H₂预处理增强CuO_x/CeO₂协同等离子体催化氧化CO的作用机制

张健^{1,2}, 胡雪玉¹, 柳祎涵¹, 温天成¹, 徐小明³, 龙超^{1,2*}

1. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023

2. 泉州南京大学环保产业研究院, 泉州, 362000

3. 清华大学化学系, 北京, 100084

*通讯作者, E-mail: clong@nju.edu.cn

收稿日期: 2021-09-29; 接受日期: 2021-12-07; 网络版发表日期: 2021-12-10

国家自然科学基金(编号: 51878338)、泉州“港湾计划”引进高层次人才团队项目(编号: 2019CT002)和南京大学优秀博士研究生创新能力提升计划B(编号: 201902B071)资助项目

摘要 一氧化碳(CO)对公众健康和环境都会造成严重危害, 低温工况下CO的催化氧化是目前的研究热点之一. 低温等离子体(non-thermal plasma, NTP)催化技术在该领域具备独特优势. 本研究采用等体积浸渍法制备了CuO_x/CeO₂催化剂, 并对催化剂进行了H₂预处理, 比较研究了不同湿度条件下NTP催化体系中各类铜铈催化剂催化氧化CO的性能, 并探讨了氢气预处理对催化剂的影响及作用机制. 结果表明, H₂预处理可以增加CuO_x/CeO₂催化剂NTP氧化CO的活性, 同时抑制副产物O₃和NO_x的排放; 其作用机制与催化剂表面Cu⁺活性位点与氧空位的增加有关. 本研究揭示了氢气预处理对NTP协同CuO_x/CeO₂催化氧化CO的影响, 对开发低温等离子体催化系统下多功能催化剂具有一定的参考价值.

关键词 CO氧化, 低温等离子体, 铜铈催化剂, 氢气预处理

1 引言

一氧化碳(CO)不仅易与血红蛋白结合, 严重危害人体健康, 还是地面臭氧的重要前驱体, 可以与氮氧化物(NO_x)和挥发性有机化合物(VOCs)发生光化学反应产生臭氧^[1,2]. 化石燃料驱动的发动机所产生的尾气是CO主要的人为排放源^[3,4], 包括道路机动车辆、非道路发动机和交通工具; 由于尾气处理装置中的催化剂需要一定的温度(通常在300℃以上)才能发挥最大效率, 因此在冷启动阶段, 燃料不完全燃烧往往会导致

CO的过度排放^[5]. 目前, 热催化氧化技术被广泛用于去除CO污染物, 但面对汽车冷启动这样的低温工况, 催化剂难以起燃, 无法满足高效去除CO的要求^[6,7]. 为了提高低温运行效率, 人们探索了热激活的替代方法^[8,9], 其中, 低温等离子体技术(non-thermal plasma, NTP)在VOCs氧化、汽车尾气催化、甲烷重整/氢化反应中被证明是可以促进催化剂活性的有效方法^[10~12]. 目前, 应用低温等离子体催化技术去除CO的研究相对较少, 且主要集中在反应参数和反应器结构优化等方面, 对等离子体催化体系中催化剂的结构调控以及

引用格式: Zhang J, Hu X, Liu Y, Wen T, Xu X, Long C. Enhanced effect of H₂ pretreatment on CuO_x/CeO₂ catalyst for the CO plasma catalytic oxidation. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 625–636, doi: 10.1360/SSC-2021-0218

NO_x和O₃等副产物形成等方面缺乏系统深入的研究^[13,14].

在各种催化剂中, CeO₂因具有大量的氧空位、良好的储氧能力、与金属的强相互作用以及Ce³⁺/Ce⁴⁺之间的快速氧化/还原性质, 作为催化剂载体在催化去除CO、NO_x、O₃和VOCs等有害空气污染物方面得到了广泛的研究^[15~18]; 而铜铈催化剂(Cu/Ce)因其价格低廉、催化CO氧化性能优异而被认为是一种很有应用价值的催化剂^[19~22]. 据前人研究, Cu⁺和表面氧空位是催化氧化CO的主要活性位点^[23,24]. 还原气氛的预处理是改变负载金属氧化态, 进而改进催化剂性能的有效手段^[25~27]. 张丽萍等人^[28]和Wan等人^[29,30]均证实了还原气氛CO预处理能够促进Cu⁺活性位点的形成, 提高CO的催化活性. 然而, 到目前为止, 还原气氛的预处理对Cu/Ce催化剂颗粒尺寸、酸性位点、氧空位的影响及其在NTP催化体系中催化活性的提升等, 还缺乏系统、深入的研究.

本研究采用沉淀法制备了CeO₂载体, 然后采用等体积浸渍法制备了CuO_x/CeO₂催化剂; 并对催化剂进行了H₂预处理. 比较研究了干、湿条件下CuO_x/CeO₂和CuO_x/CeO₂-H₂催化剂协同等离子体催化氧化CO的性能; 重点讨论了H₂预处理对Cu/Ce催化剂结构、表面酸性和活性位点等方面的影响, 并探讨了这些影响在提升NTP催化活性、抗湿性、抑制副产物产生等方面的作用机理.

2 实验部分

2.1 实验试剂

三水合硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)与六水合硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O) (分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 氨水(NH₃·H₂O, 分析纯, 南京化学试剂股份有限公司); 高纯氦(He)、高纯氧(O₂)、高纯氮(N₂)和一氧化碳(CO, 99.99%, 南京上元气体有限责任公司); 氢氩混合气(H₂/Ar)、氧氩混合气(O₂/He)和氨氩混合气(NH₃/He, 5%, 南京智俊气体有限责任公司).

2.2 催化剂制备与表征

采用共沉淀法制备CeO₂载体, 合成步骤如下: 称取一定量的Ce(NO₃)₃·6H₂O溶解于蒸馏水中, 搅拌均匀后, 逐滴向溶液中滴加稀氨水溶液, 直至pH=10. 静

置24小时后, 将所得沉淀物过滤并用去离子水洗涤, 在110℃干燥12 h, 然后在550℃煅烧5 h (5℃ min⁻¹)后得到CeO₂载体. 其次, 采用等体积浸渍法制备了负载型CuO_x/CeO₂催化剂, CuO理论负载量为10 wt%. 然后取部分催化剂进行H₂还原处理的操作, 具体步骤如下: 将装有样品的石英舟放置于管式炉中, 先在150℃条件下用氮气流吹扫60 min, 然后升温至150℃后通入10% H₂/He混合气(50 mL min⁻¹), 处理10 min得到所需样品, 所得催化剂标记为CuO_x/CeO₂-H₂. 图中CuO_x/CeO₂和CuO_x/CeO₂-H₂催化剂名称分别简写为Cu/Ce和Cu/Ce-H₂.

采用美国麦克公司的ASAP2020物理吸附仪测定-196℃下氮气的吸附-脱附等温线, 采用BET和BJH模型方程分别计算比表面积、平均孔径和孔体积等参数. 催化剂的氧化还原特性, 表面吸附氧性能, 表面酸性和晶体结构分别采用H₂-TPR、O₂-TPD、NH₃-TPD (AutoChem II 2920, Micromeritics, USA)和X射线衍射(XRD, X'TRA, ARL, Switzerland)进行表征分析. 采用X射线光电子能谱仪(XPS, PHI 5000, Japan)、扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS, S-3400N II, Hitachi, Japan)和高分辨透射电镜(HR-TEM, JEM-2100 JEOL, Japan)分别表征催化剂表面元素价态、表面微观形貌和元素分布. 采用N₂O化学吸附法对Cu分散度(D_{Cu})进行了测量. 对初始催化剂进行H₂-TPR测试, 记氢消耗量为A₁; 氮气吹扫, 令体系温度降至30℃, 通入5%的N₂O, 恒温氧化1 h, 将Cu⁰再氧化为Cu⁺; 进行第二次H₂-TPR测试, 记氢消耗量为A₂, 则Cu分散度为: D_{Cu}(%) = 2A₂/A₁ × 100% (1).

2.3 催化剂性能评价

低温等离子体催化氧化CO的实验在室温(25 ± 2℃)下进行, 其实验装置如图1所示, 主要包含配气装置、电源装置、介质阻挡放电(DBD)反应装置, 气体在线检测装置.

等离子体反应器为T型介质阻挡放电(DBD)反应器(图1b), 其主要由石英管、沿石英管中心轴线放置的连接高压电源的不锈钢棒(高压电极)和反应器外部的不锈钢网(接地电极)组成. CO初始浓度控制在1876 mg m⁻³左右, 气体的总流速设定为0.5 L min⁻¹. 产生等离子体的高压交流电源放电电压在0~30 kV可调; 放电特性由数字示波器监测记录, 该示波器主要

图 1 NTP-催化系统实验流程图(a)和等离子体反应器(b) (网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram of the experimental set-up (a) and plasma reactor (b) (color online).

通过高压探头(1000:1, Tektronix, P6015)和低压探头(1:1, Tektronix, P6139)与反应器相连; 测量电容器(0.47 μF)与反应器串联, 用来测定储存在NTP反应器中的电荷. 利用 $Q-U$ 李萨如图法测量NTP反应器的放电功率, 计算公式如下: $P=f \times \int U(t) d(U_C(t) \times C)$ (2). 输入反应器的能量密度则由以下公式计算得到: $\text{SIE}=P/Q$ (3). 其中, P 是平均放电功率, f 是放电频率, Q 是通入DBD反应器的气体总流量, U 是施加在DBD反应器上的电压, U_C 是电容器的电压, C 是与DBD反应器串联的电容器.

气体的在线监测主要包括: 烟气分析仪和气相色谱仪分别对CO和CO₂的进出口浓度进行了检测; 配置气体池的红外光谱仪实时监测NO_x浓度; 臭氧分析仪用于测量臭氧浓度. 所有的测量都是在系统运行达到稳定状态时进行的. CO的转化率按以下的公式计算: $\eta=(C_{\text{in}}-C_{\text{out}})/C_{\text{in}} \times 100\%$ (4). 其中, C_{in} 和 C_{out} 分别表示反应器进气口和出气口的CO浓度.

为了更好地评价催化剂的性能, 除CO转化率之

外, 还计算了表观活化能(E_a)和转化频率(TOF)两个参数, TOF按以下公式计算:

$$\text{TOF} = \frac{\eta_{\text{CO}} V_{\text{CO}} / (60 \times V_m)}{(m_{\text{cat}} \times w\%_{\text{Cu}} \times D_{\text{Cu}}) / M_{\text{Cu}}} \quad (5)$$

式中 η_{CO} 为CO转化率(%), V_{CO} 为进气流中的CO流速(L min^{-1}), V_m 为摩尔体积, m_{cat} 为催化剂重量(g), $w\%_{\text{Cu}}$ 表示催化剂中铜的含量(%), D_{Cu} 是铜在催化剂上的分散度(%), 根据N₂O化学吸附结果计算得出), M_{Cu} 表示相对分子量(g mol^{-1}).

等离子体催化是一个非常复杂的催化体系, 表现出非阿伦尼乌斯行为. 因此, 通过一个修正的阿伦尼乌斯方程来计算等离子体催化体系下催化剂的活化能^[31,32], 具体的计算公式如下:

$$\ln r_{\text{plasma-cat}} = -\frac{E_{a,\text{plasma}}}{\frac{1}{F} \times P} + C' \quad (6)$$

活化能(E_a)可由 $\ln r_{\text{CO}}$ 与 $1/P$ 的线性关系图的斜率求得. 其中, F 代表总气体流量, P 代表DBD等离子体功率.

2.4 CO原位红外吸附特性

$\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 和 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 催化剂的CO原位红外吸附性能评价,采用装配有MCT检测器的Perkin-Elmer/Frontier红外光谱仪和Harrick-Scientific高温反应池(配有ZnSe窗片)进行原位DRIFTS实验,其中红外光谱收集范围为 $4000\sim 1000\text{ cm}^{-1}$,光谱32次扫描取平均,分辨率为 4 cm^{-1} 。具体操作步骤如下:首先催化剂在 120°C 的氮气氛围(50 mL min^{-1})下预处理30 min,冷却至 50°C 后采集背景图谱。然后维持在 50°C 下,通入含有CO的混合气进行反应,反应不同的时间后,采用氮气吹扫60 min (50 mL min^{-1}),然后采集图谱。

3 结果与讨论

3.1 催化性能评价

3.1.1 催化活性与稳定性

探究了 H_2 预处理的和未处理的负载型 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 催化剂NTP催化氧化CO的性能,结果如图2所示。从图

2a中可知, H_2 预处理后的催化剂($\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$)活性显著提高,NTP氧化CO的 SIE_{50} (50% CO转化率时的能量密度)从 537.9 J L^{-1} 下降到 434.4 J L^{-1} 。图2c显示了DBD反应器在未填充材料、填充 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 和填充 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 条件下的电容电压和反应器电压波形图。可以发现,填充 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 或 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 催化剂时电容电压波形图相似度较高, H_2 预处理对介质阻挡放电并无明显影响;波形图上的“毛刺”变弱,表明催化剂的填充减弱了微放电的强度,进而抑制了反应器中高能电子和其他活性物种的产生^[33]。与未填充催化剂相比,填充催化剂虽然使等离子体诱发的活性物种减少,但CO的转化率明显更高; $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 催化剂在 H_2 预处理前后高能电子和活性物种虽无明显差异,但填充 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 时,CO转化率明显更高。上述结果表明 H_2 预处理前后Cu/Ce催化活性的差异主要与催化剂性质有关。

为进一步研究 H_2 预处理对催化剂活性的影响,通过实验测定并计算了两种催化剂在 $\sim 508\text{ J L}^{-1}$ 能量密度下的转化频率(TOF)。 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 和 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 的

图2 H_2 预处理前后Cu/Ce催化剂NTP氧化CO的活性(a)、稳定性(b)以及DBD反应器的放电特性(c) (网络版彩图)

Figure 2 Catalytic activity (a) and stability (b) of CO oxidation in an NTP system and electrical signals (c) of the DBD reactor packed with different materials (color online).

TOF值分别为 4.8 s^{-1} 和 13.6 s^{-1} , $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 催化剂的TOF大约是 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 催化剂的3倍, 充分说明了 H_2 还原预处理对 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 催化剂NTP氧化CO的性能提升有显著的促进作用; 通过 N_2O 的化学吸附实验测定了Cu分散度(见表1), 结果也证明 H_2 还原预处理可以提升Cu的分散, 使 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 催化剂暴露更多的活性位点, 从而提升其催化活性. 此外还在 $\sim 760\text{ J L}^{-1}$ 能量密度下对两种不同催化剂进行了20 h的稳定性测试, 结果如图2b. 两种不同催化剂在测试范围内都基本保持稳定, $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 催化剂在反应开始阶段活性略有

下降, 可能是由于催化剂表面的部分活性位点被富氧等离子体条件下的活性物种氧化所致. 稳定实验后Cu/Ce和Cu/Ce- H_2 催化剂的XPS表征结果如图S1所示, 可以发现, 等离子体催化反应后两种催化剂的Cu和Ce元素价态变化不明显, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 值分别从反应前的3.08和3.29变为反应后的3.06和3.23; Ce^{3+} 含量分别从反应前的16.9%和21.2%变为反应后的16.2%和21.4%.

3.1.2 水分的影响及副产物的变化

图3a显示了不同含水量对 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 和 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$

表 1 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 和 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 催化剂的催化性能和结构结构

Table 1 Catalytic performances and textural properties of the $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ and $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ catalysts

样品	BET比表面积 ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	孔径 (nm)	孔体积 ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	TOF (s^{-1})	Cu分散度 (%)
Cu/Ce	55.8	6.2	0.14	4.8	59.2
Cu/Ce- H_2	56.2	6.4	0.15	13.6	66.7

图 3 NTP-催化体系中不同含水量对 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 和 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 催化剂活性的影响(a); 不同能量密度下空反应器副产物的红外谱图(b)和臭氧和氮氧化物浓度变化(c, d) (网络版彩图)

Figure 3 Effect of water content on the CO conversion over $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ and $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ catalysts in the plasma-catalytic system (a); FT-IR spectra of the gaseous products (b), and O_3 (c) and NO_x (d) concentrations at different SIE (color online).

$\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 催化剂活性的影响. 从图中可知, 在相同的能量密度($\sim 760 \text{ J L}^{-1}$)与所测含水量下(2.1%、4.3%和6.2%), $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 的催化剂活性始终高于 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$. 同时, 两种催化剂也表现出相似的变化规律: 随着含水量的增加, CO转化率逐渐降低, 当含水量从0增加到6.2%时, $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 催化剂的活性下降了25%左右, $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 催化剂的下降了约28%; 当去除反应气流中的水分时, CO转化率基本可以恢复到初始值. 以上结果表明, H_2 还原预处理并不会增强Cu/Ce催化剂的抗湿性. 水对催化活性的抑制作用主要因为NTP放电过程中水分子湮灭高能电子, 减小电子密度, 进而减少了活性物种的产生^[34,35], 最终影响了CO分子的氧化反应. 此外, 水分子还会与CO、氧气等发生竞争吸附, 占据活性位点, 或形成活性较低的 $\text{CO-H}_2\text{O}$ 络合物, 从而抑制催化剂活性^[36,37].

臭氧和氮氧化物是NTP放电过程中不可避免会产生的有害气体. 图3b显示了空反应器在不同能量密度下副产物的红外谱图. 可以发现, 副产物的组成随能量密度的变化而变化, O_3 会因为SIE增加导致的反应

器温升发生自分解; 氮氧化物主要包括 N_2O 、 NO 、 NO_2 和 N_2O_5 等. 为明确 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 和 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 催化剂对副产物的影响, 对不同能量密度下NTP催化氧化CO的气体副产物进行了检测分析, 结果如图3c和3d所示. 从图中可知, 随着能量密度的增加, O_3 浓度先升高后降低, NO_x (不同氮氧化物的浓度总和)浓度逐渐升高; 同一能量密度下, 无论是 O_3 还是 NO_x 的浓度, 都存在: 空反应器 $>\text{CuO}_x/\text{CeO}_2>\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$. 这说明 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 催化剂的加入能有效地抑制副产物的排放, 这可能是由于铜铈催化剂促进了CO、 O_3 与 NO_x 之间的反应; 同时, 还可以说明 H_2 还原预处理可进一步提升 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 催化剂抑制副产物排放的能力^[38,39].

3.2 催化剂形貌结构和表面元素价态

为进一步研究 H_2 预处理对 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 催化剂的形貌特征和结构性质的影响, 采用了SEM-EDS、TEM、BET和XRD对 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 和 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 进行了表征分析. 图4a和4b显示了不同催化剂的 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线, 相应的比表面积、平均孔径和

图4 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 和 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ 催化剂的 N_2 吸附脱附等温线 (a)、孔径分布图 (b)、SEM (c, d)、TEM (e, f)和EDS (g, h)图 (网络版彩图)

Figure 4 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore-size distribution curves (b), SEM (c, d), TEM (e, f) and EDS (g, h) images of the $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ and $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2\text{-H}_2$ catalysts (color online).

孔体积参数列于表1中。从图中可知, 两种样品的吸脱附等温线均属于IV型等温线, 具有H3型滞后环; BJH孔径分布曲线显示H₂预处理对孔径分布并无明显影响, 孔径较窄, 约为2~10 nm。结合比表面积、平均孔径和孔体积的参数, 可以发现H₂预处理对CuO_x/CeO₂催化剂孔结构无明显影响, 说明CuO_x/CeO₂-H₂催化剂性能的提升与孔结构无关。图4c~h分别显示了氢气还原预处理前后CuO_x/CeO₂催化剂的扫描电镜图、透射电镜图以及扫描电镜能谱图。从SEM和EDS图中可以直观地看出, H₂预处理后的铜物种在氧化铈载体表面分散更均匀; TEM图显示CuO_x/CeO₂和CuO_x/CeO₂-H₂催化剂具有相似的微观结构, 而H₂还原预处理后的催化剂具有更小尺寸的铜物种颗粒。

图5是纯CeO₂和CuO_x/CeO₂催化剂H₂预处理前后的XRD图谱。从图中可知, 氢气预处理前后的CuO_x/CeO₂催化剂都具有归属于立方CeO₂结构的特征衍射峰。未处理的CuO_x/CeO₂催化剂在35.6°和38.8°处出现了明显属于CuO晶相的特征衍射峰, 而CuO_x/CeO₂-H₂催化剂的CuO衍射峰变得不明显, 这说明H₂预处理促进了CuO物种在CeO₂载体上的分散^[20]。此外, Cu/Ce-H₂样品的CuO特征峰的半峰宽明显大于Cu/Ce样品的; 由Scherrer公式可知, 半峰宽越大, 晶粒平均尺寸越小, Cu物种的分散度越高; 因而也可以说明经H₂还原的Cu/Ce催化剂上CuO的分散度更高。CuO_x/CeO₂-H₂催化剂在42.4°处出现了归属于Cu₂O晶相(JCPDS No. 65-3288)的特征衍射峰, 这主要是由于氢气还原促进了Cu⁺的形成所造成的。

图5 CeO₂, CuO_x/CeO₂和CuO_x/CeO₂-H₂催化剂的XRD谱图(网络版彩图)

Figure 5 XRD patterns of CeO₂, CuO_x/CeO₂ and CuO_x/CeO₂-H₂ catalysts (color online).

3.3 H₂预处理对Cu物种的影响

为探究H₂预处理对催化剂表面Cu活性物种组成和性质的影响, 采用H₂-TPR、XPS和CO-DRIFTS等表征手段进行了分析。图6a是CuO_x/CeO₂和CuO_x/CeO₂-H₂催化剂的H₂-TPR图谱。无论是H₂预处理的还是未处理的CuO_x/CeO₂催化剂, 均在130℃、164℃和227℃左右出现了三个还原峰, 这分别归属于高度分散态的CuO_x物种(α峰), 强相互作用的Cu-[O_x]-Ce物种(β峰)和较大颗粒的体相CuO物种(γ峰)^[40,41]。与未处理的Cu/Ce催化剂相比, CuO_x/CeO₂-H₂催化剂的起始还原温度(~106℃)更低, 这说明H₂预处理增强了CuO_x/CeO₂催化剂的可还原性, 而还原性强的催化剂更有利于通过促进电子转移来提高CO氧化活性。更值得注意的是, H₂预处理明显促进了高分散态CuO_x物种的产生, α峰耗氢量由0.25 mmol g⁻¹升高至0.29 mmol g⁻¹。H₂还原预处理后, β峰对应的Cu-[O_x]-Ce物种耗氢量由1.38 mmol g⁻¹下降到0.46 mmol g⁻¹ (见表2), 这说明H₂还原预处理可以消耗CuO_x/CeO₂催化剂大量的氧物种, 使其产生更多的氧空位, 进而促进氧的活化。

利用XPS和俄歇谱图进一步分析H₂预处理对CuO_x/CeO₂催化剂表面Cu物种价态的影响。XPS结果如图6b所示, 其中, 932.0 eV处的特征峰归属于还原态Cu物种(Cu⁺、Cu⁰), 933.1 eV处的特征峰对应Cu²⁺物种^[42,43]。为更好的区分Cu物种的价态变化, 进行了Cu LMM俄歇能谱的表征, 如图S2。其中, 917.5和915.4 eV分别代表Cu²⁺和Cu⁺物种。从分峰拟合结果可知(见表3), Cu/Ce-H₂催化剂中Cu⁺含量(Cu⁺/(Cu⁺+Cu²⁺), 42.3%)较Cu/Ce催化剂(39.7%)有所增加, 这表明了H₂处理促进了催化剂中还原态Cu⁺物种的生成。图6c为CO气体原位红外吸附实验结果, 反映了H₂预处理所产生的Cu⁺物种对催化氧化CO活性的影响。从图中可知, 两种催化剂均在2110 cm⁻¹左右出现了CO吸附在Cu⁺上的CO-Cu⁺物种的特征峰, 并且特征峰强度均随着吸附

表2 CuO_x/CeO₂和CuO_x/CeO₂-H₂催化剂的H₂-TPR结果

Table 2 H₂-TPR results of CuO_x/CeO₂ and CuO_x/CeO₂-H₂ catalysts

样品	H ₂ 消耗 (mmol H ₂ g ⁻¹)			总耗氢量
	α峰	β峰	γ峰	
CuO _x /CeO ₂	0.25	1.38	0.05	1.68
CuO _x /CeO ₂ -H ₂	0.29	0.46	0.08	0.83

图6 CuO_x/CeO₂和CuO_x/CeO₂-H₂催化剂的H₂-TPR(a)、Cu 2p XPS(b)和CO-DRIFTS谱图(c) (网络版彩图)

Figure 6 H₂-TPR profiles (a), fitted Cu 2p XPS spectra (b) and CO-DRIFTS results (c) of CuO_x/CeO₂ and CuO_x/CeO₂-H₂ catalysts (color online).

时间的延长而增强, 10 min后基本达到稳定状态. 与未处理的CuO_x/CeO₂催化剂相比, CuO_x/CeO₂-H₂催化剂的CO-Cu⁺物种的特征峰更强, 这再次说明H₂预处理促进Cu⁺的产生, 增强了对CO的吸附能力, 进而促进了CuO_x/CeO₂催化剂活性的提高.

3.4 H₂预处理对酸性位点及氧空位的影响

从3.1.2部分的研究可知, H₂预处理促进了CuO_x/CeO₂催化剂的臭氧分解能力, 而催化剂表面酸性位点和氧空位是影响O₃分解的两个重要因素. 利用NH₃-TPD表征技术研究了H₂预处理前后CuO_x/CeO₂催化剂的表面酸性, 结果如图7和表3所示. 从图中可知, CuO_x/CeO₂和CuO_x/CeO₂-H₂催化剂主要呈现了两个脱附峰, 位于~280°C以下的脱附峰主要归属于弱酸位点(A_I), 280~450°C的脱附峰对应着中强酸位点(A_{II})^[44,45]. 根据表3, H₂预处理后, CuO_x/CeO₂催化剂的弱酸对应的峰

面积有所增加, 而中强酸变化不大. 据文献报道, 臭氧的分解主要与催化剂表面中强酸和强酸位点有

图7 CuO_x/CeO₂和CuO_x/CeO₂-H₂催化剂的NH₃-TPD谱图 (网络版彩图)

Figure 7 NH₃-TPD profiles of CuO_x/CeO₂ and CuO_x/CeO₂-H₂ catalysts (color online).

关^[46,47], 因此可推断H₂预处理所引起的酸性位点的变化对增强臭氧分解和CO氧化的影响不大为深入了解H₂预处理对CuO_x/CeO₂催化剂表面氧空位的影响, 使用XPS、UV、Raman和O₂-TPD进行表征分析. 图8a和8b显示了H₂预处理前后CuO_x/CeO₂催化剂的Ce 3d和O 1s XPS谱图. 从图8a可知, 两种催化剂的谱图均包含3d_{5/2}和3d_{3/2}自旋轨道的多重谱线, 分别标记为v和u. 其中归属于Ce⁴⁺物种的特征峰包含6个峰, 分别为Ce 3d_{5/2}系列的v (~882.7 eV), v'' (~888.6 eV), v''' (~898.3 eV)和Ce 3d_{3/2}系列的u (~901.3 eV)、u'' (~907.3 eV)和

u''' (~916.5 eV); 归属于Ce³⁺物种的特征峰包含2个峰, 分别为Ce 3d_{5/2}系列的v' (~885.2 eV)和Ce 3d_{3/2}系列的u' (~903.4 eV). 如表3所示, H₂预处理后, Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺)的比值从16.9%增加到23.2%, Ce³⁺含量增多说明H₂预处理促进了表面氧空位的形成. 图8b显示了两种CuO_x/CeO₂催化剂的O 1s谱图和反褶积结果. 位于529.1、530.9和532.1 eV分别对应着晶格氧(O_I, O₂²⁻), 化学吸附氧(O_{II}, O⁻或O₂⁻)和物理吸附氧(O_{III}, OH⁻或CO₃²⁻). 如表3所示, H₂预处理后, O_{II}/(O_I+O_{II}+O_{III})从15.0%增大到30.5%, 化学吸附氧的增多在一定程度上也反映了

表 3 CuO_x/CeO₂和CuO_x/CeO₂-H₂的NH₃-TPD, O₂-TPD和XPS分峰拟合结果

Table 3 NH₃-TPD, O₂-TPD and XPS results of CuO_x/CeO₂ and CuO_x/CeO₂-H₂ catalysts

样品	O ₂ -TPD (peak area)		NH ₃ -TPD (peak area)		Ce ³⁺ (%)	O _{II} (%)	Cu ⁺ /(Cu ⁺ +Cu ²⁺)
	O _α	O _β	A _I	A _{II}			
CuO _x /CeO ₂	555.7	143.1	824.3	592.4	16.9	15.0	39.7%
CuO _x /CeO ₂ -H ₂	538.6	185.7	966.3	598.7	21.2	30.5	42.3%

图 8 CuO_x/CeO₂和CuO_x/CeO₂-H₂催化剂的Ce 3d (a)、O 1s (b)、拉曼(c)和O₂-TPD (d)谱图 (网络版彩图)

Figure 8 Ce 3d (a), O 1s (b) XPS spectra, Raman spectra (c) and O₂-TPD profiles (d) of CuO_x/CeO₂ and CuO_x/CeO₂-H₂ catalysts (color online).

氧空位的增加^[48,49]。图8c为CuO_x/CeO₂和CuO_x/CeO₂-H₂催化剂的UV-Raman谱图,两种催化剂均出现了两个特征峰:462 cm⁻¹处对应于氧化铈立方萤石结构的F_{2g}特征振动峰,599 cm⁻¹处是氧化铈中氧空位产生的振动峰,599 cm⁻¹和462 cm⁻¹处的特征峰的面积比(标记为A₅₉₉/A₄₆₂)可以反映氧空位的相对浓度^[19,40]。明显地,CuO_x/CeO₂-H₂催化剂的表面氧空位浓度更高,为未处理CuO_x/CeO₂催化剂的3倍左右(A₅₉₉/A₄₆₂: CuO_x/CeO₂-H₂, 2.36; CuO_x/CeO₂, 0.82)。此外,还利用O₂-TPD研究了H₂预处理前后CuO_x/CeO₂催化剂表面氧物种的性质,结果如图8d所示。位于~100℃的脱附峰(α峰)归属于物理吸附氧(O₂),~265℃的脱附峰(β峰)对应着化学吸附氧物种(O₂⁻或O⁻)^[50];其中化学吸附氧主要吸附在氧空位上,可以间接的反映氧空位浓度。表3列出了两种催化剂的β峰面积,H₂预处理后,CuO_x/CeO₂催化剂表面化学吸附氧对应的峰面积由143.1增加到195.7,这说明CuO_x/CeO₂-H₂催化剂具有更丰富的氧空位,从而可以吸附活化更多的氧物种。

综上所述,氢气预处理可以有效地增加CuO_x/CeO₂催化剂的氧空位浓度,更丰富的氧空位不仅可以

以增强活性氧物种的吸附以及晶格氧的迁移,还可以通过促进Cu-Ce之间的电子转移来加强铜铈相互作用,从而提高了CuO_x/CeO₂催化剂在CO氧化反应中的催化性能。

4 结论

(1) H₂预处理不仅可以有效地提升CuO_x/CeO₂催化剂NTP氧化CO的活性,还可以抑制副产物O₃和NO_x的排放;CuO_x/CeO₂-H₂催化剂的TOF大约是CuO_x/CeO₂-H₂催化剂的3倍,但是H₂还原预处理对CuO_x/CeO₂催化剂的抗湿性和稳定性没有明显的促进作用。

(2) CuO_x/CeO₂-H₂催化剂活性的提升与表面Cu⁺活性位点与氧空位的增加有关。SEM-EDS、TEM和H₂-TPR表征结果表明H₂预处理有效促进CuO_x/CeO₂催化剂表面Cu物种的分散;XRD、XPS和CO-DRIFTS结果表明H₂预处理提高了表面Cu⁺物种的数量,从而促进了CO的吸附。此外,XPS和UV-Raman表征结果显示H₂预处理还显著提升了CuO_x/CeO₂催化剂表面氧空位浓度,促进了氧物种的活化。

补充材料

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

参考文献

- 1 Tu J, Xia ZG, Wang H, Li W. *Atmos Res*, 2007, 85: 310–337
- 2 Aguilar-Velázquez D, Reyes-Ramírez I. *Atmos Environ*, 2018, 188: 112–119
- 3 Yang WT, Lin CJ, Montini T, Fornasiero P, Ya S, Liou SYH. *J Hazard Mater*, 2021, 403: 123630
- 4 Lambert CK. *Nat Catal*, 2019, 2: 554–557
- 5 Twigg MV. *Appl Catal B-Environ*, 2007, 70: 2–15
- 6 Weilenmann M, Favez JY, Alvarez R. *Atmos Environ*, 2009, 43: 2419–2429
- 7 Reiter MS, Kockelman KM. *Transpation Res Part D-Transp Environ*, 2016, 43: 123–132
- 8 Yu Q, Wang H, Liu T, Xiao L, Jiang X, Zheng X. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 2337–2344
- 9 Yao S, Shen X, Zhang X, Han J, Wu Z, Tang X, Lu H, Jiang B. *Chem Eng J*, 2017, 327: 343–350
- 10 Mizuno A. *Catal Today*, 2013, 211: 2–8
- 11 Vakili R, Gholami R, Stere CE, Chansai S, Chen H, Holmes SM, Jiao Y, Hardacre C, Fan X. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 260: 118195
- 12 Kim HH, Teramoto Y, Ogata A, Takagi H, Nanba T. *Plasma Chem Plasma Process*, 2016, 36: 45–72
- 13 Kim HH, Tsubota S, Daté M, Ogata A, Futamura S. *Appl Catal A-General*, 2007, 329: 93–98
- 14 Chang CL, Lin TS. *Plasma Chem Plasma Process*, 2005, 25: 387–401
- 15 Montini T, Melchionna M, Monai M, Fornasiero P. *Chem Rev*, 2016, 116: 5987–6041
- 16 Kong J, Xiang Z, Li G, An T. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 269: 118755
- 17 Jeong H, Bae J, Han JW, Lee H. *ACS Catal*, 2017, 7: 7097–7105

- 18 Dong F, Meng Y, Han W, Zhao H, Tang Z. *Sci Rep*, 2019, 9: 12056
- 19 Konsolakis M. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 198: 49–66
- 20 Zou Q, Zhao Y, Jin X, Fang J, Li D, Li K, Lu J, Luo Y. *Appl Surf Sci*, 2019, 494: 1166–1176
- 21 Yu WZ, Wang WW, Jia CJ. *Sci Sin-Chim*, 2021, 51: 703–713 (in Chinese) [于文竹, 王伟伟, 贾春江. 中国科学: 化学, 2021, 51: 703–713]
- 22 Qiu Z, Guo X, Mao J, Zhou R. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 9178–9189
- 23 Guo X, Zhou R. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 3862–3871
- 24 Polychronopoulou K, AlKhoori AA, Efstathiou AM, Jaoude MA, Damaskinos CM, Baker MA, Almutawa A, Anjum DH, Vasiliades MA, Belabbes A, Vega LF, Zedan AF, Hinder SJ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 22391–22415
- 25 Niu L, Liu X, Wen X, Yang Y, Xu J, Li Y. *Catal Today*, 2020, 343: 101–111
- 26 Wang F, He G, Zhang B, Chen M, Chen X, Zhang C, He H. *ACS Catal*, 2019, 9: 1437–1445
- 27 Lv H, Hua X, Xie W, Hu Q, Wu J, Guo R. *J Rare Earths*, 2018, 36: 708–714
- 28 Zhang LP, Wan HQ, Zhu J, Song CY, Liu B, Li D, Dong L. *Chin J Inorg Chem*, 2007, 3: 427–431 (in Chinese) [张丽萍, 万海勤, 朱捷, 宋春燕, 刘斌, 李丹, 董林. 无机化学学报, 2007, 3: 427–431]
- 29 Wan H, Li D, Dai Y, Hu Y, Zhang Y, Liu L, Zhao B, Liu B, Sun K, Dong L, Chen Y. *Appl Catal A-General*, 2009, 360: 26–32
- 30 Wan H, Wang Z, Zhu J, Li X, Liu B, Gao F, Dong L, Chen Y. *Appl Catal B-Environ*, 2008, 79: 254–261
- 31 Kim J, Go DB, Hicks JC. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 13010–13021
- 32 Xu S, Chansai S, Shao Y, Xu S, Wang Y, Haigh S, Mu Y, Jiao Y, Stere CE, Chen H, Fan X, Hardacre C. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 268: 118752
- 33 Falkenstein Z, Coogan JJ. *J Phys D-Appl Phys*, 1997, 30: 817–825
- 34 Xu W, Jiang X, Chen H, Chen X, Chen L, Wu J, Fu M, Ye D. *Chem Eng J*, 2020, 382: 122950
- 35 Zhu X, Gao X, Zheng C, Wang Z, Ni M, Tu X. *RSC Adv*, 2014, 4: 37796–37805
- 36 Zhang WJ, PalDey S, Deevi S. *Appl Catal A-General*, 2005, 295: 201–208
- 37 Wang HF, Kavanagh R, Guo YL, Guo Y, Lu GZ, Hu P. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6657–6661
- 38 Guo L, Zhong Q, Ding J, Deng Z, Zhao W. *Fuel Processing Tech*, 2017, 167: 545–554
- 39 Deng Y, Shi X, Wei L, Liu H, Li J, Ou X, Dong L, Li B. *J Alloys Compd*, 2021, 869: 159231
- 40 Lykaki M, Pachatouridou E, Carabineiro SAC, Iliopoulou E, Andriopoulou C, Kallithrakas-Kontos N, Boghosian S, Konsolakis M. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 230: 18–28
- 41 Gao F, Liu B, Sun W, Wu Y, Dong L. *Catal Today*, 2011, 175: 34–39
- 42 Qi L, Yu Q, Dai Y, Tang C, Liu L, Zhang H, Gao F, Dong L, Chen Y. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 119–120: 308–320
- 43 Ma J, Jin G, Gao J, Li Y, Dong L, Huang M, Huang Q, Li B. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 24358–24370
- 44 Chen C, Zhan Y, Zhou J, Li D, Zhang Y, Lin X, Jiang L, Zheng Q. *ChemPhysChem*, 2018, 19: 1448–1455
- 45 Lin X, Chen C, Ma J, Fang X, Zhan Y, Zheng Q. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 11847–11852
- 46 Valdés H, Ulloa FJ, Solar VA, Cepeda MS, Azzolina-Jury F, Thibault-Starzyk F. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 294: 109912
- 47 Chen G, Wang Z, Lin F, Zhang Z, Yu H, Yan B, Wang Z. *J Hazard Mater*, 2020, 391: 122218
- 48 He M, Ji J, Liu B, Huang H. *Appl Surf Sci*, 2019, 473: 934–942
- 49 Liu F, Shen J, Xu D, Zhou W, Zhang S, Wan L. *Chem Eng J*, 2018, 334: 2283–2292
- 50 Zhang J, Liu Y, Yao X, Shao Q, Xu B, Long C. *Chemosphere*, 2020, 261: 127739

Enhanced effect of H₂ pretreatment on CuO_x/CeO₂ catalyst for the CO plasma catalytic oxidation

Jian Zhang^{1,2}, Xueyu Hu¹, Yihan Liu¹, Tiancheng Wen¹, Xiaoming Xu¹, Chao Long^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China

² Quanzhou Institute for Environmental Protection Industry, Nanjing University, Quanzhou 362000, China

³ Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

*Corresponding author (email: clong@nju.edu.cn)

Abstract: The catalytic oxidation of carbon monoxide (CO) at low temperature has attracted more and more attention since it causes serious impacts on public health and the environment. Non-thermal plasma (NTP) has great potential to lower the temperature of catalytic oxidation of CO. In this study, CuO_x/CeO₂ catalyst was prepared by incipient wetness impregnation method and activated by H₂ reduction. The catalytic performances of CuO_x/CeO₂ catalysts before and after H₂ pretreatment in NTP catalytic system under different humidity conditions were compared, and the influences of H₂ pretreatment on the catalyst structure and the reaction mechanism were discussed. The results showed that H₂ pretreatment could improve the plasma catalytic activity of the CuO_x/CeO₂ catalysts and inhibit the emission of plasma-induced byproducts (O₃ and NO_x). Enhanced performance of plasma catalytic oxidation of CO over the H₂-pretreated CuO_x/CeO₂ catalysts was mainly ascribed to the increase of Cu⁺ active sites and oxygen vacancies on the catalyst surface. This study revealed the effect of H₂ pretreatment on the plasma catalytic oxidation of CO over the CuO_x/CeO₂ catalysts, which provided valuable information for the development of multifunctional catalysts in non-thermal plasma catalytic systems.

Keywords: CO oxidation, non-thermal plasma, Cu/Ce-based catalysts, hydrogen pretreatment

doi: [10.1360/SSC-2021-0218](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0218)