



镧掺杂棒状二氧化铈催化剂低温水解羰基硫的性能

资双艳 王雪琦 田宇 庞亚彤 黄蓓 宁平 李凯

Performance study on low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide catalyzed by lanthanum-doped rod-shaped ceria catalyst

ZI Shuangyan, WANG Xueqi, TIAN Yu, PANG Yatong, HUANG Bei, NING Ping, LI Kai

引用本文:

资双艳, 王雪琦, 田宇, 庞亚彤, 黄蓓, 宁平, 李凯. 镧掺杂棒状二氧化铈催化剂低温水解羰基硫的性能[J]. *北科大: 工程科学学报*, 2024, 46(7): 1300–1310. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.08.22.002

ZI Shuangyan, WANG Xueqi, TIAN Yu, PANG Yatong, HUANG Bei, NING Ping, LI Kai. Performance study on low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide catalyzed by lanthanum-doped rod-shaped ceria catalyst[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(7): 1300–1310. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.08.22.002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.08.22.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{MnO}_x\text{FeO}_y/\text{TiO}_2\text{ZrO}_2\text{CeO}_2$ 低温选择性催化还原 NO_z 和抗毒性研究

Low-temperature selective catalytic reduction of NO_z and anti-toxicity of $\text{MnO}_x\text{FeO}_y/\text{TiO}_2\text{ZrO}_2\text{CeO}_2$

工程科学学报. 2020, 42(3): 321 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.11.05.002>

钯掺杂 $\alpha\text{-MnO}_2$ 无溶剂下催化氧化苯甲醇的性能

Catalytic performance of Pd-doped $\alpha\text{-MnO}_2$ for oxidation of benzyl alcohol under solvent-free conditions

工程科学学报. 2019, 41(2): 230 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.02.010>

Pt涂层蜂窝金属和Ce改性 Fe_2O_3 催化CO的性能对比

Analysis of CO catalytic oxidation by Pt-loading catalyst and Ce-doped Fe_2O_3

工程科学学报. 2020, 42(1): 70 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.04.08.005>

一种高效双功能电催化剂 $\text{CoP}/\text{Co}@/\text{NPC}@/\text{rGO}$ 的制备

Preparation of $\text{CoP}/\text{Co}@/\text{NPC}@/\text{rGO}$ nanocomposites with an efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen evolution and oxygen evolution reaction

工程科学学报. 2020, 42(1): 91 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.26.002>

Cu掺杂对硫化镍精矿制备高效异相类Fenton催化剂 $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的影响

Copper doping effect on the preparation of efficient heterogeneous Fenton-like catalyst $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4$ from nickel sulfide concentrate

工程科学学报. 2021, 43(7): 935 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.06.18.002>

制备类石墨相氮化碳多孔光催化剂的模板法发展

Development of template methods for the preparation of porous photocatalysts of graphite-like carbon nitride

工程科学学报. 2021, 43(3): 345 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.09.07.003>

镧掺杂棒状二氧化铈催化剂低温水解羰基硫的性能

资双艳, 王雪琦, 田宇, 庞亚彤, 黄蓓, 宁平, 李凯[✉]

昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650031

✉通信作者, E-mail: kli@kust.edu.cn

摘要 在低温下实现高炉煤气中羰基硫(COS)的高精度脱除对环境保护意义重大, 催化水解法可以在较低的操作温度下将COS转化成更易脱除的H₂S。通过制备三种不同形貌的二氧化铈(CeO₂), 以及在棒状二氧化铈(CeO₂-R)中掺杂不同质量分数的金属镧(La), 对催化剂表面氧空位和碱性位点进行调控, 探讨氧空位和碱性位点对催化活性的影响, 并提出催化剂失活机理。研究发现, CeO₂-R具有较多的表面羟基和氧空位含量, 在反应温度为75℃, 相对湿度为17%时表现出了优异COS脱除能力, 进一步掺杂不同含量La后催化剂的氧空位和表面碱性强度都明显提高, 其中, 掺杂质量分数为10%的金属La的催化剂100%脱除COS的持续时间较CeO₂-R提高了120%, 达到570min。X射线衍射(XRD)、X射线电子光谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征表明, 金属La掺杂进入到CeO₂-R的晶格内, 形成固溶体结构。电子顺磁共振(EPR)和二氧化碳程序升温脱附(CO₂-TPD)分析表明La与CeO₂的协同作用形成了更多不对称的氧空位, 并提高了催化剂碱性强度, 氧空位与碱性位点的共同作用提高了催化剂对COS的脱除能力。在反应过程中生成硫酸盐等副产物沉积在催化剂表面, 堵塞孔隙, 覆盖活性中心导致催化剂硫中毒。综上所述, 通过探讨催化剂表面的结构和化学性质, 为低温催化水解COS提供了新的认识, 对开发高效、稳定的COS水解催化剂具有指导意义。

关键词 羰基硫; 碱性位点; 水解催化; 氧空位; 二氧化铈

分类号 TG142.71

Performance study on low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide catalyzed by lanthanum-doped rod-shaped ceria catalyst

ZI Shuangyan, WANG Xueqi, TIAN Yu, PANG Yatong, HUANG Bei, NING Ping, LI Kai[✉]

School of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Technology, Kunming 650031, China

✉Corresponding author, E-mail: kli@kust.edu.cn

ABSTRACT This study undertook a thorough examination of three different morphologies (rod-shaped, cubic, and spherical) of CeO₂ and La-doped catalysts on CeO₂. The focus was on understanding the impact of alkaline site quantity and intensity on catalytic activity. Additionally, it explored how introducing oxygen vacancies affects H₂O activation and dissociation, which leads to the formation of hydroxyl groups, ultimately boosting COS hydrolysis activity. The deactivation mechanism of the catalyst was also discussed. Initially, the rod-shaped morphology (CeO₂-R) displayed more oxygen vacancies on the (110) crystal plane. This unique characteristic contributed to enhanced catalytic efficiency in COS hydrolysis. When 10% La was doped onto CeO₂-R, it resulted in the formation of a solid solution. This synergistic effect of La with CeO₂ led to the creation of more asymmetric oxygen vacancies on the catalyst surface, which further stimulated H₂O activation and dissociation, thereby advancing COS hydrolysis activity. Several techniques, such as CO₂-TPD and EPR, were employed to investigate the influence of alkaline sites and oxygen vacancies on COS removal. The results suggested that alkaline sites were advantageous for low-temperature COS hydrolysis, whereas oxygen vacancies served as surface

收稿日期: 2023-08-22

基金项目: 云南省重大科技项目(202202AG050005); 国家自然科学基金资助项目(52260013)

defects, promoting the formation of —OH functional groups. The combined effect of oxygen vacancies and alkaline sites facilitated COS and water adsorption, thereby enhancing the catalytic hydrolysis efficiency. Further characterization using XPS revealed variations in the Ce_{3+} species content on the catalyst surface during the catalytic reaction, which are closely linked to the generation and consumption of oxygen vacancies. Simultaneously, the O 1s spectra suggested that oxygen vacancies on the catalyst surface played a pivotal role during the reaction. In addition, XPS and S 2p spectra analyses revealed the generation of sulfate salts during the reaction, likely arising from by-products of COS hydrolysis. This development led to pore blockage and active center coverage, resulting in sulfur poisoning of the catalyst. This was identified as a major cause of catalyst deactivation. The study also underscored the importance of an appropriate oxygen content in enhancing the removal efficiency of the catalyst. Excessive oxygen content could lead to catalyst deactivation, highlighting the need for balance. Further investigations through *in-situ* diffuse reflectance infrared spectroscopy (*in situ* DRIFTS) experiments provided insights into the surface functional group changes and gas products during the heterogeneous hydrolysis reaction on the 10La—CeO₂ catalyst. The experimental results indicated that HSCO₂ was the main intermediate product, with surface —OH groups and oxygen vacancies actively participating in the hydrolysis reaction. In summary, this study systematically elucidated the performance and mechanisms of CeO₂ catalysts in different morphologies and doping conditions for COS removal. These findings provide valuable information for catalyst design and optimization for low-temperature catalytic COS hydrolysis.

KEY WORDS COS; alkaline sites; catalyzed hydrolysis; oxygen vacancies; CeO₂

钢铁冶炼过程中产生的高炉煤气, 具有温度低、热值低、二氧化碳含量高等特点^[1]. 煤气中含硫组分总量约为 200 ~ 300 mg·m⁻³, 其中羰基硫(COS)占含硫组分总量的 70% ~ 80%. 对高炉煤气进行二次利用时, 各种含硫物质最终会转化为硫氧化物排放到大气环境中, 造成污染.

COS 的脱除方法主要包括吸附法、氧化法、加氢转化法和催化水解法等. 其中催化水解法具有催化效率高、反应温度低和副反应少等优点, 可将 COS 水解转化成容易脱除的 H₂S; 用于 COS 水解的催化剂主要有两类: 非金属氧化物催化剂和金属氧化物催化剂. 非金属氧化物催化剂以活性炭基催化剂为主, 具有发达的孔隙率和大的表面积, 但由于在水解反应过程中活性位点容易被 COS 覆盖, 会发生快速失活现象, 硫容较低^[2]. 金属氧化物催化剂主要包括 Al₂O₃^[3]、TiO₂^[4] 和类水滑石化合物^[5] 等, 但这些催化剂存在成本高、合成复杂和使用温度较高(100 ~ 300 °C)等问题. 因此, 开发一种水解温度低、抗硫中毒性能好的低成本新型催化剂尤为重要.

根据以往的研究, 稀土金属氧化物催化剂因具有高活性、低成本和可获得性而成为水解 COS 的高效催化剂^[6], 在稀土金属中 CeO₂ 因其价格低廉, 价态丰富、表面富含羟基和氧空位, 催化性能好而受到越来越多的关注^[7]. CeO₂ 在催化反应中的独特贡献源于其本身的高储放氧能力和 Ce⁴⁺ 与 Ce³⁺ 之间的可逆转变形成的氧空位. 研究表明水分子中 O—H 键的活化是 COS 水解的关键步骤, 氧空位的存在能促进水分子活化, 因此许多研究主

要聚焦于在金属氧化物中引入氧空位来提高其催化活性, Yuan 等^[8] 将氧空位引入氧化钴(Co₃O₄) 多面体中, 提高了催化剂的电导率, 降低了电势垒, 从而促进了 H₂O 的吸附和活化. 因此, 表面氧空位对 H₂O 分子的吸附和解离具有高度活性. Zhao 等^[9] 将过渡金属掺杂在 CeO₂ 上, 利用金属与载体的强相互作用, 促进了催化剂中不对称氧空位的自发形成, 继而加速了水的活化解离和活性羟基的生成, 从而增强了 COS 的水解活性. 但氧空位并不是决定 COS 水解性能的唯一因素, Cao 等^[10] 将 N 元素掺杂于 K@Al 上, 增加了催化剂表面的中碱性和弱碱性位点, 碱性强度的增强有助于提高 COS 的吸附和活化能力. 因此, 寻找一种既能增加催化剂表面的氧空位含量, 又能提高表面碱性强度的催化剂, 并运用两者的协同作用成为 CeO₂ 基催化剂水解 COS 的研究核心.

稀土离子 La 与 Ce⁴⁺ 具有相似的核外电子排布和离子半径, 由于电荷补偿效应, 掺杂金属 La 后的 CeO₂ 更容易产生氧空位. 此外, 研究发现 La₂O₃ 在室温下会迅速羟化, 形成稳定的氢氧化物 La(OH)₃^[11]. 因此, 掺杂金属 La 既有利于形成更多氧空位, 促进水分子的活化; 也可以改变催化剂表面碱性强度^[12], 加速碳酸氢盐(HCO₃⁻) 和硫代碳酸酯(HSCO₂⁻) 中间体的形成, 从而提升催化性能. 目前, 将 CeO₂ 作为载体, 引入其他具有类似核外电子排列和离子半径的稀土离子来改变 CeO₂ 的结构性质和电子性质进而脱除 COS 的研究极少. 将稀土金属掺杂到具有稳定排布的立方萤石晶体结构的 CeO₂ 中形成固溶体^[13], 可以改变 CeO₂ 结构

性质和电子性质, 以望在增加氧空位含量的同时提高碱性强度, 从而提高催化活性。

综上, 本研究主要采用水热法制备了三种不同形貌的 CeO_2 (棒状二氧化铈 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 、正方体状二氧化铈 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 、球状二氧化铈 $\text{CeO}_2\text{-S}$), 探讨了三种 CeO_2 及在 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 上掺杂金属 La 对催化剂表面氧空位数量和化学性质的调控, 深入分析碱性强度对催化活性的影响, 并对引入氧空位活化解离 H_2O 形成活性羟基, 从而促进 COS 水解活性的机理过程进行研究, 以望为脱除 COS 的水解催化剂的研究提供有力的实验基础和理论支撑。

1 材料与实验

1.1 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 、 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 和 $\text{CeO}_2\text{-S}$ 的制备

(1) 棒状二氧化铈的制备. 称取 0.868 g 六水合硝酸铈和 8.4 g 氢氧化钠固体溶解于 40 mL 去离子水中, 搅拌 30 min, 形成乳白色浆液; 随后转移至 100 mL 水热反应釜中, 在 100 °C 下反应 24 h, 待反应釜冷却至室温, 离心取出固体, 用去离子水和乙醇各洗涤 3 次后放入 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 得到的黄色粉末即为 $\text{CeO}_2\text{-R}$ (无需焙烧)。

(2) 正方体状二氧化铈的制备. 合成步骤与 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 相同, 只需将水热温度调至 180 °C, 水热时间控制在 24 h, 其他条件保持不变, 制得样品 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 。

(3) 球状二氧化铈的制备. 称取 4 g 六水合硝酸铈超声溶解于 4 mL 去离子水中, 称取 4 mL 冰醋酸溶于 104 mL 乙二醇中, 将上述两种溶液混合搅拌 30 min 后转移至 250 mL 反应釜中, 在 180 °C 下水热 200 min, 待反应釜冷却至室温, 离心取出

固体, 用去离子水和乙醇各洗涤 3 次后放入 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 将所得到的黄色粉末放入 500 °C 马弗炉中煅烧 2 h, 制得 $\text{CeO}_2\text{-S}$ 。

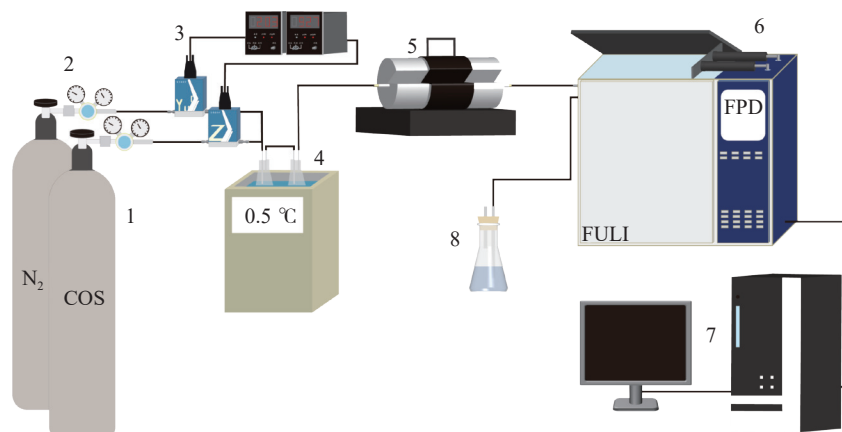
1.2 不同 La 含量掺杂 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 的制备

将 1.1 所制备得 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 和一定质量的硝酸镧混合并加入去离子水搅拌 2 h, 放入 100 °C 烘箱干燥 12 h; 在马弗炉中以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 450 °C 后煅烧 3 h, 得到 $x\text{La-CeO}_2$ 催化剂 ($x=5, 10$ 和 15, 分别表示掺杂 La 的质量占制备 CeO_2 质量的百分比为 5%、10% 和 15%)。

1.3 脱硫性能测试

图 1 是本研究中所涉及的实验装置图. 常压条件下, 在流动的固定床石英反应器 (直径为 4 mm) 中进行了 COS 催化水解活性的研究. 通常情况下, 配制的 COS (氮气为平衡气) 气体浓度为 1600 ~ 1700 mg·m⁻³; 使气体充分混合后, 采用质量流量计将气体流量控制在 100 mL·min⁻¹, 再用皂膜流量计进行校准, 通过低温恒温槽中的吸收瓶来调节相对湿度 (控制在 17%), 然后进入反应系统, 称取 600 mg 催化剂置于石英管 (石英管长为 500 mm, 内径为 4 mm, 外径为 6 mm, 壁厚为 2 mm) 中, 放置于反应炉中并连接气路, 空速 (WHSV) 控制在 10000 mL·g⁻¹·h⁻¹ 进行实验. 反应炉的温度由程序加热温度控制器控制, 反应后的气体浓度由气相色谱仪测定, 以此来确定反应前后各组分浓度的变化; 尾气经吸收装置净化后排放. 出口 COS 的浓度采用设备型号为 GC-9790 (FULI, China) 的气相色谱仪进行测定, 检测器为火焰光度检测器 (FPD).

COS 的脱除率由式 (1) 得到:



1—COS cylinder gas; 2—N₂ cylinder gas; 3—mass flow meter; 4—low-temperature thermostat; 5—reaction furnace; 6—gas chromatograph; 7—display screen; 8—tail gas absorption bottle

图 1 实验装置图

Fig.1 Experimental evaluation device diagram

$$\text{COS conversion} = \frac{[\text{COS}]_{\text{in}} - [\text{COS}]_{\text{out}}}{[\text{COS}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $[\text{COS}]_{\text{in}}$ 为 COS 气体的进口质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; $[\text{COS}]_{\text{out}}$ 为 COS 气体的出口质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; COS conversion 为催化剂脱除 COS 的效率, %

1.4 催化剂表征方法

采用扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS Sigma 300, 德国) 和高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM, JEOL JEM-F200, 日本) 观察不同催化剂的形貌; 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Ultima IV, 日本) 对催化剂进行定性表征; 使用 Al K α 射线源, 通过 X 射线光电谱仪 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国) 分析催化剂中元素的组成和价态; 采用 JW-BK112 型静态氮吸附仪测定催化剂微观结构, 根据 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 的多层吸附理论和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 公式计算催化剂的比表面积、平均孔径和总孔体积; 采用美国 Bruker 公司 EMX micro-600 波谱仪进行电子顺磁共振 (EPR) 实验测定催化剂表面氧空位的含量; 采用 VDSorb-91x 型化学吸附仪进行 CO₂ 程序升温

脱附实验 (CO₂-TPD), 用热导检测器 (TCD) 对催化剂的 CO₂ 脱附峰进行实时检测, 所得信号值的强弱代表催化剂表面碱性位点强度; 通过 Thermo Nicolet iS50 型原位红外漫反射光谱仪 (*in situ* DRIFTS) 来测定在反应过程中, 催化剂表面所含的官能团的种类及其变化趋向, 并据此探究反应机理。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征分析

2.1.1 不同形貌的 CeO₂ 催化剂的表征分析

CeO₂ 存在不同的表面, 如 CeO₂(200) (与 CeO₂(100) 相同)、CeO₂(111)、CeO₂(220) (与 CeO₂(110) 相同)^[14], 具有形状特异性的 CeO₂ 通常暴露出特定晶面, 因此我们可以研究特定形貌与催化性能之间的关系。不同形貌 CeO₂ 的 SEM 和 TEM 分析如图 2 所示, CeO₂-R (图 2(a~c)) 由直径约为 10 nm、长度为 100~150 nm 的细棒组成, 表面由 (110) 晶面主导, 晶面间距为 0.31 nm^[15]; CeO₂-C (图 2(d~f)) 由边长长度在 30~150 nm 之间的表面光滑的立方体组成, 表面由 (331) 和 (311) 晶面主导, 晶面间距

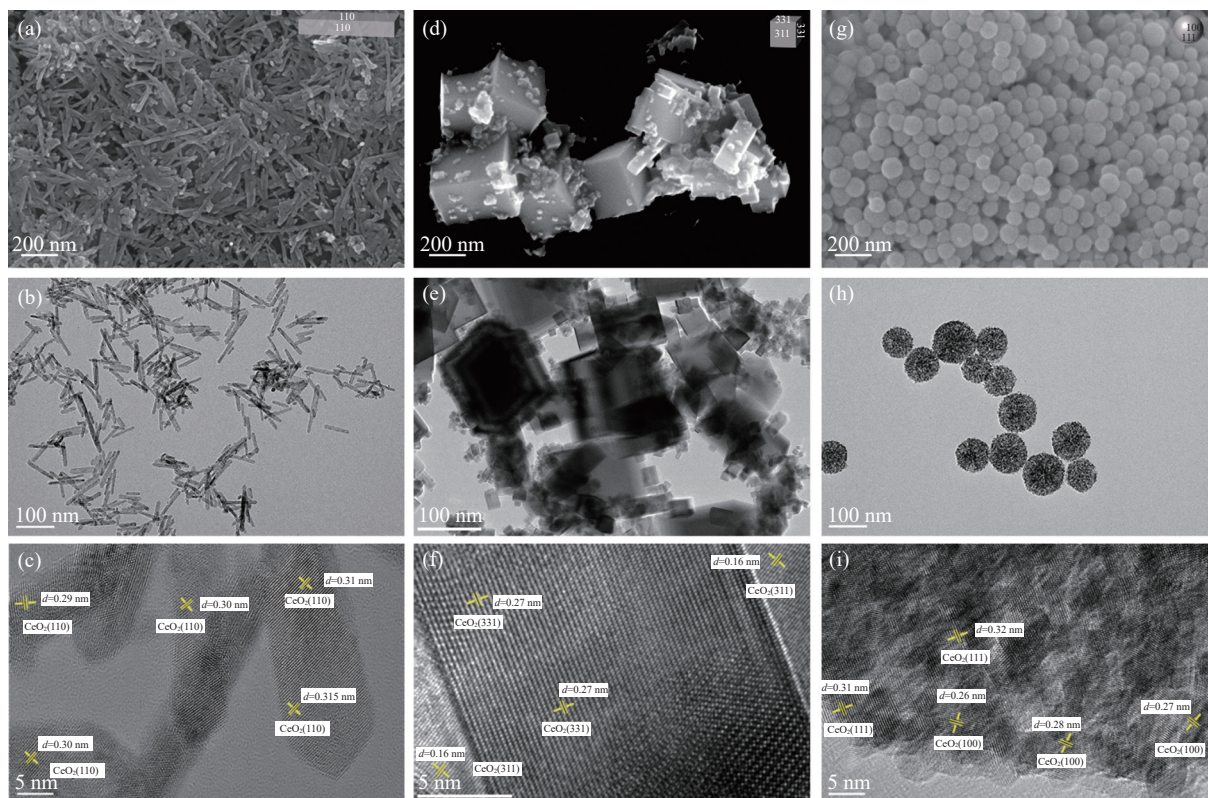


图 2 CeO₂-R、CeO₂-C、CeO₂-S 的 SEM、TEM 及晶格条纹分析图。(a) CeO₂-R 的 SEM 图; (b) CeO₂-R 的 TEM 图; (c) CeO₂-R 的晶格条纹分析图; (d) CeO₂-C 的 SEM 图; (e) CeO₂-C 的 TEM 图; (f) CeO₂-C 的晶格条纹分析图; (g) CeO₂-S 的 SEM 图; (h) CeO₂-S 的 TEM 图; (i) CeO₂-S 的晶格条纹分析图

Fig.2 SEM, TEM, and lattice fringe analysis of CeO₂-R, CeO₂-C, and CeO₂-S: (a) SEM image of CeO₂-R; (b) TEM image of CeO₂-R; (c) lattice fringe analysis of CeO₂-R; (d) SEM image of CeO₂-C; (e) TEM image of CeO₂-C; (f) lattice fringe analysis of CeO₂-C; (g) SEM image of CeO₂-S; (h) TEM image of CeO₂-S; (i) lattice fringe analysis of CeO₂-S

分别为 0.27 nm 和 0.16 nm; CeO₂-S(图 2(g~i)) 由直径为 70~120 nm、表面粗糙的球体组成, 表面由 (111) 和 (100) 晶面主导, 晶面间距分别为 0.32 nm 和 0.27 nm.

通过 XRD 研究三种不同形貌的 CeO₂ 的晶体结构, 如图 3(a) 所示, 可以观察到在 2 θ 为 28.5°、33.0°、47.4°、56.3°、59.1°、69.4° 和 76.7° 处的衍射峰是 CeO₂ 的特征峰, 这些峰对应于 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400) 和 (331) 的晶面的衍射, CeO₂-R、CeO₂-C 和 CeO₂-S 都是由立方萤石结构组成 (JCPDS No.34-0394)^[16], 没有其他杂质峰出现, 说明 CeO₂ 纯度较高. 此外, 三种 CeO₂ 催化剂的衍射峰强度和半峰宽均不同, 这表明晶粒尺寸和结晶度存在变化. CeO₂-C 的衍射峰强度较高且尖锐, 表明 CeO₂-C 具有良好的结晶度, 而 CeO₂-R、CeO₂-S 的衍射峰强度相对较弱、半峰宽变宽、结晶度较低. 据报道, 氧空位和 Ce³⁺ 物质主要存在于表面的非晶界上^[17], 因此, CeO₂-R 的半峰宽最宽, 结晶度最低, 较低的结晶度有助于诱导表面缺陷, 并产生更多的氧空位^[18].

通过 XPS 考察不同形貌对 Ce 元素的表面价

态的影响, 如图 3(b) 所示. Ce 3d 轨道上 Ce 物种的特征峰被解卷积为八个特征峰. 对于纯的 CeO₂, 结合能位于 885.03 和 902.92 eV 处的信号峰被归属为 Ce³⁺ 物种, 其他六个峰归属于 Ce⁴⁺ 物种, 催化剂表面 Ce 元素存在 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 两种化学状态, 其中 Ce⁴⁺ 占主导地位. 此外, 前人的研究已表明在 CeO₂ 的还原过程中, Ce⁴⁺ 被还原为 Ce³⁺ 的同时会产生氧空位 (O_v)^[19]. Ce³⁺ 原子数占 Ce 元素总量的比例与通常表面氧空位含量有关, Ce³⁺ 的比例可通过 Ce³⁺ 的峰面积与 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺ 的总峰面积进行计算来获得, 图 3(b) 中所示的 Ce³⁺ 所占比例按由大到小的顺序排列 CeO₂-R(19.54%)>CeO₂-C(15.6%)>CeO₂-S(13.2%), 表明 CeO₂-R 表面含有较多氧空位含量.

此外, 图 3(c) 和 (d) 分别为三种不同形貌的 CeO₂ 的 N₂ 吸附脱附等温曲线及孔径分布曲线. 如图 3(c) 所示, 三种不同形貌催化剂的 N₂ 吸脱附等温曲线均属于 IV 型, 并伴随 H3 型回滞环, 说明催化剂均为介孔材料. 同时, 三种催化剂在相对压力 (P/P₀) 为 0.4~1.0 的范围内, 说明催化剂为介孔材料. 结合图 3(d) 的 BJH 孔径分布曲线及表 1 列出 CeO₂ 的比表面积、孔容和平均孔径的参数, 可以

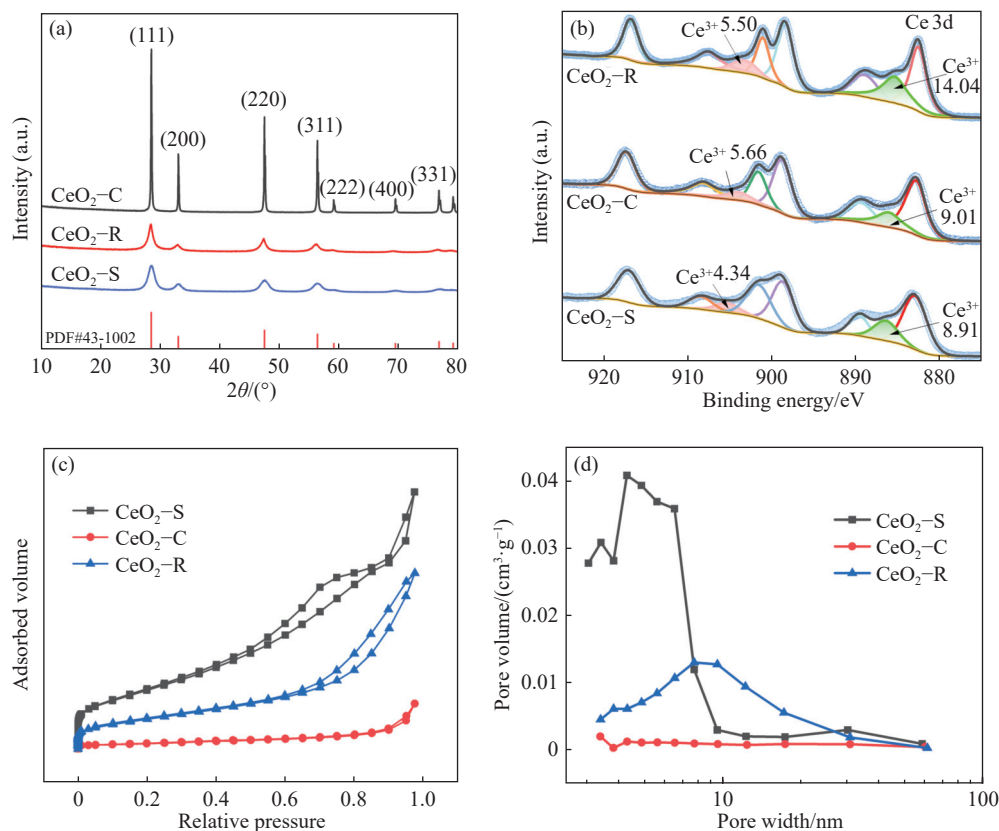


图 3 CeO₂-R、CeO₂-C、CeO₂-S 的表征图谱. (a) XRD 图谱; (b) Ce 3d 的 XPS 图谱; (c) 氮气吸脱附等温曲线; (d) 孔径分布曲线图

Fig.3 Characterization spectra of CeO₂-R, CeO₂-C, and CeO₂-S: (a) XRD spectrum; (b) XPS spectrum of Ce 3d; (c) nitrogen adsorption-desorption isotherms; (d) pore size distribution curve

表1 不同形貌的 CeO₂ 的比表面积、孔体积和平均孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume, and average pore size of CeO₂ with different morphologies

Samples	BET/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore size/nm
CeO ₂ -S	160.95	0.29	7.38
CeO ₂ -R	79.47	0.20	10.23
CeO ₂ -C	13.67	0.05	15.21

观察到 CeO₂-S 的平均孔径在 10 nm 左右, 比表面积为 160.95 m²·g⁻¹, CeO₂-R 的平均孔径为 7.38 nm, 比表面积为 79.47 m²·g⁻¹, 而 CeO₂-C 的孔结构较少且分布不均匀, 具体参数为平均孔径 15.21 nm, 比表面积为 13.67 m²·g⁻¹, 孔容为 0.05 cm³·g⁻¹. CeO₂-S 和 CeO₂-R 的比表面积及孔容都比 CeO₂-C 大得多, 平均孔径却在减少, 推测比表面积和平均孔径之间存在负相关关系, 催化剂中的小孔道占据了更多的比表面积, 导致材料比表面积增大, 较大的比表面积有利于暴露更多的表面吸附位点和活性位点^[20].

2.1.2 金属 La 掺杂的 CeO₂-R 催化剂的表征分析

CeO₂-R 掺杂 La 前后的 TEM 结果如图 4 所示. 掺杂金属 La 后, CeO₂-R 依旧呈现纳米棒状结构. 在图 4(b) 中除了观察到 CeO₂(110) 晶面的晶格间距(0.192 nm)外, 还有 La₂O₃(200) 和(110) 晶面所对应的晶格间距(0.169 nm 和 0.198 nm)^[21]. Mu

等^[22]在 Co₃O₄ 中引入 Cu 来调节催化剂的氧空位含量, 研究发现 Cu 掺杂的 Co₃O₄ 的(311) 和(400) 峰向较高的 2θ 值有小的偏移, 表明 Cu 已经掺杂到 Co₃O₄ 中, XRD 图谱中没有 CuO 峰, 金属则表明 Cu 在钴氧化物上高度分散. 同理, xLa-CeO₂ 的 XRD 图谱如图 4(e) 所示, 掺杂前后没有显著差异, 均只检测到 CeO₂ 相, 但掺 La 的 CeO₂ 在 28.5°(111) 和 47.4°(200) 处的峰向右偏移, 进一步证明金属 La 已通过掺杂手段进入到 CeO₂ 晶格内, 最终形成固溶体结构. 图 4(f) 为金属 La 掺杂进入 CeO₂ 晶格前后的 XPS 全谱扫描结果, 可以发现掺杂后有 La 元素谱峰出现. 因此, 通过 TEM、XRD 及 XPS 三种表征手段共同证明成功合成了铈镧固溶体^[9].

2.2 催化剂脱除 COS 的性能

在反应温度为 75 °C, COS 的入口浓度为 1600 ~ 1700 mg·m⁻³, 反应空速(GHCV)为 10000 mL·g⁻¹·h⁻¹ 的反应条件下, 不同形貌的 CeO₂ 对 COS 的脱除效果如图 5(a) 所示, CeO₂-R 脱除 COS 的效果最佳, 100% 的 COS 脱除效率能维持 240 min, CeO₂-S 催化剂 100% 脱除 COS 的效果能维持 150 min, 与 CeO₂-R 催化剂的相比, 100% 脱除效率维持时间下降了 37.5%, CeO₂-C 对 COS 的脱除效果最差, 在 60 min 内脱除率下降至 85% 以下. 掺杂不同 La 含量的 CeO₂-R 脱除 COS 的效果如图 5(b) 所示,

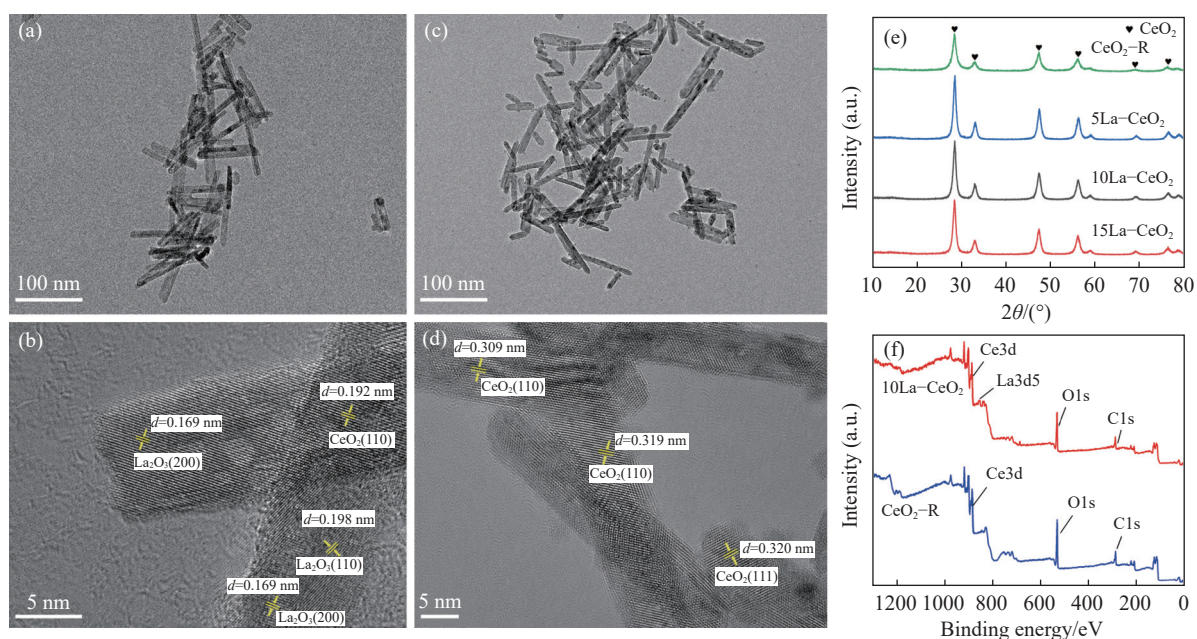


图4 CeO₂-R 掺杂不同含量金属 La 的表征图谱. (a)10La-CeO₂ 的 TEM 图; (b)10La-CeO₂ 的晶格条纹分析图; (c)CeO₂-R 的 TEM 图; (d)CeO₂-R 的晶格条纹分析图; (e)CeO₂-R 掺杂不同含量金属 La 的 XRD 图谱; (f)CeO₂-R 掺杂 10% 金属 La 的 XPS 图谱

Fig.4 Characterization spectra of CeO₂-R doped with different amounts of metal La: (a) TEM image of 10La-CeO₂; (b) lattice fringe analysis of 10La-CeO₂; (c) TEM image of CeO₂-R; (d) lattice fringe analysis of CeO₂-R; (e) XRD spectra of CeO₂-R doped with different amounts of metal La; (f) XPS spectra of CeO₂-R doped with 10% metal La

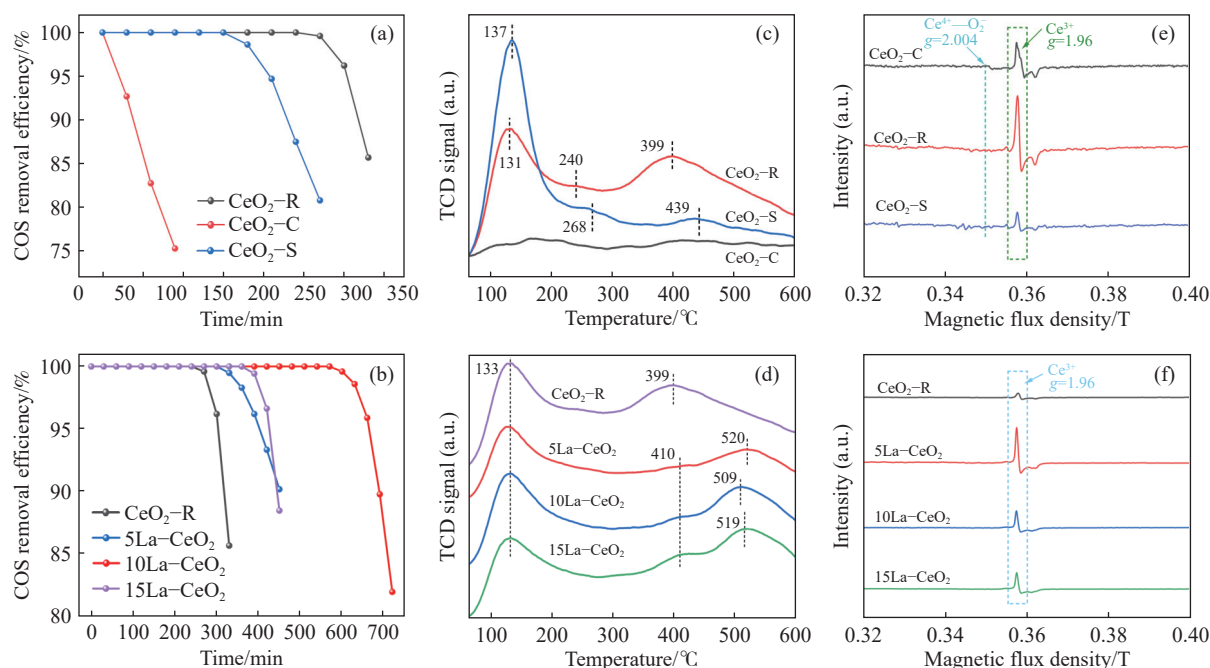


图 5 不同形貌 CeO_2 及 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 掺杂不同 La 含量对 COS 的脱除效率图及表征分析图。(a) 不同形貌的 CeO_2 催化剂对 COS 的脱除效率图; (b) $\text{CeO}_2\text{-R}$ 掺杂不同 La 含量的催化剂对 COS 的脱除效率图; (c) 不同形貌的 CeO_2 催化剂的 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 图谱; (d) $\text{CeO}_2\text{-R}$ 掺杂不同 La 含量的催化剂的 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 图谱; (e) 不同形貌的 CeO_2 催化剂的 EPR 分析图; (f) $\text{CeO}_2\text{-R}$ 掺杂不同 La 含量的催化剂的 EPR 分析图

Fig.5 Different morphologies of CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{-R}$ doped with different La contents on COS removal efficiency and characterization analysis: (a) COS removal efficiency of CeO_2 catalysts with different morphologies; (b) COS removal efficiency of $\text{CeO}_2\text{-R}$ catalysts doped with different La contents; (c) $\text{CO}_2\text{-TPD}$ spectra of CeO_2 catalysts with different morphologies; (d) $\text{CO}_2\text{-TPD}$ spectra of $\text{CeO}_2\text{-R}$ catalysts doped with different La contents; (e) EPR analysis of CeO_2 catalysts with different morphologies; (f) EPR analysis of $\text{CeO}_2\text{-R}$ catalysts doped with different La contents

掺杂后 COS 的脱除率较 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 有所提高; 随着金属 La 掺杂量的增加, 催化剂对 COS 的脱除效果呈先上升后下降的趋势, 当掺杂 10La-CeO_2 催化剂时, 对 COS 的脱除性能最好, 100% 脱除 COS 的维持时间为 570 min.

2.3 机理探究

2.3.1 催化剂表面的碱性位点和氧空位对 COS 脱除效果的影响

COS 水解是典型的碱催化反应, 表面碱性强度对 COS 的脱除至关重要, 同时氧空位可促进 H_2O 解离生成 -OH 从而提高水解效率. 因此利用 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 和 EPR 探究催化剂表面碱性强度和氧空位含量对催化剂脱除 COS 的性能影响.

在 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 实验中, 一般将温度范围分为 3 个区域, 分别为 $50 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ (弱碱性中心)、 $200 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ (中碱性中心) 和 $400 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ (强碱性中心). 通常小于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的解吸峰是吸附于催化剂表面羟基上的 CO_2 脱附^[23], $200 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 的解吸峰与 $\text{M}^{n+}\text{-O}^{2-}$ 酸碱对有关, 大于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的解吸峰代表 CO_2 与低配位的不饱和 O^{2-} 阴离子相互作用, 与强 Lewis 碱性位点或者与碳酸盐的分解相关^[24]. 从图 5(c) 中可以观察到, $\text{CeO}_2\text{-S}$ 和 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 分别在 $137\text{ }^\circ\text{C}$

和 $131\text{ }^\circ\text{C}$ 存在一个解吸峰, 这主要是由催化剂表面的羟基基团的存在而产生的峰, 表明 $\text{CeO}_2\text{-R}$ 和 $\text{CeO}_2\text{-S}$ 催化剂表面本身就含有一定数量的羟基基团, 对比解吸峰面积可知, $\text{CeO}_2\text{-S}$ 表面存在的羟基更多, 而 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 在此温度下无特征峰出现. 对于 COS 催化水解, 较为认可的是由 George 等^[25] 提出的“协调机理”理论. 即催化剂上表面的碱性位点含有大量羟基基团, 而羟基基团具有亲水性, 可以吸引周围水分子, 部分水分子会转化为羟基基团, 使水解催化剂的表面覆盖 -OH 和 H_2O , COS 随后在离子偶极作用下吸附在催化剂表面进而发生水解反应, 因此, 较多的表面羟基有助于 COS 的吸附水解.

在 EPR 表征中, g 值表示自由基或未配对电子的 g 因子, 是一种物理常数, 表示在磁场下电子的磁矩与其自旋矢量之间的比值. $g=2.004$ 的信号归属于与 Ce^{4+} 离子结合的超氧阴离子 O^{2-} , 其信号强度代表氧空位的浓度. 而图 5(e) 中的 g 值为 1.96 的信号归属于与晶体中未配对电子 (O^{2-} 和 O^-) 相邻的 Ce^{3+} 物种^[26], Ce^{3+} 含量越高, 信号强度越强, 氧空位含量就越多. 三种不同形貌的催化剂均能检测到氧空位的存在, $\text{CeO}_2\text{-R}$ 的氧空位信号强度远

高于 $\text{CeO}_2\text{-S}$ 和 $\text{CeO}_2\text{-C}$, 按由高到低的顺序排列为 $\text{CeO}_2\text{-R} > \text{CeO}_2\text{-C} > \text{CeO}_2\text{-S}$. 结合图 5(c) 观察, $\text{CeO}_2\text{-S}$ 在弱碱性位点的解吸峰强度最高(即催化剂表面的羟基含量最多), 但氧空位信号峰强度最低; $\text{CeO}_2\text{-C}$ 氧空位含量较 $\text{CeO}_2\text{-S}$ 多, 但 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 催化剂几乎不存在表面羟基; 对比图 5(a) 中两种催化剂对 COS 的脱除效果, 发现 $\text{CeO}_2\text{-S}$ 的 100% 脱硫率维持 150 min, 而 $\text{CeO}_2\text{-C}$ 在 60 min 内下降至 80% 以下. 说明碱性位点的存在是脱除 COS 的关键. 通过对比发现, $\text{CeO}_2\text{-R}$ 较 $\text{CeO}_2\text{-S}$ 表面羟基含量较少, 但氧空位含量却远高于 $\text{CeO}_2\text{-S}$, 结合图 5(a) 催化剂脱除 COS 的性能可知, $\text{CeO}_2\text{-R}$ 比 $\text{CeO}_2\text{-S}$ 多维持了 90 min 的 100% 脱除效率.

掺杂不同含量的金属 La 后的 CeO_2 催化剂在 133 °C 附近存在归属于弱碱性位点的解吸峰, 强度按 $\text{CeO}_2\text{-R} > 10\text{La-CeO}_2 > 15\text{La-CeO}_2 > 5\text{La-CeO}_2$ 递减(图 5(d)); 氧空位强度均明显提高. 由于 CeO_2 属于可还原性金属氧化物, 其氧空位属于强路易斯碱位点, 因此掺杂金属 La 后的 CeO_2 催化剂碱性强度及数量均有所提高. 氧空位可以降低周围小分子活化和分解的反应活化能^[27], 有利于水分子活化生成—OH, 从而提高催化剂催化水解 COS 的效率. 与 5La-CeO_2 和 15La-CeO_2 相比, 10La-CeO_2 存在更多的表面羟基, 虽然 5La-CeO_2 氧空位信号强度最高, 但如前文所述催化剂表面羟基基团的存在有助于 H_2O 和 COS 的吸附及反应, 因此 10La-CeO_2 表现出更优越的 COS 脱除能力. 结合上文对三种形貌 CeO_2 的 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 及 EPR 结果分析, 说明表面羟基是低温催化水解 COS 的活性物质, 氧空位通过活化 H_2O 生成—OH, 从而促进催化剂催化水解 COS 的效率. 因此若催化剂本身表面羟基产生不足, 即使存在更多氧空位也无法实现 COS 脱除效率的大幅提升.

2.3.2 添加不同体积分数的氧气对 COS 脱除效果的影响

混合气中氧气的体积分数是影响催化剂脱除 COS 效率的一个重要因素, 本研究考察了在不同氧气体积分数(0、0.5%、1%、1.5%)条件下, 催化剂 10La-CeO_2 对 COS 脱除效率的影响. 如图 6 所示, 随着氧气体积分数的增加, 催化剂对 COS 的脱除效率呈先增后减的趋势. 在无氧条件下, 100% 的 COS 脱除率维持了 9.5 h, 当氧气体积分数为 0.5% 时, COS 的脱除效果最佳, 100% 的脱除率维持了 19 h, 随着氧气体积分数提升至 1% 时, 100% COS 脱除率的维持时间逐渐降低(维持时间为 14 h);

但相较于无氧体系, 脱除率还是有极大的提高, 当氧气体积分数提升至 1.5% 时, 催化剂对 COS 的脱除效率急剧下降, 仅维持了 5.5 h.

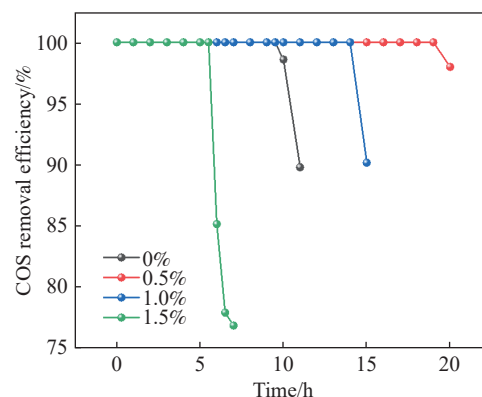


图 6 不同体积分数的氧气对 COS 脱除率的影响

Fig.6 Effect of oxygen with different volume fraction on the removal rate of COS

由此可知, 适量的氧气可以提高 10La-CeO_2 催化剂脱除 COS 的效率, 但氧气体积分数过高, 会导致氧空位被大量填充, 使催化剂表面的活性位点减少, 不利于水解反应的进行; 此外, 产物 H_2S 氧化生成硫酸盐类物质, 覆盖在催化剂表面, 使催化剂硫中毒, 加速了催化剂的失活^[28].

2.3.3 失活机理的探究

进一步通过 XPS 对催化剂 Ce 元素的表面价态和催化剂表面电荷的转移进行了表征, 如图 7(a) 所示, Ce^{3+} 原子数占 Ce 元素总量的比值按从大到小的顺序排列为 $10\text{La-CeO}_2\text{-Fresh}$ (反应前)(20.14%) > $10\text{La-CeO}_2\text{-Used}$ (反应后)(19.6%) > $\text{CeO}_2\text{-R}$ (11.7%), 表明随着反应结束, 催化剂氧空位含量减少, 说明氧空位在整个反应过程中发挥着一定的作用. Ce^{3+} 物种结合能位置的变化还能体现催化剂表面电子状态的变化^[29], 在本研究中, $\text{CeO}_2\text{-R}$ 在 $\text{Ce } 3d^{5/2}$ 区域上的 Ce^{3+} 物种结合能位于 902.92 eV, 而掺杂 La 后的 10La-CeO_2 催化剂上的 Ce^{3+} 物种结合能向低结合能偏移至 902.61 eV, 电子转移数越多, 发生还原反应越强, 进而产生更多的氧空位.

反应前后氧空位的含量变化也可以从 O1s 光谱中看出, 如图 7(b) 所示, 结合能位于 529.28 ~ 529.35 eV 处的峰与晶格氧(O_α ; O^{2-})有关, 而结合能位于 531.48 ~ 531.68 eV 处的峰则与表面吸附氧(O_β ; O^{2-} 、 O_2^- 或 O^-)有关, 结合能在 533.28 ~ 533.58 eV 范围内的峰与其他弱结合的氧(O_γ)有关^[30], 如吸附的分子水和羟基(OH^-). $\text{O}_\beta/(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta+\text{O}_\gamma)$ 的比值通常表示催化剂表面氧空位的含量, 而 $\text{O}_\gamma/(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta+\text{O}_\gamma)$

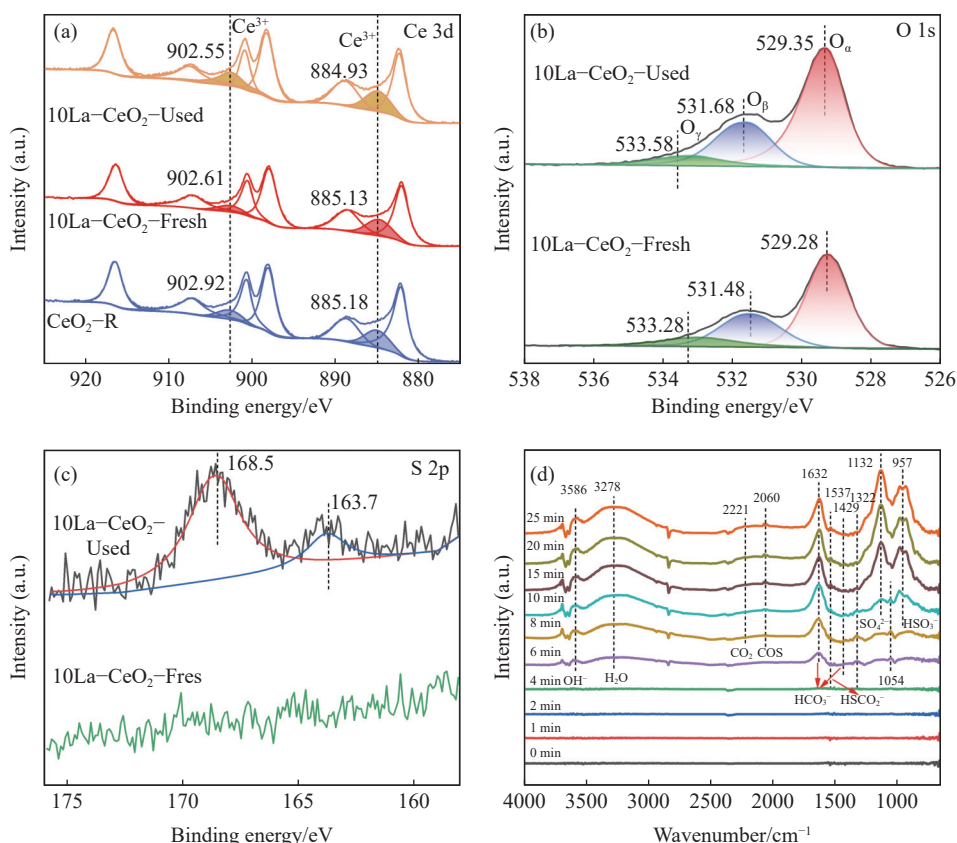


图7 10La-CeO₂ 催化剂反应前后的 XPS 图谱和反应过程中的原位红外漫反射光谱分析图。(a) 10La-CeO₂ 催化剂反应前后的 Ce 3d 的 XPS 图谱; (b) 反应前后 O 1s 的 XPS 图谱; (c) 反应前后 S 2p 的 XPS 图谱; (d) 原位红外漫反射光谱图

Fig.7 XPS Spectra of 10La-CeO₂ catalyst before and after reaction and *in situ* DRIFTS analysis: (a) Ce 3d XPS spectra before and after reaction for 10La-CeO₂ catalyst; (b) O 1s XPS spectra before and after reaction; (c) S 2p XPS spectra before and after reaction; (d) *In situ* DRIFTS spectra

的比值用于评估表面羟基含量。对比 10La-CeO₂-Fresh、10La-CeO₂-Used 中 O_β/O 的比例由 28.82% 下降至 28.12% (氧空位含量在减少), 表明氧空位参与了反应; O_γ/O 的比例从 9.44% 下降至 7.28%, 说明催化剂表面羟基含量也在降低, 表明在反应过程中消耗了催化剂表面的羟基, 催化剂的表面羟基作为 COS 催化水解的活性官能团, 能提供 COS 水解所需的中、中强碱性位点, O_γ 的消耗表明了 COS 在催化剂表面的有效水解^[31]。如图 7(c) 所示 S 2p 光谱在 163.7 eV 和 168.5 eV 结合能处的峰分别与硫化物和硫酸盐中的硫有关^[32], 硫化物中的 S²⁻ 数量与硫酸盐中的 S 原子数量占 S 元素总量的百分比分别为 20.46% 和 79.54%, 其分别来自于催化剂表面的硫化物和经 H₂S 氧化生成硫酸盐, 表明水解过程中发生副反应, 生成硫酸盐物种沉积在 10La-CeO₂ 表面, 堵塞孔隙, 覆盖活性中心, 催化剂硫中毒, 这被认为是催化剂失活的主要原因^[33]。

为了研究 10La-CeO₂ 催化剂上非均相水解反应过程中的表面官能团变化和气体产物, 进行原位红外漫反射光谱实验 (*in situ* DRIFTS)。在与反

应气体接触之前, 将样品放置在温度为 573.15 K 的原位室中, 在流量为 200 mL·min⁻¹ 的空气 (O₂ 体积占比为 20%, N₂ 体积占比为 80%) 气氛下进行预处理, 持续 30 min; 然后关 O₂ 在 N₂ 气氛中催化剂被冷却至 75 °C 时采背景, 最后在通水条件 (相对湿度为 17%) 下, 引入浓度为 1600 ~ 1700 mg·m⁻³, 流速为 100 mL·min⁻¹ 的反应气 COS (N₂ 为平衡气), 整个实验在反应 25 min 内完成。

如图 7(d) 所示, 光谱随着反应时间的增加而逐渐变化。在 957 cm⁻¹ 和 1132 cm⁻¹ 的频带归结为 HSO₃⁻/SO₄²⁻ 的振动, XPS 中对 S2p 元素的分析相一致。1429 cm⁻¹ 和 1623 cm⁻¹ 的强光谱带对应于碳酸氢盐 (HCO₃⁻) 中 O—C—O 键的振动。在 1322 cm⁻¹ 和 1537 cm⁻¹ 的频带可归结为 HSCO₂ 的 O—C—O 对称与不对称的拉伸振动^[34]。而波长范围在 3000 ~ 3500 cm⁻¹ 内的峰代表 H₂O 的振动带, 随着时间的推移, 其峰强度显著增加; 3586 cm⁻¹ 波长处的相关振动带归属于表面—OH 的振动峰, 其峰强度也在增加, H₂O 与—OH 的振动峰均在一定程度上有所增加, 表明 H₂O 不断吸附在 10LaCeO₂ 上, 进而保

证了水解反应的进行;更加证实了—OH官能团的增加是由催化剂表面形成氧空位促进水的解离而产生的^[22],此结果与2.3.1中的EPR和CO₂TPD结果一致.随着COS的持续流入,在2060 cm⁻¹处的吸收峰对应于COS的反对称拉伸振动光谱的耦合,在COS水解过程中发生了COS振动,随着时间的增加峰值强度也在增加,HCO₃⁻逐渐增多,HSCO₂⁻开始增加较快,后随时间增加而减少,表明HSCO₂⁻为中间产物,2221 cm⁻¹处的吸收峰被分配给吸附的CO₂,CO₂为水解反应的产物;而在第15 min时,HSO₃⁻/SO₄²⁻的峰强度明显增加,由催化剂上的中间体氧化产生^[35].

结果表明,HSCO₂⁻是主要的中间产物.在3586 cm⁻¹相关振动带为存在表面—OH的振动峰,表明催化剂表面—OH也参与水解反应,与CO₂-TPD的结果和实验效果图一致;但在水解过程中HSO₃⁻/SO₄²⁻的吸收峰逐渐增加,说明亚硫酸氢盐和硫酸盐逐渐累积,最终造成催化剂的失活.

3 结论

在本研究中,我们系统研究了三种不同形貌(棒状、正方体状、球状)的CeO₂以及在CeO₂-R上掺杂La对催化剂表面性质的调控效果.

(1)CeO₂-R表现出更多的(110)晶面氧空位,因此在脱除COS方面表现最佳.

(2)在CeO₂-R上掺杂质量分数为10%的La,形成固溶体结构,La与CeO₂之间的协同作用导致催化剂表面形成不对称的氧空位,有力促进了H₂O的活化和解离,形成—OH基团,从而显著提高了COS的水解活性.

(3)通过CO₂-TPD和EPR结果表明,表面羟基是COS水解的活性物质,氧空位的存在能提高催化剂催化水解COS的效率.若催化剂本身表面羟基产生不足,即使存在更多氧空位,也无法实现COS脱除效率的大幅提升.因此,在CeO₂表面同时存在大量氧空位和碱性位点时,两者的协同作用有利于COS的水解.

(4)通过原位DRIFTS实验,我们观察到在COS水解过程中,产生了丰富的中间产物HSCO₂⁻,并在反应过程中发现了氧化亚硫酸盐和硫酸盐的积累.这最终导致催化剂硫中毒,是催化剂失活的主要原因.

总体而言,本研究揭示了CeO₂形貌、氧空位、碱性位点等对COS水解活性的关键影响因素.

此外,La的引入通过协同作用进一步优化了催化剂的表面结构,提高了催化性能.然而,氧气体积分数的增加会对催化效果产生负面影响,需要在氧气体积比浓度的控制上寻求平衡.

这项研究为CeO₂基催化剂在低温脱硫中的作用机制的探究提供理论依据,并为设计更高效的催化剂提供了有益的指导.

参 考 文 献

- [1] Liang J X, Li X W, Liu D Q. A review of catalysts with activities for simultaneous hydrolyses of carbonyl sulfide and carbon disulfide at low temperatures. *Mater Rep*, 35(21): 21028 (梁键星, 李咸伟, 刘道清, 等. 协同催化水解羰基硫和二硫化碳的低温催化剂的研究进展. 材料导报, 2021, 35(21): 21028)
- [2] Song X, Ning P, Wang C, et al. Research on the low temperature catalytic hydrolysis of COS and CS₂ over walnut shell biochar modified by Fe-Cu mixed metal oxides and basic functional groups. *Chem Eng J*, 2017, 314: 418
- [3] Cao R, Ning P, Wang X Q, et al. Low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide in blast furnace gas using Al₂O₃-based catalysts with high oxidation resistance. *Fuel*, 2022, 310: 122295
- [4] Chiche D, Schweitzer J M. Investigation of competitive COS and HCN hydrolysis reactions upon an industrial catalyst: Langmuir-Hinshelwood kinetics modeling. *Appl Catal B Environ*, 2017, 205: 189
- [5] Zhang G Q, Kan X, Zheng Y, et al. A solid thermal and fast synthesis of MgAl-hydroxalcite nanosheets and their applications in the catalytic elimination of carbonyl sulfide and hydrogen sulfide. *New J Chem*, 2021, 45(7): 3535
- [6] Kong X Y, Ding J, Xie L, et al. Lanthanum-bismuth mixed oxide catalyst with improved activity for carbonyl sulfide hydrolysis. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(3): 109830
- [7] Zhu C Z, Wei X Q, Li W Q, et al. Crystal-plane effects of CeO₂ {110} and CeO₂ {100} on photocatalytic CO₂ reduction: Synergistic interactions of oxygen defects and hydroxyl groups. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(38): 14397
- [8] Yuan C Z, Zhao H R, Huang S Y, et al. Promoting the activation of H₂O via vacancy defects over metal-organic framework-derived cobalt oxide for enhanced oxygen evolution. *Int J Hydrog Energy*, 2023, 48(84): 32598
- [9] Zhao S Z, Kang D J, Liu Y P, et al. Spontaneous formation of asymmetric oxygen vacancies in transition-metal-doped CeO₂ nanorods with improved activity for carbonyl sulfide hydrolysis. *ACS Catal*, 2020, 10(20): 11739
- [10] Cao R, Wang X Q, Ning P, et al. Advantageous role of N-doping on K@Al in COS/CS₂ hydrolysis: Diminished oxygen mobility and rich basic sites. *Fuel*, 2023, 337: 126882
- [11] Fleming P, Farrell R, Holmes J, et al. The rapid formation of La(OH)₃ from La₂O₃ powders on exposure to water vapor. *J Am*

- Ceram Soc*, 2010, 93(4): 1187
- [12] Zhang T F, Wang W W, Gu F N, et al. Enhancing the low-temperature CO₂ methanation over Ni/La–CeO₂ catalyst: The effects of surface oxygen vacancy and basic site on the catalytic performance. *Appl Catal B Environ*, 2022, 312: 121385
- [13] Schmitt R, Nenning A, Kraynis O, et al. A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions. *Chem So Rev*, 2020, 49(2): 554
- [14] Song X, Ning P, Wang C, et al. Catalytic hydrolysis of COS over CeO₂ (110) surface: A density functional theory study. *Appl Surf Sci*, 2017, 414: 345
- [15] Spezzati G, Benavidez A D, DeLaRiva A T, et al. CO oxidation by Pd supported on CeO₂(100) and CeO₂(111) facets. *Appl Catal B Environ*, 2019, 243: 36
- [16] Qi L, Yu Q, Dai Y, et al. Influence of cerium precursors on the structure and reducibility of mesoporous CuO–CeO₂ catalysts for CO oxidation. *Appl Catal B Environ*, 2012, 119–120: 308
- [17] Hojo H, Mizoguchi T, Ohta H, et al. Atomic structure of a CeO₂ grain boundary: The role of oxygen vacancies. *Nano Lett*, 2010, 10(11): 4668
- [18] Wang W, Xiong Z B, Jin J, et al. Influence of CS₂ pretreatment on the NH₃-SCR activity of CeO₂: Synergistic promotional effect of sulfation and reduction. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(6): 106836
- [19] Araújo M P, Soares O S G P, Fernandes A J S, et al. Tuning the surface chemistry of graphene flakes: New strategies for selective oxidation. *RSC Adv*, 2017, 7(23): 14290
- [20] Li B L, Wang F, Li K, et al. CeO₂-supported Fe, Co and Ni toward CO₂ hydrogenation: Tuning catalytic performance via metal-support interaction. *J Rare Earths*, 2023, 41(6): 926
- [21] Ding D G, Lu W B, Xiong Y, et al. Facile synthesis of La₂O₂CO₃ nanoparticle films and Its CO₂ sensing properties and mechanisms. *Appl Surf Sci*, 2017, 426: 725
- [22] Mu G y, Zeng Y, Zheng Y, et al. Oxygen vacancy defects engineering on Cu-doped Co₃O₄ for promoting effective COS hydrolysis. *Green Energy Environ*, 2023, 8(3): 831
- [23] Pu Y, Luo Y D, Wei X Q, et al. Synergistic effects of Cu₂O-decorated CeO₂ on photocatalytic CO₂ reduction: Surface Lewis acid/base and oxygen defect. *Appl Catal B Environ*, 2019, 254: 580
- [24] Liu J X, Li Y M, Zhang J, et al. Glycerol carbonylation with CO₂ to glycerol carbonate over CeO₂ catalyst and the influence of CeO₂ preparation methods and reaction parameters. *Appl Catal A Gen*, 2016, 513: 9
- [25] George Z M. Effect of catalyst basicity for COS-SO₂ and COS hydrolysis reactions. *J Catal*, 1974, 35(2): 218
- [26] Cheng X X, Zhang X Y, Su D X, et al. NO reduction by CO over copper catalyst supported on mixed CeO₂ and Fe₂O₃: Catalyst design and activity test. *Appl Catal B Environ*, 2018, 239: 485
- [27] Li H, Qin F, Yang Z P, et al. New reaction pathway induced by plasmon for selective benzyl alcohol oxidation on BiOCl possessing oxygen vacancies. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(9): 3513
- [28] He E Y, Huang G, Fan H L, et al. Macroporous alumina- and titania-based catalyst for carbonyl sulfide hydrolysis at ambient temperature. *Fuel*, 2019, 246: 277
- [29] Zhang Y, Zhao S N, Feng J, et al. Unraveling the physical chemistry and materials science of CeO₂-based nanostructures. *Chem*, 2021, 7(8): 2022
- [30] Wang Z H, Jiao M Y, Chen Z P, et al. Effects of montmorillonite and anatase TiO₂ support on CeO₂ catalysts during NH₃-SCR reaction. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 320: 111072
- [31] Shu S, Guo J X, Liu X L, et al. Effects of pore sizes and oxygen-containing functional groups on desulfurization activity of Fe/NAC prepared by ultrasonic-assisted impregnation. *Appl Surf Sci*, 2016, 360: 684
- [32] Wang L L, Ji L P, Li W W, et al. Fabrication of Cu₂S hollow nanocages with enhanced high-temperature adsorption activity and recyclability for elemental mercury capture. *Chem Eng J*, 2022, 427: 130935
- [33] Wang Z, Xie K Y, Jiang B S, et al. Effects of sulfur poisoning on physicochemical properties and performance of MnO₂/AlNi-PILC for toluene catalytic combustion. *J Hazard Mater*, 2022, 435: 128950
- [34] Liu Y C, He H. Experimental and theoretical study of hydrogen thiocarbonate for heterogeneous reaction of carbonyl sulfide on magnesium oxide. *J Phys Chem A*, 2009, 113(14): 3387
- [35] He D, Yi H H, Tang X L, et al. The catalytic hydrolysis of carbon disulfide on Fe–Cu–Ni/AC catalyst at low temperature. *J Mol Catal A Chem*, 2012, 357: 44