文章编号：1674－2869(2026)01－0018－08

CeO_2-NiO-CuO三金属催化剂的制备及其CO选择性催化还原性能研究

李鹏松，罗海彬，覃远航*
武汉工程大学化工与制药学院，绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学)，
新型反应器与绿色化工技术湖北省重点实验室(武汉工程大学)，湖北 武汉 430205

摘　要：氮氧化物(NO_x)和一氧化碳(CO)广泛存在于工业废气和机动车尾气中，对生态环境和人类健康可构成严重威胁，CO选择性催化还原NO(CO-SCR)技术因可同时去除NO_x和CO而备受关注。CO-SCR技术的核心在于催化剂，而高效、低成本CO-SCR催化剂的缺失是目前限制该技术大规模应用的关键因素之一，因而基于熔盐法构筑了一种低成本、高活性的CeO_2-NiO-CuO三金属氧化物催化剂。CO-SCR性能测试表明，该催化剂在低温条件下表现出优异的活性：在100 ℃时NO转化率达到44%，110 ℃时提升至61%(相较于CeO_2-NiO催化剂提高了10%)，并在150 ℃时实现100%转化。采用X射线衍射、扫描电镜、透射电镜、拉曼、氢气程序升温还原、N_2吸附/脱附、X射线光电子能谱等技术系统研究了催化剂的微观结构、表面化学状态和氧化还原性能。结果表明，部分Cu和Ni进入CeO_2晶格，诱导催化剂表面产生了大量氧空位(OVs)，显著增强了催化剂的氧化还原能力。CeO_2-NiO-CuO催化剂优异的CO-SCR性能主要归因于：(1)丰富的OVs促进了NO的吸附与活化；(2)增强的氧化还原能力加速了CO对NO的还原过程。本研究为高效CO-SCR催化剂的设计和开发提供了新的思路。

关键词：氮氧化物；CO-选择性催化还原；CeO_2-NiO-CuO；氧空位；氧化还原性能
中图分类号：X511.06　　**文献标识码**：A　　**DOI**：10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202504007

Synthesis of CeO_2-NiO-CuO trimetallic catalyst and its CO selective catalytic reduction performance

LI Pengsong, *LUO Haibin*, *QIN Yuanhang**
School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory of Green Chemical Engineering Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Hubei key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China

Abstract: Nitrogen oxides (NO_x) and carbon monoxide (CO), widely present in industrial waste gases and vehicle exhaust, pose severe threats to the ecological environment and human health. The CO-SCR technology (CO selective catalytic reduction) of NO has attracted considerable attention because it enables simultaneous removal of NO_x and CO. The core of CO-SCR lies in catalysts, yet the lack of efficient, low-cost catalysts remains a key factor limiting its large-scale application. Herein, a low-cost, highly active CeO_2-NiO-CuO trimetallic oxide catalyst was prepared using a molten-salt method. CO-SCR performance tests showed that the catalyst exhibited excellent activity at low temperatures, achieving 44% NO conversion at 100 ℃, 61% at 110 ℃ (a 10% improvement over the CeO_2-NiO catalyst), and complete conversion (100%) at 150 ℃. The microstructure, surface chemical states, and redox properties of the catalyst were systematically characterized

收稿日期：2025-04-11
基金项目：国家自然科学基金(52370118、52000084)
作者简介：李鹏松，硕士研究生。Email：3227043217@qq.com
***通信作者**：覃远航，博士，教授。Email：qyhsir@qq.com
引文格式：李鹏松，罗海彬，覃远航. CeO_2-NiO-CuO三金属催化剂的制备及其CO-SCR性能研究[J]. 武汉工程大学学报，2026，48(1)：18-25.

using XRD, SEM, TEM, Raman, H_2-TPR, N_2 adsorption-desorption, and XPS. The results indicated that partial incorporation of Cu and Ni into the CeO_2 lattice induced formation of abundant oxygen vacancies (OVs) on the surface of the catalyst, significantly enhancing its redox capacity. The superior CO-SCR performance of the catalyst was primarily attributed to (1) the rich OVs promoting NO adsorption and activation, and (2) the enhanced redox capability accelerating the reduction of NO by CO. This study provides new insight for developing highly efficient CO-SCR catalysts.

Keywords: nitrogen oxides; CO-selective catalytic reduction; CeO_2-NiO-CuO; oxygen vacancies; redox property

氮氧化物(NO_x)的排放是造成许多环境问题的关键因素之一，它不仅会与大气中的水汽反应生成硝酸，进而引发酸雨等环境问题，还作为关键前体物质参与光化学反应，导致光化学烟雾污染。并且NO_x在地面臭氧生成过程中扮演着决定性角色，加剧了大气氧化性污染[1]。同时，CO作为一种高毒性气体，不仅对人体呼吸系统具有直接危害，还会通过参与大气氧化过程促进二次污染物的形成。因此，协同控制NO_x和CO的排放，对于改善大气环境质量、实现环境可持续发展具有重要的战略意义。在此背景下，CO-选择性催化还原(selective catalytic reduction，SCR)技术作为一种能够同时高效去除NO和CO的双功能净化技术，在环境治理领域展现出显著的应用优势和广阔的发展前景。该技术不仅实现了两种主要污染物的协同治理，还充分利用了烟气中的CO作为还原剂，体现了“以废治废”的绿色环保理念，是一种极具应用潜力的污染控制技术。

该技术的关键在于高效且低成本催化剂的设计。近年来，氧化铈(CeO_2)凭借其良好的氧化还原特性、丰富的氧空位(oxygen vacancies，OVs)和优异的储氧能力，在CO-SCR催化体系中占据重要地位。然而，单一组分的CeO_2催化剂在CO-SCR反应中表现出的催化效率往往难以满足实际应用需求。深入研究表明，NO的解离是CO-SCR反应的关键步骤，其中OVs在此过程中发挥着重要作用，能够有效削弱N—O键能并促进其断裂[2]。所以为了提升催化性能，研究人员发现将一种或几种合适的外来过渡金属引入CeO_2可以显著改善其催化活性。在所形成的复合金属氧化物中，掺杂金属的引入能够借助电荷补偿机制诱导产生OVs[3]，从而增强了催化剂的催化性能。近年来的研究进展表明，通过调控Ni物种中独特的Ni^{3+}/Ni^{2+}氧化还原对作为催化活性中心，可显著提高CO-SCR反应的催化性能[4]。Li等[5]通过浸渍法成功制备了Ni掺杂的Fe/CeO_2催化剂，在150 ℃和体积分数0.5% O_2条件下实现了体积分数92%的NO转化率。深入表征发现，掺杂的Ni能与Fe物种相互作用，增大了催化剂的比表面积。更重要的是，这种改性促使催化剂表面形成更多的OVs和表面协同氧空位(surface synergistic oxygen vacancies，SSOVs)，从而显著改善了氧化还原性能。同样的，在CO-SCR催化剂中，Cu因其显著降低N—O键的解离能垒，从而在相对温和的条件下实现NO的高效转化[6]。Pan等[7]采用二维水滑石前驱体制备了CuCoAl-LDO催化剂，在150 ℃实现了96.6%的NO转化率。该催化剂具有125.5 m^2/g的高比表面积，并且由于Cu和Co之间的协同作用，催化剂表面形成了SSOVs(Cu^+-□-Co^{3+}，□表示氧空位)，促进了NO的解离。

基于此，本文采用熔盐法设计合成了一系列CeO_2-NiO-CuO三金属催化剂，考察了其在CO-SCR反应中的脱硝活性，结合X射线衍射、扫描电镜、透射电镜、拉曼、氢气程序升温还原、N_2吸附/脱附、X射线光电子能谱等技术，深入解析了催化剂的晶体结构、微观形貌、元素价态及表面化学性质，探究了三金属之间的协同作用，为开发高效低温脱硝催化剂提供了重要的实验依据。

1　实验部分

1.1　催化剂的制备

采用熔盐法制备了3种不同组成的催化剂：CuO-(NiO/CeO_2)(Cu与Ni或Ce摩尔比为1∶21)、NiO-CeO_2(Ni与Ce摩尔比为6∶15)，以及CeO_2-NiO-CuO系列催化剂[n(Ce)∶n(Ni)∶n(Cu)分别为15∶5∶1、15∶6∶1、15∶7∶1，分别记为CeO_2-NiO-CuO-1、CeO_2-NiO-CuO-2、CeO_2-NiO-CuO-3]。以CeO_2-NiO-CuO-1为例，首先，将0.25 g $Cu(NO_3)_2\cdot xH_2O$、1.94 g $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$和8.68 g $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$作为前驱体，加入玛瑙研钵进行充分研磨。研磨完成后，将混合物转移到坩埚中，以550 ℃(1 ℃·min^{-1})煅烧5 h。待其自然冷却后，得到催化剂记为CeO_2-NiO-CuO-1。

1.2　CO-SCR反应活性的测试

CO-SCR测试在固定床石英管反应器中进行，该反应器中心配备了1个热电偶。实验中，将

0.5 g过筛的催化剂装入内径为6 mm的石英管固定床反应器中。在进行CO-SCR测试前，需要对催化剂进行预处理：在N_2气体中，以10 ℃·min^{-1}的升温速率将催化剂从室温升至300 ℃，并在此温度下保持1 h，然后冷却至室温。CO-SCR实验的具体条件为：[NO]=500×10^{-6}[CO]=1 000 ×10^{-6}，N_2作为平衡气体，WHSV=20 000 mL·g^{-1}·h^{-1}。采用程序升温方式(5 ℃/min)从室温升至目标温度(100~250 ℃范围内多个温度点)，每个温度点恒温1 h进行稳态测试。在实验过程中，使用装有红外传感器的烟气分析仪连续监测和记录NO和N_2O的实时浓度。NO的转化率(X_{NO})[式(1)]和N_2的选择性(S_{N_2})[式(2)]则是基于反应平衡后1 h的实验数据，通过对每种气体的平均浓度进行计算得出。

$$X_{NO}=\frac{[NO]_{in}-[NO]_{out}}{[NO]_{in}} \quad (1)$$

$$S_{N_2}=100\%-\frac{2\times[N_2O]_{out}}{[NO]_{in}-[NO]_{out}} \quad (2)$$

其中“in”下标和“out”下标分别表示稳态下NO和N_2O的入口和出口浓度。

1.3 催化剂性能表征

催化剂的形貌和结构通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope，SEM；Sigma 300，Zeiss)、透射电子显微镜(transmission electron microscope，TEM；JEM-F200，JEOL)和X射线衍射仪(X-ray diffraction，XRD；D8 advance，Bruker)进行表征。采用高真空物理吸附分析仪(Anton Paar)对催化剂的结构性能进行分析。在ChemBET Pulsar化学吸附仪上进行氢气程序升温还原(H_2-TPR)和氧气程序升温脱附(O_2-TPD)测试。

2 结果与讨论

2.1 CeO_2-NiO-CuO催化剂CO-SCR性能评价

在常压固定床反应器中，在100~300 ℃的宽反应温度窗口内评估了CeO_2-NiO-CuO催化剂的CO-SCR催化性能。如图1(a)所示，CeO_2-NiO-CuO-2催化剂在低温脱硝反应中表现出显著优势。在100 ℃的低温条件下，其NO转化率即可达到44%；当温度升至150 ℃时，达到100% NO转化率。相比之下，NiO-CeO_2催化剂的活性稍逊，而CuO-NiO和CuO-CeO_2催化剂的脱硝效率较差，即使在150 ℃时，其转化率仍低于50%。这一现象表明，仅由Cu与Ni或Ce构成的双金属体系难以形成较强的相互作用，而Cu、Ni、Ce三者的协同作用能够显著增强催化剂的CO-SCR性能。此外，通过调控Ni的掺杂量，进一步考察了CeO_2-NiO-CuO催化剂的活性变化趋势。如图1(c)所示，随着Ni含量的增加，NO转化率呈现先上升后下降的趋势，说明适量引入Ni有助于优化催化性能。同时，Cu的掺杂对催化剂的低温活性具有一定的促进作用。

研究表明，在CO-SCR反应过程中，NO不仅可被还原为无害的N_2，还可能生成副产物N_2O。图1(b)和1(d)展示了不同催化剂的N_2选择性随温度的变化趋势。观察发现，催化剂的N_2选择性随反应温度升高而显著提升，但在150 ℃以下时几乎检测不到N_2生成，表明该温区的主要还原产物为N_2O；当温度高于150 ℃时，N_2选择性显著提升，其顺序依次为：CeO_2-NiO-CuO-2 > NiO-CeO_2 > CuO-NiO > CuO-CeO_2。其中，CeO_2-NiO-CuO-2催化剂在200~300 ℃范围内展现出卓越的N_2选择性，接近100%，这意味着在此温度区间内NO能够被完全转化为环境友好的N_2，满足绿色排放要求。

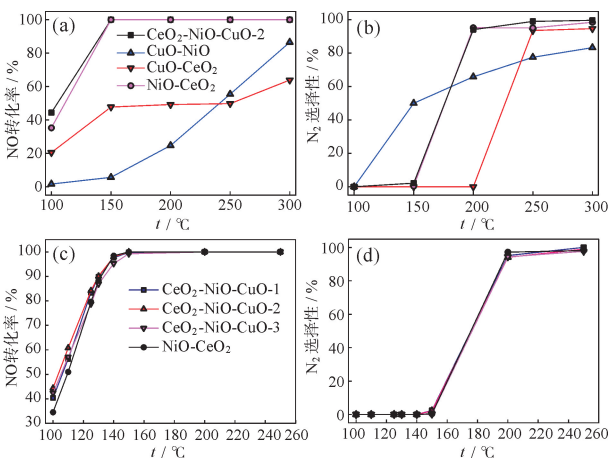

图1 NO转化率(a、c)及N_2选择性(b、d)

Fig. 1 NO conversion (a, c) and N_2 selectivity (b, d)

2.2 CeO_2-NiO-CuO催化剂结构形貌表征

2.2.1 CeO_2-NiO-CuO催化剂XRD表征 通过XRD分析，探讨了所有催化剂的晶体结构特征。XRD分析结果如图2(a)所示。对于NiO-CeO_2催化剂，在2θ=28.6°、33.1°、47.5°、56.3°、59.1°、69.4°、76.7°、79.1°和88.4°处均出现了与立方相CeO_2(萤石结构，PDF #43-1002)对应的特征衍射峰，分别归属于(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420)和(422)晶面。这些衍射峰的位置和强度与纯CeO_2样品基本一致，表明Ni的引入并未显著改变CeO_2的晶体结构。此外，在37.2°、43.3°、62.9°和75.4°处还检测到微弱的衍射峰，对应于立

方相 NiO（PDF #44-1159）的（101）、（012）、（104）和（113）晶面。相比之下，CuO-CeO_2 催化剂的 XRD 谱图中仅呈现 CeO_2 的典型晶相特征峰，而 CuO 对应的特征衍射峰未被检测到。这可能源于两个因素：一是 Cu 的掺杂量较低，二是 Cu 物种在 CeO_2 表面呈现高度分散状态。值得注意的是，通过对催化剂主衍射峰（111）的放大观察发现，与纯 CeO_2 相比，Ni 或 Cu 掺杂后该衍射峰位置向高角度偏移了 0.14°，这可能是由于金属离子掺入导致 CeO_2 晶格发生畸变所致。如图 2（b）所示，在 CeO_2-NiO-CuO 三元催化剂中依然难以观察到明显的 CuO 衍射峰，进一步证实了 Cu 物种在载体表面的高度分散。根据文献报道，这种高分散状态往往伴随着非晶态金属氧化物的形成，能够产生更多的缺陷位点和活性中心，从而显著提升催化剂的 NO 还原性能[8-9]。

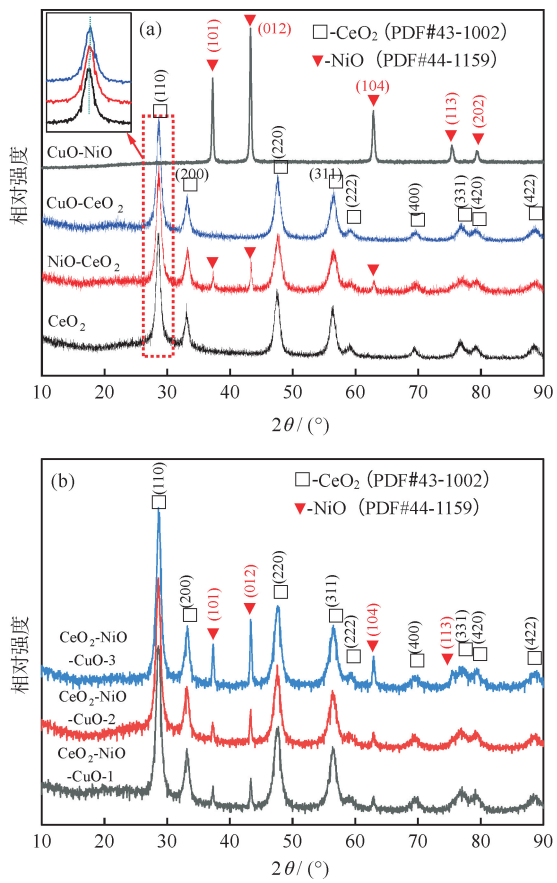

图 2　催化剂的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of catalysts

2.2.2　CeO_2-NiO-CuO 催化剂的 Raman 表征　拉曼光谱分析为研究催化剂的晶格结构和氧空位缺陷提供了重要手段。图 3 展示了催化剂的拉曼光谱分析结果，对于 CeO_2 样品，拉曼光谱在 462 cm^{-1} 处出现 1 个明显的特征峰，对应于立方萤石结构中 Ce-O_8 八面体的 F_{2g} 对称振动模式[10-11]。相较于 CeO_2，CuO-CeO_2，NiO-CeO_2 以及 CeO_2-NiO-CuO 催化剂均展现出更宽的 F_{2g} 振动带。这种谱带宽化主要源于两个结构因素：（1）催化剂的晶粒尺寸减小；（2）金属掺杂诱导产生的 OVs 浓度提升。进一步分析发现，在 500~650 cm^{-1} 的弱振动归因于 CeO_2 的缺陷诱导（D）模式，该振动峰与 CeO_2 晶格中的 OVs 缺陷直接相关[10-12]，这表明 Ni 和 Cu 的加入会形成更多的 OVs。与纯 CeO_2 相比，金属掺杂催化剂的 F_{2g} 峰均发生明显的红移现象，其中 CeO_2-NiO-CuO-2 催化剂的红移程度最为显著。这一现象与 XRD 分析结果相互印证，表明 Ni^{2+}（0.069 nm）和 Cu^{2+}（0.073 nm）离子成功掺入 CeO_2 晶格（Ce^{4+} 离子半径为 0.097 nm），导致晶格畸变和电荷不平衡[13]。特别值得关注的是，由于 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 离子半径与 Ce^{4+} 存在显著差异，它们的掺入会引发 CeO_2 晶格的显著应变，进而促进更多 OVs 的形成。结合催化性能测试结果可以推断，CeO_2-NiO-CuO-2 催化剂中形成的丰富 OVs 是其表现出最优异 CO-SCR 催化活性的关键因素。

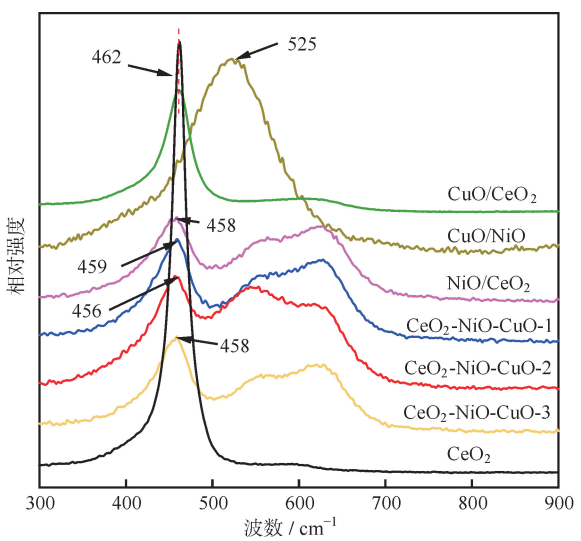

图 3　催化剂的拉曼光谱图

Fig. 3　Raman spectra of catalysts

2.2.3　CeO_2-NiO-CuO 催化剂 N_2 吸脱附的表征　N_2 吸脱附结果［图 4（a）］显示，所有催化剂均呈现典型的 IV 型等温线特征，表明催化剂具有明显的介孔结构。值得注意的是，当相对压力 p/p_0>0.6 时，吸附-脱附曲线出现明显的 H3 型回滞环，这可能是由于样品中存在尺寸或形状不均匀的颗粒堆积所形成的介孔结构所致[14]。通过 BJH 方法计算的孔径分布曲线［图 4（b）］显示，催化剂呈现出独特的双峰分布特征，其峰值位于 2.2、14.5 nm 处，表明催化剂中存在两种不同尺寸的孔道结构。分析发现，

所有催化剂的孔径分布范围较宽(1.5~50.0 nm),其中Cu-CeO_2催化剂表现出最大的孔容。比较不同催化剂的孔径分布可以发现,CeO_2-NiO-CuO和CeO_2-NiO催化剂具有高度相似的分布曲线,其主峰均位于14.5 nm附近,这说明二者的孔结构主要取决于CeO_2-NiO载体的固有特性。由于Cu的掺杂量较低,其对材料孔结构的调控作用有限,使CeO_2-NiO-CuO催化剂的孔容数值介于CeO_2-NiO和CuO-NiO之间。

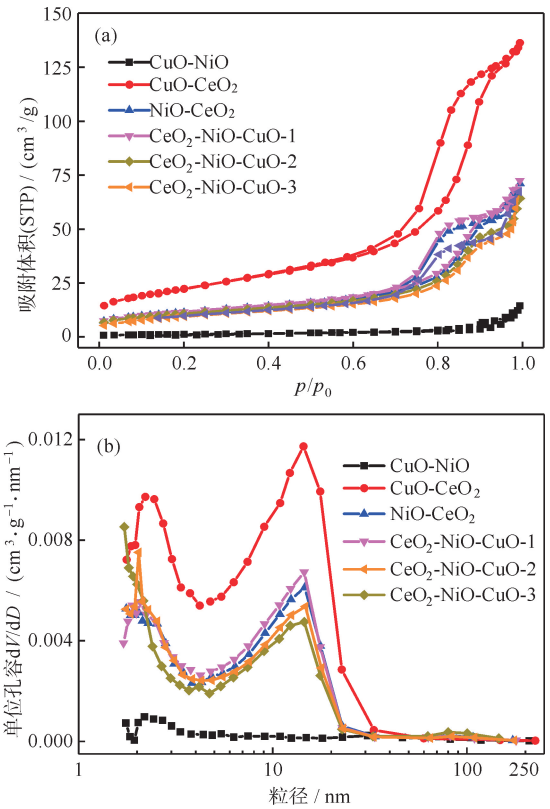

图4 不同催化剂的(a)N_2吸附-脱附等温曲线(b)孔径分布曲线

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of catalysts

表4中详细列出了催化剂的比表面积、孔容和孔径数据。其中,CuO-CeO_2催化剂展现出最优异的织构特性,其比表面积(79.8 $m^2·g^{-1}$)和总孔容(0.213 $cm^3·g^{-1}$)最大,同时具有最小的平均孔径(8.7 nm)。对比之下,CuO-NiO的比表面积(12.3 $m^2·g^{-1}$)和总孔隙体积(0.022 $cm^3·g^{-1}$)最小,平均孔径最大(14.8 nm)。测试结果表明,CeO_2-NiO-CuO催化剂与CeO_2-NiO催化剂织构特性表现出高度相似性,二者的比表面积、总孔体积及平均孔径等参数基本相当。进一步分析发现,3种催化剂的比表面积呈如下顺序:CuO-CeO_2(79.8 $m^2·g^{-1}$)>CeO_2-NiO-CuO(38.6 $m^2·g^{-1}$)>CuO-NiO(12.3 $m^2·g^{-1}$),发现具有较大比表面积的催化剂并未表现出最优的催化活性,这表明比表面积并不是决定CO-SCR催化性能的唯一因素。此外,对比CeO_2-NiO-CuO和CeO_2-NiO催化剂的结构参数可知,Cu的掺杂对催化剂的比表面积和孔容影响甚微,说明Cu物种的引入不会阻碍催化剂的孔道结构。

表4 催化剂的织构特征

Table 4 Textural properties of catalysts

样品	S_{BET} / ($m^2·g^{-1}$)	V / ($cm^3·g^{-1}$)	$D_{(BJH)}$ / nm
CuO-NiO	4.3	0.022	14.8
CuO-CeO_2	79.8	0.213	8.7
NiO-CeO_2	40.6	0.111	9.8
CeO_2-NiO-CuO-1	41.7	0.113	9.4
CeO_2-NiO-CuO-2	38.6	0.100	9.3
CeO_2-NiO-CuO-3	35.0	0.105	10.4

2.2.4 CeO_2-NiO-CuO催化剂的TEM表征 图5(a)和图5(b)为CuO-NiO催化剂的TEM图像。观察发现,该催化剂主要由不规则类球状NiO颗粒构成,其粒径分布较宽(20~150 nm),表面相对平整。此外,NiO颗粒表面可能附着有CuO颗粒。高分辨图像[图5(b)]进一步揭示了NiO颗粒内部存在丰富的介孔结构,孔径集中在5~10 nm。相比之下,CuO-CeO_2催化剂呈现出显著不同的形貌特征[图5(c,d)]。该催化剂由5~15 nm的CeO_2纳米颗粒紧密堆积而成,形成独特的虫孔状多孔结构。高分辨透射电镜[图5(d)]清晰地显示出0.31、0.35 nm的晶格间距,分别对应CeO_2的(111)和(220)晶面[15]。值得注意的是,在CeO_2晶粒间可观察到0.2 nm的晶格条纹,这与CuO(110)晶面相吻合[16]。这些CuO纳米颗粒与CeO_2晶格紧密接触,说明部分Cu原子可能进入了CeO_2晶格内部。特别值得关注的是,两种催化剂都具有丰富的孔道结构:CuO-NiO催化剂中存在5~10 nm的介孔,而CuO-CeO_2催化剂中则含有2~10 nm的介孔。这些孔道结构不仅提供了大量的表面缺陷位点,还可能促进活性氧物种的生成[17],从而显著影响催化性能。此外,CuO在CeO_2载体上的高度分散状态也为其优异的催化活性提供了结构基础。

图5(e,f)展示了CeO_2-NiO-CuO催化剂的TEM图像。图像清晰显示,催化剂的粗糙表面是由5~15 nm的CeO_2纳米颗粒紧密堆积形成,整体呈现典型的虫孔状多孔结构,同时还可以明显观察到分散有20~150 nm的不规则球状NiO颗粒,而CuO因其含量较低其颗粒在TEM图中不明显。

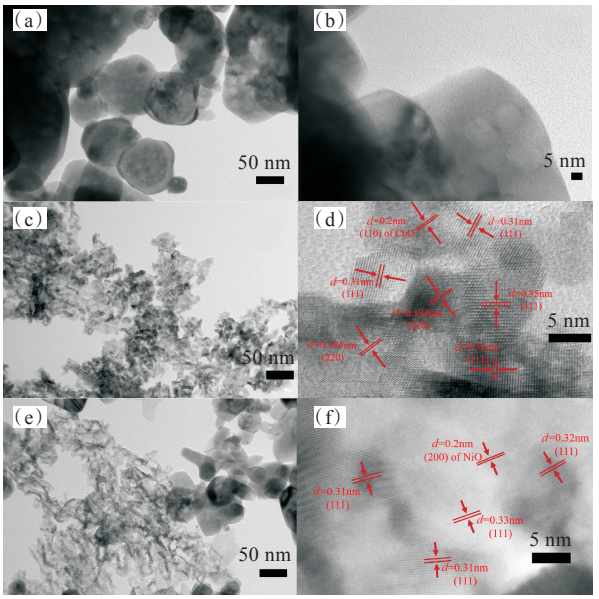

图 5　CuO-NiO(a、b)，CuO-CeO_2(c，d)和 CeO_2-NiO-CuO-2(e，f)的 TEM 图像

Fig. 5　TEM images of CuO-NiO(a, b), CuO-CeO_2(c, d) and CeO_2-NiO-CuO-2(e, f)

从 CeO_2-NiO-CuO 更高倍数的 5 nm 图像[图 5(f)]中进一步观察结构，存在很多 0.31~0.33 nm 的晶格条纹间距，这对应于 CeO_2 的(111)晶面，较大的 CeO_2 晶体之间可以识别出少量晶格条纹间距约为 0.2 nm 的晶面，这对应 NiO 的(200)晶面[18]，推测有一些 Ni 原子被并到 CeO_2 晶格中。这与催化剂的 XRD 表征结果一致。

2.3　CeO_2-NiO-CuO 催化剂的 XPS 表征

图 6(a)展示了 CuO-NiO 和 CeO_2-NiO-CuO-2 催化剂的 Ni 2p XPS 谱图。对于 CuO-NiO 催化剂，Ni $2p_{1/2}$ 和 Ni $2p_{3/2}$ 的结合能数值分别对应 872.1、854.5 eV，其卫星峰分别出现在 879.6、861.2 eV，这些特征峰与 NiO 中 Ni^{2+} 的典型峰位相符[19]，表明形成的氧化物主要是 NiO。当在 CeO_2-NiO-CuO-2 催化剂中，Ni 2p 光谱结合能发生化学位移，Ni $2p_{3/2}$ 主峰向低结合能方向移动至 854.3 eV，同时其卫星峰位移至 882.6 eV，这种明显的化学位移表明 Ni 的电子状态发生了显著改变。结合能的变化可归因于 Ni 与 CeO_2 晶格之间的强相互作用，导致部分 Ni 离子进入 CeO_2 晶格，并与晶格中的 Ce 和 O 原子产生电子转移。此外，Ni 物种在 CeO_2 表面的高度分散状态以及 Ni、Cu 和 Ce 三者间的协同作用，可能是导致 Ni 2p 信号强度减弱的主要原因[20]。图 6(b)比较了 CuO-CeO_2 和 CeO_2-NiO-CuO-2 催化剂的 Ce 3d XPS 谱图。分析表明，两种催化剂的 Ce 3d 谱图基本一致，均呈现 Ce^{4+} 的特征峰并伴随少量 Ce^{3+} 的存在，说明 Ni 的引入并未改

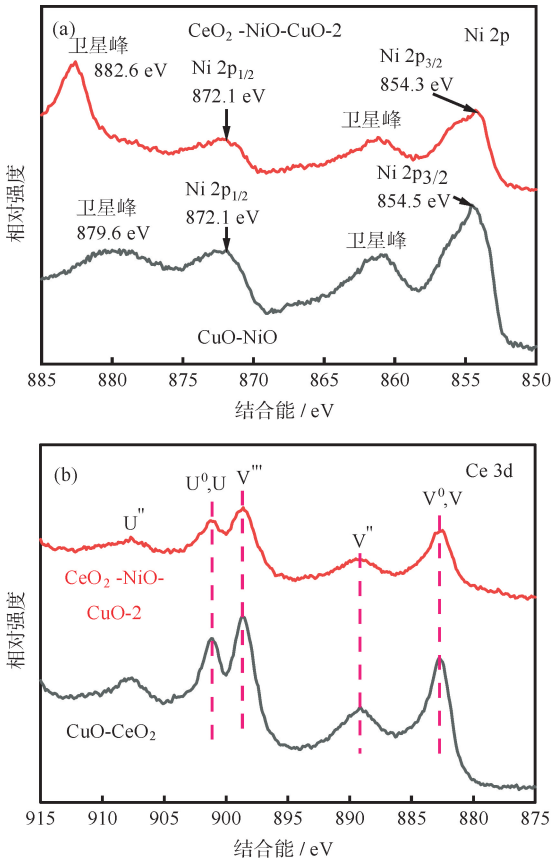

图 6　催化剂的 Ni 2p(a)和 Ce 3d (b)XPS 图谱

Fig. 6　Ni 2p (a) and Ce 3d (b) XPS spectra of catalysts

变 Ce 物种的化学状态。综合 TEM、XRD 和 Raman 表征结果，可以确认两种催化剂中 CeO_2 的晶格结构保持稳定，即使在较高 Ni 掺杂量条件下，CeO_2 的主体晶型结构仍保持完整。

催化剂的 O 1s 光谱如图 7 所示。通过分峰拟合可将 O 1s 光谱拟合成 3 个峰，529.4 eV 处的晶格氧(O_α，M—O—M)、531.4 eV 处的氧空位(O_β，M—□—M)以及 532.5 eV 处的表面吸附氧(O_γ，包括—OH、$—CO_3$ 及物理吸附 O_2)[10, 21]。通过分峰拟合计算各特征氧物种的相对含量(表 5)，O_β 的相对含量呈现 CeO_2-NiO-CuO-2 > CuO-CeO_2 > CuO-

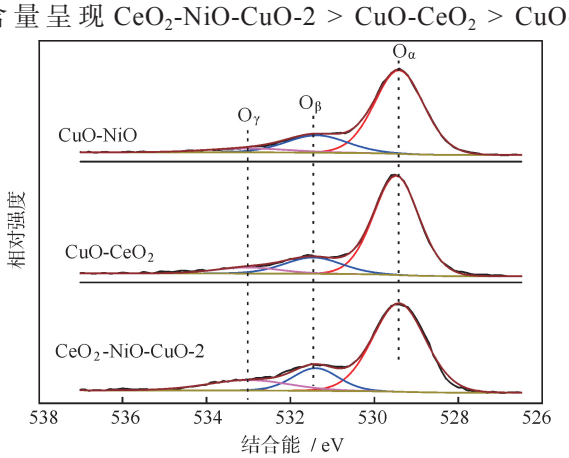

图 7　催化剂的 O 1s XPS 图谱

Fig. 7　O 1s XPS spectra of catalysts

NiO的递变规律。OVs在N—O键活化和NO解离过程中起决定性作用，这一特性直接解释了催化性能的差异：CeO_2-NiO-CuO-2表现出最优的催化活性，而CuO-NiO的催化效率最低，且3种催化剂的性能与其O_β含量成正相关。这一现象证实Ni和Cu的协同掺杂可显著提升CeO_2中OVs浓度，进而增强催化活性。

表5 催化剂的O 1s XPS图谱分析数据

Table 5 Analysis results based on the O1s XPS spectra of catalysts

样品	晶格 O_α / %	空位 O_β / %	表面 O_γ / %
CuO-NiO	71.21	15.73	13.06
CuO-CeO_2	71.19	16.07	6.74
CeO_2-NiO-CuO-2	74.57	19.33	6.10

2.4 CeO_2-NiO-CuO催化剂的H_2-TPR表征

为了进一步探索这种相互作用，进行了H_2-TPR表征分析。所有催化剂的H_2-TPR图谱如图8所示。从图8(a)可知，纯CeO_2在50~600 ℃整个测试过程中，仅在491 ℃附近出现一个微弱的H_2还原峰，这归因于CeO_2表面Ce^{4+}还原成Ce^{3+}($Ce^{4+}\rightarrow Ce^{3+}$)[22]。向$CeO_2$中引入Ni或Cu时，还原过程开始变得复杂。NiO的引入显著降低了还原温度(324 ℃)，较纯CeO_2(491 ℃)和NiO(410 ℃)分别降低了167、86 ℃。类似地，CuO-CeO_2的还原峰温度降至237 ℃，较CeO_2和纯CuO(322 ℃)分别降低了254、85 ℃。这种显著的低温还原特性证实了Ni和Cu物种与CeO_2之间存在强相互作用，有效提升了催化剂的氧化还原能力。

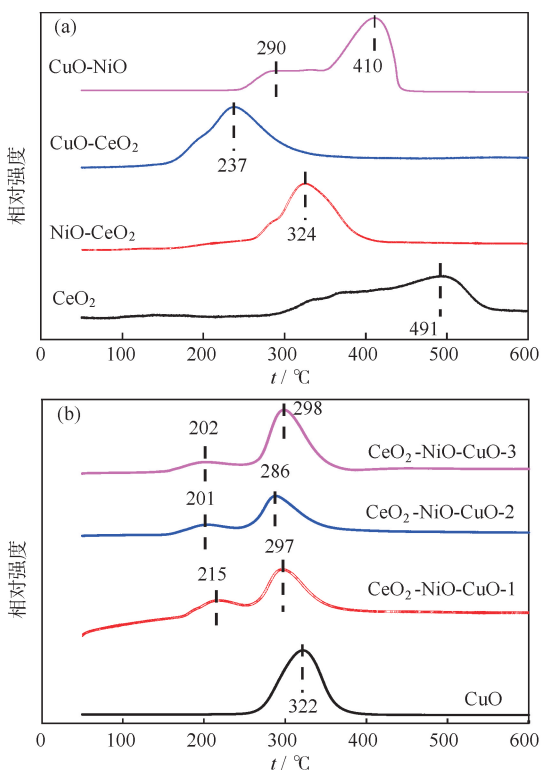

图8 催化剂的H_2-TPR图谱

Fig. 8 H_2-TPR profiles of catalysts

CeO_2-NiO-CuO催化剂的H_2-TPR分析显示其具最优的低温还原特性。特别是CeO_2-NiO-CuO-2，表现出最优还原性能，在201、286 ℃分别出现肩峰和主还原峰，这一结果与该催化剂在CO-SCR反应中表现出的最高催化活性高度一致。综合多种表征结果(TEM、XRD、Raman和XPS)表明，熔盐法制备过程中Ni和Cu原子成功掺杂进入CeO_2晶格，这种结构显著增强了金属氧化物间的协同作用。催化剂的还原性能排序为：CeO_2-NiO-CuO-2 > CeO_2-NiO-CuO-3 > CeO_2-NiO-CuO-1 > CuO-CeO_2 > NiO-CeO_2 > CuO-NiO > CuO > CeO_2。值得注意的是，H_2-TPR还原性能与催化剂的氧迁移能力直接相关，进而影响OVs的生成效率。这一排序与CO-SCR活性顺序完全一致，证实了CeO_2-NiO-CuO体系的氧化还原性能是决定其催化活性的关键因素。熔盐法合成过程中Ni离子对CeO_2晶格的掺杂不仅增强了氧化还原性能，更促进了反应过程中活OVs的形成，从而显著提升了催化效率。

3 结 论

本研究采用熔盐法制备了CeO_2-NiO-CuO三金属催化剂，并系统考察了其CO-SCR催化性能。结果表明，与双金属催化剂(CuO-NiO、NiO-CeO_2和CuO-CeO_2)相比，三金属CeO_2-NiO-CuO催化剂表现出显著增强的低温催化活性。该催化剂在100 ℃反应条件下NO转化率已达44%，当温度提升至150 ℃时即可实现NO的完全转化(100%)。并通过表征证实，熔盐合成策略显著强化了Cu、Ni与Ce的界面协同作用，促进Cu、Ni被掺杂进CeO_2晶格中，这种掺杂诱导产生了两方面关键效应：(1)提升了催化剂OVs的浓度；(2)增强了催化剂的氧化还原能力。这些结构优势共同构成了该催化剂在CO-SCR反应中展现卓越催化性能的本质原因，其中OVs作为活性中心促进了反应物的活化，而增强的氧化还原能力则加速了催化循环的进行。

参考文献

[1] CHONG X X, WANG Y, LIU R H, et al. Pollution characteristics and source difference of gaseous

elemental mercury between haze and non-haze days in winter [J]. Science of the Total Environment, 2019, 678: 671-680.

[2] XU Z C, LI Y R, LIN Y T, et al. A review of the catalysts used in the reduction of NO by CO for gas purification [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(7): 6723-6748.

[3] GU X R, LI H, LIU L C, et al. Promotional effect of CO pretreatment on CuO/CeO_2 catalyst for catalytic reduction of NO by CO [J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(2): 139-145.

[4] WANG Y, ZHU A M, ZHANG Y Z, et al. Catalytic reduction of NO by CO over NiO/CeO_2 catalyst in stoichiometric NO/CO and $NO/CO/O_2$ reaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 81(1/2): 141-149.

[5] LI S H, CHEN X G, WANG F, et al. Promotion effect of Ni doping on the oxygen resistance property of Fe/CeO_2 catalyst for CO-SCR reaction: activity test and mechanism investigation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 431: 128622.

[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] PAN K K, YU F, LIU Z S, et al. Enhanced low-temperature CO-SCR denitration performance and mechanism of two-dimensional CuCoAl layered double oxide [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 108030.

[8] YI Y N, LIU H, CHU B X, et al. Catalytic removal NO by CO over $LaNi_{0.5}M0.5O_3$ (M = Co, Mn, Cu) perovskite oxide catalysts: tune surface chemical composition to improve N_2 selectivity [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 511-521.

[9] LIU Z S, YU F, PAN K K, et al. Two-dimensional vermiculite carried CuCoCe catalysts for CO-SCR in the presence of O_2 and H_2O: experimental and DFT calculation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 422: 130099.

[10] LIU L J, YAO Z J, DENG Y, et al. Morphology and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of CuO/CeO_2 for NO reduction by CO [J]. ChemCatChem, 2011, 3(6): 978-989.

[11] YU Q, LIU L J, DONG L H, et al. Effects of Ce/Zr ratio on the reducibility, adsorption and catalytic activity of CuO/Cex Zr_{1-x} O_2/γ-Al_2O_3 catalysts for NO reduction by CO [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96(3/4): 350-360.

[12] WEBER W, HASS K, MCBRIDE J. Raman study of CeO_2: second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects [J]. Physical Review. B, Condensed Matter, 1993, 48(1): 178-185.

[13] WANG X Q, SHEN M Q, WANG J, et al. Enhanced oxygen buffering by substitutional and interstitial Ni point defects in ceria: a first-principles DFT+U study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(22): 10221-10228.

[14] ADJIMI S, GARCÍA-VARGAS J M, DÍAZ J A, et al. Highly efficient and stable Ru/K-OMS-2 catalyst for NO oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 219: 459-466.

[15] LÓPEZ J M, GILBANK A L, GARCÍA T, et al. The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2015, 174: 403-412.

[16] PHUTANON N, PISITSAK P, MANUSPIYA H, et al. Synthesis of three-dimensional hierarchical CuO flower-like architecture and its photocatalytic activity for rhodamine b degradation [J]. Journal of Science: Advanced Materials and Devices,2018,3(3):310-316.

[17] GAO W, ZHANG Z Y, LI J, et al. Surface engineering on CeO_2 nanorods by chemical redox etching and their enhanced catalytic activity for CO oxidation [J]. Nanoscale, 2015, 7(27): 11686-11691.

[18] PONNUSAMY P M, AGILAN S, MUTHUKUMARASAMY N, et al. Structural, optical and magnetic properties of undoped NiO and Fe-doped NiO nanoparticles synthesized by wet-chemical process [J]. Materials Characterization, 2016,114: 166-171.

[19] PECK M A, LANGELL M A. Comparison of nanoscaled and bulk NiO structural and environmental characteristics by XRD, XAFS, and XPS [J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(23): 4483-4490.

[20] CHENG X X, ZHANG X Y, SU D X, et al. NO reduction by CO over copper catalyst supported on mixed CeO_2 and Fe_2O_3: Catalyst design and activity test [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 239: 485-501.

[21] DONG L H, ZHANG L L, SUN C Z, et al. Study of the properties of $CuO/VO_x/Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ catalysts and their activities in NO + CO reaction [J]. ACS Catalysis, 2011, 1(5): 468-480.

[22] ZENG S H, ZHANG W L, ŚLIWA M, et al. Comparative study of CeO_2/CuO and CuO/CeO_2 catalysts on catalytic performance for preferential CO oxidation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(9): 3597-3605.

本文编辑：张　瑞