

引用:刁明薇,赵振宇,刘一凡,等.乙醇光催化转化研究进展[J].聊城大学学报(自然科学版),2026,39(5):661-672.

Citation: Diao Mingwei, Zhao Zhenyu, Liu Yifan, Wei Zhen, Liu Yuxi, Deng Jiguang, Dai Hongxing, Jing Lin. Recent advances in photocatalytic ethanol conversion[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026, 39(5): 661-672.

文章编号 1672-6634(2026)05-0661-12

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2026030013

乙醇光催化转化研究进展

刁明薇^{1,2}, 赵振宇^{1,2}, 刘一凡^{1,2}, 魏振^{1,2}, 刘雨溪^{1,2}, 邓积光^{1,2}, 戴洪兴^{1,2}, 敬林^{1,2}

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124; 2. 北京工业大学 材料循环低碳再生全国重点实验室, 北京 100124)

摘要 乙醇(C_2H_5OH)是来源广泛且易于储存和运输的液体平台分子,在太阳能驱动的绿色化学转化中具有重要研究价值。乙醇光催化转化已形成多类型研究体系,主要包括光催化重整、选择性脱氢以及光(热)协同脱水等反应路线。围绕上述反应类型,综述了乙醇光催化转化的基本反应特征、产物分布规律与反应网络机理,归纳不同催化体系中乙醇活化与产物选择性形成规律,并总结常用催化材料与构筑策略在提升光吸收、载流子分离及反应选择性方面的作用。进一步讨论了当前研究在反应选择性、机理认知、性能评价与稳定性等方面面临的关键问题,提出未来研究思路,为乙醇光催化定向转化与潜在应用提供参考。

关键词 乙醇光催化; 反应路径; 表界面工程; 选择性调控

中图分类号 TQ203;O643.36

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Recent advances in photocatalytic ethanol conversion

DIAO Mingwei^{1,2}, ZHAO Zhenyu^{1,2}, LIU Yifan^{1,2}, WEI Zhen^{1,2},
LIU Yuxi^{1,2}, DENG Jiguang^{1,2}, DAI Hongxing^{1,2}, JING Lin^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. National Key Laboratory for Material Cycle Low-Carbon Regeneration, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract Ethanol (C_2H_5OH) is a widely available and readily storable/transportable liquid platform molecule, attracting increasing interest in solar-driven green chemical conversions. Photocatalytic ethanol conversion has evolved into a multi-route research landscape, primarily encompassing photo-reforming, selective dehydrogenation, and photo(thermal)-assisted dehydration. This review summarizes the fundamental reaction characteristics, product-distribution features, and mechanistic reaction networks of these representative routes. General principles governing ethanol activation and product selectivity across different catalytic systems are outlined, and common catalyst materials and construction strategies are discussed with respect to their roles in improving light harvesting, charge-carrier separation, and reaction selectivity. Key challenges in selectivity control, mechanistic understanding, performance evaluation, and long-term stability are further highlighted, and prospective research directions are proposed to facilitate the rational design and potential application of photocatalytic ethanol conversion.

Keywords ethanol photocatalysis; reaction pathways; surface/interface engineering; selectivity control

收稿日期:2026-03-18

基金项目:国家自然科学基金项目(225790006,51902008)资助

通信作者:敬林,男,汉族,博士,教授,博士生导师,北京市海外高层次人才,研究方向:光催化材料,E-mail:jinglin@bjut.edu.cn.

0 引言

在可再生能源驱动的化学转化研究中,一个核心目标是将光能高效转化为可储存、可运输的化学能,并进一步实现高附加值化学品的绿色合成。乙醇兼具较高的化学活性、成熟的生产与储运体系以及多样的下游化工价值,因此被广泛视为“太阳能驱动有机小分子转化”体系中最具代表性的底物之一^[1-4]。乙醇光催化转化的研究之所以持续升温,主要源于三方面驱动力:其一,乙醇作为电子供体/空穴捕获剂能够显著提升光生电荷利用率,使体系更易获得可观的反应速率与量子效率^[5-8];其二,乙醇分子结构同时包含C—C、C—H与O—H等多类化学键,决定了其可以演化出多路径竞争的反应网络^[9-14],因而为“选择性可控的光催化有机合成”提供了天然模型;其三,近年来光热协同、等离激元辅助、界面电场调控与单原子位点工程等策略快速发展^[15-19],使乙醇转化从传统“水相牺牲剂析氢”扩展到更接近实际化工过程的气相/固相界面过程,拓展了乙醇光催化制备高价值产品的新路线,并在温和条件下展现显著提升的产率与选择性。

从反应类型与目标产物的角度来看,乙醇光催化转化可概括为三类具有代表性的方向:(1) 光催化重整反应制氢:该类反应通常以获得更高的氢气产率为目标,反应网络较为复杂,涉及多步氧化与C—C键断裂,理想情况下乙醇被深度氧化为CO₂并伴随大量H₂生成^[20-22];(2) 选择性脱氢反应制乙醛:此脱氢过程保留C—C骨架,实现乙醇到乙醛的选择性氧化,兼具较高原子经济性与化学品增值属性^[23-25];(3) 脱水反应制乙烯:该反应属于典型的消除型转化反应,可在光激发载流子与局域升温等效应协同作用下于较温和条件下驱动乙醇脱去一分子水,实现由含氧分子向烯烃的转化并选择性生成乙烯^[26-28]。尽管反应类型多样,乙醇光催化转化的共同科学核心在于催化剂的结构与界面设计。催化剂表面的酸碱性质^[29-30]、羟基覆盖度与自由基环境^[31-32]、缺陷及极性位点分布^[33-35],以及界面电荷分离与传输效率^[36]等因素,会显著影响乙醇初始吸附活化方式与关键表面中间体的形成路径,并调控C—H与O—H等关键化学键的优先断裂与反应通道选择^[37-38],最终决定后续反应网络的分流方向及产物谱分布。

基于上述认识,本文以乙醇光催化转化的三类主要典型反应路径为主线,对近年来相关研究进展进行系统梳理与归纳。首先概述不同反应类型所采用的代表性反应体系,随后围绕乙醇分子在催化剂表面的吸附活化、关键中间体生成与演化,凝练影响产物分布与选择性的主要控制因素,突出不同体系在选择性调控上的共性规律与差异特征。在此基础上,进一步总结贵金属助催化剂、异质结构筑、缺陷/位点工程以及光热或等离激元耦合等材料策略在各反应类型中的作用机理与适用边界,说明其对光吸收、载流子分离与反应路径分流的贡献与局限。最后,结合现阶段研究,讨论乙醇光催化转化在机理解析、选择性保持、稳定性与工程放大等方面面临的关键瓶颈,并提出值得关注的研究方向与可能的解决思路,以期乙醇光催化定向转化的机理认识、材料设计与过程优化提供更清晰的参考框架。

1 乙醇重整制氢

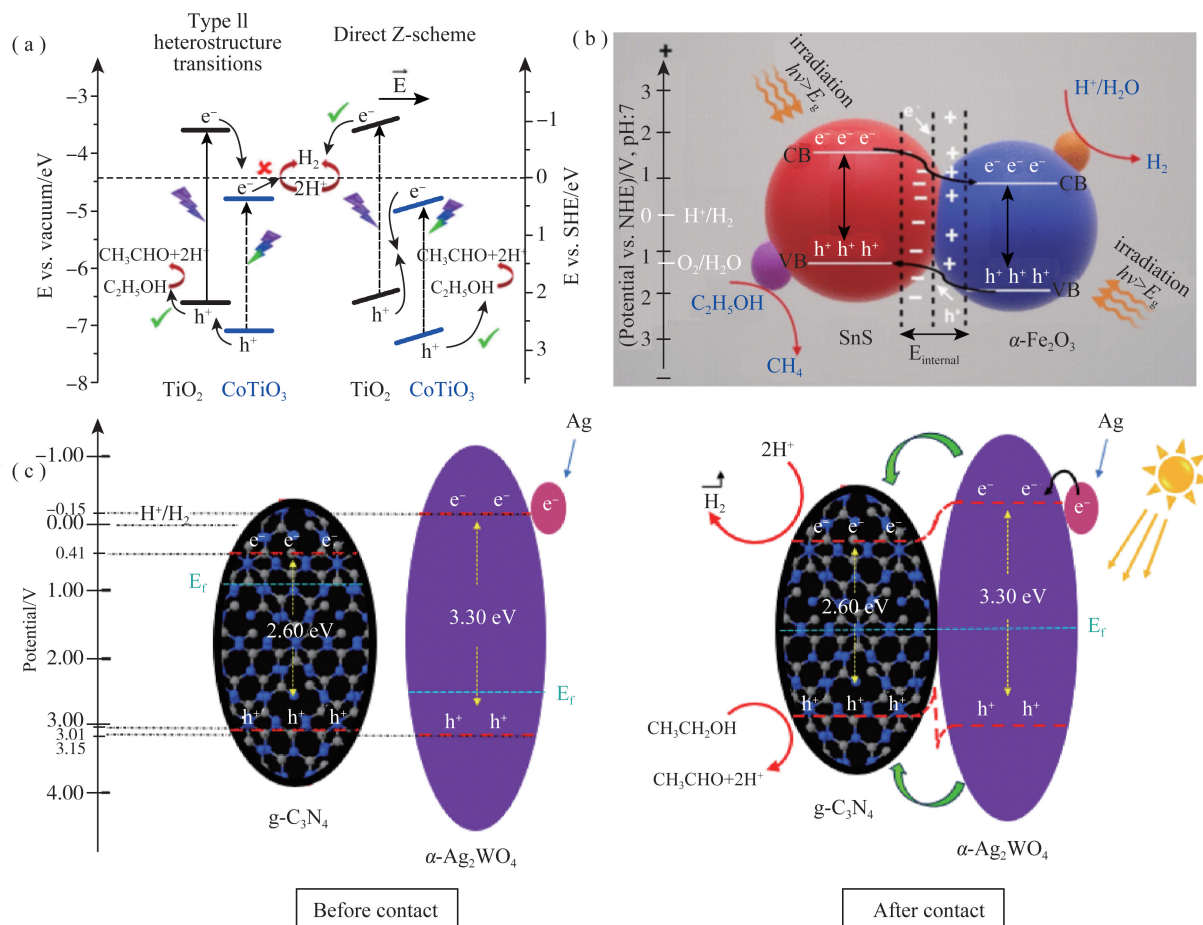
氢气作为一种零碳清洁能源,因其极高的质量能量密度而备受关注^[39]。为解决传统制氢依赖化石燃料以及氢气储运成本高昂等瓶颈,开发由太阳能等可再生能源驱动的“绿氢”技术,比如光催化乙醇重整制氢策略,已成为解决氢能供应链问题的研究热点^[40]。在光催化乙醇重整制氢体系中,核心目标通常是将乙醇深度氧化为二氧化碳和氢气^[41]。根据化学计量比,每摩尔乙醇理论上可产生高达6摩尔的氢气,能够最大化地获取产氢量,展现出巨大的能源转化潜力。

光催化乙醇重整制氢最早由Kawai和Sakata报道^[42],总反应可概括为乙醇与水生成氢气和二氧化碳。即: $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$ 。具体反应路径可以描述为:在光催化条件下,乙醇首先脱氢生成乙醛并释放氢气。乙醛作为关键中间体,一方面可与水反应生成二氧化碳和氢气,另一方面可首先氧化为乙酸,然后乙酸再与水反应生成二氧化碳和氢气^[43-44]。

尽管光催化乙醇重整制氢在理论上具有极高的产能优势,但在实际反应体系中,有效分离光生电子和空穴并设计合适的产氢活性位点是提高催化性能的关键因素。已有研究提出并验证了多种方法以增强载流子分离效率和构筑活性位点。

异质结的构建是抑制光生载流子的复合、提升光催化效率的常用策略之一。两种或多种半导体复合后,界面处往往形成能带弯曲与内建电场,可驱动光生电子与空穴定向分离,从而提高载流子参与表面反应的概

率^[45]。例如,Xing 等人^[46]构建了紧密接触的 $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$ 异质结,有效缓解了载流子快速复合的问题,使产氢速率达到 $3.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。两相接触后,电子由 TiO_2 向 CoTiO_3 迁移并引发界面电荷重分布,形成内建电场;在光照条件下,该电场促使 TiO_2 导带电子与 CoTiO_3 价带空穴分别向各自表面迁移,同时低能电子与低能空穴在界面优先复合,从而保留 TiO_2 中高还原性的电子与 CoTiO_3 中强氧化性的空穴[图 1(a)],更有利于驱动乙醇光重整产氢。Etemadi 等人^[47]采用原位化学沉淀法将 p 型 SnS 与 n 型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合,构建 $\text{SnS}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 异质结,并进一步通过浸渍法负载 PdO_x 与 MnO_x 双助催化剂。在乙醇光重整反应中,该体系的氢气选择性可达 99%。p-n 结界面形成的内建电场促进光生电子由 SnS 向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 迁移[图 1(b)],而 $\text{PdO}_x/\text{MnO}_x$ 双助催化剂通过近邻位点的协同作用进一步强化电荷分离并抑制载流子复合,使 3.5 h 内 H_2 产量达到 $1654 \mu\text{mol/g}$ 。Khier 等人^[48]构建的 $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂同样能够有效缓解 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中电子-空穴易复合的缺陷。光照下, $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ 产生的光生载流子在紧密界面作用下发生快速转移:电子倾向于迁移至能级更低的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带,空穴则由 $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ 向 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带迁移,从而降低界面复合概率并提升反应效率[图 1(c)]。最优产氢速率达 $110.28 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,明显优于纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。此外,自碳化钨(WC)被报道具有类铂催化行为以来,其在多类光催化体系中被用于构建高效电荷分离界面。Pajares 等人^[49]在 TiO_2 表面引入 WC 纳米颗粒构建 WC/TiO_2 异质结构,使产氢量相比纯 TiO_2 提高超过 40%。其中,WC 可作为电子捕获中心优先捕获 TiO_2 导带电子,促进电子由 TiO_2 向 WC 界面迁移,从而实现电子与空穴的有效分离并提升产氢性能。



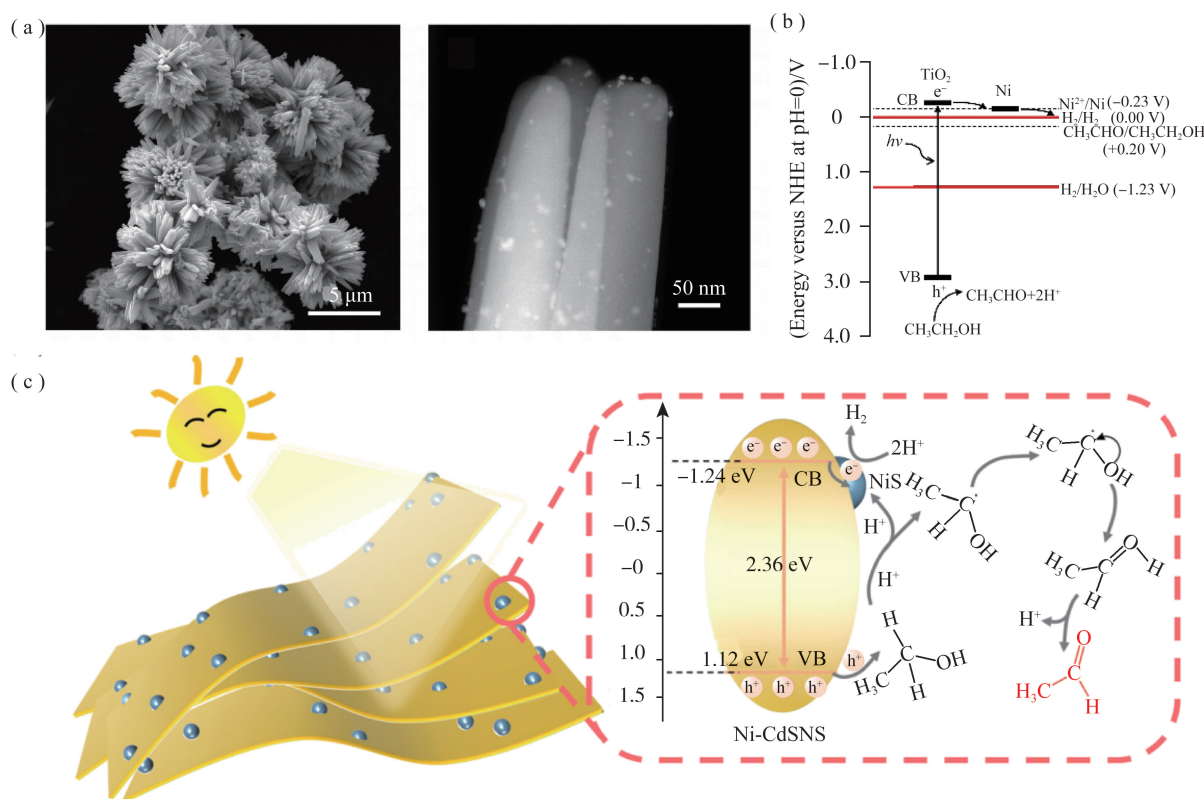
注:(a) TiO_2 与 CoTiO_3 之间的电荷转移机制;(b) $\text{FeOSnS}_2/\text{PdO}_x/\text{MnO}_x$ 催化剂表面及界面处的载流子传输;(c) $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化机理。

图1 异质结催化剂的电子传输^[46-48]

Fig.1 Heterojunction catalysts electron transport^[46-48]

在催化剂表面引入金属助催化剂以构建高效析氢活性位点,是提升乙醇光重整产氢性能的常用且有效的策略之一。金属位点通常可捕获光生电子,降低质子还原的动力学势垒,从而加快 H_2 析出。更为关键的

是,其电子效应与几何效应能够协同调控乙醇分子在催化剂表面的吸附构型,并通过改变关键化学键的活化能垒,在分子尺度上调控乙醇的活化路径与后续反应进程^[50]。例如,Sampaio 等人^[51]采用双重浸渍法在不同形貌的 ZnO 上负载 Au 纳米颗粒。研究表明,光照后光生电子优先向 Au 迁移并在其表面富集,使 Au 位点同时充当电子输出中心与质子还原活性位点,从而显著促进 H^+ 还原生成 H_2 。得益于较小的 Au 粒径及有利的花状结构[图 2(a)],Au/ZnO-f 具有更多暴露在外的活性位点,在乙醇光重整反应中表现出最优活性,产氢速率达到 $427 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。为降低贵金属使用成本,Gunawan 等人^[52]以非贵金属 Ni 为助催化剂,采用原位光沉积法在改性氮化碳上负载 Ni 纳米颗粒,构建 Ni/NCN-CN 体系,产氢速率可达 $2.32 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。其中,引入的氰胺基团(NCN)有利于空穴转移并促进乙醇的选择性氧化,而 Ni 位点作为电子捕获与析氢中心加速 H_2 生成,两者协同提升整体光重整效率。类似地,Chen 等人^[53]通过络合沉淀-煅烧制备 Ni/TiO₂ 光催化剂。光照下,Ni⁰ 簇能够有效捕获并富集光生电子,并作为析氢位点将质子还原为氢气[图 2(b)],使产氢速率达到 $20.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,显示出非贵金属助催化剂在乙醇光重整体系中的潜力。此外,Huang 等人^[54]在二维 CdS 纳米片中引入 Ni 掺杂并原位负载 NiS,制备了 NiS/Ni-CdS 光催化剂[图 2(c)]。其中,Ni 掺杂有助于调控 CdS 能带结构并增强光吸收,而 NiS 既提供表面质子还原活性位点以促进 H_2 析出,又增强对乙醇 $\text{C}_\alpha-\text{H}$ 键的活化能力,从而降低关键中间体生成的反应能垒。相较于纯 CdS 纳米片,NiS/Ni-CdS 的产氢速率提升约 14 倍,体现出能带调控与活性位点构筑的协同增强效应。



注:(a) Au/ZnO-f 的 SEM 和 TEM 图像;(b) Ni/TiO₂ 的电子转移过程示意图;(c) NiS/Ni-CdS 光催化乙醇制氢机理示意图。

图 2 催化剂的形貌和催化机制^[51,53-54]

Fig. 2 The morphology and mechanism of the catalysts^[51,53-54]

综上,尽管对光催化乙醇重整体系的研究仍较有限且机理认识有待深化,但现有研究表明,通过构筑异质结促进载流子分离、并引入金属助催化剂提供高效析氢位点,可显著提升乙醇重整制氢效率,展现出温和条件下高效制氢的潜力。未来需进一步加强机理研究,厘清关键中间体及其脱氢、裂解路径,为催化位点设计与反应条件优化提供依据。

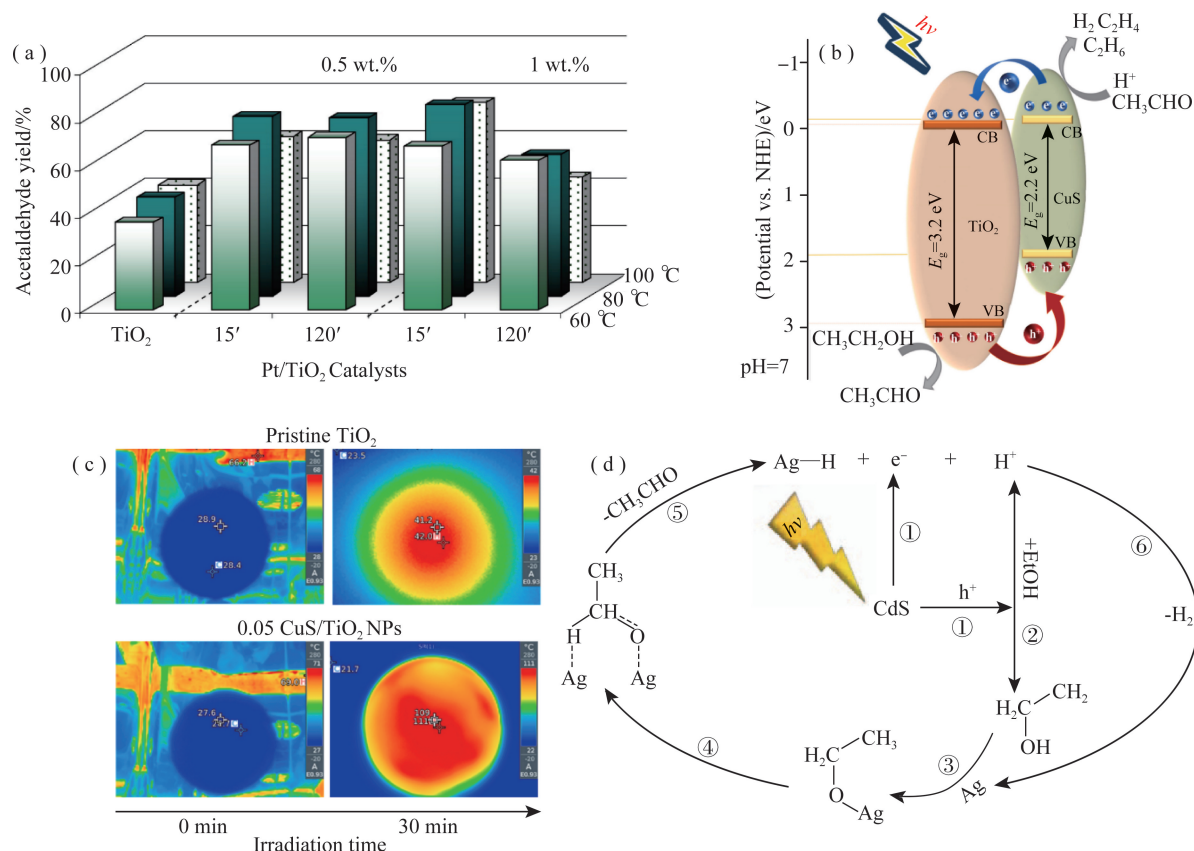
2 乙醇脱氢制乙醛

乙醛(CH_3CHO)是重要的 C_2 平台分子,可进一步转化为乙酸、酯类及含氮杂环化合物等高附加值化学

品^[55]。传统乙醛工业生产多采用乙烯部分氧化路线,能耗与碳排放压力较大^[56]。相比之下,光催化乙醇脱氢可在常温常压下借助光生载流子驱动,实现乙醇向乙醛的选择性转化,并伴随质子还原产氢,兼具反应条件温和及较高原子经济性。从反应属性看,乙醇光催化制乙醛属于选择性脱氢过程,也是乙醇重整网络中的关键基元步骤^[57]。其微观过程通常可概括为三个阶段:乙醇在催化剂表面预吸附/预活化;光生空穴诱导特定化学键($C_\alpha-H$ 、 $O-H$)断裂并生成乙醛;乙醛脱附与质子还原析氢耦合完成催化循环。在实际体系中,提升转化率相对容易,但乙醛选择性往往受限于其后续反应倾向:乙醛一旦在强氧化性空穴或活性氧物种存在的表面滞留,可能进一步被氧化为乙酸,甚至发生 $C-C$ 键裂解并走向深度氧化。因此,在保证活性的同时抑制乙醛深度氧化,是该方向实现“高转化-高选择性”协同的核心问题。为解决这一矛盾,已有改性策略可归纳为两个互补维度。(1) 物理动力学脱附:加快乙醛从活性区逸出以切断后续氧化;(2) 表面本征能垒调控:通过活性位点与电子结构设计降低目标路径能垒并削弱乙醛滞留倾向。

2.1 物理动力学脱附

乙醛深度氧化往往发生在其生成后仍长时间滞留于强氧化环境(空穴/活性氧物种丰富的表面)时,因此提升乙醛的脱附与迁移速率,是降低副反应概率的直接思路。该策略的核心不是“单纯升温”,而是通过提高乙醛解吸的有效频率,缩短其在活性区的停留时间,从而在动力学上实现对“乙醛 $\rightarrow$ 乙酸/氧化”路径的切断。Murcia 等人^[58]在气固相流化床 Pt/TiO_2 体系中系统考察了温度对乙醇部分氧化的影响,指出反应温度对“底物吸附-产物脱附”平衡具有显著调控作用:在 $60\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内,约 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 对应更优的乙醇转化率与乙醛选择性[图 3(a)]。这一结果说明,适度升温不仅能够提升乙醛的脱附速率、释放被占据的活性位点、提高反应周转率,而且能减少乙醛在表面继续被空穴或活性氧攻击的机会,从而抑制其向乙酸及更深度氧化方向演化。然而,该策略存在明显“窗口效应”:温度过高时,一方面乙醇的吸附/覆盖度下降使转化率受限;另一方面,高温可能促进副反应路径(包括深度氧化)加速,从而导致选择性回落。因此,热力学调控的关键在于寻找兼顾吸附与脱附的最优温度区间,而非无限升温。



注:(a) 不同温度下 Pt/TiO_2 的乙醛产率;(b) CuS/TiO_2 异质结体系示意图;(c) TiO_2 和 CuS/TiO_2 的红外热成像图;(d) $AgNPs/CdS$ 光催化乙醇转化为乙醛的机制示意图。

图3 催化剂的性能和机制^[58-60]

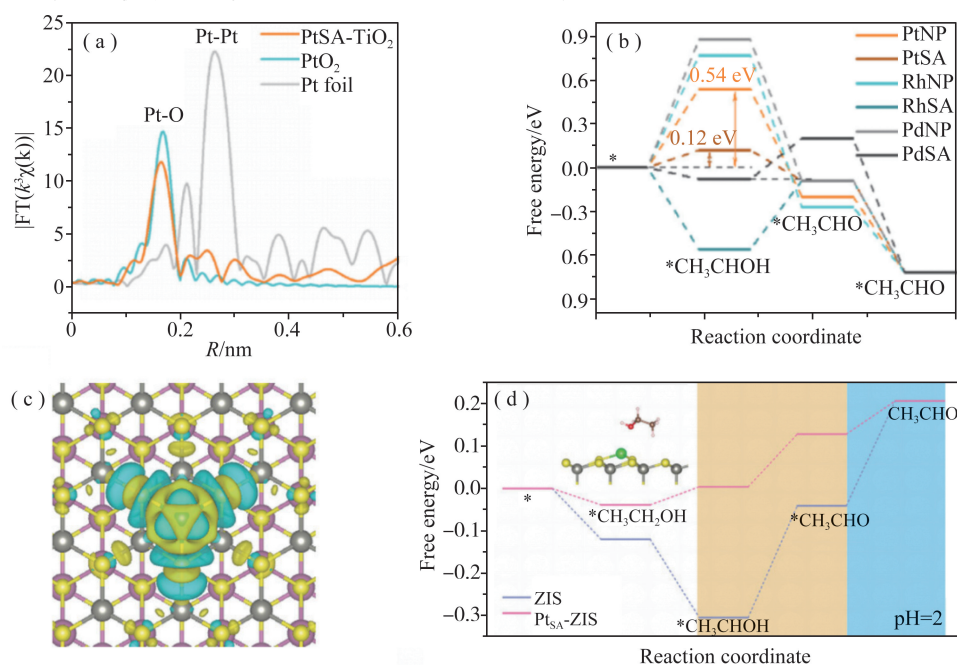
Fig. 3 The performance and mechanism of the catalysts^[58-60]

相较之下,利用等离子激元/光热组分实现局域升温是一种更具针对性的促脱附方式。Liu 等人^[59]构建的 CuS/TiO₂ 光热协同体系中[图 3(b)],CuS 在模拟太阳光下产生局部热效应[图 3(c)],使乙醛更易从催化剂表面脱附并保持较高选择性(最高约 97%)。与宏观升温相比,局域光热更容易实现只在反应界面提供脱附所需能量,同时避免整体体系温度过高带来的吸附削弱与副反应增强。类似地,Zhang 等人^[60]制备的 Ag 纳米颗粒修饰 CdS(AgNPs/CdS)利用 SPR 增强吸光,并伴随局域热效应与电荷转移行为改善[图 3(d)],使乙醇脱氢活性较纯 CdS 提升超过 40 倍。Du 等人^[61]开发的 CuPt 双金属体系也进一步证实了这一规律,表面等离子激元共振引发的局域光热效应能够有效降低反应活化能并加速产物脱附,进而维持了长期且高效的选择性脱氢过程。总体而言,物理动力学脱附策略适用于“乙醛易被进一步氧化且滞留明显”的体系,其效果往往与传质条件(气固/液固界面性质、流化/搅拌强度、乙醛及时移出)共同决定。

2.2 表面本征能垒调控

除通过升温或光热效应促进乙醛脱附外,更根本的做法是从催化剂表面出发,直接改变乙醇脱氢与乙醛进一步氧化之间的竞争关系。其核心思路是:让乙醇更容易沿目标脱氢路径生成乙醛,同时让乙醛在表面不易继续被氧化,并更容易脱附离开。这通常通过两类手段实现:一是位点结构限域,二是界面电子结构调控。

首先,位点结构限域可有效降低过度氧化概率。金属纳米颗粒具有连续晶面,底物容易发生多位点吸附与多键并行活化,乙醛在表面停留后更容易继续被氧化或发生 C—C 键裂解。将金属缩小到单原子尺度后,活性位点变为离散的孤立位点,可在几何上削弱多位点协同活化,从而抑制过度反应。Zhou 等人^[62]设计了热力学稳定的 PtSA/TiO₂ 单原子催化剂[图 4(a)],并通过 DFT 计算揭示其高选择性的三点原因:其一,孤立 Pt 位点打破连续金属表面,限制乙醇多位点、多键协同吸附与过度活化,从几何上抑制深度氧化副反应;其二,单原子微环境降低乙醛生成关键中间体(*CH₃CHOH)的本征能垒,使乙醇更易沿目标路径定向脱氢;其三,相比 Pt 纳米颗粒,吸附态乙醛(*CH₃CHO)在 Pt 单原子位点上的脱附更具放热特征,表现出更强的自发脱附倾向[图 4(b)],有利于乙醛快速逸出活性区。上述“限域抑过度活化-降能垒促生成-促脱附抑深度氧化”的协同作用,使该体系实现了对乙醛近乎 100% 的高选择性。



注:(a) PtSA-TiO₂ 的 R 空间 k^3 加权 FT 光谱;(b) 不同金属(存在形式)负载在 TiO₂ 时乙醛的生成及脱附自由能;(c) PtSA-ZIS 的差分电荷顶视图;(d) ZIS 和 PtSA-ZIS 的乙醇脱氢反应自由能。

图 4 催化剂的配位结构和 DFT 计算^[62-63]

Fig. 4 Coordination structure and DFT calculation of catalysts^[62-63]

其次,界面电子结构调控可以进一步降低乙醛的吸附强度或脱附能垒,从而减少其被继续氧化的机会。Wu 等人^[63]提出了一种通过界面电子结构调控乙醛脱附能垒的策略,其在二维 ZnIn₂S₄ (ZIS) 纳米片表面构建了具有特定配位环境的 Pt-S₃ 位点。机理研究表明,孤立的 Pt 单原子会向相邻的 S 原子发生定向的电子

转移,从而在界面处形成独特的富电子 S 位点微环境[图 4(c)]。实验证明这些 S 原子是乙醇吸附以及脱氢生成乙醛的活性位点,并通过理论计算得出富电子 S 上的乙醛脱附能垒较纯 ZIS 纳米片上的 S 明显降低[图 4(d)],更易于 O—H 键的断裂和产物乙醛的脱附,抑制其深度氧化。这种界面电子的精准调控成功克服了常规催化剂上“乙醛易吸附难脱附”的难题,使目标产物能够在生成瞬间快速自发脱离活性位点,从而从源头上阻断了其被进一步过度氧化的可能。

综上,抑制乙醛的深度氧化是实现乙醇光催化高选择性增值转化的关键。现有研究表明,促脱附的物理动力学策略与本征能垒/位点调控的热力学策略可协同作用,削弱乙醛在表面滞留并降低过度氧化与 C—C 裂解等副反应发生概率,从而缓解转化率与选择性之间的权衡。未来需面向真实工况进一步验证上述策略的普适性与稳定性,并兼顾材料规模化制备与成本约束,以推动该路线走向工程化应用。

3 乙醇脱水制乙烯

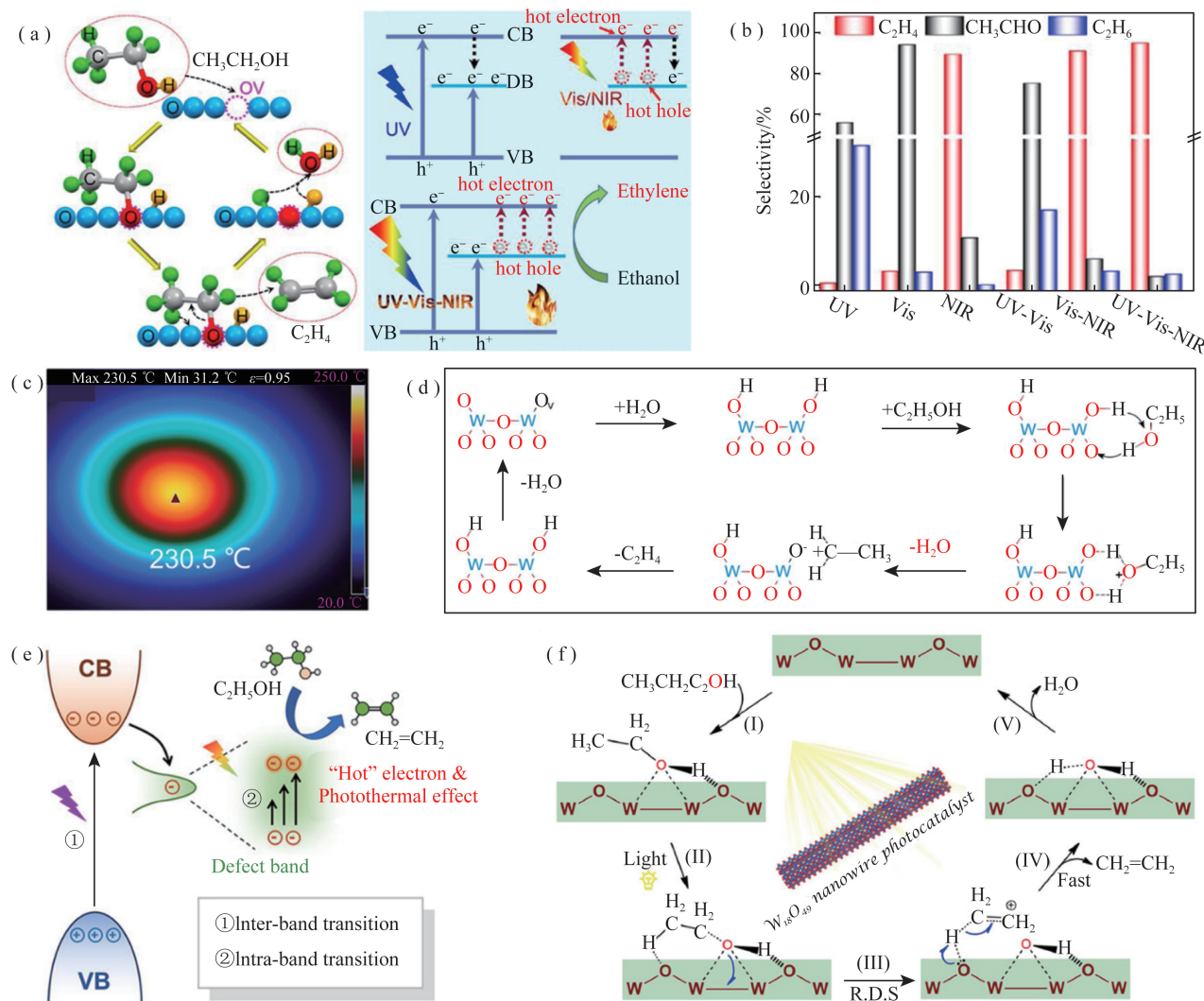
乙烯(C_2H_4)是全球产量最大、应用最广的基础化工原料,广泛服务于农业、纺织、医疗与建筑等领域^[64-65]。当前乙烯主要依赖石脑油、天然气等化石资源的蒸汽裂解工艺,反应温度通常超过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ^[66],同时伴随显著的二氧化碳排放,在“双碳”目标与全球气候治理背景下承受越来越大的减排压力。

生物乙醇脱水制乙烯被认为是替代石化路线的重要方向。然而,现有商业化乙醇脱水工艺仍以热催化为主,通常需要在 $350\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下运行,热源多依赖化石能源,难以从过程层面彻底摆脱碳排放^[67-68];同时,热催化条件下乙醇分子活化选择性有限,易引发脱氢生成乙醛等副反应,存在脱水与脱氢的竞争问题。相比之下,光催化可直接利用太阳能驱动反应,有望在更温和条件下实现乙醇向乙烯的定向转化,从而避免外部供热带来的过程碳排放。然而,该路线整体仍处于起步阶段,核心瓶颈在于温和条件下有效主导乙醇脱水生成乙烯的光催化材料体系较为有限。目前相关研究主要集中在氧化钨材料及少数新型体系。

对氧化钨而言,性能提升通常依赖缺陷调控与光热协同,以实现常温常压下的高选择性与低能耗转化。例如,Li 等人^[69]通过溶剂热法制备了不同氧空位含量的 WO_{3-x} 纳米结构,并系统揭示氧空位在反应中的双重作用[图 5(a)]:一方面作为路易斯酸位点促进乙醇羟基吸附与活化;另一方面引入缺陷态能带并诱发局域表面等离子体共振,在近红外光照射下产生局域升温与热载流子,从而推动脱水路径。该体系在全光谱照射下实现乙烯生成速率 $16.9\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 、选择性 94.9% ,并通过波长筛选实验证明近红外光对高选择性乙烯生成具有关键贡献[图 5(b)],反应后晶体结构与氧空位特征保持稳定。在此基础上,Deng 等人^[26]进一步构建了碳包覆的 $WO_{3-x}@C$ 复合催化剂,体现出“氧空位-碳层”协同增效:碳层增强光热转换与载流子传输,使催化剂在全光谱照射下表面温度可升至 $230.5\text{ }^\circ\text{C}$ [图 5(c)];氧空位提供固体酸中心,促进乙醇脱水消除生成乙烯[图 5(d)]。该体系可实现低浓度乙醇(体积分数为 $5\%\sim 20\%$)的高效转化,并对含甘油、叔丁醇等微量杂质的生物乙醇原料表现出良好适配性,展示了仅依赖太阳能驱动的应用潜力。此外,Duan 等人^[70]开发的富缺陷 $W_{18}O_{49}$ 纳米线同样利用氧空位诱导的等离子体响应与光热效应实现高效乙烯生成[图 5(e,f)]:在全光谱照射下乙烯生成速率高达 $275.5\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,选择性超过 99.9% ;在 10 h 连续反应中,产率仍可保持在 $200\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上,性能显著优于传统 WO_3 体系,进一步凸显缺陷型氧化钨在该反应中的优势与提升空间。

除了氧化钨体系外,近年来也发展了金属离子体系和氮化物异质结等非氧化物路线,在机理上展现出截然不同的光响应特征。Yan 等人^[71]以 $CuCl_2$ 与乙醇形成的络合物作为光活性中心,在太阳光照射下实现乙醇脱水并同步生成乙烯与缩醛类产物,同时伴随 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 并在后续过程中完成再生。在氮气氛围下,该体系乙烯生成速率达到 $165\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,乙醇最大转化率为 32% 。如图 6(a)所示,机理上同时涉及配体到金属电荷转移(LMCT)和能量转移(EnT)双通道:EnT 路径中,光激发络合物引发乙醇分子均裂,生成羟基自由基($\cdot OH$)与乙基自由基($CH_3CH_2\cdot$),两类自由基进一步发生脱水反应,最终推动乙烯的形成;LMCT 路径下,络合体系中的 Cl^- 凭借强电负性先与乙醇羟基形成静电吸引,弱化 O—H 键稳定性,光照下进一步夺取羟基氢生成 HCl,同时乙醇分子转化为乙氧基自由基($CH_3CH_2O\cdot$),其电子向 Cu^{2+} 转移完成 LMCT 过程,该自由基再与乙醇缩合生成缩醛。生成的 HCl 会在空气氛围下与反应副产物 $CuCl$ 协同作用,通过 O_2 氧化 Cu^+ 为 Cu^{2+} ,同时 HCl 提供 Cl^- 源,最终重新转化为 $CuCl_2$,实现氯物种的催化循环。核心方程如下: $4CuCl+4HCl+O_2\rightarrow 4CuCl_2+2H_2O$ 。为克服单一 $CuCl_2$ 体系对惰性气氛依赖及循环性不足

的问题,该团队进一步引入 FeCl_3 构建 $\text{CuCl}_2/\text{FeCl}_3$ 双金属体系^[72],实现空气氛围下的连续反应[图 6(b)],并将乙烯选择性显著提升至 98.3%,在 2 h 内乙烯产量达到 269 μmol 。双金属中心的电子相互作用有助于提高自由基稳定性与关键断键效率,使该体系在无需溶剂与贵金属的条件下,通过“反应-再生”循环实现乙烯的连续生产,体现出低成本与流程简化的特点。此外,Zhou 团队^[73]于 2025 年报道的表面氢化 CrMnO_x 耦合 GaN 纳米线异质结催化剂($\text{GaN}@ \text{CMO-H}$)在活性与原子利用效率方面实现突破。通过异质结构筑与表面修饰,在 4 W/cm^2 汇聚光照射下,该催化剂乙烯产率高达 1.78 $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,周转数(TON)达到 94 769,显示出极高的单位活性组分产出能力。该工作提出“氢补给机制”[图 6(c)]:GaN 产生的光生载流子激活 $\text{CrMnO}_x\text{-H}$ 表面氢物种,乙醇脱羟基过程中表面氢参与水生成,而乙醇分子中的氢原子又动态补充表面氢空位,形成闭环循环,从而有效抑制脱氢生成乙醛的竞争路径。该研究将表面氢化与异质结界面调控相结合,为异相光催化乙醇脱水体系的高效化与工程化提供了新的设计思路。



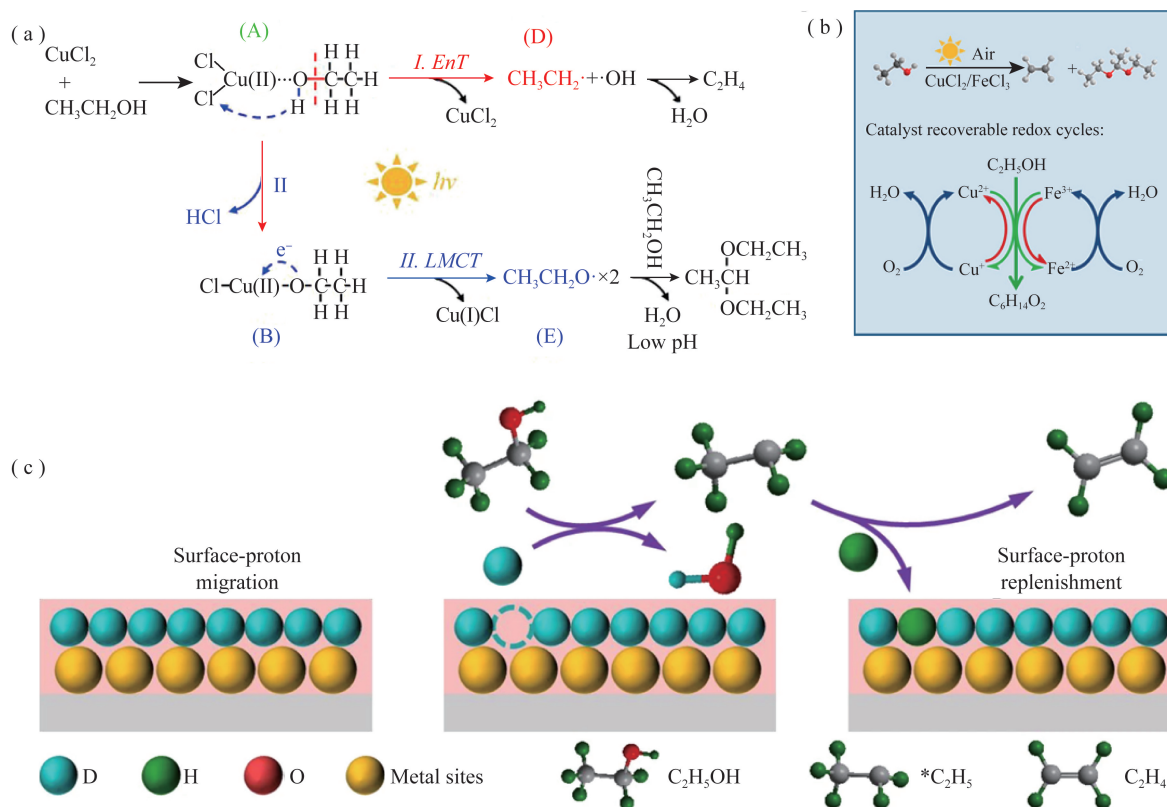
注:(a) WO_{3-x} 光催化乙醇脱水机理及(b)在不同光波长下主要产物选择性图;(c) $\text{WO}_{3-x}@ \text{C}$ 的热成像及(d)乙醇脱水反应机理图;(e) $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 光催化乙醇脱水带间和带内跃迁协同作用示意图及(f)乙醇脱水反应机理图。

图5 催化剂的活性评估和机理^[26,69-70]

Fig. 5 Activity evaluation and mechanism of catalysts^[26,69-70]

综上所述,光催化乙醇脱水主要涵盖三类体系:氧化钨基体系以氧空位调控为核心,结合局域表面等离子共振诱导的光热效应,在全光谱下实现高选择性与稳定性;金属离子体系(如 CuCl_2)通过 LMCT 与 EnT 双路径机制,利用 Cu-Cl 络合中心驱动反应,虽然催化活性有待提高,但其无需贵金属与复杂载体,且可通过空气氛围实现催化循环,展现出显著的低成本潜力;氮化物异质结(如 $\text{GaN}@ \text{CMO-H}$)则凭借高效的载流子分离与表面氢补给机制,在强光下突破了产率极限。三类体系的发展为光催化乙醇脱水制乙烯技术提供了

多样化的设计思路,未来可基于不同应用需求,进一步强化优势特征、弥补短板,推动技术的实用化。



注: (a) CuCl_2 光催化乙醇脱水的分子转化路径; (b) $\text{CuCl}_2/\text{FeCl}_3$ 在空气下氧化还原反应的示意图; (c) GaN@CMO-H 上乙醇脱水过程中氢补给机制图。

图6 光催化乙醇脱水机理示意图^[71-73]

Fig. 6 Schematic diagram of the photocatalytic ethanol dehydration mechanism^[71-73]

4 结论

总之,乙醇光催化转化已由早期以牺牲剂析氢为主的研究,逐步拓展为涵盖重整制氢、选择性脱氢制乙醛以及脱水制乙烯等多类型路线的研究体系。不同路线的差异不仅体现在产物类型,更关键在于乙醇初始活化方式、关键表面中间体及其后续反应网络的分流机制。现有研究表明,通过位点与缺陷调控、界面电荷分离结构构筑以及光热/等离子激元等全光谱利用策略,可在温和条件下提升反应效率并实现一定程度的定向产物导向。然而,与 CO_2 还原、光解水等成熟方向相比,乙醇光催化总体研究规模仍偏小,尤其在脱氢与脱水体系中,选择性调控机理尚不清晰、性能提升空间有限,且长期稳定性、原料适配性与成本约束等问题更为突出,这些因素共同限制了该方向从“实验室可行”走向“过程可用”。

面向下一阶段发展,乙醇光催化转化仍需在以下方面实现突破: (1) 选择性机理与材料通用规律: 围绕脱氢与脱水两类关键反应,建立“活性位-中间体-路径分流”的可验证机理框架,明确不同材料体系中选择性形成的决定因素与可迁移的设计准则; (2) 高转化率下的选择性保持: 在提升反应速率与底物转化的同时,抑制深度氧化、C—C 断裂及缩合等副反应,解决转化率与选择性之间的权衡; (3) 长期稳定性与真实原料适配: 在含水、含杂质的生物乙醇条件下评估抗中毒、抗团聚与抗光腐蚀能力,明确失活机理与再生策略; (4) 成本与工程放大: 除催化剂成本外,需要正视乙醇(尤其生物乙醇)原料成本与供给波动; 同时将材料创新与反应器/过程强化协同推进,重点提升能效与空间时产率,发展适用于规模化的光管理与传热传质方案。

总体而言,乙醇光催化转化有望从“材料驱动的性能提升”进一步走向“机理驱动的定向合成与过程可设计”。只有在机理清晰、评价可比、稳定可靠与工程可放大的前提下,才能在绿色制氢、平台分子升级与低碳化工品制造之间建立更可落地的技术连接。

参 考 文 献

- [1] Yao X L, Li T, Chuan S H, et al. Advances in the catalytic conversion of ethanol into nonoxygenated added-value chemicals[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(51): 2406472.
- [2] Hucal A M, Tian W, Ascherl P C, et al. Tuning of acid/base functionalities in the MgAlO system for ethanol upgrade to n-butanol[J]. *Catalysts*, 2024, 14(12): 868.
- [3] Jiang H Q, Li X H, Zheng W B, et al. Atomically dispersed Pt on CdS nanosheets for photocatalytic evolution of H₂ and 1, 1-die-thoxyethane from ethanol[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(18): 17161-17170.
- [4] 王嘉, 孙丹卉, 乔一凡, 等. 乙醇催化转化制高值化学品研究进展[J]. *化工进展*, 2025, 44(5): 2587-2597.
- [5] Rusinque B, Escobedo S, De Lasa H. Hydrogen production via Pd-TiO₂ photocatalytic water splitting under near-UV and visible light: a analysis of the reaction mechanism[J]. *Catalysts*, 2021, 11(3): 405.
- [6] Tomitsuka Y, Saito T, Katoh R. Enhancement of luminescence in anatase TiO₂ photocatalysts by ethanol under hole-scavenging conditions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2025, 129(20): 9413-9419.
- [7] Nguyen T T D, Nguyen D, Vo P P, et al. The roles of ethanol and isopropanol as hole scavengers in the photoreduction reaction of graphene oxide by TiO₂: a competition of oxygenated groups removal and carbon defects invasion[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 381: 121831.
- [8] 王倩倩, 武文慧, 王春艳. 三种 ZnS 基-有机胺纳米复合材料光催化产氢性能[J]. *有色金属工程*, 2023, 13(12): 18-25.
- [9] Nasirian A, Sung K, Jang H Y, et al. Anomalous reaction pathways to methane production in photocatalytic ethanol oxidation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(39): 52191-52199.
- [10] Gao Z Y, Mu J J, Zhang J, et al. Hydrogen bonding promotes alcohol C—C coupling[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(41): 18986-18994.
- [11] Yy D N, Dai W L, Wu G J, et al. Stabilizing copper species using zeolite for ethanol catalytic dehydrogenation to acetaldehyde[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(9): 1375-1384.
- [12] Jiang Y, Zhang J J, Ma H Y, et al. Sono-piezo-photosynthesis of ethylene and acetylene from bioethanol under ambient conditions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(27): 2425784.
- [13] Ying X Y, Zhang Y, Li C. Cobalt-catalyzed photoelectrochemical dehydration of primary alcohols[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(49): 45315-45323.
- [14] 薛彦峰, 牛宇岚, 郑洪岩, 等. ZSM-5 分子筛水蒸气选择性脱铝及其对乙醇转化制丙烯的影响[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(8): 1111-1121.
- [15] Zhang X L, Luo D J, Liu Y K, et al. Efficient photothermal alcohol dehydration over a plasmonic W₁₈O₄₉ nanostructure under visible-to-near-infrared irradiation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023, 441: 114728.
- [16] Lu C H, You D T, Li J, et al. Full-spectrum nonmetallic plasmonic carriers for efficient isopropanol dehydration[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 6984.
- [17] Ou H H, Li G S, Ren W, et al. Atomically dispersed Au-assisted C—C coupling on red phosphorus for CO₂ photoreduction to C₂H₆[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(48): 22075-22082.
- [18] Wang M L, Xu S, Zhou Z H, et al. Atomically dispersed Janus nickel sites on red phosphorus for photocatalytic overall water splitting [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(29): e202204711.
- [19] Das R, Das K, Ray B, et al. Green transformation of CO₂ to ethanol using water and sunlight by the combined effect of naturally abundant red phosphorus and Bi₂MoO₆[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(5): 1967-1976.
- [20] Barreca D, Bigiani L, Monai M, et al. Supported Mn₃O₄ nanosystems for hydrogen production through ethanol photoreforming[J]. *Langmuir*, 2018, 34(15): 4568-4574.
- [21] Bu E Q, Chen X W, López-Cartes C, et al. Effect of the TiO₂-carbon interface on charge transfer and ethanol photo-reforming[J]. *Catalysis Today*, 2023, 422: 114220.
- [22] Li T, Tian Y H, Nginyo J, et al. Light-assisted ethanol dry reforming over NiZnO_x hollow microspheres with enhanced activity and stability[J]. *Renewable Energy*, 2024, 227: 120514.
- [23] Li Y J, Tang S C, Zhao T, et al. Acetaldehyde production via photocatalytic heterolytic dehydrogenation of ethanol accelerated by tuning lewis acid-base pairs over CsGeX₃ (X=Cl, Br, I) halide perovskites[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13(26): 9941-9950.
- [24] Xing C C, Zhang Y, Liu Y P, et al. Photodehydrogenation of ethanol over Cu₂O/TiO₂ heterostructures[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(6): 1399.
- [25] Luo S Q, Song H, Philo D, et al. Solar-driven production of hydrogen and acetaldehyde from ethanol on Ni-Cu bimetallic catalysts with solar-to-fuels conversion efficiency up to 3.8%[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 118965.
- [26] Deng Y, Batmunkh M, Ye L Q, et al. Integrated full-spectrum solar energy catalysis for zero-emission ethylene production from bioetha-

- nol[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(10): 2110026.
- [27] Yang M, Li R Z, Xu H, et al. Interface-transferring electrons and photogenerated carriers in $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{N-doped C}$ to boost photothermo-catalytic ethanol dehydration to ethylene[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13(10): 4211-4221.
- [28] 周宝文, 王舟舟. 表面氢化的 CrMn 二元金属氧化物耦合 GaN 纳米线光催化乙醇脱水制乙烯[J]. *科学通报*, 2025, 70(12): 1673-1677.
- [29] Strapasson G B, Sousa L S, Báfero G B, et al. Acidity modulation of Pt-supported catalyst enhances C—O bond cleavage over acetone hydrodeoxygenation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 335: 122863.
- [30] Chieriegato A, Velasquez Ochoa J, Bandinelli C, et al. On the chemistry of ethanol on basic oxides: revising mechanisms and intermediates in the Lebedev and guerbet reactions[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(2): 377-388.
- [31] Chan K W, Mance D N, Safonova O V, et al. Well-defined silica-supported tungsten(IV)-oxo complex: olefin metathesis activity, initiation, and role of Brønsted acid sites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(45): 18286-18292.
- [32] Guo L N, Zhong Q, Ding J, et al. Low-temperature NO_x ($x=1, 2$) removal with $\cdot\text{OH}$ radicals from catalytic ozonation over $\alpha\text{-FeOOH}$ [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2016, 38(5): 382-394.
- [33] Meng Q W, Luo H, Chen F C, et al. Synergistic catalysis of oxygen vacancy-Cu⁰ dual-active-site derived from Cu-Zn mineral salt for boosting ethanol dehydrogenation into acetaldehyde[J]. *Journal of Catalysis*, 2026, 455: 11667.
- [34] 许世超, 肖欢欢, 杨杰, 等. 缺陷化 UiO-66@CdS 催化剂制备及其可见光降解 MB[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(6): 40-47.
- [35] 孟小华, 李玉红. NiFe_2O_4 八面体极性{111}晶面的电荷分离及其在可见光下增强的光催化活性[J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(3): 581-588.
- [36] 杨亚林. 多元硫化物量子点及其碳基复合光催化剂界面结构调控及产氢性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
- [37] Yu G, Zhao W, Zeng H, et al. Regulating the atypical bronsted acidity of Zr-SBA-16 catalysts for selective ethanol conversion to butene-rich C_{3+} Olefins[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2026, 14(6): 2857-2866.
- [38] Hanspal S, Young Z D, Prillaman J T, et al. Influence of surface acid and base sites on the Guerbet coupling of ethanol to butanol over metal phosphate catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 352: 182-190.
- [39] Reda B, Elzamar A A, Alfazzani S, et al. Green hydrogen as a source of renewable energy: a step towards sustainability, an overview [J]. *Environment, Development and Sustainability*, 2025, 27(12): 29213-29233.
- [40] Ding M Y, Wang J. Photocatalytic reforming of ethanol to produce hydrogen: effect of anatase doped with NiO on products and reaction pathways[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 56: 92-101.
- [41] Puga A V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 315: 1-66.
- [42] Sakata T, Kawai T. Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water[J]. *Chemical Physics Letters*, 1981, 80(2): 341-344.
- [43] Mostrou S, Nagl A, Ranocchiari M, et al. The catalytic and radical mechanism for ethanol oxidation to acetic acid[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(79): 11833-11836.
- [44] Arita T, Nakahara K, Nagami K, et al. Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst[J]. *Tetrahedron Letters*, 2003, 44(5): 1083-1086.
- [45] Zhai X H, Wei Z, Lu Z G, et al. Cobalt single atom-enhanced photocatalysis: hetero-phase elemental phosphorus for visible light hydrogen production from pure water splitting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(38): 2503667.
- [46] Xing C C, Liu Y P, Zhang Y, et al. A direct Z-scheme for the photocatalytic hydrogen production from a water ethanol mixture on $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$ heterostructures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(1): 449-457.
- [47] Etemadi H, Soltani T, Yoshida H, et al. Synergistic effect of redox dual $\text{PdO}_x/\text{MnO}_x$ cocatalysts on the enhanced H_2 production potential of a $\text{SnS}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ heterojunction via ethanol photoreforming[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(46): 42347-42358.
- [48] Khair H, Valencia-Valero L C, Puga A, et al. $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$: investigation of the synthesis medium on composite properties and H_2 evolution under simulated sunlight[J]. *Environmental Research*, 2025, 276: 121514-121524.
- [49] Pajares A, Wang Y, Kronenberg M J, et al. Photocatalytic H_2 production from ethanol aqueous solution using TiO_2 with tungsten carbide nanoparticles as co-catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(40): 20558-20567.
- [50] Bian J W, Zhang W, Ng Y H, et al. Transforming red phosphorus photocatalysis: dual roles of pre-anchored Ru single atoms in defect and interface engineering[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 136(45): e202409179.
- [51] Sampaio M J, Oliveira J W L, Sombrio C I L, et al. Photocatalytic performance of Au/ZnO nanocatalysts for hydrogen production from ethanol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 518: 198-205.
- [52] Gunawan D, Toe C Y, Kumar P, et al. Synergistic cyanamide functionalization and charge-induced activation of nickel/carbon nitride for enhanced selective photoreforming of ethanol[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(42): 49916-49926.
- [53] Chen W T, Chan A, Sun-Waterhouse D, et al. Ni/TiO_2 : a promising low-cost photocatalytic system for solar H_2 production from ethanol-water mixtures[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 326: 43-53.
- [54] Huang Z Y, Guo C, Zheng Q X, et al. Efficient photocatalytic biomass-alcohol conversion with simultaneous hydrogen evolution over ul-

- trathin 2D NiS/Ni-CdS photocatalyst[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(7): 109580.
- [55] Zasimov P V, Sanochkina E V, Feldman V I. Radiation-induced transformations of acetaldehyde molecules at cryogenic temperatures: a matrix isolation study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(1): 419-432.
- [56] 张仲广, 邵之江, 王金陵. 乙烯一步氧化法制乙醛过程的实时优化方法[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2003, 33(S1): 17-20.
- [57] Rusmatov M I, Muradov N Z, Guseinova A D, et al. Photocatalytic hydrogen generation from water-organic solutions using polytungstates[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1988, 13(9): 533-538.
- [58] Murcia J J, Hidalgo M C, Navio J A, et al. Ethanol partial photooxidation on Pt/TiO₂ catalysts as green route for acetaldehyde synthesis[J]. *Catalysis Today*, 2012, 196(1): 101-109.
- [59] Liu S, Meng Y, Luo C L, et al. Green hydrogen and acetaldehyde production via photo-induced thermal dehydrogenation of bioethanol over a highly dispersed CuS/TiO₂ catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 86: 1414-1423.
- [60] Zhang Q L, Du C, Zhao Q, et al. Visible light-driven the splitting of ethanol into hydrogen and acetaldehyde catalyzed by fibrous AgNPs/CdS hybrids at room temperature[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 102: 182-189.
- [61] Du S H, Shi R, Zhao J Q, et al. Light-driven ethanol dehydrogenation for hydrogen production over CuPt bimetallic catalysts[J]. *Industrial Chemistry & Materials*, 2025, 3(3): 332-341.
- [62] Zhou Y C, Liu H M, Li H X, et al. Designing thermodynamically stable noble metal single-atom photocatalysts for highly efficient non-oxidative conversion of ethanol into high-purity hydrogen and value-added acetaldehyde[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2025, 41(6): 100067.
- [63] Wu S T, Li X H, Liu J Q, et al. Effective photocatalytic ethanol reforming into high-value-added multicarbon compound coupled with H₂ production over Pt-S₃ sites at PtSA-ZnIn₂S₄ interface[J]. *Small*, 2024, 20(20): 2307386.
- [64] Almuqati N S, Aldawsari A M, Alharbi K N, et al. Catalytic production of light olefins: perspective and prospective[J]. *Fuel*, 2024, 366: 131270.
- [65] 陈来科. 钼-磷烯复合物上乙烯转化的理论研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2022.
- [66] 郑宁来. 中国石油开发共裂解制乙烯方法[J]. *石油炼制与化工*, 2014, 45(6): 67.
- [67] Bedia J, Barrionuevo R, Rodríguez-Mirasol J, et al. Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 103(3-4): 302-310.
- [68] 马雅婷, 刘璐, 罗明悦, 等. 高比表面铈氧化物固体酸的制备及其催化乙醇脱水性能的研究[J]. *南华大学学报(自然科学版)*, 2024, 38(6): 63-69.
- [69] Li J, Chen G Y, Yan J H, et al. Solar-driven plasmonic tungsten oxides as catalyst enhancing ethanol dehydration for highly selective ethylene production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 118517.
- [70] Duan M L, Hu C Y, Li H, et al. Synergizing inter and intraband transitions in defective tungsten oxide for efficient photocatalytic alcohol dehydration to alkenes[J]. *JACS Au*, 2022, 2(5): 1160-1168.
- [71] Tang H L, Xu S, Li M J, et al. Photodehydration of ethanol mediated by CuCl₂-ethanol complex[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 14(11), 2023, 14(11): 2750-2757.
- [72] Xu S, Li M J, Zhou B, et al. CuCl₂/FeCl₃ bimetallic photocatalyst for sustainable ethylene production from ethanol *via* recoverable redox cycles[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 15(17): 4640-4646.
- [73] Wang Z Z, Ye H T, Li Y X, et al. Surface-hydrogenated CrMnO_x coupled with GaN nanowires for light-driven bioethanol dehydration to ethylene[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 1002.

(责任编辑:蒲锡鹏)