Ru 单原子植入 MOFs/Mn 用于高选择性等离子体-催化氧化 NO_x

董帆

电子科技大学基础与前沿研究院, 成都 611731

High-Performance Single-Atom Implanted Metal-Organic Framework/MnO₂ for NO_x Oxidation in Plasma

Fan Dong

Institute of Fundamental and Frontier Sciences, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China.

Email: dongfan@uestc.edu.cn

Published online: November 4, 2020.

等离子体协同 Ru-MOFs/Mn 高选择性氧化 NO_x 反应机理。

氮氧化物(NO_x)是大气的主要污染物之一,也是PM2.5和O₃的重要前驱体,理想的去除方式之一是将其深度氧化至硝酸盐,避免中间毒副产物NO₂的生成^{1,2}。低温等离子体技术作为NO_x氧化处理的备选技术,其能耗较高、产物主要为NO₂等问题制约了该技术的进一步发展和应用³。采用等离子体与催化协同使用是解决此问题的突破口,考虑到催化剂与等离子体之间可能的相互作用,设计制备可充分利用等离子体特性的催化剂至关重要。

等离子体中富含高能电子、O和N等活性自由基、以及O₃等物种⁴,浙江大学王海强副教授研究团队致力于开发能充分利用等离子体中活性物种

的催化剂,以降低能耗和副产物的产生。2018年,该研究团队发现当N型半导体催化剂放置于等离子体中时,可受到高能电子的碰撞产生电子-空穴对,促进NO的深度氧化,此过程称为“拟光催化过程”⁵。然而由于催化剂电荷转移效率低、催化剂对NO/NO₂的吸附活化能力差,降解效率仍未尽如人意。单原子修饰的MOFs材料则刚好可能满足此需求,MOFs具有优异的吸附性能,同时其多孔结构将可能提升等离子体微放电强度⁶;锚定于MOFs结构中的单原子则可以作为电荷转移媒介,促进电荷的循环转移⁷⁻⁹。等离子体中的高能电子则为催化剂的活化提供足够的能量。

为了实现这一设想, 浙江大学王海强副教授研究团队与昆士兰大学胡宇翔博士合作, 选取MOFs材料NH₂-UiO-66为基底, 采用单原子进行结构修饰, 通过简单的搅拌后处理方法获得稳定的单原子修饰的MOF材料: 将NH₂-UiO-66分散于超纯水中, 加入适当RuCl₃·2H₂O溶液, 持续搅拌12 h, 过滤, 水洗干燥后即可获得Ru锚定的NH₂-UiO-66 (记为Ru-NU); 同时, 引入MnO₂对等离子体尾部的O₃逃逸量进行有效控制和利用, 形成复合催化剂Ru-NU/Mn。借助HAADF-STEM和XAFS表征, 确定Ru在Ru-NU结构中呈单原子的分散状态。

NO-TPD和NO₂-TPD表明Ru单原子的修饰显著提升了催化剂对NO的吸附活化性能, 且在反应过程中可以有效捕集NO₂, 抑制其释放, 并将其深度氧化至硝酸盐。电流测试发现, 由于催化剂合适的介电常数和稠密的介微孔结构, Ru-NU的负载表现出最大的平均电流(相比空床等离子体和玻璃珠, 分别提高了43.5%和18.2%), 有利于“热电子”和活性物种的产生, 从物理角度促进了污染物的降解。ESR定量发现Ru-NU产生的·OH自由基的浓度约是纯NU的3.67倍, 这是由于单原子Ru的修饰促进了表面吸附H₂O的活化和解离, 提高活性·OH自由基的产生, 是NO_x发生深度氧化的关键物种。

复合催化剂Ru-NU/Mn在与等离子体协同降解NO时, 当SIE为75.3 J·L⁻¹时, NO_x去除率可达100%, 整个过程的非NO₂选择性均可达到100%。FTIR光谱发现尾气中出现了N₂O₅和HNO₃的吸收峰, N平衡测试发现NO₃⁻占主要部分, 表明确实实现了NO的深度氧化。并通过催化剂后置的对照实验证实活性测试结果是真实的转化过程而不是单纯的储存作用, 但同时发生的储存作用也不可忽略。

为了明晰反应过程中单原子Ru的作用, 研究者采用XPS结合模拟计算分析了反应过程的电荷转移情况。发现Ru-NU在等离子体放电过程中通过“拟光催化”过程受到活化后, 产生的电子(e⁻)转移至中心金属原子(Zr), 并使Zr⁴⁺被部分还原至Zr³⁺; 由于Zr和Ru原子之间的电负性差异, 当Ru原子存在时, Zr原子上的多余电子有明显转移至临

近Ru原子的趋势, 因此Zr原子上的电子将进一步转移至Ru位点上, 使Zr³⁺重新被氧化至Zr⁴⁺, 电荷得以循环转化。Ru-NU体系中形成的氧化循环桥Zr⁴⁺-O-Ru³⁺, 有利于加速电荷的转移, 对NO深度氧化反应的持续发生起到重要作用。

上述研究工作近期在*ACS Catalysis*上在线发表¹⁰。通过简单温和的方式获得单原子的稳定锚定将促进MOF-基材料高催化活性的实现。采用等离子体与单原子锚定的MOF催化剂进行有效协同为等离子体-催化体系的发展提供了新的思路。

References

- (1) Qu, W.; Liu, X.; Chen, J.; Dong, Y.; Tang, X.; Chen, Y. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1532. doi: 10.1038/s41467-020-15261-5
- (2) Edwards, P. M.; Brown, S. S.; Roberts, J. M.; Ahmadov, R.; Banta, R. M.; Degouw, J. A.; Dube, W. P.; Field, R. A.; Flynn, J. H.; Gilman, J. B.; *et al.* *Nature* **2014**, *514*, 351. doi: 10.1038/nature13767
- (3) Ye, Z.; Giraudon, J.; Nuns, N.; Simon, P.; De Geyter, N.; Morent, R.; Lamonier, J. *Appl. Catal. B: Environ.* **2018**, *223*, 154. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.06.072
- (4) Penetrante, B. M.; Hsiao, M. C.; Bardsley, J. N.; Merritt, B. T.; Vogtlin, G. E.; Kuthi, A.; Burkhart, C. P.; Bayless, J. R. *Plasma Sources Sci. Technol.* **1997**, *6*, 251. doi: 10.1088/0963-0252/6/3/002
- (5) Chen, S.; Wang, H.; Shi, M.; Ye, H.; Wu, Z. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 8568. doi: 10.1021/acs.est.8b00655
- (6) Zhang, Y.; Wang, H.; Zhang, Y.; Bogaerts, A. *Plasma Sources Sc. T.* **2017**, *26*, 054002. doi: 10.1088/1361-6595/aa66be
- (7) Choi, C. H.; Kim, M.; Kwon, H. C.; Cho, S. J.; Yun, S.; Kim, H.; Mayrhofer, K. J.; Kim, H.; Choi, M. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10922. doi: 10.1038/ncomms10922
- (8) Zhang, H.; Wei, J.; Dong, J.; Liu, G.; Shi, L.; An, P.; Zhao, G.; Kong, J.; Wang, X.; Meng, X.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14308. doi: 10.1002/anie.201608597
- (9) Santiago Portillo, A.; Baldoví, H. G.; Garcia Fernandez, M. T.; Navalón, S.; Atienzar, P.; Ferrer, B.; Alvaro, M.; Garcia, H.; Li, Z. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 7015. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b13068
- (10) Chen, S.; Zhou, Y.; Li, J.; Hu, Z.; Dong, F.; Hu, Y.; Wang, H.; Wang, L.; Ostrikov, K.; Wu, Z. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 10185. doi: 10.1021/acscatal.0c02001