

工业烟气 CO 催化还原 NO_x 技术研究进展

王艺晰¹, 员宇杰^{1,2}, 杨 阳¹, 李超群¹, 徐文青^{1,*}, 朱廷钰¹

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 2. 中北大学, 山西 太原 030051)

摘要: 工业烟气氮氧化物(NO_x)的减排对于实现我国细颗粒物(PM_{2.5})和臭氧(O₃)的协同控制至关重要。围绕以一氧化碳(CO)为还原剂的选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR)技术,系统综述了其研究现状,并展望了未来的应用前景。研究表明,CO-SCR脱硝技术的核心是气固相反应催化剂的研发。常见的CO-SCR催化剂可分为过渡金属氧化物和负载型贵金属材料,其表面的缺陷位(如氧空位)以及不饱和配位的阳离子中心等,是主要的氧化还原活性位点。在过渡金属氧化物中,Cu基、Co基、Mn基催化剂的研究较为广泛;而在负载型贵金属材料中,以Ir基为典型代表。工况波动导致的CO/NO比例变化、高浓度氧气(O₂)、二氧化硫(SO₂)和水(H₂O)均会影响CO-SCR催化剂脱硝性能。因此,未来应重点关注在不同应用领域的催化剂研发需求,完善不同反应条件下CO-SCR微观模型,如钢铁烧结烟气选择性循环耦合CO-SCR脱硝等技术协同效果。此外,高昂的催化剂成本也是限制CO-SCR脱硝技术大规模应用的关键。

关键词: 污染物减排; 脱硝技术; 协同控制; CO-SCR; 气固相反应; 催化剂
中图分类号: X701 文献标识码: A

Research Progress on NO_x Catalytic Reduction by CO in Industrial Flue Gas

WANG Yixi¹, YUAN Yujie^{1,2}, YANG Yang¹, LI Chaoqun¹,
XU Wenqing^{1,*}, ZHU Tingyu¹

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China;
2. North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The reduction of nitrogen oxides (NO_x) in industrial flue gas is crucial for achieving coordinated control of fine particulate matter (PM_{2.5}) and ozone (O₃) in China's atmosphere. The most common NO_x removal method for stationary sources is selective catalytic reduction (SCR) technology using NH₃ as a reducing agent, referred to as NH₃-SCR. However, the negative effects associated with NH₃ introduction, such as secondary pollution caused by NH₃ slip and higher carbon emissions, have gradually attracted widespread attention in recent years. This article provides a review and outlook on the research status and application prospects of selective catalytic reduction technology using carbon monoxide (CO) as a reducing agent (CO-SCR). Research has shown that developing high-performance catalysts is the key challenge for CO-SCR technology. CO-SCR catalysts can be broadly categorized into two types: transition metal oxides and supported noble metal materials. Typical catalysts, including Cu-, Co-, Mn-, and Ir-based catalysts, are reviewed in this article. The microscopic reaction process of CO-SCR involves three main steps: (1) the adsorption of reactant molecules, (2) the conversion of intermediate molecules, and (3) desorption and diffusion of product molecules. Among these steps, the

收稿日期: 2024-12-28

修回日期: 2025-03-26

接受日期: 2025-03-28

DOI: 10.20078/j.eep.20250405

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2023YFC3708602); 山西省科技重大专项计划“揭榜挂帅”资助项目(202201050201011); 国家自然科学基金资助项目(52222005, 52400140)

第一作者: 王艺晰(1995—), 女, 辽宁鞍山人, 助理研究员, 主要研究方向为工业烟气多污染物控制。E-mail: yxwang18@ipe.ac.cn

*通讯作者: 徐文青(1983—), 女, 山西临汾人, 研究员, 主要研究方向为工业烟气污染物与温室气体减排。E-mail: wqxu@ipe.ac.cn

preferential adsorption of NO molecules on the active site, followed by dissociation, is deemed to be the rate-determining step. The interaction between NO and the substrate strongly depends on the surface state and tends to occur at oxygen vacancies on transition metal oxides, while it occurs at unsaturated coordination cation centers on supported noble metal materials. In addition, the impact of CO/NO, oxygen (O₂), sulfur dioxide (SO₂), and water vapor (H₂O) on CO-SCR performance has also been discussed in detail. For example, on the surface of Ir-based catalysts, Ir⁰ (serving as the main active site) is unlikely to remain unchanged throughout the entire reaction process. It is anticipated that Ir⁰ will be converted to oxidized Ir^{δ+} after donating electrons to the anti π* orbital of the NO molecule. If new electrons are not replenished promptly, the catalytic activity will gradually decrease as oxidized Ir^{δ+} becomes the predominant species, which is the primary reason for the poor stability of the catalyst in the presence of O₂. Interestingly, SO₂ stabilizes the catalyst and facilitates the generation of Ir⁰ sites under O₂-containing conditions. Therefore, future research should prioritize the development of catalysts tailored to specific applications, and refine the CO-SCR reaction model under diverse conditions, with a focus on synergistic technologies such as the selective circulation coupling of CO-SCR in steel sintering flue gas. Furthermore, the high cost of catalysts remains a crucial obstacle hindering the widespread adoption of CO-SCR technology.

Keywords: Pollution control; Denitration technology; Collaborative control; CO-SCR; Gas-solid phase reaction; Catalyst

0 引言

NO_x 是 PM_{2.5} 和 O₃ 的共同前体物^[1], 自“十三五”以来被列为大气污染物治理的重点。据中国生态环境统计年报, 2023 年我国废气中 NO_x 排放量为 957.8 万 t, 其中工业源废气 NO_x 排放量占 34.3%。以氨(NH₃)为典型还原剂的选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR)技术目前是工业烟气脱硝的主流方案, 为实现燃煤电厂、钢铁行业超低排放改造提供了有力支撑^[2]。然而, 我国现阶段正面临环境质量持续改善和“双碳”目标的多重挑战, NH₃-SCR 脱硝技术高物耗、高能耗, 存在显著的间接碳排放, 使得常规污染物控制与碳减排需求存在技术矛盾性^[3]。一方面, 国际肥料工业协会的基准研究表明, 我国以煤为主要原料(80% 以上)的合成氨工艺平均能耗为 42~54 GJ/t NH₃, 二氧化碳(CO₂)排放量是 3.8~4.6 t CO₂/t NH₃^[4]。从全生命周期角度来看, NH₃-SCR 技术的碳成本是每吨氨对应 4 倍质量的 CO₂^[5-6]。另一方面, 非电工业行业(以钢铁烧结工序为例)烟气排放温度(120~160 °C)较 NH₃-SCR 催化剂的理论最佳运行窗口(300~400 °C)相差较大^[7-8]。为了确保脱硝效率满足超低排放要求(50 mg/m³), 在实际应用中, 需要通过热风炉补热等方式将烟气温度至少提高 80~100 °C。据相关核算, 使用电力、热

力导致的间接碳排放可达 5.0×10⁷ t/年^[9]。此外, 还原剂过量注入、分布不均会导致 NH₃ 逃逸, 造成严重的设备腐蚀以及新的污染物排放。

在 2023 年国务院印发的《空气质量持续改善行动计划》中, 提出以降低 PM_{2.5} 浓度为主线, 大力推动 NO_x 减排; 明确要求强化工业源烟气脱硫脱硝氨逃逸防控。同时, 在 2024 年印发的《减污降碳协同增效实施方案》中, 也进一步强调开展烟气超低排放与碳减排协同技术创新, 研发多污染物系统治理、低温脱硝等技术和装备^[10]。CO 是碳基燃料不完全反应生成的典型产物, 以高浓度广泛存在于工业烟气中。以钢铁烧结工序为例, CO 排放浓度可达 0.8×10⁴~2.0×10⁴ mg/Nm³^[11-13]。作为环境空气质量监测污染物之一, CO 同时具有还原性和高热值的特征。以 CO 代替 NH₃ 催化脱硝, 能够实现污染物同时脱除、减少间接碳排放, 是具有应用前景的“以废治废”脱硝技术。

CO-SCR 脱硝技术核心是研发气固相反应催化剂。常见的固相催化剂包括过渡金属氧化物、负载型贵金属材料等, 在 150~400 °C 的宽温度窗口催化剂 NO_x 脱除率普遍可达 90% 以上^[14]。然而, 工业烟气中多种复杂成分会对 CO-SCR 脱硝效率产生显著影响, 例如工况波动导致 CO/NO 比例变化, 高浓度 O₂、SO₂ 和 H₂O 等。本文系统梳理了近年来针对不同烟气条件下 CO-SCR 催化剂

脱硝性能的研究进展, 以期为 CO-SCR 脱硝技术产业化应用提供指导。

1 CO-SCR 脱硝催化剂

CO-SCR 催化剂表面的微观反应过程包括以下 3 个步骤: (1) 反应分子的吸附; (2) 中间物种的转化; (3) 产物解吸和扩散。活性位点通常具有较强的氧化还原性, 一方面通过供给电子, 促进 N—O 键断裂; 另一方面通过接受电子, 实现 CO 氧化。典型的氧化还原位点包括催化剂表面的缺陷位(如氧空位)、不饱和配位的阳离子中心等。因此常见的 CO-SCR 催化剂可分为过渡金属氧化物、负载型贵金属材料等。

1.1 过渡金属氧化物

1.1.1 Cu 基催化剂

由于铜离子具有优异的 CO 吸附性能, Cu 基催化剂被认为是最有潜力的 CO-SCR 催化剂之一。铜基复合氧化物、负载型铜基催化剂以及金属有机框架(MOF)和层状双金属氢氧化物(LDHs)衍生的铜基催化剂在 CO 还原 NO 反应中表现出优异的性能, 在 200 °C 左右 NO 转化率普遍高达 90% 以上。DENG 等^[15] 采用研磨法合成了不同质

量比的 CuO-CeO₂ 催化剂用于 CO 还原 NO。其中, Cu₁Ce₂ 催化剂在 250 °C 时 NO 转化率可以达到 100%。相比于纯 CeO₂ 催化剂, 引入 CuO 可以有效提高氧空位含量和催化活性。在催化反应中, Cu⁺ 是 NO 吸附和催化解离的活性位点。ZHANG 等^[16] 通过 LDH/MOFs 复合前驱体的加热分解设计了 Cu 和 Zn 改性的 CoAlO 催化剂, 并将其用于 CO-SCR 反应以去除 NO。催化试验表明, CuCoAlO 催化剂在低温条件下展现出优异的 CO-SCR 活性, 在 200 °C 时实现了 99.1% 的 NO 转化率。此外, 该催化剂具有出色的稳定性, 在运行时间超 40 h 条件下, NO 转化率始终保持 95% 以上。这种优异的性能主要归因于 Co 和 Cu 之间强大的协同作用, 增强了催化剂的氧化还原性能和丰富的表面活性氧, 从而显著提升了其脱除 NO_x 性能。葛成艳等^[17] 设计制备了一种经 CO 预处理的 CuO/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂, 并考察了浸渍顺序对催化反应活性的影响。该研究表明, 采用分步浸渍法比共浸渍法制备的 CuO/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂反应活性更高。这主要是助剂的添加顺序导致 CeO₂ 和铜物种之间产生了不同的作用。表 1 汇总了部分 Cu 基催化剂 CO-SCR 性能。

表 1 Cu 基催化剂 CO-SCR 性能
Table 1 CO-SCR performance of Cu-based catalysts

催化剂	预处理 气氛	主要金属 负载量/%	反应条件					NO转化率/%	N ₂ 选择性/%	温度/°C	参考文献
			NO/%	CO/%	O ₂ /%	其他气体	V _{GHS} 或V _{WHS}				
CuFe-N/C	Ar	0.84	0.100	0.20	0	Ar	30 000 h ⁻¹	100	100	225	[18]
CuO/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃	N ₂	0.40	0.080	0.16	0	N ₂	30 000 h ⁻¹	100	40	175	[19]
Cu/γ-Al ₂ O ₃	H ₂ /He	5.00	0.100	0.10	0	H ₂	30 000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	100	—	400	[20]
Fe ₂ Cu ₁ /RHA	—	20.00	0.020	0.20	10	N ₂	15 915 h ⁻¹	100	100	200	[21]
CuO _x @ZIF-67	—	8.00	0.050	0.10	2	N ₂	26 000 h ⁻¹	95	100	300	[22]
Cu/CeO ₂ -Fe ₂ O ₃	Ar	3.55	0.080	0.16	0	Ar	30 000 h ⁻¹	> 95	90	200	[23]
CuCe	—	5.00	0.050	0.10	5	N ₂	90 000 h ⁻¹	100	100	350	[24]
CuCoAlO _x	—	—	0.050	0.10	0	N ₂	15 300 h ⁻¹	100	100	250	[25]
Cu ₁ Ce ₃ /CNT	He	0.90	0.025	0.50	0	He	12 600 h ⁻¹	约100	—	220	[26]

注: V_{GHS}为体积空速; V_{WHS}为质量空速。

1.1.2 Co 基催化剂

在低温条件下, 钴氧化物能够有效促进 N—O 键裂解, 从而提高 CO-SCR 反应活性^[27]。当与其他金属形成复合催化剂后, 其在 CO-SCR 反应中优异催化性能引起了广泛关注。WANG 等^[28] 通过 NaBH₄ 表面还原法, 成功合成了具有不同表

面氧空位含量的多孔 Co₃O₄ 纳米片催化剂(Ov-Co₃O₄), 并对其在 CO-SCR 反应中的构效关系进行了系统研究。与未经处理的 Co₃O₄ 纳米片相比, Ov-Co₃O₄ 在 CO-SCR 中表现出更好的催化活性, 在 175 °C 下实现了 100% 的 NO 转化率。该研究结果证实催化剂表面高含量的氧空位有助于

电子向 Co 转移。LIU 等^[29]通过球磨诱导界面应变的方法,成功制备了具有丰富界面氧空位 (IOVs)的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-IOV}$ 催化剂(图 1)。原位漫反射红外傅里叶变换光谱(*in situ* DRIFTS)分析和密度泛函理论(DFT)计算表明,催化剂中的 IOVs 能够有效促进 NO 的吸附和解离。因此,在金属氧化物复合催化剂中引入 IOVs 是提高催化剂 CO-SCR 反应性能的有效策略。范凤兰等^[30]采用溶剂热法合成了 Co-Ce-MOF 催化剂,并通过调控热处理温度使催化剂生成缺陷。研究表明,不同的热处理温度可以对 MOFs 材料的形貌、低温还原性能和结构缺陷等进行调节。经 300 °C 热处理的催化剂(Co-Ce-300)在低温下表现出优异的催化活性,在 100 °C 时 NO 转化率达到 71.8%, N_2 选择性达到了 100%,并且在 150 °C 时 NO 可以实现完全转化。

LIU 等^[31]以 DFT 为指导,通过将 Co_1 单原子和 CoO_x 纳米团簇锚定在 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 载体上,开

发了一种具有双活性中心的催化剂,用于 CO 选择性催化还原 NO 反应。DFT 计算和实验结果表明, Co_1 单原子和 CoO_x 纳米团簇之间具有强相互作用。 Co_1 单原子能增强 CO 吸附并伴随催化剂中氧空位(Ov)的形成,而 CoO_x 纳米团簇促进 NO 转化为硝酸盐中间体以及 N—O 键的断裂,从而协同促进 N_2 的形成(表 2)。

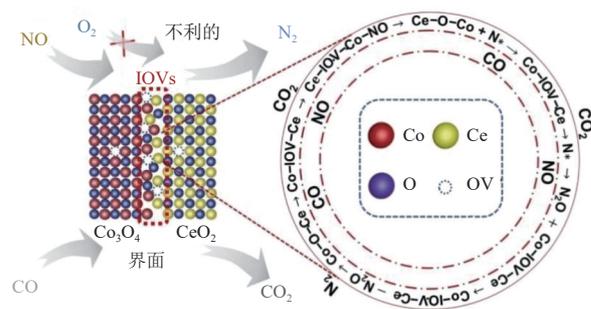


图 1 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-IOV}$ 催化剂表面 CO 还原 NO 机理^[29]
Fig. 1 Mechanism of NO reduction by CO on $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-IOV}$ catalyst^[29]

表 2 Co 基催化剂 CO-SCR 性能

Table 2 CO-SCR performance of Co-based catalysts

催化剂	预处理气氛	主要金属负载量/%	反应条件				V_{GHS} 或 V_{WHS}	NO 转化率/%	N_2 选择性/%	温度/°C	参考文献
			NO/%	CO/%	O_2 /%	其他气体					
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-0.05}$	He	—	0.100	0.2	0	He	$35\,000\ \text{h}^{-1}$	100	95	275	[28]
CoO_{1-x}	—	—	5.000	15.0	0	Ar	—	98	100	450	[32]
$\gamma\text{-xCoFe}_2\text{O}_3$	N_2	5.00	5.000	10.0	0	He	$31\,000\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	100	100	350	[33]
$\text{Co}_{\text{SA}}+\text{CoO}_{\text{N/C}}/\text{CZO}$	N_2	—	0.100	0.2	5.0	He	$20\,000\ \text{h}^{-1}$	100	100	250	[31]
La-Co-O	Ar	0.50	0.800	0.8	—	Ar	$20\,000\ \text{h}^{-1}$	100	—	400	[34]
$\text{Co}_2\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$	N_2	—	5.000	5.0	2.5	N_2	$50\,000\ \text{h}^{-1}$	75	—	200	[35]
Co-Fe/ASC	—	—	0.100	0.5	0.1	N_2	$20\,000\ \text{h}^{-1}$	100	100	300	[36]
Co/BEA	—	4.00	0.085	0.5	3.0	He	$75\,000\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	12	—	300	[37]

1.1.3 Mn 基催化剂

Mn 是 CO-SCR 中常用的过渡金属,由于具有多价态和良好的活性等优点在金属氧化物催化剂中表现出显著的优势(表 3)^[14,38-43]。Mn 易与其他金属产生协同作用,提高催化剂活性。MENG 等^[44]通过硬模板法成功合成了一种 Mn 掺杂的 $\text{CeO}_2@\text{Co}_3\text{O}_4$ 空心催化剂($\text{Mn-CeO}_2@\text{Co}_3\text{O}_4$)。研究表明, Co_3O_4 和 CeO_2 异质界面处的强电子相互作用能够促进 NO 的选择性吸附, Mn 掺杂到 Co_3O_4 晶格中,促进了 N_2O 中间体的转化,从而提高了催化剂整体活性。

LIU 等^[14]采用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法合成

了层状多孔(HIP) $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 催化剂,用于 CO 低温催化还原 NO。所制备的 $\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ 催化剂在 100 °C 下表现出优异的 NO 脱除率,达到 87% 左右。在 150~400 °C 温度范围内, NO 转化率保持在 96% 以上。其优异的催化活性主要是因为:(1)Co-O-Mn 结构中 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 和 Co^{3+} 的高价态使得 Co^{3+} 和 Co^{2+} 吸附位点具有较高的催化活性和有效的氧化还原循环;(2)HIP 结构能显著增强气体扩散。因此,通过有效控制掺杂金属浓度和活性组分的氧化态,对二元金属氧化物催化剂的电子结构进行调节,是提高复合催化剂性能的有效策略。

表 3 Mn 基催化剂 CO-SCR 性能

Table 3 CO-SCR performance of Mn-based catalysts

催化剂	预处理 气氛	主要金属 负载量/%	反应条件					NO 转化率/%	N ₂ 选择性/%	温度/°C	参考文献
			NO/%	CO/%	O ₂ /%	其他气体	V _{GHS} 或V _{WHS}				
Mn/TiO ₂	He	10	0.04	0.04	2	He	50 000 h ⁻¹	95	—	200	[38]
CuMnO ₂	Ar	—	0.100	0.20	—	Ar	13 000 h ⁻¹	100	90	300	[39]
Cu-Mn/Al ₂ O ₃	N ₂	3	0.055	0.90	16	Ar	10 000 h ⁻¹	78	—	180	[40]
MnCuFe ₂ O ₄	He	—	0.500	1.00	—	He	150 000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	100	—	250	[41]
10%MnO ₂ /TiO ₂	He	—	0.040	0.04	2	He	50 000 h ⁻¹	95	—	200	[42]
CuO/MnO _x -CeO ₂	He	12	0.500	1.00	—	He	240 000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	100	100	250	[43]
Mn _{0.3} Co _{2.7} O ₄	CO/N ₂	6.56	0.100	0.20	5	N ₂	20 000 h ⁻¹	100	100	200	[14]

1.1.4 其他过渡金属催化剂

LI 等^[45]通过水热法、沉淀法和溶胶-凝胶法 3 种方法制备了 α -Fe₂O₃ 催化剂,发现催化剂的低温活性与其表面结晶度呈正相关。其中,水热法制备的 Fe₂O₃-HT 催化剂结晶度更高,其表面化学吸附氧(O α)和 Fe³⁺的比例高于其他 2 种催化剂,因此表现出最佳的低温活性。BAI 等^[46]研究了介孔 CeO₂-Al₂O₃ 上单原子 Fe₁ 和 Ce-Ov 位点的协同效应,提出 Fe₁/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂的高活性和 N₂ 选择性归因于单原子 Fe₁ 位点和周围 Ce-Ov 位点对 NO 和 N₂O 中间体吸附的促进作用。随后, Ce-Ov 进一步促进 N—O 向 N₂ 解离,然后该位点在 CO 的作用下再生,并形成 CO₂ 产物。ZHAO 等^[47]通过浸渍法在 TiO₂ 上负载 Fe 和 Ni,制备了一系列 Ni_xFe_{1-x}/TiO₂(x=0、0.1、0.2、0.3、1.0)催化剂,并研究了其对 CO-NO 反应的催化性能。研究表明, Ni 和 Fe 之间的协同作用有效增强了 CO 的吸附能力,并优化了 Fe 的分散。此外,优异的 CO 捕集能力使 Ni-Ov-Fe 结构(SSOV)数量明显增加,促进了 N—O 键断裂,加速电荷转移,优化氧转移过程,显著提高了 CO-SCR 活性。在 250 °C 条件下, Ni_{0.2}Fe_{0.8}/TiO₂ 对 NO 转化率接近 100%, N₂ 选择性为 93%, 在 25 h 的测试中表现出良好的催化稳定性。

1.2 负载型贵金属材料

1.2.1 Ir 基催化剂

贵金属 Ir 基催化剂因良好的抗氧能力,在 CO-SCR 反应中表现出优异的催化活性。目前,已有许多文献报道了以贵金属 Ir 为活性组分的相关催化剂(表 4)^[40,48-58]。LIU 等^[57]通过浸渍法制备了贵金属 Ir 负载量为 0.4% 的 Ir/ZSM-5 催化剂。

在 H₂ 预处理作用下,调节 Ir 物种电子密度,探究了 Ir 电子密度与催化剂 CO-SCR 反应活性间的关系。研究发现,单原子 Ir₁ 和 Ir⁰ 纳米颗粒之间存在协同效应,促进了 O₂ 存在条件下 CO 还原 NO 反应的进行,该反应遵循 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 机制。Ir₁ 单原子位置上形成 ONNO 二聚体,然后溢出到邻近的 Ir⁰ 纳米颗粒上,随后被 CO 还原成 N₂。该串联反应在 250 °C、3% O₂ 条件下,实现了 83% 的 NO 转化率和 100% 的 CO 转化率。

载体对于 Ir 基催化剂的催化活性具有较大的影响。目前, WO₃、SiO₂ 等被发现是良好的 Ir 基催化剂载体。INOMATA 等^[58]制备了以 WO₃ 为载体的 Ir/WO₃ 催化剂,研究发现 Ir/WO₃ 在 0.05% NO、2% CO、5% O₂ 条件下具有较高的催化活性。在 300 °C 时, NO 转化率约为 65%, N₂ 选择性约为 50%。SUN 等^[59]采用浸渍法将 Ir 纳米颗粒负载于天然的硅铝酸盐纳米管(HNTs)上,在 5% O₂、250 °C 下,仅负载 0.5% Ir 的 HNTs 实现了 78% 的 NO_x 转化率和 100% 的 CO 转化率。Ir 能有效促进 C 与 N 之间的电荷转移,加速反应过程中 N—O 键断裂,同时载体特殊的管状结构使催化剂性质稳定,对 SO₂ 和 H₂O 表现出优异的耐受性。

除载体外,助剂对催化剂的活性也有较大影响。YOU 等^[60]对比 Ir/Al₂O₃ 与 IrRu/Al₂O₃ 2 种催化剂对 CO 还原低浓度 NO_x(5×10⁻⁵ NO)的催化性能,揭示了 Ir 和 Ru 之间协同作用。

与单金属催化剂相比, Ir-Ru/Al₂O₃ 在低 NO 浓度条件下表现出更强的 CO 还原活性。DFT 计算表明 Ir-Ru 合金有利于 NO 解离和 CO*·O*反应的进行,这被认为是其具有高 NO_x 还原活性的主

表 4 Ir 基催化剂 CO-SCR 性能
Table 4 CO-SCR performance of Ir-based catalysts

催化剂	预处理 气氛	主要金属 负载量/%	反应条件					NO转化率/%	N ₂ 选择性/%	温度/℃	参考 文献
			NO/%	CO/%	O ₂ /%	其他气体	V _{GHS} 或V _{WHS}				
Ir/SiO ₂	H ₂ /He	1.00	0.050	0.30	10	2×10 ⁻⁶ SO ₂ , 1% H ₂ O, He	75 000 h ⁻¹	约40	—	250	[48]
Ir/WO ₃	H ₂ /He	5.00	0.050	0.30	5	2×10 ⁻⁶ SO ₂ , 1% H ₂ O, He	60 000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	41.4	约90	300	[40]
IrRu/Al ₂ O ₃	H ₂ /N ₂	—	0.005	0.70	5	N ₂	120 000 mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹	87	—	200	[49]
IrRu/ZSM-5	He	—	0.005	0.60	5	He	100 000 h ⁻¹	100	—	约90	[50]
Ir/WO ₃ /SiO ₂	He	0.50	0.050	0.30	5	2×10 ⁻⁶ SO ₂ , 1% H ₂ O, He	75 000 h ⁻¹	79	—	280	[51]
Ir/WO ₃ -SiO ₂	N ₂	2.00	0.050	0.50	15	N ₂	32 000 h ⁻¹	49	—	225	[52]
IrRb _{0.5} @SBA-15	—	1	0.040	0.30	5	2×10 ⁻⁵ SO ₂	40 000 h ⁻¹	80.3	—	250	[53]
IrSn _{3.5} /MFI	—	1	0.060	0.30	5	2×10 ⁻⁵ SO ₂	40 000 h ⁻¹	83.5	—	280	[54]
IrW-WO ₃ /KIT-6	Ar	1	0.100	0.40	1	N ₂	50 000 h ⁻¹	100	—	250	[55]
Nb ₂ O ₅ /Ir/SiO ₂	He	—	0.050	0.03	5	He	75 000 h ⁻¹	80	—	280	[56]
Ir/ZSM-5	N ₂	0.36	0.040	0.80	5	N ₂	16 000 h ⁻¹	76	—	250	[57]
Ir/HNTs	N ₂	0.50	0.060	0.30	5	N ₂	40 000 h ⁻¹	78	—	250	[58]

要原因。

Ji 等^[55] 采用浸渍和 H₂ 气氛还原的方法, 成功分离 Ir 单原子与 W 形成金属间纳米颗粒, 并负载于有序介孔 KIT-6 上。在活性评价实验中, IrW-WO₃/KIT-6 催化剂的转化频率 (TOF) 值明显高于其他催化剂。在 250 °C、1% O₂ 下, 该催化剂实现 NO 的完全脱除, 并兼备宽温度窗口 (250~400 °C)。24 h 的连续测试表明, IrW-WO₃/KIT-6 催化剂具有良好的稳定性。其中负电荷的 Ir 有助于增强 NO 的解离, 而 Ir-W 金属间纳米粒子可加速 CO 对 N₂O 和 NO₂ 等中间体的还原过程。综上所述, 载体和活性助剂等是影响 Ir 基催化剂催化性能的重要因素。

1.2.2 Pt 基催化剂

Pt 基催化剂因良好的催化活性成为 CO-SCR 研究的焦点。Ji 等^[61] 报道了一种新型 Pt 基 CO-SCR 催化剂, 其将带负电的单原子 Pt 嵌入由 CoAlO 纳米片支撑的 CuO 方阵中, 开发出具有独特结构的 Pt-CuO/CoAlO 催化剂。该催化剂的 Pt 负载量极低, 仅为 0.02%, 但在 200 °C、3% O₂ 条件下, 该催化剂对 NO 转化率为 91%, N₂ 选择性为 80%。此外, Pt-CuO/CoAlO 在 0.02% SO₂ 的存在下, 经 15 h 测试, 催化活性几乎没有下降, 表现出优异的稳定性。DFT 计算结果表明, 带负电荷的 Pt 比带正电荷的 Pt 具有更强的 NO 吸附能力,

Cu 作为 CO 的吸附位点, 增强其对反应物 CO 的吸附能力, 有利于反应的进行。Pt-CuO/CoAlO 对 SO₂ 的吸附能小于对 NO 和 CO 的吸附能, 使得 CO 和 NO 更优先占据催化剂表面, 从而有效避免了 SO₂ 对催化剂的影响。

Li 等^[62] 报道了一种新型亚纳米级的 Pt 基催化剂, 该催化剂中 Pt 被限制在 NaOH 改性 Y 沸石 (Pt-Cu@M-Y) 中。Pt 含量仅为 0.04% 时, 该催化剂展现出优异的 CO-SCR 催化性能, Pt-Cu@M-Y 在 250 °C 时可使 NO 完全转化。透射电镜研究表明, 亚纳米级的 Pt 高度分散在直径约 5 nm 的 Cu 纳米颗粒表面, 并均匀负载于 M-Y 载体 (NaOH 改性的 Y 型沸石) 中。Pt-Cu@M-Y 的优异催化性能主要归因于 Pt 和 Cu 的协同催化。亚纳米级的 Pt 物种有助于增强 NO 的吸附能力, 而 Cu 纳米颗粒与表面形成的 CuO_x 物质之间的新界面则显著促进了 NO 的解离以及解离后氧原子的迁移。Chen 等^[63] 采用液相化学还原法合成了 M/Pt/CeO₂/Al₂O₃ (M: Mn, Cu) 催化剂和 Pt/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂, 并将其用于 CO-SCR 反应。通过多种表征技术对催化剂的结构、理化性质、表面状态等进行了系统研究。结果表明, 添加少量过渡金属后, Pt 催化剂的比表面积、CO 吸附能力和氧化还原性能均显著提升。特别是 Cu 的添加, 使催化剂表面产生大量还原 Pt 物种、Ce³⁺ 和表面氧

物种。Cu²⁺/Cu⁺、Ce⁴⁺/Ce³⁺和 Pt⁴⁺/Pt²⁺之间的协同作用使得催化剂表面生成大量氧空位。这对提高 CO-SCR 性能起到关键作用。经过 Cu 改性的 Pt/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂在 80~240 °C 表现出优异的 CO-SCR 活性,在 160 °C 时,该催化剂对 NO_x 转化率达到 100%。

1.2.3 Ag 基催化剂

JI 等^[64]通过在有序介孔 WO₃(m-WO₃)上锚定 Ag 单原子合成了 Ag/m-WO₃ 催化剂。通过调节 Ag 前驱体的负载量,得到了具有不同局部结构(即 Ag-O 配位数)的催化剂。研究表明,在 250 °C 和 O₂/CO 浓度比为 2.5 : 1.0 的条件下,六配位 Ag-O 的 0.3 Ag/m-WO₃ 催化剂(0.3% Ag)可实现 73% 的 NO 转化率和 100% 的 N₂ 选择性,其催化性能远优于二配位 Ag-O 的 5 Ag/m-WO₃ 催化剂(5% Ag)。此外,0.3 Ag/m-WO₃ 催化剂在 15 h 的稳定性测试中也表现出优异的耐久性。DFT 计算结果表明,0.3 Ag/m-WO₃ 催化剂中 Ag 独特的配位结构使 Ag 的 d 能带中心向费米能级靠近,加强了 Ag 对关键中间体 N₂O* 和 CO* 的吸附。

综上所述,虽然贵金属催化剂对 NO 的催化氧化性能表现出优异的活性,但是其成本较高,不适合大规模使用,在很大程度上限制了其应用。此外,负载贵金属在强氧化条件下的活性损失问题仍未解决。因此,开发低成本、高催化活性和稳定性的催化剂仍面临巨大的挑战。

1.2.4 其他贵金属催化剂

WEN 等^[65]发现,可以通过在过渡金属氧化物表面掺杂贵金属单原子改变氧空位构型,从而调控 CO 催化还原 NO 的活性和产物选择性(图 2)。与 Cu₂O(110)相比,Pd₁/Cu₂O(110)上与 Pd 原子结合的氧更容易被提取,形成 Pd₁-Ov/Cu₂O 结构。在 Ov/Cu₂O(110)表面,NO 倾向于通过 N 端吸附在 Ov 上,然后解离形成吸附态的 N 原子,进一步通过 Eley-Rideal 机制与气态 NO 偶联形成 N₂O。在 Pd₁/Cu₂O(110)上,NO 则倾向于吸附在 Pd-Cu 桥位点上,与另一个通过 O 端填充于 Ov 位点的 NO 形成二聚体 ONNO。微观动力学计算表明,二聚体 ONNO 形成 N₂ 的途径比形成 N₂O 更有利,在 300~1 000 K 的温度范围内,Pd₁/Cu₂O(110)对 N₂ 的选择性为 100%。

YANG 等^[66]研究了负载在 TiO₂ 纳米片上单原子 Rh₁ 和团簇 Rh_n 的协同效应,并提出 CO 选择性吸附在单原子 Rh₁ 位点,而 NO 吸附在团簇

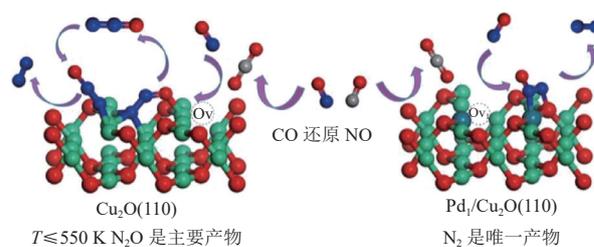


图 2 Cu₂O(110)和 Pd₁/Cu₂O(110)表面 CO 还原 NO 机理^[65]

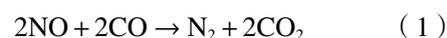
Fig. 2 Mechanism of NO reduction by CO on Cu₂O (110) and Pd₁/Cu₂O (110) surfaces^[65]

Rh_n 位点上。NO 的引入加强了 Rh₁ 位点上吸附态 CO 的稳定性,而 Rh_n 位点的 NO*解离导致 N*的形成,并与另一个 NO*结合产生活性 Rh-N₂O,最终转化为 N₂。WANG 等^[67]强调了不对称氧空位在 Rh/CeCuO_x 催化剂中的重要作用,在 H₂ 预处理作用下,Rh/CeCuO_x 催化剂表面的 CuO 和 Rh₂O₃ 被有效还原,产生不对称氧空位,加速了 NO 的直接解离,而非形成难以分解的硝酸盐。

2 气氛对 CO-SCR 脱硝催化剂性能的影响

2.1 CO/NO 比例的影响

CO 是碳基燃料不完全反应生成的产物,其浓度受工况波动影响较大。因此 CO/NO 比例是影响 CO-SCR 脱硝性能的重要工艺参数之一。根据 CO-SCR 反应(式(1))的化学计量比可知,CO/NO 为 1 时,NO 即可完全反应,然而在实际工业烟气中,CO/NO 通常大于 10。



PAN 等^[68]发现 Fe₂O₃/SiO₂ 催化剂的低温 CO-SCR 活性会随着 CO/NO 比的增加而显著提高。在 CO/NO 为 7、150 °C 时,NO_x 转化率可以达到 90%。进一步研究了 O₂ 浓度为 6.1% 的条件下,CO/NO 比对 Co-Fe₂O₃/SiO₂ 催化剂 CO-SCR 性能的影响^[69],发现 CO/NO 比在 6~12 时,CO 和 NO_x 的转化率均超过 90%。然而,当 CO/NO 比低于 6 时,NO_x 转化率会显著降低,这可能是催化剂表面氧空位不足造成的。当 CO/NO 比超过 12 时,CO 转化率显著降低,但仍保持在 86.5% 以上。由此提出基于 CO 和 NO_x 之间的竞争吸附,反应中过量的 CO 会使催化剂表面出现堵塞。

2.2 O₂ 的影响

工业烟气中普遍存在 6%~18% 的高浓度 O₂,这一典型特征使得 CO-SCR 脱硝体系面临复杂的

反应竞争机制。相比于 CO 和 NO 的直接反应, O₂ 会分别诱导二者发生氧化副反应(式(2)(3))。其中 CO 被 O₂ 直接氧化为 CO₂ 的过程显著消耗还原剂, 并导致 CO/NO 化学计量比失衡。当 O₂/CO ≥ 0.5 时, CO 氧化副反应将对 CO-SCR 反应产生不可忽视的影响。



ZHOU 等^[52] 为了明确 O₂ 浓度对催化剂活性的影响, 研究了 5%、10% 和 15% O₂ 浓度对 Ir/WO₃-SiO₂ 催化剂脱硝活性的影响。研究发现, 随着 O₂ 浓度的增加, NO_x 转化率逐渐降低, 而 CO 转化率增加。采用 X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)表征方法分析了 O₂ 对反应的影响, 发现 O₂ 可以将 Ir 氧化为 IrO₂, 从而抑制 NO_x 的还原。LI 等^[70] 通过研究 Pt/SAPO-34 和 Re/USY 催化剂在有氧条件下 CO-SCR 反应体系, 同样证实了, O₂ 是 CO 还原 NO 的抑制剂。当 O₂ 浓度低于 0.1% 时, CO-NO 反应才会发生。该研究得出, O₂/CO 浓度比对 NO 转化率有较大影响。O₂ 加入形成的 O(s) 导致 CO(s) 数量减少, 从而抑制了 NO 的转化。INOMATA 等^[58] 测试了 Ir/WO₃ 在不同 O₂ 含量条件下, 对 CO-SCR 反应性能的影响。研究发现, 少量 O₂ 的加入增强了 NO 向 N₂ 的转化, 降低了 NO 向 N₂O 的转化。当 O₂ 含量达到 3% ~ 5% 时, 催化剂活性位点将会被氧化, 催化活性明显降低。WANG 等^[71] 揭示了 Ir/WO₃-SiO₂ 在不同反应条件下 O₂ 对 CO-SCR 反应的影响机理。该研究发现, 当反应温度低于 250 °C, O₂ 浓度低于 5% 时, O₂ 能够促进 NO 在催化剂表面的吸附, 从而形成更多的 NO 吸附物种。这些活性中间体与 CO 反应生成 N₂ 和 CO₂, 提高了 CO-SCR 反应性能。随着反应温度的升高(≥250 °C), O₂ 在催化剂表面的吸附增强, NO 的吸附则受到抑制。此时, O₂ 与 CO 之间的氧化反应占主导地位, 抑制了 CO 对 NO 的还原。PAN 等^[72] 以葡萄糖为碳源, 采用共沉淀法制备了用于 O₂ + CO + NO 体系的 CuCoAlO_x@C 催化剂。当反应体系中通入 5% O₂ 时, CuCoAlO_x@C 催化剂的 NO 转化率保持在 85% 以上, 表现出优异的抗氧化性能。该研究发现, 葡萄糖提供的碳包覆可以将 O₂ 活化为 O*, 避免了 CO 与 O₂ 直接反应生成 CO₂, 在一定程度上促进了氧空位的再生和 NO + CO 反应, 增强了该催化剂抗氧化性能。GHOLAMI 等^[73] 在

含 O₂ 条件下, 通过对一系列 La-Fe/AC 催化剂进行催化性能研究发现, 反应中的 O₂ 被吸附到载体的碳位点上, 形成 C(O) 复合物。C(O) 与氧化金属位点(*O)反应生成 CO₂ 并激活金属位点(*), 随后将 NO 还原为 N₂O 或 N₂。烟气中的 O₂ 可以增加 C(O) 复合物的生成并起到活化金属位点(*)的作用。由于表面氧复合物的促进作用, O₂ 对 NO 的还原起到促进作用。HANEDA 等^[74] 对 Ir/SiO₂ 在不同 O₂ 含量存在下的催化性能进行了比较, 在 5% O₂ 条件下, 催化剂的 NO 转化率明显下降, 但 CO 转化率有所提高。该研究发现, 在 CO-SCR 反应体系中的 O₂ 对 NO 还原具有抑制作用, 而促进了 CO 氧化。

此外, NO 在 O₂ 作用下直接氧化会导致 N₂ 选择性显著下降。LIU 等^[14] 发现相比于无氧条件, 添加了 5% O₂ 会导致 100 °C 下 Mn_xCo_{3-x}O₄ 催化剂的 N₂ 选择性从 100% 下降到 50%, 随着反应温度进一步升高, N₂ 选择性下降到 25%。

2.3 SO₂ 的影响

SO₂ 对不同 CO-SCR 催化剂脱硝性能的影响差异较大。研究表明, SO₂ 与 NO_x 在过渡金属氧化物表面存在竞争吸附, 通过硫酸化过渡金属氧化物表面的不饱和和配位阳离子, 抑制 NO_x 吸附和转化^[75]。

SIERRA 等^[76] 研究了 TiO₂ 负载的 CuO 催化剂在 O₂、SO₂ 存在下 CO 还原 NO 的活性。在 500 °C 下, 向反应气氛中通入 O₂、SO₂ 和水蒸气的混合物后发现, CuO/TiO₂ 催化剂的 NO 和 CO 的转化率急剧下降。SO₂ 的存在导致 CuO/TiO₂ 催化剂表面形成硫酸盐, 使催化剂损失大量活性位点; 切断 SO₂ 后, 催化剂的活性不能恢复到初始水平。PAN 等^[77] 探究了 SO₂ 气氛对 Mn-Ce-Fe-Co/TiO₂ 催化活性的影响。在 200 °C 下, 当通入 5 × 10⁻⁵ SO₂ 时, 催化剂 NO 转化率迅速降低至 20%。GUO 等^[78] 对中毒后的 Ce-La/MgAl₂O_{4-x} 催化剂进行了表征, 发现失活催化剂上形成了 Al₂(SO₄)₃、MgSO₄ 和 Ce(SO₄)₂ 等新物质。这些硫酸盐的形成使得催化剂的表面积大幅下降, 活性位点数量明显减少。

然而, 目前大多数研究者指出气氛中的 SO₂ 对于负载型 Ir 基催化剂的 CO-SCR 活性有促进作用。HANEDA 等^[74] 通过在反应气氛中通入少量的 SO₂, 发现低浓度的 SO₂ 可以提高催化剂的脱硝性能。ZHOU 等^[52] 考察了 SO₂ 浓度对 Ir/WO₃-

SiO₂ 催化剂性能的影响。当 SO₂ 浓度在 5×10⁻⁵~5×10⁻⁴ 范围内时, SO₂ 和 O₂ 的共存显著提高了 Ir/WO₃-SiO₂ 催化剂的 CO-SCR 脱硝活性。当 SO₂ 浓度达到 0.070% 时, CO-SCR 脱硝活性明显下降。该研究证实 SO₂ 浓度对 Ir 基催化剂的 CO-SCR 活性存在临界值。当浓度低于临界值时, 有利于 CO-SCR 反应, 但当浓度超过临界值时, 反应将受到抑制。BAI 等^[53] 揭示了在 O₂ 存在下 IrRb@SBA-15 催化剂上 SO₂ 对 CO 选择性催化还原 NO_x 的影响。程序升温表面反应 (TPSR) 结果表明, 当入口气体中存在 SO₂ 时, 反应温度高于 255 °C 后, CO、NO 和 NO₂ 的浓度开始下降。此外, 出口气体中仍有部分 CO。这证明 SO₂ 的存在能够抑制 CO 的氧化, 使反应在高温下有更多的 CO 用于还原 NO, 从而提高了 NO_x 在高温下的转化率。LI 等^[79] 的研究同样表明, 在 O₂ 存在下 SO₂ 对 Ir/SiO₂ 催化剂 CO-SCR 有着显著促进作用。原位 X 射线吸收精细结构谱 (XAFS) 和 XPS 分析表明, SO₂ 对 Ir 的化学性质几乎没有影响。DRIFTS 分析表明, SO₂ 可以抑制 CO + O₂ 反应, 从而使更多的 CO 可用于还原活性 Ir⁰ 位点上的 NO_x。

WANG 等^[80] 研究阐明了在含氧条件下 SO₂ 对 CO 还原 NO 的促进机理。研究发现, 通入 SO₂ 后, Ir 基催化剂本身的物理、化学性质没有发生变化。原位 DRIFTS 和 DFT 结果表明, 在 O₂ 和 SO₂ 同时存在时, SO₂ 首先在 Ir 表面被氧化为 SO₃, 随后生成的 SO₃ 溢出至 SiO₂ 载体上, 并在 SiO₂ 表面羟基上生成硫酸盐物种。程序升温脱附 (TPD) 结果进一步表明, 载体表面的硫酸盐物种抑制了催化剂表面 O₂ 的低温吸附, 进而抑制了 CO 被 O₂ 氧化, 使得更多的 CO 与 NO 反应, 促进了 NO 的还原。

2.4 H₂O 的影响

在 CO-SCR 反应时, H₂O 易吸附在催化剂上, 且 H₂O 与 CO、NO 存在竞争吸附, 从而降低催化剂的脱硝活性。与 SO₂ 相比, 通常 H₂O 对催化剂的影响是可逆的。HE 等^[81] 在反应体系中加入 5% 的 H₂O 后, H-CuCo-CeO₂ 催化剂的活性从 100% 降至约 90%。当切断 H₂O 后, NO 转化率又逐渐恢复。在某些复杂气氛下, H₂O 也会对催化剂产生较大影响。ZHOU 等^[52] 针对烧结烟气含水量高的特点, 研究了不同 H₂O 含量对 Ir/WO₃-SiO₂ 催化剂在 225 °C 时催化性能的影响。研究发

现, 当反应气氛中通入 3% H₂O 后, NO_x 转化率降低了约 20%, 进一步提高 H₂O 含量至 12% 后, NO_x 转化率没有发生明显变化。CHEN 等^[82] 的研究发现 CuCoO_x/TiO₂ 的催化活性单独在 SO₂ 或 H₂O 存在下, 催化活性几乎没有受到影响。当 SO₂ 和 H₂O 同时存在时, 由于 H₂O 和 SO₂ 的相互作用促进硫酸蒸气的形成, 进而形成硫酸盐, 使催化剂失活。HANEDA 等^[51] 研究发现 H₂O 对 Ir/WO₃/SiO₂ 催化剂活性有促进作用, 主要归因于水汽转换反应的发生 (WGS, CO(g) + H₂O(g) = CO₂(g) + H₂(g))。该反应生成的 H₂, 可起到稳定 Ir⁰ 活性位点的作用, 进而提高催化活性。YOO 等^[83] 研究了反应气氛中 H₂O 存在时, Rh/Al₂O₃ 上 CO 还原 NO 的反应路径。不同 NO 和 CO 分压下的 Rh/Al₂O₃ 傅里叶红外光谱 (FTIR) 结果表明, N* 与 CO 和 NO 存在竞争性反应, NO/CO 浓度比决定了反应中 NH₃、N₂O 和 N₂ 的生成速率。NO/CO 比值较小时, N* 优先与 CO 反应生成 NCO*, 随后在 Al₂O₃ 表面进一步水解生成 NH₃; 当 NO/CO 比值较大时, 从 NO 中离解出的 N* 与 NO (或 NO*) 和 N* 反应, 优先在 Rh 表面形成 N₂O 和 N₂。WANG 等^[84] 探究了氧空位诱导配位变化对 Pd/CeO₂ 还原 NO 的影响。研究发现, 当烟气中存在 H₂O 时, Ov 能够加速对 H₂O 的吸附, 随后与 Pd 一起促进 —NCO 和 —CN 的快速水解, 生成 NH₃。此外, CO 和 H₂O 的 WGS 产生的 H₂ 或 H 原子也能够通过 Pd 物种和 Ov 将这些中间体物种还原为 NH₃。

3 结论与展望

本文总结了工业烟气 CO 催化还原 NO_x 技术研究进展, 包括常见的过渡金属氧化物、负载型贵金属 CO-SCR 催化剂, 以及不同烟气条件对 CO-SCR 脱硝性能的影响。CO-SCR 是减污降碳关系友好型脱硝技术, 极具应用潜力。基于现有的研究进展, 未来应重点关注不同应用领域的催化剂研发需求。

(1) 钢铁烧结烟气选择性循环耦合 CO-SCR 脱硝: 钢铁烧结烟气中含有约 300 mg/m³ 的 NO 和 0.8×10⁴~2.0×10⁴ mg/m³ 的 CO, 烟气温度一般控制在 130~170 °C, 常伴随有 O₂、SO₂、H₂O、二噁英等物质。然而, 分风箱烟气温度、含氧量、污染物浓度差异较大。根据《国家工业节能降碳技术应用指南与案例(2024 年版)》钢铁行业节能降碳技术推荐, “钢铁烧结烟气选择性循环技术”可

以将特定风箱段烟气除尘后在烧结台车表面循环利用。因此,选择在高 CO/NO 比、低氧风箱管道内填充 CO-SCR 脱硝催化剂,可以实现 CO 和 NO_x 的高效协同减排。

(2)钢铁高炉热风炉烟气脱硝:钢铁高炉热风炉烟气中含有 20~100 mg/m³ 的 NO 和 100~5 000 mg/m³ 的 CO,烟气温度一般控制在 100~300 ℃。由于钢铁高炉热风炉烟气中 O₂ 含量较低,CO-SCR 催化剂活性容易保持在较高的水平。此时,应重点关注 CO-SCR 催化剂在中低温、宽 CO/NO 比范围的稳定性。

(3)氨冶金工艺气脱硝: NH₃ 是一种极具前景的氢能载体,也是性能优良的新兴零碳燃料,利用 NH₃ 替代传统化石燃料是实现大规模碳减排的前瞻性技术,如燃煤锅炉已率先开展了掺氨燃烧的工程验证。NH₃ 是由氢和氮组成的化合物,直接燃烧可能导致大量 NO_x 排放。因此随着“以氨代煤”低碳冶金技术的快速发展,NO_x 减排也许会迎来更大的挑战。

目前,尽管 Ir 基催化剂富氧条件下脱硝性能表现出色,但高昂的成本仍是限制 CO-SCR 技术大规模应用的主要因素。因此,开发高效且低成本的过渡金属氧化物催化剂具有重要意义。基于现有的研究进展,通过固相研磨诱导界面应变是一种有效的催化剂改性方法。后续应加强关于界面氧空位类型和氧空位浓度的调控研究,以进一步优化催化剂性能。此外,多种气体组分对 CO-SCR 反应机理的影响尚未完全明确,未来应加强设备仪器的更新,完善中间产物和反应产物的定量检测技术。同时深入结合原位表征和理论计算,为催化性能的定向调控提供更坚实的理论依据。

参考文献 (References):

- [1] CHU Biwu, DING Yan, GAO Xiang, et al. Coordinated control of fine-particle and ozone pollution by the substantial reduction of nitrogen oxides[J]. *Engineering*, 2022, 15: 13-16.
- [2] 单玉龙, 彭悦, 楚碧武, 等. 我国重点行业氮氧化物管控现状及减排策略 [J]. *环境科学研究*, 2023, 36(3): 431-438.
SHAN Yulong, PENG Yue, CHU Biwu, et al. Control status and emission reduction strategies of nitrogen oxides in key industries in China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2023, 36(3): 431-438.
- [3] MA Ning, LI Huajiao, TANG Renwu, et al. Structural analysis of indirect carbon emissions embodied in intermediate input between Chinese sectors: A complex network approach[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 17591-17607.
- [4] CHEN Xinyi, CHEN She, LI Qihang, et al. Technical and economic analysis of renewable energy systems with hydrogen-ammonia energy storage: A comparison of different ammonia synthesis methods[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 113: 115549.
- [5] ARORA P, SHARMA I, HOADLEY A, et al. Remote, small-scale, 'greener' routes of ammonia production[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 199: 177-192.
- [6] LI Zhengyan, WANG Xiangqian. Analysis of the influencing factors of China's coal life-cycle carbon emissions based on LMDI-LCA[J]. *Environment, Development and Sustainability*, 2024, 26(7): 17383-17405.
- [7] 朱廷钰, 刘霄龙. 国钢铁行业“超低排放”向“减污降碳”过渡的技术思考 [J]. *过程工程学报*, 2022, 22(10): 1360-1367.
ZHU Tingyu, LIU Xiaolong. Technical consideration on the transition from "ultra-low emissions" to "reduction of pollution and carbon emissions" in China's iron and steel industry[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2022, 22(10): 1360-1367.
- [8] CUI Lin, LIU Mengyue, YUAN Xuiliang, et al. Environmental and economic impact assessment of three sintering flue gas treatment technologies in the iron and steel industry[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 311: 127703.
- [9] 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.
- [10] ZHU Junpeng, Wu Shaohui, XU Junbing. Synergy between pollution control and carbon reduction: China's evidence[J]. *Energy Economics*, 2023, 119: 106541.
- [11] SUNG J H, BACK S K, JEONG B M, et al. Oxy-fuel co-combustion of sewage sludge and wood pellets with flue gas recirculation in a circulating fluidized bed[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 172: 79-85.
- [12] WANG Yixi, XU Wenqing, LIU Huixian, et al. Catalytic removal of gaseous pollutant NO using CO: Catalyst structure and reaction mechanism[J]. *Environmental Research*, 2024, 246: 118037.
- [13] WANG Feng, SHI Xuefeng, PING Xiaodong, et al. Influence of sinter parameters on CO emission in iron ore sintering process[J]. *Metals*, 2022, 12(7): 1202.
- [14] LIU Shaomian, JI Yongjun, XU Wenqing, et al. Hierarchically interconnected porous Mn₃Co_{3-x}O₄ spinels for Low-temperature catalytic reduction of NO by CO[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 406: 72-86.
- [15] DENG Yaqian, SHI Xiaobing, WEI Longqing, et al.

- Effect of intergrowth and coexistence CuO-CeO₂ catalyst by grinding method application in the catalytic reduction of NO_x by CO[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869: 159231.
- [16] ZHANG Yu, ZHAO Ling, KANG Mengdi, et al. Insights into high CO-SCR performance of CuCoAlO catalysts derived from LDH/MOFs composites and study of H₂O/SO₂ and alkali metal resistance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131873.
- [17] 葛成艳. 负载型铜基催化剂在催化 CO 还原 NO 反应中性能的基础研究 [D]. 南京: 南京大学, 2014: 79-86.
GE Chengyan. The basic research of performance of supported copper-based catalyst and their application in the catalytic reduction of NO with CO[D]. Nanjing: Nanjing University, 2014: 79-86.
- [18] DING Yue, SHI Yong, XIONG Wei, et al. Insights into N-coordinated bimetallic site synergy during NO selective catalytic reduction by CO[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(48): 57182-57192.
- [19] ZHANG Xingyu, CHENG Xingxing, MA Chunyuan, et al. Effects of the Fe/Ce ratio on the activity of CuO/CeO₂-Fe₂O₃ catalysts for NO reduction by CO[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(13): 3336-3345.
- [20] TAKAGI N, ISHIMURA K, MIURA H, et al. Catalysis of Cu cluster for NO reduction by CO: Theoretical insight into the reaction mechanism[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(2): 2596-2609.
- [21] PAN Yuqing, LI Na, RAN Shiyuan, et al. Efficient catalysis for low-temperature CO selective catalytic reduction over an Fe-Cu bimetal oxide catalyst supported on amorphous SiO₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(28): 9991-10003.
- [22] WANG Zhufeng, HUANG Jiawei, LUO Bingbing, et al. Selective catalytic reduction of NO by CO over MOF-based CuO_x@ZIF-67 catalysts and reaction mechanism[J]. *Fuel*, 2023, 348: 128565.
- [23] CHENG Xingxing, ZHANG Xingyu, SU Dexin, et al. NO reduction by CO over copper catalyst supported on mixed CeO₂ and Fe₂O₃: Catalyst design and activity test[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 485-501.
- [24] LI Xiaodi, REN Shan, JIANG Yanhua, et al. *In situ* IR spectroscopy study of NO removal over CuCe catalyst for CO-SCR reaction at different temperature[J]. *Catalysis Today*, 2023, 418: 114082.
- [25] PAN Keke, YU Feng, YAO Yonghua, et al. Three-dimensional spherical CuCoAlO_x catalyst with a micro/nanoporous structure for low-temperature CO-SCR denitration[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(35): 12966-12977.
- [26] GHOLAMI Z, LUO Guohua. Low-temperature selective catalytic reduction of NO by CO in the presence of O₂ over Cu : Ce catalysts supported by multiwalled carbon nanotubes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(27): 8871-8883.
- [27] LIU Shaomian, GAO Jiajian, XU Wenqing, et al. Transition metal-based catalysts for selective catalytic reduction of NO by CO: A state-of-the-art review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 150285.
- [28] WANG Xinyang, LI Xinyong, MU Jincheng, et al. Oxygen vacancy-rich porous Co₃O₄ nanosheets toward boosted NO reduction by CO and CO oxidation: Insights into the structure-activity relationship and performance enhancement mechanism[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(45): 41988-41999.
- [29] LIU Shaomian, XUE Wenjuan, JI Yongjun, et al. Interfacial oxygen vacancies at Co₃O₄-CeO₂ heterointerfaces boost the catalytic reduction of NO by CO in the presence of O₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 323: 122151.
- [30] 范凤兰, 王灵娟, 吴连凤, 等. 调控钴铈催化剂结构缺陷对 CO-SCR 性能的影响 [J]. *化学工程*, 2022, 50(7): 27-31.
FAN Fenglan, WANG Lingjuan, WU Lianfeng, et al. Effect of structural defect regulation of Co-Ce catalyst on performance of CO-SCR[J]. *Chemical Engineering (China)*, 2022, 50(7): 27-31.
- [31] LIU Shaomian, JI Yongjun, LIU Bing, et al. Co single atoms and CoO_x nanoclusters anchored on Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ synergistically boosts the NO reduction by CO[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(36): 2303297.
- [32] ZHANG Shiran, SHAN Junjun, ZHU Yuan, et al. Restructuring transition metal oxide nanorods for 100% selectivity in reduction of nitric oxide with carbon monoxide[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(7): 3310-3314.
- [33] OU Xuemei, CHEN K, WEI Longqing, et al. Effect of Co doping on magnetic and CO-SCR properties of γ-Fe₂O₃[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(16): 5744-5757.
- [34] WANG Shan, XIAO Ping, XU Xuelian, et al. Catalytic CO oxidation and CO + NO reduction conducted on La-Co-O composites: The synergistic effects between Co₃O₄ and LaCoO₃[J]. *Catalysis Today*, 2021, 376: 255-261.
- [35] SALKER A V, FAL DESAI M S. CO-NO/O₂ redox reactions over Cu substituted cobalt oxide spinels[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 87: 116-119.
- [36] CHENG Xingxing, WANG Luyuan, WANG Zhiqiang, et al. Catalytic performance of NO reduction by CO over activated semicoke supported Fe/Co catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(50): 12710-12722.
- [37] WITTAYAKUN J, GRISDANURAK N, KINGER G, et al. Adsorption behavior of NO and CO and their reaction over cobalt on zeolite beta[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2004, 21(5): 950-955.
- [38] BONINGARI T, PAVANI S M, ETTIREDDY P R, et al.

- Mechanistic investigations on NO reduction with CO over Mn/TiO₂ catalyst at low temperatures[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 451: 33-42.
- [39] YANG Yiyan, YANG Liu, CAO Guoqiang, et al. Monolithic CuMnO₂-nanosheet-based catalysts *in situ* grown on stainless steel mesh for selective catalytic reduction of NO with CO[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(6): 4803-4811.
- [40] INOMATA H, SHIMOKAWABE M, KUWANA A, et al. Selective reduction of NO with CO in the presence of O₂ with Ir/WO₃ catalysts: Influence of preparation variables on the catalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(3-4): 783-789.
- [41] SHI Xiaobing, CHU Bingxian, WANG Fan, et al. Mn-modified CuO, CuFe₂O₄, and γ -Fe₂O₃ three-phase strong synergistic coexistence catalyst system for NO reduction by CO with a wider active window[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(47): 40509-40522.
- [42] SREEKANTH P M, SMIRNIOTIS P G. Selective reduction of NO with CO over titania supported transition metal oxide catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 122(1): 37-42.
- [43] DENG Changshun, HUANG Qingqing, ZHU Xiyi, et al. The influence of Mn-doped CeO₂ on the activity of CuO/CeO₂ in CO oxidation and NO + CO model reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 1033-1049.
- [44] MENG Yuxi, LIU Shaomian, WANG Yixi, et al. Hollow Mn-doped CeO₂@Co₃O₄ catalyst for NO reduction by CO[J]. *Journal of Catalysis*, 2024, 430: 115311.
- [45] LI Tiancheng, LI Laishi, WANG Junkai, et al. Selective catalytic reduction of NO by CO over α -Fe₂O₃ catalysts[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 150: 110018.
- [46] BAI Yuting, ZONG Xupeng, JIN Chengwen, et al. Synergy of single-atom Fe₁ and Ce—O_v sites on mesoporous CeO₂-Al₂O₃ for efficient selective catalytic reduction of NO with CO[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(2): 827-836.
- [47] ZHAO Kaiwen, LI Zhongfu, YAN Tao, et al. Ni enhanced reactivity of Fe/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO with CO and the mechanism investigation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109757.
- [48] HANEDA M, FUJITANI T, HAMADA H. Effect of iridium dispersion on the catalytic activity of Ir/SiO₂ for the selective reduction of NO with CO in the presence of O₂ and SO₂[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 256(1-2): 143-148.
- [49] SONG J H, PARK D C, YOU Y W, et al. Kinetic and DRIFTS studies of IrRu/Al₂O₃ catalysts for lean NO_x reduction by CO at low temperature[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(24): 8182-8195.
- [50] BAI Yarong, GAO Shan, SUN Yuxin, et al. Insight into the mechanism of selective catalytic reduction of NO by CO over a bimetallic IrRu/ZSM-5 catalyst in the absence/presence of O₂ by isotopic C¹³O tracing methods[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(24): 9105-9114.
- [51] HANEDA M, HAMADA H. Promotional role of H₂O in the selective catalytic reduction of NO with CO over Ir/WO₃/SiO₂ catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 273(1): 39-49.
- [52] ZHOU Yuansong, GAO D F, TANG P X, et al. Catalysts optimization of WO₃-SiO₂ supported iridium for NO_x reduction by CO under excess oxygen conditions[J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(23): e202104557.
- [53] BAI Yarong, MIAO Chuhan, DENG Shuang, et al. Unveiling the effect of SO₂ on CO selective catalytic reduction of NO in the presence of O₂ over IrRb@SBA-15 catalyst[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 352: 128039.
- [54] BAI Yarong, MIAO Chuhan, WANG Haiqiang, et al. IrSn bimetallic clusters confined in MFI zeolites for CO selective catalytic reduction of NO_x in the presence of excess O₂[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(26): 11812-11821.
- [55] JI Yongjun, LIU Shaomian, ZHU Hongdan, et al. Isolating contiguous Ir atoms and forming Ir-W intermetallics with negatively charged Ir for efficient NO reduction by CO[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(49): 2205703.
- [56] TAMAI T, HANEDA M, FUJITANI T, et al. Promotive effect of Nb₂O₅ on the catalytic activity of Ir/SiO₂ for NO reduction with CO under oxygen-rich conditions[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(6): 885-888.
- [57] LIU Huixian, WANG Yixi, XU Wenqing, et al. Unraveling the synergistic mechanism of Ir species with various electron densities over an Ir/ZSM-5 catalyst enables high-efficiency NO reduction by CO[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(27): 12082-12090.
- [58] INOMATA H, SHIMOKAWABE M, ARAI M. An Ir/WO₃ catalyst for selective reduction of NO with CO in the presence of O₂ and/or SO₂[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 332(1): 146-152.
- [59] SUN Yuxin, WU Yunshuo, BAI Yarong, et al. High performance iridium loaded on natural halloysite nanotubes for CO-SCR reaction[J]. *Fuel*, 2024, 357: 129938.
- [60] YOU Y W, KIM Y J, LEE J H, et al. Unraveling the origin of extraordinary lean NO_x reduction by CO over Ir-Ru bimetallic catalyst at low temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119374.
- [61] JI Yongjun, LIU Shaomian, SONG Shaojia, et al. Negatively charged single-atom Pt catalyst shows superior SO₂ tolerance in NO_x reduction by CO[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(1): 224-236.
- [62] LI Liang, LIU Shaomian, JIANG Ruihuan, et al. Subnanometric Pt on Cu nanoparticles confined in Y-zeolite: Highly-efficient catalysts for selective catalytic reduction of NO_x by CO[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(6): 1568-1577.

- [63] CHEN Hongfeng, GAO Xiang, WANG Kuo, et al. The effect of transition metals (Me: Mn, Cu) on Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for the catalytic reduction of NO by CO[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2022, 135(3): 1553-1571.
- [64] JI Yongjun, CHEN Xiaoli, LIU Shaomian, et al. Tailoring the electronic structure of single Ag atoms in Ag/WO₃ for efficient NO reduction by CO in the presence of O₂[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(2): 1230-1239.
- [65] WEN Hong, LIU Jingyao. First-principles study of NO reduction by CO on Cu₂O(110) and Pd₁/Cu₂O(110) surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(37): 20309-20319.
- [66] YANG Liu, WANG Junchao, LIU Tingting, et al. Synergistic catalysis of Rh single-atom and clusters supported on TiO₂ nanosheet array for highly efficient removal of CO and NO_x[J]. *Small Structures*, 2024, 5(11): 2400230.
- [67] WANG Qian, HAN Xinyu, CHEN Kaiting, et al. Asymmetric oxygen vacancy promotes CO-SCR performance on defect-engineered Rh/CeCuO_x catalyst[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, 152: 416-428.
- [68] PAN Yuqing, LI Na, LI Ke, et al. Enhanced low-temperature behavior of selective catalytic reduction of NO_x by CO on Fe-based catalyst with looping oxygen vacancy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141814.
- [69] PAN Yuqing, LI Na, WU Chenyang, et al. Superior room-temperature efficacy of selective catalytic reduction of NO_x by CO utilizing metal-modified Fe₂O₃ catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 487: 150698.
- [70] LI Jun, LUO Guohua, CHU Yue, et al. Experimental and modeling analysis of NO reduction by CO for a FCC regeneration process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 184: 168-175.
- [71] WANG Junyi, GAO Fengyu, YI Honghong, et al. Strong Ir-W interaction boosts CO-SCR denitration over supported Ir-based catalysts and influential mechanism of oxygen[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 325: 124684.
- [72] PAN Keke, YAO Yonghua, CUI Dan, et al. Promoted O₂ resistant performance of CO selective catalytic reduction *via* carbon-coated CuCoAl mixed metal oxides[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112498.
- [73] GHOLAMI F, GHOLAMI Z, TOMAS M, et al. Promotional effect of manganese on selective catalytic reduction of NO by CO in the presence of excess O₂ over M@La-Fe/AC (M = Mn, Ce) catalyst[J]. *Catalysts*, 2020, 10(11): 1322.
- [74] HANEDA M, PUSPARATU, KINTAICHI Y, et al. Promotional effect of SO₂ on the activity of Ir/SiO₂ for NO reduction with CO under oxygen-rich conditions[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 229(1): 197-205.
- [75] LIN Beilong, TANG Jiali, YANG Jinhang, et al. Insight to the cooperation between electronic unsaturated metal sites and hydroxyl species improves the SO₂ resistance of Fe-MnO₂@TiO₂ for simultaneous removal of toluene and NO[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 361: 124619.
- [76] SIERRA PEREIRA C A, URQUIETA GONZÁLEZ E A. Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam[J]. *Fuel*, 2014, 118: 137-147.
- [77] PAN KUAN LUN, YOUNG C W, PAN GUAN TING, et al. Catalytic reduction of NO by CO with Cu-based and Mn-based catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2020, 348: 15-25.
- [78] GUO Lili, LIU Lu, ZHU Xiaolin, et al. Effect of Mg/Al molar ratios on NO reduction activity of CO using Ce-La/MgAl₂O_{4-x} catalysts[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45(6): 723-730.
- [79] LI Ruoyuan, LI Aixia, LI Junhua, et al. Unveiling the significant promoting effect of SO₂ on Ir/SiO₂ catalyst for the CO-SCR of NO_x in the presence of O₂[J]. *Journal of Catalysis*, 2024, 430: 115336.
- [80] WANG Junyi, GAO Aifang, GAO Fengyu, et al. The generation of sulfate species on Ir-based catalysts for boosting NO reduction with CO under the coexistence of O₂ and SO₂ atmosphere[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 675: 935-946.
- [81] HE Yajun, LIU Jun, ZHANG Guojie, et al. Interfacial effects promote the catalytic performance of CuCoO₂-CeO₂ metal oxides for the selective reduction of NO by CO[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142856.
- [82] CHEN Xia, ZHANG Junfeng, HUANG Yan, et al. Catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide on copper-cobalt oxides supported on nano-titanium dioxide[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(9): 1296-1301.
- [83] YOO C J, GETSOIAN A B, BHAN A. NH₃ formation pathways from NO reduction by CO in the presence of water over Rh/Al₂O₃[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119893.
- [84] WANG Houlin, GAO Chuan, WANG Rong, et al. Influence of oxygen vacancy-induced coordination change on Pd/CeO₂ for NO reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(4): 2133-2143.