

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023051105

CSTR:32061.14.hjhx.2023051105

信晋凯, 孙玉菡, 余乐, 等. CeO₂ 形貌对 Ru/CeO₂ 液相催化还原 *N*-二甲基亚硝胺的影响[J]. 环境化学, 2024, 43(11): 3788-3797.

XIN Jinkai, SUN Yuhan, YU Le, et al. Effect of CeO₂ morphology on Ru/CeO₂ for liquid phase catalytic reduction of *N*-nitrosodimethylamine[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (11): 3788-3797.

CeO₂ 形貌对 Ru/CeO₂ 液相催化还原 *N*-二甲基亚硝胺的影响*

信晋凯 孙玉菡 余乐 郑寿荣 许昭怡**

(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)

摘要 采用3种不同形貌的氧化铈(立方体 c-CeO₂、棒状 r-CeO₂ 与八面体 o-CeO₂) 为载体, 采用沉淀沉积法制备了 Ru/CeO₂ 催化剂, 并研究了水中 *N*-二甲基亚硝胺(NDMA) 的催化加氢还原反应. 结果表明, 3种催化剂的 NDMA 还原活性顺序为 Ru/c-CeO₂>Ru/o-CeO₂>Ru/r-CeO₂. XPS、拉曼等表征结果显示, Ru/c-CeO₂ 具有较高的 Ru³⁺ 和适量的氧空位含量, 其金属-载体相互作用最强, 具有最高的还原活性. NDMA 液相催化还原反应符合朗格缪尔-欣谢尔伍德模型, NDMA 在催化表面的吸附是反应的控制步骤. 催化剂对 NDMA 催化还原效率随着 pH 的升高呈倒火山型变化. 催化剂经过 5 次循环利用后, 仍有较好的催化活性.

关键词 液相催化加氢, *N*-二甲基亚硝胺(NDMA), Ru/CeO₂, 金属-载体相互作用.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Effect of CeO₂ morphology on Ru/CeO₂ for liquid phase catalytic reduction of *N*-nitrosodimethylamine

XIN Jinkai SUN Yuhan YU Le ZHENG Shourong XU Zhaoyi**

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse Research, College of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract Ru/CeO₂ catalysts were prepared by precipitation deposition method using three ceria oxides with different morphologies (cubic-CeO₂, rod-CeO₂ and octahedral-CeO₂) as supports, and the catalytic hydrogenation reduction of *N*-dimethylnitrosamine (NDMA) was studied in water. The results show that the removal efficiency of NDMA on the three catalysts follows Ru/c-CeO₂ > Ru/o-CeO₂ > Ru/r-CeO₂. The characterization results of XPS and Raman show that Ru/c-CeO₂ has higher Ru³⁺ and appropriate oxygen vacancy content, which has stronger metal support interaction and higher reduction activity than other catalysts. The NDMA liquid phase catalytic reduction reaction conforms to the Langmuir-Hinshelwood model, and the conversion of adsorbed NDMA on the catalytic surface is the rate-determining step. The liquid phase catalytic reduction of *N*-nitrosodimethylamine on Ru/CeO₂ shows an inverted volcanic change with the increase of pH. The catalyst still has good catalytic activity after five cycles.

Keywords liquid phase catalytic hydrogenation, *N*-nitrosodimethylamine, Ru/CeO₂, metal-support interaction.

2023年5月11日收稿(Received: May 11, 2023).

* 国家自然科学基金(21976086)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21976086).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 025-89680370, E-mail: zhaoyixu@nju.edu.cn

亚硝胺是使用氯化化学品对含有有机胺的水进行消毒以及药品、橡胶和塑料生产过程中产生的有害副产物,其对水源的污染引起了各个国家的广泛重视^[1-2].其中 *N*-二甲基亚硝胺(NDMA)是许多国家饮用水系统中检出最多的亚硝胺,对饮用水安全造成了较大的隐患^[3-4].NDMA 前体可来自城市废水排放的有机物、富营养化水体中的藻类有机物、药品和个人护理产品(PPCPs)以及胺基水处理聚合物.加利福尼亚州的 NDMA 排放限值为 10 ng·L⁻¹,公共卫生目标为 3 ng·L⁻¹^[5],突出了识别 NDMA 前体以及降低 NDMA 排放率的必要性.

含氮消毒副产物(N-DBPs)具有比碳基消毒副产物(C-DBPs)更高的遗传毒性和细胞毒性,可对生物体的消化系统、神经系统造成损害^[6-7].鉴于其危害,NDMA 等亚硝胺已被广泛研究.目前,NDMA 的去除方法主要有活性炭吸附法、微生物法、微滤(MF)和反渗透(RO)膜法,高级氧化法等^[7-11].催化加氢还原技术是一种简单高效、可操作性强的处理消毒副产物的方法,该技术主要是在催化剂作用下,氢气等氢源被活化为氢物种,污染物与氢物种发生氧化还原反应,使得污染物被还原或碳卤键断裂释放卤素原子的技术^[12-13],具有绿色高效的特点.常用催化剂一般为负载型催化剂,其中贵金属主要 Pt、Pd、Ru 等,载体有 Al₂O₃、SiO₂、SBA-15 等,现已被应用于 NO₃⁻^[14]、Cr(VI)^[15] 等高价无机盐离子的还原,氯乙酸^[16]、四溴双酚 A^[17] 的脱卤反应等.

载体的性质是决定负载型金属催化剂催化活性的关键因素.载体会影响表面活性金属的电子状态,或参与反应以实现更多的动力学途径^[18-19].氧化铈是一种重要的稀土氧化物,CeO₂ 基催化剂较其他碳载体及非金属氧化物载体制备催化剂有着优异的氧化还原性能和电荷转移效应,在多相催化等领域得到了广泛的应用.不同晶面的 CeO₂ 会显著影响催化剂的性能,如表面稳定性,氧空位形成能,以及与负载贵金属之间的相互作用^[20-21].尽管对 CeO₂ 形态-反应活性关系的研究已经取得了很大进展,但所研究的催化反应主要是氧化反应^[22-23],而 CeO₂ 形态对 NDMA 的液相加氢还原反应等其他反应的研究还未见报道.

本文通过调变水热温度合成了纳米棒(NR)、纳米立方体(NC)、纳米八面体(NO)的 CeO₂ 载体,采用沉淀沉积法制备了不同形貌载体负载的 Ru 基催化剂,将其应用于水中 NDMA 的液相催化加氢还原,探究了不同形貌载体在不同反应条件下对催化剂活性的影响以及催化剂稳定性的变化.尝试通过寻找具有更强金属-载体相互作用的催化剂,研究催化剂结构性质与催化活性之间的关系,对于高效去除水中污染物具有重要意义.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试剂

六水合硝酸铈(分析纯)、十二水合磷酸钠(分析纯)采购于国药化学试剂有限公司,氢氧化钠采购于南京化学试剂公司,*N*-亚硝基二甲胺购于 USA Sigma-Aldrich 公司,无水三氯化钌(RuCl₃, >98.0%)购于 Aladdin 公司.氮气(99.99%)和氢气(99.99%)来自南京天泽气体公司.

1.2 催化剂制备

本研究中纳米立方体(c-CeO₂)、纳米八面体(o-CeO₂)以及纳米棒(r-CeO₂)等 3 种形貌 CeO₂ 均采用水热法合成:

纳米棒 CeO₂(r-CeO₂):将 1.736 g Ce(NO)₃·6H₂O 溶于 30 mL 水中,充分搅拌后加入 70 mL 包含 19.2 g NaOH 的溶液,继续搅拌 0.5 h 后倒入反应釜中,在 100 °C 温度下反应 24 h.反应釜降至室温后,用去离子水将溶液洗至中性置于 60 °C 烘箱过夜干燥,取出后于马弗炉用 500 °C 焙烧 3 h,最终得到纳米棒 CeO₂(r-CeO₂).

纳米立方体 CeO₂(c-CeO₂):将 1 g Ce(NO)₃·6H₂O 溶于 30 mL 水中,充分搅拌后加入 10 mL 含有 8 g NaOH 的溶液,继续搅拌 10 min 后倒入反应釜中,在 200 °C 温度下反应 24 h,去离子水洗至中性、干燥后于马弗炉中 350 °C 焙烧 4 h,最终得到纳米立方体 CeO₂(c-CeO₂).

纳米八面体 CeO₂(o-CeO₂):将 0.858 g Ce(NO)₃·6H₂O 溶于 10 mL 水中,在搅拌状态下加入 70 mL 含有 0.0076 g Na₃PO₄·12H₂O 的溶液,继续搅拌 0.5 h 后倒入 50 mL 反应釜中,在 170 °C 温度下反应 10 h,洗涤、干燥后放至马弗炉 500 °C 焙烧 3 h,最终得到纳米八面体 CeO₂(o-CeO₂).

采用沉淀沉积法制备负载型 Ru 基催化剂,具体制备方法如下:首先,称取一定量的载体加入含有三氯化钌溶液的去离子水中,充分搅拌 0.5 h 后,向其中缓慢滴加 NaOH 溶液,调节溶液 pH 值大于 8,室温下继续搅拌 3—4 h 使其充分反应沉淀,抽滤处理所得溶液并用去离子水清洗至中性,得到的沉淀物置于烘箱过夜干燥,烘干后的材料在马弗炉中 300 °C 焙烧 4 h,降至室温后在 200 °C 条件下 H₂ 还原 2 h(流速 20 mL·min⁻¹),最终得到所需催化剂,分别记为 Ru/c-CeO₂、Ru/o-CeO₂、Ru/r-CeO₂, Ru 理论负载量质量分数为 1.0%.

1.3 催化剂表征

使用透射电子显微镜(TEM, JEM-200CX)观察催化剂的形貌及其表面的金属颗粒分布;使用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-RA)对催化剂进行晶相分析;使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB250)分析催化剂表面 Ru、Ce 等的化学形态;使用激光拉曼光谱仪(Raman, Lab RAM Aramis)测试不同载体 Ru 基催化剂表面氧空位;使用原位红外吸附红外光谱(in-situ CO-IR, Nexus 870)对催化剂表面 Ru 贵金属结构性质进行测定.

1.4 催化还原实验

常温状态下将含有适量催化剂的 200 mL 去离子水加入容量为 250 mL 的四颈圆底烧瓶中,调节至所需 pH,在反应开始前先通入 H₂(流速为 100 mL·min⁻¹)对催化剂进行预活化处理,30 min 后以 100 mL·min⁻¹ 流速通入 N₂ 以排除溶液中溶解的残余气体,期间加入一定量的 NDMA 储备液进行充分搅拌,一段时间后将气阀切换至 H₂ 并开始计时.取样时样品由 1 mL 注射器提取再经过 0.22 μm 滤膜过滤后待测.样品检测使用高效液相色谱(1200 Series, 美国 Agilent 公司),紫外检测器波长为 238 nm,色谱柱型号为 Zorbax Eclipse XDB-C18(4.6 mm×250 mm, 5 μm, 安捷伦),流动相为甲醇:水=20:80(V/V),流速 1.0 mL·min⁻¹,柱温 25 °C,保留时间 3.5 min.

选用反应初活性(r_0)对催化剂活性进行评价,表示当去除率低于 20% 的反应阶段,单位时间内单位质量催化剂降解的 NDMA 浓度,单位为 mmol·L⁻¹·g⁻¹·h⁻¹,反应初活性约在反应进行 6 min 时获得.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 催化剂表征

催化剂的 X 射线衍射图谱如图 1 所示,3 种样品在 $2\theta=28.5^\circ$ 、 33.1° 、 47.4° 、 56.3° 、 59.1° 、 69.4° 、 76.7° 处均有特征峰,分别对应于 CeO₂ 典型结构的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)晶面^[22],表明所有 CeO₂ 载体均为立方萤石型结构.XRD 谱图中没有与 Ru 物种相关的峰,可能由于 Ru 的负载量低或 Ru 物种进入 CeO₂ 晶格所致.八面体形貌的 CeO₂ 特征衍射峰更强且更窄,说明 Ru/o-CeO₂ 的晶粒结晶性好,这可能归因于较高的水热温度利于晶核的形成和颗粒的生长,从而形成的 CeO₂ 具有较高的结晶度和较大的微晶尺寸^[23].

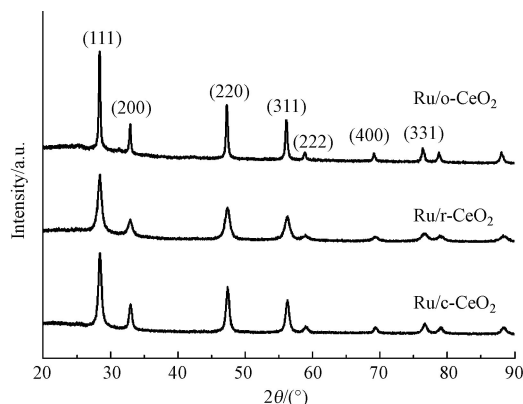


图 1 Ru/c-CeO₂、Ru/r-CeO₂ 和 Ru/o-CeO₂ 催化剂的 XRD 图
Fig.1 The XRD patterns of Ru/c-CeO₂, Ru/r-CeO₂ and Ru/o-CeO₂

图 2 展示了 3 种 Ru/CeO₂ 催化剂透射电子显微镜图像, 分别证实了纳米立方体纳米棒和八面体 3 种形态氧化铈的形成. Ru/c-CeO₂ 纳米颗粒均匀, 其边缘长度大多在 30—40 nm 之间; Ru/r-CeO₂ 纳米粒子的直径分布较窄(约 12 nm), 长度分布较宽(60—150 nm); Ru/o-CeO₂ 的显微镜图片中八面体纳米颗粒高度在 60—90 nm.

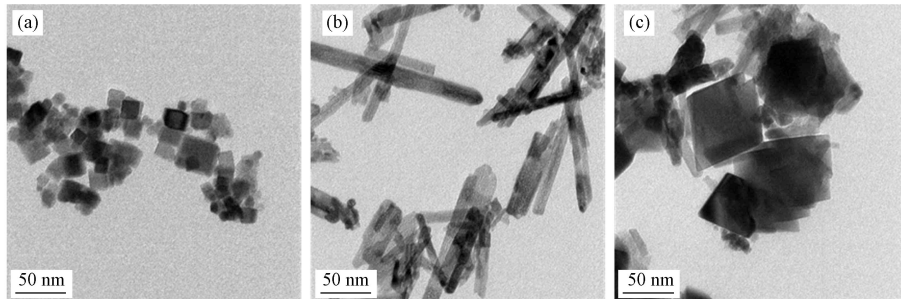


图 2 (a)Ru/c-CeO₂、(b)Ru/r-CeO₂ 和(c)Ru/o-CeO₂ 的 TEM 图

Fig.2 The TEM images of (a) Ru/c-CeO₂, (b)Ru/r-CeO₂ and (c)Ru/o-CeO₂

用 X 射线光电子能谱研究了催化剂中 Ru、Ce 和 O 的化学状态, 所有的 XPS 能谱都用 284.6 eV 处的 C1s 峰进行了校正, 相关数据见表 1.

表 1 催化剂中 Ru、Ce 含量占比及氧空位比值

Table 1 The content of Ru, Ce in catalysts and Ce³⁺/Ce⁴⁺, O_V/O_L

催化剂 Catalyst	Ru ⁰ /%	Ru ⁴⁺ /%	Ru ⁶⁺ /%	Ce ³⁺ /%	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	O _V /O _L
Ru/c-CeO ₂	5.35	40.47	54.18	27.4	0.38	0.99
Ru/r-CeO ₂	13.14	46.84	40.02	27.7	0.38	0.97
Ru/o-CeO ₂	49.47	22.90	27.63	30.8	0.45	5.52

注: 含量计算在同元素间进行.

图 3(a)为催化剂样品 Ru 3d 轨道的 XPS 图谱, 结果表明, 催化剂在 280.1 eV、281.5 eV、283.2 eV 附近有 3 个 Ru 3d_{5/2} 的峰, 可分别归属于 Ru⁰、Ru⁴⁺、Ru⁶⁺[18]. 在催化剂中以带正电的 Ru 物种为主, 如表 1 所示, Ru/o-CeO₂、Ru/r-CeO₂ 与 Ru/c-CeO₂ 的 Ru⁰、Ruⁿ⁺ 各不相同说明金属状态受载体性质的影响很大. 此外, Ruⁿ⁺ 的含量顺序为: Ru/c-CeO₂>Ru/r-CeO₂>Ru/o-CeO₂, Ruⁿ⁺ 具有插入 CeO₂ 表面晶格的能力, 可以诱导 CeO₂ 纳米结构调节氧空位浓度. Ru/c-CeO₂ 表面含有较多的 Ruⁿ⁺, 表明 Ru 与 CeO₂ 之间的强的金属-载体相互作用.

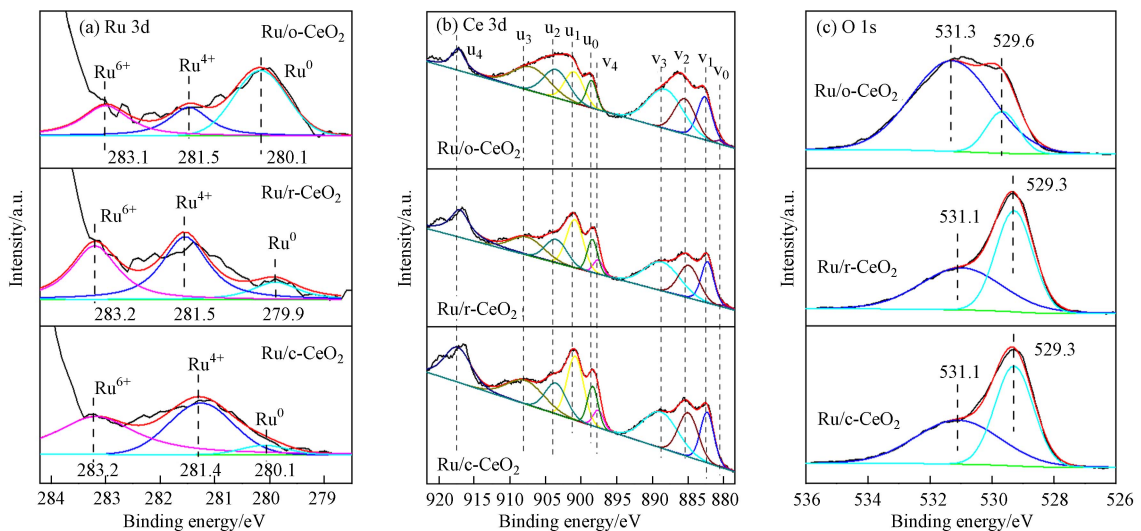


图 3 催化剂的(a)Ru 3d、(b)Ce 3d 和(c)O1s XPS 图

Fig.3 (a) Ru 3d、(b) Ce 3d 和 (c) O1s XPS spectra of catalysts

图 3(b)为催化剂样品 Ce 3d 轨道的 XPS 谱图,通过去卷积方法可以识别出由自旋轨道对产生的峰共 10 个,图中用 u 和 v 标识出两组自旋轨道线,分别代表 Ce 3d_{3/2} 与 Ce 3d_{5/2} 自旋轨道组分特征峰,其中 v(u)1、v(u)3、v(u)4 所代表的 6 个峰来自 Ce⁴⁺的贡献,v(u)0、v(u)2 所代表的 4 个峰来自 Ce³⁺的贡献^[24].如表 1 所示,Ru/c-CeO₂、Ru/r-CeO₂ 和 Ru/o-CeO₂ 样品中 Ce³⁺/Ce⁴⁺比值分别为 0.38、0.38、0.45,其中 Ru/o-CeO₂ 中 Ce³⁺/Ce⁴⁺原子比最高,与 O_V/O_L 的结果一致,说明 Ce³⁺含量与氧空位浓度具有相关性.Ce³⁺可诱导材料中氧空位的形成,这些缺陷位对催化加氢反应中的 H₂ 与反应物的吸附很关键^[21,25].

图 3(c)为催化剂的 O1s 谱图,显示表面氧存在两种状态.结合能为 529.3—529.6 eV 的峰表示为 O_L,代表体相晶格氧,在 531.1—531.3 eV 处的峰代表表面化学吸附氧,表示为 O_V,归属于氧化物缺陷或表面氧离子^[20].O_V/O_L 比率是衡量 CeO₂ 纳米颗粒表面氧空位浓度的指标,通过比较表 1 中不同催化剂的 O_V/O_L 比值数据能够看出,CeO₂ 纳米颗粒表面氧物种的含量与形状/晶面有关,Ru/o-CeO₂ 的 O_V/O_L 比值高于 Ru/c-CeO₂、Ru/r-CeO₂,这一现象表明 Ru/o-CeO₂ 表现出更高的化学吸附氧浓度,可能是由于 Ce³⁺在八面体形貌氧化铈中的比例较高而产生更多的氧空位^[26].

如图 4 展示了在 532 nm 激光激发下的 Ru/CeO₂ 材料拉曼光谱.所有的样品在 460 cm⁻¹ 处都有一个尖锐的峰,该峰属于 CeO₂ 萤石相的 F_{2g} 模式,在 258、598、1172 cm⁻¹ 处的 3 个弱峰,分别属于二阶横声波(2TA)模式、缺陷诱导(D)模式和二阶纵向光学(2LO)模式^[18].与文献对比后上述四个峰为 CeO₂ 特征峰,在 679 cm⁻¹ 与 972 cm⁻¹ 处的峰为 CeO₂ 经 Ru 负载后产生的新峰,可归属于金属-载体相互作用形成的 Ru—O—Ce 键^[21].D 峰与 F_{2g} 峰的相对强度之比(D/F_{2g})可表示 CeO₂ 表面氧空位浓度的大小,3 种材料的 D/F_{2g} 相对强度之比为 Ru/o-CeO₂(0.114)>Ru/r-CeO₂(0.072)>Ru/c-CeO₂(0.055),表明 Ru/o-CeO₂ 具有相对多的本征缺陷位和丰富的氧空位.

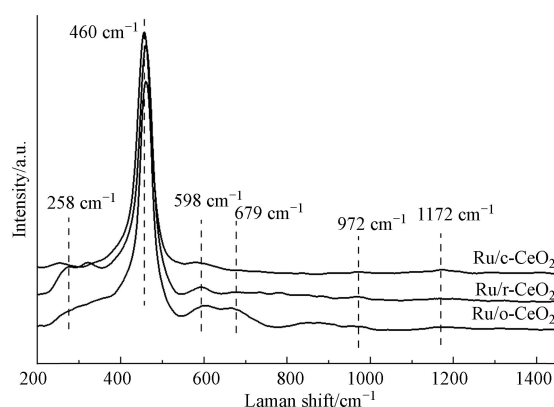


图 4 Ru/c-CeO₂、Ru/r-CeO₂ 和 Ru/o-CeO₂ 的拉曼光谱

Fig.4 The Raman spectra of Ru/c-CeO₂, Ru/r-CeO₂ and Ru/o-CeO₂

为了进一步探究催化剂表面 Ru 物种的结构信息,使用原位 CO 吸附红外光谱对 3 种催化剂进行分析.CO 原位 DRIFT 能够检测 CO 吸附过程中的活性物种,进而探究负载在催化剂表面的贵金属结构性质.从图 5 中可以看到,所有催化剂在 2050 cm⁻¹ 均有吸收峰,它归属于 CO 在金属态 Ru 上的线式峰,1980 cm⁻¹ 处的峰表示在 Ru-CeO₂ 界面上与 Ru 桥式键合的 CO^[27],桥式吸收峰极弱,表明 Ru 主要是以分离或较小的 Ru 集合形式存在.Ru/c-CeO₂ 的吸收峰发生红移是由线式吸附态 CO 物种之间偶极-偶极作用增强造成的^[28],进一步说明该催化剂中的 Ru 主要以纳米团簇形式存在,分散性较好.Ru/c-CeO₂ 相较于 Ru/o-CeO₂ 与 Ru/r-CeO₂ 在经过 N₂ 吹扫后在 2122 cm⁻¹ 附近仍有吸收峰,可能归属于 CO 在 CeO₂ 上的弱吸附峰^[29].同样,图中观察 Ru/o-CeO₂ 与 Ru/r-CeO₂ 的 CO 吸收峰明显弱于 Ru/c-CeO₂ 的吸收峰,表明 Ru/c-CeO₂ 的 CO 吸附位点多,具有大量的 Ru 活性位点.

2.2 Ru/CeO₂ 对 NDMA 的催化加氢还原

2.2.1 载体形貌对 NDMA 催化加氢还原的影响

为探究不同形貌载体负载 Ru 基催化剂的载体对 NDMA 催化还原反应活性的影响,选择初始浓度约为 0.02 mmol·L⁻¹、pH=6,投加 0.100 g·L⁻¹ 的 Ru/c-CeO₂、Ru/o-CeO₂、Ru/r-CeO₂ 催化剂,在常温常压条件下进行加氢催化还原反应.

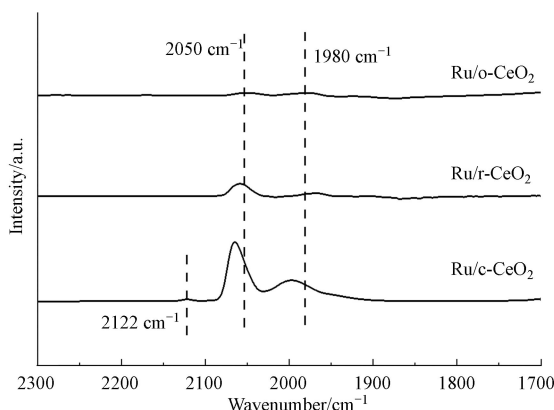


图 5 Ru/c-CeO₂、Ru/r-CeO₂ 和 Ru/o-CeO₂ 的原位 CO 吸附红外光谱图

Fig.5 The in-situ CO-IR spectra of Ru/c-CeO₂, Ru/r-CeO₂ and Ru/o-CeO₂

催化剂对 NDMA 的催化还原效果如图 6 所示, Ru/c-CeO₂ 对 NDMA 实现完全加氢还原可以在 70 min 内完成, 而 Ru/o-CeO₂ 与 Ru/r-CeO₂ 在 120 min 时仅有 59.9% 和 30.3% 的 NDMA 被降解去除, 此结果说明 Ru/c-CeO₂ 比于 Ru/o-CeO₂ 和 Ru/r-CeO₂ 对 NDMA 具有更高的加氢还原活性, 具体降解效果为 Ru/c-CeO₂>Ru/o-CeO₂>Ru/r-CeO₂. 因为 3 种催化剂负载量较一致, 反应活性的差异与催化剂载体形貌的不同有关.

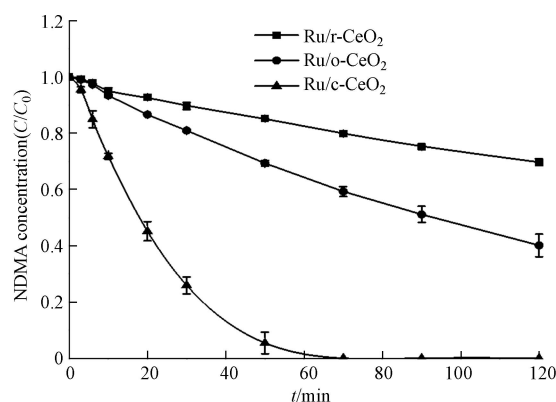


图 6 三种 Ru/CeO₂ 对 NDMA 的催化加氢还原反应

Fig.6 Catalytic hydrogenation of NDMA on Ru/CeO₂ catalysts with different CeO₂ morphologies

对于液相催化加氢反应而言, NDMA 主要通过活性 H* 进行有效反应来还原降解, Ru⁰ 和 Ruⁿ⁺ 都是催化还原反应所必需的活性位点. 其中, Ru⁰ 用于活化氢气产生活性 H*, Ruⁿ⁺ 用于活化污染物便于进行还原反应. XPS 表征的结果显示, 3 种催化剂的 Ruⁿ⁺ 含量为 Ru/c-CeO₂>Ru/r-CeO₂>Ru/o-CeO₂, Ru/c-CeO₂ 上的 Ruⁿ⁺ 占比最高, 为 94.65%. 这表明 Ru 和 c-CeO₂ 之间具有强烈的金属-载体相互作用, 更多的 Ruⁿ⁺ 意味着对 NDMA 还原反应催化活性更强. XPS 和拉曼的表征结果显示, Ru/o-CeO₂ 催化剂相比于 Ru/c-CeO₂ 与 Ru/r-CeO₂ 有着更高的 O_v/O_L 比, 这表明 Ru/o-CeO₂ 表面的氧空位更多, 有着大量的缺陷位作为反应活性位点与吸附位点, 增加了 Ru 在载体表面的分散度. 这两种因素的共同作用导致了 3 种催化剂的 NDMA 还原活性按照 Ru/c-CeO₂>Ru/o-CeO₂>Ru/r-CeO₂ 的顺序排列. 可以看出, 金属-载体相互作用强的 Ru/c-CeO₂ 催化还原 NDMA 效果要显著优于氧空位较多的 Ru/o-CeO₂. 综上, 在不同形貌 CeO₂ 为载体的负载型催化剂催化还原 NDMA 反应中, 具有强金属-载体相互作用的催化剂更有利于 NDMA 的还原降解.

2.2.2 催化剂投加量对 NDMA 催化加氢还原的影响

为探究 NDMA 催化加氢反应中传质阻力对反应活性的影响, 选择初始浓度约为 0.02 mmol·L⁻¹, pH=6, 分别投加 0.050、0.075、0.100、0.125 g·L⁻¹ 的 Ru/c-CeO₂ 催化剂, 在常温常压条件下进行反应.

从图 7 可以看出, 催化剂投加量与 NDMA 还原的速率成正比, 投加量的增加使得反应物的转化效率明显提高, 然而经质量标准化后的催化剂初活性基本上保持稳定, 结果说明 NDMA 污染物在本实验条

件下的催化加氢还原反应受到传质阻力的影响可忽略不计. 利用一级吸附动力学方程(见式 1)对催化剂投加量还原 NDMA 的反应数据进行拟合, 速率常数分别为 0.0099、0.0376、0.0602、0.1259 min^{-1} , 随着催化剂剂量的增加, 吸附速率常数在不断增加.

$$\ln(c_0/c) = k_A t \quad (1)$$

其中, c_0 表示 NDMA 初始浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), c 表示 NDMA 反应浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), k_A 表示反应速率常数 (min^{-1}), t 表示反应时间 (min).

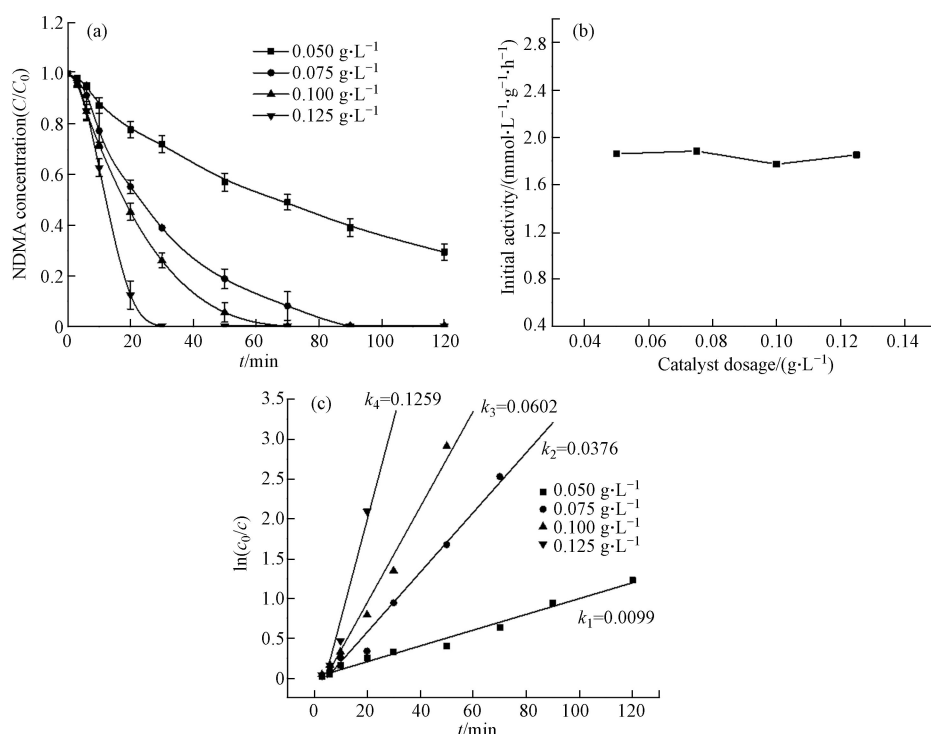


图 7 (a)不同催化剂投加量下 NDMA 液相催化加氢还原反应; (b)初活性随催化剂剂量的变化; (c)一级吸附动力学拟合

Fig.7 (a) Catalytic hydrogenation of NDMA with varied catalyst dosages. (b) The change of initial activity with catalyst dosages. (c) First-order adsorption kinetics fitting

2.2.3 吸附作用对 NDMA 催化加氢还原的影响

对于非均相的催化反应, 吸附在催化剂表面反应物的浓度会影响催化剂的催化反应活性^[30]. 使用 Ru/c-CeO₂ 催化剂对不同初始浓度的 NDMA 进行液相催化加氢还原反应. 催化降解效果和反应初活性随着 NDMA 初始浓度变化如图 8 所示, 初活性随着反应物初始浓度的增大而增大表明 Ru/c-CeO₂ 对 NDMA 加氢还原的初活性与 NDMA 初始浓度呈正相关. 随着 NDMA 初始浓度的增加(从 0.01 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 0.025 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), Ru/c-CeO₂ 的初活性从 1.014 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 升至 2.062 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 表明该反应是吸附促进机制. 采用 Langmuir-Hinshelwood 模型来拟合实验结果(见式 2、3). 对 $1/c_0$ 与 $1/r_0$ 的关系采取线性拟合后结果如图 8(c)所示, NDMA 反应中 $1/c_0$ 与 $1/r_0$ 的线性相关系数 R^2 为 0.982, 说明在负载型 Ru 基催化剂上催化加氢的 NDMA 受吸附作用控制, NDMA 在催化剂表面的吸附作用是反应速率控制步骤^[31].

$$r_0 = -\frac{dc}{dt} = \frac{kbc_0}{1+bc_0} \quad (2)$$

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{kbc_0} + \frac{1}{k} \quad (3)$$

其中, r_0 表示催化还原反应初始反应速率 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), c_0 表示 NDMA 初始浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), k 表示反应速率常数 (h^{-1}), b 表示吸附平衡常数 ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$).

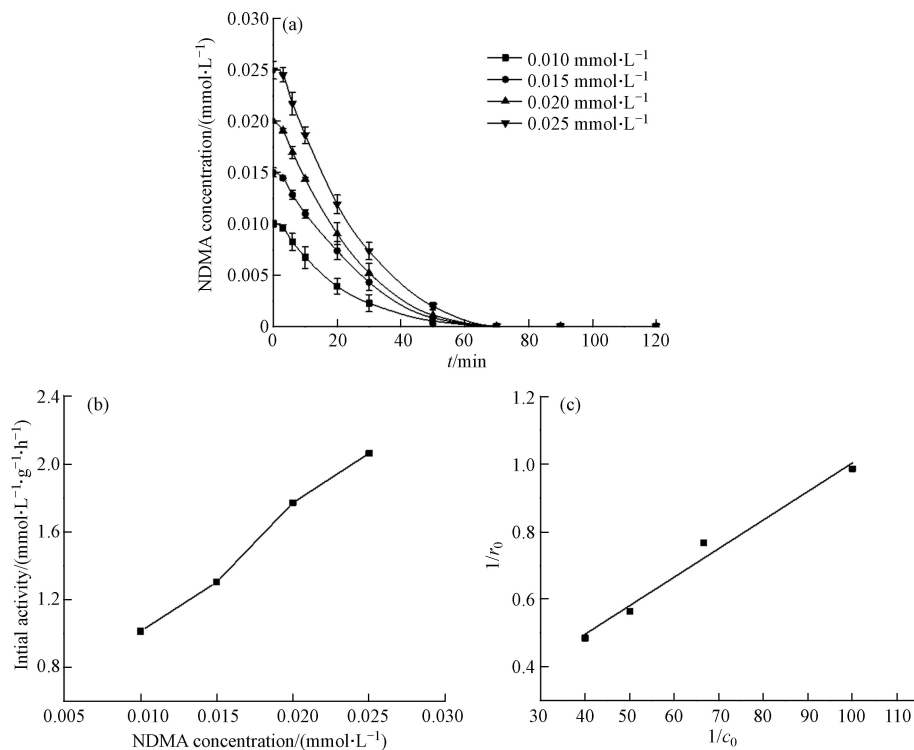


图 8 (a) 不同初始浓度下 NDMA 液相催化加氢还原反应; (b) 初活性随 NDMA 浓度的变化; (c) $1/r_0$ 与 $1/c_0$ 的关系
Fig.8 (a) Catalytic hydrogenation of NDMA at different initial concentration, (b) The change of initial activity with NDMA concentration, (c) Linear plots of $1/r_0$ verse $1/c_0$

2.2.4 溶液 pH 对 NDMA 催化加氢还原的影响

为探究溶液 pH 对 NDMA 催化加氢反应的影响, 选择初始浓度约为 0.02 mmol·L⁻¹、pH=3、6、9, 投加 0.100 g·L⁻¹ 的 Ru/c-CeO₂ 催化剂, 在常温常压条件下进行催化还原反应。

NDMA 的反应浓度变化随时间变化的曲线见图 9。从图 9 可以看出, 溶液 pH 的变化对 NDMA 的加氢还原速率基本上没有影响, 初始溶液 pH 为酸性、中性与碱性的条件下反应物均能够在 70 min 内反应完全, pH=6 和 pH=9 相比于 pH=3 时, 初始反应速率更快。CeO₂ 载体的等电点在 5—6 之间, 在酸性环境下催化剂表面带正电荷, 碱性环境下表面带负电荷^[32]。pH=3 时 NDMA 主要以 (CH₃)₂N-N-OH⁺ 的质子化形式存在^[33], 与带正电荷的催化剂有一定的排斥, 使得初活性较低, 当反应 pH 值由 6 提高至 9, 催化剂表面带负电荷可能会与碱性条件下 NDMA 的形态产生一定的斥力, 使得初活性从中性条件下的较好吸附状态逐步下降, 结果表明反应物在催化剂表面的吸附对于催化还原降解反应起着重要作用。

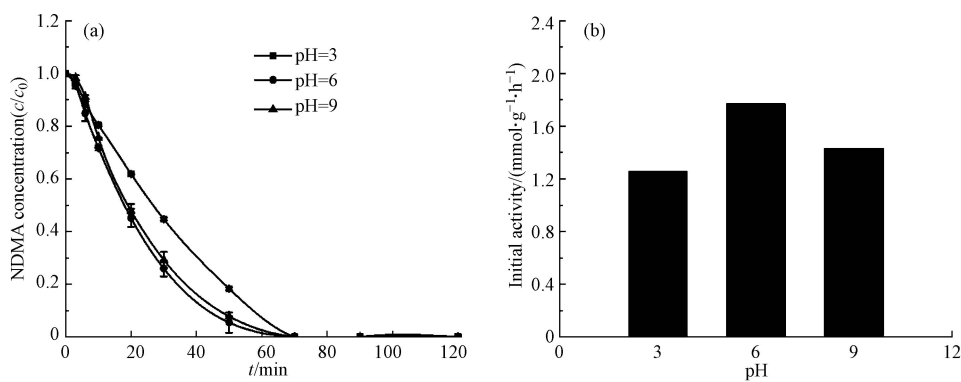


图 9 (a) 不同初始 pH 下 NDMA 液相催化加氢还原反应; (b) 初活性随反应初始 pH 的变化
Fig.9 (a) Catalytic hydrogenation of NDMA with varied initial pH, (b) The change of initial activity with the initial pH of reaction

2.2.5 催化剂稳定性

为了评价催化剂的稳定性, 在每次反应后用去离子水对溶液进行抽滤清洗, 将收集到的材料干燥

后回收,以初始 $\text{pH}=6$, $0.02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NDMA 初始浓度, $0.100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的催化剂 $\text{Ru}/\text{c}\text{-CeO}_2$ 用量为反应条件,对 NDMA 在 $\text{Ru}/\text{c}\text{-CeO}_2$ 上进行了多次催化加氢还原反应,结果如图 10 所示.经过 5 个连续的反应循环,初始活性损失了 55%,但多次循环后 $\text{Ru}/\text{c}\text{-CeO}_2$ 仍能在 90 min 完全降解 NDMA,表明催化还原效果良好,具有较好的实际应用价值. $\text{Ru}/\text{c}\text{-CeO}_2$ 催化剂逐步失活的原因可能是由于 Ru 颗粒极易被空气氧化,导致 RuO_x 的生成降低了催化活性,也可能是因为在反应容器内的强烈搅拌,使材料在还原反应过程中失去了活性的 Ru 颗粒^[34].

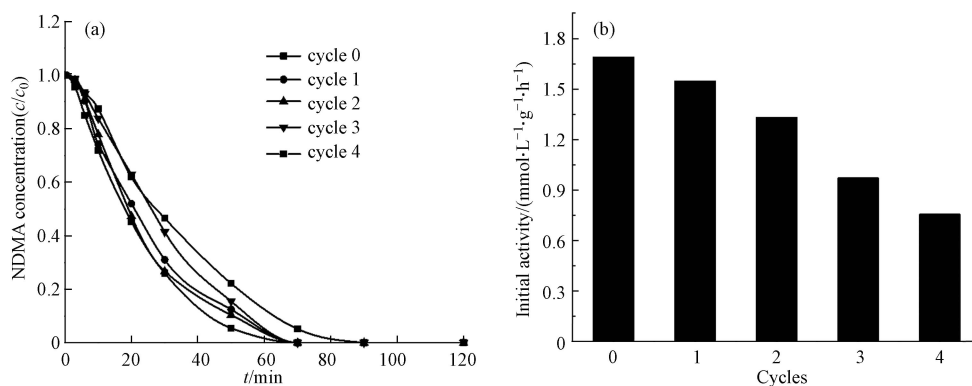


图 10 (a)NDMA 的 5 次循环加氢催化还原反应及(b)循环次数对应的初活性

Fig.10 (a) Five cycles of catalytic hydrogenation reduction of NDMA and (b) Initial activity corresponding to the number of cycles

3 结论(Conclusion)

1) 3 种 Ru 基催化剂按 Ru^{2+} 含量多少排序为: $\text{Ru}/\text{c}\text{-CeO}_2 > \text{Ru}/\text{r}\text{-CeO}_2 > \text{Ru}/\text{o}\text{-CeO}_2$, 立方体形貌氧化铈的负载型催化剂具有较强的金属-载体相互作用.

2) 对于 NDMA 的液相加氢还原反应, 三种 Ru 基催化剂的催化活性顺序为: $\text{Ru}/\text{c}\text{-CeO}_2 > \text{Ru}/\text{o}\text{-CeO}_2 > \text{Ru}/\text{r}\text{-CeO}_2$. 进一步分析得知, 金属-载体相互作用与氧空位的分散作用共同影响了催化反应, 其中金属-载体相互作用占主导地位.

3) NDMA 液相催化加氢还原反应符合 Langmuir-Hinshelwood 模型, 随着初始反应 pH 的升高, 催化剂对 NDMA 催化还原效果呈倒火山型变化.

4) 催化剂经过 5 次循环利用, 对 NDMA 仍具有良好的催化还原效果.

参考文献 (References)

- [1] SGROI M, ROCCARO P, OELKER G, et al. N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of wastewater and water treatment polymers[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1618-1623.
- [2] 蔡宏铨, 裴赛峰, 张昀, 等. 我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺分布水平与健康风险评估 [J]. 环境与职业医学, 2021, 38(11): 1231-1236,1243.
CAI H Q, PEI S F, ZHANG Y, et al. Distribution and health risk assessment of N-nitrosodimethylamine in urban drinking water in China[J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2021, 38(11): 1231-1236,1243 (in Chinese).
- [3] WHO. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans; proceedings of the Conference of the IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Lyon, FRANCE, F Oct 10-17, 2006 [C]. World Health Organization: GENEVA, 2010.
- [4] SGROI M, VAGLIASINDI F G A, SNYDER S A, et al. N-Nitrosodimethylamine (NDMA) and its precursors in water and wastewater: A review on formation and removal[J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 685-703.
- [5] CHEN W H, WANG C Y, HUANG T H. Formation and fates of nitrosamines and their formation potentials from a surface water source to drinking water treatment plants in Southern[J]. *Chemosphere*, 2016, 161: 546-554.
- [6] KIM D, AMY G L, KARANFIL T. Disinfection by-product formation during seawater desalination: A review[J]. *Water Research*, 2015, 81: 343-355.
- [7] WEBSTER T S, CONDEE C, HATZINGER P B. Ex situ treatment of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in groundwater using a fluidized bed reactor[J]. *Water Research*, 2013, 47(2): 811-820.

- [8] DAI X D, ZOU L D, YAN Z F, et al. Adsorption characteristics of *N*-nitrosodimethylamine from aqueous solution on surface-modified activated carbons[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 51-56.
- [9] SGROI M, ROCCARO P, OELKER G L, et al. *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation at an indirect potable reuse facility[J]. *Water Research*, 2015, 70: 174-183.
- [10] WANG X F, YANG H W, ZHOU B H, et al. Effect of oxidation on amine-based pharmaceutical degradation and *N*-Nitrosodimethylamine formation[J]. *Water Research*, 2015, 87: 403-411.
- [11] SZCZUKA A, HUANG N, MacDONALD J A, et al. *N*-nitrosodimethylamine formation during UV/hydrogen peroxide and UV/chlorine advanced oxidation process treatment following reverse osmosis for potable reuse[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(23): 15465-15475.
- [12] ALONSO F, BELETSKAYA I P, YUS M. Metal-mediated reductive hydrodehalogenation of organic halides[J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(11): 4009-4092.
- [13] LI M H, HE J, TANG Y Q, et al. Liquid phase catalytic hydrogenation reduction of Cr(VI) using highly stable and active Pd/CNT catalysts coated by *N*-doped carbon[J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 742-753.
- [14] YU L, LI D, XU Z Y, et al. Polyaniline coated Pt/CNT as highly stable and active catalyst for catalytic hydrogenation reduction of Cr(VI)[J]. *Chemosphere*, 2023, 310: 136685.
- [15] STRUKUL G, GAVAGNIN R, PINNA F, et al. Use of palladium based catalysts in the hydrogenation of nitrates in drinking water: From powders to membranes[J]. *Catalysis Today*, 2000, 55(1/2): 139-149.
- [16] ZHOU J, HAN Y X, WANG W J, et al. Reductive removal of chloroacetic acids by catalytic hydrodechlorination over Pd/ZrO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2013, 134/135: 222-230.
- [17] WU K, ZHENG M J, HAN Y X, et al. Liquid phase catalytic hydrodebromination of tetrabromobisphenol A on supported Pd catalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 376: 113-120.
- [18] ZHENG C L, MAO D J, XU Z Y, et al. Strong Ru-CeO₂ interaction boosts catalytic activity and stability of Ru supported on CeO₂ nanocube for soot oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 411: 122-134.
- [19] RO I, RESASCO J, CHRISTOPHER P. Approaches for understanding and controlling interfacial effects in oxide-supported metal catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(8): 7368-7387.
- [20] WANG Z, HUANG Z P, BROSNANHAN J T, et al. Ru/CeO₂ catalyst with optimized CeO₂ support morphology and surface facets for propane combustion[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 5349-5358.
- [21] HUANG H, DAI Q G, WANG X Y. Morphology effect of Ru/CeO₂ catalysts for the catalytic combustion of chlorobenzene[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2014, 158/159: 96-105.
- [22] TAN H Y, WANG J, YU S Z, et al. Support morphology-dependent catalytic activity of Pd/CeO₂ for formaldehyde oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(14): 8675-8682.
- [23] DONG F, MENG Y, HAN W L, et al. Morphology effects on surface chemical properties and lattice defects of Cu/CeO₂ catalysts applied for low-temperature CO oxidation[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 12056.
- [24] GAO X Q, ZHU S H, DONG M, et al. Ru/CeO₂ catalyst with optimized CeO₂ morphology and surface facet for efficient hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 389: 60-70.
- [25] TAN L, LI T, ZHOU J, et al. Liquid-phase hydrogenation of *N*-nitrosodimethylamine over Pd-Ni supported on CeO₂-TiO₂: The role of oxygen vacancies[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 558: 211-218.
- [26] LIU P C, NIU R Y, LI W, et al. Morphology effect of ceria on the ammonia synthesis activity of Ru/CeO₂ catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(4): 1007-1016.
- [27] ASSMANN J, NARKHEDE V, KHODEIR L, et al. On the nature of the active state of supported ruthenium catalysts used for the oxidation of carbon monoxide: steady-state and transient kinetics combined with *in situ* infrared spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(38): 14634-14642.
- [28] YEE N, CHOTTINER G S, SCHERSON D A. Carbon monoxide adsorption on Ru-modified Pt surfaces: time-resolved infrared reflection absorption studies in ultrahigh vacuum[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(12): 5707-5712.
- [29] FORCE C, BELZUNEGUI J P, SANZ J, et al. Influence of precursor salt on metal particle formation in Rh/CeO₂ catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 197(1): 192-199.
- [30] DONG Z P, LE X, DONG C X, et al. Ni@Pd core-shell nanoparticles modified fibrous silica nanospheres as highly efficient and recoverable catalyst for reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2015, 162: 372-380.
- [31] LIU H, LONG L, XU Z Y, et al. Pd-NCQD composite confined in SBA-15 as highly active catalyst for aqueous phase catalytic hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125987.
- [32] 周娟, 陈欢, 李晓璐, 等. Pd/CeO₂ 催化水中溴酸盐的加氢还原研究 [J]. *中国环境科学*, 2011, 31(8): 1274-1279.
ZHOU J, CHEN H, LI X L, et al. Study on liquid phase catalytic hydrogenation of bromate over Pd/CeO₂ catalyst[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(8): 1274-1279 (in Chinese).
- [33] SUN Y H, SUN S, WU T Y, et al. Highly effective electrocatalytic reduction of *N*-nitrosodimethylamine on Ru/CNT catalyst[J]. *Chemosphere*, 2022, 305: 135414.
- [34] LI M H, SUN Y H, TANG Y Q, et al. Efficient removal and recovery of copper by liquid phase catalytic hydrogenation using highly active and stable carbon-coated Pt catalyst supported on carbon nanotube[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121745.