

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024052204

CSTR:32061.14.hjhx.2024052204

李雪, 冒楷洋, 王鑫, 等. 载体对 Ir 基催化剂在富氧氛围下 CO-SCR 反应性能的影响[J]. 环境化学, 2025, 44(10): 1-11.

LI Xue, MAO Kaiyang, WANG Xin, et al. Effect of support on the performance of Ir-based catalysts for CO-SCR under excess oxygen atmosphere[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (10): 1-11.

## 载体对 Ir 基催化剂在富氧氛围下 CO-SCR 反应性能的影响\*

李雪 冒楷洋 王鑫 葛苏龙 尹晨旭 谭伟\*\* 万海勤\*\* 董林

(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, 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室, 南京, 210023)

**摘要** 制备富 O<sub>2</sub>(体积分数≥5%) 气氛下 CO 选择性催化还原 NO(CO-SCR) 的高性能催化材料是环境催化领域的一项重大的挑战. 本文以铱 (Ir) 为活性组分, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 和 WO<sub>3</sub> 作为载体, 制备了一系列的 Ir 基催化剂, 评价其在 NO+CO+O<sub>2</sub> 反应中的性能并探究载体对其性能影响的原因. 其中 Ir/WO<sub>3</sub>(质量分数为 0.27%) 性能最佳, 当温度为 225 °C 时, NO 转化为 N<sub>2</sub> 的转化率达到 64%. HAADF-STEM、CO-TPR、XRD、CO 吸附红外等表征结果表明载体和 Ir 物种之间的相互作用强度会影响 Ir 物种的分散性及被 CO 还原的能力. 而 XPS, *in situ* DRIFTS 等表征结果则发现, 在过量 O<sub>2</sub> 存在下, Ir<sup>0</sup> 含量最高的 Ir/WO<sub>3</sub> 表面更容易发生 NO 的吸附和解离, 这是其活性优异的原因. 本工作可为催化剂的制备和活性组分分散状态的调控提供有效的策略, 以最大限度地提高贵金属的利用率.

**关键词** 铱基催化剂, 富氧, CO 选择性催化还原 NO(CO-SCR), 载体效应.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

## Effect of support on the performance of Ir-based catalysts for CO-SCR under excess oxygen atmosphere

LI Xue MAO Kaiyang WANG Xin GE Sulong YIN Chenxu TAN Wei\*\*  
WAN Haiqin\*\* DONG Lin

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Jiangsu Key Laboratory of Vehicle Emissions Control, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

**Abstract** Developing effective catalysts for selective catalytic reduction of NO by CO in the presence of excess O<sub>2</sub> (volume fraction≥5%) is a significant challenge in the field of environmental catalysis. Herein, a series of iridium catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, and WO<sub>3</sub> were prepared, and their catalytic performance in NO+CO+O<sub>2</sub> reaction was evaluated to investigate the role of various supports. Ir/WO<sub>3</sub> (mass fraction=0.27% Ir) was found to perform the best among the prepared catalysts, with 64% conversion of NO to N<sub>2</sub> at 225 °C. The results of HAADF-STEM, CO-TPR, XRD, and CO-DRIFTS revealed that the dispersion of Ir and its reducibility towards CO highly depended on the strength of Ir-support interaction. It was further disclosed by XPS and *in situ* DRIFTS experiments that the facile NO adsorption/dissociation on the surface of Ir/WO<sub>3</sub> with the highest concentration of Ir<sup>0</sup> species was the main reason for the excellent activity on Ir/WO<sub>3</sub>. This work provided a strategy for designing efficient catalysts with fine-tuned dispersion of active

2024年5月22日收稿(Received: May 22, 2024).

\* 国家自然科学基金(21976082)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21976082).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, Tel: 025-89680369, Email: tanwei@nju.edu.cn; wanhq@nju.edu.cn

components to maximize the utilization of noble metals.

**Keywords** Ir-based catalysts, excess O<sub>2</sub>, selective catalytic reduction of NO by CO(CO-SCR), support effect.

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)消除技术仍然是大气污染防治关注的重要问题. CO 选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 技术已广泛应用于机动车尾气的 CO 和 NO 的协同去除. 近年来, 研究人员除了主要研究 CO-SCR 催化剂的低温活性<sup>[1-4]</sup> 以及对 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 的耐受性<sup>[5-7]</sup> 以外, 也关注到稀燃工况下的机动车尾气和工业烟气中均含有过量 O<sub>2</sub>, 使得 CO-SCR 催化剂难以实现 NO 的高效选择性还原. 例如燃煤烟气中的 O<sub>2</sub> 体积分数始终高于 5%. 过量的氧气会导致以下问题: 它不仅会氧化 CO<sup>[8]</sup>, 还会与 NO 争夺吸附活性位点, 将 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>, 并降低 N<sub>2</sub> 的选择性<sup>[9]</sup>. 故在富氧气氛下选择性还原 NO 是一项巨大的挑战.

事实证明, 在过量氧气条件下, 抗氧化性能更好的贵金属基催化剂是最佳的 CO-SCR 催化剂<sup>[10-11]</sup>. 在体积分数为 2% 的 O<sub>2</sub> 条件下, Ir/ZSM-5 与 Pt、Pd 和 Rh 催化剂相比, 具有最高的 NO 还原活性<sup>[12]</sup>. Haneda 等<sup>[13]</sup> 证明了在 CO-SCR 反应中金属态 Ir(Ir<sup>0</sup>) 物种是反应的活性位点. Ikeda 等<sup>[14]</sup> 则进一步证明, Ir 晶粒表面存在 NO 吸附的顶端位点和中空位点, 双位点同时吸附和解离 NO 是 Ir 基催化剂具有高性能的主要原因之一. 此外, Ir 基催化剂表面 NO 的解离温度和 CO 起燃温度相近, 这就抑制了 CO 完全氧化成 CO<sub>2</sub> 而提升了 NO 还原为 N<sub>2</sub> 的选择性<sup>[15]</sup>. 因此, Ir 基催化剂被广泛用于有氧气氛下 CO-SCR 反应研究.

研究发现, 较低分散度或较大尺寸的 Ir 物种在富氧气氛下的 CO-SCR 反应中更容易保持住 Ir<sup>0</sup> 状态<sup>[16]</sup>. Doi 等<sup>[17]</sup> 发现 Ir 物种的再氧化和还原性质强烈依赖于载体, 当 Ir 的质量分数为 1% 时, 相较于载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 和 CeZrO<sub>2</sub>, Ir/SiO<sub>2</sub> 表现出最高的 NO 还原活性, 是 SiO<sub>2</sub> 和 Ir 物种之间的弱的金属-载体相互作用(Strong metal-support interactions, SMSI)稳定住了还原态的 Ir<sup>0</sup> 物种. 而 Inomata 等<sup>[19-20]</sup> 发现, 当 Ir 的质量分数为 5% 时, Ir/WO<sub>3</sub> 性能略优于 Ir/SiO<sub>2</sub><sup>[18]</sup>. 后续的研究表明, 即使在 Ir 物种分散度较高的情况下, WO<sub>3</sub> 和 Ir 物种间特殊的金属-载体相互作用仍有助于稳定金属态 Ir 物种, 从而使其具有更优的性能. 因此, 调节 Ir 物种和载体间的金属-载体相互作用程度成为了一种提高活性物种稳定性的有效手段<sup>[21-23]</sup>. 而改变载体无疑是最简单的调节方式, 因为在一些可还原性的载体上, 例如 TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub> 等, 这种金属-载体相互作用往往较强, 而在一些难还原的载体上如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>, 这种相互作用则往往很弱<sup>[24]</sup>.

在本工作中, 选择了 3 种载体 CeO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 来制备 Ir 基催化剂. CeO<sub>2</sub> 很容易和负载金属间形成强的金属-载体相互作用, 形成 Ir—O—Ce 化学键, 从而锚定了 Ir 物种, 促进其高度分散<sup>[25-26]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 则因为难以形成 Ir—O—Al 化学键从而产生弱的 SMSI 不利于 Ir 物种的分散, 而 WO<sub>3</sub> 则介于二者之间. 本文评价了 3 种载体负载的 Ir 基催化剂在 NO+CO+O<sub>2</sub> 反应中的性能, 讨论了不同载体影响 Ir 物种分散度及维持 Ir<sup>0</sup> 的能力及其对反应性能的影响.

## 1 实验部分(Experimental)

### 1.1 主要试剂

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 南京晚晴化玻仪器有限公司); Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>(南京晚晴化玻仪器有限公司); IrCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O(上海泰坦科技股份有限公司).

### 1.2 催化剂的制备

载体的制备: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是商品化 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 使用前经过 550 °C 煅烧 2 h. CeO<sub>2</sub> 则采用氨水沉淀法制备, 以 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 为前驱体, 加入适量去离子水搅拌溶解, 向该溶液中滴加 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 至 pH = 10, 陈化过夜后用去离子水离心洗涤 3 次, 将所得混合物干燥过夜, 再经 550 °C 煅烧 2 h 得到; WO<sub>3</sub> 由适量 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 在 400 °C 分解 3 h 得到.

Ir 基催化剂(Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ir/CeO<sub>2</sub>、Ir/WO<sub>3</sub>)采用湿浸渍法制备, 使用 50 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 负载质量分数为 1% 的

Ir. 具体方法: 以  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为前驱体, 将一定量 ( $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 101 mg,  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$ : 42 mg,  $\text{Ir}/\text{WO}_3$ : 16 mg) 的前驱体溶解在 20 mL 去离子水中, 搅拌至完全溶解, 加入 2 g 载体继续搅拌 20 min, 然后将混合物置于 80 °C 的恒温水浴中烘干水分, 再移至烘箱中 100 °C 下干燥 12 h. 最后, 将干燥后的  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  在 400 °C 下煅烧 2 h,  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$  则在 450 °C 煅烧 2 h.

### 1.3 催化剂活性测试

催化剂性能评价在装有石英管的固定床反应器上进行. 每次试验确保有 1.5 mg 的 Ir 物质参与反应 ( $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 56 mg,  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$ : 122 mg,  $\text{Ir}/\text{WO}_3$ : 355 mg, 40—60 目), 同时掺入 SiC 控制总质量为 500 mg. 所有样品均在 350 °C 下用体积分数为 8%CO 还原预处理 1 h. 模拟烟道气由体积分数分别为 0.02%NO、0.5%CO、5% $\text{O}_2$  和作为平衡气的 Ar 组成. 总流量保持在  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 质量空速 (WHSV, 以贵金属 Ir 计算) 为  $4000000 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . 活性测试温度范围为 200—400 °C, 每个温度点保持 20 min, 加热速度为  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . NO 转化率 (按转化为  $\text{N}_2$  算) 以及 CO 的转化率分别按下列公式 (1) 和 (2) 计算:

$$\text{NO 转化率 (\%)} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}} - [\text{NO}_2]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{CO 转化率 (\%)} = \frac{[\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

其中,  $[\text{NO}]_{\text{in}}$ 、 $[\text{NO}_2]_{\text{in}}$ 、 $[\text{CO}]_{\text{in}}$ 、 $[\text{NO}]_{\text{out}}$ 、 $[\text{NO}_2]_{\text{out}}$ 、 $[\text{CO}]_{\text{out}}$  依次为混合气入口处 NO、 $\text{NO}_2$ 、CO 浓度和出口处浓度.

### 1.4 催化剂表征

样品的比表面积是使用 Micromeritics ASAP 2020 分析仪, 采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 和 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 法进行测量, 测试前, 样品在 300 °C 真空条件下脱气 4 h. 使用 TALOS F2000 仪器收集样品的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 图和 EDS-Mapping 图以观察样品表面 Ir 物种粒径分布和元素分布. X 射线粉末衍射 (XRD) 是使用 Philips X'pert Pro 衍射仪测得, 以 Cu  $K\alpha$  辐射 ( $\lambda=0.15408 \text{ nm}$ ) 为激发光源,  $2\theta$  扫描范围为  $10^\circ$ — $80^\circ$ , 扫描速度为  $10 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ . 扫描步长设定为  $0.02^\circ$ . X 射线光电子能谱 (XPS) 实验在 Escalab 250x 仪器上进行, 激发光源为 Al  $K\alpha$  辐射 (1486.6 eV) 单色散射线, 所得到的结合能均采用 C 1s (284.6 eV) 作为标准进行校正. NO/ $\text{NH}_3$  程序升温脱附 (NO-TPD/ $\text{NH}_3$ -TPD) 实验在固定床石英流动反应器中进行, 该反应器以傅立叶变换红外光谱仪监测出口气体信号, 光谱采集时间间隔设定为 30 s. 在每次实验中, 将 100 mg 催化剂装入石英管, 并在 250 °C 下用 Ar 流 ( $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 预处理 30 min. 冷却至室温后, 在室温下用 NO+ $\text{O}_2$  (0.02% NO+5% $\text{O}_2$ )/ $\text{NH}_3$  ( $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 使催化剂吸附饱和. 然后在室温下再次将 Ar ( $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 引入石英管反应器, 以去除气态 NO/ $\text{NH}_3$  和弱吸附的 NO/ $\text{NH}_3$ . 随后, 在流动的 Ar ( $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 中以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率将催化剂线性加热至 620 °C. 原位漫反射傅立叶变换光谱在 Nicole t 5700 傅立叶变换红外光谱仪上使用 mercury-cadmium-tellurid 为检测器进行. 光谱采集范围为  $400 \text{ cm}^{-1}$  至  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , 光谱分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 共扫描 32 次. 每次测试前, 在 400 °C 下用空气或  $\text{N}_2$  ( $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 预处理样品 30 min 以去除催化剂表面可能吸附的杂质 (如  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ ), 然后将样品冷却至目标温度, 以此时光谱作为背景光谱. 在原位 CO 吸附实验中, 催化剂在空气中进行预处理, 冷却至 30 °C 后收集背景光谱, 然后在 350 °C 下用体积分数为 8% CO 处理 1 h, 冷却至 30 °C, 然后用  $\text{N}_2$  吹扫 30 min. 而 NO+ $\text{O}_2$  共吸附以及 NO+CO+ $\text{O}_2$  吸附, 预处理还原后的样品在 400 °C 下用  $\text{N}_2$  ( $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 吹扫 30 min, 冷却至 30 °C, 然后引入相应的 0.02%NO、5% $\text{O}_2$  和 0.5%CO (使用时) 的气氛, 以  $\text{N}_2$  作为平衡气, 总流量控制在  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , NO+CO+ $\text{O}_2$  反应加热温度区间为 200—400 °C (升温速度为  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 每个温度点保持 20 min.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 催化剂的物理化学性质

对样品进行 HAADF-STEM 和 EDS 表征, 以探究不同 Ir 基催化剂样品的表面元素分布以及 Ir 粒子的分布. 从图 1 中的 EDS Mapping 中 Ir 元素分布以及 Ir 粒子的粒径分布图可知, 所有催化剂在

CO 还原后 Ir 物种的粒径都非常小, 从 0.5 nm 到 3.2 nm 不等, 且粒径分布较宽. Ir/CeO<sub>2</sub> 中 Ir 物种的平均粒径最小, 约为 0.7 nm, 且 Ir 粒子明显高度分散在 CeO<sub>2</sub> 上; 而 Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ir/WO<sub>3</sub> 中 Ir 的粒径相近, 分别约为 1.6 nm 和 1.3 nm, 且 Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面有明显的 Ir 粒子团聚, 进一步表明其的尺寸相对较大. 在还原气氛下, 由于金属-载体强相互作用(SMSI)的强度不同, 会导致同一种金属在不同载体上表现出尺寸上的差异<sup>[24]</sup>. 较强的 SMSI 会导致金属物种在高温还原条件下的高度分散即形成小尺寸粒子, 例如还原性较强的 CeO<sub>2</sub> 载体; 而较弱的 SMSI 则会形成较大尺寸粒子, 如惰性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体.

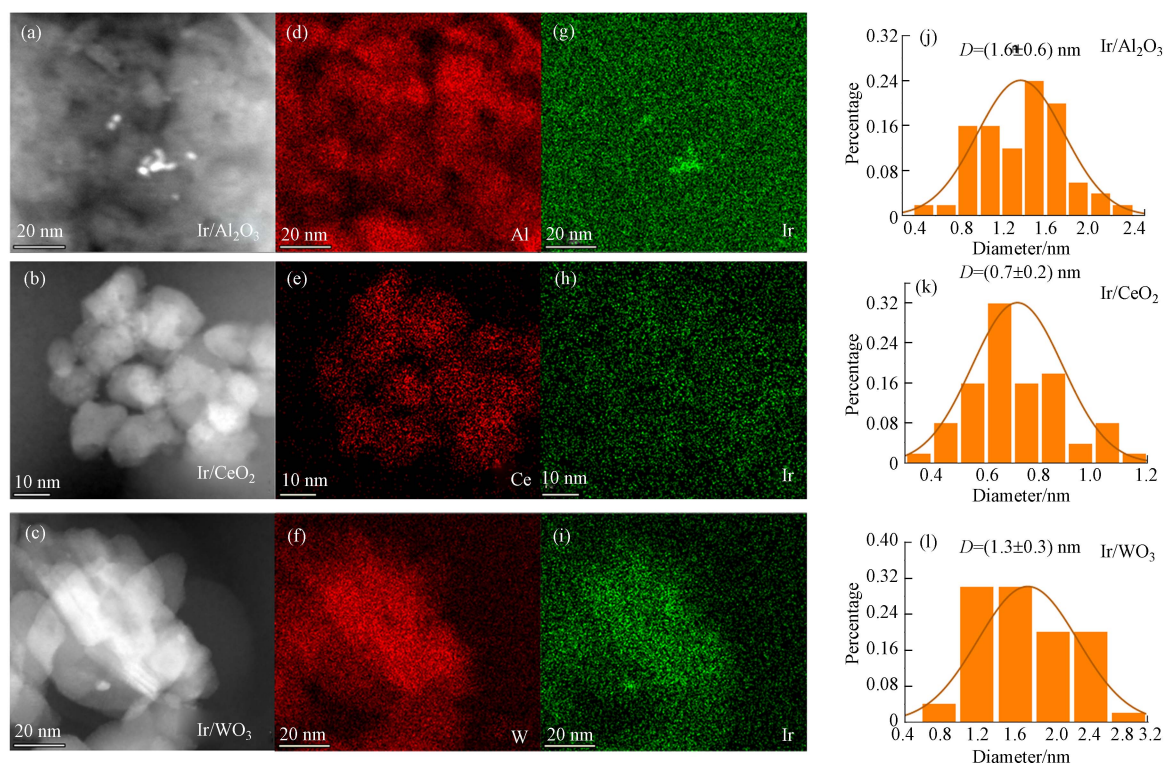


图 1 Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ir/CeO<sub>2</sub> 和 Ir/WO<sub>3</sub> 的 HAADF-STEM 图(a-c), EDS 元素分布(d-i)和粒径分布图(j-l)

Fig.1 HAADF-STEME(a-c), EDS elemental mapping(d-i) and particle size distribution diagram(j-l) of Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/CeO<sub>2</sub>, and Ir/WO<sub>3</sub>

XRD 常用来探究样品的晶体结构, 根据图 2(a)所示, 高温还原处理后, 所有催化剂 XRD 图谱均未在 28.03°、34.7°、40.01°、54.02°、57.94°、58.47°、65.57°、66.07°、69.33°、73.24° 出现衍射峰, 这归属于金属 Ir 物种的特征峰, 仅出现了相应载体的特征峰, 这可能是由于 Ir 物种的负载量较低或分散程度较高造成的<sup>[27]</sup>. CO 吸附原位红外可以研究不同载体表面 Ir 物种的分散状态, 在图 2(b)中, 所有样品的 CO 吸附红外光谱均在 2070—2090 cm<sup>-1</sup> 附近出现了不对称的主红外振动峰, 表明经过高温还原后 CO 主要以 Ir<sup>0</sup> 位点线性吸附为主<sup>[28-30]</sup>. 此外主峰附近出现了 2000—2030 cm<sup>-1</sup> 处的肩峰, 对应于二羰基物质(Ir(CO)<sub>2</sub>), 根据文献将此峰归属为 CO 在小尺寸的 Ir 团簇上的吸附<sup>[31]</sup>. 结合 HAADF-STEM 图可以看出 Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ir/WO<sub>3</sub> 表面主要以大尺寸的 Ir 团簇为主, 而 Ir/CeO<sub>2</sub> 表面主要以高度分散的小尺寸 Ir 团簇为主. BET 结果如表 1 所示, 负载前后催化剂的比表面积相差不大. ICP 的结果表明, 不同催化剂的 Ir 实际负载量与理论负载量相近.

富氧气氛下的 CO-SCR 反应活性中心是 Ir<sup>0</sup>, 因此不同 Ir 基催化剂表面贵金属 Ir 状态会很大影响其 CO-SCR 活性. 图 3 给出了不同催化剂上 Ir 物种的化合价态, 其中 60.9 eV 和 64.9 eV 结合能分别对应 Ir<sup>0</sup> 的 4f<sub>7/2</sub> 和 4f<sub>5/2</sub> 轨道, 而 62.8 eV 和 66.1 eV 结合能分别对应 Ir<sup>δ+</sup> 的 4f<sub>7/2</sub> 和 4f<sub>5/2</sub> 轨道<sup>[32-33]</sup>. CO 高温还原后, Ir/WO<sub>3</sub> 表面 Ir 物种主要以 Ir<sup>0</sup> 的形式存在 (69.5%), 而 Ir/CeO<sub>2</sub> 表面主要是 Ir<sup>δ+</sup> (85.3%). 说明, CeO<sub>2</sub> 与 Ir 物种之间过强的 SMSI 导致 Ir 物种高度分散, 难以还原为金属态, 而 WO<sub>3</sub> 表面则易形成 Ir<sup>0</sup> 物种. 此外, Ir/WO<sub>3</sub> 的金属态 Ir 结合能向低结合能偏移, 这表明 Ir 物种与 WO<sub>3</sub> 之间存在电子转移<sup>[34-35]</sup>.

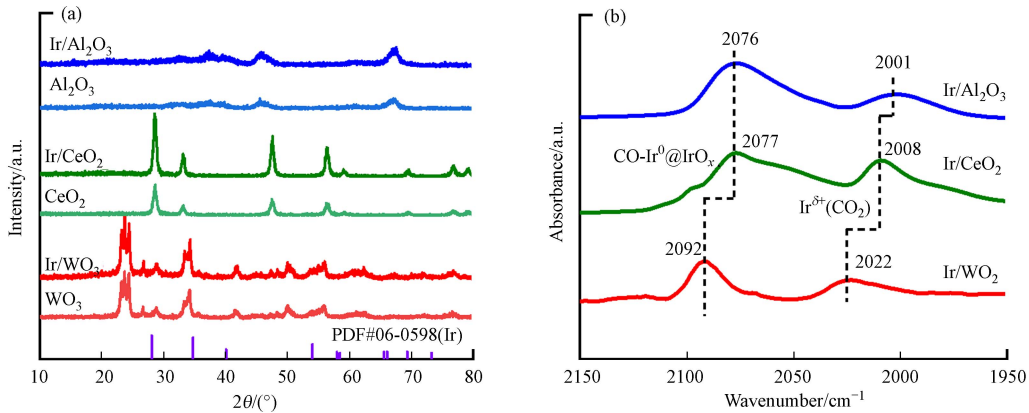


图 2 样品的 XRD 谱图(a)和 Ir 基催化剂的 CO 吸附红外谱图(b)

Fig.2 XRD patterns of the samples (a) and *in situ* DRIFTS of CO adsorption (b) of Ir-based catalysts

表 1 样品的 BET 和 ICP 数据汇总

Table 1 Data summary on BET and ICP Analysis

催化剂 Sample	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) Surface area	孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) Total pore volume	孔径/nm Average pore diameter	Ir实际含量/% Ir content
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	134.2	0.52	15.65	2.44
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	138.1	1.00	28.87	—
Ir/CeO <sub>2</sub>	48.1	0.12	9.72	1.02
CeO <sub>2</sub>	56.9	0.13	9.3	—
Ir/WO <sub>3</sub>	17.3	0.07	17.20	0.27
WO <sub>3</sub>	21.7	0.08	14.84	—

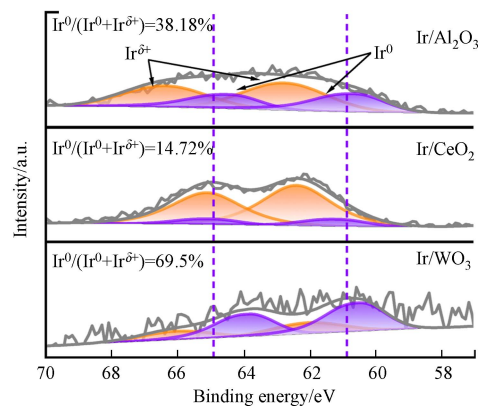


图 3 Ir 基催化剂的 Ir 4f XPS 谱图

Fig.3 Ir 4f XPS specter of Ir-based catalysts

## 2.2 催化剂 CO-SCR 催化性能

### 2.2.1 催化剂催化性能

如图 4(a)所示 Ir/WO<sub>3</sub> 在 200—250 °C 范围内显示出最佳的 NO 还原活性, 在 225 °C 时转化率达到 64%, 其次是 Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ir/CeO<sub>2</sub>, 在 225 °C 时转化率分别达到 37% 和 0.5%。结合前面的 HAADF-STEM 可知, Ir 粒子的尺寸大小是 Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Ir/WO<sub>3</sub>>Ir/CeO<sub>2</sub>, 而其活性顺序是: Ir/WO<sub>3</sub>>Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Ir/CeO<sub>2</sub>。可见, 其活性顺序不仅仅是由 Ir 粒子的尺寸决定的, 更多与其价态有关。根据 XPS 结果可知, 三个样品中 Ir<sup>0</sup> 物种的含量是: Ir/WO<sub>3</sub>>Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Ir/CeO<sub>2</sub>, 刚好与其活性顺序一致。可见, 金属载体间相互作用, 不仅影响了 Ir 物种的分散度还影响了 Ir 物种的价态, 二者共同作用影响了其对富氧气氛下 CO-SCR 的催化性能<sup>[36-37]</sup>。在富氧气氛下用 CO 还原 NO 的一个重要环节是 CO+O\*→CO<sub>2</sub>, 其中 O\*的来源非常重要, 要么来自于 O<sub>2</sub> 的解离, 要么来自于 NO 的解离, 所以 NO 还原的前提条件是还原气体 CO 的存在, 所以较差的 CO 活性有利于 NO 的还原。如图 4(b)所示, 在 200—250 °C 范围内, Ir/CeO<sub>2</sub> 的 CO 活性最差, Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 CO 活性最好。根据 NO 还原活性的结果可以看出, 尽管 Ir/CeO<sub>2</sub> 表面很难发生 CO 氧化

反应,但也很难发生 NO 还原,这可能与低含量的活性中心  $\text{Ir}^0$  有关.同时,与  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  相比,  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  的 CO 氧化活性较差,这也是  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  的 NO 还原活性较高的原因之一.在 NO 还原过程中最多的副产物是  $\text{NO}_2$ ,如图 4(c)所示,由于 NO 在富氧条件下很容易被氧化,因此在 200—250 °C 范围内,  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  表面出现的  $\text{NO}_2$  浓度最高,这限制了 NO 还原活性的进一步提高.

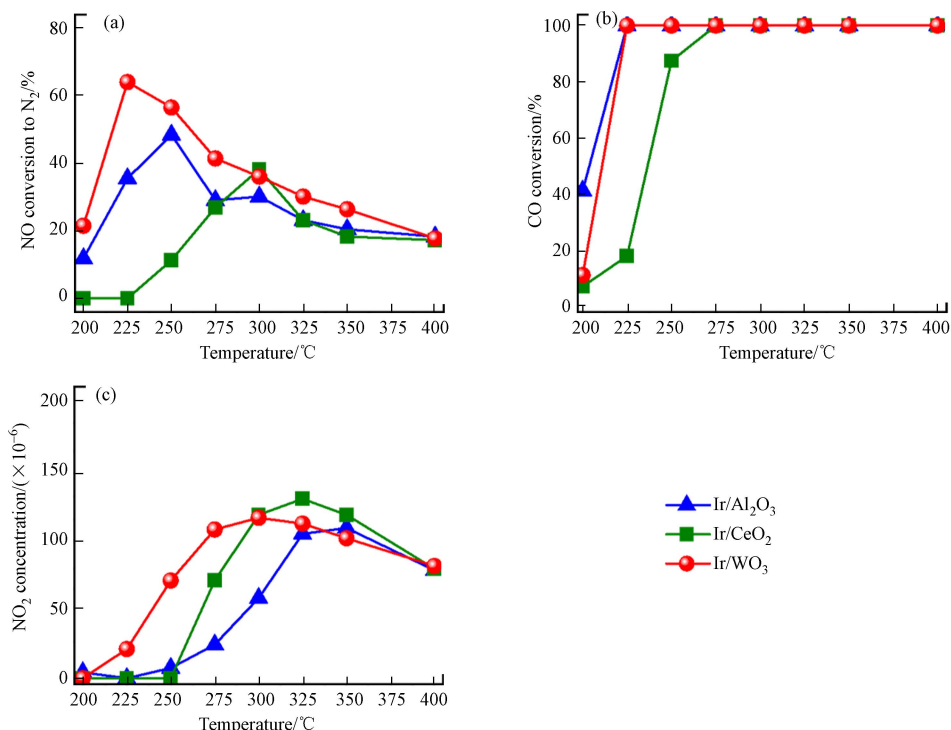


图 4  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$  和  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  (a)NO 转化率(以  $\text{N}_2$  为产物), (b)CO 转化率和(c) $\text{NO}_2$  浓度  
反应条件:  $[\text{NO}]=0.02\%$ ,  $[\text{CO}]=0.5\%$ ,  $[\text{O}_2]=5\%$ , 用 Ar 平衡, 总流量= $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\text{WHSV}=4000000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

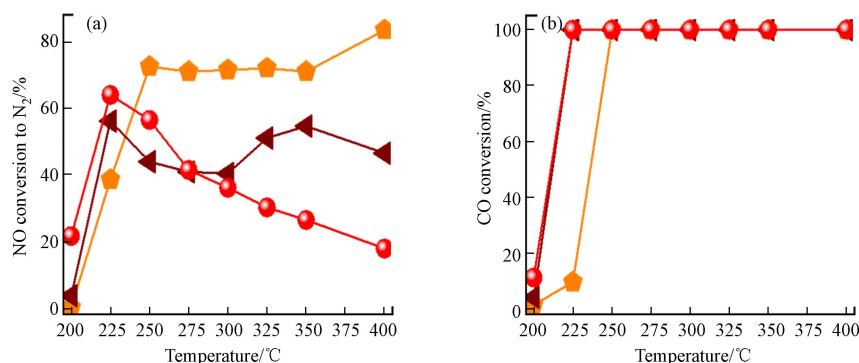
Fig.4 The (a) NO conversion to  $\text{N}_2$ , (b) CO conversion and (c)  $\text{NO}_2$  concentration of  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$  and  $\text{Ir}/\text{WO}_3$   
Reaction conditions:  $[\text{NO}]=0.02\%$ ,  $[\text{CO}]=0.5\%$ ,  $[\text{O}_2]=5\%$  (1%/3%, when used), balanced with Ar, total flow rate= $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 $\text{WHSV}=4000000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

### 2.2.2 $\text{O}_2$ 对 $\text{Ir}/\text{WO}_3$ 催化剂表面 CO 还原 NO 影响

进行了不同  $\text{O}_2$  浓度下  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  的 CO-SCR 反应.如图 5(a)所示,  $\text{O}_2$  浓度越高,低温活性越好(200—225 °C).因此  $\text{O}_2$  的加入在一定程度上促进了 CO 在低温范围内还原 NO.从图 5(b)和(c)可以看出,较高浓度的  $\text{O}_2$  会消耗大量 CO 并氧化 NO,从而降低 NO 的还原活性.因此,可以从抑制催化剂表面 CO 氧化反应发生的角度来考虑过量  $\text{O}_2$  氛围下 NO 的有效还原反应.

### 2.2.3 $\text{SO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 对 $\text{Ir}/\text{WO}_3$ 影响

当在反应气氛中引入 0.0005% 或 0.001% 的  $\text{SO}_2$  时,NO 的还原活性得到提高,如图 6(a)所示,表明  $\text{SO}_2$  的加入促进了 NO 的还原.从图 6(b)和(c)中 CO 的转化率和  $\text{NO}_2$  的浓度变化可以看出,  $\text{SO}_2$  的加入主要抑制了催化剂表面 CO 和 NO 的氧化反应的发生,推测是  $\text{SO}_2$  会与 CO 竞争吸附不利于 CO 氧化反应<sup>[38]</sup>.此外  $\text{SO}_2$  可还原 Ir 物种,减少氧化铱的产生,抑制了 NO 氧化.



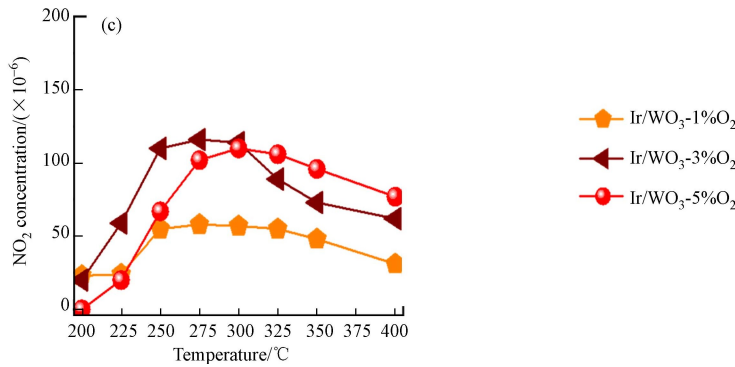


图 5 不同 O<sub>2</sub> 浓度下 Ir/WO<sub>3</sub> 的(a)NO 转化率(以 N<sub>2</sub> 为产物), (b)CO 转化率, (c)NO<sub>2</sub> 浓度  
反应条件: [NO]=0.02%, [CO]=0.5%, [O<sub>2</sub>]=5% (1% 或 3%, 当使用时), 用 Ar 平衡, 总流量=100 mL·min<sup>-1</sup>, WHSV=4000000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>

Fig.5 (d) NO conversion to N<sub>2</sub>, (e) CO conversion, (f) NO<sub>2</sub> concentration of Ir/WO<sub>3</sub> at different concentration O<sub>2</sub>  
Reaction conditions: [NO]=0.02%, [CO]=0.5%, [O<sub>2</sub>]=5% (1%/3%, when used), balanced with Ar, total flow rate=100 mL·min<sup>-1</sup>,  
WHSV=4000000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>

如图 6(d) 所示, Ir/WO<sub>3</sub> 催化剂在 225 °C 下 13 h 的稳定性测试结果表明该催化剂具有良好的热稳定性. 为了探究 H<sub>2</sub>O 对催化剂的影响, 当 Ir/WO<sub>3</sub> 活性在 225 °C 下稳定 1 h 后, 引入体积分数为 5% 的 H<sub>2</sub>O, 通水的瞬间 NO 还原活性立即下降至 0%, 然后迅速恢复稳定. 试验 6 h 后, Ir/WO<sub>3</sub> 的 NO 还原活性略有提升. 因此, Ir/WO<sub>3</sub> 催化剂具有良好的抗水能力.

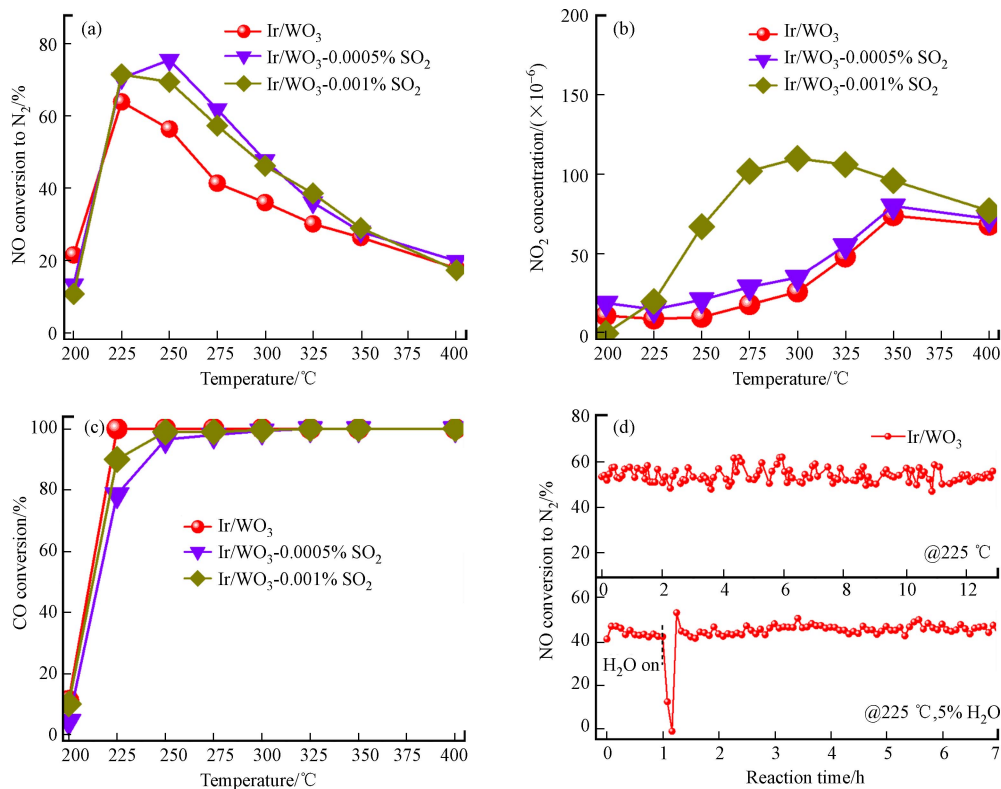


图 6 Ir/WO<sub>3</sub> 的(a)NO 转化率(以 N<sub>2</sub> 为产物)、(b)CO 转化率和(c)NO<sub>2</sub> 浓度以及(d)NO 转化率(以 N<sub>2</sub> 为产物).  
反应条件: [NO]=0.02%, [CO]=0.5%, [O<sub>2</sub>]=5%, [SO<sub>2</sub>]=0.0005% 或 0.001% (当使用时), [H<sub>2</sub>O]=5% (当使用时), 用 Ar 平衡,  
总流量=100 mL·min<sup>-1</sup>, WHSV=4000000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>

Fig.6 The (a) NO conversion to N<sub>2</sub>, (b) CO conversion and (c) NO<sub>2</sub> concentration and (d) NO conversion to N<sub>2</sub> of Ir/WO<sub>3</sub>.  
Reaction conditions: [NO]=0.02%, [CO]=0.5%, [O<sub>2</sub>]=5%, [SO<sub>2</sub>]=0.0005%/0.001% (when used), [H<sub>2</sub>O]=5% (when used), balanced with Ar,  
total flow rate=100 mL·min<sup>-1</sup>, WHSV=4000000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>

### 2.3 催化剂的氧化还原性

为了探究催化剂性能的差异, 首先对催化剂的氧化还原能力进行了表征, 利用 CO-TPR 实验来检测催化剂表面的活性氧物种. 从图 7 可以看出, 载体对 Ir 物种的还原有显著影响. 75—250 °C 出现的较

弱的 CO 消耗峰归属于  $\text{IrO}_x$  物种的还原<sup>[39]</sup>.  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$  分别在 75、120、175 °C 出现了较显著的还原峰, 对应氧化态的  $\text{Ir}^{\delta+}$ ; 而  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  在此区间则仅出现微弱的还原峰, 这与 XPS 中各样品的  $\text{Ir}^{\delta+}$  含量是一致的. 而在 300 °C 之后观察到的范围更广、强度更高的 CO 消耗峰, 这归属于 Ir 与各种载体之间的强相互作用<sup>[39]</sup>. 由 CO-TPR 可知,  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  和  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  样品中的 Ir 物种更多的是  $\text{Ir}^0$  形态, 因此在低温区间可被还原的物种较少, 这也印证了  $\text{Ir}^0$  是  $\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2$  反应中 NO 还原反应的主要活性物种.

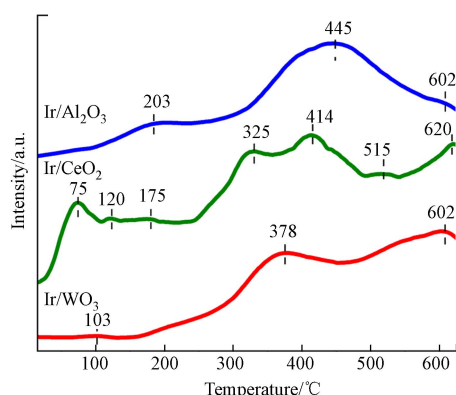


图 7  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$  和  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  样品的 CO-TPR

Fig.7 CO-TPR of  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$ , and  $\text{Ir}/\text{WO}_3$

#### 2.4 催化剂表面 NO 吸附特性

据报道, NO 的吸附和解离是  $\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2$  反应中 NO 还原的关键<sup>[12]</sup>.  $\text{NO}+\text{O}_2$ -TPD 可以观察  $\text{O}_2$  共存时催化剂表面 NO 的吸附和 N-O 键的断裂情况. 如图 8(a) 所示,  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$  对 NO 的吸附量最大, 其次是  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 而  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  无明显的 NO 吸附. 从  $\text{NO}+\text{O}_2$  反应产物来看,  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  表面产生了  $\text{NO}_2$ , 而  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  和  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$  则产生了  $\text{N}_2\text{O}$ . 其中,  $\text{N}_2\text{O}$  的产生是  $\text{NO}+\text{N}$  的产物, 也是解离为  $\text{N}_2$  的中间产物, 因此是评估催化剂的 NO 解离能力的重要参数. 从图 8(b) 可知,  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  可以在低温 (245 °C) 下形成  $\text{N}_2\text{O}$ , 而  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$  需要在较高温度形成 (297 °C). 这表明在富氧氛围下  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  具有更强的 NO 解离能力.

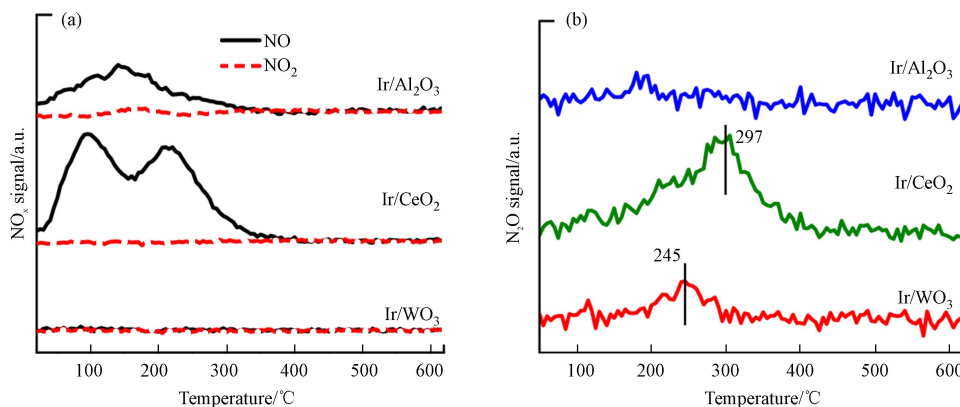


图 8  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$  和  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  样品的  $\text{NO}+\text{O}_2$ -TPD

Fig.8  $\text{NO}+\text{O}_2$ -TPD of  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$ , and  $\text{Ir}/\text{WO}_3$

#### 2.5 Ir 基催化剂反应机理探究

通过原位红外技术研究了  $\text{NO}+\text{O}_2$  以及  $\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2$  的共吸附对催化剂表面反应的影响. 在  $\text{NO}+\text{O}_2$  (吸附时间为 30 min) 条件下, 三个样品表面主要出现了硝酸盐和亚硝酸盐的各种振动峰如图 9(a-c) 所示.  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  表面主要是桥接硝酸盐吸附为主 ( $1635\text{ cm}^{-1}$  和  $1232\text{ cm}^{-1}$ ), 伴随着单齿硝酸盐 ( $1558\text{ cm}^{-1}$  和  $1472\text{ cm}^{-1}$ ) 和螯合亚硝酸盐 ( $1330\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[40-41]</sup>.  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$  表面主要也以桥接硝酸盐吸附为主 ( $1623\text{ cm}^{-1}$  和  $1179\text{ cm}^{-1}$ ), 以及单齿硝酸盐 ( $1473\text{ cm}^{-1}$ ) 和螯合亚硝酸盐 ( $1326\text{ cm}^{-1}$  和  $1261\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[42-43]</sup>.  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  表面主要也以桥接硝酸盐吸附为主 ( $1631\text{ cm}^{-1}$ 、 $1597\text{ cm}^{-1}$ 、 $1219\text{ cm}^{-1}$ 、 $1048\text{ cm}^{-1}$ ), 此外还有双齿硝酸盐 ( $1578\text{ cm}^{-1}$ 、 $1286\text{ cm}^{-1}$ 、 $1028\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[44]</sup>. 然而  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ir}/\text{CeO}_2$  表面出现了较强的亚硝酸盐, 亚硝酸盐的稳定性不如硝酸盐, 说明  $\text{Ir}/\text{WO}_3$  对 NO 的吸附和活化能力最强, 这有利于 NO 还原反应的发生.

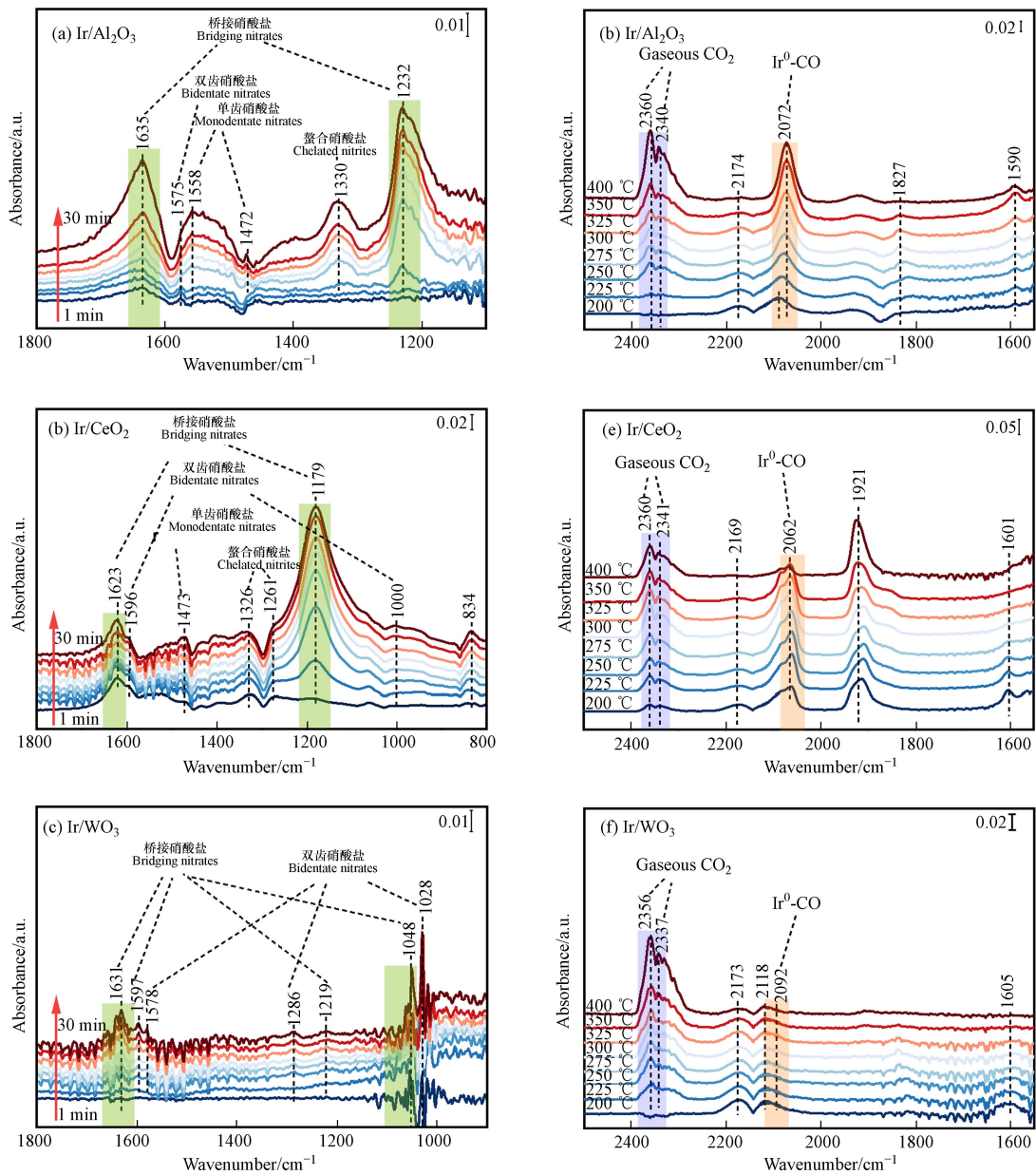


图 9 Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/CeO<sub>2</sub> 和 Ir/WO<sub>3</sub> 的 NO+O<sub>2</sub> 共吸附原位红外(吸附时间为 30 min)(a-c)以及 NO+CO+O<sub>2</sub> 共吸附原位红外谱图(d-f)

Fig.9 *in situ* DRIFTS analysis of NO+O<sub>2</sub> absorption (adsorption time is 30 min)(a-c) and NO+CO+O<sub>2</sub> absorption (d-f)

而在 NO+CO+O<sub>2</sub> 时,可以观测到 Ir<sup>0</sup> 表面 CO 的线性吸附, NO 和 CO 同时消失以及 CO<sub>2</sub> 的形成。如图 9(d-f)所示,将—2358 cm<sup>-1</sup> 和—2341 cm<sup>-1</sup> 振动峰归属于气相 CO<sub>2</sub> 的红外振动峰<sup>[45]</sup>。随着反应温度的升高,气相 CO<sub>2</sub> 振动峰逐渐增强,表明 CO 在催化剂表面被氧化成了 CO<sub>2</sub>。不对称振动峰 2174 cm<sup>-1</sup>、2169 cm<sup>-1</sup>、2118 cm<sup>-1</sup> 和 2173 cm<sup>-1</sup> 归属于气相 CO 红外振动峰,2072 cm<sup>-1</sup>、2062 cm<sup>-1</sup> 和 2092 cm<sup>-1</sup> 则归属于 Ir<sup>0</sup> 位点线性吸附的 CO<sup>[46]</sup>。随着温度的升高, Ir/WO<sub>3</sub> 表面气相 CO 峰和 Ir<sup>0</sup> 位点的 CO 振动峰强度不断降低,表明 CO 与 NO 中间体发生了反应,而 NO 中间体主要是桥接硝酸盐(1605 cm<sup>-1</sup>)。此外, Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ir/CeO<sub>2</sub> 表面对 CO 的强烈吸附(2072 cm<sup>-1</sup> 和 2062 cm<sup>-1</sup>)占据了 Ir<sup>0</sup> 位点,且振动峰逐渐增强,表明 Ir 物种在反应气氛下逐渐被还原为 Ir<sup>0</sup>。因此,在 Ir 基催化剂中, Ir/WO<sub>3</sub> 表面含有大量 Ir<sup>0</sup> 物种,促进了 NO 的吸附和解离,是其具有高活性的原因;而 Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ir/CeO<sub>2</sub> 表面的 Ir 物种主要以氧化态存在,难以实现 NO 的有效还原。

### 3 结论(Conclusion)

本文采用三种不同性质的载体负载 Ir 物种, 通过高温还原形成的不同强度的金属载体间相互作用来影响 Ir 物种在载体上的分散, 并评价三种 Ir 基催化剂在 NO+CO+O<sub>2</sub> 反应中的 NO 选择性还原活性. 对于惰性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体, 由于金属载体间相互作用强度较弱, Ir 物种在高温还原过程中可以形成较大的尺寸, 这也是其存在较多 Ir<sup>0</sup> 物种的主要原因. 然而, 对于 CeO<sub>2</sub> 这种高还原性的载体来说, 由于其较强的金属载体间相互作用, 出现了更多高度分散的氧化态 Ir 物种. 然而, WO<sub>3</sub> 是一种具有较强酸性的载体更容易与 Ir 元素形成特殊相互作用, 它既能确保 Ir 物种良好的分散, 又能稳定 Ir<sup>0</sup> 物种, 而 Ir/WO<sub>3</sub> 表面上高含量的 Ir<sup>0</sup> 促进了 NO 还原. 不同气氛下的 NO+CO+O<sub>2</sub> 反应结果说明了在 CO 还原 NO 的过程中, 大量 Ir<sup>0</sup> 物种在吸附活化 NO 以及后续 NO 还原的重要性, 此外 O<sub>2</sub> 通过促进 CO 氧化反应的发生从而抑制了 NO 的还原.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] LI C, SHI Y, ZHAO Q D, et al. A stable spherical MOF-derived Mnx-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C catalysts for low-temperature CO-SCR[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146388.
- [ 2 ] LIU J, HE Y J, WANG Y, et al. Modulating active sites: A-site doped ACu-CeO<sub>2</sub> catalyst for efficient CO-SCR of NO[J]. *Fuel*, 2024, 361: 130729.
- [ 3 ] PAN K, YU F, YAO Y H, et al. Three-dimensional spherical CuCoAlO<sub>x</sub> catalyst with a micro-/ nanoporous structure for low-temperature CO-SCR denitration[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(35): 12966-12977.
- [ 4 ] WANG D F, HUANG B F, SHI Z, et al. Influence of cerium doping on Cu-Ni/activated carbon low-temperature CO-SCR denitration catalysts[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(30): 18458-18467.
- [ 5 ] ZANG P C, LIU J, ZHANG G J, et al. Insights into the highly activity CuMgFe oxides for the selective catalytic reduction of NO by CO: Structure-activity relationships and K/SO<sub>2</sub> poisoning mechanism[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125800.
- [ 6 ] WANG J Y, GAO F Y, DANG P H, et al. Recent advances in NO reduction with CO over copper-based catalysts: Reaction mechanisms, optimization strategies, and anti-inactivation measures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137374.
- [ 7 ] ZHANG Y, ZHAO L, KANG M D, et al. Insights into high CO-SCR performance of CuCoAlO catalysts derived from LDH/MOFs composites and study of H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> and alkali metal resistance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131873.
- [ 8 ] GHOLAMI Z, LUO G H. Low-temperature selective catalytic reduction of NO by CO in the presence of O<sub>2</sub> over Cu: Ce catalysts supported by multiwalled carbon nanotubes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(27): 8871-8883.
- [ 9 ] LI L, LIU S M, JIANG R H, et al. Subnanometric Pt on Cu nanoparticles confined in Y - zeolite: Highly - efficient catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by CO[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(6): 1568-1577.
- [10] TAUSTER S. The NO CO reaction in the presence of excess O<sub>2</sub> as catalyzed by iridium[J]. *Journal of Catalysis*, 1976, 41(1): 192-195.
- [11] NAKATSUJI T. Studies on the structural evolution of highly active Ir-based catalysts for the selective reduction of NO with reductants in oxidizing conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 25(2/3): 163-179.
- [12] WANG A. Unique properties of Ir/ZSM-5 catalyst for NO reduction with CO in the presence of excess oxygen[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 40(4): 319-329.
- [13] HANEDA M, KUDO H, NAGAO Y, et al. Enhanced activity of Ba-doped Ir/SiO<sub>2</sub> catalyst for NO reduction with CO in the presence of O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>[J]. *Catalysis Communications*, 2006, 7(7): 423-426.
- [14] IKEDA H, KOIKE Y, SHIRATORI K, et al. Adsorption state of NO on Ir(111) surfaces under excess O<sub>2</sub> coexisting condition[J]. *Surface Science*, 2019, 685: 1-6.
- [15] OGURA M, KAWAMURA A, MATSUKATA M, et al. Catalytic activity of Ir for NO-CO reaction in the presence of SO<sub>2</sub> and excess oxyge[J]. *Chemistry Letters*, 2000, 29(2): 146-147.
- [16] HANEDA M, FUJITANI T, HAMADA H. Effect of iridium dispersion on the catalytic activity of Ir/SiO<sub>2</sub> for the selective reduction of NO with CO in the presence of O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 256(1/2): 143-148.
- [17] DOI Y, HANEDA M. Catalytic performance of supported Ir catalysts for NO reduction with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and CO in slight lean conditions[J]. *Catalysis Today*, 2018, 303: 8-12.
- [18] INOMATA H, SHIMOKAWABE M, KUWANA A, et al. Selective reduction of NO with CO in the presence of O<sub>2</sub> with Ir/WO<sub>3</sub> catalysts: Influence of preparation variables on the catalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(3/4): 783-789.
- [19] ZHOU Y S, GAO F Y, TANG X L, et al. Catalysts optimization of WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> supported iridium for NO<sub>x</sub> reduction by CO under excess oxygen conditions[J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(23): 2365.

- [20] JI Y J, LIU S M, ZHU H D, 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.
- [21] TIAN S B, GONG W B, CHEN W X, et al. Regulating the catalytic performance of single-atomic-site Ir catalyst for biomass conversion by metal-support interactions[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(6): 5223-5230.
- [22] ZHANG J, ZHU D Z, YAN J F, et al. Strong metal-support interactions induced by an ultrafast laser[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 6665.
- [23] ZHANG X B, LI Z M, PEI W, et al. Crystal-phase-mediated restructuring of Pt on TiO<sub>2</sub> with tunable re-activity: Redispersion versus reshaping[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(6): 3634-3643.
- [24] LUO Z X, ZHAO G Q, PAN H G, et al. Strong metal-support interaction in heterogeneous catalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(37): 2201395.
- [25] LI S W, XU Y, CHEN Y F, et al. Tuning the selectivity of catalytic carbon dioxide hydrogenation over iridium/ cerium oxide catalysts with a strong metal-support interaction[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. In English)*, 2017, 56(36): 10761-10765.
- [26] CHEN J Z, TALPADE A D, CANNING G A, et al. Strong metal-support interaction (SMSI) of Pt/CeO<sub>2</sub> and its effect on propane dehydrogenation[J]. *Catalysis Today*, 2020, 371: 4-10.
- [27] SUN Y X, WU Y S, BAI Y R, et al. High performance iridium loaded on natural halloysite nanotubes for CO-SCR reaction[J]. *Fuel*, 2024, 357: 129938.
- [28] BOROVKOV V Y, KAZANSKY V B. Comparative IR diffuse reflectance study of fundamental C=O stretching and combination C=O plus M-C stretching vibrational modes of CO linearly adsorbed on Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 1994, 23(1): 107-112.
- [29] HANEDA M, YOSHINARI T, SATO K, et al. Ir/SiO<sub>2</sub> as a highly active catalyst for the selective reduction of NO with CO in the presence of O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>[J]. *Chemical Communications*, 2003(22): 2814-2815.
- [30] PACHATOURIDOU E, PAPISTA E, DELIMITIS A, et al. N<sub>2</sub>O decomposition over ceria-promoted Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: The role of ceria[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 187: 259-268.
- [31] JIN R X, PENG M, LI A, et al. Low temperature oxidation of ethane to oxygenates by oxygen over iridium-cluster catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(48): 18921-18925.
- [32] WANG Z Q, ZHANG L X, JI J W, et al. Catalytic enhancement of small sizes of CeO<sub>2</sub> additives on Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for toluene oxidation[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 571: 151200.
- [33] CHEN L X, ALI I S, STERBINSKY G E, et al. Ligand-coordinated Ir single-atom catalysts stabilized on oxide supports for ethylene hydrogenation and their evolution under a reductive atmosphere[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(6): 2081-2093.
- [34] JIANG R H, LIU S M, LI L, et al. Single Ir atoms anchored on ordered mesoporous WO<sub>3</sub> are highly efficient for the selective catalytic reduction of NO with CO under oxygen-rich conditions[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(7): 1834-1846.
- [35] ZHOU D H, HE M, DING Y X, et al. WO<sub>3</sub> nanosheet-supported IrW alloy for high-performance acidic overall water splitting with low Ir loading[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(1): 970-980.
- [36] WANG J Y, GAO F Y, YI H H, 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.
- [37] XU J, XU H, DONG A Q, et al. Strong electronic metal-support interaction between iridium single atoms and a WO<sub>3</sub> support promotes highly efficient and robust CO<sub>2</sub> cycloaddition[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(44): e2206991.
- [38] LI R Y, LI A X, LI J H, et al. Unveiling the significant promoting effect of SO<sub>2</sub> on Ir/SiO<sub>2</sub> catalyst for the CO-SCR of NO<sub>x</sub> in the presence of O<sub>2</sub>[J]. *Journal of Catalysis*, 2024, 430: 115336.
- [39] TAN W, XIE S H, ZHANG X, et al. Fine-tuning of Pt dispersion on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and understanding the nature of active Pt sites for efficient CO and NH<sub>3</sub> oxidation reactions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(1): 454-466.
- [40] VENKOV T, HADJIIVANOV K, KLISSURSKI D. IR spectroscopy study of NO adsorption and NO+O<sub>2</sub> co-adsorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4(11): 2443-2448.
- [41] HADJIIVANOV K I. Identification of neutral and charged N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Surface species by IR spectroscopy[J]. *Catalysis Reviews*, 2000, 42(1/2): 71-144.
- [42] LI L L, ZHANG L, MA K L, et al. Ultra-low loading of copper modified TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 207: 366-375.
- [43] YAO X J, ZHAO R D, CHEN L, et al. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> over CeO<sub>2</sub> supported on TiO<sub>2</sub>: Comparison of anatase, brookite, and rutile[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 208: 82-93.
- [44] LIU S, YAO P, PEI M M et al. Significant differences of NH<sub>3</sub>-SCR performances between monoclinic and hexagonal WO<sub>3</sub> on Ce-based catalysts[J]. *Environmental Science: Nano*, 2021, 8(10): 2988-3000.
- [45] LAN X, JING Y L, XU R X, et al. Insights into the Ce-doping CuCoAlO with superior resistance to alkali metal poisons for CO-SCR removal of NO<sub>x</sub>[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 110251.
- [46] LEE S, LIN C, KIM S, et al. Manganese oxide overlayers promote CO oxidation on Pt[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(22): 13935-13946.