武雅妮,王晶晶,刘基丞,等.棒状 SBA-15 负载的钯钴催化剂对丙酮催化氧化机制研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(9):4888-4895.
Wu Y N, Wang J J, Liu J C, et al. Study on the catalytic oxidation mechanism of acetone over rod-like SBA-15supported palladium-cobalt catalyst [J]. China Environmental Science, 2025,45(9):4888-4895.

棒状 SBA-15 负载的钯钴催化剂对丙酮催化氧化机制研究

武雅妮,王晶晶,刘基丞,万嘉蕾,党 凡,艾春丽,马牧笛**,姜泽宇* (西安交通大学环境科学与工程系,陕西 西安 710049)

摘要：以结构规整的棒状 SBA-15 分子筛为载体,通过调控过渡金属 Co 的含量,制备不同 Pd-Co 摩尔比的 Pd_1Co_x/SBA-15 贵金属-过渡金属耦合催化剂,用于丙酮(C_3H_6O)的催化氧化研究.结果表明,Pd_1Co_1/SBA-15 催化剂展现出最佳的丙酮低温氧化活性,其在 220℃时即可实现 90%的丙酮转化率,并表现出优异的 CO_2 选择性与热稳定性.通过 SEM,XRD,FT-IR 和 N_2 吸脱附表征分析可知,Pd_1Co_1/SBA-15 具有最佳的 Pd-Co 配比和比表面积,有利于活性位点的锚定与暴露.H_2-TPR,O_2-TPD 和 XPS 表征结果表明,$Pd_1Co_{0.5}$/SBA-15 与 Pd_1Co_3/SBA-15 中的主要活性氧物种为化学吸附氧,而 Pd_1Co_1/SBA-15 中的主要活性氧物种为表面晶格氧,且 Pd_1Co_1/SBA-15 催化剂具有丰富的活性氧物种,在反应过程中保持了高效的晶格氧迁移与循环.通过原位红外光谱揭示了丙酮的反应机理,Pd_1Co_1/SBA-15 催化剂上丙酮转化路径为:$C_3H_6O \rightarrow CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3COO^- \rightarrow COO^- \rightarrow CO_2$,丰富的晶格氧是丙酮活化和裂解的关键.

关键词：棒状 SBA-15；双金属催化剂；丙酮；催化氧化；活性氧物种
中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)09-4888-08

Study on the catalytic oxidation mechanism of acetone over rod-like SBA-15supported palladium-cobalt catalyst. WU Ya-ni, WANG Jing-jing, LIU Ji-chen, WAN Jia-lei, DANG Fan, AI Chun-li, MA Mu-di**, JIANG Ze-yu* (Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China). *China Environmental Science*, 2025,45(9)：4888~4895

Abstract：Taking the well-structured rod-like SBA-15 as support, Pd_1Co_x/SBA-15 bimetallic catalysts with different palladium(Pd) and cobalt(Co) molar ratios were prepared by adjusting the Co content for acetone (C_3H_6O) catalytic oxidation. Among these, the Pd_1Co_1/SBA-15 catalyst was found to exhibit superior performance for the low-temperature oxidation of C_3H_6O, achieving 90% conversion at 220°C, along with high CO_2 selectivity and thermal stability. Characterization by SEM, XRD, FT-IR, and N_2 adsorption-desorption was conducted, and it was revealed that Pd_1Co_1/SBA-15 possessed the optimal Pd/Co ratio and a higher specific surface area, which were crucial for the stabilization and exposure of active sites. Further investigations using H_2-TPR, O_2-TPD, and XPS indicated that the primary active oxygen species in $Pd_1Co_{0.5}$/SBA-15 and Pd_1Co_3/SBA-15 were chemisorbed oxygen, while surface lattice oxygen was predominantly present in Pd_1Co_1/SBA-15. Moreover, the transformation of abundant active oxygen species in Pd_1Co_1/SBA-15 was significantly promoted. The reaction mechanism of acetone oxidation over Pd_1Co_1/SBA-15 was elucidated by in-situ infrared spectroscopy. The decomposition path of acetone molecules over Pd_1Co_1/SBA-15 catalyst was determined as $C_3H_6O \rightarrow CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3COO^- \rightarrow COO^- \rightarrow CO_2$, which further indicated that enhanced surface lattice oxygen can significantly accelerate activation and cleavage during the acetone oxidation process.

Key words：rod-like SBA-15；bimetallic catalyst；acetone；catalytic oxidation；active oxygen species

挥发性有机化合物(VOCs)是一类重要的大气污染物,会对环境和人类健康造成严重危害.其排放不仅会导致光化学烟雾和二次有机气溶胶的形成,还会促使地面臭氧的生成,从而加剧空气污染.此外,长期暴露于某些 VOCs 可能引发呼吸系统疾病和神经损伤,甚至具有致癌风险[1-3].因此,控制 VOCs 的排放对于环境保护和公众健康至关重要.丙酮(C_3H_6O)具有较高的臭氧贡献潜势,是制药和包装印刷排放的主要挥发性有机污染物之一[4-5].因此,研究和开发高效去除 VOCs 技术,对人类身体健康和生态环境保护都极其重要.

催化氧化技术因其催化效率高、能耗小、成本低且可将污染物转化为较为无害的二氧化碳(CO_2)和水(H_2O),是最有效的 VOCs 控制技术之一[6].影响

收稿日期：2025-02-10
基金项目：国家自然科学基金资助项目(22406146);中国博士后科学基金资助项目(2023M732783);国家重点研发计划(2022YFB4101500)
* 责任作者, 助理教授, jiangzeyu@xjtu.edu.cn; ** 助理教授, mamudi1994@xjtu.edu.cn

催化氧化过程的关键因素是催化剂的结构与性能,因此设计高效催化剂是该技术发展的核心.常见的 VOCs 催化氧化催化剂可分为金属氧化物催化剂和分子筛催化剂[7-8].与金属氧化物催化剂相比,分子筛催化剂因其丰富孔道体系,不仅可显著提高 VOCs 催化氧化反应中的 CO_2 产率,还可降低反应温度.对于该类催化剂,载体性质对催化氧化效率的提高起着重要作用.SBA-15 具有高表面积、有序孔隙通道和发达孔隙度,是负载型贵金属催化剂的理想载体[9].传统类纤维 SBA-15 具有超长二维孔道(>100μm),这会限制分子在孔道中的扩散,抑制催化过程中的传质效应.因此,通过在前驱体溶液中添加盐/表面活性剂或改变制备条件,可以制备出具有更短孔隙通道的膜状、球形、棒状或片状的改性 SBA-15[10].例如,为改善 SBA-15 的结构性能以提升催化效率,研究者通过调控合成条件实现了多维度优化,例如引入添加剂如 KCl[11]或磷酸[12]以调控孔道长度或微孔体积,从而提升催化效率.

钯(Pd)基催化剂对 C-O、C-H、O-H 具有较高的活化能力,同时具备较低的起燃温度,在丙酮完全催化氧化反应中表现出优异的效率[13-14].但传统 Pd 单金属催化剂对酮酯类分子的深度氧化能力较弱,并且在该类催化剂在催化氧化瞬态高温中容易发生团聚,进而影响活性.为了克服上述不足,贵金属与过渡金属形成双金属结构,利用双金属产生的协同作用是调节催化剂的活性位点结构和化学性质,从而促进丙酮催化氧化、提高催化剂活性和稳定性的有效策略.近几年来,双金属催化剂在烷烃的 C-H 键活化[15],精细化工[16]和电催化[17]等领域发表了许多重要研究成果,成为了催化界的焦点.为提高低温催化活性,研究者通过引入助剂或构建界面结构以提升活性氧种含量与氧物种活化能力[18-19],但相关催化体系仍面临合成过程复杂和副产物多等问题,限制了其应用潜力.

本文合成了一系列短棒状微介孔复合 SBA-15 载体,并通过湿化学法成功制备具有不同 Pd-Co 摩尔比的 Pd_1Co_x/SBA-15 催化剂,探究其在丙酮氧化中的催化行为与催化机理.结合多种物理化学表征,深入探讨了不同结构 Pd_1Co_x/SBA-15 催化剂催化性能与活性氧物种、催化剂结构和表面特性之间的构-效关系,利用原位红外分析了丙酮催化氧降解路径.

1　实验内容

1.1　催化剂制备

将 3.2g 的 P123($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$)和 5.9g 的 KCl 分散在含有 140g 去离子水、13.5g 的 HCl(36.5%)和一定量 H_3PO_4(85%)的溶液中,38℃下搅拌混合.待 P123 和 KCl 完全溶解后,滴加 9mL 正硅酸四乙酯(TEOS),陈化 24h 后转移到反应釜中,在 100℃下晶化 24h.将上述样品离心后在 60℃干燥 12h.模板通过两步煅烧法去除,即在 350℃焙烧 3h,在 550℃焙烧 4h,最终得到载体 SBA-15.

在室温氩气气氛中,向含有 $Pd(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$ (1mmol/L)和 PVP(Pd 与 PVP 的摩尔比为 200:1)的 100mL 水溶液中加入 20mL 抗坏血酸(0.1mol/L),连续搅拌后加入一定量的 $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$,再搅拌 30min 后,将 20mL(0.1mol/L)的 $NaBH_4$ 滴入上述溶液中.在溶液中加入 0.5g 的 SBA-15 作为金属纳米颗粒的载体,搅拌 30 分钟后超声处理 10 分钟.用离心机收集沉淀,用去离子水洗涤 3 次,然后在 70℃下干燥过夜.最后,将催化剂在 350℃空气中煅烧 4h.在活性测定之前,将催化剂在 300℃下 10%的 H_2/Ar 气氛中还原 1h.根据理论 Pd 与 Co 含量,按照其摩尔比将样品分别命名 $Pd_1Co_{0.5}$/SBA-15、Pd_1Co_1/SBA-15、Pd_1Co_3/SBA-15.

1.2　催化剂表征

采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、小角 X 射线衍射仪(SAXS)、氮气吸附脱附仪(BET)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、氢气程序升温还原(H_2-TPR)、氧气程序升温脱附(O_2-TPD)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段表征了样品的物理化学性质.采用原位红外(*in situ* DRIFT)探究了样品上丙酮氧化降解的反应路径.采用气体吸附分析仪(Builder SSA-6000)测定氮气吸附和解吸等温线,催化剂 250℃脱气预处理 3h,于-196℃下 N_2 静态吸附.采用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi,赛默飞, 美国)分析催化剂表面元素价态.

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)是在 Tensor II (Bruker, Germany)上进行了 32 次扫描后得到,分辨率为 4cm^{-1}.广角 XRD 表征在日本岛津公司的 XRD-6100 上进行,扫描角度为 10~80°,扫描速度为

10°/min.小角 XRD 表征在 Anton Paar/SAXSpoint 2.0 上进行.

H_2-TPR 实验在北京比奥德公司的 PCA-1200 化学吸附仪上进行.测试步骤如下:首先,将 50mg 催化剂置于 U 型石英管中,随后通入 Ar 气,升温至 250℃并保持 1h 以除去水分和杂质气体.然后降至室温,随后切换至体积分数为 10%H_2/Ar 混合气,温度从室温升至 600℃,并利用热导检测器(TCD)记录信号变化,得到 H_2-TPR 谱图.O_2-TPD 实验在北京比奥德公司的 PCA-1200 化学吸附仪上进行.测试步骤如下:首先,将 100mg 催化剂置于 U 型石英管中,随后通入氩气,升温至 250℃并保持 1h,除去催化剂表面微弱吸附的杂质气体;预处理结束温度降至 50℃后,将氩气切换为体积分数为 10%的 O_2/N_2 混合气,并保持 2h 以吸附 O_2,催化剂吸附饱和后将气体切换为 N_2,吹扫 30min 去除物理吸附的 O_2,随后程序升温至 800℃,并利用 TCD 记录脱附曲线,得到 O_2-TPD 谱图.

原位红外(*in situ* DRIFT)实验在配有 MCT 探测器的 Tensor 37(Bruker Germany)红外光谱仪上进行,Harrick 反应池安装了溴化钾窗口,并连接到吹扫和吸附气体控制系统.总流量由质量流量计控制.测试步骤如下:首先,取催化剂与溴化钾(质量比约为 1:50)混合研磨均匀,接着 260℃下 N_2 预处理 1h,去除表面杂质.在 N_2 气氛下,记录不同温度下对应的背景光谱.最后,催化剂暴露于含有 0.05%丙酮的混合气体中,待系统在大约 20~25min 内达到稳定状态后在不同温度下记录光谱.

1.3 催化剂性能评价

如图 1 所示,丙酮氧化反应性能评价在固定床石英反应器(内径 10mm)上进行.将 0.2g 催化剂(40~60 目)装入石英管内,通入总流量为 250mL/min 的干燥气体,气体组成为:0.05%丙酮/21%O_2+N_2,体积空速为 75,030mL/(g·h).用气相色谱连续监测尾气中丙酮与 CO_2 含量.待出口气体含量稳定后,使用配备有氢火焰电离检测器(FID)和 TCD 的双通道在线气相色谱(GC-9890E,中国灵华)监测 120~320℃下出口处丙酮与 CO_2 的浓度.为了保证数据可靠,每个点测试 5 次取平均值.

催化剂丙酮催化氧化的转化率(Conversion of acetone; $X_{acetone}$)计算方法为:

$$X_{acetone}=\frac{[acetone]_{in}-[acetone]_{out}}{[acetone]_{in}}\times 100\% \quad (1)$$

$[acetone]_{in}$ 为进口处丙酮浓度, $\times 10^{-6}$;$[acetone]_{out}$ 为出口处丙酮浓度, $\times 10^{-6}$.

丙酮催化氧化中的 CO_2 产率(Yield of CO_2; Y_{CO_2})计算方法为:

$$Y_{CO_2}=\frac{[CO_2]_{out}}{3[acetone]_{in}}\times 100\% \quad (2)$$

$[acetone]_{in}$ 为进口处丙酮浓度, $\times 10^{-6}$;$[CO_2]_{out}$ 为出口处 CO_2 的浓度, $\times 10^{-6}$.

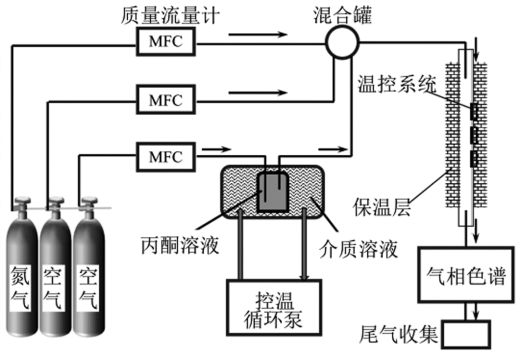


图 1 催化试验系统示意

Fig.1 Schematic illustration of catalyst test system

2 结果与讨论

2.1 催化剂物理性质

2.1.1 载体形貌 通过 SEM 对催化剂的微观形貌进行表征.如图 2(a-b)所示,载体展示出长度约为 1~3μm,宽度约为 0.5μm 的规整短棒结构.在 Pd_1Co_1/SBA-15 催化剂的 SEM 图谱中(图 2(c-d)),催化剂仍保持有序结构,这表明金属的负载不会破坏 SBA-15 分子筛的晶体完整性或结构均一性.

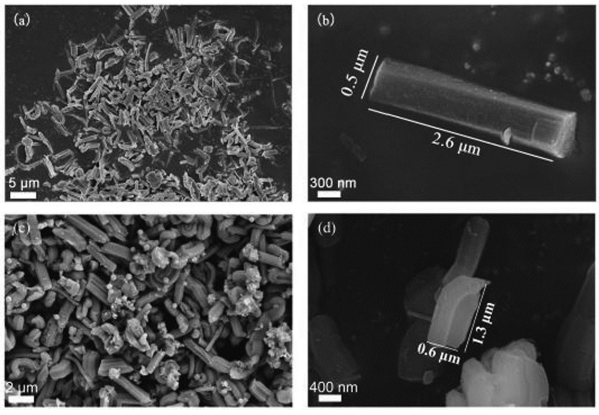


图 2 催化剂的 SEM 图像.(a-b)载体和(c-d) Pd_1Co_1/SBA-15

Fig.2 SEM images of (a-b) support,(c-d) Pd_1Co_1/SBA-15

2.1.2　N_2 吸脱附曲线　如图 3 所示,催化剂的吸附等温线在 P/P_0<0.1 处的增大是由于微孔的填充[20].吸附等温线在 P/P_0=0.4~0.8 范围存在明显的 H_1 滞回环,表明催化剂同时具有介孔和微孔通道,且孔径分布窄[10].所有催化剂均表现为 IV 型吸附/解吸等温线,表明纳米颗粒的引入对载体结构的影响不显著.如表 1 所示,Pd_1Co_1/SBA-15 催化剂的比表面积为 428.8m^2/g,显著高于其他 Pd_1Co_x/SBA-15 的催化剂.该结果表明,纳米粒子的负载通常会导致比表面积的减少,但在具有适量 Co 金属含量的催化剂中,Co 金属和 Pd 金属展现的协同作用可以提高有效比表面积,有助于活性位点的暴露[21],同时较高的比表面积可以提高催化反应的传质效率和对氧气的吸附能力,进而提高催化活性[22].

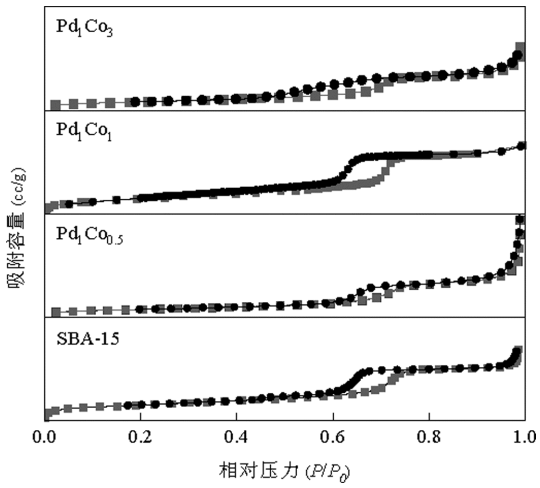


图 3　催化剂的 N_2 吸脱附曲线

Fig.3　N_2 adsorption and desorption curve of catalysts

表 1　催化剂物理结构性质

Table 1　Physical structure properties of catalysts

样品	比表面积 [a] (m^2/g)	孔容 [b] (cm^3/g)	微孔孔容 [b] (cm^3/g)
SBA-15	455	0.83	0.18
$Pd_1Co_{0.5}$/SBA-15	298.1	0.59	0.03
Pd_1Co_1/SBA-15	428.8	0.82	0.03
Pd_1Co_3/SBA-15	300.9	0.30	0.03

注:a为基于吸附等温线线性部分,应用BET方程计算出总表面积;b采用t-plot法计算总孔容和微孔孔容.

2.1.3　XRD　如图 4(a)所示,载体的小角 XRD 谱图在 2θ=0.9°,1.5°和 1.8°处显示出归属于 SBA-15 的 *p6mm*(六方有序)结构的衍射峰,这与其典型衍射峰(JCPDS #47-0429)一致[9-10].催化剂的广角 XRD 图谱中,2θ=23.1°处的宽峰归因于 SBA-15 骨架的无定型硅,而 2θ=40.1°和 46.7°处的衍射峰对应钯(JCPDS #46-1043)的(111)和(200)晶面[10].

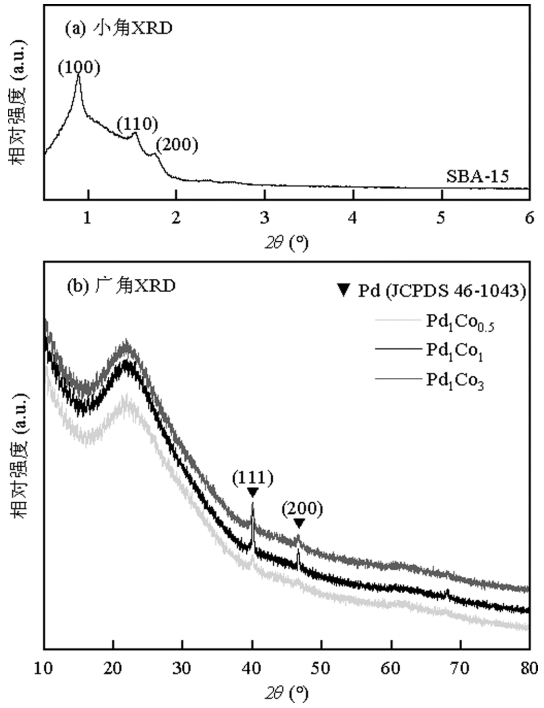


图 4　催化剂的(a)小角和(b)广角 XRD 谱图

Fig.4　(a) small and (b) wide angle-XRD patterns of catalysts

2.1.4　FT-IR　催化剂的 FT-IR 光谱如图 5 所示.在 797cm^{-1} 附近观察到的波段可以分配给 Si-O-Si 的对称拉伸振动.在 1250~1000cm^{-1} 附近的强宽频带可归因于 Si-O-Si 的不对称拉伸振动.在 965cm^{-1} 附近的波段属于 Si-O-R^+基团.在我们的工作中,P 通过单键(P-O-Si)连接存在于框架中[12].

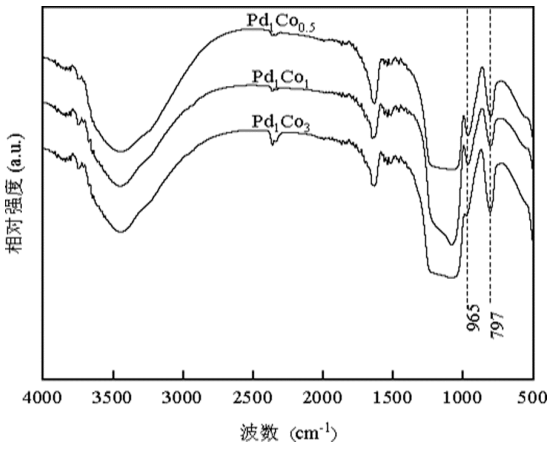


图 5　催化剂的 FT-IR 谱图

Fig.5　FT-IR spectra of catalysts

2.2 氧物种分析

2.2.1 H_2−TPR 与 O_2−TPD 为研究催化剂的氧化还原性,对 3 种不同催化剂进行了 H_2−TPR 分析. SBA−15 一般认为不易被 H_2 还原且没有显著的还原峰,因此,图中的小于 100℃的倒峰可以归属于 PdH_x 物种上的氢溢流[23].如图 6(a)所示,$Pd_1Co_{0.5}$/SBA−15 和 Pd_1Co_1/SBA−15 的 PdH_X 分解峰位于 79°C,而 Pd_1Co_3/SBA−15 出现在更高温度,为 86°C.PdH_x 分解温度与钯的粒径密切相关,即温度越低,钯的粒径越小,这表明 Pd_1Co_1/SBA−15 和 $Pd_1Co_{0.5}$/SBA−15 上的金属颗粒粒径更小,且分散度优于 Pd_1Co_3/SBA−15 催化剂.此外,在本研究中,所有催化剂在 200−400℃范围内均出现了归属于 Pd−O−Co 的还原峰[24].较低的还原温度通常表明催化剂具备更优越的氧化还原特性[25].但值得注意的是,Pd_1Co_1/SBA−15 催化剂的在 300℃左右的还原峰温度明显高于 $Pd_1Co_{0.5}$/SBA−15 和 Pd_1Co_3/SBA−15 催化剂,但其对丙酮的催化氧化活性却更高(图 7(a)),这不仅表明 Pd_1Co_1/SBA−15 催化剂中 Pd 和 Co 之间的相互作用更强,还可以推测催化剂中参与反应的活性氧物种可能不同.

氧气活化是氧化还原反应中至关重要的因素,通过 O_2−TPD 表征能够区分催化剂上不同种类的活性氧物种[26].根据氧物种解吸温度的不同可以分类为:表面物理吸附氧物种 O_2[ads](<200℃),表面化学吸附氧物种 O_2^-[ads](200−400℃),表面晶格氧物种 O^{2-}[latt](400−700℃),体相晶格氧物种(>700℃)[27].除去物理吸附氧,最先脱附的化学氧物种一般是参与氧化反应的主要活性氧物种[6].如图 6(b)所示,根据氧脱附顺序,可推测 Pd_1Co_1/SBA−15 的主要活性氧分别为表面晶格氧(472℃),而 $Pd_1Co_{0.5}$/SBA−15 和 Pd_1Co_3/SBA−15 的主要活性氧物种为化学吸附氧(235℃和 210℃).表面晶格氧作为高活性氧物种,在丙酮催化氧化中起关键作用[29].通过积分计算氧物种脱附峰面积(将最大峰面积定为 100),结果显示,Pd_1Co_1/SBA−15 样品的活性氧脱附峰面积(100)显著高于 $Pd_1Co_{0.5}$/SBA−15(75.47)和 Pd_1Co_3/SBA−15(66.88),这表明 Pd_1Co_1/SBA−15 催化剂含有丰富的活性氧物种.综上所述,Pd_1Co_1/SBA−15 的 Pd 和 Co 之间的协同效应增加了催化剂中的活性氧物种数量,还促进了晶格氧的迁移与活化,从而提高了其氧化活性.

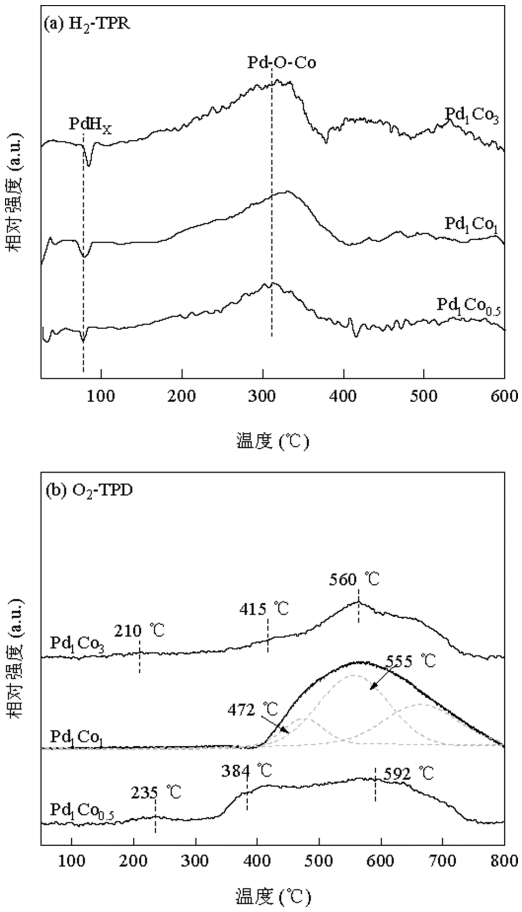


图 6 催化剂的(a) H_2−TP R 和(b) O_2−TPD 剖面图

Fig.6 (a) H_2−TPR and (b) O_2−TPD profiles of catalysts

2.2.2 XPS 为了进一步探究催化剂表面氧物种的性质,对催化剂进行了 XPS 表征.由图 7 可见,结合能在 530.2~530.5eV 左右的峰为晶格氧,531.2eV 处的峰可归属于表面吸附氧[30].

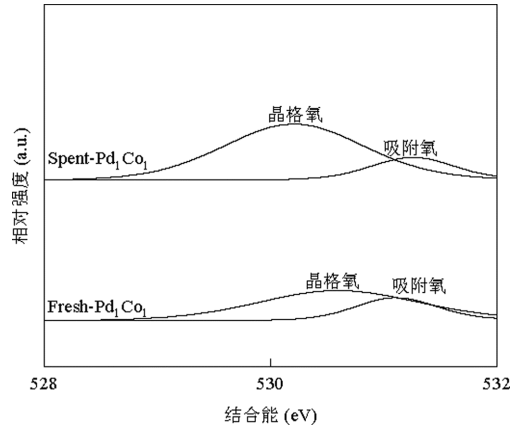


图 7 催化剂的 O 1*s* XPS 光谱

Fig.7 The O 1*s* XPS spectra of the catalyst

根据氧物种分峰拟合所得的峰面积,对化学晶格氧与吸附氧的相对含量(O_{latt}/O_{ads})进行计算.相比与新鲜的 Pd_1Co_1/SBA-15 催化剂,反应后催化剂的 O_{latt}/O_{ads} 由 3.32 增加到 4.48.较高的 O_{latt}/O_{ads} 说明较低结合能的氧较多,也说明 O 原子上的电子云密度较大,更易被激发[31].综上表明,Pd_1Co_1/SBA-15 催化剂中的晶格氧在丙酮氧化反应过程中占据主导地位,并且由于新的晶格氧迅速再生,使得晶格氧整体数量增加.

2.3　丙酮催化氧化性能测试

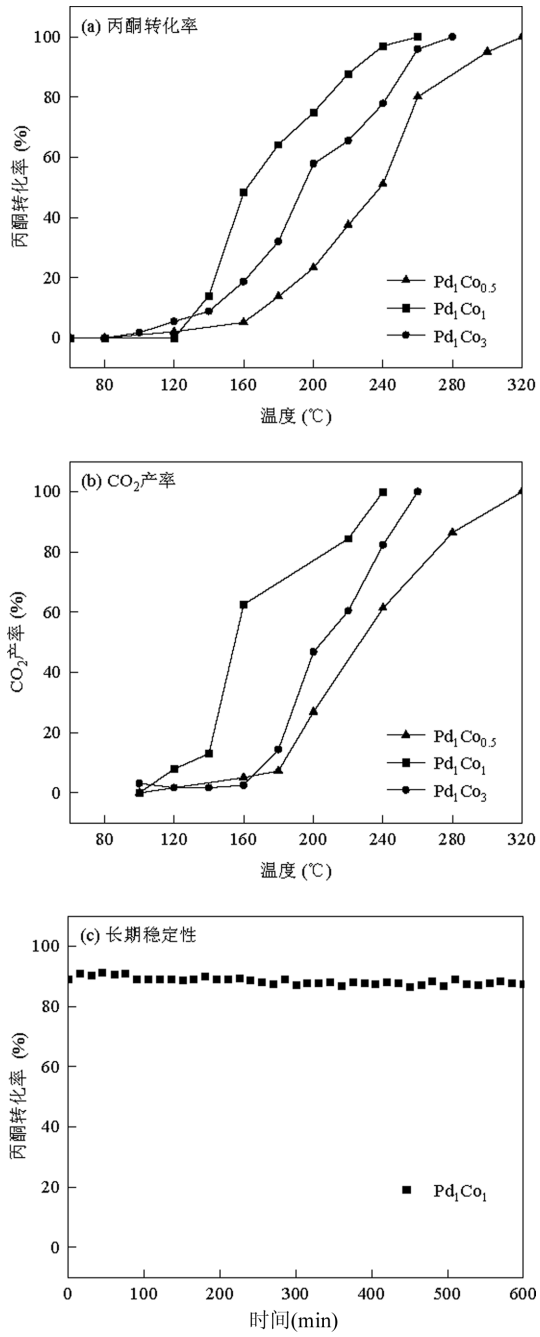


图 8　催化剂的反应性能.

Fig.8　Reaction performance of catalysts

图 8 展示了不同催化剂在丙酮氧化反应中的性能,T_{50},T_{90} 和 T_{100} 分别代表丙酮转化率达到 50%,90% 和 100%时的反应温度.由图 8 可知,Pd_1Co_1/SBA-15 催化剂表现出比其他 Co 含量催化剂更高的活性和更优的 CO_2 选择性.具体而言,Pd_1Co_1/SBA-15 催化剂的 T_{50} 比 $Pd_1Co_{0.5}$/SBA-15 和 Pd_1Co_3/SBA-15 分别降低了 80℃和 34℃;Pd_1Co_1/SBA-15 催化剂在 220 ℃时达到 T_{90},远优于 $Pd_1Co_{0.5}$/SBA-15(287℃)和 Pd_1Co_3/SBA-15(253℃)催化剂;Pd_1Co_1/SBA-15 催化剂在 259℃时达到 T_{100},较 $Pd_1Co_{0.5}$/SBA-15 和 Pd_1Co_3/SBA-15 催化剂分别降低了 60℃和 20℃.此外,如图 8(b)所示,CO_2 产率的变化趋势与丙酮转化率一致,CO_2 产率变化趋势如下: Pd_1Co_1/SBA-15> Pd_1Co_3/SBA-15>$Pd_1Co_{0.5}$/SBA-15.

催化剂的稳定性是评估其实际应用潜能的关键特性.因此,本文对 Pd_1Co_1/SBA-15 催化剂在 220 ℃下的丙酮转化率进行测试,结果如图 8(c)所示.可以看出,Pd_1Co_1/SBA-15 催化剂在 600 分钟内仍旧表现出对丙酮高转化率和稳定性.说明该催化剂具有工业应用的前景.

2.4　反应机理分析

为了进一步探究 Pd_1Co_1/SBA-15 催化剂上丙酮催化氧化反应路径,测试了其在不同温度下的原位漫反射红外光谱,结果如图 9 所示.在 3775cm^{-1} 和 3261cm^{-1} 处检测到的峰可归属于表面羟基(O-H)的振动[32];1704cm^{-1} 处的峰为羰基(C=O)振动,并且随着温度的上升峰强逐渐降低[19].而 1366cm^{-1} 和 1425cm^{-1} 处的峰可分别归属于甲酸与乙酸的表面羧基(COO^-)的振动[33-34],随着反应的进行甲酸逐渐累积;此外,在 1293cm^{-1} 处观察到醇类物种(C-O)的振动[31].由上述实验结果分析可知,在丙酮催化氧化过程中,丙酮首先被吸附在催化剂的活性位点上,并通过初步 α-H 脱氢断裂生成 $CH_2(CH_3)CO$*中间体.随后,部分中间体的 C-C 键断裂生成 CH_3CHO[35].在活性氧的作用下,形成的中间体与催化剂的晶格氧反应,形成氧空位,氧空位与气相氧气反应后被重新填充.基于此,CH_3CHO 被迅速转化为乙醇.随后发生了乙醇制乙酸、甲酸等羧酸物种,最终甲酸分解为 H_2O 和 CO_2.上述转化路径与已报道的丙酮转化路径相似,由于 Pd_1Co_1/SBA-15 拥有更高的活性氧数量和强的晶格氧活化能力,使得中间体转化能垒降低,从

而促进了中间反应物的快速转化.

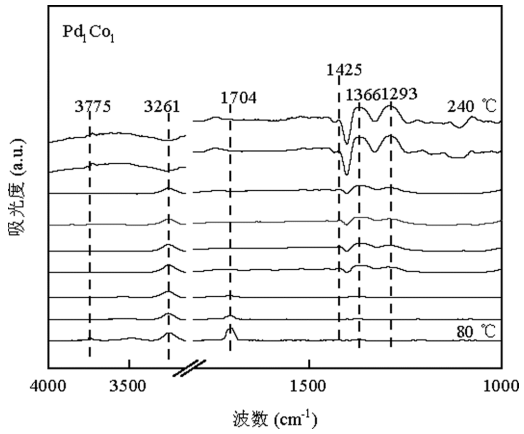


图 9 原位漫反射红外光谱

Fig.9 *in situ* diffuse reflection infrared spectrum

3 结论

3.1 通过调控 Pd_1Co_x/SBA−15 中 Co 的含量,发现 Pd_1Co_1/SBA−15 催化剂具有最佳 Pd−Co 配比,相比于 $Pd_1Co_{0.5}$/SBA−15、Pd_1Co_3/SBA−15 表现出良好的活性、选择性以及稳定性.

3.2 催化剂比表面积对丙酮氧化性能具有主要影响.Pd_1Co_1/SBA−15 具有较高比表面积,有利于暴露更多活性位点.

3.3 Pd_1Co_1/SBA−15 表现出强 Pd−Co 协同效应,拥有更高的活性氧物种数量,显著增强了催化剂中晶格氧的活化能力.

3.4 Pd_1Co_1/SBA−15 催化剂具优良的比表面积,氧化还原能力和丰富的活性氧物种,因此 Pd_1Co_1/SBA−15 的 T_{90} 较其他催化剂降低了约 70℃,并展现出优异的 CO_2 选择性和反应稳定性.

参考文献:

[1] Salar−Garcia M J, Ortiz−Martinez V M, Hernandez−Fernandez F J, et al. Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,321:484−499.

[2] Scire S, Liotta L F. Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012,125:222−246.

[3] Guo Y, Wen M, Li G, et al. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: A critical review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021,281: 119447.

[4] Yang C, Miao G, Pi Y, et al. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,370:1128−1153.

[5] 杨莉哲.分子筛限域 Pt/PtMn 催化剂的制备及其催化氧化 VOCs 的性能研究 [D]. 天津:天津大学, 2022.
Yang L Z. Synthesis of zeolite confined Pt/PtMn catalysts and catalytic performance for oxidation of VOCs [D]. Tianjin: Tianjin University, 2022.

[6] Wang F, Dai H, Deng J, et al. Manganese oxides with rod−, wire−, tube−, and flower−like morphologies: Highly effective catalysts for the removal of toluene [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(7):4034−4041.

[7] He C, Cheng J, Zhang X, et al. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources [J]. Chemical Reviews, 2019,119(7):4471−4568.

[8] 郭 娜,张金瑶,蒋鹭翔,等.负载型钌铈催化剂的甲苯催化氧化性能 [J]. 环境工程学报, 2022,16(6):1853−1861.
Guo N, Zhang J Y, Jiang L X, et al. Catalytic oxidation of toluene by supported ruthenium−cerium catalyst [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022,16(6):1853−1861.

[9] Zhao D, Huo Q, Feng J, et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, Mesoporous Silica Structures [J]. Journal of the American Chemical Society, 1998,120(24):6024−6036.

[10] Ma M, Huang H, Chen C, et al. Highly active SBA−15−confined Pd catalyst with short rod−like micro−mesoporous hybrid nanostructure for n−butylamine low−temperature destruction [J]. Molecular Catalysis, 2018,455:192−203.

[11] Yu C, Fan J, Tian B, et al. Morphology development of mesoporous materials: a colloidal phase separation mechanism [J]. Chemistry of Materials, 2004,16(5):889−898.

[12] Colilla M, Balas F, Manzano M, et al. Novel method to enlarge the surface area of SBA−15 [J]. Chemistry of Materials, 2007,19(13): 3099−3101.

[13] 孔文晶,林佳佳,钟雪芸,等.Pd/CeO_2 上乙酸丁酯高效深度氧化性能与机理研究 [J]. 能源环境保护, 2024,38(4):198−208.
Kong W J, Lin J J, Zhong X Y, et al. Study on the performance and mechanism of high−efficiency deep oxidation of butyl acetate over Pd/CeO_2 [J]. Energy Environmental Protection, 2024,38(4):198−208.

[14] Wang L, Wang L, Meng X, et al. New strategies for the preparation of sinter−resistant metal−nanoparticle−cased catalysts [J]. Advanced Materials, 2019,31(50):1901905.

[15] Ararwa N, Freakle S J, Mcvicke R U, et al. Aqueous Au−Pd colloids catalyze selective CH_4oxidation to CH_3OH with O_2 under mild conditions [J]. Science, 2017,358(6360):223−227.

[16] Sankar M, Dimitratos N, Miedzlak P J, et al. Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future [J]. Chemical Society Reviews, 2012,41:8099−8139.

[17] Enache D I, Edwards J K, Landon P, et al. Solvent−free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au−Pd/TiO_2 catalysts [J]. Science, 2006,311(5759):362−365.

[18] Zhao Q, Ge Y, Fu K, et al. Catalytic performance of the Pd/TiO_2 modified with MnO_x catalyst for acetone total oxidation [J]. Applied Surface Science, 2019,496:143579.

[19] Wu Y, Wang Y, Liu J, et al. Promoting intermediates transformation by boosting H_2O dissociation over core-shell Pd@CoO Janus for acetone efficacious oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024,354:124113.

[20] Chen C, Yu Y, He C, et al. Efficient capture of CO_2 over ordered micro-mesoporous hybrid carbon nanosphere [J]. Applied Surface Science, 2018,439:113-121.

[21] Ma M, Jian Y, Chen C, et al. Spherical-like Pd/SiO_2 catalysts for n-butylamine efficient combustion: Effect of support property and preparation method [J]. Catalysis Today, 2020,339:181-191.

[22] Mu X, Ding H, Pan W, et al. Research progress in catalytic oxidation of volatile organic compound acetone [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(4):105650.

[23] Bendahou K, Cherif L, Siffert S, et al. The effect of the use of lanthanum-doped mesoporous SBA-15on the performance of Pt/SBA-15 and Pd/SBA-15catalysts for total oxidation of toluene [J]. Applied Catalysis A: General, 2008,351(1):82-87.

[24] Bai P, Zhao Z, Zhang Y, et al. Rational design of highly efficient PdIn–In_2O_3 interfaces by a capture-alloying strategy for benzyl alcohol partial oxidation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023,15(15):19653-19664.

[25] Wang J, Jiang Z, Xu H, et al. Elucidating confinement and microenvironment of Ru clusters stably confined in MFI zeolite for efficient propane oxidation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024,64(5),e202417618.

[26] Shan C, Zhang Y, Zhao Q, et al. Acid etching-induced in situ growth of λ-MnO_2over CoMn spinel for low-temperature volatile organic compound oxidation [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(14):10381-10390.

[27] Wang J, Yoshida A, Wang P, et al. Catalytic oxidation of volatile organic compound over cerium modified cobalt-based mixed oxide catalysts synthesized by electrodeposition method [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020,271:118941.

[28] 陈　曦,贾子良,王梦雪,等.RuO_x 分散性导致的活性氧异化与氯苯氧化相关性研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(4):1820-1832.
Chen X, Jia Z L, Wang M X, et al. Correlation between chlorobenzene oxidation and active oxygen species induced by the dispersity of RuO_x [J]. China Environmental Science, 2025,45(4):1820-1832.

[29] Zhu D, Huang Y, Li R, et al. Constructing active Cu^{2+}-O-Fe^{3+} sites at the CuO–Fe_3O_4 interface to promote activation of surface lattice oxygen [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(45): 17598-17609.

[30] Bi F, Zhao Z, Yang Y, et al. Chlorine-coordinated Pd single atom enhanced the chlorine resistance for volatile organic compound degradation: mechanism study [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(23):17321-17330.

[31] Zhang W, Li J, Li Y, et al. Acetone efficient degradation under simulated humid conditions by Mn-O-Pt interaction taming-triggered water dissociation intensification [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(49):20962-20973.

[32] 杨　旸,郑　雯,程党国,等.原位 FT-IR 技术在研究甲烷氧化反应中的应用 [J]. 化学进展, 2009,21(10):2205-2211.
Yang Y, Zheng W, Chen D G, et al. The application of in situ FT-IR in the research of methane oxidation [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(10):2205-2211.

[33] Jiang Z, Dong R, Tian M, et al. Achieving acetone efficient deep decomposition by strengthening reactants adsorption and activation over difunctional Au(OH)K_x/hierarchical MFI catalyst [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022,612:504-515.

[34] Dong A, Gao S, Wan X, et al. Labile oxygen promotion of the catalytic oxidation of acetone over a robust ternary Mn-based mullite $GdMn_2O_5$ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020,271:118932.

[35] Zhang W, Wu K, Zhao J, et al. Promotional effects of calcination temperature and H_2O on the catalytic activity of Al-substituted MnAlO catalysts for low-temperature acetone oxidation [J]. Chemosphere, 2022,301:134722.

致谢： 本文的实验数据由西安交通大学能源部与动力工程学院环境材料与污染防治技术中心、西安交通大学分析测试共享中心协助完成,在此表示感谢.

作者简介： 武雅妮(1998-),女,陕西延安人,西安交通大学博士研究生,主要从事挥发性有机污染物降解和贵金属-过渡金属协同催化剂研究.发表论文 1 篇.wuyani1998@stu.xjtu.edu.cn.