



Cu基催化剂用于CO选择性催化还原NO_x的研究进展

杜妍, 叶云, 王阅, 李子怡, 贾子儒, 王鹏^{*}, 殷成阳^{*}

沈阳师范大学化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034

*通讯作者, E-mail: pwang@synu.edu.cn; yincy@synu.edu.cn, ycy2006cc@126.com

收稿日期: 2025-10-15; 接受日期: 2025-12-29; 网络版发表日期: 2026-01-21

国家自然科学基金(编号: 22572131)、辽宁省高校基本科研项目(编号: LJ212410166048)和沈阳市科技计划(编号: 23-407-3-14)资助项目

摘要 NO_x是造成生态环境问题、影响人类身体健康的重要因素, 同时也是最难消除的空气污染物之一. 传统的NH₃-SCR技术面临着气体逸出、催化剂中毒失活等问题, 因此, 研究重点转移到以CO为还原剂的CO-SCR过程. CO-SCR是目前极具发展潜能的一种脱硝技术, 可以实现CO和NO_x的同时消除, 达到“以废治废”的目的, 且无须额外添加还原剂, 避免了二次污染风险, 在烟气处理中具有不可替代的优势. 高效的催化剂是CO-SCR过程的核心, 与贵金属催化剂相比, 过渡金属Cu基催化剂因其低廉的成本、多变的价态及良好的催化性能而得到广泛研究. 本文综述了负载在不同载体上的单组分Cu基催化剂、双组分Cu基催化剂以及非负载型双组分Cu基催化剂在CO-SCR过程中的应用, 介绍了催化剂的催化性能、载体种类和形貌、不同金属组分及其相互作用所带来的影响. 同时也对CO-SCR过程中Cu基催化剂相关的催化反应机理进行了概述, 为未来新型催化剂的开发和利用提供理论依据和研究方向.

关键词 Cu基, 催化剂, 一氧化碳选择性催化还原, 氮氧化物脱除, 催化活性

1 引言

工业源(如水泥厂、发电厂、钢铁冶金厂)和移动源(如机动车、船舶)排放的氮氧化物(NO_x)是最主要的空气污染物之一. 根据2023年生态环境部数据, 全国NO_x排放总量高达957.8万吨. NO_x的排放会导致一系列环境问题, 如酸雨、光化学烟雾、臭氧层空洞等, 对人体健康也有着极大危害^[1]. 在工业排放源中, 钢铁行业的NO_x排放尤其突出^[2]. 根据研究机构预测, 到2050年全球粗钢产量将达22亿吨至24亿吨, 这势必会

导致NO_x排放量进一步增加. 钢铁烧结过程中NO_x排放量为150~500 mg m⁻³, 由于燃料的不充分燃烧, CO排放量高达6000~10000 mg m⁻³^[3]. 烟气中CO浓度居高不下, CO作为一种有毒气体, 会与人体血液中的血红蛋白结合导致缺氧和中毒, 从而威胁人类的生命健康, 若未经处理就直接排放到大气中, 将带来严峻的危害. 因此, NO_x和CO等空气污染物的排放, 已经成为日益紧迫的全球环境问题^[4].

我国对空气污染物的排放实施了严格管控, 在“十四五”规划中强调要实现多污染物协同控制, 以实现基

引用格式: Du Y, Ye Y, Wang Y, Li Z, Jia Z, Wang P, Yin C. Research progress of Cu-based catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with CO. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 458–474, doi: [10.1360/SSC-2025-0268](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0268)

本消除重污染天气的目标, 即要全面深化固定源、移动源所排放的 NO_x 和挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)协同减排, 提升环境空气质量. 选择性催化还原技术(selective catalytic reduction, SCR)被认为是最有效的燃烧后 NO_x 控制技术^[3,5]. 其中, 以 NH_3 为还原剂的选择性催化还原过程(NH_3 -SCR)因其去除效率高、反应效率高和选择性好而得到了广泛应用, 是目前最为成熟的脱硝技术之一, 但也同时面临着 NH_3 逸出、生产成本高和催化剂易中毒失活等问题^[6-8].

以钢铁工业为例, 烟气烧结过程中产生的CO排放量约为该过程 NO_x 排放量的40倍. 以汽油车冷启动过程为例, NO_x 排放量为 $890 \text{ (} 10^{-6} \text{ s)}$, 而CO的排放量为 $3.10 \times 10^5 \text{ (} 10^{-6} \text{ s)}$ ^[9]. 大量的CO伴随 NO_x 同时排放恰恰为CO-SCR技术提供了合适的场景, 利用共存的CO充当还原剂可在很大程度上解决上述问题, 正逐渐成为一种经济可行的方案, 且具有以下优点: (1) 同样作为废气中的一种污染物, CO在将 NO_x 选择性还原为 N_2 的过程中, 自身被氧化为 CO_2 , 可实现CO和 NO_x 两种有害物质的同时消除, 达到“以废治废”的目的^[10-12]; (2) 以CO作为还原剂生产成本低、对设备损耗少, 且避免了从外部引入气体可能会造成的泄露问题; (3) CO-SCR主反应过程为($\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{N}_2$ $\Delta H_{298 \text{ K}} = -373.2 \text{ kJ mol}^{-1}$)是一个放热过程, 可为反应过程提供热源^[13]. 利用烟气中的CO作为选择性脱除NO的还原剂, 既能降低额外还原剂的使用成本, 又可实现无氨或低氨脱硝目标, 还能实现多污染物的同时脱除. 因此, CO-SCR被认为是可替代传统 NH_3 -SCR的一种脱硝技术^[14], 受到了人们的广泛关注, 具有广阔的应用前景.

但是实际应用场景则更加复杂, 如工业源排放烟气中氧气含量显著高于移动源尾气中氧气含量, 存在 H_2O 、 SO_2 等因素都会对催化剂性能产生影响^[15,16]. 在先前的研究中, 贵金属催化剂(如Ir^[17]、Ru^[18]、Rh^[19]、Pt^[20]等)被认为是复杂条件下CO-SCR适用的催化剂. 但过高的成本限制了其广泛应用^[21]. 因此, 过渡金属(如Cu^[22]、Mn^[23]、Fe^[24]、Zn^[25]等)成为了替代贵金属的可行性CO-SCR催化剂. 在众多过渡金属中, Cu基催化剂的活性最接近贵金属催化剂, 且成本低、储量丰富、可回收性好并且气体吸附能力以及氧化还原能力较强, 被认为是取代贵金属催化剂的首选^[26,27],

但也面临着中低温活性差、温度窗口窄、易中毒等缺点, 需要进一步优化.

本文综述了CO-SCR技术中常见的单组分负载型Cu基催化剂、过渡金属掺杂的负载型Cu基催化剂以及非负载型催化剂, 并简单分析了催化剂反应活性、活性组分之间的相互作用、Cu基催化剂上CO-SCR的反应机理. 最后, 讨论了CO-SCR技术存在的挑战和未来发展前景, 为CO-SCR催化剂的设计提供了新的思路.

2 单组分Cu基催化剂

相较于单一的 CuO_x 催化剂, 负载型单组分Cu基催化剂活性组分分散程度更高, 具有更好的催化活性. 载体的种类、结构、与活性组分之间的相互作用等因素都会影响催化剂的活性, 部分载体还可提供附加的活性中心, 来进一步提高反应催化活性. 因此, 研究人员常常通过改变载体种类来获得不同的催化剂. 目前应用于Cu基CO-SCR催化剂的载体主要包括金属氧化物、多孔材料、MOFs等. 表1给出了部分代表性负载型单组分Cu基催化剂在 $\text{NO} + \text{CO}$ 反应中的催化性能^[28-34].

2.1 金属氧化物载体

金属氧化物成本低廉、制备方法简单且性能稳定, 作为载体不仅能防止金属颗粒烧结, 对催化剂活性也有很大影响. Patel等^[35,36]通过制备Cu负载在介孔 Al_2O_3 上的催化剂, 研究了无氧条件下不同预处理温度及Cu负载量对CO催化还原NO过程的影响, 发现煅烧温度为 900°C 的Cu/m- Al_2O_3 -900催化剂展现出了最佳活性, 这是由于此温度下的 Cu^{2+} 以铝酸铜的形式分散在催化剂中, 有利于反应的进行; 另一方面, 具有较低Cu负载量催化剂的活性较高, 因为随着负载量的增加, 大部分 Cu^{2+} 会留存在孔隙中形成CuO, 且部分CuO会溢出到孔外形成体相CuO, 抑制反应进行. 因此, 催化活性与活性组分负载量密切相关. Hu等^[37]制备了负载在不同氧化物载体上的CuO/ γ - Al_2O_3 和CuO/ CeO_2 催化剂, 无氧条件下催化活性顺序依次为: $\text{CuO/CeO}_2 > \text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CuO}$. Lu等^[28]制备了 $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ 和 $\text{CuO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂, 相较于单独的 CuO_x , 引入载体后, 无氧条件下催化剂的活性均有了明显的提高, 且 $\text{CuO}_x/$

表 1 单组分Cu基催化剂的NO+CO反应条件和性能

Table 1 NO + CO reaction conditions and performance of mono-metallic Cu-based catalysts

载体	催化剂	反应条件	NO转化率(%)	N ₂ 选择性(%)	N ₂ O浓度	温度(℃)	文献
金属氧化物	CuO _x /CeO ₂	350 ppm NO, 10 ppm CO, N ₂ 作平衡气, GHSV = 45000 h ⁻¹	90	~100	—	300	[28]
	CuO/CeO ₂ -P	1 vol% NO, 1 vol% CO, Ar作平衡气, GHSV = 36000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	100	~100	—	250	[29]
	10Cu/CeO ₂	500 ppm NO, 1000 ppm CO, He作平衡气, GHSV = 60000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	100	90	—	225	[30]
多孔材料	Cu-BEA	800 ppm NO, 1600 ppm CO, N ₂ 作平衡气, GHSV = 10000 h ⁻¹	100	~100	—	350	[31]
	CuO/SBA-15	500 ppm NO, 1000 ppm CO, He作平衡气, GHSV = 48000 h ⁻¹	99.7	—	—	500	[32]
MOFs	8.0%CuO _x @ZIF-67	500 ppm NO, 1000 ppm CO, 0~10% O ₂ , N ₂ 作平衡气, GHSV = 26000 h ⁻¹	100	~100	—	300	[33]
	Cu/C	500 ppm NO, 1000 ppm CO, 1 vol% O ₂ , N ₂ 作平衡气, GHSV = 30000 h ⁻¹	100	~100	—	350	[34]

CeO₂的催化活性更好, 活性温度窗口更宽. 因此, 当使用可还原性氧化物——CeO₂作为载体时, 不仅可以促进活性物种Cu的分散, 还可以增加活性位点数量, 与活性组分构建新的氧化还原循环, 从而提高催化剂活性.

除此之外, 催化剂的催化性能在很大程度上还依赖于载体的形貌特征, 其暴露晶面的差异会导致催化剂具有不同的物化性质, 进而对催化活性产生影响, 因此, 多种不同形貌的Cu-CeO₂催化剂被应用于CO还原NO_x过程. Shi等^[29]利用沉积-沉淀法, 将CuO_x团簇负载在棒状、多面体、立方体等不同形貌CeO₂纳米颗粒上(图1a, b), 制备了一系列CuO_x/CeO₂催化剂, 探究了载体形貌对催化剂活性的影响, 其中暴露(111)面的CuO_x/CeO₂纳米多面体催化剂更易形成氧空位, 具有更多的活性位点, 表现出了最好的催化性能, 在250℃无氧条件下, 150 h内可以实现NO和CO的完全转化, 且N₂的选择性接近100%. He等^[30]采用简单的浸渍法制备了一系列不同Cu含量的Cu/CeO_x催化剂用于CO-SCR, CeO₂的(111)晶面优先暴露, 有利于Cu的分散, 提高了催化剂的还原性和活性(图1c, d), 其中, 10Cu/CeO₂ (Cu和Ce的摩尔比为10%)在CO氧化和CO-SCR过程中均表现出较好的催化活性和稳定性, 在无氧条件、225℃时, NO转化率达到100%, 且具有较宽的活性温度窗口. Li等^[38]设计了Cu⁺-Ce和Cu²⁺-Ce两种不同的体系来探究Cu的价态对CO-SCR催化反应性能的影响.

研究结果证明, Cu⁺-Ce中大量的Cu⁺可以促进和Ce⁴⁺的协同作用, 吸附CO形成Cu⁺-CO, 消耗更多的活性氧, 进而产生更多的氧空位, 提高了Cu⁺-Ce催化剂在低温下的催化性能. 在50~175℃条件下NO转化率逐渐增加至70%.

因此, 以CeO₂作为载体不但可以较好地分散活性

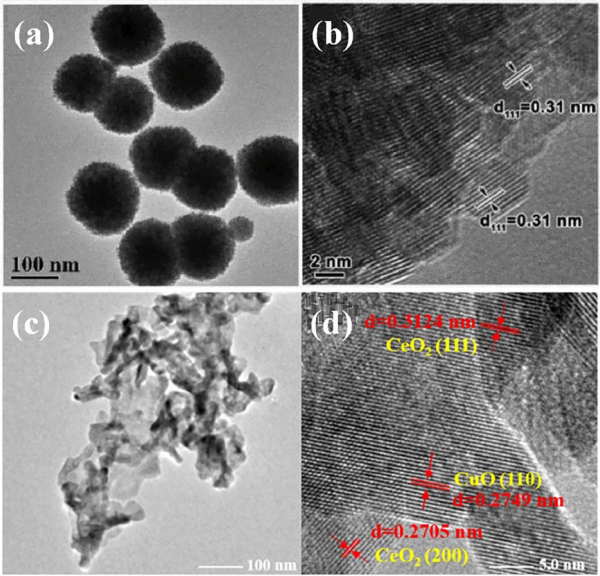


图 1 (网络版彩图) (a, b) CeO₂多面体的STEM图^[29]; (c, d) 10Cu/CeO₂催化剂的TEM图^[30]
Figure 1 (Color online) (a, b) STEM images of CeO₂ polyhedra ^[29]; (c, d) TEM images of 10Cu/CeO₂ catalyst ^[30].

组分, 暴露更多的活性位点, 还可以增加催化剂表面活性氧的种类, 提高催化剂的活性. 此外, CeO_2 的形貌对催化活性有重要影响, 不同形貌的 CeO_2 暴露的主要晶面不同, 这使得氧空位的浓度存在差异, 进而影响催化剂活性.

2.2 多孔材料载体

沸石分子筛微孔材料具有规则的骨架结构、较大的比表面积, 且其骨架中的金属阳离子易发生交换, 可通过离子交换进一步调控结构和性能, 因此常被用作脱硝催化剂及载体. 1981年, Iwamoto等^[39]发现ZSM-5分子筛对NO具有催化分解能力. 此后, 研究人员进一步探索发现, 除ZSM-5外, 其他类型的分子筛同样具备NO催化分解能力. 其中, 将Cu负载到分子筛上形成的催化剂, 因兼具较高的吸附性能和良好的热稳定性, 受到研究人员的广泛关注. Cheng等^[31]采用离子交换法将不同金属浸渍在BEA分子筛载体上, 得到的Cu-BEA催化剂在300~500℃、无氧条件下有较高的CO-SCR催化活性, 且活性随着温度的升高而增加, 这是由于Cu更易负载在BEA分子筛表面形成分散物种, 得到的Cu-BEA可以促进游离硝酸盐在低温下的分解, 从而形成大量的表面氧空位(surface oxygen vacancies, SOVs), 促进NO的吸附.

Souza等^[32]采用水热法合成了CuO/SBA-15和 Fe_2O_3 /SBA-15催化剂, 并考察了不同NO/CO比及氧浓度等反应条件对其催化性能的影响. 研究表明, 在500℃、无氧条件下, 当NO/CO比为1:2时, 两种催化剂的NO转化率均达到最高, 分别为99.7%和98.1%, 其中CuO/SBA-15的催化性能更优, 这可能与CuO在SBA-15介孔材料载体表面具有更好的分散性有关. 但无论是哪种催化剂, 随着氧浓度的增加, NO转化率都会下降. SBA-15介孔材料具有优异的机械和结构性能、热稳定性、低酸度和相对廉价的成本^[40~42], 作为催化剂载体时, 会与负载在其表面的Cu或Fe活性位点之间产生电子效应, 从而得到更好的CO-SCR催化性能. 基于之前的研究, Souza课题组^[43]制备了具有不同金属负载量的 Cu_x /SBA-15和 Fe_x /SBA-15催化剂, 探究了不同负载金属对催化性能的影响. 结果发现, 位于SBA-15外表面的Cu和Fe有利于CO-SCR反应的进行, 且在无氧条件、350℃下, 当反应气氛中引入 H_2O 和 SO_2 时, Cu_8 /SBA-15具有更好的抗中毒能力, 相比之下

Fe_{10} /SBA-15则明显失活. 这是由于 Cu^{2+} 与SBA-15之间的相互作用更强, 能够形成稳定硅铜酸盐及分散CuO簇, 且引入 SO_2 后形成的 CuSO_4 在350~500℃易被分解再生成活性位点. 引入 H_2O 后还可削弱 SO_2 在Cu活性位点的竞争吸附, 且 H_2O 对Cu位点的吸附为弱物理吸附, 不抑制CO-SCR关键中间体(异氰酸酯)的形成, 可以进一步维持催化活性. 相比之下, Fe^{3+} 与SBA-15相互作用弱, 易形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 团聚簇, 且 SO_2 能与之生成稳定 $\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 堵塞活性位点, 同时 H_2O 强吸附抑制关键中间体形成, 导致其抗中毒能力较差.

Cu负载多孔材料催化剂水热稳定性高, 且能为活性组分提供充足的附着位点, 可优化CO-SCR催化性能. 其中, SBA-15的物化特征表明, 金属与载体间较低程度的相互作用对CO-SCR反应具有正向影响, 可作为脱硝过程中载体的一种理想选择.

2.3 MOFs载体

金属有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)作为一种比较新的功能材料, 是由无机金属中心(金属离子或金属簇)与桥连的有机配体通过自组装相互连接, 形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料. 与传统的金属氧化物载体相比, MOFs具有孔径分布一致、比表面积大、引入化学官能团简单等优点.

Shu等^[44]采用水热法制备了MOF材料Cu-BTC, 并通过控制制备时间对其选择性催化还原脱硝进行了研究. 结果表明, Cu-BTC的结晶度和比表面积随制备时间的增加而逐渐增大, 比表面积最高可达 $1521.320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 同时脱硝率也随之增加, 当制备时间为30 h, 在270℃、6% O_2 条件下脱硝率最高达到了90.36%. Wang等^[33]制备了一系列基于MOF材料ZIF-67的 CuO_x 改性CO-SCR催化剂, 发现8.0% CuO_x @ZIF-67催化剂在无氧条件下、300℃时的NO转化率为100%, 这是由于Cu物种的引入不但增强了催化剂的表面氧空位和还原能力, 还能够与ZIF-67中的Co协同作用增加Lewis酸位点, 从而促进催化反应的进行.

大多数MOFs催化剂的热稳定性较差, 在高温催化反应中结构易塌陷, 从而导致活性位点的不均匀排列及团聚, 最终丧失活性, 这将大大限制其在高温催化反应中的应用. 因此, 研究人员将目光投向了MOFs材料的衍生物, 而以MOFs为牺牲模板制备其衍生物, 被认为是提升脱硝活性的有效途径^[45]. 部分由MOFs衍

生物构成的低温CO-SCR催化剂,在低温条件下展现出较好的NO_x转化性能^[46],其中,具有规则形貌的Cu-MOF衍生八面体氧化铜,在200℃时的NO_x转化率可达90%以上^[47].Zhou等^[34]通过改变热处理条件,调节Cu物种的价态(Cu⁰、Cu⁺和Cu²⁺)、比表面积和孔隙率,制备了三种MOFs衍生材料(Cu/C、Cu-CuO_x/C和CuO/C),用作CO-SCR高效催化剂.如图2所示,仅含Cu⁰的Cu/C催化剂在350~500℃范围内1% O₂条件下的NO转化率为100%,N₂选择性接近100%,且不产生任何N₂O副产物,是迄今为止报道的最优MOFs衍生CO-SCR催化剂之一.其优异的活性得益于Cu⁰活性位点可以充分促进NO的解离、催化反应中间体ONNO解离为N₂O和[O]自由基(该反应的控速步骤),N₂O又进一步吸附在Cu⁰位点解离为N₂,避免副产物的生成,从而具有较高的N₂选择性.相较于传统MOFs,经热解形成的衍生物能有效保留其原有的孔隙率、比表面积,以及均匀分布的Cu物种,同时还具备更优异的热稳定性,这赋予了催化剂更好的催化性能,使其在脱硝领域具有广泛的研究价值.

因此,对于负载型Cu基催化剂而言,选择合适的载体可使其在较宽的温度范围内展现更好的选择性和脱硝性能.同时,Cu作为主要催化剂组分,可通过调控其不同价态和晶面来进一步增强催化活性.但这类负载型催化剂仍面临着制备成本偏高、可回收性差及水热稳定性不足等多重挑战^[48,49].

3 双组分Cu基催化剂

单组分Cu基催化剂低温活性不足,因此引入第二种金属组分构建双组分催化剂.掺杂金属元素^[50-52]是常用的改进手段,可有效提升催化剂的脱硝性能.研究表明,在Cu基催化剂中掺杂Ce^[53]、Co^[54]、Fe^[55]、Mn^[56]等金属元素后,借助不同金属间的协同作用,催化剂的活性得以增强.这些助剂金属离子与Cu离子的协同作用,不仅能提高催化剂的稳定性,还可达到抗氧和抗硫的目的.改变载体种类以优化负载型催化剂或形成非负载型催化剂都是优化双组分催化剂脱硝效率及N₂选择性的有效手段.表2展示了部分代表性负载型

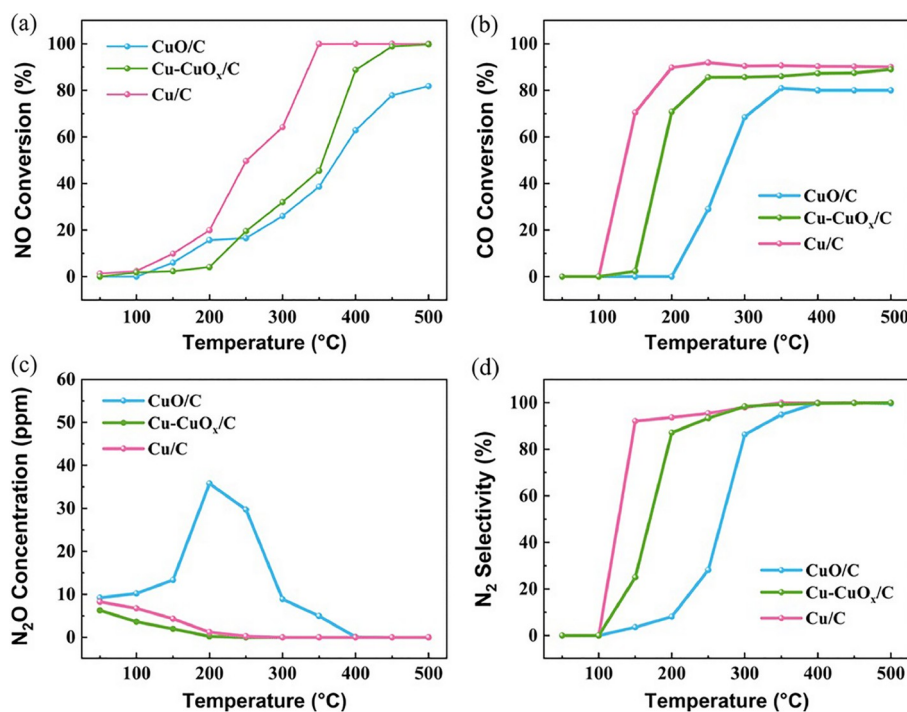


图2 (网络版彩图) CuO/C、Cu-CuO_x/C和Cu/C催化剂的CO-SCR催化活性. (a) NO转化率; (b) CO转化率; (c) N₂O浓度; (d) N₂选择性^[34]

Figure 2 (Color online) Catalytic activities of CuO/C, Cu-CuO_x/C, and Cu/C catalysts for the CO-SCR reaction. (a) NO conversion; (b) CO conversion; (c) N₂O concentration; (d) N₂ selectivity ^[34].

表 2 负载型双组分Cu基催化剂的NO + CO反应条件和性能

Table 2 NO + CO reaction conditions and performance of supported bimetallic Cu-based catalysts

双组分	催化剂	反应条件	NO转化率(%)	N ₂ 选择性(%)	N ₂ O浓度	温度(°C)	文献
CuCe	Cu-Ce/VMT	500 ppm NO, 1000 ppm CO, N ₂ 作平衡气, GHSV = 102000 h ⁻¹	100	~100	—	300	[57]
	Cu1:Ce3/Al ₂ O ₃	250 ppm NO, 5000 ppm CO, 2% and 5% vol O ₂ , He作平衡气	71.8	—	—	420	[58]
	CuCeO _x /CuO	5000 ppm NO, 10000 ppm CO, Ar作平衡气, GHSV = 60 L g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	100	~100	—	130	[59]
CuCo	CuCo/HNT	1000 ppm CO, 1000 ppm NO, 0.1% O ₂ , N ₂ 作平衡气, GHSV = 80000 h ⁻¹	90	—	—	343	[60]
	Co _{0.75} -CuO _x /C	5 vol% NO, 10 vol% CO, He作平衡气, GHSV = 84000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	100	~100	—	225	[61]
	CuCo/C	500 ppm NO, 1000 ppm CO, N ₂ 作平衡气, GHSV = 20000 h ⁻¹	100	60	—	300	[62]
CuFe	Fe _{0.67} Cu _{0.33} /RHA	560 ppm NO, 5600 ppm CO, 0~280 ppm SO ₂ , 6.1% O ₂ , N ₂ 作平衡气, GHSV = 11220 h ⁻¹	100	—	—	150	[63]
	Fe ₂ Cu ₁ /无定形SiO ₂	200 ppm NO, 0~3200 ppm CO, 0~10% O ₂ , N ₂ 作平衡气, GHSV = 15915 h ⁻¹	100	100	—	100	[64]
	Cu-7Fe/TiO ₂	500 ppm NH ₃ , 500 ppm NO, 1000 ppm CO, 5 vol% O ₂ , N ₂ 作平衡气, GHSV = 45000 h ⁻¹	86	—	—	300	[65]
CuMn	CuO-Mn ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	5 vol% NO, 10 vol% CO, He作平衡气, GHSV = 24000 h ⁻¹	~70	~85	—	300	[66]
	CuMnO ₂ /SSM	1000 ppm NO, 2000 ppm CO, Ar作平衡气, GHSV = 13000 h ⁻¹	100	100	—	310	[67]

双组分Cu基催化剂在NO + CO反应中的催化性能^[57-67]。

3.1 负载型双组分催化剂

3.1.1 CuCe催化剂

在催化反应过程中, 过渡金属物种的价态、分散程度及过渡金属之间或与载体的相互作用都会影响催化剂的活性。相较于CeO₂和CuO单一组分催化剂, CuCe双组分催化剂在低温条件下的催化活性更高, 引入Ce后, 催化剂可抑制CO直接被氧化为CO₂, 从而确保CO能更有效地用于还原NO。

Liu等^[57]采用浸渍法制备了一系列Cu、Cr等过渡金属掺杂的Ce/VMT催化剂。其中, Cu-Ce/VMT催化活性最优, 在300°C下NO转化率达100%, 且N₂选择性始终保持在80%以上(图3a), 同时具有良好的抗H₂O和SO₂性能。结构表征证实, Cu与Ce、载体VMT存在显著相互作用, Cu部分融入CeO₂晶格形成Cu-O-Ce界面, 构建Cu²⁺ + Ce³⁺ ↔ Cu⁺ + Ce⁴⁺氧化还原循环, 增

加氧空位及活性氧含量。同时, VMT二维层状结构可以明显的抑制团聚, 保障传质效率。

Gholami等^[58]研究了在过量氧存在下不同载体(碳纳米管、AC、TiO₂、γ-Al₂O₃、碳化硅)对Cu1:Ce3催化剂CO还原NO活性的影响。其中, Cu1:Ce3/Al₂O₃催化剂表现出最优的催化活性, 在420°C、5% O₂条件下NO转化率可达71.8%; 当O₂浓度从2%增至5%时, NO转化率略有提升, 这是因为更多O₂在催化剂表面吸附, 会生成更多吸附态O, 这些O与吸附的CO反应生成CO₂, 同时为NO的吸附解离提供了更多氧空位, 从而进一步促进反应进行。

Li等^[59]通过煅烧[Cu₆Ce₂(OH)₁₆][CO₃·nH₂O]层状双氢氧化物(LDH)前驱体制备了铜基催化剂CuCeO_x/CuO, 该催化剂由小型CuCeO_x簇组成, 这些簇在CuO载体上高度分散且稳定存在, 在无氧和有氧条件下均表现出优异的催化性能, 这是由于较高的氧缺陷浓度可以促进Cu⁺/Cu⁰和Ce⁴⁺/Ce³⁺之间的氧化还原循环。此外, 由于CuCeO_x在CuO载体上的高度分散可以避免H₂O导

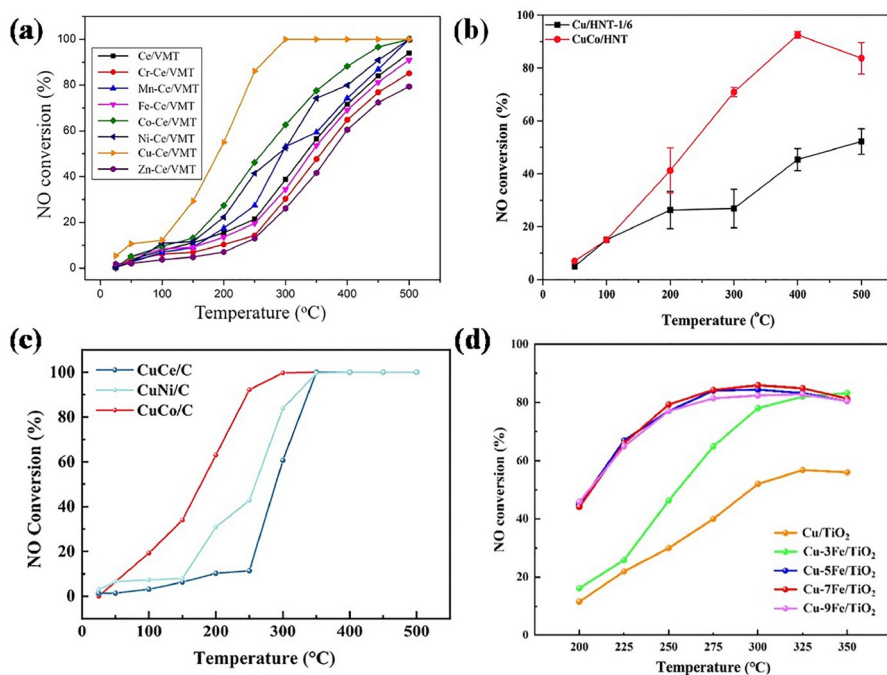


图3 (网络版彩图)不同金属组分催化剂的NO转化率. (a) Cu-Ce/VMT^[57]; (b) CuCo/HNT^[60]; (c) CuCo/C^[62]; (d) CuFe/TiO₂^[65]
Figure 3 (Color online) NO conversion of catalysts with different metal components. (a) Cu-Ce/VMT^[57]; (b) CuCo/HNT^[60]; (c) CuCo/C^[62]; (d) CuFe/TiO₂^[65].

致的活性物种流失, 该催化剂在反应物中水蒸气含量为5 vol%时具有良好的耐水性, 并且在NO还原过程中展现出显著的长期稳定性.

CeO₂具有良好的储放氧能力, 这源于Ce³⁺和Ce⁴⁺之间的动态电子转移: 当O₂不足时, Ce⁴⁺会被还原为Ce³⁺以释放氧; 而O₂过剩时, Ce³⁺则被氧化为Ce⁴⁺以储存氧. 这种特性使得向Cu基催化剂中引入Ce可显著提升其性能. Ce的引入可促使催化剂表面形成新的活性相, 增加活性位点的数量, 从而提高催化活性, 即使在有氧条件下也能保持较高的NO转化率.

3.1.2 CuCo催化剂

Cu和Co作为常见的过渡金属, 资源储量丰富, 获取成本相对低廉, 在大规模的工业应用中具有显著优势. 同时, Co具有较强的氧化能力, 可加速NO_x的氧化分解, 还可促进CO的氧化. 因此, CuCo基催化剂在CO和NO_x消除反应中具有良好的应用前景.

Li等^[60]制备了Cu/HNT-1/6 (Cu/NH₃摩尔比为1/6)和CuCo/HNT催化剂, 并研究其在CO-SCR反应中的性能. 结果表明, Cu/HNT-1/6催化剂中CuO颗粒分散良

好, 避免了颗粒迁移和烧结; 当引入Co之后, 由于Cu和Co在催化剂中具有较强的协同作用, Co可以提高Cu基催化剂的还原性, 使CuCo/HNT催化剂在400℃时CO和NO的转化率提高了50% (图3b). 此外, CuCo/HNT比Cu/HNT-1/6具有更高的SO₂抗性, 中毒后仍能保持较高的CO和NO转化率.

Zhao等^[61]采用水热法制备Cu-BTC前驱体, 再通过浸渍法负载不同比例的Co离子, 得到了一系列形态规则、稳定性好且催化性能优异的催化剂. 结果证明, Cu-BTC热解后会在催化剂表面形成高度分散的碳, 该碳能与相邻活性金属组分发生电子转移, 从而提高催化活性. XPS分析结果表明(图4a), 与CuO_x/C催化剂相比, Co_n-CuO_x/C中Cu 2p的结合能显著正移, 证实电子自Cu向Co发生了转移; 进一步分析Co 2p谱图(图4b)发现, Co_{0.75}-CuO_x/C (Cu:Co原子比 = 1:0.75)中Co²⁺的相对含量最高, 这与Co³⁺ + Cu⁺ ↔ Co²⁺ + Cu²⁺的协同作用有关; 此外, O 1s谱图(图4c)显示Co_{0.75}-CuO_x/C具有最高的吸附氧, 表明其在氧化还原反应中具有优异的催化活性位点. 基于上述特性, Co_{0.75}-CuO_x/C展现出最优的催化性能, 在175℃时NO转化率可达90%以上.

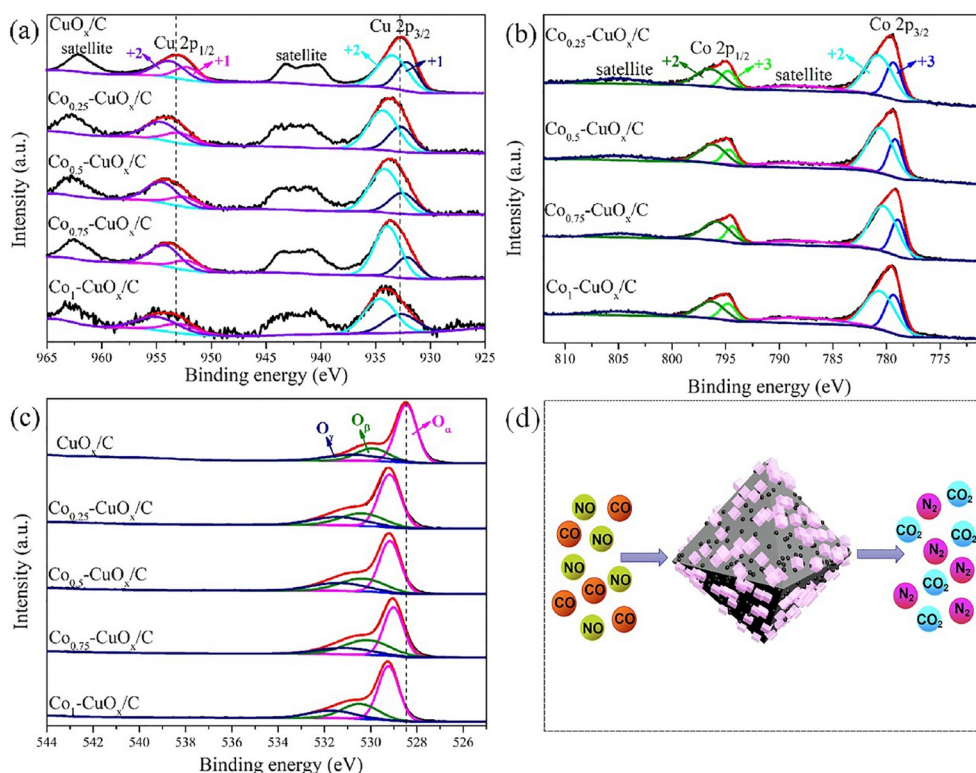


图 4 (网络版彩图) 催化剂表面(a) Cu 2p, (b) Co 2p, (c) O 1s的XPS谱图及(d) NO + CO反应示意图^[61]

Figure 4 (Color online) The XPS spectra of (a) Cu 2p, (b) Co 2p, (c) O 1s of several catalysts and (d) schematic diagram of NO + CO ^[61].

图4d给出了该催化剂表面NO + CO反应示意图, 用以描述其具备高效催化活性的原因。

Zha等^[62]同样采用了水热-热解的方法, 制备了CuCo/C双组分催化剂, 研究同样表明热解后的催化剂形成了层级微孔-介孔结构, 具有更高的比表面积, 更有利于反应物的高效扩散. 形成了“体相合金-表面氧化物”异质结构, 成功建立了 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ 氧化还原循环, 促进了氧空位生成并大幅提升晶格氧迁移能力与催化耐久性. 在250℃时无氧条件下, 实现>90%的NO转化率, 300℃时达到完全NO转化(图3c).

CuCo双金属催化剂在较低温度下即可实现CO和NO的同步消除, 其优势在于结合了Co₃O₄优异的高温稳定性与Cu的高度分散性后, 可有效减少催化剂的失活, 保障催化反应的长期稳定运行. 此外, 通过调节制备方法可设计出不同结构的CuCo双组分催化剂, 从而增大比表面积, 让更多活性位点得以暴露, 进一步提升催化性能。

3.1.3 CuFe催化剂

Cu物种具有优异的NO吸附能力^[68], 且在低温区间表现出较强的催化活性, 而Fe物种凭借其较强的氧化还原能力, 能够在催化反应中提供丰富的活性位点^[69], 并有助于提升高温活性. 因此, 将Cu和Fe物种合理结合, 可实现低温与高温催化性能的协同增强, 从而在全温区范围提高催化剂的催化活性。

Teng等^[63]以稻壳灰(RHA)为载体, 制备了一系列Fe-Cu/RHA催化剂, 并研究了其催化活性和抗SO₂性能. 结果表明, 制备的催化剂能有效去除NO和CO, 其中Fe_{0.67}Cu_{0.33}/RHA的催化活性最高, NO转化率能稳定在100%左右, 且具有良好的抗SO₂性能. 如图5所示, 引入SO₂后, NO去除率几乎不受影响, 同时SO₂的负面影响随反应温度的升高而减弱, 这是由于温度升高可加速亚硫酸盐的分解, 使得SO₂导致的催化剂活性下降具有可逆性. RHA主要由85%~97%的无定形SiO₂和8%~18%的活性炭(AC)组成, 作为载体不仅能提供丰

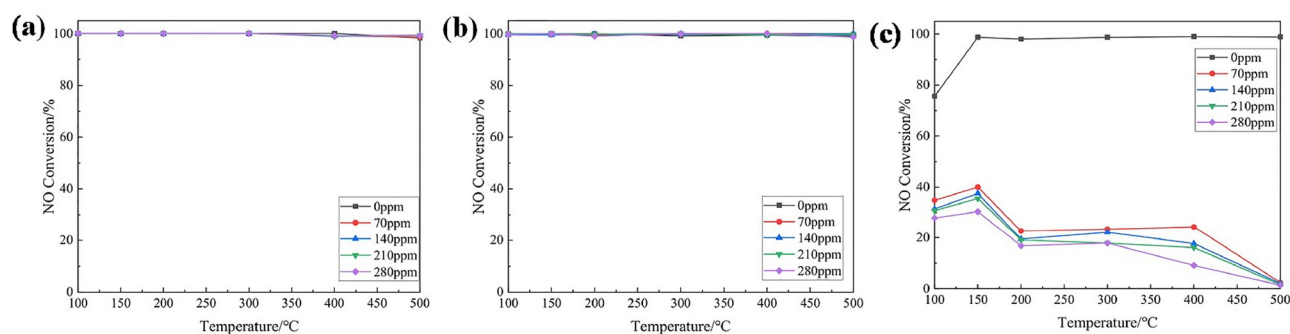


图5 (网络版彩图) SO₂浓度对催化剂NO转化率的影响. (a) Fe_{0.8}Cu_{0.2}/RHA; (b) Fe_{0.67}Cu_{0.33}/RHA; (c) Fe_{0.5}Cu_{0.5}/RHA^[63]

Figure 5 (Color online) The effect of SO₂ concentration on NO conversion. (a) Fe_{0.8}Cu_{0.2}/RHA; (b) Fe_{0.67}Cu_{0.33}/RHA; (c) Fe_{0.5}Cu_{0.5}/RHA^[63].

富的表面活性位点, 还可增强催化剂的稳定性和抗中毒能力.

Pan等^[64]探究了RHA的组成成分对CO-SCR反应的影响. 他们以Fe₂O₃ + CuO为活性组分, 分别选用RHA、无定形SiO₂和AC作为载体, 制备了三种不同的催化剂. 研究结果显示, 当RHA用作CO-SCR催化剂载体时, 其催化活性主要依赖于其中的无定形SiO₂, 而非活性炭AC; 在100~500℃范围内, Fe₂Cu₁/无定形SiO₂催化剂的CO和NO_x转化率均可达到100%左右. 这种优异的SCR性能, 与无定形SiO₂具有较大比表面积、良好的结构稳定性、活性位点分布均匀、Fe₂O₃和CuO形成的双氧化还原循环以及表面吸附氧种类丰富等因素密切相关.

Li等^[65]采用浸渍法制备了系列金属改性的Cu/TiO₂催化剂, 其中Fe掺杂的Cu/TiO₂催化剂展现出优异的协同催化性能. 研究显示, 掺杂7 wt% Fe的Cu/TiO₂催化剂对NO和CO的去除效率最高, 300℃时NO转化率为86%, 300~400℃时CO转化率超过98% (图3d). 这是由于Cu与Fe氧化物之间存在显著的电子相互作用, 且能够均匀分散在TiO₂表面、活性组分粒径更小、变价金属物种(Cu⁺/Cu²⁺和Fe²⁺/Fe³⁺)更丰富, 从而提高了催化剂的氧化还原能力. 此外, Cu和Fe物种之间的电子转移还促进了表面化学吸附氧的生成、NO和CO的吸附, 并改善了催化剂的表面酸性, 使其成为协同去除NO和CO的高效催化剂.

催化剂中各组分间的相互作用, 是提升其催化性能的关键因素之一. 通过引入Fe组分, 可以显著调控催化剂的电子结构和表面性质, 从而在不同程度上增强催化剂的氧化还原能力.

3.1.4 CuMn催化剂

Li等^[66]采用浸渍法制备了CuO-Mn₂O₃/γ-Al₂O₃催化剂, 通过Cu-O-Mn结构形成紧密的电子耦合与空间协同位点. 经CO预处理后诱导生成的SSOV成为了关键的活性位点. 因此, CuO-Mn₂O₃/γ-Al₂O₃催化剂的NO转化率和N₂选择性得到了明显的提升.

Yang等^[67]采用水热法在低成本不锈钢网(SSM)上原位生长了高效CuMnO₂纳米片催化剂, 通过对合成过程中尿素浓度和Cu/Mn摩尔比的优化, 制备得到具有高结晶度和暴露(001)晶面的CuMnO₂纳米片催化剂, 其在310℃下可实现100%的NO转化和N₂选择性, 具有优异的CO-SCR性能. 此外, CuMnO₂纳米片表面形成的Cu-□-Mn协同氧空位在CO-SCR反应和Mn⁴⁺ + Cu⁺ ↔ Mn³⁺ + Cu²⁺的氧化还原循环中起重要作用, 同时, Cu物种的引入可以诱导Mn⁴⁺物种的生成, 从而提高SCR反应速率.

引入第二种过渡金属后, 不但可以增加活性位点的种类与数量, 还可以形成双组分之间的协同作用, 通过氧化还原循环(如CuCo、CuCe等)增加氧空位的数量, 进一步提高催化性能. 除此之外, 通过将活性组分负载到载体上, 可以将其高度分散, 充分暴露活性位点, 进而提高反应活性.

3.2 非负载型双组分催化剂

相较于负载型催化剂, 直接制备出的如尖晶石型、钙钛矿型催化剂无需进行负载、涂覆等操作, 也不依赖于载体的分散作用, 极大地简化了操作流程. 金属离子易进入晶格, 形成稳定的结构, 且电子间转

移和晶格氧的迁移更加高效, 且具有较好的抗 H_2O 、抗 SO_2 性能. 表3总结了部分代表性非负载型双组分催化剂在 $\text{NO} + \text{CO}$ 反应中的催化性能^[70~79].

3.2.1 CuCeO_x 催化剂

Zhang等^[70]采用溶剂热法合成了Ce修饰的Cu-BTC催化剂, Ce的掺入有助于增强CO-SCR反应的催化性能, 在还原气氛中, Ce^{4+} 和 Cu^{2+} 逐渐还原为 Ce^{3+} 和 Cu^+ , 增加了氧空位, 从而增强催化剂对CO的吸附能力^[80,81], 图6a给出了Ce-Cu-BTC催化剂上 $\text{NO} + \text{CO} + \text{O}_2$ 的反应示意图. $\text{Cu}^+ - \square - \text{Ce}^{3+}$ 中的空位被称为表面协同氧空位(surface synergistic oxygen vacancies, SSOV), 与SOV相比, SSOV能更有效地提高催化活性^[82]. 一方面, 表面的 Ce^{3+} 可以提供吸附位点, 用于捕获CO分子; 另一方面, 内部发生的反应($\text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^+$)有利于生成更多的 Cu^+ , 进而促进 N_2O 向 N_2 转化, 因此, SSOV具有更优异的催化性能.

Deng等^[71]采用简单的研磨法制备了异相共存的 CuO-CeO_2 催化剂, 并探讨了不同 CuO/CeO_2 质量比对催化剂结构和性能的影响. Cu_1Ce_2 (CuO/CeO_2 质量比为1/2)催化剂在CO还原 NO_x 反应中表现出优异的催化

性能, 在 250°C 下达到100%的催化活性, 并且具有良好的循环能力和稳定性, 图6b给出了 Cu_2Ce_1 催化剂上 $\text{NO} + \text{CO}$ 的反应示意图. 催化剂中的 Cu^+ 发挥了重要的作用, 比如在 CuO-CeO_2 催化体系中, CuO 是主要的活性组分, 其与 NO 分子解离的活性位点密切相关. 综合各项表征结果可知, 在异相共存催化剂中引入 CeO_2 , 可有效提高氧空位含量, 进而增强催化活性.

Cu与Ce之间的强相互作用可以增强催化剂的氧化还原能力, 使其在较低温度下即可活化CO和 NO_x . 同时, Ce的引入可以促进 Cu^+ 的形成, 进而产生更多的氧空位. Wang等^[72]采用不同制备方法得到了包括Cu-CeO₂固溶体催化剂(CuCeO_x)、 CeO_2 负载的CuO催化剂(CuO/CeO_2)及球磨 CuO-CeO_2 催化剂($\text{CuO} + \text{CeO}_2$)在内的三种不同催化剂. 表征结果证明, 三种催化剂各组分间的界面结构存在差异, 使得其催化性能差别显著, 其中固溶体催化剂的性能明显优于另外两种. 在该固溶体催化剂中, 铜离子进入 CeO_2 晶格, 降低了晶格氧活化能与氧空位形成能, 强化Cu-Ce电子相互作用以促进氧物种解离. 催化剂表面主要呈弱碱性, 可抑制碳酸盐积累, 且水蒸气以物理吸附为主, 可以有效避免活性位点中毒. 同时, 固溶体结构稳定, 长期反

表3 非负载型双组分Cu基催化剂的 $\text{NO} + \text{CO}$ 反应条件和性能

Table 3 $\text{NO} + \text{CO}$ reaction conditions and performance of non-supported bimetallic Cu-based catalysts

非负载型双组分	催化剂	反应条件	NO 转化率(%)	N_2 选择性(%)	N_2O 浓度	温度($^\circ\text{C}$)	文献
	CeCu-BTC	1000 ppm NO , 1000 ppm CO , 5 vol% O_2 , He作平衡气	91	—	—	250	[70]
CuCeO_x	Cu_1Ce_2	5 vol% NO , 10 vol% CO , He作平衡气, GHSV = 90000 $\text{mL g}^{-1} \text{h}^{-1}$	100	~100	—	250	[71]
	CuCeO_x	1 vol% NO , 1 vol% CO , Ar作平衡气, GHSV = 120 $\text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$	90	~80	—	200	[72]
CuCoO_x	$\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$	5 vol% NO , 10 vol% CO , He作平衡气, GHSV = 84000 $\text{mL g}^{-1} \text{h}^{-1}$	100	~100	—	225	[73]
	CuCo_2O_4	0.05 vol% NO , 0.1 vol% CO , N_2 作平衡气, GHSV = 50000 h^{-1}	100	~100	—	300	[74]
CuFeO_x	3DOM CuFe_2O_4	5 vol% NO , 10 vol% CO , He作平衡气, GHSV = 90000 $\text{mL g}^{-1} \text{h}^{-1}$	95	~100	—	350	[75]
	CuFe_2O_4	200 ppm NO , 0~2000 ppm CO , N_2 作平衡气, GHSV = 15915 h^{-1}	100	100	—	300	[76]
CuMnO_x	$\text{Cu}_{0.75}\text{Mn}_{2.25}\text{O}_4\text{-NH}$	1000 ppm, 2000 ppm CO , He作平衡气, GHSV = 30000 h^{-1} /50000 h^{-1} /70000 h^{-1}	90	80	—	200	[77]
	CuMn_2O_4	—	100	95.7	—	200	[78]
	$\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$	1000 ppm NO , 2000 ppm CO , N_2 作平衡气, GHSV = 30000 h^{-1}	100	60	—	200	[79]

应中无Cu物种团聚析出。因此, CuCeO_x固溶体具有更高的活性、N₂选择性、抗水性及稳定性。

在CO-SCR催化反应中, 除了研究如何提高CO和NO的转化率外, 同时应当抑制副产物N₂O的生成, 以实现催化过程的高效性和环境友好性。Sun等^[83]采用共沉淀法制备了不同Cu/Ce摩尔比的复合金属氧化物催化剂, 研究了其对CO还原NO产物的影响。其中CuCe-1:3催化剂在整个温度区间仅生成N₂, 而CuCe-1:4催化剂在低温段(50~200℃)会产生副产物N₂O, 在250~500℃区间生成N₂。50~100℃低温区间CuCe-1:3表面会形成(NO)₂二聚体作为生成N₂的关键中间体物种, 可通过后续反应直接转化为N₂, 且具有较好的抗水、抗硫性能。

Cu和Ce之间的强相互作用可形成固溶体或其他特定结构, 从而提高催化剂的稳定性并延长其使用寿命。因此, 选用Cu-Ce构建非负载型催化剂, 通过调控其结构和组成, 可显著促进CO-SCR反应的进行。

3.2.2 CuCoO_x催化剂

研究发现, 纯CuO虽然表现出优异的催化活性和N₂选择性, 但其热稳定性很差; 而纯Co₃O₄则展现出良好的热稳定性、强磁性, 以及优异的NO吸附能力^[84,85], 但催化活性稍差。Chen等^[73]采用CTAB辅助水热法制备了CuO-Co₃O₄共生氧化物多孔纳米片催化剂——Cu5 (Cu/Co = 5:10), 主要为CuO与Co₃O₄共生相, 表面晶格氧含量高, CO吸附在Cu⁺后生成Cu⁺-CO物种, 随后与吸附态NO作用, 遵循L-H反应机理。对Cu5催化剂经163℃、H₂预处理后, 制备出的Cu5-re-163催化剂表面形成了Cu、CuO和Co₃O₄共存的活性位点且仍保持多孔纳米片形貌。与Cu5相比, Cu5-re-163催化剂的NO转化率略有下降, 但其N₂选择性和N₂产率均显著提升, 反应遵循E-R机理(图7), 避免了CO与NO的吸附竞争, 减少副反应的发生, 进一步提升催化剂的选择性。

Jin等^[74]采用溶胶-凝胶法制备了一系列CuM₂O₄尖晶石催化剂, 其中CuCo₂O₄在无氧条件下脱硝活性最佳, 在143~381℃的宽温度范围内, 氮氧化物转化率超过90%。其较好的活性得益于金属组分之间的协同作用, 使催化剂具有更强的晶格氧迁移能力以及氧化还原能力。Cu⁺ + Co³⁺ ↔ Cu²⁺ + Co²⁺的氧化还原循环向右移动, 使得催化剂中存在大量的Cu²⁺-O_v-Co²⁺活性位点, Cu²⁺与氧空位之间的协同作用, 进一步促进了催化

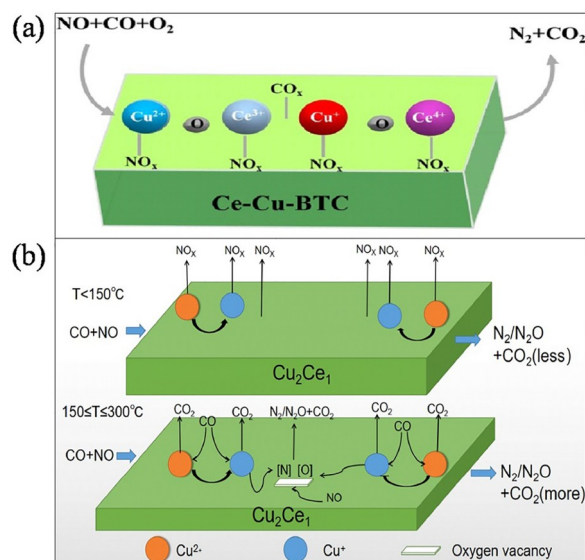


图6 (网络版彩图) (a) Ce-Cu-BTC催化剂上NO + CO + O₂的反应示意图^[70]; (b) Cu₂Ce₁催化剂上NO + CO的反应示意图^[71]

Figure 6 (Color online) (a) Schematic diagram of NO + CO + O₂ over Ce-Cu-BTC catalyst [70]; (b) schematic diagram of NO + CO over Cu₂Ce₁ catalysts [71].

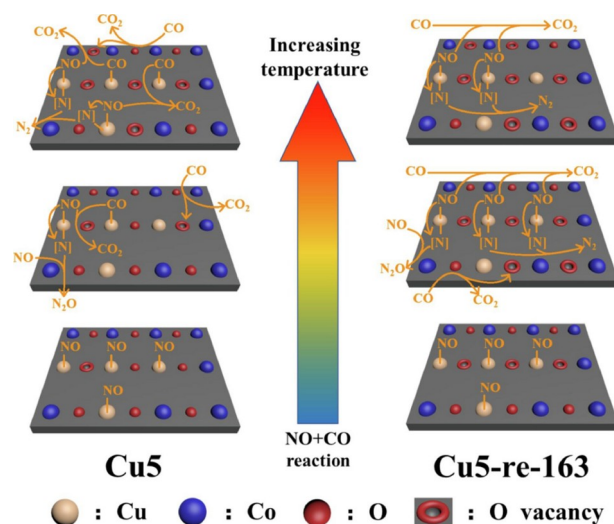


图7 (网络版彩图) Cu5和Cu5-re-163催化剂在NO + CO过程中的反应机理^[73]

Figure 7 (Color online) Reaction mechanism of Cu5 and Cu5-re-163 for NO + CO [73].

剂的脱硝性能。

3.2.3 CuFeO_x催化剂

Liu等^[75]制备了一系列三维有序大孔(3DOM)的

MFe₂O₄尖晶石催化剂, 研究表明, 向催化剂中引入Cu后, 催化性能得到了明显提高. Cu和Fe之间展现出了最佳的协同作用, 有利于在低温条件下, 提高还原性能. 其中, 反应过程中存在的Cu⁺-CO物种被认为是在较低温度下表现出优异催化活性的关键原因.

Wu等^[76]通过溶胶-凝胶法制备了CuFe₂O₄尖晶石催化剂, 并通过改变温度引入不同含量的氧空位. 研究表明引入氧空位进行修饰后, 中高温区间(≥200℃)的NO转化率提升了20%~32%, N₂选择性也得到显著提高, 最终在300℃条件下实现了100%的NO转化率与100%的N₂选择性. 富集的氧空位可增强CuFe₂O₄的氧化还原性能、NO_x吸附与活化能力、活性中心及酸性位点, 从而显著提升CO-SCR性能. 密度泛函理论计算进一步表明, 在氧空位表面NO吸附更易进行, 而竞争性的CO吸附则受到抑制. 同时, 随着氧空位增加, 中间反应能垒显著降低.

3.2.4 CuMnO_x催化剂

MnO_x的氧化还原能力较强, 在低温区表现出显著的NO还原催化活性, 而Cu组分具有较强吸附CO分子的能力, 因此, 将二者复合制备的CuMnO_x催化剂受到了广泛关注.

Qin等^[77]采用一锅溶剂热法制备了花生状Cu_{0.75}-Mn_{2.25}O₄纳米空心尖晶石(Cu_{0.75}Mn_{2.25}O₄-NH). 与Cu_{0.75}-Mn_{2.25}O₄纳米粒子(Cu_{0.75}Mn_{2.25}O₄-NP)相比, Cu_{0.75}-Mn_{2.25}O₄-NH表现出优异的低温催化性能, 在200℃下NO转化率达到90%, 且表观活化能较低(36.4 kJ mol⁻¹). 这与其特殊的形貌和纳米尺度有关, 催化剂的特殊形态可以促进活性物质的分散并提升氧化还原性能(图8). 此外, Mn^{x+}和Cu^{y+}之间的电子传递能够进一步改善Cu_{0.75}Mn_{2.25}O₄-NH催化剂的氧化还原性能.

Xu等^[78]制备了具有尖晶石结构的CuMn₂O₄催化剂, 在排除载体影响的情况下, 研究了SSOV带来的作用. 结果显示, 与经CO预处理的单独的CuO和Mn₂O₃催化剂相比, 经CO预处理的CuMn₂O₄催化剂中Cu-O-Mn结构中的O原子会被移除, 导致相邻Cu和Mn离子之间形成SSOV, 进而使得NO转化率和N₂选择性得到明显提高, 其在200℃下的催化性能进一步提升, 实现了100%的NO转化率和95.7%的N₂选择性.

Fan等^[79]采用Pechini法, 通过控制Cu/Mn摩尔比合成了一系列Cu_xMn_{3-x}O₄尖晶石催化剂, 其中, Cu_{1.5}-

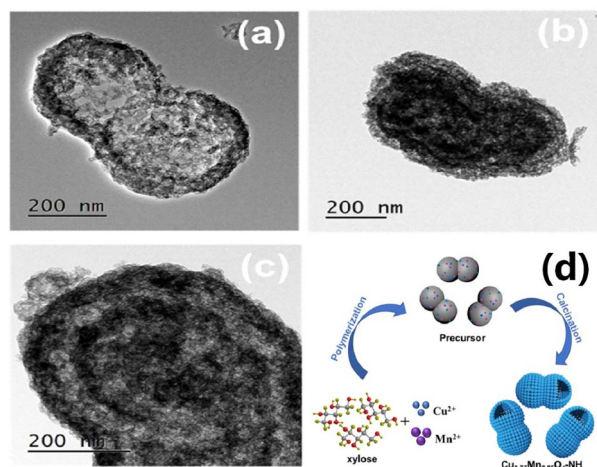


图8 (网络版彩图) (a~c) 花生状Cu_{0.75}Mn_{2.25}O₄纳米空心催化剂的TEM图及(d) 形成示意图^[77]

Figure 8 (Color online) (a~c) TEM images and (d) schematic diagram of the formation of the peanut-shaped Cu_{0.75}Mn_{2.25}O₄ nano-hollow catalyst [77].

Mn_{1.5}O₄催化剂在200℃下的NO转化率为100%. Cu的掺杂可以改变催化剂体系(Cu²⁺ + Mn³⁺ ↔ Mn⁴⁺ + Cu⁺)中的氧化还原平衡, 增加Mn⁴⁺的含量, 从而提高催化剂的氧化还原性能和催化活性; 同时, Cu的掺杂还可促进Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄尖晶石结构的晶粒形成与生长, 从而增大比表面积和粒径. 此外, Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄尖晶石表面保留了较高的Mn⁴⁺/Mn比, 在表面形成了比纯Mn₂O₃更多的活性氧, 可快速补充反应中消耗的表面氧, 避免活性位点失活, 增强了对CO和NO的吸附能力.

对于CuMnO_x而言, Mn具有较好的抗O₂能力, Cu则具有较好的抗H₂O能力, 二者复合可显著提高催化剂的比表面积、Mn⁴⁺含量及酸位数量, 使催化剂的活性温度窗口向低温区拓宽, 还可有效抑制锰离子团聚, 减少硫酸锰生成, 进而提升催化剂的抗硫性能.

4 CO-SCR反应过程

在CO-SCR催化反应中, Langmuir-Hinshelwood (L-H)^[48,86]和Eley-Rideal (E-R)^[39,87]是常见的两种反应机制. 其中, L-H机制是吸附物种之间的反应, E-R机制则是气体分子与吸附物种之间的反应. 而上文中提到的M-v-K反应机理^[88,89]是指反应物与催化剂晶格氧之间的反应过程, 即反应物先与催化剂作用产生氧空位, 然后通过解离和吸附的氧补充氧空位使催化剂氧化

再生.

大多数研究人员认为, Cu基催化剂在CO-SCR过程中主要遵循L-H机理, 其反应路径如下:



式中, ads代表吸附态; *代表催化剂表面氧空位.

首先, NO分子优先吸附在过渡金属Cu的活性位点, 这在一定程度上会抑制CO^[90]的吸附. 反应过程中, 气态NO和CO分别吸附在催化剂表面形成吸附态中间物种NO_{ads}和CO_{ads} (式(1)和(2)), 在催化剂作用下, 吸附态NO被解离成单个O和N, 再分别与活性位点结合形成吸附态O_{ads}和N_{ads} (式(3)). 随着温度的升高, CO易将Cu²⁺还原为Cu⁺并形成氧空位, CO吸附在Cu⁺上, 氧空位的形成会促进NO解离^[91,92], 这一步被认为是CO催化还原NO的关键(式(3)). 吸附的CO可以与O_{ads}反应形成CO₂, 剩余的N_{ads}既可与另一个N_{ads}结合产生N₂, 也可与NO反应生成N₂O (式(4)、(5)和(8)). 当温度持续升高时, Cu⁺进一步被还原为Cu⁰, 形成了更多氧空位, 生成的N₂O在氧空位作用下可以分解成N₂和O_{ads} (式(6)和(7)). 最后, 相邻的CO_{ads}与O_{ads}结合形成CO₂, CO₂从催化剂表面分离, 从而完成了一个完整的催化循环. 催化剂中的金属掺杂策略可以促进活性组分之间的相互作用, 使其具有更好的催化性能^[93,94].

在研究不同价态Cu对催化活性的影响时发现, 在低温时, CO更易吸附在Cu⁺位点^[95], 而聚集的Cu物种则会优先氧化CO而非还原NO, 导致催化活性急剧下降. 但在实际反应中, 反应路径还受到催化剂种类、温度、气氛环境等多种因素的影响.

Li等^[96]制备的CuCe催化剂在250~500℃温度范围内表现出优异的NO_x和CO催化活性, 但在不同温度条件下的反应机理存在差别: 在较低温度(100~300℃)时遵循E-R机理; 在较高温度(301~500℃)时, 吸附态NO_x和CO发生反应, 遵循L-H机理.

Liu等^[97]制备了Cu_{1.2}FeMg_{2.8}-LDO催化剂, 用于CO选择性催化还原NO. Cu_{1.2}FeMg_{2.8}-LDO催化剂在

150~600℃的宽工作温度范围内具有较高的CO-SCR活性, 175℃时的NO转化率达50%, 225℃时转化率升至100%, 且催化剂的稳定性和抗水性能突出. 此外, 他们还提出了Cu_{1.2}FeMg_{2.8}-LDO催化剂上CO-SCR反应的机理, 如图9所示: 低温下, CO捕获Cu²⁺-O-Fe³⁺, Cu²⁺-O-Cu²⁺中的氧物种生成Cu⁺-□-Fe²⁺, Cu⁺-□-Cu⁺, Cu⁺以及Fe²⁺活性位点充足, 可以形成足够的Cu⁺-CO和Fe²⁺-CO与吸附的NO_x (桥接硝酸盐和双齿硝酸盐)反应, 遵循L-H机制; 但随着温度升高, 晶格氧流失, 氧空位含量增加, 氧空位上的NO解离为[N]和[O]自由基, 气相CO直接参与反应, 符合E-R机理.

Liu等^[75]制备了一系列三维有序大孔(3DOM)的MFe₂O₄尖晶石催化剂, 研究结果同样表明, 低温条件下(<200℃), NO优先吸附, CO夺取Cu²⁺-O-Cu²⁺/Cu²⁺-O-Fe³⁺中的活性氧, 生成Cu⁺-□-Cu⁺, Cu⁺-□-Fe²⁺并伴随Cu⁺-CO的生成, 吸附物种之间的反应遵循L-H机理; 当温度逐渐升高(≥200℃)时, CO继续夺取Fe³⁺-O-Fe³⁺中的氧, 形成Fe²⁺-□-Fe²⁺, 促进NO解离, 气相CO与氧空位解离NO产生的[O]、[N]自由基反应生成CO₂和N₂ (或N₂O), N₂O可被进一步还原为N₂, 对应E-R机理.

Jin等^[74]在研究一系列金属掺杂的复合金属氧化物催化剂时发现, Cu²⁺-O_v-M^{δ+}位点(其中δ代表M阳离子的低价态)与表面氧空位的协同作用对提高CuM₂O₄催化剂的CO-SCR性能发挥了至关重要的作用. 这一作用不仅优化了Cu²⁺/Cu⁺氧化还原循环, 还显著提高了晶格氧迁移率. 基于深入的表征分析和机理研究,

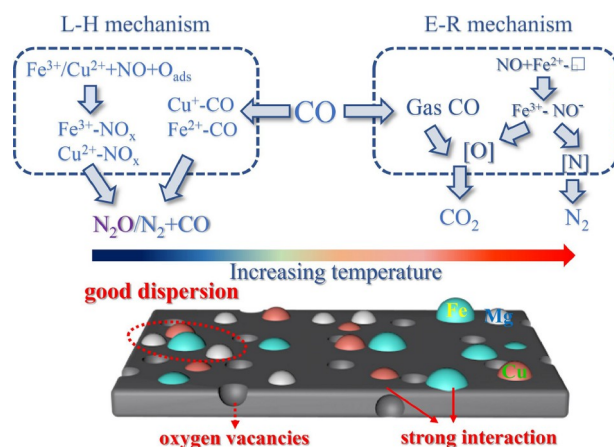


图9 (网络版彩图) Cu_{1.2}FeMg_{2.8}-LDO催化剂去除NO的反应机理示意图^[97]

Figure 9 (Color online) Reaction diagram of Cu_{1.2}FeMg_{2.8}-LDO catalyst for NO removal ^[97].

他们提出了CuM₂O₄催化剂上CO-SCR反应的两种可能机制:

(1) 氧空位辅助途径: NO分子首先填补在Cu²⁺-O_v-Co²⁺位点的氧空位上, N-O键断裂, 形成高活性的[N]和[O]自由基; [O]物种与气态CO反应生成CO₂, [N]相互结合形成N₂; 同时, CO分子与晶格氧反应生成CO₂并产生新的氧空位, 然后NO分子再次填充氧空位, 形成循环. 氧空位数量随温度的升高而增加, N₂O易在其上解离成N₂.

(2) 吸附氧辅助途径: CO分子首先吸附在Cu²⁺物种上, 与吸附氧结合形成碳酸盐; 随后NO与碳酸盐反应生成吸附态NO₂和气态CO₂; 接着, 气态CO与吸附态NO₂反应生成CO₂和吸附态NO; 最终, 吸附态NO又解离成[N]和[O]自由基, 进一步完成CO-SCR循环.

综上所述, 不同反应条件下(特别是温度), 催化剂的CO-SCR反应机理不同, 主要涉及L-H和E-R两种路径. 无论遵循哪种反应途径, NO的解离一直被认为是CO催化还原NO的关键步骤, 其效率直接决定了CO-SCR的催化性能. 因此我们可以通过掺杂金属, 构筑协同氧空位SSOVs, 进一步提高NO的解离效率, 从而促进催化活性. 此外, Cu的价态和氧空位在NO的吸附与分解过程中也始终发挥着关键作用.

5 总结与展望

以CO为还原剂还原NO_x的CO-SCR反应是当今极具发展前景的脱硝技术, 可以同时消除工业废气中的CO和NO_x, 而开发高效的CO-SCR催化剂是该技术实现商业化的关键挑战. 本文以Cu基催化剂为核心, 系统介绍了单组分Cu基催化剂、负载型双组分Cu基催化剂以及非负载型双组分Cu基催化剂, 探讨了载体的不同形貌和暴露晶面对催化性能的影响, 分析了引入

不同金属组分后与Cu离子、载体之间的相互作用, 以及催化性能. 随后, 本文还阐述了不同Cu基催化剂上CO-SCR过程中可能存在的反应机理(包括L-H机理和E-R机理), 指出反应路径会受催化剂组成、反应条件等因素的影响, 并对CO-SCR催化剂的未来研究方向进行了展望, 可从以下方面进行优化. (1) 优化载体结构: 采用CeO₂、MOFs衍生物等作为载体以提高活性组分的分散程度, 并形成大量的氧空位, 促进反应进行. (2) 多金属协同改性: 引入Ce、Mn、Fe等金属, 构建双组分或多组分体系, 促进金属间电子转移, 实现氧化还原循环; 不同金属间形成SSOVs, 促进NO的解离. (3) 高效的前驱体: 以LDH/MOFs作为前驱体, 对活性位点进行调控, 调节Cu⁰、Cu⁺、Cu²⁺的种类和数量并使其高度分散, 促进NO与CO的吸附. (4) 还原预处理: 使用CO或H₂对催化剂进行还原预处理, 生成更多的SSOVs, 调节催化剂的活性位点.

但目前, CO-SCR脱硝技术的工业化应用仍面临诸多挑战, 也有许多需要努力的方向. (1) 目前CO-SCR技术主要处于中试阶段, 已在钢铁厂烧结等场景开展试点应用, 但尚未实现大规模工业化推广. (2) 在实际反应体系中, 废气中一般还含有SO₂、O₂、H₂O等气体, 导致催化剂失活加速. 尾气温度波动(如冷启动阶段低温、工况变化导致高温)会影响催化性能稳定性, 与现有的NH₃-SCR工业催化剂相比仍存在劣势. (3) 若想实现催化剂的工业化, 就必须开发高效抗中毒催化剂, 结合尾气预处理技术(如脱硫、除尘)降低杂质影响; 优化催化剂合成工艺; 设计适配CO-SCR反应的反应器. (4) 对于不同种类的Cu基催化剂, 反应气氛在催化剂表面的吸附及反应过程值得重点关注. 未来可将更多的表征手段与理论计算相结合, 从而更深入地探究CO-SCR的反应机理, 进而指导研发具有更高脱硝活性和N₂选择性的CO-SCR催化剂.

参考文献

- 1 Chu B, Ding Y, Gao X, Li J, Zhu T, Yu Y, He H. *Engineering*, 2022, 15: 13–16
- 2 Wang X, Lei Y, Yan L, Liu T, Zhang Q, He K. *Sci Total Environ*, 2019, 676: 18–30
- 3 Wang H, Dang X, Huang Y, Wang W, Yan D, Yu X, Ren Y, Qu J. *Surfs Interfaces*, 2024, 48: 104310
- 4 Zheng Y, Guo Y, Xu X, Zhu T. *Catal Lett*, 2022, 152: 1752–1759
- 5 Alamgholiloo H, Asgari E, Sheikhmohammadi A, Ghasemian N, Hashemzadeh B, Nourmoradi H. *Sci Rep*, 2024, 14: 3277
- 6 Guo K, Ji J, Song W, Sun J, Tang C, Dong L. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 297: 120388
- 7 He G, Gao M, Peng Y, Yu Y, Shan W, He H. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 6995–7003

- 8 Du Y, Gao F, Zhou Y, Yi H, Tang X, Qi Z. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9: 106372–106389
- 9 Meng ZW, Deng M, Fan YL, Wang YD, Zhou ZH, Li YP, Yan Y, Wu Y. *J Xihua Univ (Nat Sci)*, 2022, 41: 1–9, 27 (in Chinese) [孟忠伟, 邓盟, 范咏玲, 汪永东, 周子航, 李跃平, 闫妍, 吴怡. 西华大学学报(自然科学版), 2022, 41: 1–9, 27]
- 10 Gholami Z, Luo G, Gholami F, Yang F. *Catal Rev*, 2021, 63: 68–119
- 11 Zou W, Liu L, Zhang L, Li L, Cao Y, Wang X, Tang C, Gao F, Dong L. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 505: 334–343
- 12 Ji Y, Chen X, Liu S, Song S, Xu W, Jiang R, Chen W, Li H, Zhu T, Li Z, Zhong Z, Wang D, Xu G, Su F. *ACS Catal*, 2023, 13: 1230–1239
- 13 Feng C, Liu X, Zhu T, Hu Y, Tian M. *Appl Catal A-Gen*, 2021, 622: 118218
- 14 Gao F, Liu ZS, Pan KK, Liu MM, Dai B, Dan JM, Yu F. *Chem Ind Eng Pro*, 2024, 43: 1851–1862 (in Chinese) [高飞, 刘志松, 潘珂珂, 刘敏敏, 代斌, 但建明, 于锋. 化工进展, 2024, 43: 1851–1862]
- 15 You Y, Chen S, Li J, Zeng J, Chang H, Ma L, Li J. *J Hazard Mater*, 2020, 383: 121117
- 16 Liu S, Ji Y, Liu B, Xu W, Chen W, Yu J, Zhong Z, Xu G, Zhu T, Su F. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2303297
- 17 Bai Y, Miao C, Deng S, Wang H, Wu Z. *Sep Purif Tech*, 2025, 352: 128039
- 18 Bai Y, Gao S, Sun Y, Ouyang W, Zhou Y, Wang H, Wu Z. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 9105–9114
- 19 Wang Q, Han X, Chen K, Liu K, Yang X, Zhang Y. *J Environ Sci*, 2025, 152: 416–428
- 20 Yang L, Li J, Cao G, Yang Y, Luo W, Zhang Z, Feng L, Zhang X, Liu B. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11: 111262
- 21 Li J, Zhao J, Cai JY, Chen PB. *J Beijing Univ Technol*, 2022, 48: 1208–1214 (in Chinese) [李坚, 赵晶, 蔡建宇, 陈普波. 北京工业大学学报, 2022, 48: 1208–1214]
- 22 Tao L, Wang J, Qin Q, Chu B, Gao P, Qiu J, Li Q, Du X, Dong L, Li B. *Surfs Interfaces*, 2024, 44: 103654
- 23 Li X, Jiang Y, Ren S, Chen Z, Wang M, Li J, Yang J, Chen H. *Mol Catal*, 2023, 549: 113524
- 24 Pan Y, Li N, Li K, Ran S, Wu C, Zhou Q, Liu J, Li S. *Chem Eng J*, 2023, 461: 141814
- 25 Wen Z, Huang B, Shi Z, Yang Z, Dai M, Li W, Zi G, Luo L. *RSC Adv*, 2022, 12: 14964–14975
- 26 Takagi N, Ishimura K, Miura H, Shishido T, Fukuda R, Ehara M, Sakaki S. *ACS Omega*, 2019, 4: 2596–2609
- 27 Wang L, Cheng X, Wang Z, Sun R, Zhao G, Feng T, Ma C. *Energy Fuels*, 2019, 33: 11688–11704
- 28 Lu D, Du YL, Liu JN, Wu CH, Fan ZY, An X, Wu X. *J Funct Mater*, 2022, 53: 11007–11014 (in Chinese) [鲁冬, 杜亚丽, 刘江宁, 武超辉, 范昭阳, 安霞, 吴旭. 功能材料, 2022, 53: 11007–11014]
- 29 Shi Q, Wang Y, Guo S, Han ZK, Ta N, Li G, Baiker A. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 6543–6552
- 30 He Y, Liu J, Zhang G, Zang P, Li G, Wang Y. *J Energy Inst*, 2022, 104: 142–155
- 31 Cheng X, Su D, Wang Z, Ma C, Wang M. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43: 21969–21981
- 32 Souza MS, Araújo RS, Oliveira AC. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27: 30649–30660
- 33 Wang Z, Huang J, Luo B, Ning S, Deng W, Zhao B, Sun S, Su Y. *Fuel*, 2023, 348: 128565
- 34 Zhou NR, Yang Z, Tang Y, Zhang MQ, Zha YP, Liu MM, Yu F, Liu J. *J Mater Chem A*, 2024, 12: 12524–12532
- 35 Patel A, Shukla P, Chen J, Rufford TE, Wang S, Rudolph V, Zhu Z. *Chem Eng Res Des*, 2015, 101: 27–43
- 36 Patel A, Shukla P, Pan GT, Chong S, Rudolph V, Zhu Z. *J Environ Chem Eng*, 2017, 5: 2350–2361
- 37 Hu Y, Dong L, Shen M, Liu D, Wang J, Ding W, Chen Y. *Appl Catal B-Environ*, 2001, 31: 61–69
- 38 Li J, Zhu J, Fu S, Tao L, Chu B, Qin Q, Wang J, Li B, Dong L. *Fuel*, 2023, 339: 126962
- 39 Iwamoto M, Yokoo S, Sakai K, Kagawa S. *J Chem Soc Faraday Trans 1*, 1981, 77: 1629–1638
- 40 Patel A, Shukla P, Rufford T, Wang S, Chen J, Rudolph V, Zhu Z. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 409–410: 55–65
- 41 Zhang R, Shi D, Zhao Y, Chen B, Xue J, Liang X, Lei Z. *Catal Today*, 2011, 175: 26–33
- 42 Perumal SK, Kaisare N, Kummari SK, Aghalayam P. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10: 108288
- 43 Souza MS, Martins AJ, Ribeiro JAS, Campos A, Oliveira AC, Jucá RF, Saraiva GD, Torres MAM, Rodríguez-Castellón E, Araujo RS. *Catalysts*, 2023, 13: 527
- 44 Shu H, Liu YL, Jia Y. *J Mol Struct*, 2022, 1251: 132046
- 45 Bagheri M, Masoomi MY. *Coord Chem Rev*, 2022, 468: 214643
- 46 Zhou X, Zhai X, Ge G, Dan J, Pan K, Tian J, Sun R, Dai B, Pfeiffer H, Yu F. *Chem Eng J*, 2020, 388: 124270
- 47 Wang Y, Zhang L, Li R, He H, Wang H, Huang L. *Chem Eng J*, 2020, 381: 122757
- 48 Li L, Wang Y, Zhang L, Yu Y, He H. *Catalysts*, 2020, 10: 396

- 49 Wang D, Huang B, Shi Z, Long H, Li L, Yang Z, Dai M. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 15443–15453
- 50 Zhao K, Li Z, Yan T, Gao Z, He Q, Wang Q, Liu W, Zhang J, Zhao X, Liu L, Liu C. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11: 109757
- 51 Wang J, Gao F, Yi H, Liu H, Xiong T, Du Y, Zhou Y, Duan E, Tang X. *Sep Purif Tech*, 2023, 325: 124684
- 52 Shi X, Chu B, Wang F, Wei X, Teng L, Fan M, Li B, Dong L, Dong L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 40509–40522
- 53 Cheng X, Zhang X, Su D, Wang Z, Chang J, Ma C. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 239: 485–501
- 54 Zhang L, Yao X, Lu Y, Sun C, Tang C, Gao F, Dong L. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 509: 334–345
- 55 Wang J, Xing Y, Su W, Li K, Zhang W. *Fuel*, 2022, 321: 124050
- 56 Ding Y, Shi Y, Xiong W, Sun JH, Li C, Zhang YQ, Guo J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 57182–57192
- 57 Liu Z, Yu F, Dong D, Gui R, Li W, Sun R, Wan Y, Dan J, Wang Q, Dai B. *Appl Surf Sci*, 2021, 566: 150704
- 58 Gholami Z, Luo G, Gholami F. *New J Chem*, 2020, 44: 709–718
- 59 Li Z, Zhang Y, Jiang Q, Xu L, Han ZK, Baiker A, Li G. *Langmuir*, 2023, 39: 6957–6963
- 60 Li WJ, Tsai S, Wey MY. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 3456–3465
- 61 Zhao R, Wei X, Chu B, Chen K, Qin Q, Liu H, Zhou Y, Li B, Dong L. *Appl Surf Sci*, 2022, 580: 152277
- 62 Zha Y, Zhou N, Fu R, Sun W, Yang S, Xiong Z, Wang Q, Liu M. *ChemCatChem*, 2025, 17: e01267
- 63 Teng Z, Huang S, Li N, Zhou Q. *Catalysts*, 2022, 12: 534
- 64 Pan Y, Li N, Ran S, Wen D, Luo Q, Li K, Zhou Q. *Ind Eng Chem Res*, 2022, 61: 9991–10003
- 65 Li J, Zhao H, Yu Y, Guo R, Wu Z, Dong Y, Wang H, Wu Y, Lu Q. *Appl Surf Sci*, 2025, 680: 161405
- 66 Li D, Yu Q, Li S, Wan H, Liu L, Qi L, Liu B, Gao F, Dong L, Chen Y. *Chem Eur J*, 2011, 17: 5668–5679
- 67 Yang Y, Yang L, Cao G, Cui Y, Feng L, Jia L, Zhang X, Li J, Liu B. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6: 4803–4811
- 68 Zhang Y, Zhao L, Kang M, Chen Z, Gao S, Hao H. *Chem Eng J*, 2021, 426: 131873
- 69 Xu Z, Li Y, Lin Y, Wang B, Gao P, Zhu T. *Catal Sci Technol*, 2022, 12: 737–749
- 70 Zhang Y, Zhao L, Duan J, Bi S. *Sep Purif Tech*, 2020, 234: 116081
- 71 Deng Y, Shi X, Wei L, Liu H, Li J, Ou X, Dong L, Li B. *J Alloys Compd*, 2021, 869: 159231–159240
- 72 Wang Y, Jiang Q, Xu L, Han ZK, Guo S, Li G, Baiker A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 61078–61087
- 73 Chen K, Chu B, Qin Q, Ou X, Zhao R, Wei X, Wu H, Li B, Dong L. *Appl Surf Sci*, 2022, 589: 153052
- 74 Jin Q, Han L, Li N, Zhang T, Gao E, Yao M, Yao S, Wu Z, Li J, Zhu J, Wang W. *Fuel*, 2024, 360: 130553
- 75 Liu H, Liu L, Wei L, Chu B, Qin Z, Jin G, Tong Z, Dong L, Li B. *Fuel*, 2020, 272: 117738
- 76 Wu C, Li N, Pan Y, Chen X, Chen L, Zhou Q, Huang Z. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12: 113218
- 77 Qin Y, Fan S, Li X, Gan G, Wang L, Yin Z, Guo X, Tadé MO, Liu S. *ACS Appl Nano Mater*, 2021, 4: 11969–11979
- 78 Xu X, Liu X, Ma L, Liang N, Yang S, Liu H, Sun J, Huang F, Sun C, Dong L. *ACS Catal*, 2024, 14: 3028–3040
- 79 Fan F, Wang L, Wang L, Liu J, Wang M. *Catalysts*, 2022, 12: 591
- 80 Deng C, Huang Q, Zhu X, Hu Q, Su W, Qian J, Dong L, Li B, Fan M, Liang C. *Appl Surf Sci*, 2016, 389: 1033–1049
- 81 Deng C, Qian J, Yu C, Yi Y, Zhang P, Li W, Dong L, Li B, Fan M. *RSC Adv*, 2016, 6: 113630–113647
- 82 Xiong Y, Yao X, Tang C, Zhang L, Cao Y, Deng Y, Gao F, Dong L. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 4416–4425
- 83 Sun R, Yu F, Wan Y, Pan K, Li W, Zhao H, Dan J, Dai B. *ChemCatChem*, 2021, 13: 2709–2718
- 84 Ou X, Chen K, Wei L, Deng Y, Li J, Li B, Dong L. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 5744–5757
- 85 Liu J, Shi X, Liu H, Dong L, Li B. *Appl Surf Sci*, 2020, 533: 147498
- 86 Wang J, Gao F, Dang P, Tang X, Lu M, Du Y, Zhou Y, Yi H, Duan E. *Chem Eng J*, 2022, 450: 137374
- 87 Liu H, Liang Q, Liu J, Liu X, Li D, Xie S, Jin L, Dong L, Li B, Yao Y. *Environ Sci-Nano*, 2020, 7: 3136–3154
- 88 Hu X, Wang Z, Liu X, Wang X, Xiong C, Wang L, Li C. *Mol Catal*, 2024, 557: 113988
- 89 Lian D, Chen M, Wang H, Li C, Liu B, Dai G, Hou S, Liu Y, Ji Y. *Catalysts*, 2024, 14: 462
- 90 Zhou YS, Gao FY, Tang XL, Yi HH, Meng JX. *Chem Ind Eng Pro*, 2019, 38: 4941–4948 (in Chinese) [周远松, 高凤雨, 唐晓龙, 易红宏, 孟婧轩. 化工进展, 2019, 38: 4941–4948]
- 91 Yao X, Xiong Y, Zou W, Zhang L, Wu S, Dong X, Gao F, Deng Y, Tang C, Chen Z, Dong L, Chen Y. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 144: 152–165
- 92 Wang X, Li X, Mu J, Fan S, Wang L, Gan G, Qin M, Li J, Li Z, Zhang D. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 15459–15469
- 93 Shi Y, Chu Q, Xiong W, Gao J, Huang L, Zhang Y, Ding Y. *Chem Eng Process*, 2020, 159: 108232

- 94 Liu Z, Yu F, Pan K, Zhou X, Sun R, Tian J, Wan Y, Dan J, Dai B. *Chem Eng J*, 2021, 422: 130099
95 Yao X, Gao F, Yu Q, Qi L, Tang C, Dong L, Chen Y. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 1355–1366
96 Li X, Ren S, Jiang Y, Chen Z, Wang L, Liu M, Chen T. *Catal Today*, 2023, 418: 114082
97 Liu J, Zang P, Liu X, Mi J, Wang Y, Zhang G, Chen J, Zhang Y, Li J. *Fuel*, 2022, 317: 123469

Research progress of Cu-based catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with CO

Yan Du, Yun Ye, Yue Wang, Ziyi Li, Ziru Jia, Peng Wang^{*}, Chengyang Yin^{*}

Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

**Corresponding authors (email: pwang@syu.edu.cn; yincy@syu.edu.cn, ycy2006cc@126.com)*

Abstract: Nitrogen oxides (NO_x) are an important factor that causes ecological environmental problems and affects human health, representing simultaneously one of the most recalcitrant air pollutants to eliminate. The conventional ammonia selective catalytic reduction (NH₃-SCR) confronts many challenges, such as ammonia slip and irreversible poisoning deactivation of the catalysts. Consequently, research emphasis has shifted toward the carbon monoxide selective catalytic reduction (CO-SCR), in which CO serves as the reductant. CO-SCR is currently regarded as a promising denitration technology that enables the simultaneous abatement of CO and NO_x, thereby fulfilling the concept of “treating waste with waste”. It also eliminates the need for additional reducing agents, avoiding the risk of secondary pollution, and thus exhibits irreplaceable advantages in flue gas treatment. An efficient catalyst is the core of the CO-SCR, compared with noble metal catalysts, transition metal Cu-based catalysts have been extensively studied due to their low cost, variable valence states and excellent catalytic performance. This paper reviews the applications of a variety of supported mono-metallic catalysts, supported bimetallic Cu-based catalysts, and non-supported bimetallic Cu-based catalysts in the CO-SCR process. Introduces the catalytic performance of the catalysts, as well as the influences of carrier types and morphologies, different metal components and their interactions. Meanwhile, it also provides an overview of the reaction mechanisms about Cu-based catalysts in the CO-SCR process. This study provides theoretical basis and research directions for the development and application of novel catalysts in the future.

Keywords: Cu-based, catalyst, selective catalytic reduction of NO_x with CO, denitration, catalytic activity

doi: [10.1360/SSC-2025-0268](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0268)