-1}$向低波数偏移, 说明CO与相应Pt位点之间的相互作用减弱, 这是因为Pt电子密度的增加, 更多的电子反馈到CO分子上的2π*反键轨道上[9,17,18]. 上述结果表明, Zr引入形成富缺陷的$Ce_{1-x}Zr_xO_2$固溶体能够促进PtSn合金的形成, 进而提高Pt电子密度及分散度.

还原后PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$的Pt 4f的XPS结果如图S5a所示(网络版补充材料), 分别在72.2($4f_{7/2}$)和75.7 eV ($4f_{5/2}$)处出现的特征峰说明了$Pt^0$和$Pt^{2+}$共存在催化剂表面[19,20]. 进一步对特征峰进行拟合分析, 基于峰面积计算的$Pt^0$ 相对含量为53.8%, 说明金属态Pt的存在. 一般而言, Sn $3d_{5/2}$的XPS结果中$Sn^{2+}$/$Sn^{4+}$和$Sn^0$的信号分别位于486.7和485.7 eV附近[8,16]. 然而, 如图S5b (网络版补充材料) 所示, 还原后PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$的Sn $3d_{5/2}$的XPS中只在486.5 eV附近观察到一个明显的特征峰, 表明$Sn^{2+}$/$Sn^{4+}$和$Sn^0$物种共存在该催化剂表面. 进一步对该峰进行拟合分析, 并计算出$Sn^0$的相对含量为11.0%. 结合原位CO化学吸附DRIFTS结果 (图4), 说明还原后PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$表面形成了良好的PtSn合金结构.

### 3.2 $CO_2$氧化丙烷脱氢反应性能

图5a为催化剂在$CO_2$-ODP中的初始丙烷转化率 (反应时间 = 5 min), 随Zr含量从0增加到1, 丙烷转化率先上升再下降. 其中, PtSn/$CeO_2$的丙烷转化率为22%, 而PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$的最高, 为36%, 随Zr含量进一步增加, 在PtSn/$ZrO_2$时最低, 仅为19%.

初始$CO_2$转化率如图5b所示, 除PtSn/$ZrO_2$外, 所有催化剂的$CO_2$转化率与丙烷转化率的变化规律一致, 说明丙烷和$CO_2$能够被同步高效活化转化. 虽然PtSn/$ZrO_2$的$CO_2$转化率最高, 但其丙烷转化率却最低. 结合文献报道结果[9,21], 这可能是由于丙烷和$CO_2$发生了重整反应.

进一步分析了产物选择性, 如图5c所示, 与PtSn/$CeO_2$相比, 随着Zr含量从0增加到0.7, 催化剂的丙烯选择性略微有所提高, 从82%增加到86%左右. 而PtSn/$ZrO_2$的丙烯选择性最低, 仅为70%. 进一步对不同催化剂的副产物进行了分析, 结果如图5d所示, PtSn/$ZrO_2$的$CH_4$、$C_2H_4$以及$C_2H_6$的选择性之和最大, 为8%, 说明发生裂解反应的程度最高[22]. 相反, 其余催化剂的$CH_4$、$C_2H_4$以及$C_2H_6$的选择性之和较低, 均在4%左右. 另外, 如图5e所示, 对于PtSn/$CeO_2$, 由丙烷与$CO_2$重整反应产生的CO选择性为13%, 而PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x$ = 0.4、0.5、0.7) 的CO选择性较低, 在7%左右. 综合对比来自裂解及重整反应的副产物选择性结果可以看出, Zr的引入能够改善PtSn/$CeO_2$丙烯选择性的主要原因是抑制了重整反应的进行. 此外, PtSn/$ZrO_2$的CO选择性远高于其它催化剂, 为21%, 同时$CH_4$、$C_2H_4$以及$C_2H_6$的选择性之和也最大, 因此丙烯选择性最低.

如图S6 (网络版补充材料) 所示, 随着反应时间的增加, 所有催化剂的丙烷转化率均出现不同程度的降低. 其中, PtSn/$ZrO_2$失活最快, 反应20 min后, 丙烷转化率迅速从19%降到5%以下. 为了定量比较不同催化剂的失活程度, 计算了相对失活速率 ($R$), 即$R = (X_1 -$

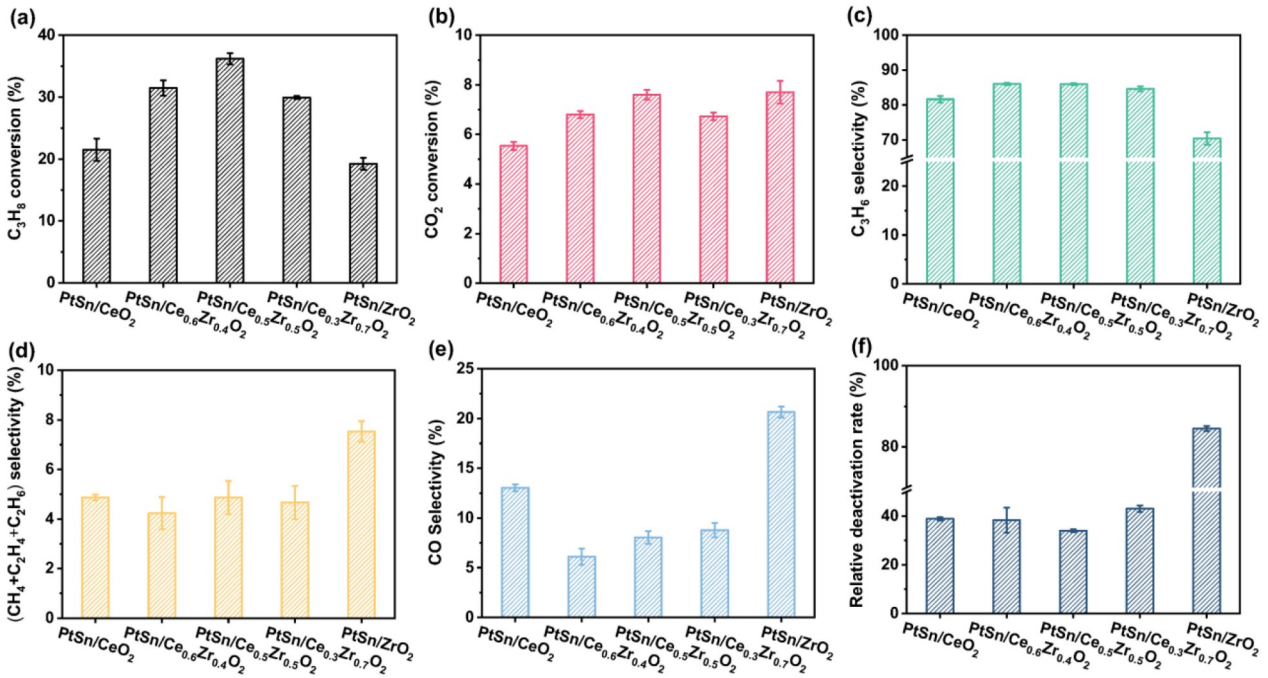


**图 5**　(网络版彩图) PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$催化$CO_2$-ODP (反应时间 = 5 min) 的初始丙烷转化率 (a), $CO_2$转化率 (b), 丙烯选择性 (c), $CH_4 + C_2H_4 + C_2H_6$选择性 (d), 源自丙烷的CO选择性 (e) 以及相对失活速率 (f)

**Figure 5**　(Color online) The initial $C_3H_8$ conversion (a), $CO_2$ conversion (b), $C_3H_6$ selectivity (c), $CH_4 + C_2H_4 + C_2H_6$ selectivity (d), selectivity of CO produced from $C_3H_8$ (e) at a time on stream of 5 min, and the relative deactivation rate (f) over PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ for $CO_2$-ODP.

$X_2)/X_1$, 其中, $X_1$和$X_2$分别为反应时间为5和80 min时的丙烷转化率. 如图5f所示, 随着Zr含量的增加, $R$先减小再增加, 在PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$时最低, 为34%, 说明稳定性最好.

进一步将综合性能最优的PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$与文献报道的最优催化剂的$CO_2$-ODP反应性能结果进行了比较. 相关催化剂名称, 反应条件以及计算的丙烯时空收率 (Space time yield, STY) 列于表S2中 (网络版补充材料). 可以看出, 即使反应温度在500℃下, 本工作开发的PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$的STY为0.56 $kg_{C_3H_6}/kg_{Cat}/h$, 显著高于550~600℃下的体相以及负载型金属氧化物(例如Zn、V、Cr基等) 的STY值 (0.03~0.55 $kg_{C_3H_6}/kg_{Cat}/h$). 当与报道的负载型金属催化剂的STY对比时, PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$的值高于部分负载型金属的(0.18~2.82 $kg_{C_3H_6}/kg_{Cat}/h$). 其中, Pt含量为3 wt.%, 反应温度为550℃的Pt-Co-In/$CeO_2$催化剂[6]的STY最高(2.82 $kg_{C_3H_6}/kg_{Cat}/h$). 对比反应条件及催化剂活性组分含量, PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$的STY相对部分催化剂较低的主要原因可能是其较低的反应温度和Pt含量.

### 3.3　影响催化剂活性和选择性的关键因素

上述催化剂表征与评价结果表明, Zr含量显著影响PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$的结构、化学性质以及催化$CO_2$-ODP的活性和选择性. 如图S7a, b (网络版补充材料) 所示, PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$的初始丙烷转化率和丙烯收率分别为36%和31%. 然而, 载体$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$的丙烷转化率明显较低, 在10%以下, 并且从丙烯收率结果看, 几乎没有丙烯生成, 说明PtSn是催化$CO_2$-ODP的关键组分. 因此首先, 将催化剂的Pt分散度 (表1) 与丙烷转化率 (图5a) 进行关联分析, 可以看出Pt分散度越高的催化剂活性越好. 结合催化剂表征结果, 这说明Zr的引入提高PtSn/$CeO_2$的比表面积以及表面氧缺陷, 进而改善Pt分散度是增强催化剂活性的重要原因之一. 值得注意的是, PtSn/$CeO_2$的Pt分散度为66.6%, 相应的丙烷转化率为22%, 而PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$的Pt分散度为81.2%, 按照活性位点的数量与其转化丙烷分子的数量为正比例关系推算, 该催化剂的丙烷转化率应该为27%. 然而, PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$的实际丙烷转化率高达36%, 说明除了Pt分散度外, 还有其他因素显著影响催化剂活性.

研究结果表明[9,23]，PtSn/$CeO_2$催化$CO_2$-ODP可能遵循氧化还原机理，除活性物种的数量外，氧化-还原循环速率的快慢也是影响催化剂活性的关键因素．结合表征结果，Zr的引入能够提升催化剂的氧缺陷浓度，这有望强化$CO_2$吸附与活化，提高活性．

基于以上分析，首先对还原后催化剂进行了$CO_2$-TPD表征，结果如图6所示．随着Zr含量从0增加到0.7，PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$表面的$CO_2$脱附峰温度从PtSn/$CeO_2$的190℃逐渐增加到235℃．同时，与PtSn/$CeO_2$相比，Zr引入后催化剂的$CO_2$脱附峰面积也有不同程度的增加．以上结果说明，Zr的引入显著增强了PtSn/$CeO_2$吸附$CO_2$的能力．进一步比较了不同催化剂的$CO_2$脱附量，从表2可以看出，随着Zr含量的增加，催化剂的$CO_2$脱附量先上升再下降，在PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$时达到最高，为155 μmol/g．相反，对于PtSn/$ZrO_2$，$CO_2$的脱附峰温度 (150℃) 以及脱附量 (55 μmol/g) 都最低，说明吸附$CO_2$能力最弱．结合图5a的反应活性结果，PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$在$CO_2$-TPD中$CO_2$脱附量的变化规律与其活性变化完全一致，即催化剂对$CO_2$的吸附能力越强，其活性越高．

依据氧化还原机理，催化剂吸附$CO_2$越强，其能够活化转化$CO_2$，并补充晶格氧，促进氧化-还原循环进行的能力可能越好．为验证这一推论，在反应温度下(500℃)，对还原后催化剂进行了$CO_2$脉冲实验，其中PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$的结果如图7a所示，其余催化剂的结果见图S8 (网络版补充材料)．除PtSn/$ZrO_2$外，还原后催化剂经$CO_2$脉冲后均有CO产生，说明$CO_2$能够被还原并补充催化剂中的晶格氧．对比不同催化剂$CO_2$脉冲结果可以看出，$CO_2$的消耗量与催化剂中的Zr含量密切相关，因此进一步计算了还原后催化剂在$CO_2$脉冲中累计消耗的$CO_2$量，结果见表2，随着Zr含量的增加，催化剂的$CO_2$消耗量先增加再减小，在PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$时最大，为479 μmol/g．上述变化可能与催化剂中氧缺陷浓度密切相关[10]，因此分别将还原后PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x$ = 0, 0.4, 0.5以及0.7) 的表面$Ce^{3+}$或$O_\beta$浓度与$CO_2$消耗量进行了关联 (图S9a, b, 网络版补充材料)，可以看出催化剂中氧缺陷浓度越高，$CO_2$消耗量越多，说明活化转化$CO_2$的能力越强．进一步将不同催化剂的$CO_2$消耗量与其丙烷转化率相关联，结果如图7b所示，两者之间存在良好的线性关系，即催化剂的$CO_2$消耗量越高，其活性越好．以上结果表明，除Pt分散度外，催化剂活化转化$CO_2$，补充晶格氧的能力也是影响活性的重要因素之一．对于PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$中不同组分的催化功能而言，一方面，载体$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$几乎不能催化$CO_2$-ODP到丙烯，高丙烯收率主要来源于PtSn (图S7a, b, 网络版补充材料)．另一方面，与PtSn/$ZrO_2$ (载体氧化还原性能较差) 相比，只有$CeO_2$以及$Ce_{1-x}Zr_xO_2$固溶体负载的PtSn催化剂能够将$CO_2$转化为CO (图7a和图S8，网络版补充材料)，说明铈基氧化物是活化转化$CO_2$的关键组分．此外，在PtSn/$CeO_2$催化$CO_2$-ODP的前期研究中发现Sn修饰的Pt–O–Ce键是反应的活性中心[9]，因此结合本工作的现有结果可以推论出，PtSn与$Ce_{1-x}Zr_xO_2$在其界面处的协同作用可能是催化剂高活性的关键．

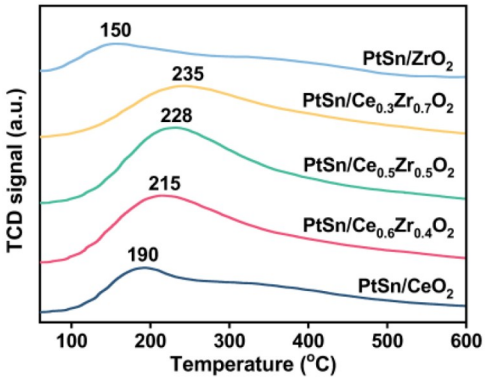


**图 6** (网络版彩图) 还原后PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$的$CO_2$-TPD图
**Figure 6** (Color online) $CO_2$-TPD profiles of the reduced PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ catalysts.

对于产物选择性，与PtSn/$CeO_2$相比，Zr引入后催化剂的丙烯选择性略微有所提升．基于对副产物选择性的分析可以看出，Zr引入后抑制了PtSn/$CeO_2$在$CO_2$-ODP中重整反应的发生．结合原位CO化学吸附DRIFTS结果 (图4)，这是因为Zr引入后形成富缺陷的$Ce_{1-x}Zr_xO_2$固溶体能够促进PtSn合金的形成，提高Pt电子密度，进而使催化剂具有更高的选择性活化丙烷分子中C–H键的能力，同时对C–C键保持相对惰性[8,9]．而对于PtSn/$ZrO_2$，大颗粒Pt的存在以及Pt与Sn较弱的相互作用导致该催化剂更倾向于打断丙烷分子中的C–C键，因此重整以及裂解的程度最高，而丙烯选择性最低．

### 3.4 催化剂失活分析

图5f及图S6 (网络版补充材料) 结果表明，随着反

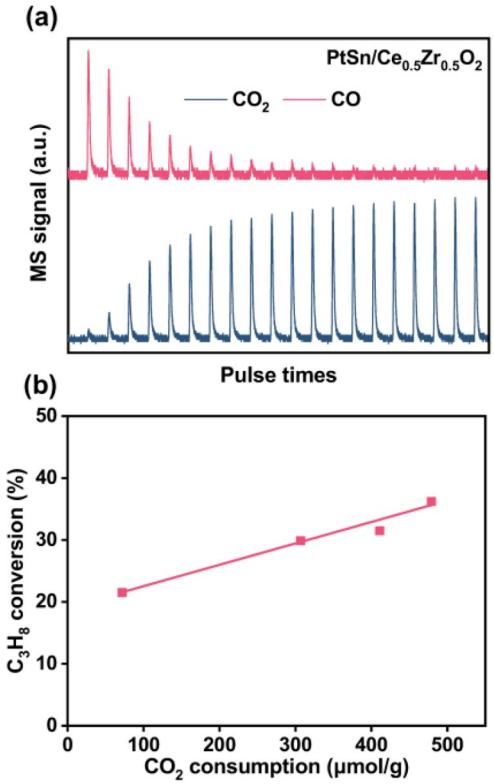


**图 7**　(网络版彩图) 还原后PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$的$CO_2$脉冲质谱图 (a) 以及PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$在$CO_2$脉冲实验中的$CO_2$消耗量与丙烷转化率关系图 (b)

**Figure 7**　(Color online) The transient MS responses of the consecutive $CO_2$ pulses over the reduced PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ catalyst (a), and correlation of the $CO_2$ consumption during $CO_2$ pules experiment and $C_3H_8$ conversion over PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ (b).

应时间的增加, 所有催化剂都出现了失活, 并且失活程度与Zr含量密切相关. 一般而言, 催化剂在$CO_2$-ODP反应中会不可避免地产生积炭, 覆盖活性位点, 导致其失活[22]. 因此, 对反应80 min后的催化剂在空气气氛下进行了TG表征, 结果如图S10 (网络版补充材料) 所示, 所有反应后催化剂均出现不同程度的失重. 其中, 50~150℃的失重归属于自由水以及物理吸附水的挥发, 其占总质量的比例非常小, 不足0.5%; 在200~400℃的失重归属于催化剂表面积炭的燃烧[24,25]. 基于TG结果, 表3给出了反应后催化剂的积炭含量, 除PtSn/$ZrO_2$外, 催化剂活性越高, 即转化丙烷的量越多, 其积炭量越多, 在PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$时最多, 为2.2%.

进一步计算了反应后催化剂的积炭速率, 即$CO_2$-ODP中催化剂转化1 mol丙烷时的积炭量. 如表3所示, 其变化趋势与积炭量的一致. 此外, 对于PtSn/$ZrO_2$, 活性虽然最低, 但积炭量和积炭速率显著高于其它催化剂, 这可能是因为其表面副反应较多导致的结果[8]. 关联表3与图5f结果可以看出, 不同反应后催化剂的积炭量或积炭速率变化规律与相对失活速率变化规律相反, 其中PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$的稳定性最好, 但积炭量和积炭速率却最高, 说明积炭可能不是导致催化剂失活的关键原因.

**表 3**　反应后PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$的积炭量和积炭速率

**Table 3**　Content of the deposited coke and coking rate over the spent PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ catalysts

| Sample | Coke content (%) | Coking rate (g/mol) |
|---|---|---|
| PtSn/$CeO_2$ | 1.0 | 1.38 |
| PtSn/$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ | 2.0 | 1.53 |
| PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ | 2.2 | 1.56 |
| PtSn/$Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_2$ | 1.6 | 1.37 |
| PtSn/$ZrO_2$ | 2.3 | 8.31 |

综合分析催化剂的结构、化学性质以及性能评价结果, PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$稳定性最好的原因可能有以下几个方面: (1) 较高的比表面积能够在一定程度上缓解积炭堵塞催化剂孔道, 覆盖活性位的影响; (2) 表面丰富的氧缺陷能够提高$CO_2$补充晶格氧的能力, 维持氧化-还原循环的有效进行[9]; (3) 能够发生$CO_2$参与的逆Boudouard反应 ($CO_2$ + C → 2CO), 消除部分积炭[6,26]. 其中, 对于原因 (1), 可通过对比分析催化剂的比表面和积炭表征结果 (表1和3) 反映出来. 而对于原因 (2), 一方面, 考虑到PtSn/$ZrO_2$比表面积显著高于PtSn/$CeO_2$, 但稳定性却最差, 说明除比表面积外, 还有其它因素显著影响催化剂稳定性; 另一方面, 基于氧化还原机理, 铈基氧化物作为载体时, 催化剂能够有效还原$CO_2$并补充晶格氧, 维持良好的氧化-还原循环, 进而表现出优良的稳定性. 其中, PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$吸附和活化$CO_2$能力最强, 因此活性和稳定性最好.

对于原因 (3), 采用原位Raman探究了反应条件下PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$和PtSn/$ZrO_2$发生$CO_2$参与的逆Boudouard反应, 消除积炭的能力. 如图8a, b所示, 反应后催化剂在拉曼位移为1330和1600 $cm^{-1}$检测到了明显的积炭物种特征峰, 可分别归属于无序结构的碳 (*D*键) 和一阶散射$E_{2g}$模式的石墨炭 (*G*键). 反应温度下, 对于反应后PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, 随着$CO_2$处理时间从0增

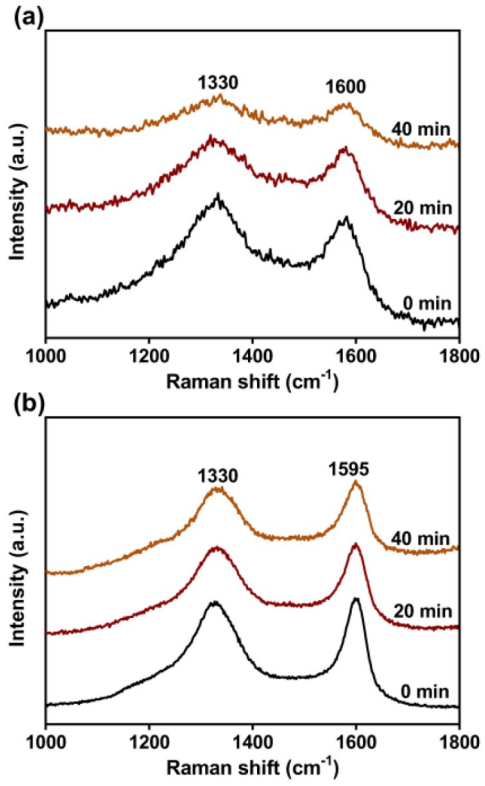


**图 8** (网络版彩图) 反应后PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (a) 和PtSn/$ZrO_2$ (b) 在500℃下随$CO_2$处理时间变化的Raman结果

**Figure 8** (Color online) *In-situ* Raman spectra of the spent PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (a) and PtSn/$ZrO_2$ catalysts (b) at 500℃ in a flow of $CO_2$.

加到40 min, 代表积炭的拉曼信号峰逐渐减弱 (图8a), 说明$CO_2$能够有效消除该催化剂表面的积炭[6,26]. 相反, 对于反应后PtSn/$ZrO_2$, 尽管在$CO_2$气氛下处理20 min后, 代表积炭的Raman特征峰强度略微降低, 但随着处理时间进一步增加到40 min, Raman信号强度几乎不变, 说明$CO_2$不能有效消除该催化剂表面的积炭. 结合$CO_2$脉冲结果, 这是因为与PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$相比, PtSn/$ZrO_2$不能将$CO_2$还原补充晶格氧, 所以逆Boudouard反应无法有效进行. 因此, PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$表面能够发生逆Boudouard反应也是其稳定性较好的重要因素之一.

## 4 结论

本论文针对$CO_2$-ODP催化剂性能普遍较差的难题, 从载体改性的角度出发, 在$CeO_2$中引入不同含量的Zr, 制备了一系列PtSn/$Ce_{1-x}Zr_xO_2$催化剂 ($x$ = 0、0.4、0.5、0.7、1.0), 系统地考察了Zr引入量对PtSn/$CeO_2$催化$CO_2$-ODP反应性能的影响. 结合催化剂表征结果, 在$CeO_2$中引入Zr形成$Ce_{1-x}Zr_xO_2$固溶体后能够提高PtSn/$CeO_2$的Pt分散度及电子密度、强化$CO_2$吸附活化等, 进而显著改善了其催化$CO_2$-ODP反应的活性, 丙烯选择性以及稳定性. 其中, PtSn/$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$中氧缺陷浓度最高, 吸附活化$CO_2$能力最强, 一方面可以及时补充催化剂在反应中消耗的晶格氧, 促进氧化还原循环的进行, 另一方面还能够促进逆Boudouard反应的发生, 消除部分积炭, 因此综合性能最好. 上述结果有望为开发高效的$CO_2$-ODP反应Pt基催化剂提供有效指导.

## 补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其质量和内容负责.

## 参考文献

1 Chen S, Chang X, Sun G, Zhang T, Xu Y, Wang Y, Pei C, Gong J. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 3315–3354
2 Li KX, Cai X, Liu HB, Liu XY, Shan YL, Feng X, Chen D. *React Chem Eng*, 2024, 9: 1292–1312
3 Xing F, Furukawa S. *Chem Eur J*, 2023, 29: e202202173
4 Otroshchenko T, Jiang G, Kondratenko VA, Rodemerck U, Kondratenko EV. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 473–527
5 Yuan Y, Porter WN, Chen JG. *Trends Chem*, 2023, 5: 840–852
6 Xing F, Nakaya Y, Yasumura S, Shimizu K, Furukawa S. *Nat Catal*, 2022, 5: 55–65
7 Zhai P, Xie Z, Huang E, Aireddy DR, Yu H, Cullen DA, Liu P, Chen JG, Ding K. *Chem*, 2023, 9: 3268–3285
8 Wang L, Yang GQ, Ren X, Liu ZW. *Nanomaterials*, 2022, 12: 417
9 Yang GQ, Ren X, Kondratenko VA, Zhang HB, Kondratenko EV, Liu ZW. *Nano Res*, 2023, 16: 6237–6250
10 Wang H, Yang GQ, Song YH, Liu ZT, Liu ZW. *Catal Today*, 2019, 324: 39–48

11 Devaiah D, Reddy LH, Park SE, Reddy BM. *Catal Rev*, 2018, 60: 177–277

12 Wang H, Cao FX, Song YH, Yang GQ, Ge HQ, Liu ZT, Qu YQ, Liu ZW. *J $CO_2$ Util*, 2019, 34: 99–107

13 Lee J, Ryou YS, Chan X, Kim TJ, Kim DH. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 25870–25879

14 Tan W, Xie S, Cai Y, Wang M, Yu S, Low KB, Li Y, Ma L, Ehrlich SN, Gao F, Dong L, Liu F. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 12607–12618

15 Yang G-Q, Niu Y, Kondratenko VA, Yi X, Liu C, Zhang B, Kondratenko EV, Liu Z-W. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202310062

16 Motagamwala AH, Almallahi R, Wortman J, Igenegbai VO, Linic S. *Science*, 2021, 373: 217–222

17 Wang HZ, Zhang W, Jiang JW, Sui ZJ, Zhu YA, Ye GH, Chen D, Zhou XG, Yuan WK. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 867–876

18 Balakrishnan K. *J Catal*, 1992, 138: 491–499

19 Liu HH, Wang Y, Jia AP, Wang SY, Luo MF, Lu JQ. *Appl Surf Sci*, 2014, 314: 725–734

20 Yan D, Li T, Liu P, Mo S, Zhong J, Ren Q, Sun Y, Cheng H, Fu M, Wu J, Chen P, Huang H, Ye D. *Chemosphere*, 2021, 279: 130658

21 Gomez E, Kattel S, Yan B, Yao S, Liu P, Chen JG. *Nat Commun*, 2018, 9: 1398

22 Jiang X, Sharma L, Fung V, Park SJ, Jones CW, Sumpter BG, Baltrusaitis J, Wu Z. *ACS Catal*, 2021, 11: 2182–2234

23 Wang Y, Wang J, Zhang Y, Guo Q, An J, Liang Y, Wang Y, Cao P, Heggen M, Dunin-Borkowski RE, Zhu X, Li X, Wang F. *ChemCatChem*, 2022, 14: e202200982

24 Yang GQ, He YJ, Song YH, Wang J, Liu ZT, Liu ZW. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 17850–17861

25 Wang J, Song YH, Yuan EH, Liu ZT, Liu ZW. *Catal Lett*, 2023, 153: 790–804

26 Xing F, Ma J, Shimizu K, Furukawa S. *Nat Commun*, 2022, 13: 5065

# Oxidative dehydrogenation of propane to propene with carbon dioxide catalyzed by $PtSn/Ce_{1-x}Zr_xO_2$

Xing Ren, Guo-Qing Yang, Zhong-Wen Liu*

*Key Laboratory of Syngas Conversion of Shaanxi Province, School of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China*

**Corresponding author (email: zwliu@snnu.edu.cn)*

**Abstract:** The oxidative dehydrogenation of propane with carbon dioxide ($CO_2$-ODP) is an energy-saving, efficient, and environmentally friendly process for propene production. However, the development of a high-performance catalyst is the key for its industrialization. Based on the understanding that the catalytic $CO_2$-ODP involves the simultaneous activation of propane and $CO_2$ molecules, this work investigates the effect of oxygen defects on the catalytic performance of $CO_2$-ODP over $PtSn/Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x$ = 0, 0.4, 0.5, 0.7 and 1.0) from the perspective of the enhanced $CO_2$ activation. The results show that the $CO_2$-ODP reaction catalyzed by $PtSn/Ce_{1-x}Zr_xO_2$ follows the Mars-van-Krevelen redox mechanism. In comparison with $PtSn/CeO_2$, the introduction of Zr leads to the formation of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ solid solution in the catalyst, which increases the content of oxygen defects. As a result, the dispersion of Pt, and the ability for the adsorption and activation of $CO_2$ are increased, thus significantly enhance the catalytic performance for $CO_2$-ODP. Among them, the $PtSn/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ catalyst shows the most oxygen defects, the highest Pt dispersion, and the best ability for the adsorption and activation of $CO_2$, so that can supplement the consumed lattice oxygen species over the catalyst during the reaction timely, and promote the redox cycles, resulting in the highest propane conversion (31%). The analysis of the catalyst deactivation indicates that $PtSn/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ shows the best ability for the adsorption and activation of $CO_2$ to supplement the consumed lattice oxygen species, which not only maintains the redox cycles during the reaction, but also promotes the reverse Boudouard reaction and eliminates the carbon deposition, leading to the highest stability.

**Keywords:** propane dehydrogenation, carbon dioxide, propene, Pt-based catalyst, ceria-zirconia solid solution

**doi:** 10.1360/SSC-2024-0111