

# 双金属氧化物协同效应增强 电催化丙烯氧化性能

葛佳, 王仁颖, 孙贤迪, 刘航, 郑亚荣

(合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009)

**摘要** 电催化丙烯氧化合成1,2-丙二醇(PG)为绿色化学工艺提供了潜在途径,但钯(Pd)催化剂易受CO中毒且活性较低,制约了其进一步发展.为了克服上述挑战,本文采用合金化策略,设计并合成了一种双金属氧化物PdPbO<sub>x</sub>催化剂.通过化学共还原法结合高温热处理,精准调控催化剂中Pd与Pb的比例,制备了一系列不同钯铅含量的PdPbO<sub>x</sub>催化剂,并将其用于电催化丙烯氧化反应.结果表明,Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.045</sub>O<sub>x</sub>催化剂表现出最优的电催化丙烯氧化活性,在2.6 V(*vs.* RHE)电位下,PG的产率高达90.78 mmol·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>.相较于单组分PdO催化剂,PdPbO<sub>x</sub>催化性能的显著提升归因于双金属体系所展现出的多元素协同效应,该效应能够有效调控催化剂的活性位点分布并优化其电子结构,为设计高效电催化丙烯氧化催化剂提供了新的思路 and 方向.

**关键词** 双金属氧化物;合金化;协同效应;电催化;丙烯氧化

中图分类号 O643.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250168

## Electrocatalytic Propylene Oxidation Performance Enhanced by Synergistic Effect of Bimetallic Oxides

GE Jia, WANG Renying, SUN Xiandi, LIU Hang, ZHENG Yarong\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract** The electrocatalytic oxidation of propylene to 1,2-propylene glycol (PG) holds promise as a sustainable green chemistry approach. However, conventional palladium (Pd)-based catalysts are susceptible to CO poisoning and exhibit limited activity, which impedes their widespread application. To address the aforementioned challenges, an alloying strategy was employed in this study to design and synthesize a bimetallic oxide PdPbO<sub>x</sub> catalyst. A series of PdPbO<sub>x</sub> catalysts with varied Pd/Pb ratios were prepared through a chemical co-reduction method followed by high-temperature annealing. These catalysts were then evaluated for the electrocatalytic propylene oxidation reaction. Electrochemical measurements results reveal that the Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.045</sub>O<sub>x</sub> catalyst demonstrates superior electrocatalytic activity, achieving a PG production rate of 90.78 mmol·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> at 2.6 V (*vs.* RHE). The significant performance enhancement compared to the PdO catalyst is attributed to the multi-element synergistic effect exhibited by the bimetallic system. This effect effectively modulates the active site distribution and optimizes the electronic structure of the catalyst, providing new insights and directions for the design of highly efficient electrocatalytic propylene oxidation catalysts.

**Keywords** Bimetallic oxide; Alloying; Synergism; Electrocatalysis; Propylene oxidation

1,2-丙二醇(PG)是一种重要的商品化学品,被广泛应用于涂料、防冻剂及不饱和聚酯树脂等领

收稿日期: 2025-06-18. 网络首发日期: 2025-09-30.

联系人简介: 郑亚荣,男,博士,教授,主要从事低维纳米材料、功能纳米材料改性和能源转换方面的研究. E-mail: yrzh@hfut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21703228, 22275047)和安徽省留学归国人员创新创业支持计划项目(批准号: 2022LCX033)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.21703228, 22275047) and the Anhui Province Returned Overseas Students Innovation and Entrepreneurship Support Program, China(No.2022LCX033).

域<sup>[1,2]</sup>。市场研究表明,2023年全球PG市场规模已达45亿美元,并预计将以5.8%的年均复合增长率持续增长<sup>[3]</sup>。目前,工业上生产PG主要采用两步法<sup>[4,5]</sup>,即先通过氯醇法<sup>[6]</sup>或Halcon工艺<sup>[7]</sup>将丙烯氧化为环氧丙烷,再在高温或强酸条件下水解生成PG<sup>[8]</sup>。然而,该工艺存在高能耗、副产物多及环境污染等问题,因此开发绿色可持续的替代工艺至关重要。随着可再生能源利用规模的不断壮大,电催化丙烯氧化技术以可再生能源为驱动力,在常温常压下直接将丙烯氧化为PG<sup>[9,10]</sup>,避免了传统工艺的诸多缺陷。虽然钯(Pd)催化剂在电催化丙烯氧化中对烯丙基氧化物具有较好的选择性,但其表面会原位形成一层强结合且不反应的丙烯衍生物<sup>[11,12]</sup>(如CO),同时催化剂表面氧物种的吸附减少,从而导致反应速率极低。合金化作为一种简单且有效的金属催化剂性能调控策略<sup>[13]</sup>,已被广泛用于各种催化反应,如析氢反应<sup>[14]</sup>(HER)和析氧反应<sup>[15]</sup>(OER)。与单金属催化剂相比,多金属催化剂通常表现出更为优异的电催化性能,其多元素的协同效应不仅优化催化剂的电子结构和几何性质,还可以调控反应物的吸附和活化<sup>[16,17]</sup>。近年来,该策略已在多个催化体系中展现出显著的成效,进一步凸显了多元素协同效应在构建高效电催化剂中的关键作用。具体而言,Co-V双金属催化剂通过氮化与磷化处理分别调控Co与V的d带中心,优化了对氢和氧中间体的吸附强度,在提供丰富活性位点的同时显著提升了电解水催化活性<sup>[18]</sup>;Ru/NiMoO<sub>4-x</sub>中氧空位与Ru的协同作用显著增强了氢溢流效应,使HER性能大大提高<sup>[19]</sup>;Fe-Ni(P<sub>4</sub>O<sub>11</sub>)利用双位点桥接机制,在18.0 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下仅需156.4 mV的过电位<sup>[20]</sup>;Ru-Mo<sub>2</sub>C@CNT复合材料凭借异质协同作用和强金属-载体相互作用使该材料具有优越的电子转移能力、丰富的活性位点和稳定的结构,在碱性条件下表现出优异的HER性能<sup>[21]</sup>。

理论计算研究表明,非贵金属铅(Pb)属于弱碳结合催化剂<sup>[22]</sup>,其表面易于富集活性氧物种,有望在电催化丙烯氧化反应中发挥独特的作用。此外,Li等<sup>[23]</sup>的理论计算表明,相较于金属而言,金属氧化物通常具有较低的丙烯环氧化能垒,有利于丙烯与催化剂表面弱结合的活性氧物种反应。基于这些理论研究,为了有效解决Pd基催化剂在电催化丙烯氧化反应中易发生中毒现象及成本较高等问题,本文采用Pb合金化策略构建双金属氧化物PdPbO<sub>x</sub>催化剂。该设计通过引入非贵金属Pb,不仅能够调控Pd的电子结构,还能优化其活性位点的分布,从而显著提升催化活性。同时,该合金化策略还降低了贵金属Pd的用量,实现了催化性能与经济性的协同优化。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硝酸铅[Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 纯度99%]、聚乙烯吡咯烷酮K30(PVP K30)、甲酸(CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 质量分数88.0%)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, 纯度99.7%)和二甲基亚砜(DMSO, 纯度99.5%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氯化钯(PdCl<sub>2</sub>, 纯度98%)和氯化钠(NaCl, 纯度99.5%),分析纯,上海阿拉丁有限公司。氧化氘(D<sub>2</sub>O, 纯度99.9%),分析纯,安耐吉化学有限公司;Nafion溶液(质量分数5%),北京百灵威科技有限公司;Nafion 211膜,晟尔诺科技有限公司;丙烯气体(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 纯度99.9%),合肥科讯化工有限公司。

SmartLab 9kW (Rigaku) X射线衍射仪(XRD),日本理学株式会社;HT-770透射电子显微镜(TEM),株式会社日立制作所;Talos F200X高分辨透射电子显微镜(HRTEM),美国FEI公司;ESCALab 250Xi X射线能谱仪(XPS),美国赛默飞世尔科技公司;VNMRS600型超导核磁共振波谱仪(NMR),美国安捷伦科技公司;DH7003B电化学工作站,江苏东华分析仪器有限公司。

### 1.2 实验过程

1.2.1 PdPbO<sub>x</sub>纳米催化剂的制备 首先,将30 mg PdCl<sub>2</sub>、25 mg NaCl、108 mg PVP K30以及10 mg Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>依次加入50 mL反应釜中。随后,向反应釜中加入20 mL去离子水,并在室温下持续搅拌3 h,以确保反应物充分混合。然后,向反应釜中缓慢加入3 mL CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,并继续搅拌10 min,直至溶液变为橘红色澄清溶液。搅拌完成后,将反应釜密封并置于150 °C下反应10 h。反应结束后,待体系自然冷却至室温,通过离心收集产物,并用乙醇和去离子水(体积比1:1)的混合物洗涤3次,然后置于真空干燥箱中干燥,得到PdPb纳米线。Guo等<sup>[24]</sup>在PdPb纳米材料制备的基础上进行了改进。采用相同的方法,通

过调节 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的质量(0, 10, 15和20 mg), 制备了不同Pd/Pb质量比(1:0, 1:0.55, 1:0.81, 1:1.09)的PdPb纳米材料.

将合成的不同Pd/Pb质量比的PdPb纳米材料放于马弗炉中, 在空气气氛下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 并在此温度下煅烧3 h, 得到 $\text{PdPbO}_x$ 纳米催化剂. 通过能量色散X射线谱仪(EDS)确定不同Pd/Pb含量的 $\text{PdPbO}_x$ 纳米催化剂中Pd和Pb的具体含量. 根据Pd和Pb的具体含量, 对其进行命名. Pd/Pb质量比为1:0.55的样品命名为 $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$ , Pd/Pb质量比为1:0.81的样品命名为 $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.063}\text{O}_x$ , Pd/Pb质量比为1:1.09的样品命名为 $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.079}\text{O}_x$ .

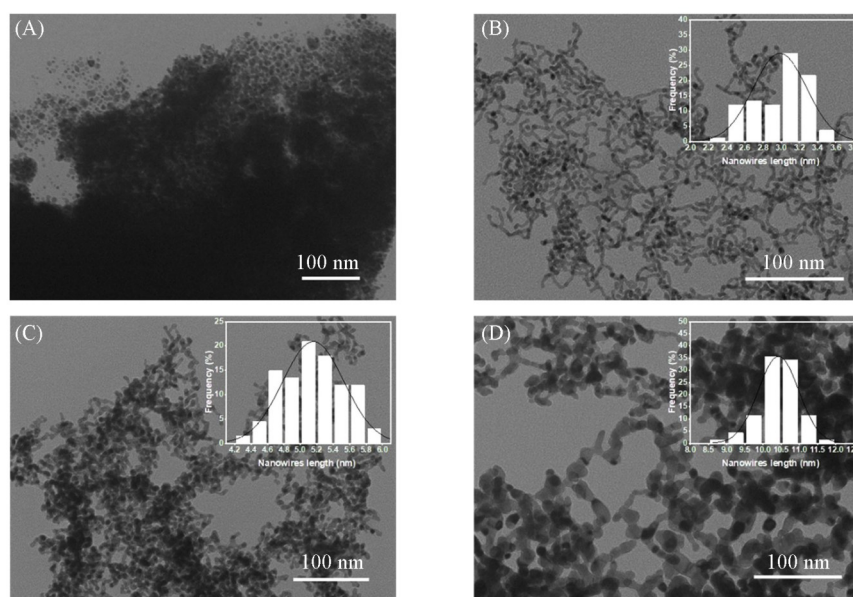
**1.2.2 PdPbO<sub>x</sub>纳米催化剂电极的制备** 首先, 将烘干的催化剂研磨成均匀的粉末, 将4 mg与35  $\mu\text{L}$  Nafion溶液一起分散到700  $\mu\text{L}$   $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 中, 超声分散5 h得到催化剂墨水. 接着, 将裁剪好的 $1.5\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$ 气体扩散层(GDL)置于喷涂装置中, 在气体扩散层的乙炔黑侧均匀喷涂上述催化剂墨水. 在喷涂过程中, 将气体扩散层置于加热台上, 边喷涂边干燥, 以确保催化剂均匀负载. 最终, 制得催化剂负载量约为 $1.8\text{ mg}/\text{cm}^2$ 的气体扩散电极, 并将其保存备用.

**1.2.3 电化学性能测试** 采用流动电解池(Flow cell)进行电化学性能测试. 电解液选用 $0.1\text{ mol/L}$   $\text{KClO}_4$ 中性溶液, 采用三电极体系: 工作电极为负载催化剂的GDL, 参比电极为 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ (饱和 $\text{KCl}$ 溶液), 对电极为Pt片. 电化学性能测试通过电化学工作站控制电位, 所有的电位均通过公式 $E(\text{RHE})=E(\text{Ag}/\text{AgCl})+0.0591\text{pH}+0.198\text{ V}$ 转换为可逆氢电极的电位值. 在实验前, 丙烯以 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的流速持续通入气体腔室, 持续时间为5 min, 以确保彻底排除腔室内的残余空气. 在测量过程中, 阳极电解液和阴极电解液分别以10和 $100\text{ mL}/\text{min}$ 的流速进行循环. 阳极室和阴极室由Nafion 211膜分隔. 随后, 在各电位下进行恒电压测试, 电解时间为0.5 h. 电流密度根据工作电极的几何面积( $1\text{ cm}^2$ )进行标准化处理. 之后, 将500  $\mu\text{L}$ 阳极电解液和200  $\mu\text{L}$   $50\text{ mg}/\text{L}$   $\text{D}_2\text{O}$ 稀释的DMSO溶液混合, 通过核磁共振氢谱( $^1\text{H NMR}$ )对电解液中的液体产物进行定性和定量分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的形貌与结构表征

图1示出了不同Pd/Pb质量比的PdPb纳米材料的TEM照片. 如图1(A)所示, 在未添加 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的条件下, 产物主要为粒径分布不均的Pd纳米颗粒, 并观察到明显的团聚现象. 随着前驱体中Pb含量的



**Fig. 1** TEM images and nanowire average width distributions(insets) of PdPb(mass ratio 1:0)(A), PdPb(mass ratio: 1:0.55)(B), PdPb(mass ratio: 1:0.81)(C) and PdPb(mass ratio: 1:1.09)(D)

增加, 产物的形貌发生显著改变. 从图 1(B)可以看出, 当 Pd/Pb 质量比为 1:0.55 时, 催化剂呈现出分散良好且形貌均一的超细纳米线结构, 其平均宽度约为 3 nm. 随着 Pb 质量的进一步增加[图 1(C)和(D)], PdPb 纳米线的宽度逐渐增加且变得粗细不均, 同时出现更多的纽结团聚现象, 表明过量 Pb 的引入会影响纳米线的形貌. 上述结果表明, 只有当 Pb 含量处于适当范围(质量比 1:0.55)时, 才能获得具有理想形貌特征的超细纳米线结构.

图 2 为不同 Pd/Pb 质量比的 PdPb 纳米材料的 XRD 谱图. 可以看出, Pd/Pb 质量比为 1:0 的纳米材料的衍射峰与 Pd(PDF#46-1043)标准卡片相吻合. 对于 Pd/Pb 质量比为 1:0.55, 1:0.81 和 1:1.09 的 PdPb 纳米材料, 在  $2\theta=40.1^\circ$ ,  $46.6^\circ$  和  $68.1^\circ$  处的衍射峰相较于纯 Pd 均呈现出向低角度的偏移, 且随着 Pb 含量升高, 衍射峰的偏移程度逐渐增大. 这种衍射峰偏移现象可归因于 Pd 和 Pb 之间形成合金相所导致的晶格膨胀, 进而使晶格常数增大<sup>[25]</sup>. 此外, XRD 谱图中未观察到 Pb 衍射峰, 表明 Pd 和 Pb 物种之间未发生明显的相分离或自成核现象, 而是成功形成了 PdPb 合金相.

Li 等<sup>[23]</sup>的理论计算研究表明, 具有弱氧结合特性的金属氧化物通常具有较低的丙烯环氧化能垒, 有利于丙烯与催化剂表面弱结合的活性氧物种反应. 基于理论指导, 将 PdPb 纳米材料在空气下进行退火生成 PdPbO<sub>x</sub> 纳米催化剂.

图 3 为不同 Pd/Pb 含量的 PdPbO<sub>x</sub> 纳米催化剂的 TEM 照片. 从图 3 中可以看出, 在 400 °C 热处理过程中, 样品均经历了显著的形貌转变: 一维纳米线结构发生熔融并断裂, 最终变为二维纳米片结构. 如图 3(A)所示, PdO 纳米片呈现出明显的团聚倾向, 这可能归因于其较高的表面能. 由图 3(B)~(D)可以看出, 随着 Pb 含量增加, 纳米片尺寸逐渐变大, 厚度也相应增加.

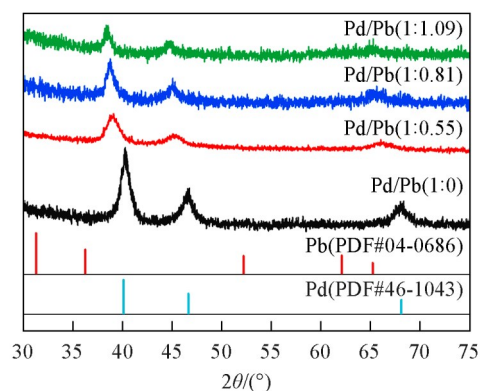


Fig. 2 XRD patterns of PdPb nanomaterials with different Pd/Pb mass ratios

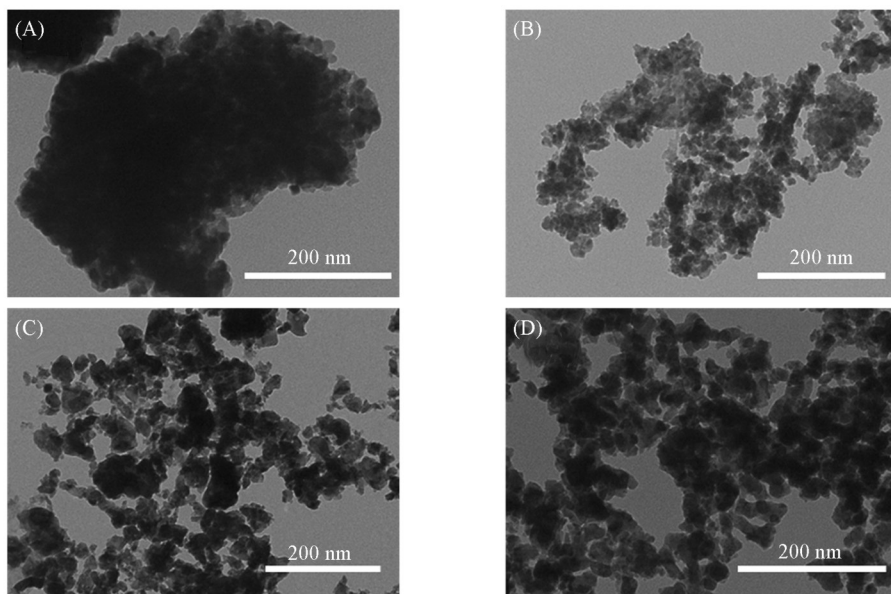


Fig. 3 TEM images of PdO(A), Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.045</sub>O<sub>x</sub>(B), Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.063</sub>O<sub>x</sub>(C) and Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.079</sub>O<sub>x</sub>(D)

图 4 为不同 Pd/Pb 含量的 PdPbO<sub>x</sub> 纳米催化剂的 XRD 谱图. 从图中看出, 不同 Pd/Pb 含量的 PdPbO<sub>x</sub> 纳米催化剂的特征衍射峰均与四方晶系 PdO(PDF#43-1024)的标准衍射峰相匹配. 由于 PdPbO<sub>x</sub> 催化剂中 Pb 成功固溶到 PdO 晶格中形成均匀的固溶体, 因此, 在 XRD 谱图中未观察到与 PbO 相关的特征衍射

峰. 这一结果表明Pb物种在Pd晶格中呈高度分散状态, 未形成独立的晶相.

图5为 $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$ 纳米催化剂的HRTEM照片和EDS谱图. 从图5(A)可以看出, 合成的 $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$ 纳米催化剂尺寸分布均匀且厚度较薄. 图5(B)示出了清晰的晶格条纹, 测得的晶格间距为0.264 nm, 与PdO的(101)晶面相对应. 为了研究 $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$ 纳米催化剂中的元素分布, 进行了能谱分析, 结果如图5(C)~(F)所示. 从图中可以看出, Pd, Pb和O这3种元素在纳米催化剂上呈现均匀分布, 进一步证实了Pd-Pb-O固溶体的成功合成.

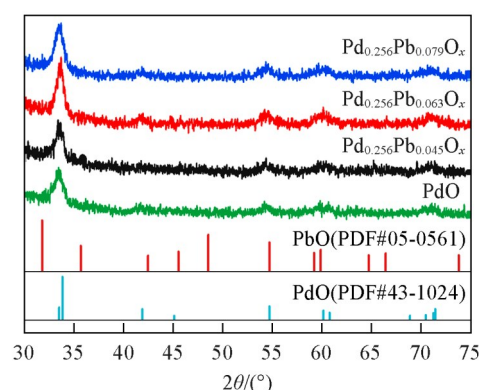


Fig. 4 XRD patterns of PdPbO<sub>x</sub> nanocatalysts with different Pd/Pb mass ratios

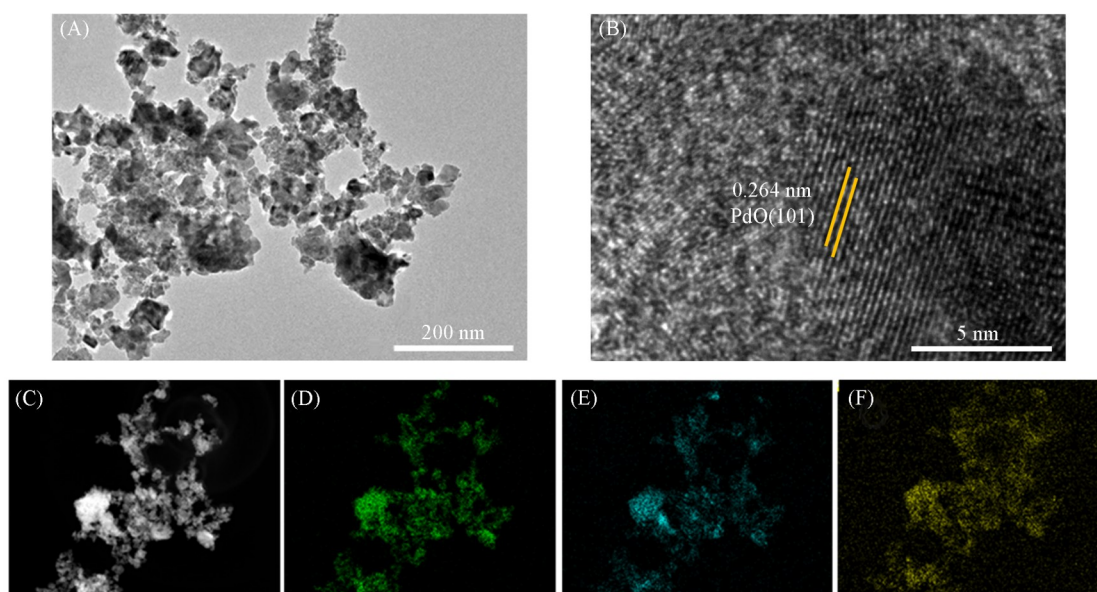


Fig. 5 TEM image(A), HRTEM image(B), SEM image(C), EDS elemental mappings of Pd(D), Pb(E) and O(F) of  $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$  nanocatalyst

图6为 $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$ 和PdO催化剂的XPS谱图. 如图6(A)所示, 在结合能为342.4和336.9 eV处分别观察到 $\text{Pd}_{3d_{3/2}}$ 和 $\text{Pd}_{3d_{5/2}}$ 信号峰, 这表明 $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$ 催化剂中的Pd物种主要以 $\text{Pd}^{2+}$ 的氧化态存在<sup>[26,27]</sup>. 与PdO相比,  $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$ 催化剂的 $\text{Pd}_{3d_{3/2}}$ 和 $\text{Pd}_{3d_{5/2}}$ 能级的峰值均向低结合能方向偏移, 这表明引入非贵金属元素Pb后, Pd原子的电子结构发生改变. 由于两种元素的电负性差异引起的电子转移, 导致Pd的d带中心发生改变, 从而降低了CO有毒中间体的吸附能, 进一步提高了反应活性<sup>[28]</sup>. 此外, 在339.6 eV(Sat. 1)和345.3 eV(Sat. 2)处还观测到明显的卫星峰, 这种卫星峰的产生可归因于PdO中3d核心空穴与未填充4d壳层之间的多体相互作用, 以及晶体场效应引起的电荷转移过程<sup>[29,30]</sup>. 图6(B)示出了 $\text{Pb}_{4f}$ 轨道的XPS谱图, 其中结合能为137.3和142.1 eV处对应 $\text{Pb}^{4+}$ 的信号峰, 而138.2和143 eV处则归属于 $\text{Pb}^{2+}$ 的信号峰<sup>[31-34]</sup>, 这表明 $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$ 纳米催化剂中的Pb物种主要以 $\text{Pb}^{2+}$ 的氧化态存在. 图6(C)展示了 $\text{O}_{1s}$ 轨道的XPS谱图, 其峰位可拟合为3个组分<sup>[35]</sup>: 530.1 eV处的峰归因于Pd—O和Pb—O键( $\text{O}_L$ )<sup>[26,29,34,36]</sup>, 在531.5 eV的峰对应于化学吸附的表面氧( $\text{O}_V$ ), 而533.9 eV处的峰分别归因于样品表面物理吸附的氧( $\text{O}_C$ ). 与单组分PdO相比,  $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$ 催化剂表面氧空位数量有所增加, 这表明催化剂表面活性氧物种的含量提高, 有利于电催化丙烯氧化反应的进行. 图6(D)进一步证实了Pd, Pb和O元素均匀分布在 $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$ 纳米催化剂上, 该结果与EDS分析结果相一致.

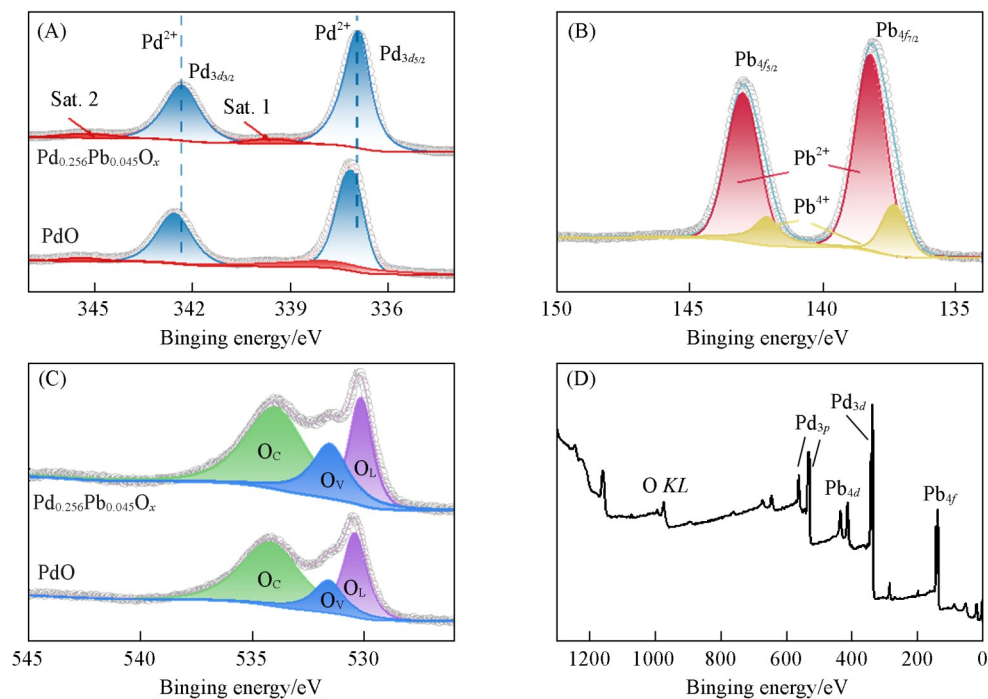


Fig. 6 XPS spectra of PdO(A, C) and Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.045</sub>O<sub>x</sub>(A—D)

(A) Pd<sub>3d</sub>; (B) Pb<sub>4f</sub>; (C) O<sub>1s</sub>; (D) survey.

## 2.2 电催化丙烯氧化性能

在流动电解池中,在0.1 mol/L KClO<sub>4</sub>电解液中进行电催化丙烯氧化反应.电解反应完成后,取出电解液,采用<sup>1</sup>H NMR对产物进行定性和定量分析.如图7(A)所示,在恒电压下电解0.5 h后,通过<sup>1</sup>H NMR分析[图7(B)]表明,丙烯氧化反应产生PG、异丙醇、乙酸和丙酮4种产物.但由于异丙醇的转

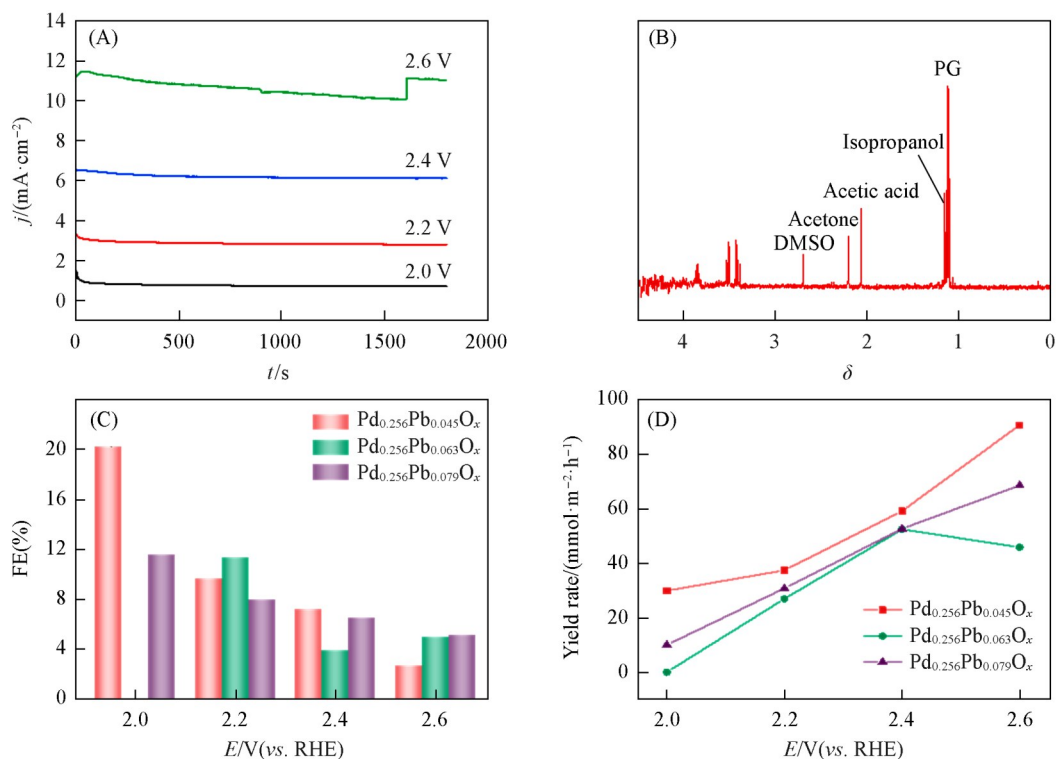


Fig. 7 *i-t* Curves of constant voltage test(A), and <sup>1</sup>H NMR diagram of the liquid product(B), FE(C) and yield rate(D) of PG generated by each catalyst

移电子数为0, 因此未对其进行主要研究. 图7(C)和(D)分别为不同Pd/Pb含量的PdPbO<sub>x</sub>催化剂丙烯氧化反应生成PG的法拉第效率和产率. 如图7(C)所示, 在2.0 V (*vs.* RHE)下, Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.045</sub>O<sub>x</sub>和Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.079</sub>O<sub>x</sub>催化剂的PG法拉第效率达到最高. 相比之下, 而Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.063</sub>O<sub>x</sub>催化剂在此电位下并未生成PG, 其法拉第效率为0. 然而, 在2.2 V (*vs.* RHE)下, Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.063</sub>O<sub>x</sub>催化剂的PG法拉第效率最高. 对比3种催化剂的电催化性能可知, Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.045</sub>O<sub>x</sub>催化剂表现出最优的PG法拉第效率, 最高可达10.1%. 此外, 通过对比发现, 在2.6 V (*vs.* RHE)下, Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.045</sub>O<sub>x</sub>催化剂表现出最高的PG产率, 为90.78 mmol·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>[图7(D)].

图8为Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.045</sub>O<sub>x</sub>催化剂丙烯氧化产物的法拉第效率和产率. 如图8(A)所示, 随着电位的升高, Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.045</sub>O<sub>x</sub>催化剂的丙烯氧化产物PG和乙酸的法拉第效率呈现下降趋势, 而丙酮法拉第效率呈先降低后升高的趋势. 如图8(B)所示, Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.045</sub>O<sub>x</sub>催化剂催化丙烯氧化生成PG的产率随电位的增加在逐渐增加. 通过对比发现, PG的产率明显高于乙酸和丙酮.

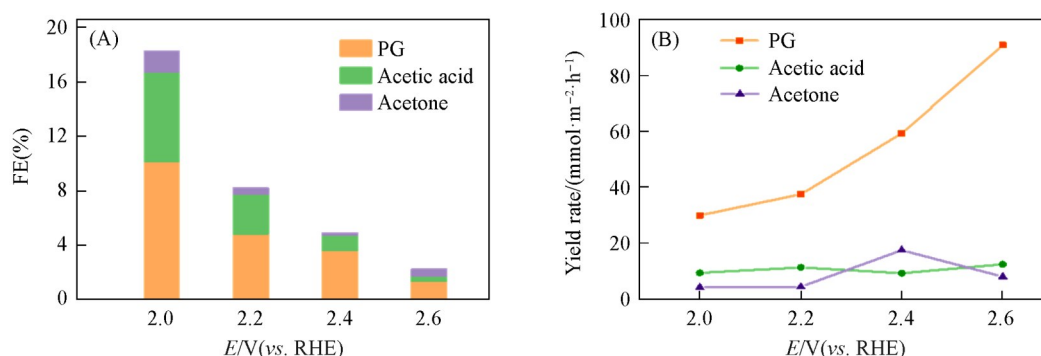


Fig. 8 FE(A) and yield rate(B) of propylene oxidation products of Pd<sub>0.256</sub>Pb<sub>0.045</sub>O<sub>x</sub> catalyst

为了对比研究, 测试了单组分PdO催化剂的丙烯氧化性能, 结果如图9所示. 从图9(A)可以看出, PdO催化剂在2.0 V (*vs.* RHE)电位下表现出最高的PG法拉第效率, 达到4.3%. 此外, 由图9(B)

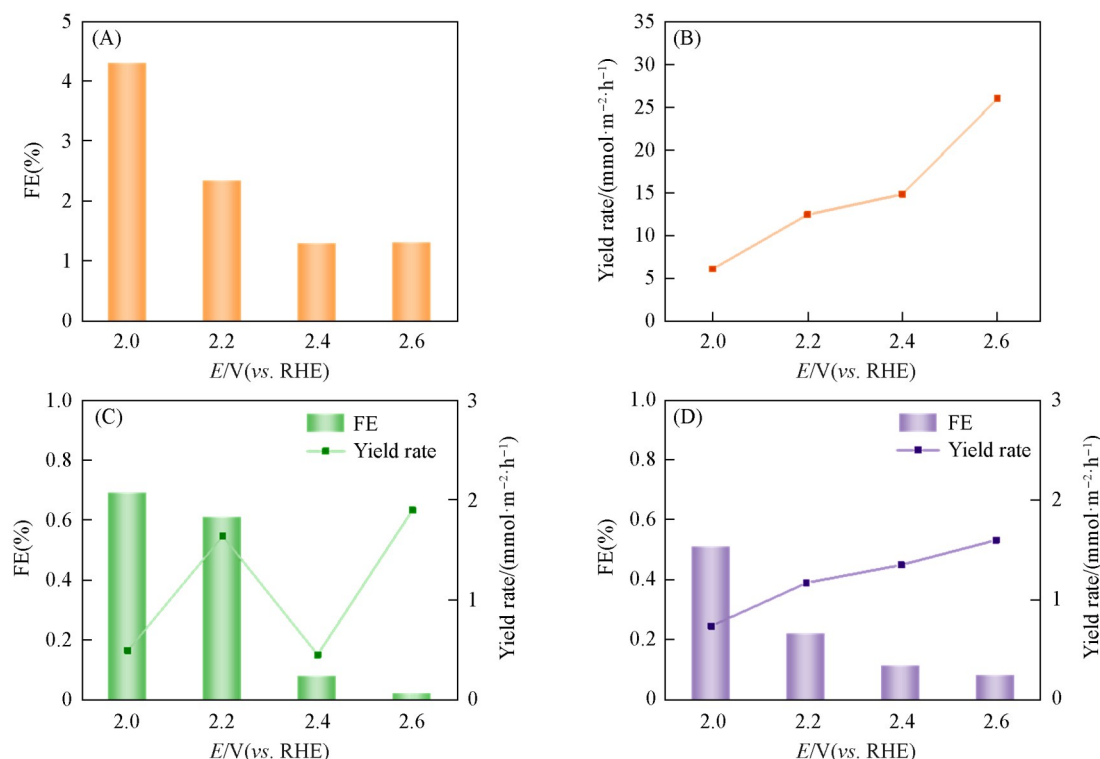


Fig. 9 FE for PG(A), yield rate for PG(B), FE and yield rate for acetic acid(C) and FE and yield rate for acetone(D) of PdO catalyst

可以看出, PdO 催化剂在 2.6 V (*vs.* RHE) 下实现了最高的 PG 产率, 为  $26 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . 由图 9(C) 可以看出, PdO 催化剂在 2.0 V (*vs.* RHE) 下表现出最高的乙酸法拉第效率, 为 0.69%; 而在 2.6 V (*vs.* RHE) 下乙酸产率达到最高值, 为  $1.9 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . 由图 9(D) 可以看出, PdO 催化剂在 2.0 V (*vs.* RHE) 下表现出最高的丙酮法拉第效率, 为 0.51%; 在 2.6 V (*vs.* RHE) 下表现出最高的丙酮产率, 达到  $1.6 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . 与单组分 PdO 催化剂相比,  $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$  催化剂表现更优异的电催化丙烯氧化活性, 其 PG 产率为 PdO 催化剂的 3.5 倍.

为了探究  $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$  催化性能提升的内在机制, 对其电化学活性表面积 (ECSA) 进行分析. ECSA 与循环伏安法 (CV) 曲线在不同扫描速率下所测得的双电层电容 ( $C_{dl}$ ) 呈线性关系. 如图 10(A) 和 (B) 所示, 通过分析不同扫描速率下的 CV 曲线, 计算得到了  $C_{dl}$  值. 结果如图 10(C) 所示,  $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$  催化剂的  $C_{dl}$  为  $3.15 \text{ mF}/\text{cm}^2$ , 是单组分 PdO 的 3.1 倍. 上述结果表明, 通过合金化策略构建双金属氧化

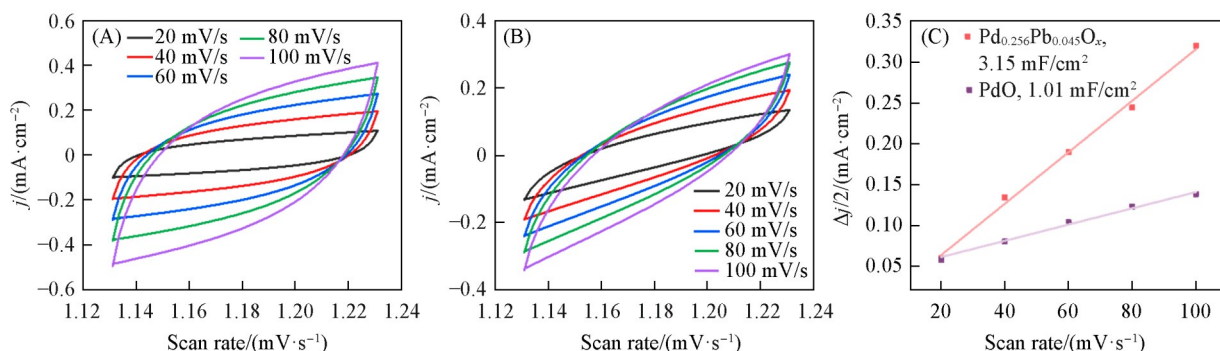


Fig. 10 CV curves of  $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$  (A) and PdO (B) at various scan rates and charging current density differences plotted against scan rates over  $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$  and PdO (C)

物  $\text{PdPbO}_x$  催化剂, 不仅可以优化 Pd 的电子结构, 还可通过多元素协同作用显著增加活性位点, 从而实现电催化丙烯氧化催化性能的提升.

为了评估  $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$  催化剂的稳定性, 在 2.0 V (*vs.* RHE) 电位下进行连续循环测试. 结果如图 11 所示, 在连续 8 个循环的测试过程中,  $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$  催化剂的 PG 产率和法拉第效率均未出现明显下降. 这一结果充分证明了  $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$  催化剂在电催化丙烯氧化反应中具有优异的稳定性.

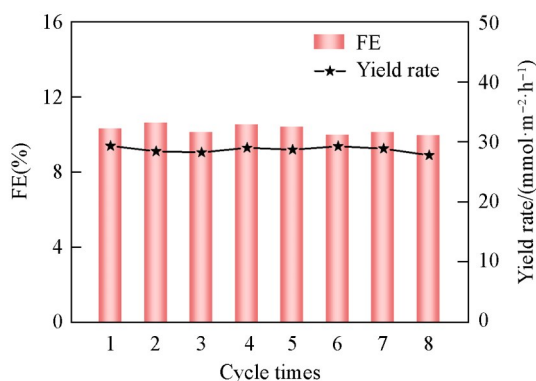


Fig. 11 Stability test over  $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$  at 2.0 V (*vs.* RHE)

### 3 结 论

设计了一种双金属氧化物  $\text{PdPbO}_x$  催化剂, 采用化学共还原法结合高温热处理实现了 Pd 与 Pb 比例的精准调控, 并在 0.1 mol/L  $\text{KClO}_4$  中性电解液中对其进行电催化丙烯氧化性能的研究. 结果表明,  $\text{Pd}_{0.256}\text{Pb}_{0.045}\text{O}_x$  纳米催化剂表现出最优异的催化活性, 在 2.6 V (*vs.* RHE) 电位下, PG 产率高达  $90.78 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . 相较于单组分 PdO 催化剂,  $\text{PdPbO}_x$  催化性能的显著提升揭示了双金属体系所具有的多元素协同效应, 其能够有效优化催化剂的活性位点分布与电子结构, 为未来高效电催化丙烯氧化催化剂的设计提供了有价值的参考.

### 参 考 文 献

- [1] Zhao H., Zheng L., Li X., Chen P., Hou Z., *Catal. Today*, 2020, 355(15), 84–95
- [2] Hu J., Fan Y., Pei Y., Qiao M., Fan K., Zhang X., Zong B., *ACS Catal.*, 2013, 3(10), 2280–2287

- [ 3 ] Chi M., Zhao J., Ke J., Liu Y., Wang R., Wang C., Hung S. F., Lee T. J., Geng Z., Zeng J., *Nano Lett.*, **2024**, *24*(5), 1801—1807
- [ 4 ] Ten Dam J., Hanefeld U., *ChemSusChem*, **2011**, *4*(8), 1017—1034
- [ 5 ] Huang J. E., Chen Y., Ou P., Ding X., Yan Y., Dorakhan R., Lum Y., Li X. Y., Bai Y., Wu C., Fan M., Lee M. G., Miao R. K., Liu Y., O'brien C., Zhang J., Tian C., Liang Y., Xu Y., Luo M., Sinton D., Sargent E. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*(12), 8641—8649
- [ 6 ] Nijhuis T. A., Makkee M., Moulijn J. A., Weckhuysen B. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*(10), 3447—3459
- [ 7 ] Karmadonova I. E., Zudin V. N., Kuznetsova N. I., Kuzhetsova L. I., Bal'zhinimaev B. S., *Catal. Ind.*, **2020**, *12*(3), 216—225
- [ 8 ] Akyalcin S., *Chem. Ind. Chem. Eng.*, **2017**, *23*(4), 573—580
- [ 9 ] Leow W. R., Lum Y., Ozden A., Wang Y., Nam D. H., Chen B., Wicks J., Zhuang T. T., Li F., Sinton D., Sargent E. H., *Science*, **2020**, *368*(6496), 1228—1233
- [ 10 ] Ran P., Qiu A., Liu T., Wang F., Tian B., Xiang B., Li J., Lv Y., Ding M., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 8877
- [ 11 ] Winiwarter A., Silvioli L., Scott S. B., Enemark-Rasmussen K., Sariq M., Trimarco D. B., Vesborg P. C. K., Moses P. G., Stephens I. E. L., Seger B., Rossmeisl J., Chorkendorff I., *Energy Environ. Sci.*, **2019**, *12*(3), 1055—1067
- [ 12 ] Winiwarter A., Boyd M. J., Scott S. B., Higgins D. C., Seger B., Chorkendorff I., Jaramillo T. F., *ChemElectroChem*, **2021**, *8*(1), 250—256
- [ 13 ] Nakaya Y., Furukawa S., *Chem. Rev.*, **2023**, *123*(9), 5859—5947
- [ 14 ] Li W., Ni Z., Akdim O., Liu T., Zhu B., Kuang P., Yu J., *Adv. Mater.*, **2025**, 2503742
- [ 15 ] Yu X., Yu Z., Zhao H., Gates I. D., Hu J., *Chem. Synth.*, **2023**, *3*, 3
- [ 16 ] Che L., Zhong Z., Cui P., Du Y., Zhang H., *Chem. Synth.*, **2024**, *4*, 64
- [ 17 ] Choe S., Kim N., Jang Y. J., *EcoEnergy*, **2023**, *1*(1), 3—15
- [ 18 ] Liang Z., Shen D., Wei Y., Sun F., Xie Y., Wang L., Fu H., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*(41), 2408634
- [ 19 ] Liu X., Wang X., Li K., Tang J., Zhu J., Chi J., Lai J., Wang L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *63*(6), e202316319
- [ 20 ] Cao H., Wen X., Luo X., Ma L., Xu Z., Zhang Z., Zhang W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*(46), e202411683
- [ 21 ] Wu X., Wang Z., Zhang D., Qin Y., Wang M., Han Y., Zhan T., Yang B., Li S., Lai J., Wang L., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*(1), 4018
- [ 22 ] Silvioli L., Winiwarter A., Scott S. B., Castelli I. E., Moses P. G., Chorkendorff I., Seger B., Rossmeisl J., *J. Phys. Chem. C*, **2022**, *126*(34), 14487—14499
- [ 23 ] Li H., Abraham C. S., Anand M., Cao A., Nørskov J. K., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, *13*(9), 2057—2063
- [ 24 ] Ma N., Wang S., Liu X., Sun Y., Yin Y., Zhang L. Y., Guo P., *Sci. China Mater.*, **2020**, *63*(10), 2040—2049
- [ 25 ] Zhang K., Bin D., Yang B., Wang C., Ren F., Du Y., *Nanoscale*, **2015**, *7*(29), 12445—12451
- [ 26 ] Kibis L. S., Titkov A. I., Stادنichenko A. I., Koscheev S. V., Boronin A. I., *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, *255*(22), 9248—9254
- [ 27 ] Yang S., Chen G., Zheng F., Yu Y., Ye S., Wang T., Fu Y., Zhang X., *Sensors Actuat. B: Chem.*, **2022**, *368*, 132242
- [ 28 ] Chen D. J., Zhou Z. Y., Wang Q., Xiang D. M., Tian N., Sun S. G., *Chem. Commun.*, **2010**, *46*(24), 4252—4254
- [ 29 ] Lupan O., Postica V., Hoppe M., Wolff N., Polonskyi O., Pauporté T., Viana B., Majérus O., Kienle L., Faupel F., Adelung R., *Nanoscale*, **2018**, *10*(29), 14107—14127
- [ 30 ] Zemlyanov D., Aszalos-Kiss B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klötzer B., *Surf. Sci.*, **2006**, *600*(5), 983—994
- [ 31 ] Yu Q., Jiang Z., Yin J., Chen S., Hu X., *J. Phys. Chem. C*, **2022**, *126*(45), 19397—19408
- [ 32 ] Thomas J. M., Tricker M. J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1975**, *71*, 329—336
- [ 33 ] Nguyen T., Atrens A., *Hydrometallurgy*, **2009**, *96*(1), 14—26
- [ 34 ] Guo H., Li X., Li M., Yang L., Yan W., Xu H., *Small*, **2025**, *21*(9), 2410556
- [ 35 ] Zhou P., Lv X., Tao S., Wu J., Wang H., Wei X., Wang T., Zhou B., Lu Y., Frauenheim T., Fu X., Wang S., Zou Y., *Adv. Mater.*, **2022**, *34*(42), 2204089
- [ 36 ] Veluchamy P., Minoura H., *Appl. Surf. Sci.*, **1998**, *126*(3), 241—245

(Ed.: F, K, S)