

# 抗 SO<sub>2</sub> 中毒 CO 氧化催化剂的研究进展

谭伟<sup>1,2</sup>, 穆屹波<sup>1,2</sup>, 张弼凤<sup>1,2</sup>, 蔡彦迪<sup>1,2</sup>, 纪小雨<sup>1,2</sup>,

杨家伟<sup>1,2</sup>, 蒋楠<sup>1,2</sup>, 郭凯<sup>3</sup>, 刘安甯<sup>4,\*</sup>, 董林<sup>1,2,\*</sup>

(1. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏南京 210023;

2. 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏南京 210023; 3. 中石化(上海)石油化工研究院有限公司, 绿色化工与工业催化全国重点实验室, 上海 201208; 4. 中国石化催化剂有限公司, 北京 100176)

**摘要:** 一氧化碳(CO)是一种广泛存在于工业烟气和机动车尾气中的大气污染物,其过量排放会严重影响人体健康。目前,催化氧化技术广泛应用于CO的排放控制,但工业烟气和机动车尾气中普遍存在的二氧化硫(SO<sub>2</sub>)等有毒组分通常会对CO氧化催化剂造成不可逆的毒害,导致催化剂严重失活。因此,如何提升CO氧化催化剂抗SO<sub>2</sub>中毒性能已经成为环境催化领域的热点问题。目前,研究人员在设计高抗SO<sub>2</sub>中毒的催化剂方面取得了丰富的研究成果。通过总结当前主流的CO氧化催化剂的SO<sub>2</sub>中毒机制,概括了催化剂表面硫物种数量和存在状态的检测分析方法,评述了提升不同种类CO氧化催化剂抗SO<sub>2</sub>中毒性能的主要策略,深入揭示了SO<sub>2</sub>在催化剂表面的吸附、转化过程,并揭示了SO<sub>2</sub>与催化剂表面活性中心的相互作用机制,同时指出了抗SO<sub>2</sub>中毒CO氧化催化剂的发展瓶颈,以期设计合成具有优越抗SO<sub>2</sub>性能的CO氧化催化剂提供重要参考。

**关键词:** CO氧化; SO<sub>2</sub>中毒; 抗SO<sub>2</sub>性能; SO<sub>2</sub>中毒机理; 催化剂设计

中图分类号: X701

文献标识码: A

## Research progresses of CO oxidation catalysts with superior SO<sub>2</sub> resistance

TAN Wei<sup>1,2</sup>, MU Yibo<sup>1,2</sup>, ZHANG Bifeng<sup>1,2</sup>, CAI Yandi<sup>1,2</sup>, JI Xiaoyu<sup>1,2</sup>,

YANG Jiawei<sup>1,2</sup>, JIANG Nan<sup>1,2</sup>, GUO Kai<sup>3</sup>, LIU Annai<sup>4,\*</sup>, DONG Lin<sup>1,2,\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Vehicle Emissions Control, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 3. State Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Industrial Catalysis, Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology Co., Ltd., Shanghai 201208, China; 4. Sinopec Catalyst Co., Ltd., Sinopec Group, Beijing 100176, China)

**Abstract:** Carbon monoxide (CO) is a common air pollutant in industrial flue gas and motor vehicle exhaust, and its excessive emissions pose a serious threat to human health. Currently, catalytic oxidation technology is widely used for CO emission control. However, sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>), which is prevalent in industrial flue gas and motor vehicle exhaust, can cause irreversible poisoning of CO oxidation catalysts, resulting in their severe deactivation. Therefore, improving the SO<sub>2</sub> resistance performance of CO oxidation catalysts has become a research hotspot in the field of environmental catalysis. This review summarizes the SO<sub>2</sub> poisoning mechanism on CO oxidation catalysts, categorizes the methods of characterizing sulfur species on the catalyst surface, and discusses effective strategies to enhance the SO<sub>2</sub> resistance per-

收稿日期: 2024-06-19

修回日期: 2024-07-09

DOI: 10.20078/j.eep.20240712

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22306090, 22272077); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20230773, BK20231513)

作者简介: 谭伟(1995—), 男, 江苏南京人, 博士后/助理研究员, 主要研究方向为环境催化。E-mail: tanwei@nju.edu.cn

通讯作者: 刘安甯(1994—), 男, 北京人, 高级工程师, 主要研究方向为工业催化。E-mail: liuannai.chji@sinopec.com

董林(1963—), 男, 江苏南京人, 教授, 主要研究方向为催化化学。E-mail: donglin@nju.edu.cn

formance of various CO oxidation catalysts. This review will contribute to the understanding of the adsorption and transformation processes of SO<sub>2</sub> on the catalyst surface, revealing the mechanism of the interaction between SO<sub>2</sub> and catalysts, and providing significant references for the design and synthesis of CO oxidation catalysts with superior SO<sub>2</sub> resistance performance.

**Keywords:** CO oxidation; SO<sub>2</sub> poisoning; SO<sub>2</sub> resistance performance; SO<sub>2</sub> poisoning mechanism; Catalyst design

## 0 引言

CO是化石燃料不完全燃烧后产生的常见大气污染物之一,具有显著的生物毒性和环境危害性,并且在环境中存留时间长,可能会间接地造成温室效应<sup>[1-3]</sup>。因此,减少CO排放是近几十年来世界各国所面临的一项重要课题<sup>[4-5]</sup>。

大气污染物的减排治理手段主要包括源头控制、过程减排以及末端治理(尾气净化)<sup>[6]</sup>。虽然源头控制技术是我国目前采用的主流CO减排技术,即从调控燃料能源结构的角度出发降低污染物的排放,但是由于不同地域和行业使用的能源种类和品质存在较大差别,该技术目前仍难以满足我国对CO的减排要求。CO的过程减排技术指通过改善燃烧环境减少CO的生成,包括燃料分级燃烧、烟气再循环等技术。烟气再循环技术是指将部分烟气返回炉中循环燃烧,达到减少CO生成的目的,但是一般只能减少30%~60%的CO排放量,处理后的废气仍然难以满足日益严格的排放标准。CO的尾气控制技术主要是指CO的催化氧化技术,即通过高性能催化剂将CO转化为无害的CO<sub>2</sub>。催化剂是CO氧化技术的核心。因CO氧化催化剂可通过不同的设计策略而适应不同的烟气/废气/尾气工况,所以催化氧化技术逐渐被广泛应用于含CO的废气治理中<sup>[7]</sup>。

近年来,研究者们在设计制备高性能CO氧化

催化剂方面取得了一系列突破性的进展,成功发展出一系列中低温性能好、热稳定性优良的CO氧化催化剂,按照组分构成可主要分为贵金属(如Pt、Pd、Ru等)催化剂<sup>[8-11]</sup>和非贵金属(如Cu、Ni、Mn、Co、Fe等过渡金属元素和Ce、Pr、Sm等稀土元素)催化剂<sup>[12-18]</sup>。然而,目前绝大多数性能研究在理想的模拟烟气条件下进行,忽略了实际烟气中伴随CO排放的其他有毒气体对催化剂的影响。尤其是在工业烟气及机动车尾气中含有的多种有毒污染物,例如SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S等(表1)<sup>[19-20]</sup>。在冶金领域,中国钢铁产量常年位居世界第一,而生产钢铁过程中化石燃料的不完全燃烧造成的CO排放量高达5000~6000万t/a。在铁矿烧结过程排放的焦炉烟气中同时含有大量的SO<sub>2</sub>(9000~20000mg/m<sup>3</sup>)和NO<sub>x</sub>等有毒气体。其他CO排放量较高的重点行业(如玻璃、水泥、陶瓷等)排放的烟气中也存在大量的SO<sub>2</sub>。机动车作为我国大气污染物的主要源头之一(移动源),其CO排放量达到743.0万t(2022年)。尽管我国油品质量不断提升,但机动车尾气中仍会含有SO<sub>2</sub>等有毒气体。一般认为,CO氧化催化剂上具有优越氧化还原能力的活性位点对SO<sub>2</sub>有较强的吸附和氧化作用,从而诱导金属硫酸盐物种的生成,最终造成CO氧化催化剂的严重中毒失活<sup>[21-22]</sup>。因此,为了将CO氧化催化剂更好地应用于工业烟气和机动车尾气净化,还需要重点考虑提升其抗SO<sub>2</sub>中毒性能。

表1 不同行业烟气的温度和主要成分<sup>[19-20]</sup>

Table 1 Temperature and composition of flue gas emitted by different industries<sup>[19-20]</sup>

行业	气体温度/℃	烟气成分
冶金(钢铁)	120~200	CO, NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , 金属氧化物和重金属
汽油发动机	30~120	CO, NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , 含铅化合物, 苯并芘及固体颗粒物
柴油发动机	200~350	CO, NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , 颗粒物等
水泥	120~180	CO, NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , HF, 粉尘和碱金属
陶瓷	80~150	CO, NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , 氟化物, 氯化物, 含铅化合物
玻璃	180~220	CO, NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , 碱性氧化物
炼焦	180~300	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, 苯并芘等

随着我国非电行业烟气治理进入超低排放改

造阶段,并且随着国Ⅶ机动车尾气排放标准的实

施,提升 CO 氧化催化剂低温活性的同时提升其抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能已经成为环境催化领域的研究热点。本文系统总结了当前各类 CO 氧化催化剂 SO<sub>2</sub> 中毒特点,讨论了 CO 氧化催化剂的 SO<sub>2</sub> 中毒机理,评述了近年来报道的用于提升 CO 氧化催化剂抗 SO<sub>2</sub> 性能的可行策略(图 1),并展望了高抗 SO<sub>2</sub> 的 CO 氧化催化剂的研究前景,以期为研究者提供参考。

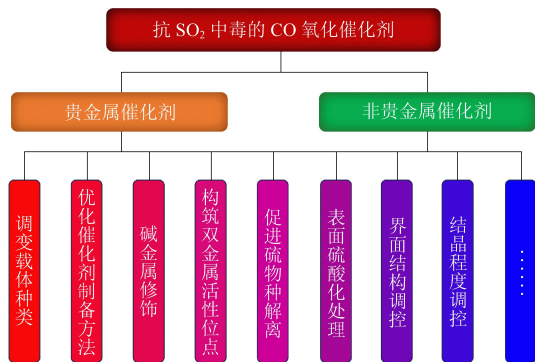


图 1 CO 氧化催化剂抗 SO<sub>2</sub> 改性策略

Fig. 1 Strategies for improving the SO<sub>2</sub> resistance of CO oxidation catalysts

## 1 CO 氧化催化剂的 SO<sub>2</sub> 中毒机制

SO<sub>2</sub> 是一种具有极性的酸性氧化物,催化剂的 SO<sub>2</sub> 中毒问题普遍存在于多相催化领域<sup>[23]</sup>。例如,在 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝反应中,SO<sub>2</sub> 与 NO<sub>x</sub> 竞争吸附、硫酸盐覆盖活性位点/堵塞孔道和活性位点硫酸化都会导致催化剂的中毒失活<sup>[24]</sup>。在催化氧化领域中,SO<sub>2</sub> 会与活性位点发生化学反应或与反应物形成竞争吸附,从而抑制催化剂的氧化还原性能和对反应物的吸附活化<sup>[21-22]</sup>。本章节按照催化剂组分构成归纳,并讨论不同种类 CO 氧化催化剂的 SO<sub>2</sub> 中毒机制。

### 1.1 贵金属 CO 氧化催化剂的 SO<sub>2</sub> 中毒机制

一般来说,导致贵金属催化剂(Pt、Pd 等)SO<sub>2</sub> 中毒的主要原因包括:SO<sub>2</sub> 与催化剂表面活性位点间的电子相互作用抑制了反应物的吸附与活化;在载体表面或活性中心-载体界面处形成硫酸盐;载体晶体结构发生重构导致催化性能下降;活性金属被硫酸化并形成硫酸盐。催化剂的组分不同,SO<sub>2</sub> 中毒的具体原因也会不同。GRACIA 等<sup>[25]</sup>通过 CO 吸附红外光谱实验发现,在 SO<sub>2</sub> 存在的条件下,Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt/SiO<sub>2</sub> 催化剂表面的 CO 吸附峰明显向高波数偏移,这可能是因为 Pt 位点上的电子向 SO<sub>2</sub> 偏移,导致 Pt 对 CO 的给电子效应减弱,从而削弱 Pt 对 CO 的吸附,即吸附的 SO<sub>2</sub> 与 Pt 位点存在明显的

电子相互作用。同时 SO<sub>2</sub> 在 Pt 位点上的吸附还会抑制 O<sub>2</sub> 的吸附和解离,进一步导致 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt/SiO<sub>2</sub> 催化剂 CO 氧化性能下降。此外,具有强电负性的 SO<sub>2</sub> 容易吸附在 Pt 位点上,并与活性物种反应生成 SO<sub>3</sub>,随后迁移到载体表面与载体金属离子反应生成金属硫酸盐。Pd 作为 Pt 的同族元素,具有相似的化学性质,但与 Pt 不同的是,Pd 位点更易与 SO<sub>2</sub> 发生反应并生成硫酸盐物种(图 2(a))<sup>[26]</sup>。当 Pd 负载在非硫酸化载体上时,吸附的 SO<sub>2</sub> 将与 Pd(PdO) 位点迅速结合并导致催化剂失活。当将 Pd 负载于可硫酸化的载体上时,虽然 SO<sub>2</sub> 与载体结合会减缓催化剂的失活速度,但最终 Pd(PdO) 位点仍将与 SO<sub>2</sub> 结合并中毒失活<sup>[27]</sup>。因此,抑制 SO<sub>2</sub> 在贵金属位点上的吸附和氧化是提升贵金属 CO 氧化催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能的关键。

### 1.2 非贵金属 CO 氧化催化剂的 SO<sub>2</sub> 中毒机制

在非贵金属 CO 氧化催化剂体系中,Cu、Mn 和 Fe 等具有优越氧化还原能力的过渡金属催化剂也容易因为活性位点/氧空位与 SO<sub>2</sub> 发生反应而中毒失活<sup>[28-30]</sup>。例如,对于常见的 Cu 基 CO 氧化催化剂,Cu<sup>+</sup> 物种表现出比 Cu<sup>2+</sup> 物种更高的 CO 氧化活性,然而,随着 SO<sub>2</sub> 与 Cu 位点的结合,Cu 物种将更多地以 Cu<sup>2+</sup> 的形式存在,从而导致催化剂中毒<sup>[28]</sup>。此外,如图 2(b) 所示,气氛中的 SO<sub>2</sub> 还可以通过占据氧空位或者结合晶格氧原子的方式阻碍物种的吸附和活化,导致 Cu/TiO<sub>2</sub> 催化剂中毒失活<sup>[29]</sup>。对于 Mn 基催化剂,Mn 物种容易与 SO<sub>2</sub> 结合并形成硫酸锰物种,进而造成催化剂活性下降<sup>[30]</sup>。例如,TEPLUCHIN 等<sup>[30]</sup>发现,虽然不同结晶程度的 MnO<sub>x</sub> 催化剂表现出不同的 CO 氧化活性,但是均易被 SO<sub>2</sub> 毒化。这主要是因为 SO<sub>2</sub> 与 MnO<sub>x</sub> 发生反应并生成惰性的 MnSO<sub>4</sub>。与 CuO 和 MnO<sub>x</sub> 催化剂类似,虽然 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂也表现出良好的 CO 氧化活性,但将 SO<sub>2</sub> 通入反应气氛后,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面会形成大量稳定的硫酸铁盐,从而造成 CO 氧化活性显著降低<sup>[31]</sup>。虽然由于 Ce 等稀土元素的核外电子结构通常在催化反应中表现出不同于 Cu、Mn 等常见过渡金属元素的独特性质<sup>[32]</sup>,但其在 CO 氧化反应中的 SO<sub>2</sub> 中毒机制与 CuO 和 MnO<sub>x</sub> 等过渡金属氧化物催化剂基本相同。例如,SZANYI 等<sup>[33]</sup>发现,对于 Cu/CeO<sub>x</sub>-ZrO<sub>x</sub> 催化剂,SO<sub>2</sub> 会以硫酸盐的形式吸附在 Cu-Ce 界面上,并抑制了物种在界面处的活化。

## 2 催化剂表面硫物种的分析手段

为了深入揭示催化剂 SO<sub>2</sub> 中毒的失活机理,并

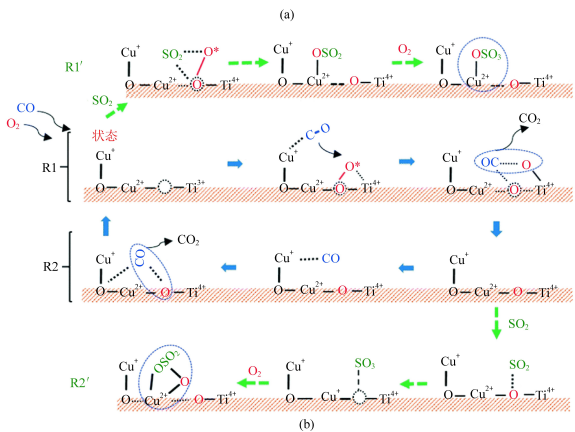
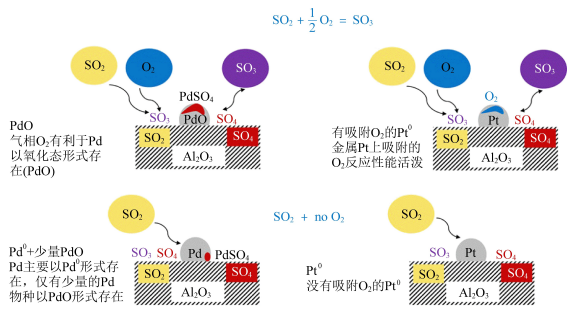


图2 (a)  $\text{SO}_2$ 在含  $\text{O}_2$ 和不含  $\text{O}_2$ 气氛下与  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相互作用示意图<sup>[26]</sup>;

(b)  $\text{CO}$ 和  $\text{SO}_2$ 在  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ 催化剂上的吸附和转化路径<sup>[29]</sup>

Fig. 2 (a) Schematics of the interaction between  $\text{SO}_2$  and  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[26]</sup>. (b) Reaction pathway of  $\text{CO}$  and  $\text{SO}_2$  on  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  catalysts<sup>[29]</sup>

指导开发具有良好抗  $\text{SO}_2$ 中毒的  $\text{CO}$ 氧化催化剂,需要精准分析  $\text{CO}$ 氧化催化剂上吸附的硫物种数量和存在状态。目前,包括热重法(TG)、离子色谱法(IC)、程序升温脱附(TPD)、傅里叶红外变换光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)、 $\text{H}_2$ -程序升温还原( $\text{H}_2$ -TPR)、Raman光谱和理论计算在内的多种方法被用于探究催化剂表面硫物种的定性和定量信息<sup>[24, 29, 34-45]</sup>。

热重法通常用于分析可分解物质的重量变化<sup>[24, 44-46]</sup>。由于催化剂表面形成的(亚)硫酸盐物种可以在特定温度下热分解,因此可以通过催化剂在特定温度区间的失重值来计算  $\text{SO}_2$ 在催化剂表面的吸附量。此外,热重分析还可通过与差示扫描量热法(DSC)、差示热分析(DTA)和质谱法(MS)等技术结合,深入讨论(亚)硫酸盐的种类、数量、热稳定性和可能存在的演变过程<sup>[35-36]</sup>。ZHANG等<sup>[37]</sup>对抗  $\text{SO}_2$ 测试后的  $\text{PdO}_x/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和  $\text{PdO}_x/\text{Fe}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_y$ 催化剂进行了TG分析。如图3(a)所示,450~800 °C区间内的失重信号被认为与催化剂表面硫酸盐的分解有关。其中,  $\text{PdO}_x/$

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ -S和  $\text{PdO}_x/\text{Fe}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_y$ -S(“-S”表示抗  $\text{SO}_2$ 测试)在该区间内的失重量分别为7.86%和9.66%,这表明  $\text{WO}_x$ 掺杂可以有效抑制  $\text{SO}_2$ 在  $\text{PdO}_x/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂上的吸附,进而提升其抗  $\text{SO}_2$ 性能<sup>[37]</sup>。在TG法的基础上,还可以通过IC法进一步确认催化剂中硫物种的含量<sup>[38]</sup>。KIM等<sup>[39]</sup>采用  $\text{SO}_2$ -TPD法测定了  $\text{SO}_2$ 在  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的吸附量和吸附强度。GAO等<sup>[40]</sup>通过FTIR光谱系统研究了抗  $\text{SO}_2$ 测试后  $\text{CeTiO}_x$ 和  $\text{CeO}_2@ \text{TiO}_2$ 催化剂形成的硫酸盐种类。如图3(b)所示,990  $\text{cm}^{-1}$ 和1137  $\text{cm}^{-1}$ 处的红外振动峰可以归属为S—O物种的对称伸缩振动和三重简并的反对称伸缩振动,这表明抗  $\text{SO}_2$ 测试后催化剂表面生成了表面硫酸盐物种。此外,通过XPS技术对抗  $\text{SO}_2$ 测试后的  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和  $\text{Ce}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_x$ 催化剂进行了表面元素分析。如图3(c)所示,169.0 eV附近的XPS信号说明抗硫测试后催化剂表面生成了  $\text{SO}_4^{2-}$ 物种。此外, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和  $\text{Ce}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_x$ 催化剂上的S 2p信号强度相比于  $\text{CeO}_2$ 上的S 2p信号强度更弱,说明Fe掺杂可以抑制  $\text{SO}_2$ 在  $\text{CeO}_2$ 表面的吸附,从而提升  $\text{CeO}_2$ 的抗  $\text{SO}_2$ 性能<sup>[41]</sup>。除了上述常用的表征技术,还可以通过  $\text{H}_2$ -TPR和Raman光谱等方法探究催化剂表面硫酸盐物种的存在状态和相对数量<sup>[42-43]</sup>。

作为上述实验手段的补充,密度泛函理论(DFT)也被用来探究硫酸盐物种在催化剂表面的存在状态和与催化剂的相互作用,即通过构建稳定的结构模型来研究  $\text{SO}_2$ /(亚)硫酸根在催化剂上的吸附强度和吸附能。例如,YANG等<sup>[29]</sup>尝试了在  $\text{TiO}_2$ 、DT(Cu掺杂的  $\text{TiO}_2$ )和SFT(无溶剂固相浸渍法制备的  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ 催化剂)催化剂上构建  $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{CO}_3^{2-}$ 物种的吸附模型。DT和SFT催化剂的表面结构模型可以分别简化为有一个Ti原子被Cu原子取代的锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$ 面和顶层生长一个CuO簇的锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$ 面。对于  $\text{TiO}_2$ 和DT催化剂,单齿碳酸盐是最稳定的吸附模式,而对于SFT催化剂,双齿碳酸盐是最稳定的吸附模式。 $\text{SO}_4^{2-}$ 在  $\text{TiO}_2$ 、DT和SFT催化剂上的吸附位点与  $\text{CO}_3^{2-}$ 基本相同。值得注意的是, $\text{TiO}_2$ 和SFT催化剂上  $\text{SO}_4^{2-}$ 的吸附能相比于  $\text{CO}_3^{2-}$ 更高,而DT催化剂上  $\text{CO}_3^{2-}$ 的吸附能比  $\text{SO}_4^{2-}$ 更高,这使得DT催化剂上  $\text{SO}_2$ 对  $\text{CO}$ 的催化转化过程抑制作用更小,因而DT催化剂在  $\text{CO}$ 氧化反应中比  $\text{TiO}_2$ 和SFT催化剂表现出更好的抗  $\text{SO}_2$ 性能。

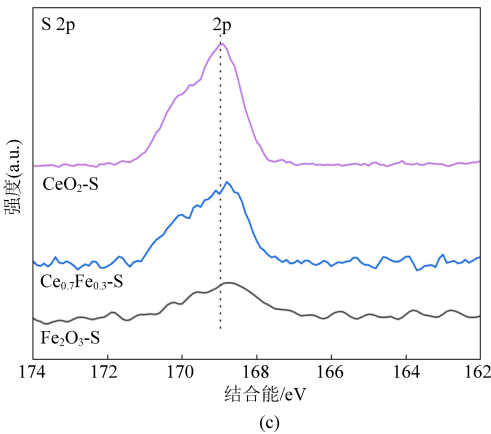
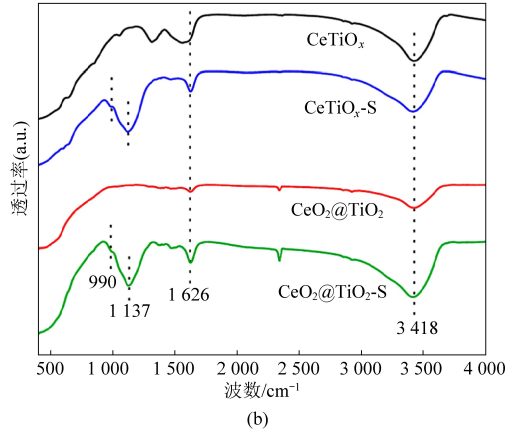
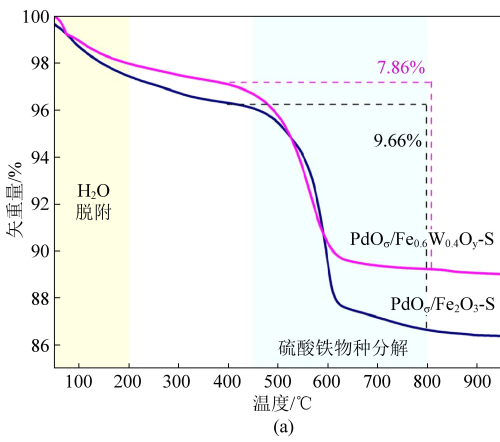


图3 (a) 20 h 抗  $\text{SO}_2$  测试后  $\text{PdO}_x/\text{Fe}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_3$  和  $\text{PdO}_x/\text{Fe}_2\text{O}_3$  催化剂的 TG 曲线<sup>[37]</sup>; (b) 新鲜催化剂和抗  $\text{SO}_2$  后  $\text{CeTiO}_x$  和  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$  催化剂的红外光谱<sup>[40]</sup>; (c) 抗  $\text{SO}_2$  测试后  $\text{CeO}_2$ 、

$\text{Ce}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_x$  和  $\text{CeO}_2$  催化剂的 S 2p XPS 光谱<sup>[41]</sup>

Fig. 3 (a) TG curves for  $\text{PdO}_x/\text{Fe}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_3$  and  $\text{PdO}_x/\text{Fe}_2\text{O}_3$  catalysts after 20 h  $\text{SO}_2$  resistance test<sup>[37]</sup>. (b) FTIR spectra for  $\text{CeTiO}_x$  and  $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$  before and after  $\text{SO}_2$  resistance test<sup>[40]</sup>. (c) S 2p XPS spectra for  $\text{CeO}_2$ 、

$\text{Ce}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_x$  and  $\text{CeO}_2$  catalysts after  $\text{SO}_2$  resistance test<sup>[41]</sup>

综上所述,随着表征技术的发展和理论计算水平的提高, $\text{SO}_2$ 在催化剂表面的吸附过程/吸附

量和硫酸盐的存在形式能够得到更清晰的描述,这将促进研究者们更深入地探究  $\text{SO}_2$  对 CO 氧化催化剂性能的影响,并为设计高抗  $\text{SO}_2$  的 CO 氧化催化剂提供针对性指导。

### 3 CO 氧化催化剂的抗 $\text{SO}_2$ 性能研究进展

#### 3.1 贵金属催化剂

贵金属催化剂因其优越的催化氧化性能被广泛应用于固定源烟气/废气和移动源尾气中 CO 的催化消除<sup>[8-11]</sup>。在实际应用中,保持催化剂高活性的同时提升其抗  $\text{SO}_2$  中毒能力是当前环境催化领域研究的热点。目前,用于提升贵金属催化剂抗  $\text{SO}_2$  性能的主要策略包括:选择合适种类的载体;对载体进行掺杂和修饰;调节载体的孔道和几何结构;直接修饰贵金属活性位点。

##### 3.1.1 Pt 基催化剂

在工业应用中,Pt 基催化剂由于其优越的催化氧化性能和相对较低的价格被广泛应用。为了进一步提升其催化活性和抗中毒性能,使用不同的载体和调控载体的结构是最常用的策略。

WANG 等<sup>[47]</sup>采用初湿浸渍法制备了一系列不同载体 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{SnO}_2$ ) 负载的 Pt 催化剂,并研究了载体种类对 Pt 催化剂抗  $\text{SO}_2$  性能的影响。如图 4(a) 所示,当反应气氛中不含有  $\text{SO}_2$  时,上述 Pt 催化剂的 CO 氧化活性顺序为  $\text{Pt}/\text{TiO}_2 > \text{Pt}/\text{SnO}_2 > \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt}/\text{SiO}_2$ 。载体的氧化还原能力和 Pt 的分散程度是决定 Pt 催化剂 CO 氧化活性的关键因素。当将  $\text{SO}_2$  通入反应气后,Pt 催化剂的 CO 氧化活性顺序变为  $\text{Pt}/\text{SnO}_2 > \text{Pt}/\text{TiO}_2 > \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt}/\text{SiO}_2$  (图 4(b))。对于  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  催化剂, $\text{SO}_2$  与 CO 在 Pt 位点上的竞争吸附和载体的硫酸化都会导致催化剂 CO 氧化活性下降,而对于  $\text{Pt}/\text{SnO}_2$  催化剂,由于 Pt 与  $\text{SnO}_2$  间存在较强的相互作用,使得 Pt 纳米颗粒外层形成了  $\text{SnO}_2$  保护层,从而有效提升了  $\text{Pt}/\text{SnO}_2$  催化剂的抗  $\text{SO}_2$  中毒能力(图 4(c))<sup>[47]</sup>。还有研究者通过理论计算探究了缺陷石墨烯负载的 Pt 催化剂的抗  $\text{SO}_2$  性能。如图 4(d) 所示, $\text{SO}_2$  在双碳缺陷位点锚定的 Pt 单原子催化剂 (Pt-DG) 上的吸附能 (-0.64 eV) 远低于在单碳缺陷位点锚定的 Pt 单原子催化剂 (Pt-SG) 的吸附能 (-1.40 eV),这将使得 Pt-DG 催化剂表现出比 Pt-SG 更好的抗  $\text{SO}_2$  性能<sup>[48]</sup>。

对载体进行掺杂和修饰也是提升 Pt 基催化

剂抗 SO<sub>2</sub> 性能的常见手段。例如, CHEN 等<sup>[49]</sup> 在常见的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的基础上, 尝试通过 Sn 掺杂修饰 TiO<sub>2</sub> 载体上 Ti 原子的配位环境, 进而调节 Pt 与 TiO<sub>2</sub> 载体间的相互作用强度。得到的 Pt/Sn<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> 催化剂在 CO 氧化反应中表现出优越的活性和抗 SO<sub>2</sub> 中毒能力 (图 4(e))。WANG 等<sup>[50]</sup> 还尝试将 Pt 负载在简单混合的 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 载体上以提升其抗 SO<sub>2</sub> 性能。实验结果表明, Pt/

TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 相比于 Pt/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/ZrO<sub>2</sub> 催化剂表现出优越的抗 SO<sub>2</sub> 性能 (图 4(f)), 这是因为 SO<sub>2</sub> 优先吸附在 Pt/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 ZrO<sub>2</sub> 表面, 从而保护 Pt 位点不被直接毒化 (图 4(g))。此外, ZrO<sub>2</sub> 负载的 Pt 物种尺寸更大, 且更容易在 SO<sub>2</sub> 存在的条件下保持金属态, 这也是 Pt/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂表现出更高抗 SO<sub>2</sub> 性能的重要原因。

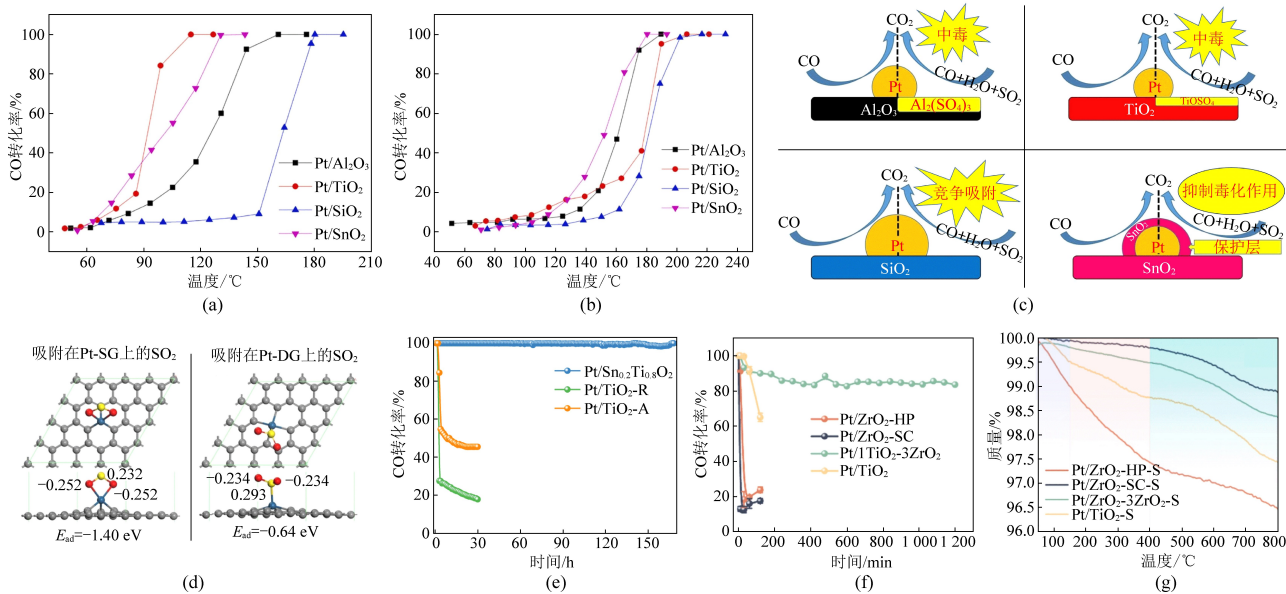


图 4 (a) 不含 SO<sub>2</sub> 和 (b) 含 SO<sub>2</sub> 条件下 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pt/TiO<sub>2</sub>、Pt/SiO<sub>2</sub> 和 Pt/SnO<sub>2</sub> 催化剂的 CO 氧化活性<sup>[47]</sup>;

(c) SO<sub>2</sub> 对不同催化剂表面结构和 CO 氧化反应路径的影响示意图<sup>[47]</sup>; (d) SO<sub>2</sub> 在 Pt-SG 和 Pt-DG

催化剂上的吸附构型示意图和吸附能<sup>[48]</sup>; (e) Pt/Sn<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>、Pt/TiO<sub>2</sub>-R 和 Pt/TiO<sub>2</sub>-A 催化剂在有 282 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> 存在条件下的 CO 氧化活性 (240 °C)<sup>[49]</sup>; (f) Pt/ZrO<sub>2</sub>-HP、Pt/ZrO<sub>2</sub>-SC、Pt/1TiO<sub>2</sub>-3ZrO<sub>2</sub> 和 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂在有 564 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> 存在条件下的 CO 氧化活性 (175 °C)<sup>[50]</sup>; (g) Pt/ZrO<sub>2</sub>-HP-S、Pt/ZrO<sub>2</sub>-SC-S、Pt/1TiO<sub>2</sub>-3ZrO<sub>2</sub>-S 和 Pt/TiO<sub>2</sub>-S 催化剂 (-S: 在 225 °C 条件下进行了 2 h 的抗 SO<sub>2</sub> 测试后的催化剂) 的热重曲线<sup>[50]</sup>

Fig. 4 CO oxidation activity on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>, Pt/SiO<sub>2</sub> and Pt/SnO<sub>2</sub> in the (a) absence and (b) presence of SO<sub>2</sub><sup>[47]</sup>.

(c) Impact of SO<sub>2</sub> on the surface structure and the CO oxidation reaction pathway of different catalysts<sup>[47]</sup>.

(d) Adsorption configurations for SO<sub>2</sub> on Pt-SG and Pt-DG<sup>[48]</sup>. (e) CO oxidation activity on Pt/Sn<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>-R and Pt/TiO<sub>2</sub>-A in the presence of 282 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> at 240 °C<sup>[49]</sup>. (f) CO oxidation activity on Pt/ZrO<sub>2</sub>-HP, Pt/ZrO<sub>2</sub>-SC, Pt/1TiO<sub>2</sub>-3ZrO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> in the presence of 564 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> at 175 °C<sup>[50]</sup>. (g) TG curves for Pt/ZrO<sub>2</sub>-HP-S, Pt/ZrO<sub>2</sub>-SC-S, Pt/1TiO<sub>2</sub>-3ZrO<sub>2</sub>-S and Pt/TiO<sub>2</sub>-S (-S: SO<sub>2</sub> resistance test at 225 °C for 2 h)<sup>[50]</sup>

调控载体的孔结构和形貌也可以改善 Pt 基 CO 氧化催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 性能<sup>[51]</sup>。研究发现, TiO<sub>2</sub> 载体的孔径对 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 性能有显著影响。其中, 载体孔径更大的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂表现出更好的抗 SO<sub>2</sub> 性能。根据开尔文方程 (Kelvin equation,  $\ln(p/p_0) = 2V_L \gamma \cos\theta / r_p RT$ ) 可知, 更大的孔径 ( $r_p$ ) 有利于提高硫酸物种的凝结温度, 进而减缓低温下硫酸物种对 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的堵孔效应, 提高 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能<sup>[51]</sup>。还

有研究者尝试使用保护层包裹 Pt 活性位点的策略制备高抗 SO<sub>2</sub> 的 Pt 基 CO 氧化催化剂。例如, YAN 等<sup>[52]</sup> 基于负载在 Beta 分子筛上的 Pt 催化剂 (Pt/m-Beta), 结合光化学还原法设计了一种具有核壳结构的 Pt/m-Beta@TiO<sub>x</sub> 催化剂。Pt/m-Beta@TiO<sub>x</sub> 催化剂上具有丰富表面缺陷的 TiO<sub>x</sub> 包裹层, 不仅可以高效地吸附和活化 O<sub>2</sub>, 促进 CO 的氧化, 还可以有效抑制 SO<sub>2</sub> 在 Pt 位点上的吸附, 这使得 Pt/m-Beta@TiO<sub>x</sub> 催化剂表现出优越的 CO 氧

化活性和抗 SO<sub>2</sub>性能。ZHOU 等<sup>[53]</sup>还尝试用碳层包覆的策略提升 Pt/CeO<sub>2</sub> 催化剂的抗 SO<sub>2</sub>性能。碳包覆层不仅可以通过与 Pt 位点间的电子传递效应提升 Pt/CeO<sub>2</sub>的 CO 氧化活性,还可以保护 Pt 位点不被 SO<sub>2</sub>氧化,从而提升 Pt/CeO<sub>2</sub>的抗 SO<sub>2</sub>性能。碳层包覆技术制备的 Pt 催化剂还被应用于含 SO<sub>2</sub>条件下苯的氧化<sup>[54]</sup>。

通过金属元素修饰 Pt 位点并调控 M-Pt 相互作用(M=修饰用的金属元素)也是提升 Pt 基 CO 氧化催化剂的重要手段。LIU 等<sup>[55]</sup>通过使用不同的金属元素修饰 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂(Pt-M/Ti, M=Mn、Fe、Co、Cu、Ce 和 Mo)并测试其抗 SO<sub>2</sub>性能后发现,少量的 Mn 修饰(0.5%质量分数)能够最显著地提升 Pt/Ti 催化剂的 CO 氧化活性和抗 SO<sub>2</sub>性能。系统的实验和理论计算结果表明,与 Pt 位点形成强相互作用的 MnO<sub>x</sub>位点上形成的 SO<sub>x</sub>-O-Mn 物种在 Pt 位点的诱导下容易发生分解,从而保持了 Mn 物种以 MnO<sub>x</sub>的状态存在。MnO<sub>x</sub>作为氧供体将参与 O<sub>2</sub>的高效吸附、活化和转移,这是 Pt-Mn/Ti 催化剂表现出良好 CO 氧化活性和抗 SO<sub>2</sub>性能的主要原因。荆国华团队<sup>[22]</sup>还尝试使用 MoO<sub>3</sub>修饰 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂(0.1Pt/3Mo/Ti)以提升其抗 SO<sub>2</sub>性能。他们发现,Pt 与 Mo 间的强相互作用可以抑制 SO<sub>2</sub>上的电子向 Pt 位点转移,从而使得 SO<sub>2</sub>难以吸附在 Pt 位点上,并主要转化为易分解的—HSO<sub>3</sub>物种,因此 0.1Pt/3Mo/Ti 催化剂表现出优越的抗 SO<sub>2</sub>性能,XIA 等和 HE 等<sup>[56-57]</sup>的理论计算结果也很好地支持了上述观点。W 修饰对 Pt/Ti 催化剂的抗 SO<sub>2</sub>性能也有类似的提升作用<sup>[58]</sup>。此外,碱(土)金属修饰也被报道能够提升 Pt 催化剂的 CO 氧化活性和抗 SO<sub>2</sub>性能<sup>[59-60]</sup>。

### 3.1.2 Pd 催化剂

除了 Pt 元素,Pd 元素也广泛应用于催化氧化领域<sup>[61-62]</sup>。因此,如何提升 Pd 基催化剂的抗 SO<sub>2</sub>性能也被深入探究。与提升 Pt 基催化剂抗 SO<sub>2</sub>性能的策略类似,调控载体性质是提升 Pd 基催化剂抗 SO<sub>2</sub>性能的主要手段。QIAN 等<sup>[63]</sup>基于氧化钨 3D 空心球制备一种新型 Pd/WO<sub>3</sub> 催化剂并用于 CO 氧化反应。抗 SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 测试结果表明,这种 Pd/WO<sub>3</sub> 催化剂在所有已报道的单组分载体 Pd 基催化剂中表现出最佳的抗 SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 性能(图 5(a))。这主要是因为 Pd/WO<sub>3</sub> 异质结中,WO<sub>3</sub> 上的电子将向 Pd 转移并使得 Pd 表面产生疏电性,从而抑制了 SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 在 Pd 表面的吸附,提升

了 Pd/WO<sub>3</sub>的抗 SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 性能,这与前文提到的 Mo-Pt 和 W-Pt 体系中观察到的现象类似。ZHANG 等<sup>[37]</sup>还使用 WO<sub>3</sub>改性 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体,用于提升 Pd 催化剂的抗 SO<sub>2</sub>性能。实验结果表明,WO<sub>3</sub> 掺杂后形成的 FeWO<sub>4</sub>物种提升了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的表面酸性并削弱了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的氧化还原性能,抑制了 SO<sub>2</sub>在催化剂表面的吸附和氧化,使得 PdO<sub>o</sub>/Fe<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 CO 氧化反应中表现出优越的抗 SO<sub>2</sub>性能。同时,他们还发现 FeWO<sub>4</sub>可以使 Pd 物种稳定地以 PdO<sub>2</sub>的形式存在。相比于 PdO<sub>2</sub>,PdO 物种更容易与 SO<sub>2</sub>反应形成 PdSO<sub>4</sub>。Zr、Sn 等离子掺杂策略也被广泛应用于提升 Pd 基催化剂的抗 SO<sub>2</sub>性能<sup>[64-66]</sup>。

包覆技术也被广泛用于制备高抗 SO<sub>2</sub>的 Pd 基 CO 氧化催化剂。例如,CHEN 等<sup>[67]</sup>利用氧化气氛下氧化物-金属相互作用,在具有有机物涂层的 TiO<sub>2</sub>载体表面构筑了一种非传统的氧饱和和 TiO<sub>2</sub>层状结构包覆的 Pd 纳米粒子催化剂(图 5(b), Pd/TiO<sub>2</sub>-A400)。通过理论计算发现,Pd-O-Ti 位点上的界面氧原子不仅可以作为活性位点促进 CO 氧化反应高效进行,还可以诱导 SO<sub>2</sub>分子的吸附形式从金属(d 轨道)-SO<sub>2</sub>(π\* 轨道)反馈键转变为更弱的 σ(Ti-S)化学键,这使得 Pd/TiO<sub>2</sub>-A400 催化剂表现出优越的 CO 氧化活性和抗 SO<sub>2</sub>中毒性能(图 5(c))。该方法还可以用于提升其他贵金属催化剂(Ru 和 Au 等)的抗 SO<sub>2</sub>性能<sup>[67]</sup>。

除了常规的修饰手段,QIAN 等<sup>[68]</sup>发明了一种“以毒攻毒”的策略,即通过高浓度 H<sub>2</sub>S 预处理的方式在 Pd/SiO<sub>2</sub> 催化剂上构筑 PdS<sub>x</sub>保护层,从而提升 Pd/SiO<sub>2</sub>催化剂的抗 SO<sub>2</sub>性能。在含 SO<sub>2</sub>的 CO 氧化反应中,PdS<sub>x</sub>物种将促进 SO<sub>2</sub>的脱附,保护作为主要活性位点的 Pd<sup>0</sup>物种不被硫酸化。此外,部分 PdS<sub>x</sub>物种还可以在反应条件下转化为 PdS<sub>x+1</sub>和 Pd<sup>0</sup>物种,其中 Pd<sup>0</sup>物种可作为活性位点催化 CO 氧化反应。通过这种方法制备的 Pd/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 1 410 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>存在的条件下反应 300 h 后,CO 的转化率依旧保持在 90%以上。类似地,JEONG 等<sup>[69]</sup>还尝试通过水热老化的方式在 Pd/CeO<sub>2</sub> 催化剂表面构建丰富的羟基基团,抑制 SO<sub>2</sub>的吸附,从而提升 Pd/CeO<sub>2</sub>的抗 SO<sub>2</sub>性能。

虽然还有 Ru、Rh 和 Ir 等铂族贵金属元素和 Au 元素用于 CO 氧化反应的报道,但到目前为止,提升 Ru、Rh、Ir、Au 催化剂在 CO 氧化反应中抗 SO<sub>2</sub>性能的针对性研究仍然较少,因此本文不作系

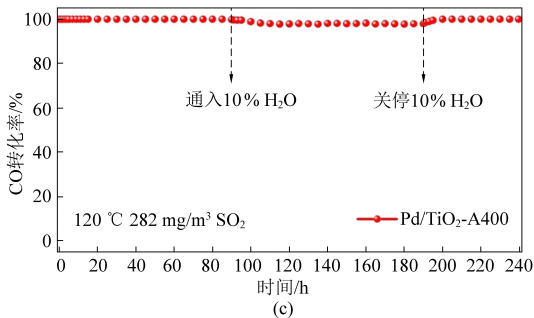
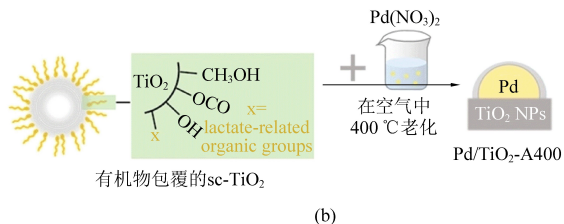
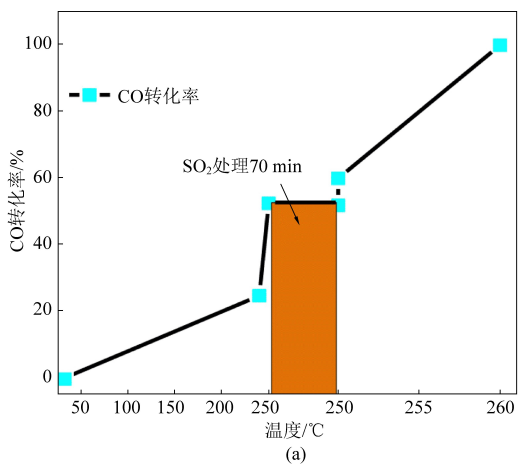


图5 (a) 250 °C时向反应气流中通入SO<sub>2</sub>对Pd/WO<sub>3</sub>催化剂CO氧化活性的影响<sup>[63]</sup>; (b) 构筑非传统的氧饱和和TiO<sub>2</sub>层状结构包覆的Pd纳米粒子催化剂(Pd/TiO<sub>2</sub>-A400)<sup>[67]</sup>; (c) Pd/TiO<sub>2</sub>-A400催化剂在有SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O存在条件下的CO氧化活性(120 °C)<sup>[67]</sup>

Fig. 5 (a) Impact of adding SO<sub>2</sub> to the feed gas at 250 °C for 1 h on CO oxidation activity over Pd/WO<sub>3</sub> catalyst<sup>[63]</sup>.

(b) Scheme diagram for constructing Pd nanoparticle catalyst coated by oxygen-saturated TiO<sub>2</sub> overlayers (Pd/TiO<sub>2</sub>-A400)<sup>[67]</sup>. (c) CO oxidation activity on Pd/TiO<sub>2</sub>-A400 at 120 °C in the presence of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sup>[67]</sup>

统讨论<sup>[70]</sup>。

### 3.1.3 双金属催化剂

对于不同的贵金属元素,它们通常会在特定反应中表现出独特的优势,并显示出不同的稳定性和抗中毒能力。因此,双(多)金属合金催化剂有望结合不同贵金属元素的优势,表现出优越的

催化性能<sup>[71-74]</sup>。以Pt-Pd合金催化剂为例,HO等<sup>[75]</sup>发现,在DOC反应(Reaction on Diesel Oxidation Catalysts)中,高硅BEA分子筛负载的Pt-Pd合金催化剂相比于Pt和Pd催化剂表现出更好的CO氧化性能,这主要是因为Pd的掺入导致了Pt的晶格收缩,使得Pd物种更多地以低价态形式存在(Pd<sup>4+</sup>→Pd<sup>2+</sup>),这有利于CO氧化反应的发生。此外,虽然Pd/BEA和Pt-Pd/BEA催化剂相比于Pt/BEA催化剂更容易被SO<sub>2</sub>毒化,但由于Pt-Pd/BEA具有更高的初始活性,使得Pt-Pd/BEA催化剂即使在SO<sub>2</sub>中毒后,仍表现出与Pt/BEA催化剂相当的催化活性,并远高于Pd/BEA催化剂。在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体负载的Pt、Pd和PtPd催化剂上,同样发现了类似的规律<sup>[76]</sup>。在含SO<sub>2</sub>的甲烷氧化反应中,ZHANG等<sup>[77]</sup>还发现SO<sub>2</sub>将优先与Pt位点结合,保护高活性的PdO物种不被SO<sub>2</sub>直接毒化,这可能也是Pt-Pd合金催化剂抗SO<sub>2</sub>性能好于单组分Pd催化剂的主要原因之一。

### 3.2 非贵金属催化剂

虽然贵金属催化剂通常表现出比非贵金属催化剂更好的催化氧化性能和抗中毒性能,但考虑到贵金属催化剂高昂的使用成本,开发具有良好低温活性和抗中毒性能的非贵金属CO氧化催化剂作为贵金属催化剂的补充或替代品具有重要的现实意义和经济价值<sup>[78-81]</sup>。非贵金属催化剂主要包括过渡金属氧化物催化剂以及稀土氧化物催化剂。虽然单一组分的非贵金属氧化物催化剂通常都表现出有限的CO氧化活性,但将其负载到特定载体上或进行掺杂等修饰处理后,得益于不同组分间的协同作用,非金属基催化剂也可以表现出优越的CO氧化活性<sup>[15, 82-84]</sup>。然而相比于常见的Pt基贵金属催化剂,非贵金属催化剂通常更容易因为SO<sub>2</sub>中毒而失活。因此,抗SO<sub>2</sub>性能是决定非贵金属CO氧化催化剂能否投入工业应用的关键。

Cu基催化剂是常见的非贵金属催化剂之一,在CO氧化反应中表现出良好的催化活性。为提升Cu/TiO<sub>2</sub>催化剂的CO氧化活性和抗SO<sub>2</sub>性能,YANG等<sup>[29]</sup>采用不同方法合成了具有不同界面结构的CuTi催化剂。如图6(a)~(b)所示,相比于无溶剂固相浸渍法和机械研磨法制备的Cu/TiO<sub>2</sub>催化剂(SFT和MT),直接掺杂法制备的Cu/TiO<sub>2</sub>催化剂(DT)上CuO物种高度分散并掺杂进TiO<sub>2</sub>的晶格中,这不仅诱导产生了丰富的表面氧空位

促进了氧化物物种的活化与转移,还有效抑制了  $\text{SO}_2$  对 Cu 物种的毒化作用。对于 SFT 和 MT 催化剂,高度暴露的  $\text{CuO}$  物种极易被  $\text{SO}_2$  毒化,导致严重的失活。还有研究者发现, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  比  $\text{CeO}_2$  具有更好的抗  $\text{SO}_2$  性能。当将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂入  $\text{CeO}_2$  后, $\text{Ce}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_x$  催化剂不仅因为表面形成了更高浓度的氧空位而表现出比  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  更高的 CO 氧化活性,还同时表现出比  $\text{CeO}_2$  更好的抗  $\text{SO}_2$  性能,这主要是因为 Fe 掺杂可以抑制  $\text{CeO}_2$  与  $\text{SO}_2$  反应生成稳定的  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  物种,并促进  $\text{SO}_4^{2-}$  物种的分解<sup>[41]</sup>。Sn 掺杂的 Co/  $\text{CeO}_2$  催化剂、Ce 掺杂的 Co/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂也都表现出优越的 CO 氧化活性和抗  $\text{SO}_2$  性能<sup>[85-86]</sup>,这主要是因为掺杂的 Sn 和 Ce 物种能够作为牺牲位点保护 Co 位点不被  $\text{SO}_2$  毒化。

包覆法也是提升非贵金属氧化物在 CO 氧化反应中抗  $\text{SO}_2$  性能的主流策略之一。例如,GAO 等<sup>[40]</sup>通过  $\text{TiO}_2$  包覆  $\text{CeO}_2$  纳米棒,制备了一种具有优越抗  $\text{SO}_2$  性能的  $\text{CeO}_2@ \text{TiO}_2$  催化剂(图 6(c))。研究发现,虽然  $\text{TiO}_2$  包覆对  $\text{CeO}_2$  纳米棒 CO 氧化活性的提升效果并不明显,但是  $\text{TiO}_2$  包覆层可以有效抑制含  $\text{SO}_2$  条件下  $\text{CeO}_2$  的团聚和孔道堵塞,同时还能减少  $\text{SO}_2$  与  $\text{CeO}_2$  的直接反应,促进硫酸盐的分解。他们还用类似的策略制备了一种  $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$  催化剂。由于  $\text{TiO}_2$  对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的保护作用, $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$  催化剂也具有优越的抗  $\text{SO}_2$  性能<sup>[31]</sup>。

## 4 结 论

催化氧化技术广泛用于工业烟气/废气和机动车尾气中 CO 的净化消除。 $\text{SO}_2$  中毒是 CO 氧化催化剂在实际应用中面临的主要挑战之一。 $\text{SO}_2$  对催化剂表面氧化还原位点的直接毒化、与反应物间的竞争吸附、对催化剂结构的破坏都有可能造成催化剂的中毒失活,这也使得开发高抗  $\text{SO}_2$  的 CO 氧化催化剂成为环境催化领域的难点和热点。

当前,研究者围绕 CO 氧化催化剂  $\text{SO}_2$  中毒机理、表面物种识别与定量和抗  $\text{SO}_2$  催化剂的开发展开了系统而深入的研究。本文对近期关于抗  $\text{SO}_2$  中毒 CO 氧化催化剂的研究工作进行了评述。无论是贵金属 CO 氧化催化剂还是非贵金属 CO 氧化催化剂,为提高其抗  $\text{SO}_2$  性能,通过物理手段(主要是包覆层保护)减少  $\text{SO}_2$  与活性位点直接接触和通过多位点间电子相互作用抑制  $\text{SO}_2$  在活性位点上的吸

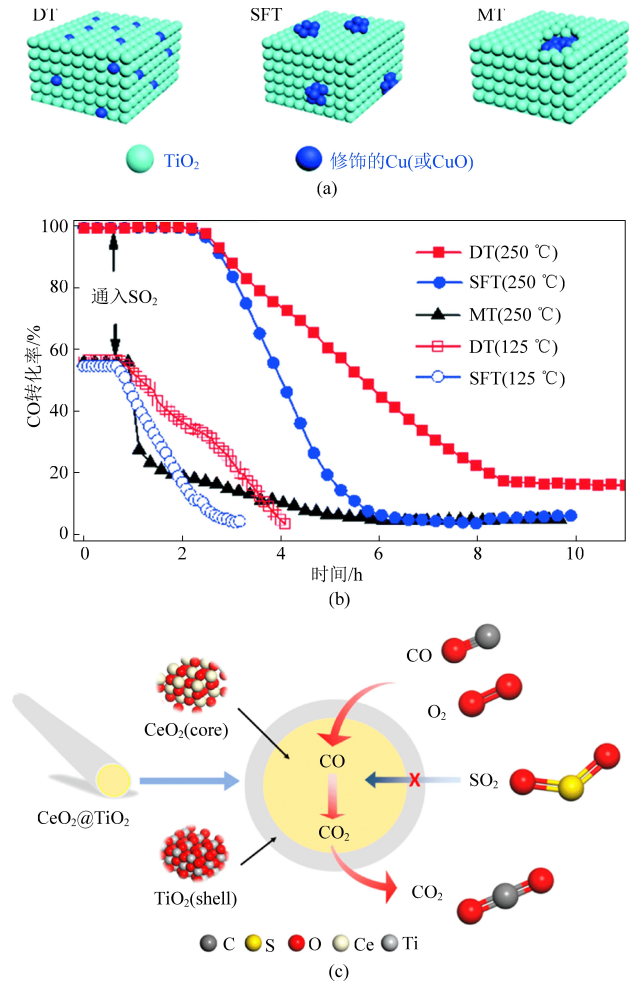


图 6 (a) 直接掺杂法(DT)、无溶剂固相浸渍法(SFT)和机械研磨法(MT)制备的  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  催化剂结构示意图<sup>[29]</sup>; (b) DT、SFT 和 MT 催化剂在含  $\text{SO}_2$  条件下的 CO 氧化活性<sup>[29]</sup>; (c)  $\text{TiO}_2$  包覆的  $\text{CeO}_2$  催化剂 ( $\text{CeO}_2@ \text{TiO}_2$ ) 结构和表面反应机理示意图<sup>[40]</sup>

Fig. 6 (a) Schematic illustration of the structure of  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  catalysts prepared by direct doping method (DT), solvent free solid-phase impregnation method (SFT) and mechanical mixing method (MT)<sup>[29]</sup>. (b) CO oxidation activity on DT, SFT and MT in the presence of  $\text{SO}_2$ <sup>[29]</sup>. (c) Proposed structure and reaction mechanism of CO oxidation on  $\text{CeO}_2$  coated by  $\text{TiO}_2$  ( $\text{CeO}_2@ \text{TiO}_2$ )<sup>[40]</sup>

附/促进硫酸盐物种的分解是目前的主流策略,这些工作可以为未来开发具有更好抗  $\text{SO}_2$  性能的 CO 氧化催化剂提供重要参考。

为了将 CO 氧化催化剂更好地应用于工业烟气 CO 消除,可能还需要解决以下几个问题。

(1) 相比于机动车尾气净化,工业烟气 CO 消除中催化剂的使用量更大,这对催化剂的成本控制提出了更高的要求。贵金属减量、提升非贵金属低温活性/抗  $\text{SO}_2$  性能和简化催化剂合成方法在未来

需要重点突破。

(2)复杂工况下  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_x$ 、碱(土)金属、VOCs 等其他组分对催化剂抗  $\text{SO}_2$  性能的影响仍有待系统研究。

(3)需要构筑结构简单清晰的模型催化剂,借助更为先进的原位表征方法,进一步深入讨论  $\text{SO}_2$  对具有不同组分和表面结构催化剂的毒化机制。在此基础上,实现高抗  $\text{SO}_2$  的 CO 氧化催化剂的理性设计。

#### 参考文献 (References) :

[1] TAN Wei, XIE Shaohua, WANG Xin, et al. Highly efficient Pt catalyst on newly designed  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  support for catalytic removal of pollutants from vehicle exhaust[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 131855.

[2] ALMOUSAWI M, XIE Shaohua, KIM D, et al. Hydroxyls on  $\text{CeO}_2$  support promoting  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  catalyst for efficient CO oxidation and NO reduction by CO[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(1): 883-894.

[3] LI Bei, LI Boya, DENG Jun, et al. Study of greenhouse gas emissions from smoldering coal fires: Estimation considering the indirect greenhouse effect of precursors[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 443: 141113.

[4] ZHAO Yu, NIELSEN C P, MCELROY M B, et al. CO emissions in China: Uncertainties and implications of improved energy efficiency and emission control [J]. Atmospheric Environment, 2012, 49: 103-113.

[5] ZHENG Bo, CHEVALLIER F, CIAIS P, et al. Rapid decline in carbon monoxide emissions and export from East Asia between years 2005 and 2016[J]. Environmental Research Letters, 2018, 13(4): 044007.

[6] 龙红明, 丁龙, 赵贺喜, 等. 典型钢铁生产流程烟气中 CO 减排研究进展[J]. 钢铁, 2023, 58(8): 1-12+24.

LONG Hongming, DING Long, ZHAO Hexi, et al. Research progress of CO removal in flue gas of typical steel production process [J]. Iron & Steel, 2023, 58(8): 1-12+24.

[7] 廖继勇, 郑浩翔, 甘敏, 等. 烧结烟气 CO 的产生及治理途径——末端治理技术[J]. 烧结球团, 2021, 46(2): 17-23.

LIAO Jiyong, ZHENG Haoxiang, GAN Min, et al. Generation and governance way of CO in sintering flue gas—End treatment technology[J]. Sintering and Pelletizing, 2021, 46(2): 17-23.

[8] XIE Shaohua, LIU Liping, LU Yue, et al. Pt atomic single-layer catalyst embedded in defect-enriched ceria for efficient CO oxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(46): 21255-21266.

[9] LIU Jinxun, SU Yaqiong, FILOT I A W, et al. A linear scaling relation for CO oxidation on  $\text{CeO}_2$ -supported Pd[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(13): 4580-4587.

[10] CAI Yafeng, FEI Chen, ZHANG Cheng, et al. Surface pits stabilized Au catalyst for low-temperature CO oxidation[J]. Rare Metals, 2022, 41(9): 3060-3068.

[11] SARMA B B, PLESSOW P N, AGOSTINI G, et al. Metal-specific reactivity in single-atom catalysts: CO oxidation on 4d and 5d transition metals atomically dispersed on  $\text{MgO}$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(35): 14890-14902.

[12] HUANG T J, TSAI D H. CO oxidation behavior of copper and copper oxides[J]. Catalysis Letters, 2003, 87: 173-178.

[13] LEE K J, KIM Y, LEE J H, et al. Facile synthesis and characterization of nanostructured transition metal/ceria solid solutions ( $\text{TM}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ , TM = Mn, Ni, Co, or Fe) for CO oxidation [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(7): 2874-2882.

[14] TANG Changjin, LI Jianchao, YAO Xiaojiang, et al. Mesoporous  $\text{NiO}-\text{CeO}_2$  catalysts for CO oxidation: Nickel content effect and mechanism aspect [J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 494: 77-86.

[15] GE Chengyan, YU Yaxin, AN Dongqi, et al. Surface configuration modulation for  $\text{FeO}_x-\text{CeO}_2/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts and its influence in CO oxidation[J]. Journal of Catalysis, 2020, 386: 139-150.

[16] PU Zhiying, LIU Xuesong, JIA Aiping, et al. Enhanced activity for CO oxidation over Pr- and Cu-doped  $\text{CeO}_2$  Catalysts: Effect of oxygen vacancies[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(38): 15045-15051.

[17] SINGHANIA A. High surface area M (M = La, Pr, Nd, and Pm) -doped ceria nanoparticles: Synthesis, characterization, and activity comparison for CO oxidation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(46): 13594-13601.

[18] REDDY L H, REDDY G K, DEVAIAH D, et al. A rapid microwave-assisted solution combustion synthesis of CuO promoted  $\text{CeO}_2-\text{M}_x\text{O}_y$  (M = Zr, La, Pr and Sm) catalysts for CO oxidation[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 445: 297-305.

[19] 中国移动源环境管理年报 [R]. 中华人民共和国生态环境部, 2023.

[20] 中国生态环境状况公报 [R]. 中华人民共和国生态环境部, 2022.

[21] FENG Chenglin, LIU Xiaolong, ZHU Tingyu, et al. Catalytic oxidation of CO over  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  with low Pt loading: The effect of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$  [J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 622: 118218.

[22] YU Chao, YANG Canyon, WANG Ruichen, et al. Mechanistic insight into the catalytic CO oxidation and  $\text{SO}_2$  resistance over Mo-decorated  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  catalyst: The essential role of Mo [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 486: 150319.

[23] YANG Weiwei, GONG Jian, WANG Xiang, et al. A review on the impact of  $\text{SO}_2$  on the oxidation of NO, hydrocarbons, and CO in diesel emission control catalysis [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(20): 12446-12468.

[24] TAN Wei, LIU Annai, XIE Shaohua, et al. Ce-Si mixed oxide: A high sulfur resistant catalyst in the  $\text{NH}_3$ -SCR reaction through the mechanism-enhanced process[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(6): 4017-4026.

[25] GRACIA F J, GUERRERO S, WOLF E E, et al. Kinetics,

- operando FTIR, and controlled atmosphere EXAFS study of the effect of sulfur on Pt-supported catalysts during CO oxidation [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 233(2): 372–387.
- [26] WILBURN M S, EPLING W S. Formation and decomposition of sulfite and sulfate species on Pt/Pd catalysts: An SO<sub>2</sub> oxidation and sulfur exposure study [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(1): 640–648.
- [27] LAMPERT J K, KAZI M S, FARRAUTO R J. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 14(3–4): 211–223.
- [28] SHEN Zhenghua, XING Xiangdong, SHE Yuan, et al. Revealing of K and SO<sub>2</sub> poisoning mechanism on CuCeO<sub>x</sub> catalyst for low-temperature CO oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149373.
- [29] YANG Weiwei, LI Li, FANG Yarong, et al. Interfacial structure-governed SO<sub>2</sub> resistance of Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts in the catalytic oxidation of CO [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(6): 1661–1674.
- [30] TEPLUCHIN M, KURETI S, CASAPU M, et al. Study on the hydrothermal and SO<sub>2</sub> stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported manganese and iron oxide catalysts for lean CO oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2015, 258: 498–506.
- [31] GAO Qi, DONG Changqing, HU Xiaoying, et al. Effect of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell structure on CO catalytic oxidation and SO<sub>2</sub> poisoning resistance [J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 547: 113308.
- [32] 蔡彦迪, 纪小雨, 张弼凤, 等. 铈基催化剂用于 NH<sub>3</sub> 选择性催化氧化的研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2024, 54(3): 295–308.
- CAI Yandi, JI Xiaoyu, Zhang Bifeng, et al. Research progress in ceria-based Catalysts for the selective catalytic oxidation of NH<sub>3</sub> [J]. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2024, 54(3): 295–308.
- [33] SZANYI J, MEI Donghai, VARGA T, et al. Where does the sulphur go? deactivation of a low temperature CO oxidation catalyst by sulphur poisoning [J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(5): 1445–1450.
- [34] CAI Jianyu, YU Zehui, LI Jian. Effect of preparation methods on the performance of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts for the catalytic oxidation of carbon monoxide in simulated sintering flue gas [J]. *Catalysts*, 2021, 11(7): 804.
- [35] CHENG Siqing, XU Fang, YANG Shan, et al. Modulating the activity and SO<sub>2</sub> resistance of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> via crystal facet engineering [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(20): 8955–8965.
- [36] TAN Wei, WANG Jiaming, LI Lulu, et al. Gas phase sulfation of ceria-zirconia solid solutions for generating highly efficient and SO<sub>2</sub> resistant NH<sub>3</sub>-SCR catalysts for NO removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121729.
- [37] ZHANG Jingyi, CHEN Jinding, LI Zonglin, et al. CO oxidation over PdO<sub>x</sub>/Fe<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>y</sub> catalysts and their SO<sub>2</sub> resistance at relatively low temperature [J]. *Fuel*, 2023, 350: 128802.
- [38] YU Yaxin, TAN Wei, AN Dongqi, et al. Insight into the SO<sub>2</sub> resistance mechanism on γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in NH<sub>3</sub>-SCR reaction: A collaborated experimental and DFT study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 281: 119544.
- [39] KIM B S, BAE J, JEONG H, et al. Surface restructuring of supported nano-ceria for improving sulfur resistance [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(12): 7154–7159.
- [40] GAO Qi, DONG Changqing, HU Xiaoying, et al. SO<sub>2</sub>-poisoning-resistant CeO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanorod with the core-shell structure for the catalytic oxidation of CO [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(47): 22955–22963.
- [41] GAO Qi, DONG Changqing, HU Xiaoying, et al. Ce-Fe bimetallic oxide catalysts for CO catalytic oxidation at a high concentration of SO<sub>2</sub> [J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(44): 20327–20335.
- [42] ZHANG Lei, LI Lulu, CAO Yuan, et al. Getting insight into the influence of SO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165: 589–598.
- [43] ZHANG Lei, ZOU Weixin, MA Kaili, et al. Sulfated temperature effects on the catalytic activity of CeO<sub>2</sub> in NH<sub>3</sub>-selective catalytic reduction conditions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(2): 1155–1163.
- [44] GUO Kai, ZHU Yuxiang, YAN Zhen, et al. The dual effects of ammonium bisulfate on the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> catalyst confined in MCM-41 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124271.
- [45] SAADATKHAH N, CARILLO GARCIA A, ACKERMANN S, et al. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2020, 98(1): 34–43.
- [46] DESHMUKH S. Effect of SO<sub>2</sub> on CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oxidation over CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 45(2): 135–145.
- [47] WANG Shuo, WANG Sheng, ZONG Xupeng, et al. CO oxidation with Pt catalysts supported on different supports: A comparison of their sulfur tolerance properties [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 654: 119083.
- [48] JIANG Quanguo, HUANG Min, QIAN Yushuai, et al. Excellent sulfur and water resistance for CO oxidation on Pt single-atom-catalyst supported by defective graphene: The effect of vacancy type [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 566: 150624.
- [49] CHEN Jianjun, XIONG Shangchao, LIU Haiyan, et al. Reverse oxygen spillover triggered by CO adsorption on Sn-doped Pt/TiO<sub>2</sub> for low-temperature CO oxidation [J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 3477.
- [50] WANG Lang, BAI Yarong, WANG Haiqiang, et al. Simple solid mixed Pt/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for CO oxidation with excellent sulfur and water resistance at relatively low temperature [J]. *Fuel*, 2024, 371: 131904.
- [51] TAIRA K, NAKAO K, SUZUKI K, et al. SO<sub>x</sub> tolerant Pt/

- TiO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation and the effect of TiO<sub>2</sub> supports on catalytic activity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17): 9773–9780.
- [52] YAN Dawei, LI Qinru, ZHANG Heng, et al. A highly dispersed mesoporous zeolite@TiO<sub>2</sub>-supported Pt for enhanced sulfur-resistance catalytic CO oxidation[J]. *Catalysis Communications*, 2020, 142: 106042.
- [53] ZHOU Yuwei, YANG Xiao, TANG Xuan, et al. Enhancing SO<sub>2</sub> tolerance of Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst for CO oxidation *via* carbon-coated layers [J]. *Catalysis Communications*, 2024, 187: 106911.
- [54] WU Jiaqi, TIAN Jian, ZHOU Weijian, et al. SO<sub>2</sub>-resistant hollow carbon spheres encapsulated Pt nanoparticles for benzene oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151472.
- [55] LIU Xiaolong, ZOU Yang, LI Xue, et al. Ultralow doping of Mn species into Pt catalyst enhances the CO oxidation performance in the presence of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(22): 14580–14597.
- [56] XIA Meirong, LIU Ying, LI Li, et al. A DFT study on PtMo resistance to SO<sub>2</sub> poisoning [J]. *Science China Chemistry*, 2013, 56(7): 1004–1008.
- [57] HE Junda, LI Jian, YU Zehui, et al. Strong metal support interaction (SMSI) and MoO<sub>3</sub> synergistic effect of Pt-based catalysts on the promotion of CO activity and sulfur resistance[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31(1): 1530–1542.
- [58] XU Tiejiao, LIU Xiaolong, ZHU Tingyu, et al. New insights into the influence mechanism of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> on Pt-W/Ti catalysts for CO oxidation [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(5): 1574–1585.
- [59] CHEN Jianjun, WENG Huiling, LI Zhiyu, et al. Spotlight on Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with high catalytic performance induced by Barium: Synergistic effect of electron-rich Pt<sup>δ-</sup> single-atoms and available oxygen species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145574.
- [60] ZHU Hongtai, QIU Wenge, WU Rui, et al. Alkali metal modified Pt/EG-TiO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation with efficient resistance to SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2024, 14(11): 3050–3063.
- [61] VAN SPRONSEN M A, FRENKEN J W M, GROOT I M N. Surface science under reaction conditions: CO oxidation on Pt and Pd model catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(14): 4347–4374.
- [62] ZHOU You, WANG Zongyuan, LIU Changjun. Perspective on CO oxidation over Pd-based catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(1): 69–81.
- [63] JEYAVANI V, KONDHEKAR D, BHATI M, et al. Remarkable SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S resistant ability on CO oxidation by unique Pd/WO<sub>3</sub> 3D hollow sphere nanocatalyst: Correlating structure-activity relationships on SO<sub>2</sub> exposure [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(4): 1476–1487.
- [64] SHEN Meiqing, LIN Fang, WEI Guangxi, et al. Improved sulfur-resistant ability on CO oxidation of Pd/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> over Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Rare Earths*, 2015, 33(1): 56–61.
- [65] RYOU Y, LEE J, LEE H, et al. Roles of ZrO<sub>2</sub> in SO<sub>2</sub>-poisoned Pd/(Ce-Zr)O<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2015, 258: 518–524.
- [66] WANG Chao, SASMAZ E, WEN Cun, et al. Pd supported on SnO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for low temperature CO oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2015, 258: 481–486.
- [67] CHEN Jingkun, SU Yuetan, MENG Qingjie, et al. Palladium encapsulated by an oxygen-saturated TiO<sub>2</sub> overlayer for low-temperature SO<sub>2</sub>-tolerant catalysis during CO oxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(49): e202310191.
- [68] QIAN Chengyi, BIAN Jiawei, JU Feng, et al. Effect of PdS<sub>x</sub> on sulfur resistance of Pd-based catalysts for CO oxidation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(6): 3038–3049.
- [69] JEONG H, BAE J, HAN J W, et al. Promoting effects of hydrothermal treatment on the activity and durability of Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(10): 7097–7105.
- [70] RUTH K, HAYES M, BURCH R, et al. The effects of SO<sub>2</sub> on the oxidation of CO and propane on supported Pt and Au catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 24(3–4): L133–L138.
- [71] SANKAR M, DIMITRATOS N, MIEDZIAK P J, et al. Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(24): 8099.
- [72] YU Weiting, POROSOFF M D, CHEN J G. Review of Pt-based bimetallic catalysis: From model surfaces to supported catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 5780–5817.
- [73] CAO Shiyang, YE Fan, ZHANG Nini, et al. Synergistic effect of bimetallic RuPt/TiO<sub>2</sub> catalyst in methane combustion [J]. *Rare Metals*, 2023, 42(1): 165–175.
- [74] GUO Yiwen, WEI Qianhui, WEI Fei, et al. *In situ* synthesis of porous Pt-Pd bimetallic structures for sweat glucose biosensing using dynamic hydrogen bubble template method[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(7): 3408–3414.
- [75] 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.
- [76] HO P H, WOO J W, FEIZIE ILMASANI R, et al. The role of Pd-Pt interactions in the oxidation and sulfur resistance of bimetallic Pd-Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Diesel oxidation catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(18): 6596–6612.
- [77] ZHANG Xiaofan, LIU Yuxi, DENG Jiguang, et al. Catalytic performance and SO<sub>2</sub> resistance of zirconia-supported platinum-palladium bimetallic nanoparticles for methane combustion

- [J]. *Catalysis Today*, 2022, 402: 138–148.
- [78] ROYER S, DUPREZ D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides [J]. *ChemCatChem*, 2011, 3(1): 24–65.
- [79] WAIKA R J, PAWAR H, MORE P. Review on CO oxidation by noble and non-noble metal based catalyst [J]. *Catalysis in Green Chemistry and Engineering*, 2019, 2(1): 11–24.
- [80] JIANG Quanguo, QIAN Yushuai, LIU Yuqing, et al. Strain boosts CO oxidation on Ni single-atom-catalyst supported by defective graphene [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(2): 107395.
- [81] YU Wenzhu, WANG Weiwei, LI Shanqing, et al. Construction of active site in a sintered copper-ceria nanorod catalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(44): 17548–17557.
- [82] LYKAKI M, PACHATOURIDOU E, CARABINEIRO S A C, et al. Ceria nanoparticles shape effects on the structural defects and surface chemistry: Implications in CO oxidation by Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 230: 18–28.
- [83] LI Fengyu, ZHAO Jijun, CHEN Zhongfang. Fe-anchored graphene oxide: A low-cost and easily accessible catalyst for low-temperature CO oxidation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(3): 2507–2514.
- [84] VENKATASWAMY P, RAO K N, JAMPALIAH D, et al. Nanostructured manganese doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 162: 122–132.
- [85] WANG Meng, ZHANG Yan, SHAN Wenpo, et al. Developing a thermally stable Co/Ce-Sn catalyst *via* adding Sn for soot and CO oxidation [J]. *iScience*, 2022, 25(4): 104103.
- [86] WAIKA R J, MORE P. Oxygen deficient Ce doped CO supported on alumina catalyst for low-temperature CO oxidation in presence of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> [J]. *Fuel*, 2023, 331: 125880.