

贵金属负载催化剂用于 CO 氧化研究进展

邹洋^{1,2}, 刘霄龙^{1,*}, 朱廷钰^{1,*}

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 钢铁烧结烟气中一氧化碳(CO)的过度排放对地区空气质量和人体健康构成了严重的威胁。贵金属负载催化剂因其催化效率高、耐水抗硫性能好,在CO催化净化中受到了广泛的关注。然而,贵金属的稀缺性和昂贵价格以及复杂的烟气组分,限制了其在工业烟气治理领域的应用。因此,基于CO氧化的相关研究来指导降低贵金属负载量和提高催化剂抗中毒性能尤为重要。在现有文献的基础上,首先分析了典型贵金属负载催化剂在CO催化氧化领域的应用情况。其次,探究了制备方法、贵金属分布状态以及配位环境等物化性质,以及H₂O和SO₂对CO催化性能的影响。随后,总结了贵金属负载催化剂上的CO反应机理。最后,展望了贵金属负载催化剂催化氧化CO方面的未来研究方向,以期能为开发适用于烧结烟气的CO贵金属负载催化剂的优化设计提供指导。

关键词: CO 净化; 贵金属; 催化氧化; 反应机理; 烧结烟气

中图分类号: X701

文献标识码: A

Research Progress on CO Oxidation with Supported Noble Metal Catalysts

ZOU Yang^{1,2}, LIU Xiaolong^{1,*}, ZHU Tingyu^{1,*}

(1. *Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The excessive emission of carbon monoxide (CO) from steel sintering flue gas poses a significant threat to regional air quality and human health. This necessitates the development of effective CO treatment technologies for sintering flue gas. Among these, catalytic oxidation technology has emerged as a stable and efficient method for CO removal, leading to extensive research in this area. Noble metal-loaded catalysts, including those based on platinum (Pt), palladium (Pd), gold (Au), ruthenium (Ru), and iridium (Ir), are considered to have great application potential due to their excellent low-temperature oxidation performance and resistance to water and sulfur. However, challenges arise from the scarcity and high cost of noble metals, as well as the complex composition of flue gases. These factors complicate the application of noble metal-loaded catalysts in industrial settings, highlighting the importance of research focused on CO oxidation. Such studies are vital for reducing noble metal usage and enhancing the anti-poisoning performance of these catalysts. The activity of noble catalysts is primarily influenced by their physicochemical properties, including morphology, particle size, elemental doping, support type, oxygen vacancies, and surface hydroxyl groups. It has been observed that a moderate amount of H₂O can enhance CO oxidation on these catalysts, while excessive H₂O can inhibit the reaction due to competitive adsorption effects. Additionally, the presence of SO₂ in the atmosphere can lead to its adsorption on noble metal active sites or carrier, further diminishing the adsorption efficiency of CO and O₂ and causing carrier sulfation. The CO oxidation reaction on noble

收稿日期: 2024-12-02

修回日期: 2025-01-17

接受日期: 2025-02-11

DOI: 10.20078/j.cep.20250301

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52170118)

第一作者: 邹洋(1994—),男,四川泸州人,博士研究生,主要研究方向为贵金属负载催化剂研究。E-mail: yzou@ipe.ac.cn

通讯作者: 刘霄龙(1987—),男,河南安阳人,研究员,主要研究方向为工业烟气减污降碳。E-mail: liuxl@ipe.ac.cn

朱廷钰(1971—),男,山西临汾人,研究员,主要研究方向为工业烟气减污降碳。E-mail: tyzhu@ipe.ac.cn

metal-loaded catalysts is governed by three mechanisms: Langmuir-Hinshelwood (L-H), Mars-van Krevelen (MvK), and Eley-Rideal (ER). H₂O plays a dual role in these pathways, enhancing CO catalytic oxidation in some cases while inhibiting it in others. However, the presence of SO₂ typically reduces the adsorption performance of CO and O₂, which can lead to decreased catalyst activity or even deactivation. Given the emission characteristics of sintering flue gas, future research on noble metal-supported catalysts should focus on three aspects: (1) improving stability and anti-poisoning performance: Even after desulfurization, sintering flue gas contains residual SO₂, necessitating catalysts that can withstand such conditions, (2) investigating activity in complex pollutant environments: Research should explore the activity of noble metal-based catalysts in the presence of various pollutants, including SO₂, heavy metals, alkali metal dust, and chlorine-containing VOCs, and (3) reducing noble metal loading: Given the high flow rates of sintering flue gas, it is crucial to develop strategies that minimize noble metal usage while maintaining effective CO treatment.

Keywords: CO purification; Noble metals; Catalytic oxidation; Reaction mechanism; Sintering flue gas

0 引言

CO 过度排放对空气质量和居民身体健康构成了严重的威胁^[1-2], 其人为排放主要来源为居民燃煤、机动车尾气和工业烟气。随着煤改气政策的实施和新能源汽车行业的发展, 工业烟气成为了 CO 排放的主要来源^[3]。工业排放源中, 钢铁行业是主要的 CO 排放源^[4]。2023 年, 中国粗钢产量为 10.29 亿 t, 占比超过 50%, 高居世界第一。随着钢铁产业迅速发展、产能扩大, 燃烧效率低、燃煤用量大、烟气处理装置配置较少等问题导致了 CO 的大量排放。因此, 开展钢铁行业烟气 CO 高效净化技术迫在眉睫。

钢铁行业中, 烧结工序 CO 排放占比最大, CO 治理技术主要针对烧结烟气展开研究。根据治理阶段, CO 治理技术可分为源头治理、过程控制和末端治理^[5]。近几年来, CO 源头治理和过程控制技术已经被工程化应用, 但减排空间有限, 不能满足当前的排放要求。因此, 末端治理技术被认为是实现 CO 深度净化的关键技术^[6]。其中, CO 催化氧化技术被认为是最适用于工业烟气的净化技术^[7]。该技术的关键在于催化剂。CO 催化剂可分为过渡金属负载催化剂和贵金属负载催化剂。过渡金属负载催化剂主要包括 Cu 基^[8]、Co 基^[9]、Fe 基^[10] 和 Mn 基催化剂^[11]。虽然过渡金属负载催化剂成本低廉, 并拥有良好的低温活性, 但烟气中的 SO₂ 等物质对催化剂有严重的毒害作用, 难以在复杂的烟气环境中应用^[9,12]。贵金属负载催化剂因其优异的催化氧化性能受到广泛的关

注^[13-16], 其主要有 Au 基^[17]、Pd 基^[18]、Ru 基^[19]、Pt 基^[20]、Ir 基催化剂^[21]。然而, 贵金属的稀缺性和昂贵价格限制了贵金属负载催化剂在工业烟气治理领域的应用。因此, 基于 CO 氧化的相关研究来指导降低贵金属负载量和提高催化剂抗中毒性能具有十分重要的意义。

本文整理和分析了贵金属负载催化剂对 CO 催化氧化的相关研究, 揭示了制备方法、贵金属分布状态以及配位环境等物化性质对 CO 催化剂性能的影响机制, 总结了贵金属负载催化剂上的 CO 反应机理, 以期研发适用于烧结烟气 CO 净化的贵金属低负载催化剂的优化设计提供指导。

1 贵金属负载催化剂

贵金属负载催化剂中, Pt 和 Au 负载催化剂在低温下表现出优异的 CO 催化活性^[22-23], 而在类似条件下, Pd 负载催化剂的 CO 催化活性需要进一步提高^[24]。根据相关的文献报道, CO 催化剂的效率受制备方法、载体类型、贵金属纳米颗粒的形貌和尺寸、水含量等因素的影响显著。改进制备方法, 选择合适的载体, 调整贵金属纳米颗粒的尺寸, 有利于实现在低温下 CO 的高效转化^[25-26]。

1.1 Pt 基催化剂

Pt 基催化剂具有优异的 CO 低温催化反应活性, 被广泛应用于汽车尾气净化^[27]。CO 在 Pt 位点上表现出较强的吸附性, 一定程度上抑制了 O₂ 在低温下的吸附活性。随着温度的升高, O₂ 被吸附和激活, 导致 CO 氧化反应的速率加快^[28]。

制备方法对 Pt 基催化剂上活性金属的尺寸和

形貌有至关重要的影响,决定了催化剂的催化效率。BOUBNOV 等^[29]发现,制备方法能够影响催化剂颗粒内部之间的孔隙结构,从而影响 Pt 在催化剂表面的分散及其催化性能。研究表明, Pt/Al₂O₃ 上 2~3 nm 的 Pt 颗粒具有大量的低配位和活性的表面 Pt 原子, CO 氧化活性最好。CAI 等^[30]研究了不同制备方法(浸渍、干法球磨和湿法球磨)对 Pt/TiO₂ 催化剂 CO 氧化活性的影响。实验结果表明,浸渍法制备的 Pt/TiO₂ 表现出更好的催化活性,这归因于合适的物理结构导致催化剂表面 Pt 高分散、粒径小。

此外, HONG 和 SUN^[31]比较了采用浸渍法、沉积沉淀法和浸渍还原法等不同方法制备的 Pt/CeO₂ 催化剂的 CO 氧化活性。相对其他方法,浸渍还原法制备的 Pt/CeO₂ 上存在更多零价金属

Pt, 这促进了 O₂ 的吸附,增强了 CO 氧化(CO 在室温下可以完全氧化),表现出最好的催化活性。WANG 等^[32]采用简单的固体混合方法(Solution Combustion, SC)制备了一系列 Pt/1TiO₂-xZrO₂ 催化剂,并研究了在含 H₂O 和 SO₂ 的模拟烟气中对 CO 氧化的催化性能(图 1)。研究表明,合成的 Pt/1TiO₂-3ZrO₂ 具有最佳的抗硫和耐水性。这是由于 TiO₂ 的引入促进了 ZrO₂-SC 对 SO₂ 的解吸,并且 TiO₂ 的亲水性促进了 H₂O 在催化剂表面的解离,形成了具有较强 SO₂ 反应活性的表面羟基,进一步抑制了 SO₂ 对活性位点 Pt⁰ 的占据。此外,载体与硫酸盐结合后的酸度增强,抑制了 SO₂ 在催化剂表面的进一步吸附,从而使得 Pt 纳米粒子在反应过程中保持稳定的金属状态,保持其高效的 CO 氧化能力。

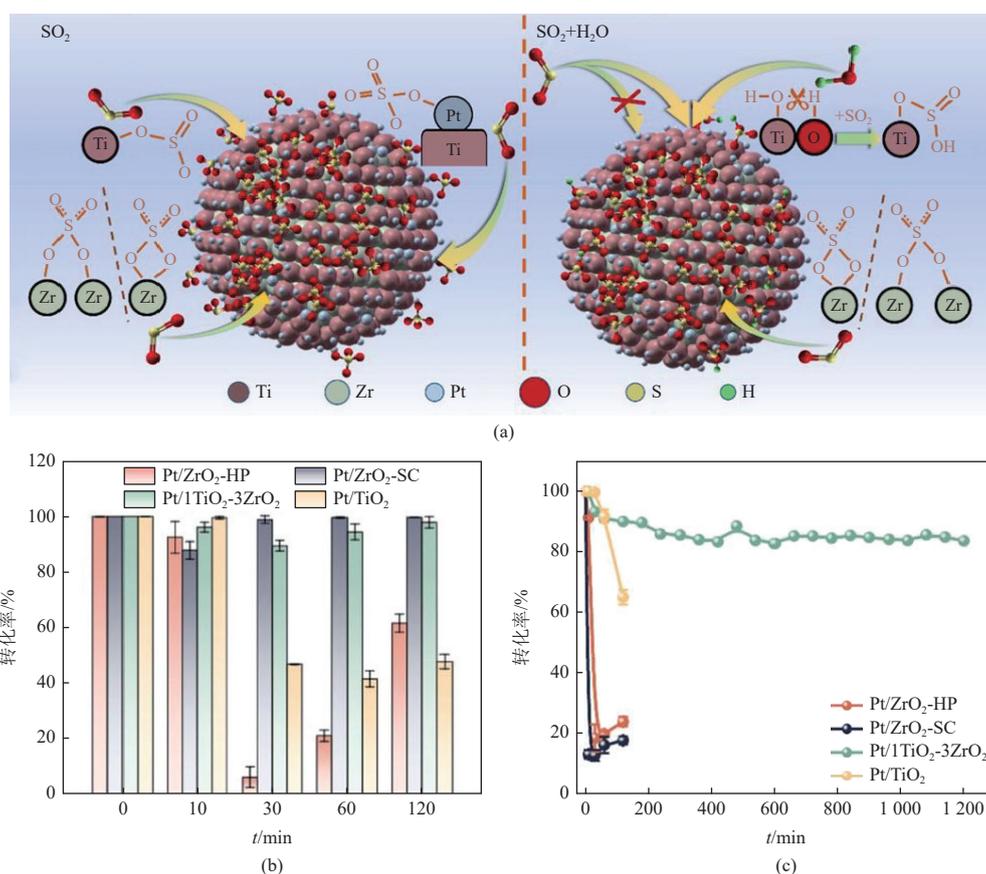


图 1 (a) H₂O 和 SO₂ 对 Pt/1TiO₂-3ZrO₂ 的影响机理, 不同催化剂 (b) 活性评价和 (c) 稳定性评估^[32]
 Fig. 1 Mechanism of the effects of H₂O and SO₂ and the activity characterization of Pt/1TiO₂-3ZrO₂^[32]

LI 等^[33]研究了 H₂O 对 Pt/FeO_x 催化剂上 CO 吸附特性的影响。与干燥条件相比, H₂O 的存在显著提高了催化剂的活性(在室温下实现了 CO 完全转化)和长期稳定性。这种提升归因于 H₂O 和 O₂ 在催化剂表面的共吸附,导致了表面氧

/羟基物质的形成。这些物质抑制了 CO 在 Fe³⁺ 位点上的吸附,并阻止了 FeO_x 和 Pt 纳米颗粒边界上 Fe³⁺ 活性位点的深度还原。DJINOVIC 等^[34]提出, Pt 基分子筛催化剂在富 H₂ 和少量 O₂ 存在的条件下,对 CO 氧化具有较高的选择性。

双金属催化剂通过联合不同金属的优点,可以表现出比单一金属催化剂更好的性能^[35]。HO等^[36]以高硅质含量的沸石为载体,研究了Pt/Pd比值对柴油氧化催化剂的氧化活性和硫中毒/再生的影响。结果表明,Pt-Pd合金的形成导致双金属催化剂中Pt的细胞晶格收缩,不仅提高了Pt的烧结性能,而且保留了Pd²⁺形式的大量Pd。此外,Pt-Pd合金还提高了颗粒的抗氧化性,从而提高了CO和环丙烷氧化催化剂的活性。值得注意的是,双金属Pt-Pd催化剂不仅延缓了因SO₂导致催化剂中毒失活的时间,而且在整个中毒期间保持了比单独Pd催化剂更好的性能。单独Pt催化剂也具有较好的抗硫性能,但在硫中毒后的催化活性均明显低于双金属催化剂。因此,与单金属催化剂相比,双金属催化剂耐硫性更高。

综上所述,不同方法制备的Pt基催化剂物质结构和化学性质不同,从而导致CO氧化性能的显著差异。此外,H₂O、O₂或H₂等不同的反应气氛对Pt基催化剂的氧化活性也有重要的影响。通常,适量的H₂O加入可以促进Pt基催化剂表面的CO氧化反应。SO₂对于Pt基催化剂上CO氧化具有抑制作用,可以通过复合载体改性和双金属结构优化来提高催化剂的抗硫性能。

1.2 Pd基催化剂

Pd基催化剂具有良好的热稳定性,并在催化氧化过程中表现出优异的性能^[37]。载体性质是影响Pd基催化剂性能的重要因素。过渡金属氧化物(如TiO₂、MnO_x、CeO₂)由于其优越的储氧能力和氧化还原能力,在CO氧化过程中通常被用作Pd等贵金属的载体^[38]。FERNÁNDEZ GARCÍA等^[39]发现,在Pd/Al₂O₃催化剂中引入CeO₂会导致CO氧化所需的初始温度显著降低约130℃。这种活性的提升归因于Pd/Ce界面上产生了缺陷,促进了CO和O₂在Pd/Ce界面上的活化和氧化。SATSUMA等^[40]研究了在低温CO氧化条件下,Pd负载在不同载体(CeO₂、TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、SiO₂)上的催化性能。CeO₂具有充足的储氧容量(100℃,2.1mmol/g),表现出更高的活性。CeO₂载体上Ce⁴⁺/Ce³⁺离子对的存在,促进了氧空位的产生,从而有效地吸附和释放氧。

CAMPOSECO等^[41]采用溶胶-凝胶法制备的MnO_x/TiO₂负载Pd纳米颗粒用于CO催化氧化。研究发现CO催化氧化过程中Pd-Mn相互作用促进新的Pd⁰/Pd²⁺活性位的形成,并且将Ti⁴⁺还原为

Ti³⁺物种,改善了Mn³⁺和Mn⁴⁺的氧化还原特性,从而提高了Pd-MnO_x/TiO₂的催化氧化能力。ZHANG等^[42]合成了一系列不同锰氧化物负载的低Pd负载量(0.3%质量分数)催化剂,并将其应用于CO低温催化氧化反应。研究结果表明,大量的晶格氧参与了CO氧化反应,其中Pd/OMS-2催化剂表现出异常高的氧化活性(16℃时,99%的CO被转化为CO₂)。此外,WU等^[37]用醇还原法在CeO₂纳米管上合成了Pd纳米催化剂。结果表明,CeO₂纳米管负载Pd催化剂因其具有较大的比表面积、高分散度的Pd物种和特殊的管状结构,使得催化剂在低温CO氧化反应中表现出优异的活性。

WU等^[43]利用常压X射线光电子能谱等表征技术,研究了一系列Co-Pd合金纳米颗粒在CO氧化反应中的表面演变,揭示了其催化活性组分依赖性的起源(图2)。研究发现,在反应条件下,Co在预处理后以氧化物的形式偏析到催化剂表面。高温下CO的暴露促使更多的Pd迁移到催化剂表面,而O₂的暴露则相反。随着Co含量的增加,由于CoO_x覆盖度的增加,在CO或O₂气氛下催化剂表面组成的变化不明显。催化性能与其表面组成的相关性表明,表面共存的Pd和CoO_x提供了负责促进CO氧化动力学的位点。研究表明,组分依赖的表面偏析行为和协同效应在许多其他双金属催化剂体系中起着至关重要的作用。

上述进展突出了提高载体的储氧能力或氧化还原能力,以促进Pd基催化剂有效吸附和释放O₂的重要性,从而促进CO的催化转化。其中,主要由CeO₂作为CO氧化载体组成的过渡金属氧化物具有较好的潜力。降低反应温度和贵金属负载量、提高催化剂的耐水性和耐硫性,是未来Pd负载催化剂研究中推进工业应用和节约成本的关键考虑因素。

1.3 Au基催化剂

1989年以前,大多数研究人员认为Au由于其在体相中的化学惰性而不能有效地用作催化剂^[44]。直到ZHANG等^[45]发现Au纳米粒子在非均相催化反应中表现出催化活性特性,引起了研究界的极大兴趣。此后,Au基催化剂因其能够在常温甚至更低的温度下实现CO的完全转化而被广泛研究,应用范围从汽车尾气净化,到H₂燃料净化和呼吸面罩开发^[46]。Au基催化剂的催化活性受制备方法、载体类型和纳米颗粒尺寸等因素

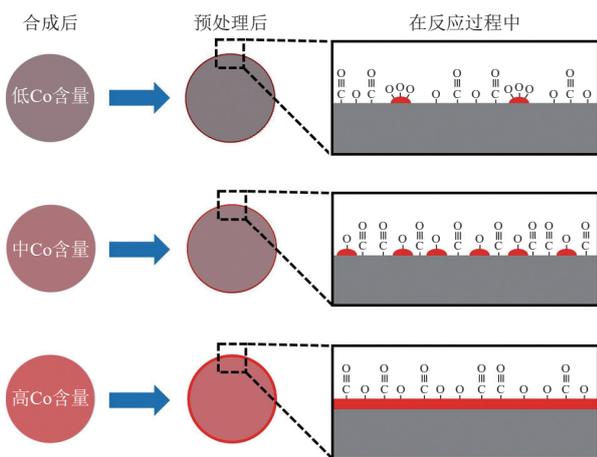


图2 不同Co含量的CoPd合金纳米颗粒的表面演化和双金属协同作用示意图^[43]

Fig. 2 Schematic diagram of the surface evolution and bimetallic synergy of CoPd alloy nanoparticles with different Co contents^[43]

的影响,导致了催化机理较为复杂。

制备Au基催化剂的方法多样,沉积沉淀法尤为有效。在该方法中,通过控制溶液的pH,可以实现Au在载体表面均匀沉积。CHAYAPORN等^[47]采用沉积沉淀法制备了Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂,并考察了CeO₂-ZrO₂载体组成对其在CO优先氧化反应中催化活性的影响。研究发现,Au/CeO₂-ZrO₂催化剂中一定量的Ce促进了固溶体的形成,促进了晶粒尺寸较小的Au³⁺和Au⁰纳米颗粒的活性。CHEN等^[48]对比了化学气相沉积法和沉积沉淀法制备的Au/Al₂O₃催化剂的催化活性。结果表明,用沉积沉淀法制备的Au/Al₂O₃催化剂比用化学气相沉积法制备的催化剂活性更高。

YU等^[49]采用水热法和沉积-沉淀法合成了Au负载的纳米棱柱(Au/YPO₄-prisms)和纳米棒YPO₄(Au/YPO₄-rods)催化剂(图3)。2种催化剂的不同活性可能归因于暴露的晶格面对YPO₄生长方向和金属-载体相互作用的强烈依赖性。结果表明,与Au/YPO₄纳米棱柱催化剂相比,Au/YPO₄纳米棒催化剂对CO氧化表现出更高的催化活性,其中1.0% Au/YPO₄纳米棒催化剂活性最佳。另有研究提出,Au纳米颗粒的尺寸对Au催化剂的催化性能至关重要^[50]。Au颗粒容易堆积,导致粗糙度和结构特征的丧失,从而使得催化活性降低。然而,当纳米Au负载在介孔硅上时,纳米Au的聚集和烧结被最小化^[51]。特别是当粒径小于10 nm时,由于存在大量的低配位表面原子,其表现出良好的催化活性。

ZHAO等^[52]在Au₁/CeO₂催化剂的CO氧化过程中发现了一种显著依赖活性位点的水促进作用,并进行了实验和计算研究。一方面,CeO₂支撑的单个Au原子的催化性质对水的存在较为敏感,这使得Au₁/CeO₂单原子催化剂对CO氧化活性极大。另一方面,CeO₂支撑的Au纳米颗粒催化剂的周长Au原子不具有这种独特的性质。通过DFT计算揭示了单原子催化剂中Au单原子位与负载Au纳米颗粒催化剂中界面周长Au位之间的内在差异。当反应物气体混合物中存在H₂O时,Au₁原子和周边Au原子之间的环境差异是导致实验中观察到的CO氧化活性巨大差异的原因。

在Au基负载型催化剂的研究中,不同的制备方法会影响Au活性组分在催化剂表面的分散、尺寸和材料形貌,从而影响CO氧化的起燃温度和反应机理。在这些制备方法中,沉积沉淀法被普遍使用,并且被证明是最有效的。该方法保证了Au颗粒在载体表面的均匀分散,有利于保留纳米级的小Au颗粒。这有效避免了Au的聚集和烧结,从而在室温甚至更低的温度下表现出优异的CO氧化活性。

1.4 Ru基催化剂

Ru基催化剂对各种催化反应(CO₂甲烷化、析氢反应、合成氨、CO氧化等)具有良好的活性。通常,Ru催化剂的催化活性很大程度上取决于其反应条件和粒径大小。TOYOSHIMA等^[53]研究了近常压条件下CO和O₂之间的相互作用,以及CO催化在Ru(1 010)单晶表面的原位氧化反应。当温度低于190 °C时,催化剂表面仍以金属性为主,氧原子以化学吸附态与CO一起覆盖于催化剂表面,导致CO₂生成速率减缓。然而,在较高温度下,反应速率显著增加并达到饱和,导致Ru表面以氧化物状态为主,如薄层RuO₂,进而表现出高活性。尽管RuO₂具有高温反应的潜力,但其在高温下热稳定性较差,阻碍了其催化性能。

LI等^[54]制备了3种不同载体形态的纳米结构5Ru/CeO₂催化剂,并应用于CO氧化。结果表明,载体形态和Ru价态对CO氧化活性影响较大。CeO₂纳米棒(Nanorod, NR)载体的Ru催化剂在室温下的Ru-CeO₂相互作用最强,还原性较强,低温CO氧化活性最高。然而,对于5Ru/CeO₂-NC-r和5Ru/CeO₂-NO-r,Ru与CeO₂纳米立方体(Nanocubes, NC)和纳米八面体(Nanooctahedron, NO)的弱相互作用限制了其在低温下的还原性和

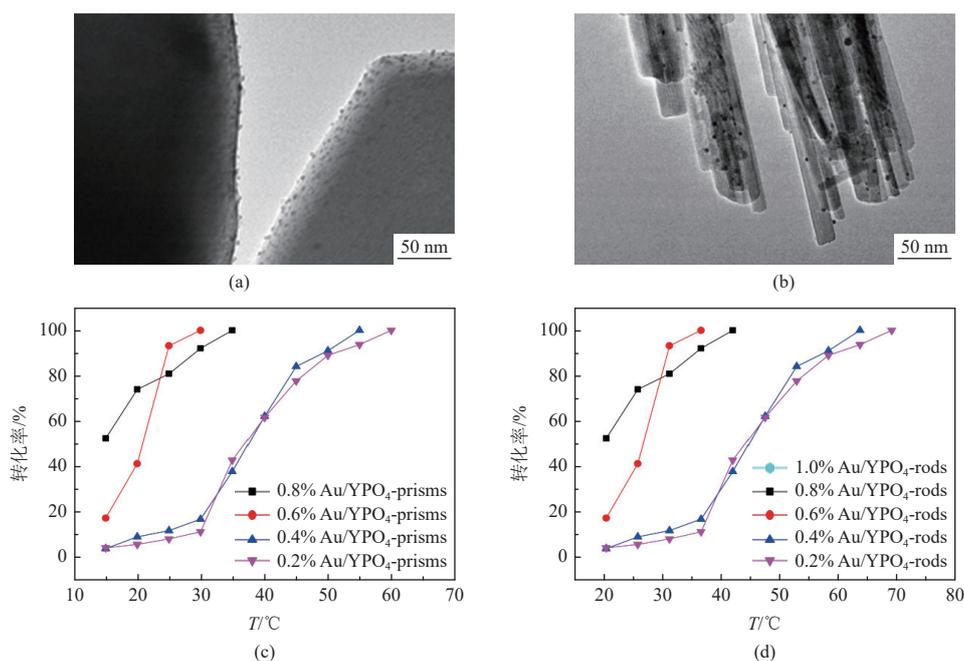


图 3 (a) 0.6% Au/YPO₄-prisms 和 (b) 0.6% Au/YPO₄-rods 的 TEM 图像, (c~d) 在不同的 Au 负载量和煅烧温度下的 CO 转化曲线^[49]

Fig. 3 TEM images of (a) 0.6% Au/YPO₄ prisms and (b) 0.6% Au/YPO₄ rods. (c-d) CO conversion curves at different Au loading and calcination temperatures^[49]

CO 氧化催化活性。5Ru/CeO₂ 催化剂的相互作用和性能的差异可以归因于 CeO₂ 载体的表面结构。TEM 结果表明, CeO₂-NR 主要暴露的表面缺陷富集了 (100) 平面, 而 NO 和 NC 分别被相对平滑的 (111) 平面和 (100) 平面包围。因此, CeO₂-NR 在形成金属和载体之间的相互作用和锚定或稳定 RuO_x 物种方面比 NO 和 NC 表现出明显的优势。

小尺寸 Ru 催化剂在 CO 氧化反应中表现出更高的活性。然而, 亚纳米级尺寸的 Ru 基催化剂合成过程较为复杂, 并且亚纳米尺寸的 Ru 颗粒往往稳定性较差。因此, 探索一种便捷有效的制备方法以及稳定亚纳米 Ru 颗粒的手段对于 Ru 基催化剂在催化氧化领域的广泛应用至关重要^[55]。

1.5 Ir 基催化剂

Ir 基催化剂在 CO 氧化领域表现出良好的性能, 尤其是在低温条件下。ZHANG 等^[56] 通过柠檬酸溶胶-凝胶法 (Citric Acid sol-gel, CA) 和沉淀法 (Precipitation, PM) 制备了不同的 FeO_x 和负载 Ir 的催化剂, 并研究了其 CO 氧化活性。结果表明, Ir 的负载极大提高了 FeO_x 催化剂的催化活性, 而 Ir/FeO_x-CA 的活性远远高于 Ir/FeO_x-PM。CO 在 Ir/FeO_x-CA 上的完全转化温度为 40 °C, 在 Ir/FeO_x-PM 上为 200 °C。分析表明, FeO_x 不仅能吸附 CO, 还能在 Ir-FeO_x 界面上提供活性氧与吸

附的 CO 发生反应, 但 Ir 周围 Fe⁰ 的存在显著降低了负载型 Ir 催化剂的活性。由于 Ir - Fe 界面处较高的反应势垒, 氧与 Fe 的强结合不能氧化吸附相邻 Ir 上的 CO, 这也阻碍了 Ir 上的 CO 与 FeO_x 上的活性 O₂ 的接触和反应。

LIN 等^[57] 通过原位热量法研究了 Ir-in-CeO₂ 和 Ir-on-CeO₂ 催化剂上 CO 的吸附和反应行为。2 种催化剂分别通过协同沉淀法和沉积沉淀法制备。根据 UV-Raman 表征结果, Ir-in-CeO₂ 上有更多的氧空位, 从而导致更多的碳酸盐物质在催化剂表面积累。然而, Ir-on-CeO₂ 催化剂上存在更多的 Ru 位点, 有利于 CO 的吸附。OKUMURA 等^[58] 使用沉积沉淀法将 Ir 负载于不同的载体 (SnO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 和 TiO₂) 上, 研究了它们的 CO 催化氧化性能。结果显示, Ir/TiO₂ 具有最高的 CO 催化性能。此外, 还研究了不同 pH (pH = 3、5、7、8 和 10) 在制备过程中对 Ir/TiO₂ 催化剂 CO 氧化的影响。根据 ICP 结果, 当 pH = 8 时, Ir/TiO₂ 催化剂上的 Ir 负载最大, 在还原处理后 CO 氧化性能最佳。

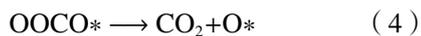
2 CO 氧化反应机理

大量研究对 CO 催化氧化的反应机理进行了探索, 但催化剂体系、反应气氛和温度的多样性阻碍了共识理论的建立。尽管如此, 学者们对不同

的系统提出了各种假设,为理论提供了有价值的见解。现有的 CO 氧化机理主要可以分为 3 大类,分别是 Langmuir-Hinshelwood、Mars-van Krevelen 和 Eley-Rideal 机理。

2.1 Langmuir-Hinshelwood 机理

Langmuir-Hinshelwood(L-H)机制包括反应物吸附、扩散、活性位点反应、吸附产物生成和产物解吸。最初,吸附在活性中心 M 上的 O₂ 与 CO 相互作用生成 OOCO 复合物中间体。随后,OOCO 中间体内的 O—O 键断裂,活性中心 M 上释放出 CO₂ 和 O 原子。随后,一个新的 CO 吸附在 M 位点上,并与剩余的 O 原子反应产生另一个 CO₂。反应式如(1)~(5)所示^[46,59-61]:



ALLIAN 等^[62]通过动力学、同位素、红外研究以及 DFT 计算探究了典型工业应用条件下的 CO 氧化催化机理和结构要求。DFT 计算证实了动态相关 O₂ 激活步骤涉及 O₂^{*}直接与 CO^{*}反应,形成 O^{*}—O—C^{*}=O 中间体,然后分解形成 CO₂ 和 O^{*}。这些 CO 辅助的 O₂ 解离途径避免了在化学吸附 CO 饱和表面上的非辅助 O₂ 解离所需的

自旋禁止跃迁所造成的更高的障碍。测量的 CO 氧化速率参数与 Pt 团簇大小无关;这些参数取决于 O₂ 与 CO^{*}反应的速率常数和 CO 吸附平衡常数的比率,反映了这两个步骤各自的活化势垒和反应焓。对表面反应和 CO 吸附速率和平衡常数的理论估算表明,当 CO 在表面上形成饱和的单分子层时,团簇表面的结构特征和内在的非均匀性减弱,这显然是因为表面和吸附物重组以平衡 CO 表面结合和 CO-CO 相互作用能。

对于 H₂O 对 CO 氧化 L-H 途径的影响仍存在争议。LIU 等^[63]通过密度函数理论计算,证明了 H₂O 可以促进 CO+O/O₂ 氧化过程,但也会抑制 CO+OH 氧化过程,这与实验中 H₂O 对 CO 氧化有 2 种不同影响的结果一致(图 4)。对于 CO+O/O₂ 的氧化机理,由于 H₂O 的位阻效应,反应物相互作用,降低了反应势垒,促进了 CO+O/O₂ 的氧化过程。对于 CO+OH 氧化机制,H₂O 通过氢键和范德华力增加了羧基 COOH^{*}中间物的稳定性,增加了羧基 COOH^{*}转化过程和 COOH^{*}-tra 分解过程的能垒,阻止了 CO+OH 氧化过程。此外,OJEDA 等^[64]通过同位素研究发现,较高的 H₂O 压力下,H₂O 会通过竞争性吸附抑制 Au/Al₂O₃ 上 CO 氧化速率。这些结果阐明了 H₂O 对 CO 氧化的不同影响,并为 CO 氧化工业中催化剂的使用提供了参考。

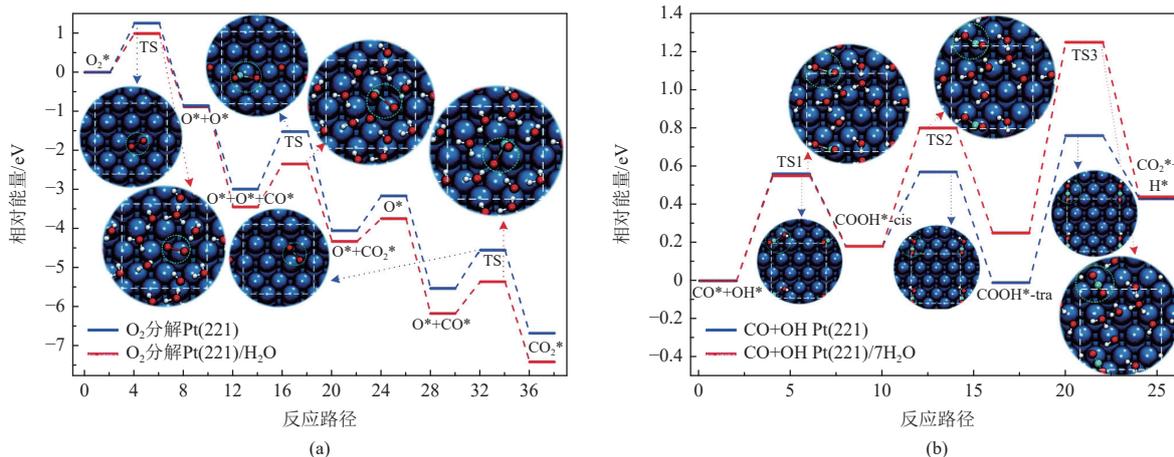


图 4 在 Pt(221) 和 Pt(221)/7H₂O 上 (a)OCO 氧化途径和 (b)CO+OH 氧化途径的能量分布^[63]

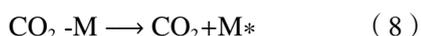
Fig. 4 Energy distribution of (a) the OCOO oxidation pathway and (b) the CO + OH oxidation pathway on Pt(221) and Pt(221)/7H₂O^[63]

2.2 Mars-van Krevelen 机理

Mars-van Krevelen(MvK)机制涉及 CO 与催化剂的晶格氧反应产生 CO₂。催化剂晶格中的氧原子与 CO 反应消耗后,在催化剂上形成氧空

位。气相分子氧可以填补这些氧空位来完成催化循环,如反应式(6)~(9)(M 为活性金属,S 为载体)^[65]。CO 在储氧能力强的贵金属基催化剂上的氧化途径通常遵循 MvK 机制。CO 被化学吸附在

贵金属活性位点上,并与载体上的晶格氧反应形成 CO₂。由于氧空位,形成的载体部分被还原,而气相中的 O₂ 分子补充晶格氧来完成催化循环,避免了低温下 CO 和 O₂ 在下的竞争性吸附^[66]。



ZHENG 等^[67]合成一种 Pt/MgFe₂O₄ 催化剂,该催化剂在常温下对 CO 氧化具有良好的催化行为。通过表征发现, MgFe₂O₄ 载体表面上存在不饱和配位的晶格氧。根据表征和实验结果,提出了一个合理的 Pt/MgFe₂O₄ 氧化反应过程。MgFe₂O₄ 的晶格氧与吸附在 Pt 纳米颗粒上的 CO 发生反应,在这些 Pt 纳米颗粒附近形成氧空位。表面氧空位可以吸附和解离 O₂ 反应物。另外 2 个被吸附的 CO 可以进一步与被吸附的 O₂ 发生反应,再次形成一个新的空位,然后继续另一个催化循环。此外,结果表明, MgFe₂O₄ 的内部和表面都具有反尖晶石结构,这种反尖晶石结构可能有助于 O—O 键的活化和裂解,这可能是 Pt/MgFe₂O₄ 在室温 CO 氧化过程中具有较高催化活性的原因。

TANAKA 等^[68]发现,在 FeO_x/Pt/TiO₂ 催化剂上,吸附的 CO 被吸附的 O 或晶格氧氧化不是 H₂O 增强 CO 氧化的速率决定步骤。从红外光谱的动力学推断, HCOO 与 OH 的反应是在 FeO_x/Pt/TiO₂ 上决定 CO 氧化的决速步骤。WANG 等^[69]发现在 CO 氧化过程中, H₂O 的引入显著提高了 Pt1/CeO₂ 催化剂的活性。研究表明,水通过以较低的反应势垒打开一个新的 CO 氧化反应通道,显著影响了反应过程。其中, H₂O 协助 CO 在 Pt1-top 与解离水中的羟基反应生成羧基中间体,该中间体在晶格羟基的帮助下脱氢生成 CO₂ 和水。整个过程比 CO 与晶格氧的直接反应更容易,导致 CO 氧化活性更高。

对于催化剂上 CO 氧化的 MvK 反应路径, SO₂ 除了吸附在贵金属活性位点外,还会与载体相互作用消耗催化剂表面的氧物种甚至生成稳定金属硫酸盐,从而使得目标反应物净化路径受阻。TAIRA 等^[70]研究了 SO₂ 和水对 Pt/TiO₂(P-25) 催化剂 CO 氧化催化活性的影响。Pt/TiO₂(P-25) 催化剂在 SO₂ 存在的情况下,活性被大幅度抑制和不可逆地失活。根据红外光谱,在 SO₂ 存在下,

在 TiO₂ 表面形成 TiOSO₄ 后, CO 与 H₂O 在金属和载体界面的相互作用减弱。这导致了 H₂O 参与反应的促进作用降低或者消失。研究表明,在 SO₂ 的存在下, TiOSO₄ 的形成是催化剂不可逆失活的主要原因。因此,从 TiO₂ 表面去除 TiOSO₄ 层是催化剂再生的关键步骤。

2.3 Eley-Rideal 机理

Eley-Rideal (E-R) 机理是催化剂表面吸附 O₂, 激活 CO, 形成 CO₃ 中间体。随后,中间产物解离成一个 CO₂ 和一个 O 原子。此外,基于 E-R 机理提出了 Termolecular Eley-Rideal (TER) 机制。TER 机制包括吸附在催化剂表面的 2 个 CO 激活 O₂, 形成 OCO-OCO 中间体。随后,中间产物解离成 2 个具有一定能势垒的 CO₂^[61,71]。研究表明,与传统的 L-H 和 MvK 机理相比,负载于碳纳米管和石墨烯上的单原子催化剂上的 CO 氧化通常遵循 E-R 或 TER 机理,从而具有更低的反应能垒和更高的活性。

LI 等^[72]利用密度泛函理论(DFT)计算了金属掺杂二硫化钼单层作为单原子催化剂的催化氧化。研究表明,铝掺杂二硫化钼上的 CO 初始氧化遵循 E-R 机制。在 E-R 机制中,速率决定步骤的能量势垒低至 0.19 eV, 低于 L-H 机制(0.39 eV)。E-R 路径中,预吸附的 O₂ 和物理吸附的 CO 作为初始态(IS1)。气相 CO 分子接近活化的 O₂, 通过提取 O₂(MS1)的 O 原子(O1)生成一个 CO₂, 没有观察到类似碳酸盐的中间体。这个过程需要 0.19 eV(TS1)的能量势垒,即放热的 2.55 eV。Al 原子与生成的 CO₂ 之间的距离为 2.77 Å, CO₂ 的吸附能(*E_{ad}*)为 -0.16 eV,说明 CO₂ 易自发解离。

此外,ZHANG 等^[73]提出利用含氮掺杂石墨烯上的 Pt 单原子进行 CO 催化氧化,展示了一种新的 TER 机制: 2CO + O₂ → OCO-OCO → 2CO₂, 表现出显著的催化活性。研究发现, Pt/NG 上 Pt 原子首先被 2 个 CO 吸附, O₂ 以气态形式接近吸附的 CO, 均匀地桥接 2 个被吸附的 CO, 形成 OCO-OCO 中间产物(MS)。

2.4 反应机理小结

基于现有研究,总结了 CO 催化氧化机理,如图 5 所示。在干燥反应气氛下(CO + O₂)下,贵金属负载催化剂上的 CO 催化反应通常分为 L-H、MvK 和 ER 机制。在潮湿的反应气氛中, H₂O 会参与 L-H 和 MvK 氧化途径,对 CO 催化氧化产生积极或消极的影响^[9]。对于 E-R 机理,通常发生在

以碳材料或 MoS₂ 等二维材料为载体的贵金属负载催化剂中, 如碳纳米管和石墨烯等^[73-74]。SO₂ 与反应物 CO 和 O₂ 竞争吸附于催化剂活性位点, 通常会与贵金属发生化学反应生成硫酸盐, 削弱贵金属的电子传递能力, 从而抑制催化剂的氧化还原性能和反应物的吸附活化, 甚至造成不可逆的硫中毒现象。同时, 载体的理化性质对于催化剂的抗硫性能有重要影响。载体的酸碱性质影响其与 SO₂ 的亲合力并进一步影响催化剂的稳定性。易硫酸化载体可作为 SO₂ 的牺牲位点在一定程度上缓解贵金属硫酸化, 但过高的载体硫酸化程度会破坏催化剂物理化学性质, 导致催化性能的不可逆损失。

3 总结与展望

随着烧结烟气中 CO 的大量排放, 对环境空气质量和人体健康造成了不可忽略的危害。因此, 开发适用于烧结烟气的 CO 治理技术迫在眉睫。催化氧化技术作为一种稳定、有效的 CO 处理方法, 受到人们的广泛关注。CO 催化剂中, 贵金属负载催化剂由于其优异的低温氧化性能和耐水抗硫性能, 被认为具有重要的应用前景和潜力。目前的研究主要关注贵金属形貌价态、颗粒尺寸、元素掺杂、载体类型、氧空位和表面羟基对 CO 催化氧化的影响。尽管用于 CO 氧化的贵金属基催化剂设计和制造取得了巨大的进展, 但这些催化剂的实际应用仍面临着一些不容忽视的问题和挑战。

(1) 贵金属基催化剂的稳定性和耐中毒性仍有待提高。烧结烟气即使经过脱硫设施仍含有少量的 SO₂。通常, SO₂ 被认为是导致贵金属基催化剂失活的关键因素。因此, 开发具有强抗硫性能的贵金属催化剂是重要的研究方向。其中, 较为可行的一种策略是在贵金属催化剂上涂上一层薄层的酸性金属氧化物, 以抑制 SO₂ 的吸附, 从而保护贵金属免受中毒。考虑到 CO 尺寸明显小于 SO₂, 其他可能的方法是通过调控分子筛孔径大小, 只允许 CO 在金属位点上吸附, 并保护贵金属不与 SO₂ 相互作用。

(2) 烧结烟气成分复杂, 除了 SO₂ 杂质外, 烟气中还含有重金属、碱金属粉尘和含氯 VOCs 等杂质。这些杂质对于贵金属催化剂的催化性能也有重要的影响, 如 VOCs 在催化剂上的碳沉积导致催化剂活性下降。深入考察和研究贵金属基耐硫催化剂在复合杂质存在下的活性表现是建立催化剂抗复合中毒机制的前提。

(3) 烧结烟气流量大, 用于治理 CO 的催化剂用量大。虽然贵金属基催化剂被证明是有效的, 但高价限制了贵金属的广泛应用。贵金属的成本占催化剂产量的 90% 以上。如何在不影响催化性能的情况下降低贵金属的负荷是目前研究的重点。单原子催化剂的特征是金属原子 100% 暴露, 以可接受的成本有效去除 CO 正在成为可能。此外, 通过优化设计制备方法, 调控贵金属的形态为全暴露团簇的策略也具有较大的应用潜力。

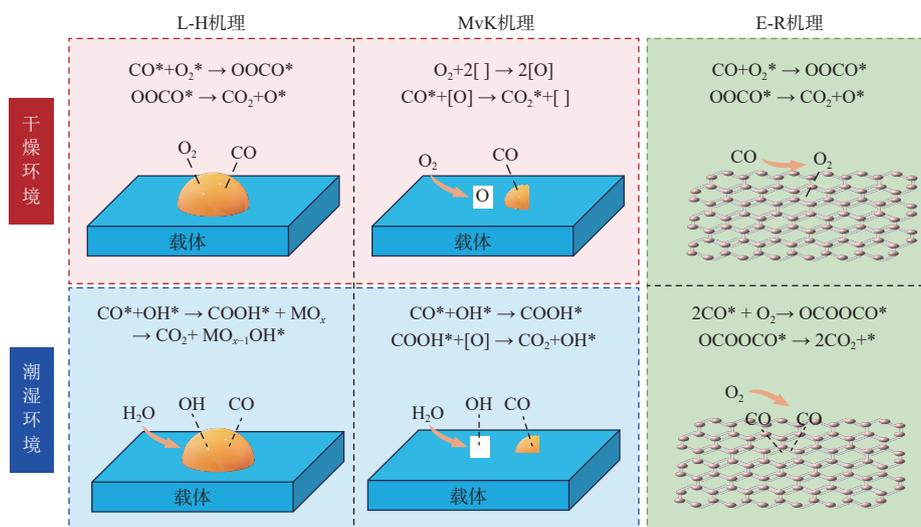


图 5 贵金属上 CO 催化氧化机理 (MO_x 指贵金属氧化物, [O] 指载体上的晶格氧, [] 指载体上的氧空位)

Fig. 5 Mechanism of CO catalytic oxidation on noble metals (MO_x represents noble metal oxides, [O] refers to lattice oxygen on the support, and [] indicates oxygen vacancies on the support)

参考文献 (References) :

- [1] CHEN Renjie, PAN Guowei, ZHANG Yanping, et al. Ambient carbon monoxide and daily mortality in three Chinese cities: The China Air Pollution and Health Effects Study (CAPES) [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(23): 4923-4928.
- [2] XU Qing, GUAN Quanquan, LU Yingying, et al. Effect of short-term ambient air pollution exposure on early miscarriage and pregnancy hormones with critical window identification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 460: 132328.
- [3] 廖继勇, 郑浩翔, 甘敏, 等. 烧结烟气 CO 的产生及治理途径——生成机理及排放规律 [J]. *烧结球团*, 2021, 46(2): 1-7.
- LIAO Jiyong, ZHENG Haoxiang, GAN Min, et al. Generation and governance way of CO in sintering flue gas—formation mechanism and emission law[J]. *Sintering and Pelletizing*, 2021, 46(2): 1-7.
- [4] ZHU Tingyu, LIU Xiaolong, WANG Xindong, et al. Technical development and prospect for collaborative reduction of pollution and carbon emissions from iron and steel industry in China[J]. *Engineering*, 2023, 31: 37-49.
- [5] SHEN Zhenghua, XING Xiangdong, WANG Sunxuan, et al. Low temperature CO oxidation from sintering flue gas on CuO-CeO₂/AC-Fe catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2023, 423: 113988.
- [6] WANG Liang, JIANG Yanhua, ZENG Wen, et al. Revealing the poisoning effect of potassium salts on MnO_x catalysts for low-temperature simultaneous removal of NO and CO[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112909.
- [7] ZHANG Jiyue, SHU Min, NIU Yaxin, et al. Advances in CO catalytic oxidation on typical noble metal catalysts: Mechanism, performance and optimization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495: 153523.
- [8] CAO Guoqiang, DESKINS N A, YI Nan. Carbon monoxide oxidation over copper and nitrogen modified titanium dioxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119748.
- [9] ORDÓÑEZ S, PAREDES J R, DÍEZ F V. Sulphur poisoning of transition metal oxides used as catalysts for methane combustion[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 341(1-2): 174-180.
- [10] GUTSEV G L, BAUSCHLICHER C W. Oxidation of carbon monoxide on small iron clusters[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 380(3-4): 435-443.
- [11] DEY S, DHAL G C, MOHAN D, et al. Low-temperature complete oxidation of CO over various manganese oxide catalysts[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018, 9(4): 755-763.
- [12] ROYER D S, DUPREZ D D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides[J]. *ChemCatChem*, 2011, 3(1): 24-65.
- [13] FENG Chenglin, LIU Xiaolong, ZHU Tingyu, et al. Catalytic oxidation of CO over Pt/TiO₂ with low Pt loading: The effect of H₂O and SO₂[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 622: 118218.
- [14] XU Tiejiao, LIU Xiaolong, ZHU Tingyu, et al. New insights into the influence mechanism of H₂O and SO₂ on Pt-W/Ti catalysts for CO oxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(5): 1574-1585.
- [15] JIANG Di, YUAN Haifeng, LIU Zhen, et al. Defect-anchored single-atom-layer Pt clusters on TiO_{2-x}/Ti for efficient hydrogen evolution *via* photothermal reforming plastics[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 339: 123081.
- [16] HUANG Jiawei, HE Shuai, GOODSELL J L, et al. Manipulating atomic structures at the Au/TiO₂ interface for O₂ activation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(14): 6456-6460.
- [17] KIM H Y, LEE H M, HENKELMAN G. CO oxidation mechanism on CeO₂-supported Au nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(3): 1560-1570.
- [18] GAUDET J R, DE LA RIVA A, PETERSON E J, et al. Improved low-temperature CO oxidation performance of Pd supported on La-stabilized alumina[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(5): 846-855.
- [19] GONZALEZ-A E, RANGEL R, SOLÍS-GARCIA A, et al. FTIR investigation under reaction conditions during CO oxidation over Ru(x)-CeO₂ catalysts[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 493: 111086.
- [20] CAI Jianyu, YU Zehui, FAN Xing, et al. Effect of TiO₂ calcination pretreatment on the performance of Pt/TiO₂ catalyst for CO oxidation[J]. *Molecules*, 2022, 27(12): 3875.
- [21] LIANG Jinxia, LIN Jian, YANG Xiaofeng, et al. Theoretical and experimental investigations on single-atom catalysis: Ir₁/FeO_x for CO oxidation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(38): 21945-21951.
- [22] THERRIEN A J, HENSLEY A J R, MARCINKOWSKI M D, et al. An atomic-scale view of single-site Pt catalysis for low-temperature CO oxidation[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(3): 192-198.
- [23] WAN Jiawei, CHEN Wenxing, JIA Chuanyi, et al. Defect effects on TiO₂ nanosheets: Stabilizing single atomic site Au and promoting catalytic properties[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11): 1705369.
- [24] KADEN W E, WU Tianpin, KUNKEL W A, et al. Electronic structure controls reactivity of size-selected Pd clusters adsorbed on TiO₂ surfaces[J]. *Science*, 2009, 326(5954): 826-829.
- [25] FREUND P H, MEIJER P G, SCHEFFLER P M, et al. CO oxidation as a prototypical reaction for heterogeneous processes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*,

- 2011, 50(43): 10064-10094.
- [26] LIN Jian, WANG Xiaodong, ZHANG Tao. Recent progress in CO oxidation over Pt-group-metal catalysts at low temperatures[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(11): 1805-1813.
- [27] BENIYA A, HIGASHI S. Towards dense single-atom catalysts for future automotive applications[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(7): 590-602.
- [28] DEY S, DHAL G C. Property and structure of various platinum catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidations[J]. *Materials Today Chemistry*, 2020, 16: 100228.
- [29] BOUBNOV A, DAHL S, JOHNSON E, et al. Structure-activity relationships of Pt/Al₂O₃ catalysts for CO and NO oxidation at diesel exhaust conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 126: 315-325.
- [30] CAI Jianyu, YU Zehui, LI Jian. Effect of preparation methods on the performance of Pt/TiO₂ catalysts for the catalytic oxidation of carbon monoxide in simulated sintering flue gas[J]. *Catalysts*, 2021, 11(7): 804.
- [31] HONG Xiaowei, SUN Ye. Effect of preparation methods on the performance of Pt/CeO₂ catalysts for the catalytic oxidation of carbon monoxide[J]. *Catalysis Letters*, 2016, 146(10): 2001-2008.
- [32] WANG Lang, BAI Yarong, WANG Haiqiang, et al. Simple solid mixed Pt/TiO₂-ZrO₂ catalyst for CO oxidation with excellent sulfur and water resistance at relatively low temperature[J]. *Fuel*, 2024, 371: 131904.
- [33] LI Suying, JIA Mingjun, GAO Jun, et al. Infrared studies of the promoting role of water on the reactivity of Pt/FeO_x catalyst in low-temperature oxidation of carbon monoxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(5): 2483-2490.
- [34] DJINOVIĆ P, GALLETI C, SPECCHIA S, et al. Ru-based catalysts for CO selective methanation reaction in H₂-rich gases[J]. *Catalysis Today*, 2011, 164(1): 282-287.
- [35] KANG S B, HAZLETT M, BALAKOTIAH V, et al. Effect of Pt: Pd ratio on CO and hydrocarbon oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 223: 67-75.
- [36] HO P H, SHAO Jiuling, YAO Dawei, et al. The effect of Pt/Pd ratio on the oxidation activity and resistance to sulfur poisoning for Pt-Pd/BEA diesel oxidation catalysts with high siliceous content[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(4): 108217.
- [37] WU Jingmi, ZENG Liang, CHENG Dangguo, et al. Synthesis of Pd nanoparticles supported on CeO₂ nanotubes for CO oxidation at low temperatures[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(1): 83-90.
- [38] ZHANG Xiaoman, DENG Yaqing, TIAN Pengfei, et al. Dynamic active sites over binary oxide catalysts: In situ/operando spectroscopic study of low-temperature CO oxidation over MnO₃-CeO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 191: 179-191.
- [39] FERNÁNDEZ GARCÍA M, MARTÍNEZ ARIAS A, SALAMANCA L N, et al. Influence of ceria on Pd activity for the CO+O₂ reaction[J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 187(2): 474-485.
- [40] SATSUMA A, OSAKI K, YANAGIHARA M, et al. Activity controlling factors for low-temperature oxidation of CO over supported Pd catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 132: 511-518.
- [41] CAMPOSECO R, CASTILLO S, ZANELLA R. Catalytic oxidation of propane and carbon monoxide by Pd nanoparticles on Mn/TiO₂ catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2024, 154(1): 155-169.
- [42] ZHANG Qiulin, HU Jia, NING Ping, et al. *In situ* DRIFTS investigation of low temperature CO oxidation over manganese oxides supported Pd catalysts[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 97: 280-287.
- [43] WU Chenghao, LIU Chang, SU Dong, et al. Bimetallic synergy in cobalt-palladium nanocatalysts for CO oxidation[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(1): 78-85.
- [44] MINICÒ S, SCIRÈ S, CRISAFULLI C, et al. FT-IR study of Au/Fe₂O₃ catalysts for CO oxidation at low temperature[J]. *Catalysis Letters*, 1997, 47(3-4): 273-276.
- [45] ZHANG Yunlai, ZHANG Junying, ZHANG Bingsen, et al. Boosting the catalysis of gold by O₂ activation at Au-SiO₂ interface[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 558.
- [46] CORTI C W, HOLLIDAY R J, THOMPSON D T. Commercial aspects of gold catalysis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 291(1-2): 253-261.
- [47] CHAYAPORN S, THUNYARATCHATANON C, LUENGNARUEMITCHAI A. Preferential oxidation of carbon monoxide in a hydrogen-rich gas stream over supported gold catalysts: The effect of a mixed ceria-zirconia support composition[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2020, 46(9): 4173-4192.
- [48] CHEN Y J, YEH C T. Deposition of highly dispersed gold on alumina support[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 200(1): 59-68.
- [49] YU Huanhuan, GUO Jiuli, DONG Feng, et al. A comparative study of CO catalytic oxidation on Au/YPO₄-prisms and Au/YPO₄-rods[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, 19(6): 204.
- [50] DR S C, DR P C, PROF A C, et al. Nanocrystalline CeO₂ increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(19): 2538-2540.
- [51] BORE M T, PHAM H N, SWITZER E E, et al. The role of pore size and structure on the thermal stability of gold nanoparticles within mesoporous silica[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(7): 2873-2880.
- [52] ZHAO Shu, CHEN Fang, DUAN Sibin, et al. Remarkable active-site dependent H₂O promoting effect in CO oxidation[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 3824.

- [53] TOYOSHIMA R, SHIMURA M, YOSHIDA M, et al. A near-ambient-pressure XPS study on catalytic CO oxidation reaction over a Ru(101 $\bar{1}$ 0) surface[J]. *Surface Science*, 2014, 621: 128-132.
- [54] LI Junhao, LIU Zhongqi, CULLEN D A, et al. Distribution and valence state of Ru species on CeO₂ supports: Support shape effect and its influence on CO oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(12): 11088-11103.
- [55] WANG Changlai, LIU Shuai, WANG Dongdong, et al. Interface engineering of Ru-Co₃O₄ nanocomposites for enhancing CO oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(23): 11037-11043.
- [56] ZHANG Yanhui, WU Yanding, WANG Haifeng, et al. The effects of the presence of metal Fe in the CO oxidation over Ir/FeOx catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 61: 83-87.
- [57] LIN Jian, LI Lin, HUANG Yanqiang, et al. *In situ* calorimetric study: Structural effects on adsorption and catalytic performances for CO oxidation over Ir-in-CeO₂ and Ir-on-CeO₂ Catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(33): 16509-16517.
- [58] OKUMURA M, MASUYAMA N, KONISHI E, et al. CO oxidation below room temperature over Ir/TiO₂ catalyst prepared by deposition precipitation method[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 208(2): 485-489.
- [59] DAI Guoliang, LIU Jiahui, QIAN Hui. CO catalytic oxidation over graphene with double vacancy-embedded molybdenum: A DFT investigation[J]. *Carbon Letters*, 2019, 29(4): 337-344.
- [60] ZHANG Yang, REN Dasen. Mechanisms for catalytic CO oxidation on SiAu_n (n = 1-5) cluster[J]. *Molecules*, 2023, 28(4): 1917.
- [61] WANG Jing, YOU Rui, ZHAO Chao, et al. N-coordinated dual-metal single-site catalyst for low-temperature CO oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(4): 2754-2761.
- [62] ALLIAN A D, TAKANABE K, FUJDALA K L, et al. Chemisorption of CO and mechanism of CO oxidation on supported platinum nanoclusters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(12): 4498-4517.
- [63] LIU Shanping, ZHAO Ming, SUN Guo en, et al. Different effects of water molecules on CO oxidation with different reaction mechanisms[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(12): 8341-8348.
- [64] OJEDA M, ZHAN Bizeng, IGLESIA E. Mechanistic interpretation of CO oxidation turnover rates on supported Au clusters[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 285(1): 92-102.
- [65] CHEN F, LIU Di, ZHANG Jie, et al. A DFT+U study of the lattice oxygen reactivity toward direct CO oxidation on the CeO₂(111) and (110) surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(48): 16573.
- [66] GÄNZLER A M, CASAPU M, DORONKIN D E, et al. Unravelling the different reaction pathways for low temperature CO oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ by spatially resolved structure-activity correlations[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(24): 7698-7705.
- [67] ZHENG Bin, WU Shujie, YANG Xuwei, et al. Room temperature CO oxidation over Pt/MgFe₂O₄: A stable inverse spinel oxide support for preparing highly efficient Pt catalyst[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 26683-26689.
- [68] TANAKA K I, HE Hong, YUAN Youzhu. Catalytic oxidation of CO on metals involving an ionic process in the presence of H₂O: The role of promoting materials[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(2): 949-959.
- [69] WANG Chunlei, GU Xiangkui, YAN Huan, et al. Water-mediated Mars-van Krevelen mechanism for CO oxidation on ceria-supported single-atom Pt₁ catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 887-891.
- [70] TAIRA K, EINAGA H. The effect of SO₂ and H₂O on the interaction between Pt and TiO₂(P-25) during catalytic CO oxidation[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(4): 965-973.
- [71] MAO Keke, LI Lei, ZHANG Wenhua, et al. A theoretical study of single-atom catalysis of CO oxidation using Au embedded 2D h-BN monolayer: A CO-promoted O₂ activation[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5441.
- [72] LI Donglin, LI Wenliang, ZHANG Jingping. Al doped MoS₂ monolayer: A promising low-cost single atom catalyst for CO oxidation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484: 1297-1303.
- [73] ZHANG Xilin, LU Zhansheng, XU Guoliang, et al. Single Pt atom stabilized on nitrogen doped graphene: CO oxidation readily occurs *via* the tri-molecular Eley-Rideal mechanism[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(30): 20006-20013.
- [74] NAJAFI M. Study of oxidation of carbon monoxide on the surface of Sn-doped carbon nanotube[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2019, 38(4): 524-532.