

## 限域单原子催化剂制备及其催化湿式氧化性能

张立涛<sup>1</sup>, 安路阳<sup>1\*</sup>, 尹健博<sup>1</sup>, 裴振<sup>1</sup>, 靳承煜<sup>2</sup>, 卫皇翌<sup>2</sup>

(1. 中钢集团鞍山热能研究院有限公司, 辽宁省钢铁行业废水深度处理技术工程研究中心, 辽宁 鞍山 114044; 2. 中科院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

**摘要:** 采用原位合成法将 Ni 单原子限域的 Ni-N 掺杂碳纳米管 (NCNT) 结构架构建到活性炭 (AC) 表面制备了 Ni-NCNT/AC 载体, 再利用浸渍法制备了负载金属 Ru 催化剂 (Ru@Ni-NCNT/AC), 然后评价了其在催化湿式氧化乙酸过程中总有机碳的去除率。通过 SEM、TEM、X 射线吸收精细结构光谱 (XAFS)、XPS、H<sub>2</sub>-TPR 和一氧化碳-漫反射傅里叶变换红外光谱 (CO-DRIFTS) 对样品的形貌、结构、元素价态、表面吸附和化学性质进行了表征和分析。此外, 采用密度泛函理论计算了 O<sub>2</sub> 和乙酸分子在催化剂表面的吸附构型及吸附能。结果表明, Ni 单原子作为催化助剂能通过改变基底材料的电子特性促进表面贵金属发挥更高的催化氧化乙酸的活性。在温度 250 °C、压力 6.5 MPa 条件下, 连续运行 240 h, 乙酸的去除率持续稳定在 95% 以上, 催化剂具有较高活性和良好的稳定性。

**关键词:** 碳纳米管; 限域单原子; 湿式氧化; 助剂; 催化技术

中图分类号: X703; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 07-1426-08

## Preparation and wet oxidation properties of domain-confined single-atomic catalyst

ZHANG Litao<sup>1</sup>, AN Luyang<sup>1\*</sup>, YIN Jianbo<sup>1</sup>, PEI Zhen<sup>1</sup>, JIN Chengyu<sup>2</sup>, WEI Huangzhao<sup>2</sup>

(1. Engineering Research Center of Iron and Steel Industry Wastewater Advanced Treatment Technology of Liaoning Province, Sinosteel Anshan Research Institute of Thermo-Energy Co., Ltd., Anshan 114044, Liaoning, China; 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

**Abstract:** Ni-NCNT/AC carrier was firstly synthesized by *in-situ* growth of single atom Ni confined Ni-N doped carbon nanotubes (NCNT) on activated carbon (AC) surface, and then was impregnated with Ru to prepare catalyst Ru@Ni-NCNT/AC, whose catalytic activity in wet oxidation of acetic acid was evaluated by measuring the removal rate of total organic carbon. The morphology, structure, element valence, surface adsorption and chemical properties of the catalyst samples were characterized and analyzed respectively by SEM, TEM, X ray absorption fine structure spectroscopy (XAFS), XPS, H<sub>2</sub>-TPR and carbon monoxide diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (CO-DRIFTS). Moreover, the adsorption configurations as well as energies of O<sub>2</sub> and acetic acid on catalyst surface were computed by density functional theory. The results showed that single atom Ni was promoter, by changing the electronic properties of the substrate material to increase the catalytic performance of surface precious metals for the oxidation of acetic acid. After continuous operation for 240 h at 250 °C and 6.5 MPa, the removal rate of acetic acid remained stable above 95% while the catalyst retained high activity and good stability.

**Key words:** carbon nanotubes; confined single-atom; wet oxidation; promoter; catalytic technology

收稿日期: 2021-11-19; 定用日期: 2022-03-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211183

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (2019-ZD-0894)

作者简介: 张立涛 (1989—), 男, 硕士, 工程师, E-mail: 15040786507@163.com。联系人: 安路阳 (1985—), 男, 高级工程师, E-mail: anluyang2008@126.com。

催化湿式氧化 (CWAO) 是降解高浓度难降解有毒有害废水非常高效的处理技术<sup>[1-2]</sup>。在湿式氧化处理废水的过程中, 污染物转化生成一些小分子有机酸<sup>[3]</sup>。由于乙酸中的 C—H 键难活化导致乙酸难氧化降解, 王建兵等<sup>[4]</sup>认为, 乙酸是湿式氧化过程中最难降解的有机物之一, GALLEZOT 等<sup>[5]</sup>将乙酸定义为苯酚湿式氧化的终端产物。因此, 研究一种湿式氧化催化剂提高小分子酸的降解效率尤为重要。

贵金属催化剂已广泛应用于催化湿式氧化酚类<sup>[6]</sup>、羧酸类<sup>[7]</sup>、含氮类有机化合物<sup>[8]</sup>以及一些实际工业废水<sup>[9]</sup>中。其中, 贵金属钌 ( $\text{Ru}^0$ ) 被认为是催化湿式氧化降解乙酸最高效的催化剂<sup>[10]</sup>。阳立平等<sup>[11]</sup>以活性炭 (AC) 为载体, 制备了 Ru/AC 催化剂来氧化乙酸废水, 乙酸的转化率 >97%。但 AC 在高温高压下稳定性较差。碳纳米管及其衍生物因其出色的机械性能、电子性能以及热导性, 常用于催化湿式氧化体系中, 作为催化剂或载体, 已应用于苯酚、苯胺废水处理中<sup>[12-14]</sup>, 但对于酚转化的小分子酸去除率仍需提升。AYUSHEEV 等<sup>[15]</sup>研究发现, N 的引入不仅可以提高催化剂的催化活性, 同时还可以提高其稳定性。此外, N 掺杂同时也可以为金属单原子的配位耦合作用提供限域位点<sup>[16]</sup>。目前, 单原子限域材料在电化学氧化还原反应的探索上研究较多<sup>[17]</sup>。该类催化剂由于采用过渡金属为催化中心, 成本低于贵金属以及稀土金属, 同时又可达到类似贵金属的催化活性。但该类活性位点的催化稳定性以及活性调控手段等仍面临许多挑战。FU 等<sup>[18]</sup>研究认为, 过渡金属可以作为贵金属催化剂的助剂, 提高贵金属催化剂的氧化性。因而, 利用金属助剂制备限域单原子催化剂有望提高催化剂对小分子酸的氧化效率。

本文拟通过原位合成法将 Ni 单原子限域的 Ni-N 掺杂碳纳米管 (NCNT) 构架构建到 AC 表面来制备 Ni-NCNT/AC 载体, 再利用浸渍法制备负载 Ru 催化剂 ( $\text{Ru}@Ni\text{-NCNT/AC}$ ), 评价催化剂对降解乙酸的催化性, 分析 Ni 作为单原子助剂对促进催化剂催化和稳定性能的影响, 以拓宽金属单原子的应用领域。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氯化钌 ( $\text{RuCl}_3$ ), 化学纯 (质量分数为 37%), 南京贵金属厂; 六水合氯化镍 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、乙酸, 分析纯, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 双氰胺 (DCD)、氧化镍, 分析纯, 上海麦克林生化科技有

限公司; 硫酸 (质量分数为 35%), 西陇化工股份有限公司; TM-L06 型活性炭 (AC) (200 目), 苏州泰美活性炭有限公司; N 掺杂碳纳米管 (NCNT) (管直径为 30~50 nm), 江苏先丰纳米材料科技有限公司。

EscaLab 250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Electron 公司; Supra-55 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss Jena 公司; JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会社; VERTEX 70 一氧化碳-漫反射傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; 北京同步辐射 1W1B-XAFS 实验站; TOC-VCPN 总有机碳分析仪, 日本岛津公司; JEM-ARM200F 原子级分辨率透射电子显微镜, 日本电子株式会社。

### 1.2 催化剂的制备

#### 1.2.1 Ni-NCNT/AC 的制备

将 6.0 g AC 加入到 20 mL 质量浓度为 139.17 g/L 的  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液中, 超声条件下搅拌 0.25 h。将样品放入 50 °C 和 -0.08 MPa 的真空烘箱中干燥 6 h。将获得的 AC 和  $\text{NiCl}_2$  混合粉末与 10.0 g DCD 研磨, 直到没有明显的白色粒子。将充分混合的粉末在  $\text{N}_2$  环境下于 400 °C 焙烧 2 h, 然后在 800 °C 下进一步焙烧 2 h 后用 250 mL 1.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸洗 5 h, 再用 250 mL 1.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液在 120 °C、1.3 MPa  $\text{N}_2$  条件下处理样品 6 h, 然后用去离子水洗涤至洗脱液 pH=7。将样品在 50 °C 和 -0.08 MPa 真空烘箱中干燥 6 h, 得到黑色粉末状 Ni-NCNT/AC。

#### 1.2.2 Ru@Ni-NCNT/AC 的制备

将 3.0 g Ni-NCNT/AC 在超声条件下搅拌浸入 5 mL 质量浓度为 32.12 g/L 的  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  水溶液中 0.25 h。然后将样品在 50 °C 和 -0.08 MPa 真空烘箱中干燥 6 h。将获得的粉末在  $\text{N}_2$  气氛下 800 °C 焙烧 2 h, 得到还原态黑色粉末状 Ru@Ni-NCNT/AC。

#### 1.2.3 Ni@NCNT/AC 的制备

将 0.2 g NCNT (管直径为 30~50 nm) 和 6.0 g AC 混合, 通过球磨法得到复合载体 NCNT/AC。将 6.0 g NCNT/AC 加入到 20 mL 质量浓度为 139.17 g/L 的  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液中, 超声搅拌 0.25 h。将样品放入 50 °C 和 -0.08 MPa 真空烘箱中干燥 6 h。后续处理过程同 1.2.1 节, 得到非限域黑色粉末状 Ni@NCNT/AC。

#### 1.2.4 Ru/Ni@NCNT/AC 的制备

将 30 g Ni@NCNT/AC 在超声搅拌下浸入 5 mL 质量浓度为 32.12 g/L 的  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  水溶液中 0.25 h。干燥焙烧方法同 1.2.2 节, 得到非限域黑色粉末状 Ru/Ni@NCNT/AC 催化剂。

### 1.2.5 Ru@AC 的制备

将 30 g AC 加入到 10 mL 质量浓度为 16.06 g/L 的  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  水溶液中, 在超声条件下搅拌 0.25 h。干燥焙烧方法同 1.2.2 节, 得到不具有碳纳米管结构的黑色粉末状 Ru@AC。

### 1.2.6 Ru@NCNT 的制备

在超声搅拌下, 将 1.0 g NCNT (管直径为 30~50 nm) 浸入质量浓度为 5.35 g/L 的 10 mL  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  水溶液中 0.25 h。烘干焙烧方法同 1.2.2 节, 得到黑色粉末状 Ru@NCNT。

### 1.3 催化剂表征

XPS 测试: 激发源为单色化  $\text{Al K}_\alpha$  源。SEM 测试: 加速电压为 20 kV。TEM 测试: 加速电压为 120 kV。X 射线吸收精细结构光谱 (XAFS) 测试: 背景消减参数  $R_{\text{bkg}}=1.0$ ,  $k$  的权重=2。一氧化碳-漫反射傅里叶变换红外光谱 (CO-DRIFTS) 测试: 在  $\text{H}_2$  体积分数为 5% 的  $\text{H}_2/\text{Ar}$  中加热至 300 °C 并保温 1 h, 冷却到室温。在 CO 体积分数为 1% 的  $\text{CO}/\text{Ar}$  中 1 h, 在 3 和 20 min 收集光谱数据。程序升温还原 (TPR) 测试: 样品质量约 50 mg, 还原气氛为  $\text{H}_2$  体积分数为 10% 的  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 。 $\text{O}_2$  体积分数为 10% 的  $\text{O}_2/\text{Ar}$  气流下于 150 °C 处理 60 min 进行表面氧吸附; 在 20~400 °C 还原气氛下以 10 °C/min 的升温速率进行还原。

### 1.4 催化剂评价

间歇反应在配有机械搅拌器和电加热夹套的 500 mL 间歇反应器中进行。在 CWAO 实验的标准程序中, 将质量浓度为 3.3 g/L 的催化剂和质量浓度为 4000 mg/L 乙酸溶液 (200 mL) 放入高压釜中。密封高压釜, 充  $\text{N}_2$  约 5 min 排出釜内残余的空气, 置换完毕后充  $\text{N}_2$  至 1.0 MPa, 然后开始加温程序。当达到设定温度 (250 °C) 时, 迅速填充  $\text{O}_2$ , 直到压力达到 6.0 MPa。搅拌器以 400 r/min 的速度启动。将该时间作为反应的零点, 将反应时间设定为 120 min。每 15 min 从采样阀中抽取一次液体样品, 样品用过滤器过滤以除去催化剂粒子, 最后进行分析。在总有机碳分析仪上测定样品的总有机碳 (TOC), 按式 (1) 计算矿化率, 即 TOC 去除率:

$$\text{矿化率}/\% = \text{TOC 去除率}/\% = \rho/\rho_0 \times 100 \quad (1)$$

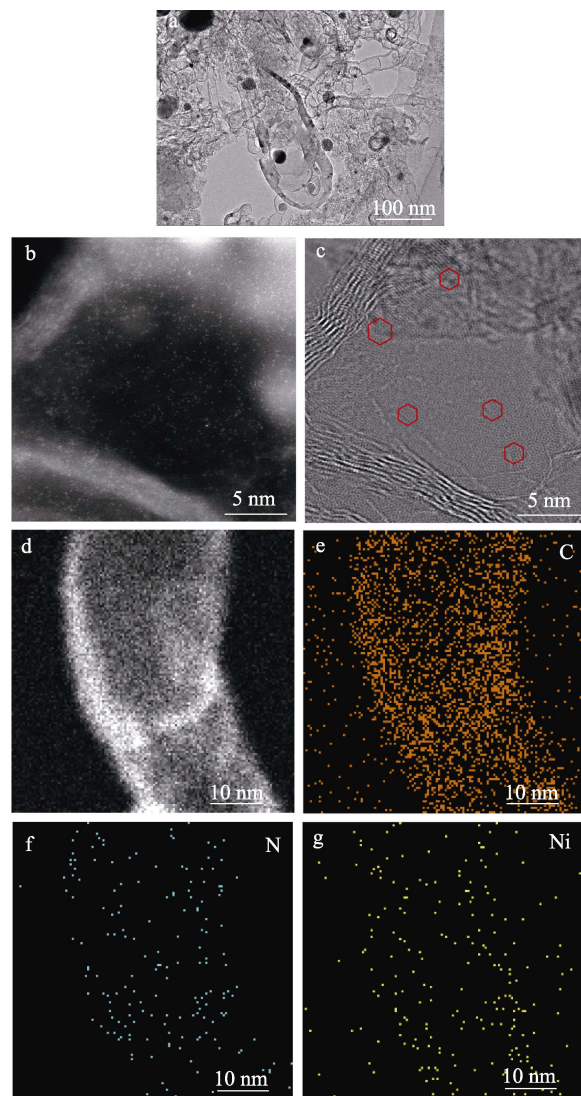
式中:  $\rho_0$  为反应开始时 (反应零点) 乙酸溶液的总有机碳的质量浓度, mg/L;  $\rho$  为注入  $\text{O}_2$  后, 反应进行了一定时间后, 乙酸溶液的总有机碳质量浓度, mg/L。

动态实验在长约 110 cm, 管内径为 15 mm 的填充鼓泡床反应器中进行, 乙酸质量浓度 4000 mg/L、催化剂填充量为 30 g、操作温度为 250 °C、压力为 6.5 MPa、空气流速为 80 mL/min、液体流速为 0.5 mL/min、空速为 3.64 mL/(g<sub>cat</sub>·h)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的形貌表征

图 1 为 Ni-NCNT/AC 及 Ru@Ni-NCNT/AC 的形貌表征。图 1a 为 Ru@Ni-NCNT/AC 的 TEM 图。由图 1a 可见, 碳纳米管表面负载了 Ru 纳米粒子。采用高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 对载体表面的 NCNT 进行了观察, 从暗场 (图 1b) 可以看到, 碳纳米管管壁上有十分丰富的 Ni 单原子, 而从其明场 (图 1c) 可以看到, 碳纳米管为多壁碳纳米管, 而且甚至能看到石墨烯结构中的六元环结构。图 1d~g 为 Ni-NCNT/AC 的 EDS 图, 元素的 Mapping 图也很好印证 Ni 的单原子分布。



a—Ru@Ni-NCNT/AC 的 TEM 图; b、c—Ni-NCNT/AC 中碳纳米管管壁的 HAADF-STEM 图; d~g—Ni-NCNT/AC 的 EDS Mapping 图

图 1 Ru@Ni-NCNT/AC 的形貌表征

Fig. 1 Morphology characterization of Ru@Ni-NCNT/AC

图 2 为 Ru@Ni-NCNT/AC 表面的 TEM 图。由图 2 可见, 贵金属 Ru 纳米粒子所在的 Ni-NCNT 周



围遍布 Ni 单原子金属。这部分过渡金属单原子嵌入碳纳米管管壁中将改变碳纳米管载体的表面电荷性质。

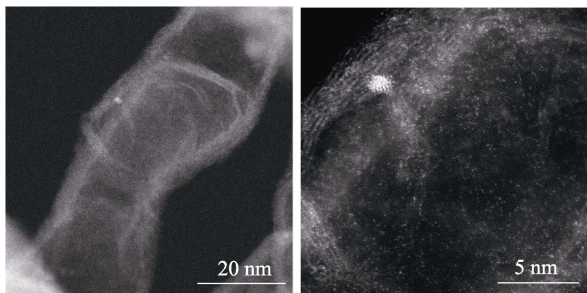


图 2 Ru@Ni-NCNT/AC 的表面 HAADF-STEM 图  
Fig. 2 Surface HAADF-STEM images of Ru@Ni-NCNT/AC

图 3 为 Ru@AC 和 Ru@Ni-NCNT/AC 表面的 TEM 图和 Ru 纳米粒子的粒径分布。

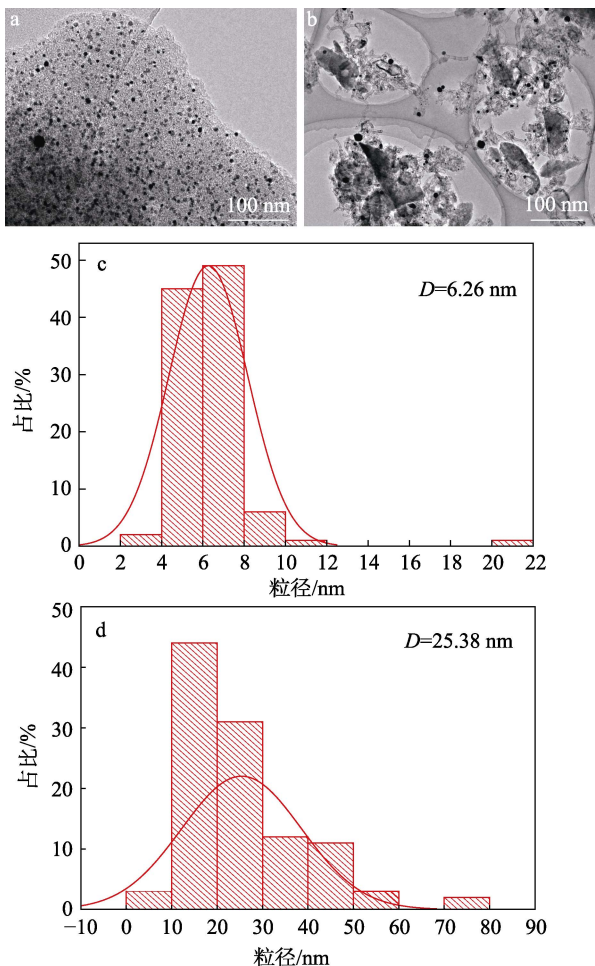


图 3 Ru@AC (a) 和 Ru@Ni-NCNT/AC (b) 表面的 TEM 图及其对应的 Ru 纳米粒子的粒径分布 (c、d)  
Fig. 3 TEM images of Ru@AC (a) and Ru@Ni-NCNT/AC (b) and their corresponding particle size distribution of Ru nanoparticles (c, d)

由图 3c、d 可见, Ru@AC 表面的 Ru 纳米粒子平均粒径约为 6.26 nm, 而 Ru@Ni-NCNT/AC 表面

的 Ru 纳米粒子平均粒径约为 25.38 nm。由图 3a 和 b 可见, Ru 纳米粒子在 AC 表面分布均匀, 而在 Ni-NCNT/AC 表面分布不均, 且粒径集中率相对较低, 说明 Ni-NCNT/AC 负载的 Ru 分散度相对直接 AC 负载的 Ru 较差。

对 Ru@Ni-NCNT/AC 上的纳米管结构没有明显金属纳米粒子的不同部位进行 EDS 测试, 结果见图 4。

由图 4 可见, 纳米管结构主要是由 C、N、Ni 元素组成, 而 Ru 元素的摩尔分数在这两个位置都十分微弱, 且不同位置的 EDS 扫描结果不同, 说明所得的 Ni-NCNT 结构的组分分布并不均匀, 这可能与焙烧过程的温度以及物料不均有关。同时, 较高的 N 摩尔分数对应了较高的 Ni 摩尔分数, 说明 N 对 Ni 的限域起到了十分重要的作用。这与许多文献中报道的 N 是单原子限域的主要贡献原子一致<sup>[16]</sup>。此外, Ru 的理论负载量是 AC 质量的 2.5%, 实际量与理论量接近。

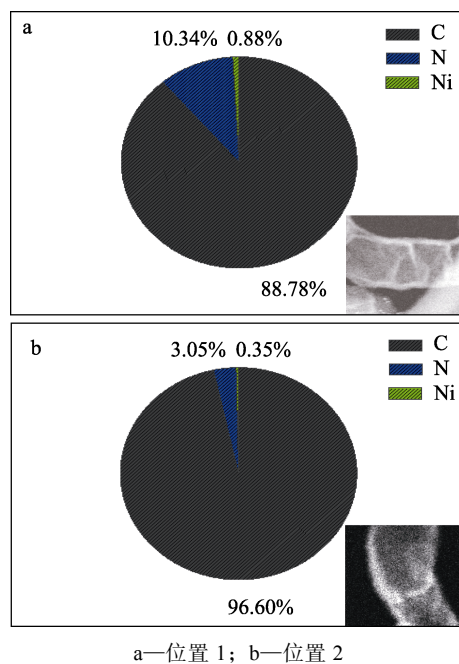


图 4 Ru@Ni-NCNT/AC 的 EDS 结果  
Fig. 4 EDS results of Ru@Ni-NCNT/AC

## 2.2 XPS 分析

图 5 为 Ru@Ni-NCNT/AC 的 N 1s XPS 谱图, 其主要氮种类的摩尔分数见表 1。

如图 5 和表 1 所示, 催化剂中 N 元素主要有吡啶—N、吡咯—N、石墨—N 和 O—N 4 种价态形式, 摩尔分数分别为 47.93%、18.93%、27.96% 和 5.18%。N 元素主要用于碳纳米管生长过程中的 N 掺杂, N 的掺入可很好地改善碳纳米管的物理化学性质, 石墨—N 可以提高碳纳米管的导电性质, 吡啶—N 和吡咯—N 则由于具有孤对电子存在可以作为技术限域

的良好位点。Ru@Ni-NCNT/AC 中用于单原子限域的 N 原子主要是吡啶—N。结合图 4b 局部纳米管的 EDS 元素分析结果，N 的摩尔分数为 3.05%，Ni 的摩尔分数为 0.35%，比值接近 8 : 1。

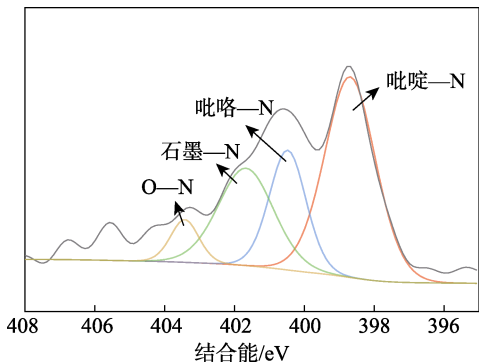


图 5 Ru@Ni-NCNT/AC 的 N 1s XPS 谱图  
Fig. 5 N 1s XPS spectra of Ru@Ni-NCNT/AC

由表 1 可知，吡啶—N 摩尔分数为 47.93%，可以得到吡啶—N 与 Ni 的原子比接近 4 : 1。ZHAO 等<sup>[17]</sup>通过密度泛函理论 (DFT) 计算，证明了限域单原子 Ni 在 NCNT 骨架中最稳定的构型是 Ni—N<sub>4</sub> 结构，这说明所制备的催化剂中单原子 Ni 主要以 Ni—N<sub>4</sub> 的形式存在。

表 1 Ru@Ni-NCNT/AC 的 N 1s XPS 谱图中主要氮种类的摩尔分数

Table 1 Molar fraction of main N species in XPS spectra of N 1s for Ru@Ni-NCNT/AC

氮的种类	结合能/eV	摩尔分数/%
吡啶—N	398.7	47.93
吡咯—N	400.5	18.93
石墨—N	401.6	27.96
O—N	403.4	5.18

图 6 为 NiO、Ni-NCNT/AC 和 Ru@Ni-NCNT/AC 的 Ru 3p 和 Ni 2p 的 XPS 谱图。

由图 6a 可见，Ru@Ni-NCNT/AC 表面还原态钌的结合能为 461.5 eV，低于 Ru@AC 表面还原态钌的结合能 (462.1 eV)，说明金属单原子可进一步影响表面负载贵金属的表面电荷性质<sup>[19]</sup>。

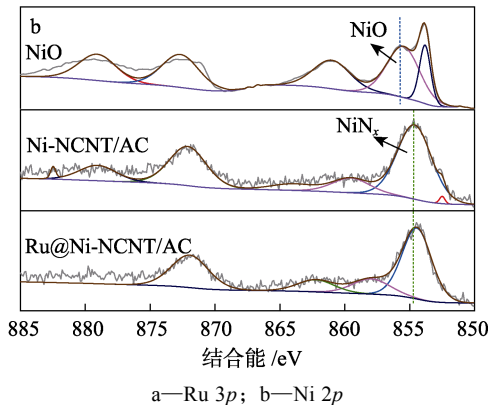
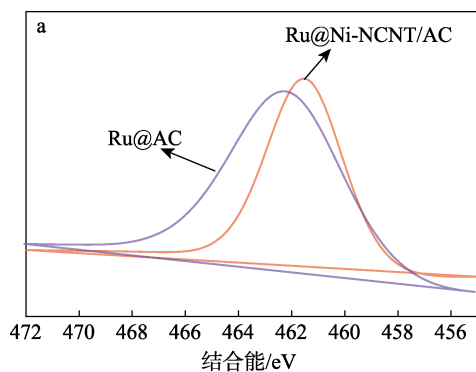


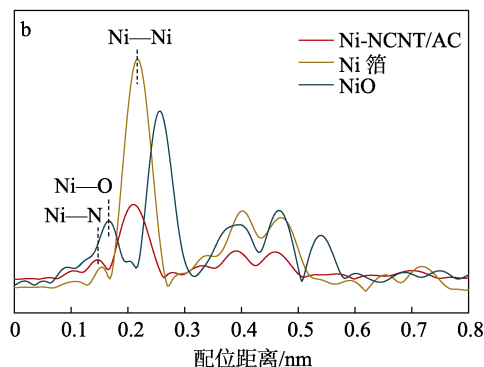
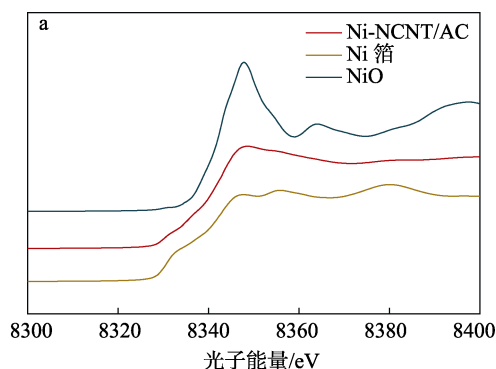
图 6 不同材料的 Ru 3p 和 Ni 2p XPS 谱图  
Fig. 6 Ru 3p and Ni 2p XPS spectra of different materials

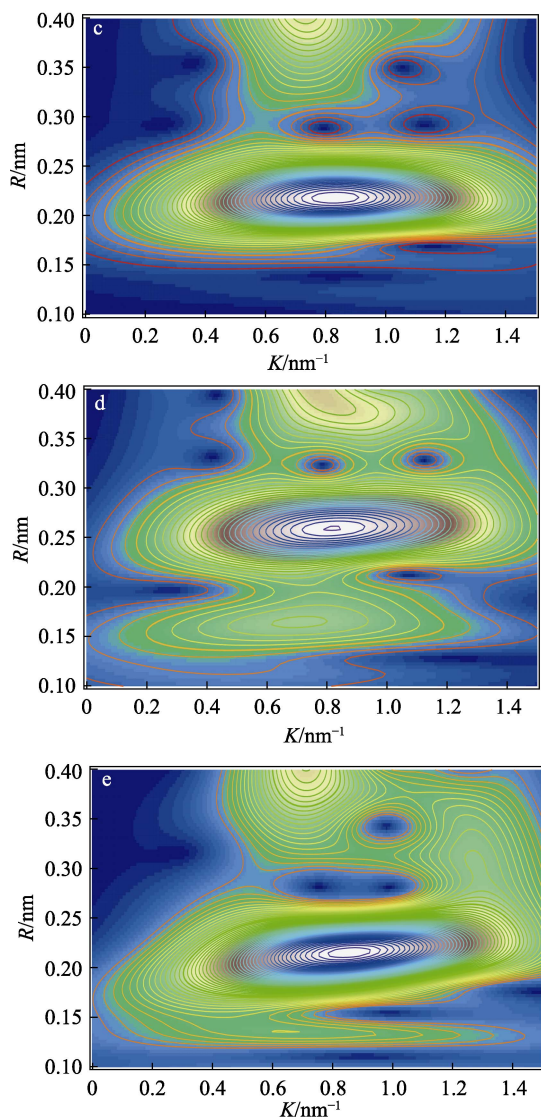
由图 6b 可见，催化剂经强酸酸洗后，表面 NiO 和 Ni 纳米粒子均被腐蚀溶解去除。因此，Ni-NCNT/AC 的 XPS 谱图中在 854.5 eV 处的主峰可归属于碳骨架中单原子 Ni 以 Ni—N<sub>x</sub> 构型形成的 Ni 的氧化态峰。Ru@Ni-NCNT/AC 中 Ni 元素 XPS 的主峰也仍未发生明显变化，说明单原子 Ni 在高温条件下具有较高的热稳定性，吡啶—N 等 N 元素对 Ni 单原子的限域作用较为牢固，可以保持较好的构型稳定性<sup>[20]</sup>。

### 2.3 XAFS 分析

图 7 为单原子 Ni 催化剂的 XAFS 谱图。

由图 7a 可见，Ni-NCNT/AC 的吸收光谱的上升沿位置位于 Ni 箔和 NiO 样品光谱的上升沿之间，表明 Ni-NCNT/AC 中 Ni 的平均氧化态在 Ni<sup>0</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 之间。





a—归一化 Ni  $K$ -边 X 射线近边吸收光谱 (XANES); b— $k_3$ -傅里叶变换的  $K$ -边扩展 X 射线吸收精细结构谱图 (EXAFS); c—Ni 箔样品 EXAFS 谱图小波变换结果; d—NiO 样品 EXAFS 谱图小波变换结果; e—Ni-NCNT/AC 样品 EXAFS 谱图小波变换结果

图 7 单原子 Ni 催化剂的 XAFS 谱图

Fig. 7 XAFS spectra of monatomic Ni catalysts

由图 7b 可知, Ni-NCNT/AC 的 EXAFS 光谱对应于 Ni—N 第一壳层的  $0.146 \text{ nm}$  峰, 与 NiO 的 EXAFS 光谱相比, 没有观察到明显的 Ni—O 键, 表明 Ni-NCNT/AC 经强酸处理后表面 Ni 纳米粒子已经被几乎完全清除。在 Ni-NCNT/AC 的 EXAFS 光谱中观察到的 Ni—Ni 键实际上是纳米管内部的 Ni 纳米粒子 (图 7b)。Ni-NCNT/AC 的小波变换 (WT) 分析显示, 与 Ni 箔和 NiO 的图像不同, Ni-NCNT/AC 小波变换图中在  $K$  方向  $0.65 \text{ nm}^{-1}$  处的最大强度归属于 Ni—N 键, 这不同于 NiO 中有 Ni—O 键在  $0.72 \text{ nm}^{-1}$  产生的最大吸收和 Ni 箔在  $0.85 \text{ nm}^{-1}$  处由于 Ni—Ni 键产生的最大吸收 (图 7c~e)。这些结果进一步证实, 金属 Ni 以相对高的比例分散在 NCNT

的壁中, 并且 Ru 纳米粒子与 Ni-NCNT/AC 之间存在一些相互作用, 从而提高了 Ru 活性中心的催化活性。因此, 可以认为, 碳纳米管的石墨烯结构具有高的电子传导能力, 从而使限域的 Ni 原子可以将其外电子扩散到相邻原子上并影响碳纳米管的电负性。该作用将有效地修饰 NCNT 载体, 并使这种材料具有金属一样的性能, 从而促进主要的催化位点发挥催化活性<sup>[21-22]</sup>。

## 2.4 CO-DRIFTS 分析

图 8 为 Ni-NCNT/AC 的 CO-DRIFTS 谱图。从图 8 可以看出, 在室温下完成 CO 吸附后 (0 min), Ni-NCNT/AC 在  $2338$  和  $2364 \text{ cm}^{-1}$  处并未出现明显的 CO 吸收峰, 说明 CO 在 Ni-NCNT/AC 并没有产生化学吸附现象<sup>[23]</sup>。这一定程度上佐证了 Ni-NCNT/AC 的 XPS 结果中的 Ni 在  $854.5 \text{ eV}$  处的氧化态峰主要是由 Ni—N<sub>x</sub> 结构造成的。因此, Ni 在 Ni-NCNT/AC 中是以单原子形式分布在其骨架结构中。

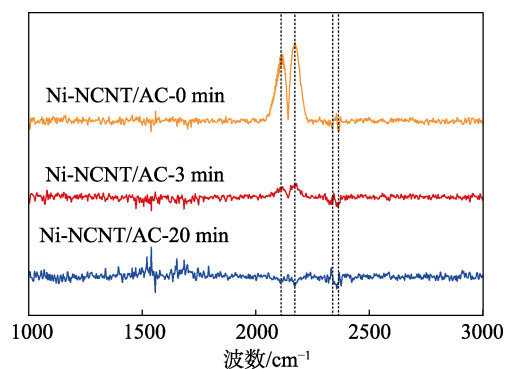


图 8 Ni-NCNT/AC 的 CO-DRIFTS 谱图

Fig. 8 CO-DRIFTS spectra of Ni-NCNT/AC

## 2.5 H<sub>2</sub>-TPR 分析

图 9 为 Ru@AC、Ru@Ni-NCNT/AC、Ru@NCNT 的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线。

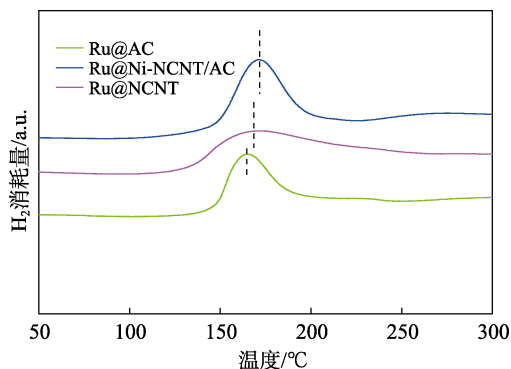


图 9 不同催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

Fig. 9 H<sub>2</sub>-TPR curves of different catalysts

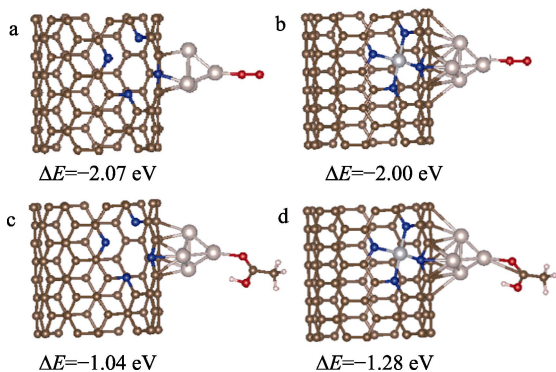
由图 9 可见, 催化剂表面的 Ru 纳米粒子是容易产生化学吸附的, 其吸附 O<sub>2</sub> 后产生 RuO<sub>x</sub> 物种。



其中, Ru@Ni-NCNT/AC 催化剂在 171.60 °C 左右出现还原峰, 还原温度较高, 且峰呈现较为对称的高斯峰型, 说明催化剂表面用于化学吸附氧的 Ru 纳米粒子对氧的吸附能力相对均一, 且对氧的化学吸附-活化能力较强。Ru@AC 表面吸附氧的还原峰出现在 165.08 °C, Ru@NCNT 表面吸附氧的还原峰最高处出现在 170.00 °C。说明其上的 Ru 与 O 的结合能力较强, 这主要与 N 的掺杂有关, 然而, 峰有较严重的拖尾现象, 说明在其上的一部分氧较难脱附, 较难形成具有高活性的氧化性物种。单原子结构对于促进表面贵金属 Ru 的氧吸附并无十分明显的增强, 但这也同时说明氧在其表面具有较好的化学吸附-解吸平衡, 而这也有利于防止在催化氧化过程中 Ru 表面的过度氧化造成氧中毒, 失去原有的催化氧化活性<sup>[24]</sup>。

2.6 DFT 计算材料表面吸附能

图 10 为 Ru@NCNT、Ru@Ni-NCNT/AC 表面的吸附构型及吸附能 ( $\Delta E$ )。



a—O<sub>2</sub> 在 Ru@NCNT 表面吸附; b—O<sub>2</sub> 在 Ru@Ni-NCNT/AC 表面吸附; c—乙酸在 Ru@NCNT 表面吸附; d—乙酸在 Ru@Ni-NCNT/AC 表面吸附

图 10 不同载体模型表面 O<sub>2</sub> 和乙酸吸附构型及吸附能  
Fig. 10 Adsorption configuration and adsorption energy of O<sub>2</sub> and acetic acid on the surface of different carrier models

由图 10 可见, 基于 DFT 计算, 利用 VASP 软件对 O<sub>2</sub> 和乙酸分子在 Ru@NCNT、Ru@Ni-NCNT/AC 表面的吸附构型及吸附能进行了模拟计算。在 Ru@Ni-NCNT/AC 结构中, Ni 单原子的引入极大地平衡了 N 原子对 Ru 结构的吸电子作用, 其上的 Ru 结构对乙酸分子的吸附能绝对值相比在 Ru@NCNT 上有了较大幅度的提升, 印证了单原子 Ni 对 NCNT 的电子修饰作用。然而, 计算结果也显示, O<sub>2</sub> 分子在 Ru@Ni-NCNT/AC 上的吸附能绝对值略有降低, 这可能与贵金属 Ru 本身的抗氧化特性有关。对于乙酸的氧化来说, Ru 表面吸附能的降低并非缺点, 实际上, 这种吸附能的降低有可能一定程度上降低

了 Ru 的表面氧中毒现象, 从而提高催化剂的稳定性<sup>[25]</sup>。综合来说, 在碳纳米管结构中嵌入 Ni—N<sub>4</sub> 型单原子结构对碳纳米管的电子结构起到了很好的修饰作用, 使碳纳米管表面负载的 Ru 贵金属表现出更高的乙酸吸附性能以及适中的氧吸附性能, 从而使催化剂在催化反应中具有较高的催化活性和稳定性<sup>[26]</sup>。

2.7 催化湿式氧化反应评价结果

将制备的催化剂 Ni-NCNT/AC、Ru/Ni@NCNT/AC、Ru@Ni-NCNT/AC、Ru@AC 在 250 °C, 6.0 MPa 条件下对质量浓度为 4000 mg/L 乙酸模拟废水进行催化湿式氧化, 评价催化剂的催化氧化性能, 结果见图 11。由图 11 可见, 在该湿式氧化条件下, 仅靠溶解氧的氧化能力是难以氧化乙酸的, 乙酸在不添加任何催化剂的湿式氧化条件下其 TOC 去除率仅为 6.7%; Ni-NCNT/AC 结构载体负载 Ru 则展现出良好的催化氧化乙酸的活性, 其 TOC 去除率高达 97.0%; Ni-NCNT/AC 载体对乙酸的催化氧化 TOC 去除率仅为 16.7%, 表明载体虽然对乙酸的催化氧化具有一定的催化效果, 但其作用十分微弱。此外, 将 Ru 负载到非限域 Ni@NCNT/AC 上时, 发现非限域 Ru/Ni@NCNT/AC 催化氧化乙酸的 TOC 去除率仅为 52.0%。而 Ru 金属纳米粒子负载到传统载体 AC 时, Ru@AC 催化剂催化氧化乙酸的 TOC 去除率为 65.3%, 通过图 3 可知, Ni-NCNT/AC 负载的 Ru 分散度不如直接 AC 负载的 Ru, 但其催化活性相对较高, 说明粒子上的单个活性位点的催化活性更高, 且 Ni 单原子在催化氧化过程中对催化活性起促进作用。

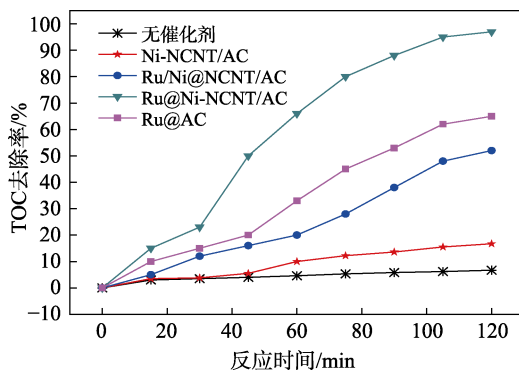


图 11 不同催化剂在催化湿式氧化乙酸过程中的 TOC 去除率

Fig. 11 TOC removal rates of different catalysts in CWAO of acetic acid

图 12 为 Ru@Ni-NCNT/AC 用于催化湿式氧化连续反应的评价结果。

由图 12 可见, 在连续 240 h 高温高压的反应条件下, 催化剂对质量浓度为 4000 mg/L 乙酸模拟废

水的 TOC 去除率持续稳定在 95% 以上。连续催化评价反应的结果证明, 催化剂具有很高的催化稳定性, 具有一定的实际应用前景。

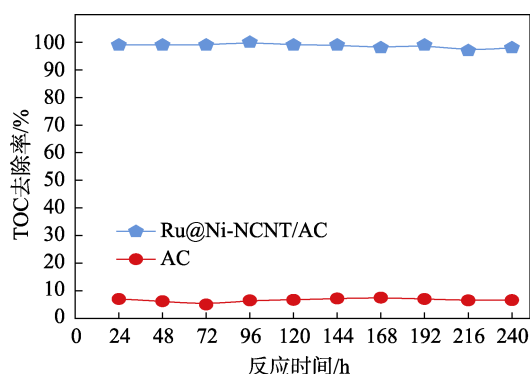


图 12 催化剂在催化湿式氧化连续反应评价结果

Fig. 12 Evaluation results of catalysts in CWAO continuous reaction

### 3 结论

通过原位合成法制备了 Ni 单原子的氮掺杂碳纳米管载体, 其负载贵金属 Ru 对难降解污染物乙酸具有优秀的催化氧化效果, 在温度 250 °C, 压力 6.5 MPa 的条件下, 连续运行 240 h, 乙酸的去除率持续稳定在 95% 以上, 为废水中污染物的近零排放提供了技术支撑。

通过 HAADF-STEM、XAFS、XPS 确定了酸洗后的载体表面 Ni 主要以单原子形式存在, N 对 Ni 的限域起到了十分重要的作用, 其可调控表面负载贵金属的催化特性。这是对限域单原子材料在催化领域的一种崭新的探索, 拓宽了金属单原子的应用领域。

采用 VASP 软件计算了乙酸和 O<sub>2</sub> 分子在所构建的目标模型表面的化学吸附性能, 分析发现, 贵金属模型 Ru 在 Ni-NCNT 构型表面对底物乙酸具有最高的吸附能, 同时对氧的吸附能适中, 结合 Ru@Ni-NCNT/AC 催化剂的实验评价结果, 证明了 Ni 作为单原子助剂可以促进 Ru 催化底物氧化。

### 参考文献:

- [1] WANG W (王伟), WANG J B (王建兵), ZHU W P (祝万鹏), *et al.* Catalytic wet air oxidation of acetic acid and phenol with Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2007, (5): 401-405.
- [2] YANG M (杨民), SUN Y (孙颖), WANG Q Y (王全义), *et al.* Catalytic wet oxidation of h-acid wastewater over TiO<sub>2</sub>-supported Ru on catalyst[J]. *Journal of Fudan University (Natural Science) (复旦学报: 自然科学版)*, 2003, (3): 339-342.
- [3] CHEN H N (陈航宇), ZHENG Y Y (郑育元), GUO Z Y (郭宗英), *et al.* Wet oxidation of wastewater containing organic acids over TiO<sub>2</sub> supported noble metal catalyst[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology (化学反应工程与工艺)*, 2012, 28(4): 325-329.
- [4] WANG J B (王建兵), ZHU W P (祝万鹏), WANG W (王伟), *et al.* Catalytic wet air oxidation of phenol with Ru ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2007, (7): 1460-1465.
- [5] GALLEZOT P, CHAUMET S, PERRARD A, *et al.* Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 168: 104-109.
- [6] MONTEROS AE D L, LAFAYE G, CERVANTES A, *et al.* Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru, Pt) supported on TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> oxides[J]. *Catalysis Today*, 2015, 258: 564-569.
- [7] GAÁLOVÁ J, BARBIER J, ROSSIGNOL S. Ruthenium versus platinum on cerium materials in wet air oxidation of acetic acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181: 633-639.
- [8] SONG A, LU G. Selective oxidation of methylamine over zirconia supported Pt-Ru, Pt and Ru catalysts[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23: 1206-1213.
- [9] MINH D P, GALLEZOT P, AZABOU S, *et al.* Catalytic wet air oxidation of olive oil mill effluents: 4. Treatment and detoxification of real effluents[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84: 749-757.
- [10] KIM K H, IHM S K. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186: 16-34.
- [11] YANG L P (阳立平), ZENG F T (曾凡棠), LI D L (李岱霖), *et al.* Application of carbon material catalyst to the catalytic wet oxidation technology[J]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2014, 34 (1): 10-14.
- [12] PENG X J (彭先佳), JIA J J (贾建军), LUAN Z K (栾兆坤), *et al.* Water treatment materials based on carbon nanotubes[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2009, 21(9): 1987-1992.
- [13] LI X (李祥), YANG S X (杨少霞), ZHU W P (祝万鹏), *et al.* Catalytic wet air oxidation of phenol and aniline over multi-walled carbon nanotubes[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2008, (9): 2522-2528.
- [14] SORIA-SÁNCHEZ M, MAROTO-VALIENTE A, ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ J, *et al.* Carbon nanostructured materials as direct catalysts for phenol oxidation in aqueous phase[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 104: 101-109.
- [15] AYUSHEEV A B, TARAN O P, SERYAK I A, *et al.* Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 146: 177-185.
- [16] CHEN Y J, JI S F, CHEN C, *et al.* Single-atom catalysts: Synthetic strategies and electrochemical applications[J]. *Joule*, 2018, 2: 1242-1264.
- [17] ZHAO C M, WANG Y, LI Z J, *et al.* Solid-diffusion synthesis of single-atom catalysts directly from bulk metal for efficient CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Joule*, 2019, 3: 584-594.
- [18] FU J L, YANG K X, MA C J, *et al.* Bimetallic Ru-Cu as a highly active selective and stable catalyst for catalytic wet oxidation of aqueous ammonia to nitrogen[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 184: 216-222.
- [19] WANG Y, MAO J, MENG X G, *et al.* Catalysis with two-dimensional materials confining single atoms: Concept, design, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119: 1806-1854.
- [20] SHANG Y N, CHEN C, ZHANG P, *et al.* Removal of sulfamethoxazole from water via activation of persulfate by Fe<sub>3</sub>C@NCNTs including mechanism of radical and nonradical process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 91-101.
- [21] PUTRI L K, ONG W J, CHANG W S, *et al.* Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 358: 2-14.
- [22] DUAN J J, CHEN S, JARONIEC M, *et al.* Heteroatom-doped graphene-based materials for energy-relevant electrocatalytic processes[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5: 5207-5234.
- [23] ZARFL J, FERRI D, SCHILDHAUER T J, *et al.* DRIFTS study of a commercial Ni $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CO methanation catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 495: 104-114.
- [24] WANG J, YUAN C K, YAO N, *et al.* Effect of the nanostructure and the surface composition of bimetallic Ni-Ru nanoparticles on the performance of CO methanation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 816-823.
- [25] JIN Y Y (靳永勇), HAO P P (郝盼盼), REN J (任军), *et al.* Single atom catalysis: Concept, method and application[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2015, 27(12): 1689-1704.
- [26] YANG H B, HUNG S F, LIU S, *et al.* Atomically dispersed Ni(I) as the active site for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Nature Energy*, 2018, 3: 140-147.