

电化学和新能源

富氢气氛中 CO 优先氧化反应催化剂的研究进展

胡子圆, 宁静*

(西部金属材料股份有限公司, 陕西 西安 710201)

摘要: 氢气作为清洁、高效的二次能源具有越来越广泛的用途, 当被用作质子交换膜燃料电池的原料时, 其中微量的 CO 会毒害燃料电池的 Pt 电极, 从而导致严重的极化现象。CO 优先氧化法 (CO preferential oxidation, CO-PROX) 可选择性的氧化痕量的 CO 同时保持 H₂ 不被氧化, 从而实现氢气的纯化。催化剂在 CO 优先氧化反应中发挥着重要作用, 已被广泛研究。总结了 CO 优先氧化方法中涉及的催化剂的研究进展, 重点讨论了 Pt 族催化剂、Au 基催化剂、双金属催化剂、非贵金属催化剂的研究现状, 并对其反应活性和反应机理进行了阐述。

关键词: CO 优先氧化; PGM 催化剂; Au 基催化剂; 双金属催化剂; 非贵金属催化剂

中图分类号: O614.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283 (2025) 04-0052-11

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0484

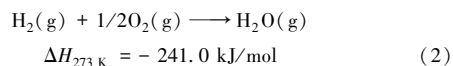
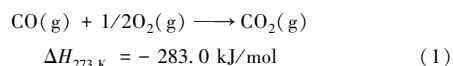
Advances in Catalysts for Preferential Oxidation of CO in Hydrogen-rich Gas Streams HU Zi-yuan, NING Jing* (Western Meta Materials Co., Ltd., Xi'an 710201, China)

Abstract: Hydrogen has an increasingly widespread use as a clean and efficient secondary energy source. When H₂-rich gas streams are used as feedstock for proton exchange membrane fuel cells, trace amounts of CO in them can poison the platinum electrodes. Preferential oxidation of CO (CO-PROX) is a promising method to selectively oxidize trace amounts of CO while keeping H₂ unoxidized. Catalysts play an important role in PROX. To date, a large number of catalysts have been developed for PROX. The current status of catalysts used in the preferential oxidation method of CO (including platinum group metal catalysts, gold-based catalysts, bimetallic catalysts, and nonmetallic catalysts), and their reactivity and reaction mechanisms were reviewed.

Key words: CO preferential oxidation; PGM catalyst; Au catalyst; bimetallic catalyst; non-precious metal catalyst

氢能具有能量密度高、可再生、无污染等优点, 被认为是化石能源潜在的替代品。我国主要的 H₂ 来源为化石能源制氢, 包含煤制氢、天然气制氢和甲醇制氢, 这些制氢方式占我国 H₂ 总产能的 78%。质子交换膜燃料电池 (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 是一种以 H₂ 为原料将化学能转化为电能的装置, 具有能量密度高、寿命长、响应速度快、操作温度低等优点^[1], 具有广阔的发展前景。PEMFC 阳极的原料为氢气, 碳氢化合物或含氧化合物蒸汽重整转化的工业氢气中都含有约 1% 的 CO, 极少量的 CO 即会对燃料电池铂电极产生毒化作用。因此要使用重整得到的富氢气体做为燃料电池的原料, 需对原料中的 CO 进行脱除。目前, CO 优先氧化法被认为是解决该问题的一种有效方法。CO 优先氧化法通过将少量氧气或空气加于富氢气流中提供氧物种, 使 CO 在催化剂的作用下转化为对燃料电池无毒的 CO₂。在反应过程中, 如式(1)、(2)所示, H₂ 的氧

化对 CO 的氧化构成了竞争反应。因此, CO-PROX 工艺的关键在于开发具有高反应活性和选择性的催化剂, 在实现 CO 高效催化转化的同时避免 H₂ 的消耗。此外, 催化剂还需要有良好的抗 CO₂ 和水蒸气毒化的能力。



CO-PROX 所采用的操作装置小, 脱 CO 效果好, 可以将原料气中的 CO 去除到 $4.46 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

收稿日期: 2024-12-13; 修回日期: 2025-01-22

基金项目: 西安市博士后创新基地项目 (2021-12); 陕西省科学技术协会青年人才托举计划项目 (NYHB202202); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2023-JC-QN-0147)。

作者简介: 胡子圆 (1993-), 男, 陕西西安人, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为纳米催化。

通讯作者: 宁静, E-mail: xuexi27@foxmail.com。

以下,有望与液体燃料自热重整制氢相耦合,为质子交换膜燃料电池提供可实时供给的高浓度 H_2 。过去的几十年,研究者们开发了多种 CO-PROX 催化剂,这些催化剂可分为 4 类,一类是以 Pt、Ru 为主的贵金属 Pt 族催化剂,统称为 PGM(Platinum group metal)催化剂,其他还有 Au 基催化剂、双金属催化剂以及非贵金属催化剂等。本文将从以上几大类催化剂展开,讨论目前 CO 优先氧化催化剂的最新研究进展。

1 PGM 催化剂

1.1 Pt 基催化剂

现有的 PROX 催化剂中,PGM 是研究最广泛的催化剂^[2]。铂的结构、铂纳米颗粒的尺寸以及铂与载体之间的协同效应对催化剂在 PROX 中的活性和选择性均有影响。

1.1.1 Pt 颗粒催化剂

Pt 的结构会影响催化剂对反应物的吸附能力,进而影响催化性能。Zhang 等^[3]在惰性载体 Al_2O_3 上制备了粒径尺寸为 1.4 nm 的 Pt 纳米颗粒,该催化剂可在 $-30 \sim 120$ °C 的宽温度范围内实现 100% 的 CO 转化率和 100% 的 CO_2 选择性。Pt/ Al_2O_3 催化剂的高性能主要与 Pt 活性中心的局部结构有关。在不同反应气氛和不同温度下处理 Pt/ Al_2O_3 催化剂,可以形成不同结构的 Pt 活性位从而展现出不同的催化性能。表征结果显示,Pt/ Al_2O_3 -R200(200 °C 下用 H_2/He 还原)催化剂表面以修饰有 OH 基团的 Pt 纳米颗粒 Pt(OH) 和金属 Pt^0 的形式共存。Pt/ Al_2O_3 -O200(200 °C 下用 O_2/He 氧化)催化剂表面 Pt 以 PtO_x 的形式存在。Pt/ Al_2O_3 -R400(400 °C 下用 H_2/He 还原)催化剂表面 Pt 以 Pt^0 纳米颗粒的形式存在。催化剂的结构模型如图 1 所示。

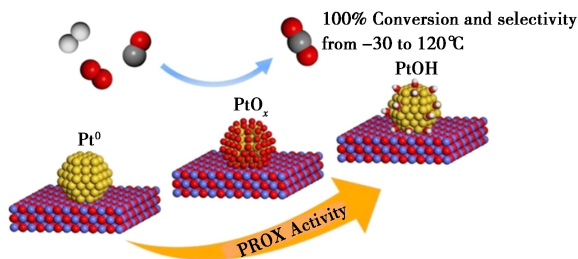


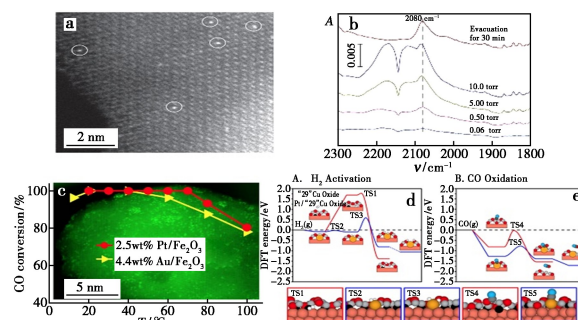
图 1 不同气氛及温度下处理的 Pt/ Al_2O_3 催化剂的结构及性能^[3]

Fig.1 Structure and properties of Pt/ Al_2O_3 catalysts treated at different atmospheres and temperatures^[3]

这 3 种催化剂中 Pt/ Al_2O_3 -R200 有着最高的反应速率和催化性能。该催化剂优异的性能来源于 Pt(OH) 和金属 Pt^0 相结合的活性结构,这种结构削弱了 CO 的吸附,促进了 O_2 的活化,且 H_2 的吸附量大大降低,抑制了 H_2 的竞争性氧化。

1.1.2 Pt 单原子催化剂

Wang 等^[4]研究表明,Pt 纳米颗粒的尺寸会影响活性位点的分散及 Pt 的几何结构从而影响催化性能。Somorjai 等^[5]研究指出尺寸较大的 Pt 纳米颗粒对 CO 的吸附较强,导致低温下 PROX 反应活性较差。随着纳米颗粒尺寸的减小,CO 氧化的催化活性随之提高。Qiao 等^[6]研究认为许多 Pt 基催化剂由于只使用了表面活性位点原子,其单位金属原子利用率较低,而单原子催化剂由于其超小尺寸而具有独特的催化性能^[7],其活性位点在反应气氛中完全暴露,可以最大限度地提高原子利用率。他们制备了纳米氧化铁上锚定 Pt 单原子的催化剂,该催化剂在 PROX 中表现出了优异的活性及稳定性。如图 2a 中的 HAADF-STEM 图像所示单原子 Pt 被锚定在 FeO_x 表面。图 2b 的傅里叶红外光谱显示仅在 2080 cm^{-1} 处有一小峰,为 Pt^{n+} 上吸附的 CO。电子从 Pt 原子转移到 FeO_x 表面,单个 Pt 原子空的 d 轨道既能对 Pt 原子产生强的结合力和稳定作用,又能提供带正电荷的 Pt 原子,使得 Pt_1/FeO_x 催化剂具有优异的催化活性。Qiao 等^[8]通过共沉淀的方法制备了均匀分散的 Pt 亚纳米团簇和 Pt 单原子,



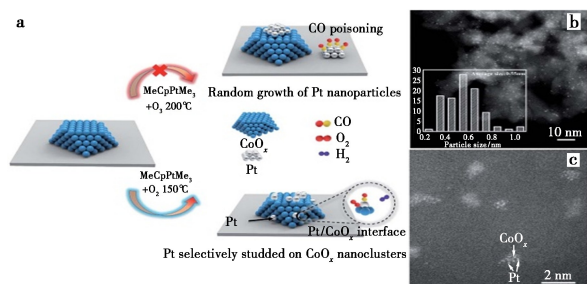
a. 纳米氧化铁上锚定单原子 Pt 的 HAADF-STEM 图;
b. 纳米氧化铁上锚定 Pt 催化剂的红外光谱图;
c. Pt 催化剂在富氢气氛中 $0 \sim 100$ °C 的 CO 转化率;
d. DFT 计算中的 H_2 活化能量图;
e. DFT 计算中的 CO 活化能量图

图 2 Pt 催化剂结构表征^[6]、性能测试^[8]及 DFT 计算^[9]

Fig.2 Pt catalyst structure characterization^[6], performance testing^[8] and DFT calculations^[9]

无论是否经过高温煅烧,该催化剂均可在 20 ~ 70 °C 下将富氢气氛中的 CO 完全消除,如图 2c 所示。反应遵循竞争机制和非竞争氧化还原机制的混合机制。小的 Pt 簇和 Pt 原子对 CO 的吸附减弱,使得竞争性吸附 O₂ 成为可能,这确保了 Pt/Fe 催化剂即使在高温下煅烧也具有高活性。

Liu 等^[9]通过电镀置换的方法制备了 Pt₁/Cu_xO 催化剂。Pt₁/Cu_xO 催化剂表面通过 Mars-van-Krevelen(MVK)机理活化 CO,实现了低温 CO 的氧化。密度泛函理论(DFT)计算显示,在 Pt₁/Cu_xO 上,H₂ 氧化的活化势垒远高于 CO 氧化的活化势垒,因此 Cu_xO 表面原子分散的 Pt 原子对 CO 氧化具有活性,但同时并不催化 H₂ 的氧化。Shan 等^[10]研究发现 Pt₁/Co₃O₄ 催化剂在较宽的温度窗口内会受到 CO 的毒化,导致其反应活性降低。但采用 H₂ 预还原处理后促进了 Co-Co 二聚体位点的暴露,使得 CO 和 O₂ 通过非竞争性的 L-H(Langmuir-Hinshelwood)机制活化,从而有效缓解了 CO 的中毒。此外,Pt₁/Co₃O₄ 表面 H 原子通过“扭转”机制协助 O₂ 解离,降低了直接通过 O₂ 解离途径活化 O₂ 的活化障壁。因此 H₂ 预还原 Pt₁/Co₃O₄ 有利于催化剂在低温下具有高活性和高选择性。Chen 等^[11]研究发现 Pt/CoO 催化剂有更低的 CO 氧化势垒,因此具有更优异的 CO-PROX 氧化性能。他们通过原子层沉积的方法制备了镶嵌在 CoO_x 纳米簇上的 Pt 单原子催化剂,如图 3 所示,并将 Pt 的负载量降低到 0.8%,该催化剂在室温下对富氢气氛中 CO 的转化率和选择性均接近 100%。优异的催化性能归功于其独特



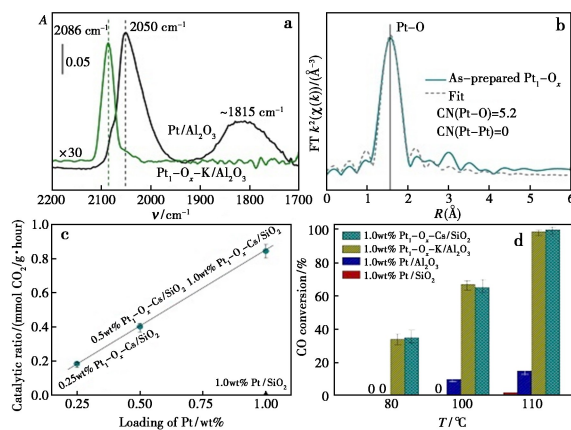
a.高度分散的 Pt/CoO_x 催化剂的合成过程和结构示意图;
b,c.Pt/CoO_x/Al₂O₃ 的球差校正电镜图

图 3 高度分散的铂镶嵌在 CoO_x 纳米团簇的机理图及表征分析^[11]

Fig.3 Mechanistic map and characterization analysis of highly dispersed platinum embedded in CoO_x nanoclusters^[11]

的结构,高度分散的 Pt 镶嵌在 CoO 纳米团簇上,最大限度地提高了活性金属-氧化物的界面,促进了 PROX 反应的活性。此外 Pt-Co 复合催化剂具有较弱的 CO 吸附性能和较低的 O₂ 活化势垒,可提高 CO 氧化速率,抑制 H₂ 的氧化速率。

Cao 等^[12]报道了一种通过一步浸渍法合成的高负载单原子 Pt 催化剂,在制备的单原子 Pt 催化剂上,Pt 处于阳离子状态并通过氧键碱性离子稳定,该催化剂(1.0 wt% Pt₁-O_x-Cs/SiO₂,1.0 wt% Pt₁-O_x-K/Al₂O₃)在 110 °C 时 CO 转化率为 99.8%,CO₂ 选择性为 70%,并且具有良好的稳定性。在 PROX 反应中,H₂ 将单个分散的 Pt 原子活化为 [Pt-O(OH)_x],其中 [Pt-O(OH)_x] 上的 OH 基团将 CO 转化为 CO₂ 并再生 H₂。Pt₁-O_x-K/Al₂O₃ 的 X 射线衍射(XRD)图谱表明 Pt 纳米颗粒没有可观察到的峰。红外图谱在 2 086 cm⁻¹附近检测到振动峰,代表 CO 在单原子 Pt 上的线性吸附。当通过扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)研究 Pt 的配位环境时,发现只有 O 原子(没有 Pt 原子)在第一壳层中与 Pt 配位,进一步证实 Pt 为单原子形式的假设。由图 4c 可以看出当 1.0 wt%负载量的 Pt₁-O_x-Cs/SiO₂ 的催化速率较高,由图 4d 可知在 110 °C 下有氧键碱性离子稳定的 Pt₁-O_x-Cs/SiO₂ 和 Pt₁-O_x-K/Al₂O₃ 取得极佳的 CO 转化率。



a.Pt/Al₂O₃ 和 Pt₁-O_x-K/Al₂O₃ 的红外光谱图;
b.Pt₁-O_x-K/Al₂O₃ 的 EXAFS 拟合图;
c.CO-PROX 活性与 Pt 负载量的关系;
d.不同催化剂在 80,100 和 110 °C 下的 CO 转化率

图 4 Pt 催化剂的表征及催化测试评价^[12]

Fig.4 Characterization of Pt catalysts and evaluation of catalytic tests^[12]

1.2 Ru 基催化剂

Sinkevitch 等^[13]最早报道了 Ru/Al₂O₃ 是 CO

氧化反应中最活跃的催化剂之一,可在低于 100 °C 的温度下实现 CO 的完全转化,此后负载型 Ru 催化剂被广泛用于 PROX 反应中。Park 等^[14]报道 Ru 前驱体^[15,16]、载体^[17,18]、Ru 粒径^[19]和预处理条件^[20,21]等制备参数对负载型 Ru 催化剂的性能有明显影响。据报道,亚硝酞硝酸钌是效果较好的前体物^[16],较小的 Ru 颗粒相比于较大的 Ru 颗粒更容易被氧化而导致 CO 氧化的催化活性较低^[22]。因此为实现 PROX 中的高活性,应在温和条件下对 Ru 催化剂进行预处理,使小的 Ru 颗粒略微增大^[21]。

对于 Ru 催化剂,不同的制备方法以及合适的载体选择对其催化性能影响显著。Park 等^[23]通过水热表面氧化法制备的 Al@ γ -Al₂O₃ 负载的 Ru 催化剂被用于 PROX 反应。与市售的 α -Al₂O₃ 和 γ -Al₂O₃ 载体相比,Al@ γ -Al₂O₃ 具有相对较薄的 Al₂O₃ 层和较高的热导率,更有利于 PROX 反应。Al₂O₃ 层的表面特性有利于形成具有弱 CO 吸附能力的 Ru 纳米颗粒,从而在 PROX 反应中获得高的催化活性。因此活性最高的 Ru/Al@ γ -Al₂O₃ 催化剂可在较宽的反应温度窗口内催化 PROX 反应。在 CO₂ 和 H₂O 存在下 Ru/Al@ γ -Al₂O₃ 催化剂性能最佳,其 Ru 的分散度高于 Ru/ α -Al₂O₃。TPO 表征显示该 Al@ γ -Al₂O₃ 载体表面的 Ru 比 γ -Al₂O₃ 表面的 Ru 更耐表面氧化。此外在 150 °C 下用 1 mol% O₂/He 气进行预处理,将 Ru 金属的粒径从 1.4 nm 增大到 2.6 nm,可进一步提高了 PROX 反应的性能。Li 等^[20]通过光沉积法制备了一系列以 TiO₂ 为载体的金属团簇 (Cu、Co、Mn、Pt、Pd、Ru、Ag 和 Au),其中 Ru/TiO₂ 能够在 100~180 °C 实现 100% 的 CO 转化率和 50%CO₂ 选择性,且维持 100 h 以上,具有一定的稳定性。研究表明催化剂的制备方法和预处理条件对 Ru/TiO₂ 催化剂的催化性能有很大影响,H₂-CO 的预处理气氛下更有利于催化剂的活化。表征分析表明预处理过程发生了表面重构,单个的金属 Ru 被认为是首要的活性位点,键合了线性单羰基的单个金属 Ru 物种被认为是 PROX 反应的关键中间体。进一步地,Wu 等^[24]的研究小组通过化学还原的方法制备了 Ru/TiO₂ 催化剂,与传统的浸渍法相比,增强了金属载体相互作用的 RuTi-CR-200 催化剂可在 90~150 °C 内实现 100% 的 CO 转化。研究发现在 CO-PROX 反应中,Ru^{δ+} 位点对 O₂ 活化和 CO 氧化更活跃,而 Ru⁰ 位点更

倾向于 CO 的甲烷化反应,这对了解 Ru/TiO₂ 的反应机理提供了新的认识,其反应过程机理图如图 5 所示。

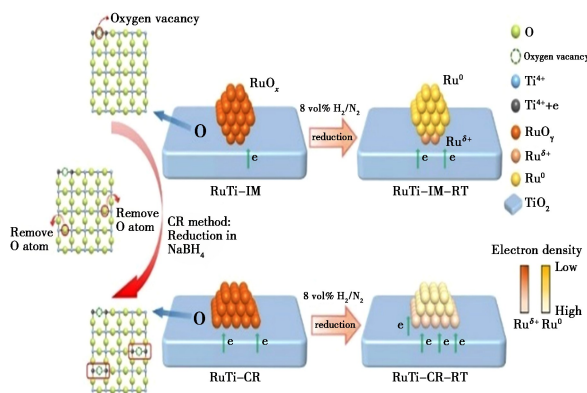


图 5 Ru 催化剂反应过程机理图^[24]

Fig.5 Reaction process mechanism of Ru catalyst^[24]

1.3 其他 PGM 催化剂

Pt 族金属除了 Pt、Ru 外,Ir、Pb、Rh 对 PROX 反应也有一定的活性。一般来说 Ir 基催化剂和 Rh 基催化剂在 PROX 中性能相当,而 Pb 基催化剂的 CO 转化率和 CO₂ 选择性较差^[25]。除了金属本身的内在催化性能外,调整金属中心或载体的性质也可以提高催化剂的反应活性。

Ir 和载体之间的相互作用影响了 Ir 基催化剂的性能。Wang 等^[26]合成了一种由 Fe 取代六铝酸盐中的一个 Al 作为载体负载 Ir 纳米粒子 (Ir/BaFeAl₁₁O₁₉) 的催化剂,其中 Ir 粒子的平均粒径为 1.4 nm。该催化剂能在 20~200 °C 内实现 CO 的完全转化。模拟实际反应气氛发现其对于 CO₂ 和 H₂O 均有很好的耐受性。表征结果及密度泛函理论 (DFT) 计算表明,Ir 物种与六铝酸盐平面中的框架 Fe 阳离子之间的相互作用促进了 Fe²⁺ 的形成 (约 8%),这些 Fe²⁺ 可以用来吸附 O₂,而 Ir 的氧化态也可以适度调节 Ir-CO 强度,这对于在高温下保持 CO 优先氧化至关重要。Lu 等^[27]利用原子层沉积 (Atomic layer deposition, ALD) 的方法在 SiO₂ 负载的 Ir 纳米粒子上选择性沉积了 FeO_x 涂层,精确构筑了 Ir-FeO_x 界面,与未包覆涂层的 Ir/SiO₂ 样品相比,FeO_x 包覆的 Ir/SiO₂ 样品活性明显提高。在 Ir 尺寸为 1.5 nm 的 Ir/SiO₂ 样品上进行两次 FeO_x 包覆,催化剂可实现 60~180 °C 宽温度窗口内 CO 的完全转化。在没有 H₂ 的 CO 氧化反应中,该样品的活性提高并不明显,可见 FeO_x 涂层上羟基的形成可能是活性大幅提高的原因。

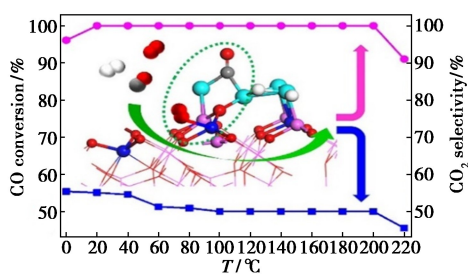


图 6 Ir 纳米粒子催化剂在 CO-PROX 反应中的 CO 转化率和 CO₂ 选择性^[26]

Fig.6 CO conversion and CO₂ selectivity of Ir nanoparticle catalysts in the CO-PROX reaction^[26]

Pb 催化剂对于 H₂ 的吸附性较强,因此对 PROX 的活性不高,但其在促进其他贵金属催化剂活性方面起关键作用。Lee 等^[28]通过多元醇工艺合成了 Pt-Pd 纳米粒子合金,该催化剂具有更高的催化活性和稳定性。研究发现当使用合适的载体负载 Rh 时,也能展现出优异的 PROX 催化性能。Zhang 等^[29]通过共沉淀的方法制备了 3.1 wt% Rh/Fe(OH)_x 新型催化剂,该催化剂可在 20~70 °C 范围内完全转化 CO,且对 CO₂ 和 H₂O 有良好的耐受性。其中 Rh 亚纳米团簇的尺寸 < 1 nm,呈高度分散状态。这提高了底物 Fe(OH)_x 载体的还原性,O₂ 在还原性载体上的吸附受到促进,同时 CO 在亚纳米 Rh 物种上的吸附力大幅减弱,形成了非竞争性的 L-H 机制,从而提高了催化活性。此外,H₂ 的存在可通过形成 OH 物种进一步促进 CO 的氧化。

2 Au 基催化剂

1989 年,Haruta 等^[30]报道了负载在适宜载体上的纳米 Au 粒子对于低温下的 CO 氧化反应有较高的催化性能,引起了广大学者对 Au 纳米颗粒的研究热潮。下面从载体性质影响、Au 粒径大小影响、Au 单原子催化剂及 Au 催化剂失活机理等方面对 Au 基催化剂的研究进展进行综述。

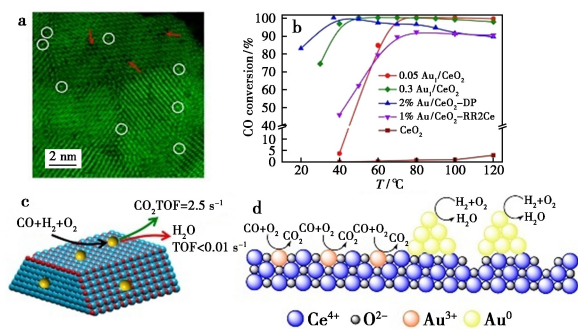
Au 催化剂主要以负载型为主,当使用不同的载体负载 Au 催化剂时,PROX 反应活性明显不同。Qi 等^[31]的研究发现在 Cu₂O 和 CuO 上负载的金催化剂在 PROX 中表现出不同的活性。表征结果表明在未还原的 Au/Cu₂O 催化剂中,Au³⁺ 和 Cu⁺ 发生自发氧化还原反应,因此 Au³⁺-Cu²⁺ 组合在 Cu₂O 基底表面占主导;在未还原的 Au/CuO 中,Au³⁺-Cu²⁺ 和 Au⁺-Cu⁺ 组合均存在,但前者占主导。样品的催化结果分析得出 CuO 物种在 CO 氧

化中起更关键的作用,CuO 载体与纳米金颗粒间的强相互作用使得 Au/CuO 催化剂活性提高。除 CuO 外,CeO₂、TiO₂、Al₂O₃ 及 Bi₂O₃ 等氧化物也常被用作载体形成负载型 Au 催化剂。Cargnello 等^[32]发现氧化铈负载的 Au 具有极低的 CO 转化率,而氧化铈负载的金纳米颗粒有着较高的 CO 转化率。其中 Au/CeO₂ 上 CO 氧化的活性中心是金与载体界面上的 Au⁺ 角原子,增加金-铈界面位点的数量可获得更佳的催化性能。Yuan 等^[33]证明了 Au/CeO₂ 中 CeO₂ 的形态对 PROX 反应有显著影响。对于不同形貌的 CeO₂ 载体,其 CO 转化率从大到小依次为棒状 > 多面体 > 立方体状。研究结果显示暴露 (110) 和 (100) 晶面的棒状 CeO₂ 更有利于金阳离子的稳定,且 CO 和 O₂ 的活化性能最好。棒状 CeO₂ 负载的 Au 催化剂在 40 °C 的反应条件下可将 CO 转化 99%。Chandler 等^[34]的研究表明,在适当的条件下 Au/Al₂O₃ 催化剂可以将 CO 脱除到 4.46 × 10⁻⁷ mol/L 以下,并保持 80%~90% 的 CO₂ 选择性。Chen 等^[35]设计了一种具有优异催化性能的 Au/Bi₂O₃ 的 PROX 催化剂,该催化剂可在较宽的温度窗口 (70~200 °C) 实现 100% 的 CO 转化,同时还具有良好的稳定性。密度泛函理论 (DFT) 计算表明,电子会从 Bi₂O₃ 转移到 Au,再转移到周围吸附的 CO 和 O₂ 分子上,从而促进 CO 和 O₂ 的活化。

Au 纳米颗粒的尺寸会显著影响 Au 基催化剂的反应活性。纳米级高度分散的 Au 粒子有着较好的催化性能,减小 Au 纳米颗粒的尺寸可以增加暴露的催化活性位点数量,增强 Au 与载体间的相互作用进而提高催化性能。Cargnello 等^[32]合成了一系列具有不同尺寸 (2~10 nm) 金纳米粒子的 Au/CeO₂ 催化剂,其中金尺寸为 2~5 nm 的金催化剂具有较高的催化活性,而尺寸较大的金催化活性较差,9 nm 的金催化剂几乎没有活性。Qwabe 等^[36]也得到了类似的结论,他们在 Mn₂O₃-Fe₂O₃ 混合氧化物上负载了 Au 催化剂,发现不同尺寸的 Au 基催化剂 (Au 平均尺寸为 3.7、10、12、14 nm) 中,Au 平均粒径为 3.7 nm 的 Au 基催化剂在 80 °C 条件下可达到 99.5% 的 CO 转化率,此外在进气中加入 CO₂ 会降低 CO 的转化率,而加入 H₂O 对 CO 的转化率无影响。Chen 等^[37]利用光沉积法制备了一系列 Au/TiO₂ 催化剂,发现金的粒径越小,金阳离子的浓度越高。其制备的 1.5 nm 的 Au/TiO₂ 催化剂可以在 80 °C 下有

95% CO 转化率以及 47% 的 CO_2 选择性,可稳定工作 60 h 以上。Vaz 等^[38]在室温下通过简单方法制备了 Au/TiO_2 催化剂,其中 Au 纳米颗粒的平均粒径为 4 nm,PROX 反应测试结果表明该催化剂在低温(20~50 °C)下有着优异的催化性能,且在 40 °C 时有 99.5% 的 CO 转化率和 45% 的 CO_2 选择性,并具有一定的稳定性。

将 Au 颗粒的尺寸减小到单个原子可以最大限度地提高原子利用效率并促进反应进行,研究人员对于金的单原子催化剂也进行了深入研究。Zhang 等^[39]的研究小组报道了 CeO_2 负载的 Au 单原子催化剂 Au_1/CeO_2 在 PEMFC 工作温度(约 80 °C)下对 PROX 反应具有高活性、高选择性以及极高的稳定性。其锚定在 CeO_2 上的单个 Au 原子清晰可见,如图 7a 所示。此外 Au 的负载量对 CO 转化的温度区间有一定影响(图 7b)。在 70 ~ 120 °C ($0.05\text{Au}_1/\text{CeO}_2$) 或 50 ~ 100 °C ($0.3\text{Au}_1/\text{CeO}_2$) 的宽温度窗口内,CO 转化率 >99.5%。由于单原子催化剂无法解离吸附 H_2 , H_2 氧化的反应活性较低,见图 7c。此外这种方案具有普遍性,可以扩展到 Au_1/FeO_x 等催化剂上。Zhou 等^[40]合成了纳米级的 CeO_2 载体和一系列不同金含量的 Au/CeO_2 催化剂,研究了不同 Au/CeO_2 催化剂的结构特性以及活性金物种的分散和价态与 CO-PROX 催化性能之间的关系。结果表明在低负载的金催化剂中,高度分散的金物种(晶粒尺寸 < 2 nm)与 CeO_2 之间存在强相互作用,



a. $0.05\text{Au}_1/\text{CeO}_2$ 的 HAADF-STEM 图像; b. Au/CeO_2 催化剂在 PROX 反应中 CO 转化率随温度变化趋势图; c. 在 Au 单原子催化剂上的 PROX 反应示意图; d. Au/CeO_2 在不同活性位点上反应方向机理图

图 7 Au 催化剂的表征测试^[39]及 PROX 反应的机理图^[40]

Fig.7 Characterization and testing^[39] of Au catalysts and mechanistic map^[40] of the PROX reaction

促进了表面氧的还原以及高价 Au^{3+} 物种的稳定,而高度分散的 Au^{3+} 为 CO 的吸附和氧化提供了活性位点,进一步促进了 PROX 反应的进行。而过高的金含量($\geq 0.6\%$)会导致金纳米颗粒团聚并形成 Au^0 物种,从而削弱 Au 和 CeO_2 之间的相互作用,并减少活性位点,此外,大粒径的 Au^0 物种会加速 H_2 的解离,造成对 CO_2 的选择性降低,其机理图如图 7d 所示。He 等^[41]利用干粉研磨的方法合成了公斤级 Au_1/CeO_2 单原子催化剂,该催化剂可在 120 °C 的条件下实现 CO 的完全转化,此温度下 H_2 的 TOFs 比 CO 氧化的 TOFs 低 2 个数量级。该方法有望为制备公斤级氧化物负载的贵金属单原子催化剂铺平道路,满足工业化生产的要求。

Au 基催化剂虽然有着良好的催化性能,但稳定性较差,在 CO-PROX 长周期反应中存在失活现象。其失活机理目前尚存争议,一般认为 Au 粒子的团聚、表面碳酸盐的积累、催化剂表面 OH 基团消耗等因素是引起失活的主要原因。Zepeda 等^[42]研究了长周期下 Au/CeO_2 催化剂 PROX 反应的活性和失活原因。他们认为在长周期的 PROX 实验中,参与反应的 CeO_2 相表面的氧原子较少,反应所需的氧气后续会被完全消耗,导致催化活性下降;此外催化剂中最初几乎所有的 Au^{3+} 物种都被还原成了 Au^+ 和 Au^0 。他们认为 PROX 过程中 Au/CeO_2 的失活与 Au 阳离子物种的减少、Au 纳米粒子的烧结以及 CeO_2 表面氧的减少有关,反应机理图见图 8。

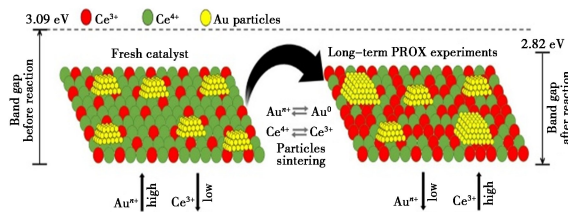


图 8 Au/CeO_2 催化剂长周期下的 PROX 反应机理图^[42]

Fig.8 mechanistic map of the PROX reaction over Au/CeO_2 catalysts at long term^[42]

3 双金属催化剂

近年来,双金属催化剂因其表面化学成分和纳米结构可调且催化性能优异而备受关注。随着第二种金属的加入,会引起两种金属间的电子转移,从而使性能提升。根据 Liu 等^[2]研究,双金属

颗粒的纳米结构可分为核壳型、合金和连接型单金属纳米颗粒以及核上装饰有氧化物团簇的形式。值得注意的是,这些结构在反应过程中可能并不稳定,温度和气氛通常会引起一些结构上的变化,如图 9 所示。

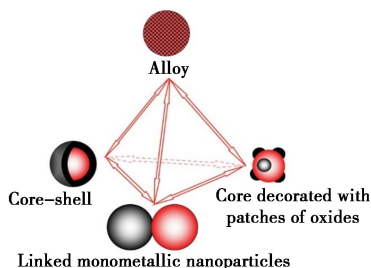


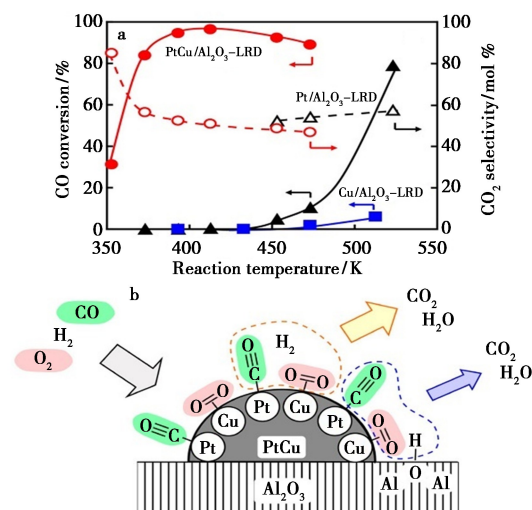
图 9 不同双金属结构类型图^[2]

Fig.9 Diagram of different bimetallic structure types^[2]

对于 PROX 催化剂而言,低温下反应活性的显著提高可能源于原子壳层电子态的变化以及 H_2 对 O_2 离解的促进作用。Eichhorn 等^[43]对比了 $Ru@Pt$ 核壳结构、 $PtRu$ 纳米合金、单金属纳米颗粒混合物和单个 Pt 颗粒的 PROX 反应性能,发现 $Ru@Pt$ 核壳结构在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时可实现 CO 的完全氧化,该转化温度远低于 $PtRu$ 纳米合金($85\text{ }^\circ\text{C}$)、单金属纳米颗粒混合物($93\text{ }^\circ\text{C}$)和单个 Pt 颗粒($170\text{ }^\circ\text{C}$)的转化温度。此外,双金属催化剂间的协同作用也能提高反应的催化性能。Zhang 等^[44]制备了一系列具有三维有序大孔和中孔结构的氧化铈负载的 Pt 、 Au 和 $Pt-Au$ 合金贵金属催化剂,系统研究了它们的 CO -PROX 反应性能。与 Au/CeO_2 和 Pt/CeO_2 相比, $n(Pt):n(Au)=1:1$ 的 Pt_1-Au_1/CeO_2 具有更优越的反应活性,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下可以实现 90% 的 CO 转化率和 83% 的 CO_2 选择性,且在 260 h 后仍具有 90% 的 CO 转化率和 56% 的 CO_2 选择性。这是由于其互联的多孔结构、 $Pt-Au$ 合金的协同作用以及合金与 CeO_2 载体间的相互作用提高了反应的活性和稳定性。

当 Pt 与其他金属形成金属间化合物时,会改变不同原子之间的距离以及 Pt 的电子状态,影响反应物的吸附进而影响反应活性。Komatsu 等^[45]使用液相还原沉积法在 Al_2O_3 上制备了粒径为 $3\sim 5\text{ nm}$ 的 $PtCu$ 金属间化合物。与相同方法制备的 $PtCu/SiO_2$ 和 Pt/Al_2O_3 以及常规浸渍法制备的 $Pt-Cu/Al_2O_3$ 相比,具有更高的反应活性。 $PtCu/Al_2O_3$ 催化剂 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 即可完全氧化 CO 且具有 80% 的 CO_2 选择性。该催化剂在进行 PROX 反应时, CO 和 O_2 优先吸附在 Pt 原子和 Cu 原子上,如图

10 所示, CO_2 在氧化铝羟基的帮助下通过碳酸氢盐的中间产物进一步形成。作为过量氢气中 CO 氧化还原的活性物质, $PtCu$ 的活性远高于纯 Pt 金属,因为在低温下, Cu 原子也会在 CO 存在的情况下吸附氧。氢在 $PtCu/Al_2O_3$ 上的 PROX 反应中的作用是防止 $PtCu$ 表面氧化,并通过碳酸氢盐物种不断提供动力学上的有利途径。



a. 不同种类催化剂在 PROX 反应中 CO 转化率(实心)和 CO_2 选择性(空心); b. $PtCu$ 催化剂在 PROX 反应中的机理图

图 10 $PtCu$ 催化剂的催化测试及 PROX 反应的机理图^[45]

Fig.10 Catalytic testing of $PtCu$ catalyst and mechanism diagram of PROX reaction^[45]

通过掺杂过渡金属(如 Fe 等)在催化剂表面构建 O_2 活化的表面活性位点也可以提高催化剂的反应活性^[46]。Chen 等^[47]用无表面活性剂多元醇一锅法成功制备了以 Fe 表面修饰并以 Pt 为内核的 $PtFe/C$ 双金属催化剂,该催化剂在 PROX 反应中表现出较高的活性和稳定性。其优异性能归功于 Pt 表面的 Fe 物种可作为 O_2 的有效活化位点,其反应机理从竞争性的 $L-H$ 机理转变为非竞争性 $L-H$ 机理(双功能机理),从而提高了催化性能。Zhang 等^[48]利用多元醇法制备了超低 Pt 负载量的高活性 $PtFe$ 纳米合金催化剂,该催化剂可在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下将 CO 完全转化,并具有 85% 的 CO_2 选择性。他们通过原位红外观察到, $Pt_{0.71}Fe_{0.23}/Al_2O_3$ 上 CO 和 O_2 的吸附分别在 Pt 和 Fe 上进行,而 $Pt_{0.72}/Al_2O_3$ 对 CO 和 O_2 的吸附则在 Pt 上竞争进行。通过原位 XPS,进一步确定了活化 O_2 的活性 Fe 物种是 Fe^{2+} ,在 PROX 反应中, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 无法激活 O_2 ,从而导致催化

剂对 PROX 反应失活。将 PtFe 纳米合金颗粒负载在 TiO_2 上,可构建出高度稳定的催化剂,该催化剂既能活化 O_2 ,又能稳定低价的 Fe 物种,从而更好的发挥催化性能。

值得注意的是,双金属结构可能会在反应条件下发生变化。不同的制备方法及预处理手段也会影响催化剂的反应活性。Bao 等^[49]的研究表明,可通过不同温度下的 H_2 还原来控制 PtFe 双组分催化剂的表面结构。随着还原温度从室温升高到 $550\text{ }^\circ\text{C}$,Pt 表面 Fe 的化学状态从表面 Fe 原子团、合金化 Fe 原子演变为亚表面 Fe 物种。CO 的转化率与处理温度有关。如图 11 所示,在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理的 Pt-Fe/CB 催化剂对 PROX 的性能最高,在室温下就能实现 CO 的完全氧化。图 11 结果表明,表面 Fe 原子团和表面合金化的 Fe 原子都对 O_2 和 CO 氧化具有活性,尤其合金表面配位不饱和亚铁位点对 O_2 的解离和 CO 氧化起着关键作用。

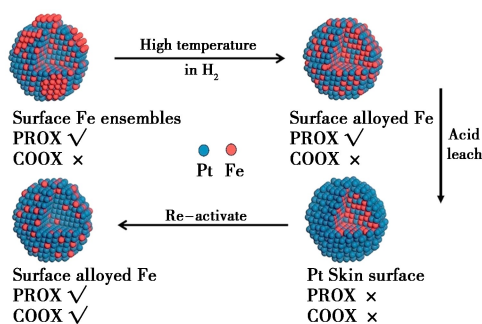


图 11 不同条件处理的 Pt-Fe NPs 的结构示意图^[49]

Fig.11 Schematic diagrams of the structures of Pt-Fe NPs treated under various conditions^[49]

Gracia 等^[50]通过强静电吸附的方法制备了 $\text{Pt}/\text{MO}_x/\text{TiO}_2$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$) 催化剂并用于 PROX 反应,使用该方法是为实现将 Pt 负载在 MO_x 纳米颗粒上而不被 TiO_2 表面优先吸附。所制备的催化剂中, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 还原的 $\text{Pt}/\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 具有最高的活性和选择性。 $\text{Pt}/\text{MO}_x/\text{TiO}_2$ 催化活性的提高主要有两方面原因:一方面是 Pt 和 MO_x 表面紧密接触产生了协同效应,为 CO 和 O_2 提供了非竞争吸附的双位点,其中 CO 被吸附在 Pt 位点上, O_2 被解离吸附在 MO_x 上。另一方面,Pt 与 MO_x 的紧密相互作用改变了 Pt 周围的电子状态,削弱了 CO 在其表面的吸附,从而使催化剂具有高 CO 转化率和对 CO_2 的高选择性。此外,对于不同的金属氧化物,可通过调节在 MO_x/TiO_2 上浸渍 Pt 的 pH 值来实现 Pt 的优先沉积。

4 非贵金属催化剂

4.1 CoO_x 催化剂

由于 Co_3O_4 具有较低的 Co—O 键能,可以提供活性氧,同时对 CO 还具有较强的吸附能力,是一种良好的 CO-PROX 催化剂。

Xie 等^[51]通过溶剂热法合成了 Co_3O_4 纳米棒,该催化剂不仅可以实现在低温条件下 ($-77\text{ }^\circ\text{C}$) 对 CO 的完全转化。表征显示 Co_3O_4 纳米棒主要露出 (110) 面,这有利于表面活性的 Co^{3+} 物种的存在,进而促进反应的进行。但 Co_3O_4 催化剂对于 CO_2 和 H_2O 的抗毒害能力较差^[52],容易中毒失活。研究表明当使用不同的载体或促进剂对 Co_3O_4 进行改性可以提高其催化性能。Bao 等^[53]在改性活性炭上负载了 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 催化剂,研究了当 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 催化剂的负载量为 35 wt% 时, (其中 $n(\text{Ce}):n(\text{Co})=1:8$ 时) 经过 6 h 的 H_2O_2 氧化处理后,可以显示出优异的催化性能,其在 $125\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$ 内几乎实现了 CO 的完全转化。

用合适的促进剂对 CoO_x 进行改性可对 PROX 反应中的催化剂性能有明显提升。Zhong 等^[54]的研究发现了在 CoO_x 中添加锰可以影响催化颗粒的局部结构,通过提高催化剂的结构稳定性 (Mn 通过在反应条件下部分稳定 CoO 来促进 CO 转化),有助于提高 CoO_x 的氧化还原稳定性,并影响其在 PROX 中的催化性能。

4.2 CuO-CeO_2 催化剂

在 CO-PROX 过程中 Cu^+ 被认为是 CO 的吸附位点^[55]。 CeO_2 由于具有出色的储放氧能力及易还原性,常被用作氧化还原反应的催化剂载体^[56]。且 CeO_2 表面有许多羟基,可与 CO 发生反应。其中 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 的转化可以产生氧空位。 CuO 可在 CeO_2 载体上高度分散,且 CuO 与 CeO_2 之间有着强烈的几何和电子协同作用, Cu^+ 还可与 CeO_2 相互作用而稳定存在。 CuO-CeO_2 催化剂在 CO-PROX 过程中有较高的反应活性,高 CO_2 选择性以及良好的抗 CO_2 和 H_2O 毒害的能力,近年来科研人员对 Cu-Ce 基催化剂进行了大量的研究。

研究表明不同的催化剂制备方法对催化反应性能有显著影响。Landi 等^[57]通过溶液燃烧合成的方法制备了一种 CuO 含量为 4 wt% 的 CuO/CeO_2 催化剂,该方法制备的铜分散相当均匀,并与铈载体产生了强烈的相互作用,具有良好的催化效果,可在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 实现 100% 的 CO 转化以及

80%的 CO_2 选择性,使用浸渍法在相同的反应温度和负载量下的 CO 转化率仅为 90%, CO_2 选择性<60%。Guo 等^[58]利用水热法合成了特殊形貌的 CeCe 催化剂,并发现增加水热时间可以促进棒状 CeO_2 表面形成更多的氧空位,使得铜簇和铈载体之间的相互作用增强,促进界面处 $\text{Cu}[\text{O}_x]\text{-Ce}$ 物种的形成。由于金属和载体的界面是 CO-PROX 的主要活性位点,因此该物种既可以稳定 Cu^+ ,增加 CO 的吸附活性位点,还能促进催化剂中 Ce 物种的还原,为 CO 提供更多的氧物种。

除制备方法外,元素掺杂也可以调控活性组分与载体的相互作用,对反应性能产生影响。Lu 等^[56]发现 Fe 的掺杂可以提高 CuO/CeO_2 催化剂的低温反应活性,他们发现 Fe-CuO/ CeO_2 催化剂和 CuO/CeO_2 催化剂在 CO 完全转化时的起始温度分别为 99 $^\circ\text{C}$ 和 120 $^\circ\text{C}$ 。Fe-CuO/ CeO_2 对 CO_2 和 H_2O 的耐受能力得到进一步增强,在 CO_2 和 H_2O 共存的条件下,稳定的时间从 170 h 提高到 400 h。 CuO/CeO_2 和 Fe-CuO/ CeO_2 体系中涉及两种表面活性中心,一种是作为 CO 分子化学吸附和活化吸附位点的 Cu^+ ,另一种是直接参与整个 CO 氧化过程的表面活性氧(高度分散的氧和表面晶格氧)。在 CuO-CeO_2 样品中掺杂 Fe 后,Fe 与 CeO_2 晶格结合,形成了 Fe-O-Ce 结构,产生了更多的氧空位,增强了 Cu 与 Ce 之间的相互作用,形成了更多的 Cu^+ 吸附位点,还捕获了气相氧,促进表面下晶格氧的释放,提供了更多的活性氧,有利于反应活性的提升。

5 总结和展望

本文将 PROX 催化剂按照 PGM、Au 基催化剂、双金属催化剂以及部分非金属催化剂 4 种类型进行分类,并从催化剂粒径大小、载体选择以及催化剂和载体间的相互作用等角度对催化剂的催化性能的影响进行了详细的讨论,总结了不同类型催化剂最新的研究进展。此外也深入探究了不同催化剂在 CO-PROX 反应过程中的 CO 及 O_2 吸附活化的 L-H 竞争性反应、L-H 非竞争性反应以及 MVK 反应机理,深刻理解这些知识可以有效地指导设计合成更合适的催化剂,这对提升催化反应性能,实现产物选择性调控以及提升催化剂的稳定性具有重要意义。

尽管对于 PROX 催化剂的研究已经取得一些进展,但仍存在一些问题亟待解决。

5.1 贵金属催化剂在 PROX 中表现出较好的催化性能,由于贵金属的高成本和稀缺性,从可持续发展及降低催化剂成本的角度出发,降低负载型催化剂的金属含量成为人们的迫切需求,研究低成本催化剂替代贵金属催化剂具有重要意义。

5.2 通过金属物种的高度分散来提高金属原子的利用率是一种较好的方法,通过制备单原子或簇催化剂可能对 PROX 有效,在这方面还需要展开更多的研究工作。

5.3 研究人员对于 PROX 反应过程中的反应机理已有一定程度的理解,但总体而言对反应机理的研究仍较少。未来的研究应利用多种原位表征技术(原位红外、原位 XPS 等)动态跟踪 CO-PROX 过程中的表面反应物和产物的吸脱附行为,探究催化过程中催化剂表面价态变化,氧物种变化等过程。随着模拟计算能力的增强,理论计算可以帮助研究人员更好的了解催化剂的内在特性,因此应采取原位表征和理论计算相结合的方法,有助于更好的揭示 PROX 中的反应机理。

5.4 为满足 PEMFCs 实际装置的工作条件,应考虑在实际反应气氛中运行的催化性能,由于重整气中存在 CO_2 和 H_2O ,因此在对催化剂的催化性能进行评价时应在模拟重整气体环境下评估其性能。

参考文献:

- [1] Abdelkareem M A, Elsaid K, Wilberforce T, Kamil M, Sayed E T, Olabi A. *Sci. Total Environ.*, 2021, **752**: 141 803.
 - [2] Liu K, Wang A Q, Zhang T. *ACS Catal.*, 2012, **2**(6): 1 165-1 178.
 - [3] Chen Y, Lin J, Li L, Pan X L, Wang X D, Zhang T. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2021, **282**: 119 588.
 - [4] Chen Y, Lin J, Li L, Qiao B T, Liu J Y, Su Y, Wang X D. *ACS Catal.*, 2018, **8**(2): 859-868.
 - [5] Park J Y, Zhang Y, Joo S H, Jung Y, Somorjai G A. *Catal. Today*, 2012, **181**(1): 133-137.
 - [6] Qiao B T, Wang A Q, Yang X F, Allard L F, Jiang Z, Cui Y T, Liu J Y, Li J, Zhang T. *Nat. Chem.*, 2011, **3**(8): 634-641.
 - [7] Huang X Y. First-Principles Study of Single-Atom Catalysts for Water Splitting and Fuel Cell. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024.
- 黄小雨.基于第一性原理的电解水及燃料电池单原子催化剂研究.北京:北京化工大学,2024.

- [8] Qiao B T, Wang A Q, Li L, Lin Q Q, Wei H S, Liu J Y, Zhang T. *ACS Catal.*, 2014, **4**(7): 2 113-2 117.
- [9] Liu J L, Hensley A J R, Giannakakis G, Therrien A J, Sukkar A, Schilling A C, Groden K, Ulumuddin N, Hanagan R T, Ouyang M Y, Flytzani-stephanopoulos M, McEwen J S, Sykes E C H. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2021, **284**: 119 716.
- [10] Liu Z, Yang J Q, Wen Y W, Lan Y X, Guo L M, Chen X, Cao K, Chen R, Shan B. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**(24): 27 762-27 774.
- [11] Cai J M, Liu Z, Cao K, Lang Y, Chu S Q, Shan B, Chen R. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**(20): 10 180-10 187.
- [12] Cao S F, Zhao Y Y, Lee S, Yang S Z, Liu J L, Giannakakis G, Li M W, Ouyang M Y, Wang D W, Sykes E C H, Flytzani-stephanopoulos M. *Sci. Adv.*, 2020, **6**(25): eaba3 809.
- [13] Oh S H, Sinkevitch R M. *J. Catal.*, 1993, **142**(1): 254-262.
- [14] Park E D, Lee D, Lee H C. *Catal. Today*, 2009, **139**(4): 280-290.
- [15] Chin S Y, Alexeev O S, Amiridis M D. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2005, **286**(2): 157-166.
- [16] Wörner A, Friedrich C, Tamme R. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2003, **245**(1): 1-14.
- [17] Gao Y X, Xie K M, Mi S Y, Liu N, Wang W D, Huang W X. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2013, **38**(36): 16 665-16 676.
- [18] Scirè S, Fiorenza R, Gulino A, Cristaldi A, Riccobene P M. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2016, **520**: 82-91.
- [19] Park J E, Park E D. *Korean J. Chem. Eng.*, 2014, **31**(11): 1 985-1 993.
- [20] Di L, Wu G J, Dai W L, Guan N J, Li L D. *Fuel*, 2015, **143**: 318-326.
- [21] Kim Y H, Park J E, Lee H C, Choi S H, Park E D. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2012, **127**: 129-136.
- [22] Joo S H, Park J Y, Renzas J R, Butcher D R, Huang W Y, Somorjai G A. *Nano Lett.*, 2010, **10**(7): 2 709-2 713.
- [23] Rah I J, Kim T W, Kim J, Lee D, Park E D. *Catal. Today*, 2020, **352**: 148-156.
- [24] Wu P P, Lyu S, Tian Y, Zhao D J, Ye J W, She M N, Song S, Ding T, Li X A. *Chem. Eng. J.*, 2023, **475**: 146 051.
- [25] Liu H M, Li D Z, Guo J W, Li Y Q, Liu A D, Bai Y T, He D H. *Nano Res.*, 2023, **16**(4): 4 399-4 410.
- [26] Hong B, Liang J X, Sun X C, Tian M, Huang F, Zheng Y, Lin J, Li L, Zhou Y L, Wang X D. *ACS Catal.*, 2021, **11**(9): 5 709-5 717.
- [27] Wang C L, Yao Q, Cao L N, Li J J, Chen S, Lu J L. *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**(48): 29 262-29 270.
- [28] Lee Y W, Ko A R, Han S B, Kim H S, Park K W. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(13): 5 569-5 572.
- [29] Guan H L, Lin J, Li L, Wang X D, Zhang T. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2016, **184**: 299-308.
- [30] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S. *J. Catal.*, 1989, **115**(2): 301-309.
- [31] Qi C X, Zheng Y H, Lin H, Su H J, Sun X, Sun L B. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2019, **253**: 160-169.
- [32] Beck A, Yang A C, Leland A R, Riscoe A R, Lopez F A, Goodman E D, Cargnello M. *AIChE J.*, 2018, **64**(8): 3 159-3 167.
- [33] Yi G Q, Xu Z N, Guo G C, Tanaka K, Yuan Y Z. *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **479**(1/3): 128-132.
- [34] Saavedra J, Whittaker T, Chen Z F, Pursell C J, Rioux R M, Chandler B D. *Nat. Chem.*, 2016, **8**(6): 584-589.
- [35] Chen J, Wang C L, Zong C C, Chen S, Wang P C, Chen Q W. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**(25): 29 532-29 540.
- [36] Qwabe L Q, Friedrich H B, Singh S. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, **7**(1): 102 827.
- [37] Yang Y F, Sangeetha P, Chen Y W. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2009, **34**(21): 8 912-8 920.
- [38] Leal G B, Ciotti L, Watacabe B N, Silva D C L, Antonassi R M, Silva J C M, Linardi M, Giudici R, Vaz J M, Spinace E V. *Catal. Commun.*, 2018, **116**: 38-42.
- [39] Qiao B T, Liu J X, Wang Y G, Lin Q Q, Liu X Y, Wang A Q, Li J, Zhang T, Liu J Y. *ACS Catal.*, 2015, **5**(11): 6 249-6 254.
- [40] Qiu Z H, Guo X L, Mao J X, Zhou R X. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **481**: 1 072-1 079.
- [41] Gan T, He Q, Zhang H, Xiao H J, Liu Y F, Zhang Y, He X H, Ji H B. *Chem. Eng. J.*, 2020, **389**: 124 490.
- [42] Hernández J A, Gómez S A, Zepeda T A, Fierro-gonzález J C, Fuentes G A. *ACS Catal.*, 2015, **5**(7): 4 003-4 012.
- [43] Alayoglu S, Nilekar A U, Mavrikakis M, Eichhorn B. *Nat. Mater.*, 2008, **7**(4): 333-338.
- [44] Liu Y X, Liu B C, Liu Y, Wang Q, Hu W T, Jing P, Liu L X, Yu S L, Zhang J. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2013, **142**: 615-625.
- [45] Komatsu T, Takasaki M, Ozawa K, Furukawa S, Muramatsu A. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**(20): 10 483-10 491.
- [46] You Z X, Ji Y X, Jiang Y, Lang R, Wu C D. *Chem. Reagents*, 2023, **45**(7): 100-106.
- 尤志鑫, 纪钰霞, 蒋妍, 郎睿, 吴传德. 化学试剂, 2023,

- 45(7)**:100-106.
- [47] Zhang H, Lin D R, Xu G T, Zheng J B, Zhang N W, Li Y H, Chen B H. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2015, **40(4)**:1 742-1 751.
- [48] Zhang H, Liu X J, Zhang N W, Zheng J B, Zheng Y P, Li Y H, Zhong C J, Chen B H. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2016, **180**:237-245.
- [49] Xu H, Fu Q, Yao Y X, Bao X H. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5(4)**:6 313-6 320.
- [50] Navas-cárdenas C, Benito N, Wolf E E, Gracia F. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2019, **576**:11-19.
- [51] Xie X W, Li Y, Liu Z Q, Haruta M, Shen W J. *Nature*, 2009, **458(7 239)**:746-749.
- [52] Nyathi T M, Fischer N, York A P E, Claeys M. *ACS Catal.*, 2020, **10(20)**:11 892-11 911.
- [53] Bao T, Zhao Z K, Dai Y T, Lin X L, Jin R H, Wang G R, Muhammad T. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2012, **119**:62-73.
- [54] Zhong L P, Barreau M, Chen D K, Caps V, Haevecker M, Teschner D, Simonne D H, Borfecchia E, Baaziz W, Smíd B, Zafeiratos S. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2021, **297**:120 397.
- [55] Polster C S, Nair H, Baertsch C D. *J. Catal.*, 2009, **266(2)**:308-319.
- [56] Lu J C, Wang J, Zou Q, He D D, Zhang L M, Xu Z Z, He S F, Luo Y M. *ACS Catal.*, 2019, **9(3)**:2 177-2 195.
- [57] Barbato P S, Colussi S, Benedetto A, Landi G, Lisi L, Llorca J, Trovarelli A. *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120(24)**:13 039-13 048.
- [58] Guo X L, Zhou R X. *J. Power Sources*, 2017, **361**:39-53.