

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 [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.

RuO_x分散性导致的活性氧异化与氯苯氧化相关性

陈曦^{1,2}, 贾子良¹, 王梦雪¹, 王鹏¹, 季鑫佟¹, 乔昕茹¹, 郭冬瑞¹, 梁美生^{1*} (1. 太原理工大学环境与生态学院, 山西 晋中 030600; 2. 山西省生态环境规划和技术研究院, 山西 太原 030009)

摘要: 在相同的催化剂载体 TiCeO_x 和贵金属含量下, 利用 Ru³⁺ 浸渍还原(自下而上)和 Ru 胶体溶液热扩散(自上而下)两种方法制备具有不同分散性的贵金属负载型催化剂. 其中 Ru³⁺ 浸渍还原法制备的催化剂 RuTiCeO_x-N 中, Ru 物种以 RuO_x 纳米团簇的形式存在; Ru 胶体溶液热扩散法制备的催化剂 RuTiCeO_x-A 中, Ru 物种以单原子分散的形式存在. Ru 物种不同的分散状态导致其参与氯苯(CB)氧化反应的活性氧物种和酸性位点的差异性, 其中 RuTiCeO_x-N 中的主要活性氧物种为化学吸附氧, RuTiCeO_x-A 中的主要活性氧物种为表面晶格氧. CB 的化学吸附诱使活性氧物种转变为羟基(-OH)官能团参与催化反应. 在活性氧物种和强弱多种酸性位的共同作用下, RuTiCeO_x-A 催化剂表现出了优异的活性和稳定性, CB 在 300℃ 可以完全转化, 且可以维持 24h 而不失活.

关键词: 催化剂载体; 贵金属; 团簇; 单原子分散; 氧物种; 羟基

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)04-1820-13

Correlation between chlorobenzene oxidation and active oxygen species induced by the dispersity of RuO_x. CHEN Xi^{1,2}, JIA Zi-liang¹, WANG Meng-xue¹, WANG Peng¹, JI Xin-tong¹, QIAO Xin-ru¹, GUO Dong-rui¹, LIANG Mei-sheng^{1*} (1. College of Environment and Ecology, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China; 2. Shanxi Academy of Eco-Environmental Planning and Technology, Taiyuan 030009, China). *China Environmental Science*, 2025,45(4): 1820~1832

Abstract: TiCeO_x bimetallic catalysts were prepared as catalyst carriers. And the Ru-supported catalysts with different dispersions were synthesized by the methods of Ru³⁺ impregnation reduction (bottom to top) and Ru colloid solution thermal diffusion (top to bottom) methods. In the catalyst RuTiCeO_x-N prepared by Ru³⁺ immersion reduction method, Ru species exist in the form of RuO_x nanoclusters. In the catalyst RuTiCeO_x-A prepared by Ru colloid solution thermal diffusion, Ru species exist in the form of single-atom dispersion. The different dispersion states of Ru species lead to the difference of active oxygen species and acid sites involved in chlorobenzene (CB) oxidation. Chemisorbed oxygen and surface lattice oxygen could be the dominating active oxygen species for RuTiCeO_x-N and RuTiCeO_x-A, respectively. And due to the chemisorption of CB, that could be transformed into hydroxyl radical (-OH) to be involved in the catalytic reaction. Catalyst RuTiCeO_x-A performed better with the complete conversion of CB at 300℃ and 24h of durability test without deactivation. That could be attributed to the synergy between its resulted active oxygen species and multiple acid sites (strong and weak).

Key words: catalyst carriers; noble metals; clusters; single-atom dispersion; oxygen species; hydroxyl

作为 PM_{2.5} 和 O₃ 的前体物, 气态有机化合物 (VOCs) 不仅会对人体健康产生严重影响, 且会与氮氧化物和硫氧化物反应生成光化学烟雾, 导致雾霾、温室效应等环境问题. 以 CB 为代表的含氯挥发性有机物 (CVOCs) 化学稳定性更强、难以被降解, 其治理工作日趋重要^[1]. 催化氧化法 (CO) 是工业上普遍应用的治理方案, 其中催化剂是方案的关键^[2]. 贵金属负载型 (Ru, Au, Pd, Pt) 催化剂在低温下具有较高的催化活性, Pt 和 Pd 贵金属催化剂对 CVOCs 的催化活性虽然较高, 但抗氯中毒能力差, 易产生多种多氯代副产物; Au 负载催化剂在 CVOCs 的催化

氧化时表现不活泼, 活性较差. 以上因素导致这三种贵金属催化剂在 CVOCs 催化领域的应用受到限制; Ru 贵金属催化剂氧化态多 (+2、+3、+4、+6、+8 共 5 种氧化态), 在 CVOCs 的催化氧化领域受到关注, 近些年来取得了一定进展. 但贵金属价格昂贵, 单原子分散的形式可以提高贵金属利用率, 最大化利用贵金属, 降低贵金属负载型催化剂的成本, 受到科研

收稿日期: 2024-09-23

基金项目: 国家自然科学基金 (22376156); 山西省基础研究计划项目 (202203021211140); 太原市生态环境局委托项目 (RH2400000291)

* 责任作者, 教授, liangmeisheng@tyut.edu.cn

工作者的关注。

在 CVOCs 的催化氧化方面,Ru 属催化剂的应用已有研究,Dai^[3]等制备了 Ru/CeO₂ 催化剂用于 CB 的催化燃烧反应,提出了该催化剂上氯中毒和 RuO₂ 的 Deacon 反应机理;次年,他们研究了 Ru 与 CeO₂ 载体之间的相互作用与载体构型和晶面结构之间的关系,并对这种相互作用与催化氧化 CB 活性表现之间的关系进行了讨论^[4]。此后第三金属与贵金属稳定性的关联研究^[5]、Ru 负载于多种过渡金属元素时(Ce, Ti, W, Sn),活性与催化剂酸性位、氧空位及结构之间的关系^[6]、Ru 与多种贵金属(Au, Pd, Pt)之间相互作用^[7]、Ru-O^[8]与 Ru-O-Ce^[9]键与催化剂表面氧物种的关系、RuO₂ 尺寸效应与活性位的关系^[10]、其它盐类^[11]和金属阳离子^[12]对催化活性的影响、掺杂元素与 Ru 物种暴露晶面关系的影响等都得到了较充分的研究^[13]。

Ru 基单原子贵金属催化剂应用于 CVOCs 的催化氧化研究开展的较晚.Zhao 等^[14]用 RuCl₃ 为前驱体,采用湿法浸渍合成了 Ru/TiCe 催化用于二氯甲烷和 CB 的催化氧化,发现 Ru 在催化剂中形成了 Ru-O-Ti 和 Ru-O-Ce 键,与 TiO₂ 和 CeO₂ 之间形成交互作用,该结构增加了强 Lewis 酸的数量,并有助于表面氧的形成。Sun 等人于 2022 年将微纳米团簇 Ru, Pd, 和 Rh 负载于 TiO₂-(001)晶面,用于 CB 的催化氧化后;发现 Ru 负载的催化剂具有最好的活性和 CO₂ 选择性,并将这种深度氧化行为归因于 Ru⁰ 和 Ru⁴⁺ 之间的价态循环,并通过单原子稳态 DFT 计算证明了这一理论^[15]。Wu 等人发现 Sn 掺杂的硅质岩载体负载 Ru 单原子后用于二氯甲烷(DCM)的催化氧化,结果表明该催化剂具有优良的耐氯和副产物抑制性。他们发现掺杂的 Sn 可以有效锚定 Ru 原子,从而导致 Ru 以单原子分散的形态出现,产生大量的氧空位,优化了 Lewis 和 Brønsted 酸性位的协同作用^[16]。以上研究证明催化剂的活性来源包括元素间相互作用、晶面作用、电子电互以及分散性等,贵金属形态与活性氧物种及酸性位关联性研究尚未见报道。

研究结合 CeO_x 和 TiO₂ 的优势,通过溶胶凝胶法的制备过程合成具有丰富氧缺陷和酸性位点的双金属催化剂 TiCeO_x,通过自下而上(浸渍还原)和自上而下(胶体热扩散)两种方法制备 Ru 纳米团簇和

单原子分散形态的两种 Ru 属催化剂,并验证其在 CB 催化氧化中,活性与氧物种,以及催化剂结构与表面特性之间的关系。研究表明,Ru 物种的分散形态不同,造成催化剂的主要活性氧物种和酸性位点的差异性,进而影响催化剂的活性和稳定性。研究扩展了单原子催化剂的应用场景,为其合成、结构与应用之间的关系提供借鉴和思路。

1 材料和方法

1.1 材料

氯苯(C₆H₅Cl,≥99.5%,上海麦克林生化科技股份有限公司),氯化钌(RuCl₃,99.95%,天津希恩思奥普德科技有限公司),六水合硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O, AR,99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),冰醋酸(CH₃COOH,AR,≥99.5%,天津市凯通化学试剂有限公司),氢氧化钠(NaOH,AR,天津市永大化学试剂有限公司),钛酸四丁酯(Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, ≥99.0%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),硼氢化钠(NaBH₄, ≥98.0%,上海泰坦科技股份有限公司),乙二醇(C₂H₆O₂,AR,98%,上海麦克林生化科技股份有限公司),无水乙醇(CH₃CH₂OH,AR,≥99.7%,国药集团化学试剂有限公司),高纯氮气(N₂,99.999%,济宁协力特种气体有限公司),普通空气(安旭鸿云科技发展有限公司)。

1.2 CVOCs 催化氧化装置及其工作原理

反应过程中将 CVOCs 的浓度控制在 100~1000×10⁻⁶ 之间,模拟工业尾气的气体浓度,反应评价通过固定床反应器进行,CVOCs 用 N₂ 以鼓泡的形式从蒸汽发生器吹扫出来,空速通过调整混合气与吹扫气的比例,使用质流计调控气体流速的方式达到相应的要求。同时使用冷却槽控制 CB 的挥发温度以达到所需的气体浓度。CVOCs、CO₂、CO 浓度用气相色谱(GC)进行标定,色谱配备有两个氢离子火焰检测器和一个镍转化炉用以精确分析 CB 以及转化生成的 CO_x 浓度,使用管式炉加热样品,反应压力为大气压,空气量充足。具体的装置如图 1 所示。

将 100mg 催化剂样品(40~60 目)置于一个 8mm 内径的石英管中,催化剂两端用石英棉堵住防止气流将催化剂吹散。调节 CB 浓度为 1000×10⁻⁶,空速为 15000mL/(g·h),反应前后 CB 的浓度分别用 C_{in} 和 C_{out} 表示;反应前、反应后、以及 CB 完全转化所生

成 CO_2 的浓度分别用 M_{in} 、 M_{out} 和 M_{tol} 表示,所以 CB 的去除率和 CO_2 矿化率可分别表示为:

$$\alpha = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\beta = \frac{M_{\text{out}} - M_{\text{in}}}{M_{\text{tol}}} \times 100\% \quad (2)$$

对于反应可能产生的 HCl 和 Cl_2 通过滴定的办法进行分析.反应尾气首先通过装有 10mL 去离子水的密封样品管,由于 HCl 极易溶于水,所以先吸收气氛中的 HCl ;接着通往装有 10mL,0.1mol/L 的 NaOH 溶液,用来吸收 Cl_2 .最后通过离子色谱来分析溶液中氯离子的浓度,进而得到气氛中 Cl_2 和 HCl 的浓度.

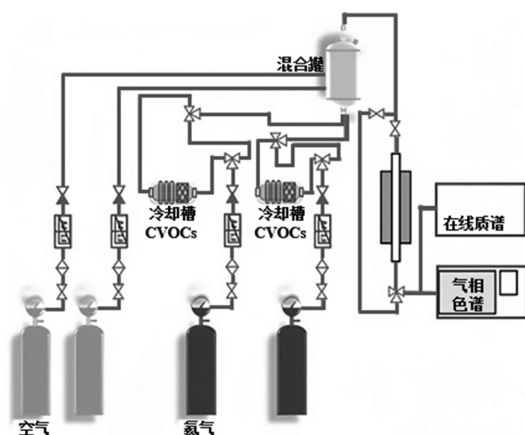


图1 CVOCs 固定床评价装置示意

Fig.1 Schematic diagram of fixed bed reactor

1.3 分析测试仪器

X 射线衍射光谱(XRD, D8Advance,布鲁克,德国),用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射确定晶体结构和相组成,速度为 $0.5^\circ/\text{min}$,步长为 $4^\circ/\text{min}$;用拉曼光谱(Raman,DXR 2xi,赛默飞,美国)分析化合物的化学键和官能团,激光波长为 532nm ,扫描范围为 $100\text{--}1200\text{cm}^{-1}$;通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES, 730,安捷伦,美国)和 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi,赛默飞,美国),分析元素组成和表面元素价态,其中 XPS 使用 $\text{Al K}\alpha$;使用化学吸附仪(AutoChem II 2920, 麦克默瑞提克,美国)测试催化剂的 Brunauer-Emmet-Teller(BET)比表面积、孔径分布和孔体积,其中孔径和体积通过 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算;采用高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM, JEM-3200FS, JEOL,日本)配备元素分析仪(EDS)和

球差校正高角度环形暗场扫描透射显微镜(AC-HAADF-STEM)对样品的晶粒尺寸、暴露晶面、形貌和均匀性进行分析;氧气程序升温脱附(O_2 -TPD)、氢气程序升温还原(H_2 -TPR)、氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)和 CO 脉冲滴定均采用化学吸附仪(AutoChem II 2920, 麦克默瑞提克,美国)完成;氯离子浓度通过离子色谱进行分析(Dionex Aquion, 赛默飞,美国);通过便携式 HCl 测试仪分析 HCl 浓度(MS104K-HCL,深圳,中国);反应中间产物用在线质谱(TILON-LC-D200M,美国)进行分析; CO 原位红外(CO-DRIFTS)和 CB 吸附及氧化原位红外均通过原位红外设备(FTIR, INVENIO S, BRUKER,德国)完成.

1.4 载体 TiCeO_x 的制备

首先将 3mL 冰醋酸和 40mL 无水乙醇混合,加入对应 0.02mol (6.7383g)的钛酸四丁酯剧烈搅拌 15min,加入稀硝酸(5mL 浓硝酸+300mL 水)调节 pH 值为 4,记为 A 溶液;将 3mL 去离子水和 20mL 乙醇混合,加入 0.02mol (8.6844g)六水合硝酸铈,搅拌至固体完全溶解,记为 B 溶液;将 B 缓慢加入 A 溶液中剧烈搅拌 1h,然后 80°C 蒸发 30min 至溶胶状放入 100°C 鼓风烘箱干燥 8h,然后在管式炉中升至 350°C 在空气中煅烧 2h,最后将得到的固体颗粒记为 TiCeO_x .

1.5 催化剂 $\text{RuTiCeO}_x\text{-N}$ 的制备

将 RuCl_3 加去离子水配至 1mg/mL (以 Ru 计),避光保存;将 20mg 硼氢化钠溶解于 50mL 去离子水中待用;称 TiCeO_x 载体 500mg 放于烧杯中,加 50mL 去离子水后超声 30min,随后加入步骤配制的 RuCl_3 溶液 5mL 剧烈搅拌 1h 后,加入 NaBH_4 溶液继续搅拌 1h 后过滤,用去离子水洗涤;将过滤洗涤后的样品在干燥箱中 100°C 干燥 8h;最后在管式炉中 350°C 空气气氛中煅烧 2h,得到的催化剂记为 $\text{RuTiCeO}_x\text{-N}$ (Ru 质量分数为 1%, Ti 和 Ce 元素的摩尔比为 1:1).

1.6 催化剂 $\text{RuTiCeO}_x\text{-A}$ 的制备

将 0.15g RuCl_3 固体粉末溶解于盛有 50mL 乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)的 100mL 平底烧瓶中,再加入 0.16g NaOH 固体颗粒,持续搅拌 30min 待到溶液完全溶解,随后将烧瓶口添加蛇形冷凝管后置在油浴锅保持 150°C 回流 3h,最后冷却至室温得到深棕色的 Ru 胶体溶液, Ru 浓度为 1.46mg/mL ;将合成的 Ru 胶体溶液 2.74mL 加入到含有 400mg TiCeO_x 和 50ml 去离

子水的混合物中,持续搅拌 24h,随后过滤洗涤,放入 60℃ 的烘箱中干燥 24h,最后在 350℃ 的管式炉中煅烧 2h 得到 RuTiCeO_x-A(Ru 质量分数为 1%,Ti 和 Ce 元素的摩尔比为 1:1).

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征分析

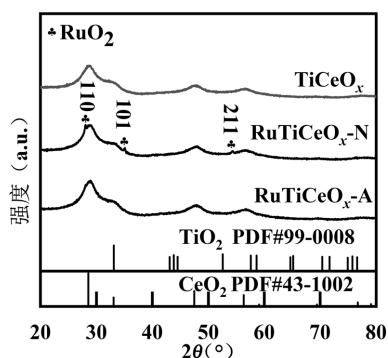


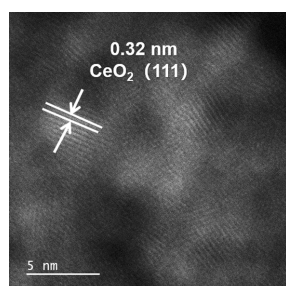
图 2 催化剂的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of samples

图 2 为样品的 XRD 图谱.从图中可以看到 3 种催化剂的主晶相都为 CeO₂(PDF#43-1002),观察不到 TiO₂ 晶相.在使用不同的方法负载贵金属 Ru (1wt%)后,催化剂呈现出不同的结构变化,其中在浸渍还原法制备的催化剂 RuTiCeO_x-N 的衍射峰上出现了 RuO₂ 相(PDF#71-2273),分别位于 28.07°、

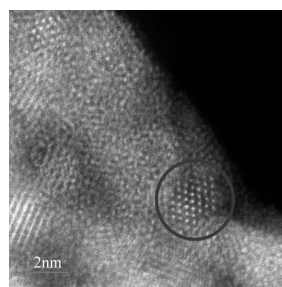
35.092°和 54.339°.对于使用 Ru 纳米胶体热扩散法制备的催化剂 RuTiCeO_x-A,在采用相同的干燥和焙烧温度处理后,其 XRD 图谱与载体 TiCeO_x 接近,没有与 Ru 物种相关的物相(RuO₂ 或金属 Ru)出现.XRD 结果表明采用不同方法制备的催化剂,Ru 物种的形态或者颗粒大小有差别.在 RuTiCeO_x-N 中,Ru 可能以 RuO₂ 纳米颗粒形式存在,在 RuTiCeO_x-A 中,Ru 可能以原子尺度存在.

2.2 HR-TEM 和 AC-HAADF-STEM 表征分析

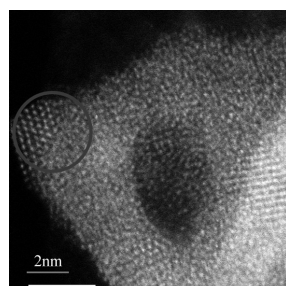
图 3 为样品的 HR-TEM 和 AC-HAADF-STEM 图.通过 HR-TEM 观察样品的表面晶相,从图 3(a)和(d)可以看出 RuTiCeO_x-N 和 RuTiCeO_x-A 其暴露晶面均为 CeO₂ 的(111)晶面,这是由于其使用了同一催化剂载体 TiCeO_x.为了观察到 Ru 物种的形态和负载方式,使用球差校正电镜(Cs-corrected TEM)对催化剂进行观察,从图 3(b)和(c)可以看到在 RuTiCeO_x-N 表面,Ru 物种以纳米团簇的形式负载于催化剂的边缘或结构缺陷处,团簇的尺寸大约在 2nm.对于 RuTiCeO_x-A,可以看到 Ru 物种以原子级分散的形式均匀的负载于载体表面(图 3(e)和(f)).结合 XRD (图 2)分析可知 Ru 物种在 RuTiCeO_x-N 和 RuTiCeO_x-A 中分别以纳米团簇和原子级分散的形式存在.和图 3(f)的分散形式不同,从图 3(g)可以看出在个别区域 Ru 物种以纳米团簇的形式存在.



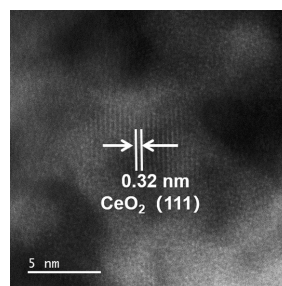
(a) RuTiCeO_x-N 的 HR-TEM 图



(b) RuTiCeO_x-N 的 AC-HAADF-STEM 图



(c) RuTiCeO_x-N 的 AC-HAADF-STEM 图



(d) RuTiCeO_x-A 的 HR-TEM 图

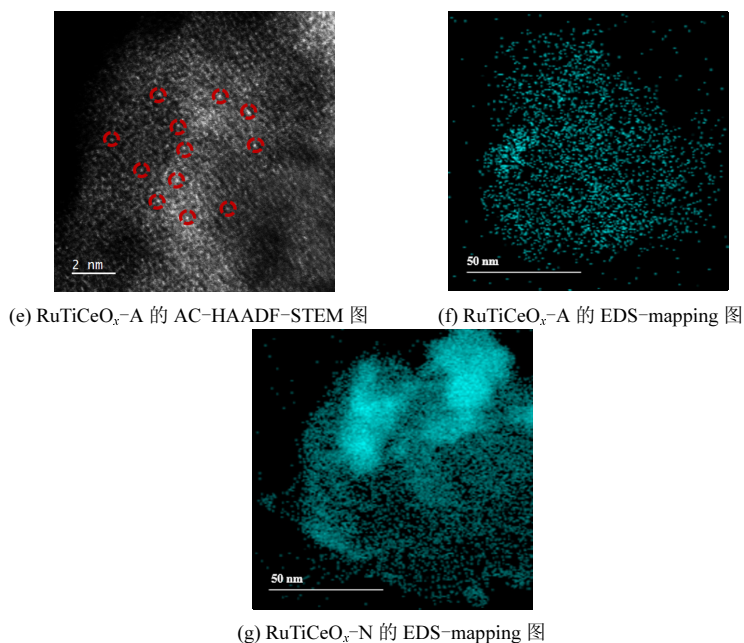


图3 催化剂的 HR-TEM 和 AC-HAADF-STEM 图
Fig.3 HR-TEM and AC-HAADF-STEM pictures of catalysts

2.3 CO-DRIFTs 和脉冲滴定分析

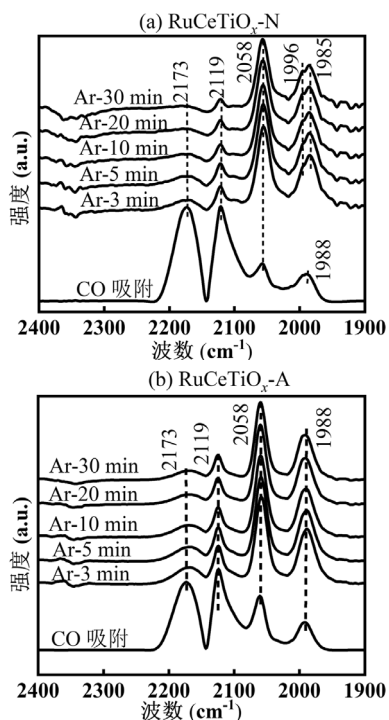


图4 催化剂的 CO 原位红外图谱
Fig.4 CO-DRIFTs profiles of catalysts

通过 CO-DRIFTs 以及 CO 脉冲滴定进一步分析 Ru 物种的分散形式.以 CO 为探针分子进行原位红外光谱分析,可以快速方便的表征金属单原子和纳米颗粒.图 4 为 CO-DRIFTs 图谱,先通入 CO 气体

后发现图中存在 4 个主要的特征吸收带,其中 2173cm^{-1} 处的吸收带为气相 CO 的吸附^[16].紧接着通入 Ar 随时间观察谱图变化,发现位于 2173cm^{-1} 处的两个峰逐渐减弱.位于 2119cm^{-1} 处的吸收带代表着正价 Ru 和 CO 的线性键合形成的多羰基物种 $\text{Ru}^{\delta+}(\text{CO})_x$ ^[17].2058 和 1988cm^{-1} 处的吸附带对应于吸附在零价 Ru 上的单羰基物种($\text{Ru}-\text{CO}$)^[18].从图 4(a) 可以看到在持续 Ar 流中, $\text{RuCeTiO}_x\text{-A}$ 在以上两处吸收带基本保持不变,也没有发生偏移,说明样品与吸附的 CO 之间没有发生相互作用,Ru 以单原子的形式分散在载体上;而图 4(b)中,催化剂 $\text{RuCeTiO}_x\text{-N}$ 随时间持续变化,在 1988cm^{-1} 的特征峰偏移到了 1985cm^{-1} ,并且在 1996cm^{-1} 处出现了一个弱吸收带^[19],对应于 Ru 纳米颗粒的 CO 吸附峰.通过 CO 化学吸附脉冲滴定分析 $\text{RuCeTiO}_x\text{-N}$ 和 $\text{RuCeTiO}_x\text{-A}$ 的分散度分别为 77%和 93%.以上表征结果与 XRD 和 AC-HAADF-STEM 的分析相符合,说明两种催化剂在分散度上有较大的差别.

2.4 H₂-TPR 表征分析

通过 H₂-TPR 测试样品的还原性.从图 5 可以看到对于 $\text{RuCeTiO}_x\text{-N}$ 和 $\text{RuCeTiO}_x\text{-A}$,其还原峰共被分为 3 个区域,分别为 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 、 $300\sim 450^\circ\text{C}$,以及 450°C 以上.根据所制备催化剂特性及研究报道,其分别代表 RuO_2 的还原^[20-21],化学吸附氧以及晶格氧的

还原^[22].可以看到 RuCeTiO_x-N 在 128°C 低温区出现了 RuO₂ 的还原峰,远低于 RuCeTiO_x-A 的 216°C,说明两种催化剂中 Ru-O 键的结合强不同.且 RuCeTiO_x-A 上 RuO₂ 的还原峰高且尖锐,说明此催化剂上 RuO₂ 与载体的相互作用更强,贵金属在载体上呈现高度分散的状态^[22].RuCeTiO_x-A 和 RuCeTiO_x-N 晶格氧还原峰分别位于 520 和 575°C,结合 RuO₂ 的还原温度差异,进一步说明 RuCeTiO_x-A 中 RuO₂ 对载体产生了较大影响.一般情况下,对于同一种反应机制的催化剂,其初始还原度一般与催化剂的催化氧化活性紧密相关,初始还原温度越低活性越好^[23].从图 4 可以看出 RuCeTiO_x-N 的初始还原温度(128°C)要低于 RuCeTiO_x-A 的 216°C,但其对 CB 的催化氧化活性却较低(图 8),由此可以推测两种催化剂参与反应的活性氧物种可能不同.根据 H₂-TPR 结果可以推测在 RuCeTiO_x-N 中,Ru 与其表面化学吸附氧结合形成 Ru-O 键容易被还原,而在 RuCeTiO_x-A 中,Ru 与催化剂表面晶格氧结合形成 Ru-O-Ce 键而难被还原.根据文献报道,RuO₂ 的还原峰一般位于 100°C 左右^[24],而 RuCeTiO_x-A 中 RuO₂ 的还原峰向高温大幅偏移进一步说明 RuCeTiO_x-A 中 Ru 物种高的分散性增强了其与 O 物种的结合能力,导致 Ru-O 键中的氧物种难以与 H₂ 反应而被消耗.

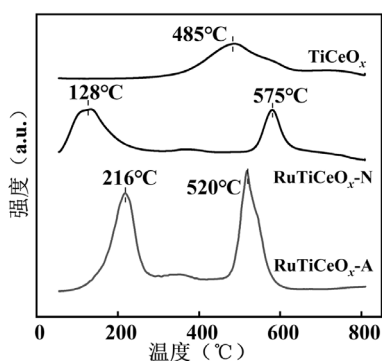


图 5 催化剂的 H₂-TPR 图谱
Fig.5 H₂-TPR profiles of catalysts

2.5 O₂-TPD 表征分析

通过 O₂-TPD 测试样品氧物种活性,氧的脱附顺序为 O_{2ad}~O_{ad}~O_{Latt-S}²⁻~O_{Latt-B}²⁻^[25-26],分别代表了物理吸附氧(O_{2ad}),化学吸附氧(O_{ad}),表面晶格氧(O_{Latt-S}²⁻)和体相晶格氧(O_{Latt-B}²⁻),由于在测试前于 200°C 使用 N₂ 对催化剂进行了预处理,所以在谱图

(图 6)中看不到物理吸附氧的脱附.可以看到载体 TiCeO_x 与催化剂 RuCeTiO_x-N 的氧脱附曲线形状和强度接近.对于 TiCeO_x,在约 356°C 出现的氧物种的脱附峰可归属为表面晶格氧的脱附^[27].对于 RuCeTiO_x-N,位于 258°C,344°C 和 508°C 的脱附峰按顺序可分别归结为化学吸附氧,表面晶格氧和体相晶格氧.与 TiCeO_x 相比,Ru 物种的负载使得 RuTiCeO_x-N 产生了大量的化学吸附氧. RuTiCeO_x-A 的主要的氧脱附峰位于 371°C 和 538°C,分别代表了表面晶格氧和体相晶格氧的脱附.除去物理吸附氧,最先脱附的氧物种一般是参与氧化反应的主要活性氧物种^[28-29],根据 O₂-TPD 中氧的脱附顺序可推测 RuCeTiO_x-N 和 RuCeTiO_x-A 的主要活性氧分别为化学吸附氧和表面晶格氧.有研究表明 CeO₂^[23] 或 Ru 负载型催化剂中^[24]化学吸附氧的脱附一般位于 300°C 之间,RuCeTiO_x-A 中化学吸附氧脱附温度的提升(370°C)说明了形成的 Ru-O 键强度较高,这与 H₂-TPR(图 5)的结论一致.

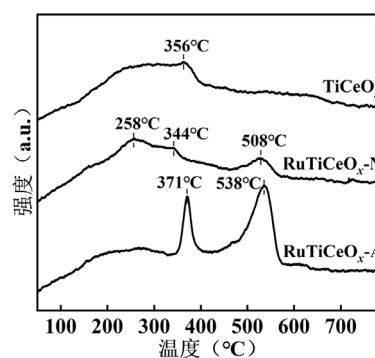


图 6 催化剂的 O₂-TPD 图谱
Fig.6 O₂-TPD profiles of catalysts

2.6 NH₃-TPD 表征分析

通过 NH₃-TPD 分析载体和其负载 Ru 物种后的表面酸性.根据脱附温度,图谱可分为 α,β,和 γ 共 3 个区域(图 7),分别代表 NH₃ 从弱酸(0~250°C),中酸(250~500°C)和强酸(>500°C)上脱附^[30].可以看到对于载体 TiCeO_x,其弱酸和中酸位点比较丰富,看不到 NH₃ 从强酸位点上的脱附峰.负载 Ru 物种后, RuTiCeO_x-N 上位于弱酸和中酸位点的脱附峰变的很弱,但在 500°C 以上出现了明显的脱附峰,说明 Ru 元素的加入可以很大程度上丰富 RuTiCeO_x-N 的强酸位,抑制弱酸和中强酸位点的数量和强度.与

TiCeO_x和RuTiCeO_x-N不同,在采用不同的方案负载Ru物种形成单原子分散形态后,RuCeTiO_x-A表面的弱酸,中强酸和强酸都很丰富.有研究认为弱酸和中强酸有利于CVOCs的吸附和C-Cl键的解离,强酸位点有利于苯环的裂解既CVOCs的深度氧化^[31].说明单原子分散形态的贵金属催化剂RuCeTiO_x-A不仅有利于CB的吸附,C-Cl键的解离,同时也可以促进苯环的裂解和深度氧化,这可能是其在活性和耐受性测试(图9)都表现较好的主要原因.

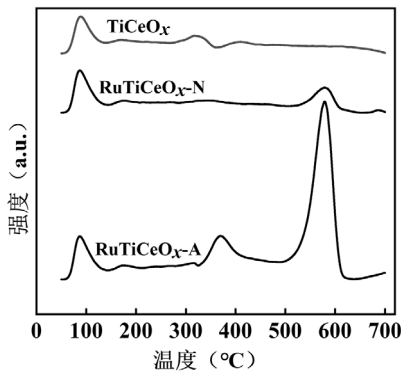


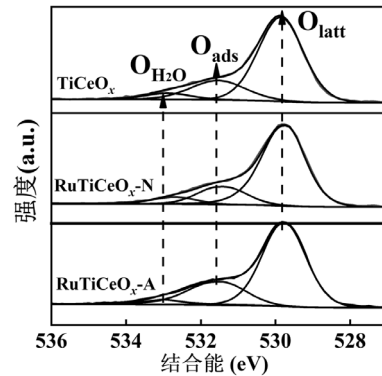
图7 催化剂的NH₃-TPD图谱

Fig.7 NH₃-TPD profiles of catalysts

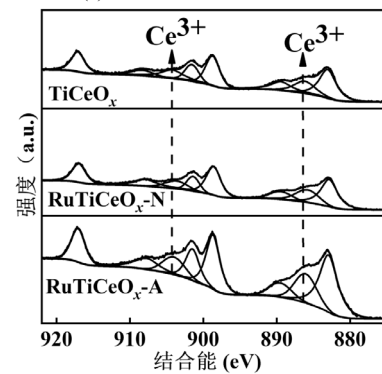
2.7 表面化学组成 XPS 分析

元素的表面组成和价态通过XPS进行表征.如图8(a)所示,在529.6、531.7、533.0三个峰分别指代晶格氧(O_{latt})、化学吸附氧(O_{ads})和物理吸附的H₂O/羟基(O_{H2O})^[32].对化学吸附氧与晶格氧的相对含量(O_{ads}/O_{latt})进行计算,如表1所示其比值顺序为TiCeO_x (35.8%) ≈ RuTiCeO_x-N (36.3%) < RuTiCeO_x-A (44.3%).图8(b)中Ce 3d轨道的XPS图谱共分为8个峰,其中位于886.0和904.4eV结合能处的峰分别代表Ce 3d_{3/2}和Ce 3d_{5/2}轨道处的Ce³⁺,其余峰代表Ce⁴⁺^[33-34].从表1中可以看到催化剂中Ce³⁺/Ce⁴⁺的比例分别为19.5%(TiCeO_x),19.1%(RuTiCeO_x-N),与23.4%(RuTiCeO_x-A).Ce³⁺的比例一般与CeO₂中氧缺陷的数量正相关,结果说明原子分散形态的Ru与载体形成的Ru-O-Ce键使得催化剂形成了更多的氧缺陷,与图8(a)中对氧物种的分析一致.结合O 1s和Ce 3d轨道的XPS图谱可知在RuTiCeO_x-A中,单原子分散的Ru物种易于与载体晶格氧和Ce原子形成Ru-O-Ce键,使得催化剂出现较多的活化晶格氧(晶格氧缺陷)参与氧化反应,这也

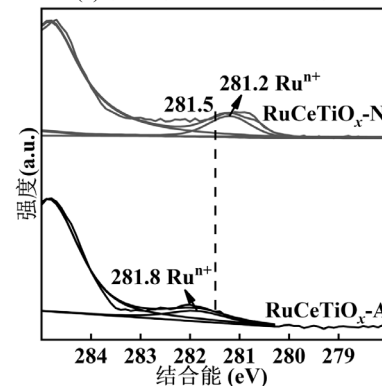
与图6中O₂-TPD的结论相对应.



(a) 催化剂的O 1s XPS图谱



(b) 催化剂的Ce 3d XPS图谱



(c) 催化剂的Ru 3d_{5/2}XPS图谱

图8 催化剂的XPS图谱

Fig.8 XPS spectra of catalysts

图8(c)为催化剂Ru 3d轨道的XPS图谱.由于Ru 3d_{3/2}处的峰与C1s的峰重叠,所以利用Ru 3d_{5/2}处的峰来分析Ru的价态,其Ru⁰⁺, Ru⁴⁺和Ru⁶⁺一般位于280.6, 281.5以及282.8eV^[35-36]结合能处.从图中可以看出两种催化剂中均不存在Ru⁰,Ru主要以正价形式存在(Ruⁿ⁺).RuCeTiO_x-N中的峰位于281.2eV结合能处,说明其中Ru物种更偏向于低价态; RuCeTiO_x-A中峰位于281.8eV结合能处,说明其中Ru物种更偏向于高价态.结合能以及Ru价态

的差异是由于载体和 Ru 之间的电荷转移引起的.与 RuCeTiO_x-N 相比, RuCeTiO_x-A 中 Ru 更偏向于高价态,说明原子分散形态的 Ru 物种更易于与氧紧密结合,形成较强的电子交互^[24].

表 1 表面元素组成分析(XPS)

Table 1 Surface element composition of samples

样品	O _{ads} /O _{lat} (%)	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ (%)
TiCeO _x	0.358	0.195
RuTiCeO _x -N	0.363	0.191
RuTiCeO _x -A	0.443	0.234

2.8 反应活性及产物分析

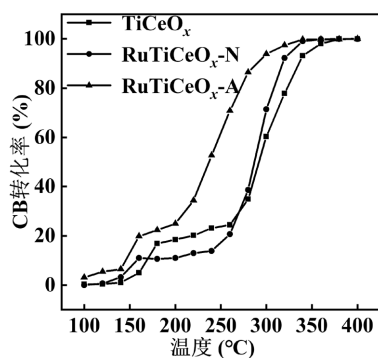
图 9(a)为催化剂对 CB 催化氧化的转化率曲线,可以看到 TiCeO_x 与 RuTiCeO_x-N 对 CB 的转化率接近,在低温和高温区的活性都低于 RuTiCeO_x-A.转化率为 CB 的化学吸附、不完全转化和完全转化相关,所以对于转化率来说,酸性位对 CB 的化学吸附非常关键^[37].从图 7 可以看到 RuTiCeO_x-N 中弱酸和中强酸相对量较少,不利于其对 CB 的吸附,这可能是其转化率较低的原因^[38-41].而对于 RuTiCeO_x-A,有着丰富的中强酸,可以吸附更多的有机物,所以 CB 的转化率较高.图 9(b)为 CO₂ 的矿化率曲线,从大到小依次为 RuTiCeO_x-A>RuTiCeO_x-N>TiCeO_x.矿

化率与 CB 的深度氧化有关,催化剂中强酸位点有利于 CB 的深度氧化^[42-44].从图 7 可以看到 RuTiCeO_x-N 和 RuTiCeO_x-A 中强酸位点较丰富,CO₂ 矿化率也高于 TiCeO_x.结合图 9 活性测试和图 7 中 NH₃-TPD 表征结果可知,由 Ru 分散态引起的酸性位的变化可能对活性的影响起着关键的作用.在不同的反应温度通过滴定法确定 HCl 和 Cl₂ 的浓度(1.2CVOCs 催化氧化装置及其工作原理),发现原本吸收 Cl₂ 的碱性溶液中检测不到氯离子,说明生成的无机氯物种均为 HCl.从图 9(c)可以看出在 300℃ 时, RuTiCeO_x-N 和 RuTiCeO_x-A 活性虽然有差异,但都可以保持 25h 而不失活,说明两种催化剂虽然分散度不同但均对 CB 有着较高的耐受性.

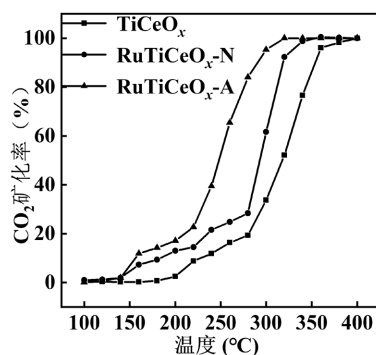
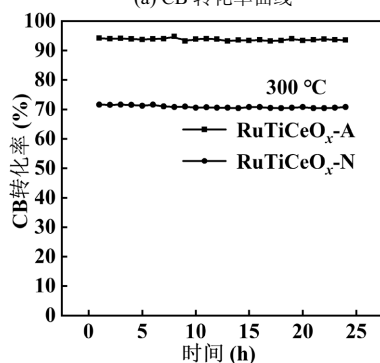
表 2 反应中间产物分析

Table 2 Intermediate products during activity tests

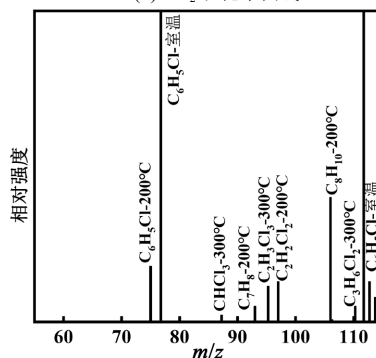
温度(℃)	RuTiCeO _x -N	RuTiCeO _x -A
200	C ₈ H ₁₀ (二甲苯)	C ₃ H ₆ Cl ₂ (1, 2-二氯丙烯)
	C ₂ H ₂ Cl ₂ (1, 1-二氯乙烯)	CH ₂ Cl ₂ (1, 1-二氯乙烯)
	C ₇ H ₈ (甲苯)	C ₆ H ₁₄ (1, 2-甲基戊烷)
	/	C ₈ H ₁₀ (二甲苯)
300	C ₃ H ₆ Cl ₂ (1, 2-二氯丙烯)	C ₈ H ₁₀ (二甲苯)
	C ₂ H ₃ Cl ₃ (1, 1, 2-三氯乙烯)	C ₃ H ₄ O(丙烯醛)
	CHCl ₃ (三氯甲烷)	/

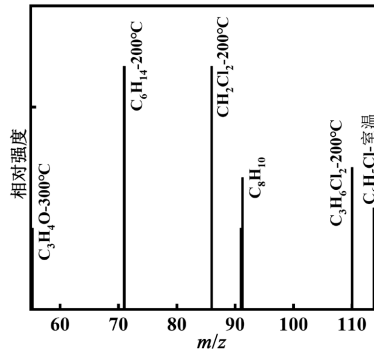


(a) CB 转化率曲线

(b) CO₂ 矿化率曲线

(c) CB 转化耐受性曲线

(d) RuTiCeO_x-N 反应中间产物分析



(e) RuTiCeO_x-A 反应中间产物分析

图 9 催化剂的活性、耐受性及中间产物分析

Fig.9 Activity, stability and intermediate products analysis

在 200 和 300°C 通过在线质谱和便携式 HCl 分析仪分别分析反应的中间产物(图 9 和表 2)和 HCl 浓度.可以看到在 200°C,两种催化剂在反应过程中有多种气态中间产物生成,包括芳香烃、烯烃、烷烃等.当温度升至 300°C 时 RuTiCeO_x-A 的副产物种类明显少于 RuTiCeO_x-N.对于 RuTiCeO_x-N,200

和 300°C 时 HCl 的浓度分别为 115 和 325×10⁻⁶;对于 RuTiCeO_x-A, 200 和 300°C 时 HCl 的浓度分别为 275×10⁻⁶ 和 620×10⁻⁶.以上结果说明 RuTiCeO_x-A 在高温时更容易将 CB 中的氯物种快速转变,生成更多的 HCl.

2.9 催化剂结构高温耐受性测试

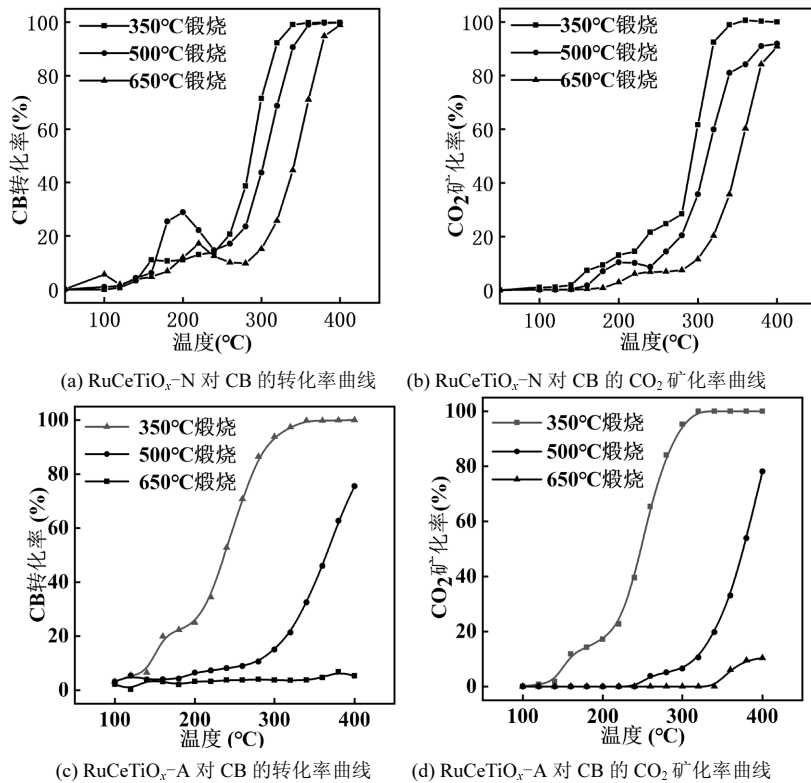


图 10 催化剂不同温度焙烧后的活性曲线

Fig.10 Activity of catalysts after being treated at different temperatures

从以上分析可知在不同的制备方法下, RuTiCeO_x-A 中的 Ru 物种为单原子分散的形态与催化剂表面晶格氧结合,且其活性、耐受性都要好于

Ru 物种以团簇形态分布的 RuTiCeO_x-N.为了进一步验证该推论,将 RuTiCeO_x-N 和 RuTiCeO_x-A 催化剂的焙烧温度由原来的 350°C 提高至 500 和 600°C

验证其活性与结构的关系.从图 10(a)和(b)看到,在 500 或 650℃焙烧后 RuTiCeO_x-N 催化剂的 CB 转化率和 CO₂ 矿化率缓慢下降.从图 10(c)和(d)可以看到 RuTiCeO_x-A 在经过高温焙烧后其 CB 转化率和 CO₂ 矿化率剧烈下降,甚至失活.

根据图 6 中 O₂-TPD 分析,催化剂在 500℃以上焙烧时其表面晶格氧会出现大量脱附,说明晶格氧的脱附对 RuTiCeO_x-A 活性造成了很大的负面影响,而对 RuTiCeO_x-N 影响较小.由此可以推测 RuTiCeO_x-A 的主要活性氧物种为晶格氧,在高温焙烧其晶格氧脱附后很难再恢复,所以活性下降;而 RuTiCeO_x-N 由于其主要活性氧物种为化学吸附氧,尽管晶格氧在高温大量脱附,但仍然可以对氧分子进行活化而使其以化学吸附氧的形式参与氧化反应,所以其活性下降较小.以上推测与 H₂-TPR、O₂-TPD 和 XPS 的分析相互印证.

3 机理分析

为了进一步阐明反应机理,通过原位红外(In situ DRIFTS)研究 RuTiCeO_x-N 与 RuTiCeO_x-A 催化剂中主要活性氧物种的参与过程.根据 O₂-TPD(图 6)测试结果,首先将催化剂在 340℃(<350℃焙烧温度)氩气气氛中预处理 1h 后自然冷却至室温去除大部分化学吸附氧,冷却过程中持续通氩气保证惰性氛围.冷却至室温后通入 1000×10⁻⁶ 的 CB 持续 5min 后重新切换氩气再吹扫 10min.最后氩气气氛中缓慢升温,并在过程中采取样品谱图观察吸附 CB 和氧物种的变化过程.

从图 11(a)RuTiCeO_x-N 的 In situ DRIFTS 可以看出在高温预处理温度降至 40℃后谱图为一 条直线,看不到物种或者基团的振动.在通入 CB 后,在光谱图中出现了较强的吸附峰,其中位于 1630,1180 和 1078cm⁻¹ 处的吸附峰分别归属为 C=C 伸缩振动^[45]、芳香环非对称的 C-C 伸缩振动以及小分子中的 -CH 振动^[46],意味着 CB 成功吸附到了催化剂表面.在 3400~3800cm⁻¹ 处出现的包峰^[47]和 3668cm⁻¹^[48] 处的峰为羟基官能团(-OH).由于在惰性气氛中经过了高温预处理,所以-OH 主要由 CB 的化学吸附诱使催化剂表面剩余活性氧转变生成.随着温度升高至 150℃以上,位于 1613cm⁻¹ 处的吸附峰为催化剂表面芳香环中 C=C 伸缩振动^[45,49],吸附带位置由低温的

1630cm⁻¹ 转变为高温处的 1613cm⁻¹,说明 CB 在催化剂表面发生了转变,可能是由于 CB 分子中 C-Cl 键断裂造成的.另外两个峰位于 1211 和 1556cm⁻¹ 处,分别归属为表面酚盐的 C=C 伸缩振动以及表面(含 Cl)醋酸盐(COOH-)的非对称伸缩振动^[49].以上结果表明随着温度的升高在 RuTiCeO_x-N 表面,CB 中的 C-Cl 键首先断裂,接着生成表面酚盐和醋酸盐物种.可以看到位于 1613,1556 以及 1211cm⁻¹ 处的吸附峰强度随着温度的升高逐渐变弱,到 240℃时仍然存在,说明催化剂活性较差,反应速率较慢.值得注意的是随着温度的升高,位于 3400~3800cm⁻¹ 处的-OH 基峰逐渐变小,说明伴随着温度的升高,-OH 在持续消耗参与催化反应,最终在 240℃,-OH 官能团消失,而位于 1613cm⁻¹ 处的 C=C 伸缩振动峰始终没有消失,说明在该温度下 RuTiCeO_x-N 中的活性氧物种被完全消耗,不能再转变为-OH 参与催化反应.

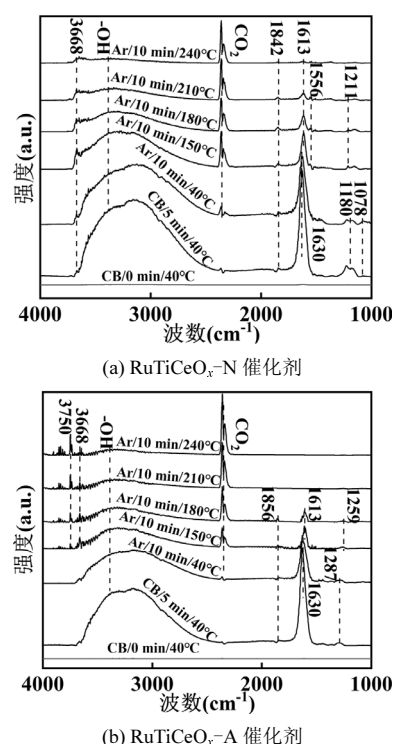


图 11 CB 在 RuTiCeO_x-N 和 RuTiCeO_x-A 催化剂上吸附后 在氩气气氛中于不同温度转化的原位红外光谱
Fig.11 In situ DRIFTS spectra for the transforming of pre-adsorbed CB in argon atmosphere at different temperature

图 11(b)为 RuTiCeO_x-A 吸附 CB 并随温度变化的 In situ DRIFTS.在低温吸附 CB 后,位于 1630 和 1287cm⁻¹ 处的振动峰归属于 C=C 伸缩振动,说明 CB

成功吸附在催化剂表面.同时生成的大量-OH 官能团表明吸附的 CB 可以诱使活性氧物种转化为-OH.随着温度升高到 150℃以上时,在 1613 和 1259 cm^{-1} 处的吸附峰分别为芳香环中 C=C 伸缩振动和表面酚盐的 C-O 伸缩振动^[46],说明在低温吸附的 CB 转变为其它含苯环类的物种和酚盐.当温度高于 180℃达到 210℃时,光谱图上吸附带完全消失,并伴随有大量 CO₂ 的生成,同时位于 3368 和 3750 cm^{-1} ^[47-48] 处的 -OH 随着温度的升高逐渐增强,中心位于 3300 cm^{-1} 处的包峰在 180℃以上也没有随着温度的升高而逐渐减弱.以上结果表明吸附在 RuTiCeO_x-A 表面的 CB 及其衍生物可以在较低温度(210℃)完全转化,并且不断有新的-OH 生成,说明其活性氧物种数量较大,可以满足持续转化.相比之下 RuTiCeO_x-N 表面的-OH 随着温度升高和 CB 的转化逐渐变少直至消失,说明经过预处理后其表面的活性氧物种得到了很大的消耗.

结合 XPS、O₂-TPD、高温活性测试以及 In situ DRIFTS 可知 RuTiCeO_x-N 的主要活性氧物种为化学吸附氧,RuTiCeO_x-A 的主要活性氧物种为表面晶格氧,其氧物种在 CB 化学吸附的作用下可转变为 -OH 官能团参与催化反应.根据 In situ DRIFTS 分析,可以推测可能的反应路径(图 12).CB 首先吸附在催化剂表面诱使活性氧转变为羟基(-OH),接着活性羟基与吸附的 CB 反应生成表面酚盐(含氯).随着温度升高,表面酚盐转变为醋酸盐物种,最后转变为 CO₂、H₂O 和 HCl.

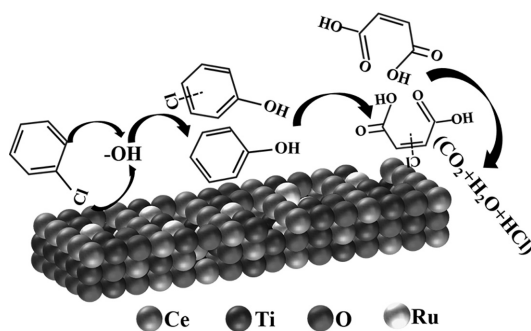


图 12 反应路径示意

Fig.12 Proposed mechanism of CB degradation

4 结论

4.1 AC-HAADF-STEM 观测和 XRD 图谱分析表明通过浸渍还原法(自下而上)制备的催化剂

RuTiCeO_x-N 中 Ru 物种以纳米团簇的形式负载于载体边缘,而采用纳米胶体热扩散法(自上而下)制备的催化剂 RuTiCeO_x-A 中 Ru 物种以单原子分散的形式负载于载体表面.

4.2 H₂-TPR、O₂-TPD、XPS、高温活性测试以及 In situ DRIFTS 表明,由于 Ru 物种的分散态不同,催化剂的主要活性氧物种不同,RuTiCeO_x-N 的主要活性氧物种为化学吸附氧,RuTiCeO_x-A 的主要活性氧物种为表面晶格氧,CB 的化学吸附诱使活性氧转化为-OH 参与反应.

4.3 结合 NH₃-TPD 表征和活性测试(CB 转化率和 CO₂ 矿化率)表明 RuTiCeO_x-A 表面丰富的弱酸、中强酸、以及强酸有利于 CB 的吸附和深度氧化.转化率 T₉₀ 为 290℃,且可维持 24h 而不失活.

4.4 单原子分散的 RuTiCeO_x-A 虽然活性表现较好,但耐高温性能较差,在 500 和 600℃焙烧后由于晶格氧的大量脱附导致活性变差,需要在以后的研究中改进.

参考文献:

- [1] 徐功达,司 涵,黄 琼,等.过渡金属改性的 Cr-Ce-O 催化剂氧化 CB 性能 [J]. 中国环境科学, 2021,41(7):3184-3192.
Xu Gongda, Si Han, Huang Qiong, et al. Catalytic oxidation of chlorobenzene over Cr-Ce-O catalysts modified by transition metals [J]. China Environmental Science, 2021,41(7):3184-3192.
- [2] Liu H, Yang J, Jia Y Y, et al. Significant improvement of catalytic performance for chlorinated volatile organic compound oxidation over RuO_x supported on acid-etched Co₃O₄ [J]. Environmental Science & Technology, 2021,55(15):10734-10743.
- [3] Dai Q G, Bais X, Wang X Y, et al. Catalytic combustion of chlorobenzene over Ru-doped ceria catalysts: Mechanism study [J]. Applied Catalysis B: Environment, 2013,129:580-588.
- [4] Huang H, Dai Q G, Wang X Y. Morphology effect of Ru/CeO₂ catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene [J]. Applied Catalysis B: Environment, 2014,158:96-105.
- [5] Deng W, Jia Z, Gao B, et al. Effect of preparation method on the performance of porous RuO_x/Co₃O₄ catalysts for 1, 2-dichloroethane oxidation [J]. Applied Catalysis A: General, 2021,624:118300.
- [6] Zheng Z, Yang Y, Li H, et al. Effect of multi-pollutant on the catalytic oxidation of dichloromethane over RuO₂-WO₃/SnO₂Ti_{0.8}O₂ catalyst [J]. Fuel, 2020,278:118207.
- [7] Wang Y, Chen, Zhang L, et al. Total catalytic oxidation of chlorinated aromatics over bimetallic Pt-Ru supported on hierarchical HZSM-5zeolite [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020,308: 110538.
- [8] Lao Y, Zhu N, Jiang X, et al. Effect of Ru on the activity of Co₃O₄ catalysts for chlorinated aromatics oxidation [J]. Catalysis Science &

- Technology, 2018,8(18):4797-4811.
- [9] Xie B, Wei Z, Ding M, et al. Enhanced Ru-O-Ce interaction by solid solution structure of Ru-Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts for efficient catalytic combustion of vinyl chloride [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024,350:123926.
- [10] Wang J, Liu X L, Zeng J L, et al. Catalytic oxidation of trichloroethylene over TiO₂ supported ruthenium catalysts [J]. Catalysis Communications, 2016,76:13-18.
- [11] Dai Q, Wu J, Deng W, et al. Comparative studies of P/CeO₂ and Ru/CeO₂ catalysts for catalytic combustion of dichloromethane: From effects of H₂O to distribution of chlorinated by-products [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,249:9-18.
- [12] Shen K, Gao B, Xia H, et al. Oxy-anionic doping: A new strategy for improving selectivity of Ru/CeO₂ with synergetic versatility and thermal stability for catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(12): 8854-8863.
- [13] Huang Y, Tian M, Jiang Z, et al. Inserting Cr₂O₃ dramatically promotes RuO₂/TiO₂ catalyst for low-temperature 1,2-dichloroethane deep destruction: Catalytic performance and synergy mechanism [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022,304:121002.
- [14] Zhao J, Xi W J, Tu C S, et al. Catalytic oxidation of chlorinated VOCs over Ru/Ti_xSn_{1-x} catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environment, 2020,263:118237.
- [15] Sun B H, Li Q Q, Su G J, et al. Insights into chlorobenzene catalytic oxidation over noble metal loading {001}-TiO₂: The role of NaBH₄ and subnanometer Ru undergoing stable Ru⁰/Ru⁴⁺ circulation [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(22):16292-16302.
- [16] Wu L K, Deng J G, Liu Y X, et al. Enhanced removal efficiency of multicomponent VOCs over the Sn-doped silicalite-1-supported Ru single-atom catalysts by constructing tightly coupled redox and acidic sites [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024,351:123910.
- [17] Lyu S, Cheng Q, Liu Y, et al. Dopamine sacrificial coating strategy driving formation of highly active surface-exposed Ru sites on Ru/TiO₂ catalysts in Fischer-Tropsch synthesis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020,278:119261.
- [18] Xu K, Hu X C, Ma C, et al. Spectroscopic investigation of the structural transformation of Ru in the Ru/CeO₂ catalyst [J]. Catalysis Science & Technology, 2023,13(21):6254-6263.
- [19] Abdel-Mageed A M, Widmann D, Olesen S E, et al. Selective CO Methanation on Highly active Ru/TiO₂ catalysts: Identifying the physical origin of the observed activation/deactivation and loss in selectivity [J]. ACS Catalysis, 2018,8(6):5399-5414.
- [20] 梁文俊,朱玉雪,石秀娟,等.Ce 掺杂对 Ru/TiO₂ 催化 CB 性能的影响 [J]. 化工学报, 2020,71(8):3585-3593.
- Liang Wenjun, Zhu Yuxue, Shi Xiujuan, et al. Effect of Ce doping on catalytic chlorobenzene performance of Ru/TiO₂ catalysts [J]. CIESC Journal, 2020,71(8):3585-3593.
- [21] Nakaji Y, Kobayashi D, Nakagawa Y, et al. Mechanism of formation of highly dispersed metallic ruthenium particles on ceria support by heating and reduction [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(34):20817-20828.
- [22] 王保文,张 港,刘同庆,等.CeO₂/CuFe₂O₄ 氧载体 CH₄ 化学链重整耦合 CO₂ 热催化还原研究 [J]. 化工学报, 2022,73(12):5414-5426.
- Wang Baowen, Zhang Gang, Liu Tongqing, et al. Research on chemical looping reforming of CH₄ by CeO₂ doped CuFe₂O₄ oxygen carrier coupled with CO₂ thermocatalytic reduction [J]. CIESC Journal, 2022,73(12):5414-5426.
- [23] Chen X, Wang X, Jia Z, et al. Weakened Mn-O bond in Mn-Ce catalysts through K doping induced oxygen activation for boosting benzene oxidation at low temperatures [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024,666:88-100.
- [24] Chen X, Jia Z, Liu Z, et al. Strong metal-support interactions between atomically dispersed Ru and CrO_x for improved durability of chlorobenzene oxidation [J]. RSC Advances, 2023,13(5):3255-3264.
- [25] Zheng T, Ma X, Cao J, et al. Effect of B-site element on the structure and catalytic performance for toluene of the 3DOM CeBO₃ Catalyst [J]. Inorganic Chemistry, 2023,62(16):6352-6360.
- [26] Mukherjee D, Venkataswamy P, Devaiah D, et al. Crucial role of titanium dioxide support in soot oxidation catalysis of manganese doped ceria [J]. Catalysis Science & Technology, 2017,7(14):3045-3055.
- [27] Liu L, Liu R, Xu T, et al. Enhanced catalytic oxidation of chlorobenzene over MnO₂ grafted in situ by rare earth oxide: Surface doping induces lattice oxygen activation [J]. Inorganic Chemistry, 2020,59(19):14407-14414.
- [28] Chen X, Chen X, Yu E Q, et al. *In situ* pyrolysis of Ce-MOF to prepare CeO₂ catalyst with obviously improved catalytic performance for toluene combustion [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,344: 469-479.
- [29] 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.
- [30] Liu S, Wang H, Wei Y, et al. Core-shell structure effect on CeO₂ and TiO₂ supported WO₃ for the NH₃-SCR process [J]. Molecular Catalysis, 2020,485:110822.
- [31] Su Y, Fu K, Pang C, et al. Recent advances of chlorinated volatile organic compounds' oxidation catalyzed by multiple catalysts: reasonable adjustment of acidity and redox properties [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(14):9854-9871.
- [32] Lv X, Jiang M, Chen J, et al. Unveiling the lead resistance mechanism and interface regulation strategy of Ru-based catalyst during chlorinated VOCs oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022,315:121592.
- [33] Huang H, Dai Q, Wang X. Morphology effect of Ru/CeO₂ catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014,158-159:96-105.
- [34] Sun X, Yang S, Liu X, et al. The enhancement of benzene total oxidation over Ru_xCeO₂ catalysts at low temperature: The significance of Ru incorporation [J]. Science of The Total Environment, 2023, 902:165574.
- [35] Long Y, Meng Q, Chen M, et al. Selective Ru adsorption on SnO₂/CeO₂ mixed oxides for efficient destruction of multicomponent volatile organic compounds: From laboratory to practical possibility [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(13):9762-9772.

- [36] Yu X, Dai L, Deng J, et al. Catalytic performance and intermediates identification of trichloroethylene deep oxidation over Ru/3DOM SnO₂ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2021,400:310-324.
- [37] Shi Q, Ding L, Long H M, et al. Study on catalytic combustion of dioxins from iron ore sintering flue gas over Ce-V-Ti Catalysts by XRD and FTIR [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021,41(1): 327-332.
- [38] Carabineiro S A C, Chen X, Konsolakis M, et al. Catalytic oxidation of toluene on Ce-Co and La-Co mixed oxides synthesized by exotemplating and evaporation methods [J]. *Catalysis Today*, 2015, 244:161-171.
- [39] Dong F, Han W, Guo Y, et al. CeCoO_x-MNS catalyst derived from three-dimensional mesh nanosheet Co-based metal-organic frameworks for highly efficient catalytic combustion of VOCs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,405:126948.
- [40] Shi Z, Dong F, Han W, et al. Engineering Co₃O₄@3DOM LaCoO₃ multistage-pore nanoreactor with superior SO₂ resistance for toluene catalytic combustion [J]. *Nanoscale*, 2024,16:10760-10778.
- [41] Wu Y, Wang H, Bai J, et al. Highly efficient low-temperature catalytic degradation of chlorobenzene over MnO_x-CeO₂/γ-Al₂O₃-CNT [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2022,31(8):7639-7645.
- [42] Wan J, Yang P, Guo X L, et al. Elimination of 1,2-dichloroethane over (Ce,Cr)_xO₂/Nb₂O₅ catalysts: synergistic performance between oxidizing ability and acidity [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(7):1100-1108.
- [43] Shi Y J, Wang J L, Wang Y Y, et al. Synergistic effect in bimetal Cr-Pt/ZSM-5 catalysts with high activity for CVOCs low-temperature removal [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022,10 (3):107629.
- [44] Dong Y, Ran M C, Zhang X, et al. Promoting effect of polyoxometallic acid modification on the NH₃-SCR performance of Mn-based catalysts [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024,12(3):112823.
- [45] Sun Y, He C, Tian M, et al. Catalytic combustion of 1,2-dichloroethane via CC/CCl bond cleavage through core-shell structured CeO₂@TiO₂ catalyst with excellent catalytic performances [J]. *Molecular Catalysis*, 2024,557:113959.
- [46] Zhu D, Liu M, Li S, et al. High efficiency CuO_x/TiO₂-ZrO₂ for chlorobenzenes catalytic oxidation via adjusting surface acidic sites [J]. *Applied Surface Science*, 2023,639:158134.
- [47] Zhu F, Wen J, Guo H, et al. Low-temperature catalytic performance improvement of Ru/TiO₂{001} for o-dichlorobenzene oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,473:145186.
- [48] Wang J, Wang X, Liu X, et al. Kinetics and mechanism study on catalytic oxidation of chlorobenzene over V₂O₅/TiO₂ catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015,402:1-9.
- [49] Chai S, Li S, Li W, et al. Fabrication of high loading V₂O₅/TiO₂ catalysts derived from metal-organic framework with excellent activity for chlorobenzene decomposition [J]. *Applied Surface Science*, 2022,572:151511.

作者简介: 陈曦(1986-),男,山西太原人,讲师,博士,主要从事 VOCs 与 NO_x 的去除与控制研究,发表论文 8 篇.chenxi02@tyut.edu.cn.