

P 改性 Pt/CeO₂ 单原子催化剂的 CO 低温氧化催化性能研究

翟晓珊¹, 王 骞¹, 王梓林^{1,2}, 吕 岩¹, 郭延文¹, 丁传敏¹

(1. 太原理工大学 化学与化工学院, 山西 太原 030024; 2. 中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘 要: CO 是一种分布广泛的空气污染物, 对环境和人体健康构成重大威胁。目前, CO 热催化氧化被认为是最节能、最高效的转化方法, 而采用传统浸渍法制备的 Pt/CeO₂ 催化剂已接近其催化性能的极限。对于负载型 Pt/CeO₂ 单原子催化剂而言, 载体的表面性质以及金属单原子的局部配位环境对其催化性能有重要影响。通过浸渍法引入磷酸制备了 P 改性单原子催化剂 Pt/CeO₂-yPO_x, 利用 XRD、CO-DRIFTS 和 FT-IR 等方法对催化剂的结构进行了表征, 并对其催化性能进行了研究。结果表明, 当 $m(\text{磷酸})/m(\text{CeO}_2) \leq 0.0850$ 时, Pt 以单原子的形式存在于催化剂中。Pt/CeO₂-yPO_x 中, 形成了 P—O—Pt 配位, 并且其 Lewis 酸量增大, 也产生了微量的 Brønsted 酸, 有利于 CO 吸附。同时, Pt/CeO₂-yPO_x 的还原性能提高, 所以其 CO 低温氧化催化性能明显提升。其中, Pt/CeO₂-0.085PO_x 催化性能最优, 使得 CO 转化温度降低为 40 °C, CO 转化率达到 100% 的温度降低为 110 °C。

关键词: Pt/CeO₂; CO 低温氧化; P 改性; 单原子催化剂

中图分类号: TQ426; O643.3

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2026)04-031-07

Study on catalytic performance of P-modified Pt/CeO₂ single-atom catalyst for low-temperature CO oxidation

ZHAI Xiaoshan¹, WANG Qian¹, WANG Zilin^{1,2}, LV Yan¹, GUO Yanwen¹, DING Chuanmin¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: CO is a widely distributed air pollutant that poses a significant threat to the environment and human health. At present, CO thermal catalytic oxidation is considered to be the most energy-efficient and efficient conversion method, but the Pt/CeO₂ catalyst prepared by traditional impregnation method is close to the limit of its catalytic performance. For supported Pt/CeO₂ single-atom catalyst, the surface properties of the support and the local coordination environments of the metal single-atom play an important role in its catalytic performance. The P-modified single-atom catalyst Pt/CeO₂-yPO_x was prepared by the introduction of phosphoric acid by impregnation, and the structure of the Pt/CeO₂-yPO_x was characterized by XRD, CO-DRIFTS, FT-IR and so on, and the catalytic performance was studied. The results show that when $m(\text{phosphoric acid})/m(\text{CeO}_2) \leq 0.0850$, Pt exists in the catalyst as a single atom. For Pt/CeO₂-yPO_x, P—O—Pt coordination is formed, and its total amount of Lewis acid sites increases, and a trace amount of Brønsted acid is also generated, which is beneficial for the CO adsorption. At the same time, the reduction performance of the catalyst is improved, so the catalytic performance for low-temperature CO oxidation is significantly improved. Pt/CeO₂-0.085PO_x shows the best catalytic performance, reducing the CO conversion temperature to 40 °C and reducing the temperature at which the CO conversion rate reaches 100% to 110 °C.

Keywords: Pt/CeO₂; low-temperature CO oxidation; P-modification; single-atom catalyst

CO 氧化反应作为典型的多相催化反应受到了广泛关注^[1], 特别是在 CO 气体探测、呼吸气体净化

和 CO₂ 激光气体纯化等领域被大量地应用^[2-5]。同时, 该反应也可作为探针反应以探究新的氧化催化

收稿日期: 2025-03-19; 修回日期: 2025-05-14。

基金项目: 山西省自然科学基金(202203021221091)。

第一作者: 翟晓珊(2000—), 硕士研究生, 研究方向为单原子催化剂, E-mail: zhaixiaoshan0724@link.tyut.edu.cn。

通信作者: 丁传敏(1988—), 博士, 副教授, 研究方向为多相催化剂, E-mail: dingchuanmin@tyut.edu.cn。

理论^[6]。CO氧化催化剂一般为金属、氧化物或金属-氧化物体系^[7]。在过去的研究中,许多负载了贵金属的氧化物作为CO氧化的催化剂,而目前单原子催化剂(SAC)在多相催化中受到了极大的关注^[8-9]。单原子催化剂的金属原子高度分散,理论上金属分散度可达100%,是金属原子利用率最大化的理想催化剂。然而,在高温和还原性气氛条件下,单原子催化剂会发生严重的团聚,同时过高的温度、还原性气氛也会导致活性位点的减少^[10-11]。因此,采取金属封装^[12]、高温原子捕获^[13]、金属-载体相互作用调节^[14]、纳米岛构建^[15]、载体改性^[16]和杂原子掺杂^[17]等方式有助于开发稳定的单原子催化剂。

负载型单原子催化剂催化性能与载体性质有很大的关系。合适的载体既能提高贵金属分散度,又能在与贵金属形成协同效应的同时,提供一定数量的酸性和氧化还原位点,进一步提高贵金属吸附反应物的能力^[18]。作为一种过渡金属氧化物,CeO₂具有良好的O₂储存和释放能力、还原性能以及稳定性而被广泛应用于CO氧化催化剂中^[19-24]。酸性载体会增大贵金属缺电子的程度,从而通过吸附反应物使电子平衡,提高催化剂催化活性^[25-26]。CeO₂表面酸性较低,但合理的改性可以对其表面酸性进行有效调节^[27]。CHEN等^[28]利用不同的有机硫酸盐对CeO₂进行了硫酸化处理,使其产生了更强的Lewis酸位点,然而附着在CeO₂表面的硫酸盐造成表面氧的失活,抑制了Ce⁴⁺/Ce³⁺氧化还原性能。对于贵金属而言,调整金属原子的相邻化学环境也是调节单原子催化剂催化性能的有效方法。MA等^[29]利用磷酸二氢铵改性了CeO₂,发现大量电子从Pt转移到P,使Pt单原子更加缺乏电子,促进了催化剂的氢溢出,从而使Pt₁/PO₄-CeO₂-500催化剂表现出优异的氢化活性。然而,当处理温度从500℃提高到600℃后,Pt聚集以及磷氧化物阻塞使催化剂失活。因此,在调节催化剂表面酸性和金属原子的配位环境时,保持催化剂还原性能以及Pt高度分散对CO氧化反应催化剂的设计十分重要。

利用杂原子酸改性结合高温处理有助于设计出高催化性能的Pt/CeO₂单原子催化剂。本文使用磷酸对CeO₂载体进行改性(以下简称“P改性”),采用等体积浸渍法将Pt负载至改性前后载体上制备Pt/CeO₂单原子催化剂,并以CO氧化反应为探针反应测试其催化性能。采用XRD、CO-DRIFTS和FT-IR等方法对催化剂进行表征,探究P改性如何影响催化剂催化性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

纳米CeO₂,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硝酸铂溶液,w(Pt)=18.02%,安徽泽升科技有限公司;磷酸,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;混合气(1%CO+10%O₂+平衡气N₂,百分数为体积分数,下同),太原市泰能气体有限公司;N₂,体积分数99.9%,太原市泰能气体有限公司。

1.2 样品制备

将称量好的纳米CeO₂置于烧杯中并加入去离子水,并超声30min以分散CeO₂,按m(磷酸)/m(CeO₂)=0.1700、0.0850、0.0425、0.0213和0.0106分别加入磷酸溶液,并置于水浴锅中,以100r/min的速率搅拌5h。然后,将混合物转移至120℃烘箱中蒸干溶剂。所得固体经研磨处理后,在马弗炉中以400℃焙烧2h,得到P改性载体CeO₂-yPO_x,其中y=m(磷酸)/m(CeO₂)。

采用等体积浸渍法制备Pt/CeO₂与Pt/CeO₂-yPO_x催化剂,其中Pt的理论负载量为0.3%(质量分数)。将硝酸铂溶液与适量去离子水缓慢地混合后,逐滴滴加到改性前后载体表面。随后,将载体置于80℃烘箱中干燥12h。然后,在N₂氛围下,以5℃/min的升温速率加热至600℃,并在此温度下焙烧10h,研磨后制得催化剂粉末,分别标记为Pt/CeO₂、Pt/CeO₂-0.085PO_x、Pt/CeO₂-0.0425PO_x、Pt/CeO₂-0.0213PO_x和Pt/CeO₂-0.0106PO_x。

1.3 样品表征

采用丹东浩元仪器有限公司DX-2700型X射线衍射仪进行XRD测试,分析催化剂的晶相结构。使用CuK α 辐射源($\lambda=0.15432$ nm),扫描电压和电流为40kV和30mA,扫描速率为8(°)/min,扫描范围为20°~90°。

采用美国赛默飞世尔科技公司Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪进行CO-DRIFTS测试。在200℃、10%CO+90%Ar气氛中预处理30min,待样品冷却至室温后,收集Ar气氛下的背景光谱。然后,在10%CO+90%Ar(20mL/min)氛围下,催化剂进行吸附直至饱和。最后,用Ar进行吹扫。以4cm⁻¹的分辨率收集扫描次数为256次的CO-DRIFTS光谱。

采用日本电子株式会社JEM-2010型高分辨率透射电镜进行TEM测试。电压为200kV。

采用美国赛默飞世尔科技公司ESCALAB 250型光谱仪进行XPS测试,分析催化剂表面元素的化合价态。使用AlK α 射线为激发源(1486.6eV),以C1s结合能(284.8eV)为校准。

采用美国赛默飞世尔科技公司 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪进行 FT-IR 测试。范围为 4000~400 cm⁻¹, 扫描次数为 64 次, 分辨率为 4 cm⁻¹。

采用配备有汞镉碲 (MCT) 检测器的美国赛默飞世尔科技公司 Nicolet iS50 型傅里叶变换光谱仪以漫反射模式进行吡啶吸附的 FT-IR 测试。首先在 400 °C 下用 10% O₂ + 90% Ar 吹扫样品 1 h, 并分别在 300 °C、200 °C 和 100 °C 下收集背景测量值。然后使吡啶蒸气在 100 °C 下进入 IR 池 15 min。最后用 Ar 吹扫 30 min, 在所需的解吸温度 (100 °C、200 °C 和 300 °C) 下收集吸附的 FT-IR 光谱, 计算其酸量。

采用贝士德仪器科技(北京)有限公司 BSD-C300 型全自动化学吸附仪器进行 H₂-TPR 测试。首先将 50 mg 样品装入 U 形石英反应器, 在 300 °C、N₂ 中处理 30 min。待样品冷却至 45 °C 后, 在 5% H₂ + 95% N₂ 气体中以 10 °C/min 的升温速率将样品加热至 900 °C, 并保持 5 min, 通过热导检测器 (TCD) 记录信号。

1.4 催化剂 CO 氧化反应催化性能测试

采用自制微型固定床反应器测试催化剂 CO 氧化反应催化性能。将 0.5 g 催化剂装入内径为 8 mm、外径为 10 mm 和长为 200 mm 的石英管中, 两端使用石英棉固定催化剂。反应气氛为 1% CO + 10% O₂ + N₂ (平衡气) 组成的混合气, 气体流速设置为 45 mL/min。测试温度为 30~300 °C。CO、产物 CO₂ 采用气相色谱

谱进行分析, 温度每升高 10 °C 测试一次, 气相色谱中 CO 特征峰的出现时间约为 32 s。CO 转化率 (X_{CO} , %) 计算公式见式(1)。

$$X_{CO} = \frac{A_{CO,in} - A_{CO,out}}{A_{CO,in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $A_{CO,in}$ 为反应器进口处反应气体中 CO 的特征峰峰面积; $A_{CO,out}$ 为反应器出口处气体中 CO 的特征峰峰面积。

2 结果与讨论

2.1 样品晶相结构分析

Pt/CeO₂、Pt/CeO₂-yPO_x 和 CeO₂ 的 XRD 谱图见图 1。由图 1 可知, 所有样品的衍射峰位于 28.5°、33.1°、47.5°、56.3°、59.1°、69.4°、76.7°、79.1° 和 88.5°, 分别对应于 CeO₂ 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420) 和 (422) 晶面。Pt/CeO₂、Pt/CeO₂-yPO 和 CeO₂ 位于 28.5°、33.1°、47.5° 和 56.3° 处的强衍射峰表明 CeO₂ 具有立方萤石结构^[30-32]。Pt/CeO₂、Pt/CeO₂-yPO_x 和 CeO₂ 的 XRD 谱图无明显的变化, 表明 P 改性并没有改变 CeO₂ 的晶相结构, 可能是由于磷酸使用量较小或在使用磷酸处理 CeO₂ 的过程中, P 物种均匀分散在 CeO₂ 载体表面, 未形成新的晶相。此外, 未观察到位于 39.8° 的 Pt 相关衍射峰, 可能是 Pt 在 CeO₂ 表面高度分散或负载量较小。

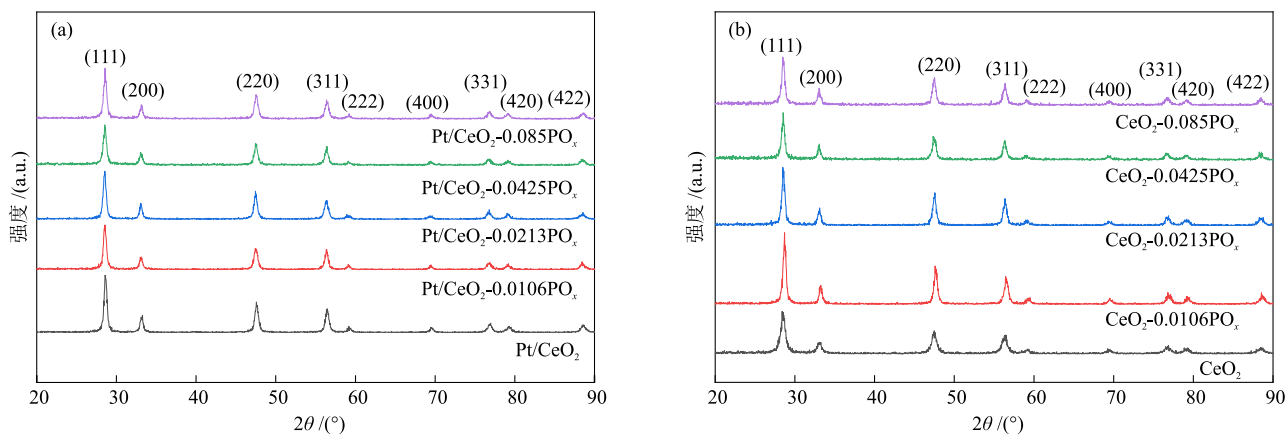


图 1 Pt/CeO₂、Pt/CeO₂-yPO_x 和 CeO₂ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Pt/CeO₂, Pt/CeO₂-yPO_x and CeO₂

2.2 样品 Pt 分散度分析

对 Pt/CeO₂、Pt/CeO₂-yPO_x 进行了 CO-DRIFTS 测试, 结果见图 2。吸附在载体和 Pt 上的 CO 存在形式可以通过位于 2240~1860 cm⁻¹ 的谱带来跟踪^[33]。对于 Pt/CeO₂ 和 Pt/CeO₂-yPO_x, 2086 cm⁻¹ 左右处的特征峰属于吸附在 Pt 上的 CO 物种, 与孤立的 Pt₁ 位对

CO 的线性吸附有关, 即 Pt 物种以单原子形式分散在 CeO₂ 上^[34-35]。对于 Pt/CeO₂-yPO_x, 随着磷酸使用量的增大, Pt 对 CO 的化学吸附峰略微蓝移至 2090 cm⁻¹ (Pt/CeO₂-0.085PO_x), 可能是由于 P 改性使催化剂表面 Pt 缺电子程度增大^[36]。

为进一步确定 Pt 在催化剂上的分散度, 对 Pt/CeO₂

和Pt/CeO₂-0.085PO_x进行了TEM测试,结果见图3。由图3(a)和图3(b)可知,Pt/CeO₂和Pt/CeO₂-0.085PO_x的形貌无明显差别,与XRD的结果一致。图3(c)和图3(d)中无明显的Pt聚集现象,表明Pt在催化剂中高度分散,以单原子的形式存在于催化剂中,与CO-DRIFTS的结果一致,也表明制备的催化剂为单原子催化剂。

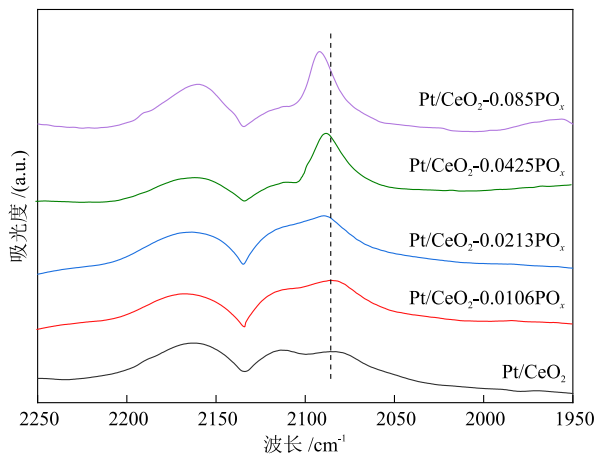


图2 Pt/CeO₂和Pt/CeO₂-yPO_x的CO-DRIFTS谱图
Fig. 2 CO-DRIFTS spectra of Pt/CeO₂ and Pt/CeO₂-yPO_x

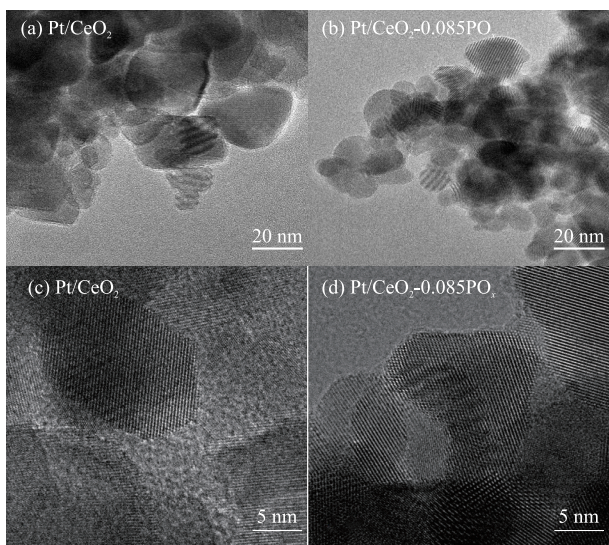


图3 Pt/CeO₂和Pt/CeO₂-0.085PO_x的TEM照片
Fig. 3 TEM images of Pt/CeO₂ and Pt/CeO₂-0.085PO_x

2.3 样品元素化学状态分析

Pt/CeO₂和Pt/CeO₂-yPO_x的Pt 4f和P 2p XPS谱图见图4。由图4(a)可知,谱图中具有两个结合能分别为72.7 eV和76.2 eV的卷积峰,分别对应于Pt²⁺ 4f_{7/2}和4f_{5/2}能级,证明Pt主要以Pt²⁺形态存在于催化剂中,而P改性并未显著改变Pt价态。同时可以看出磷酸用量增大后,Pt的结合能开始向高结合能发生偏移,这可能与Pt的电子转移有关。由图4(b)可知,

随着Pt/CeO₂-yPO_x中磷酸使用量的增大,峰强度逐渐增强,表明催化剂表面形成的PO_x物种含量也在增大。

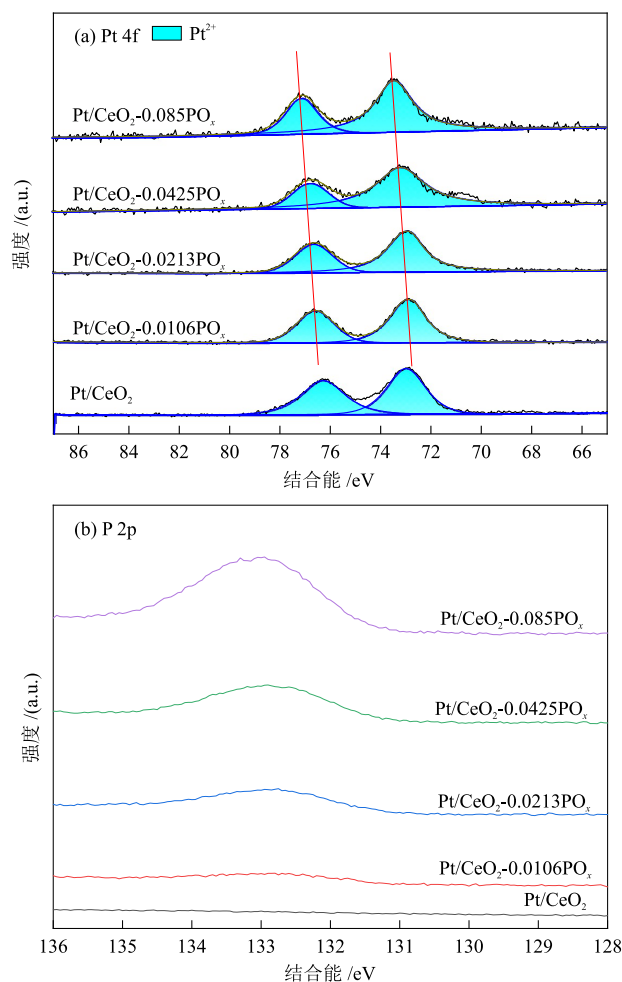


图4 Pt/CeO₂和Pt/CeO₂-yPO_x的Pt 4f和P 2p XPS谱图
Fig. 4 Pt 4f and P 2p XPS spectra of Pt/CeO₂ and Pt/CeO₂-yPO_x

Pt/CeO₂和Pt/CeO₂-yPO_x的O 1s和Ce 3d XPS谱图见图5。由图5(a)可知,Pt/CeO₂的O 1s峰可以卷积为529.4 eV和531.5 eV处的两个峰,这两个峰分别归属于晶格氧(O_L)和空位氧(O_V)。Pt/CeO₂-yPO_x的O 1s峰则可卷积为位于529.4 eV、531.1 eV和532.5 eV处的3个峰,其中前两个峰分别对应于CeO₂的晶格氧和空位氧,而在532.5 eV处的峰对应于P—O—Pt配位,随着磷酸使用量的增大,P—O—Pt峰面积占比不断增大到14.962%(Pt/CeO₂-0.085PO_x),表明P—O—Pt配位数量也在增大。由图5(b)可知,Pt/CeO₂-yPO_x中Ce³⁺峰面积与Ce⁴⁺峰面积之比并没有明显的变化,表明P改性对催化剂表面的Ce物种影响较小。XPS分析揭示了P—O—Pt配位的存在,表明P可能作为电子受体,导致Pt的电子发生部分转移。

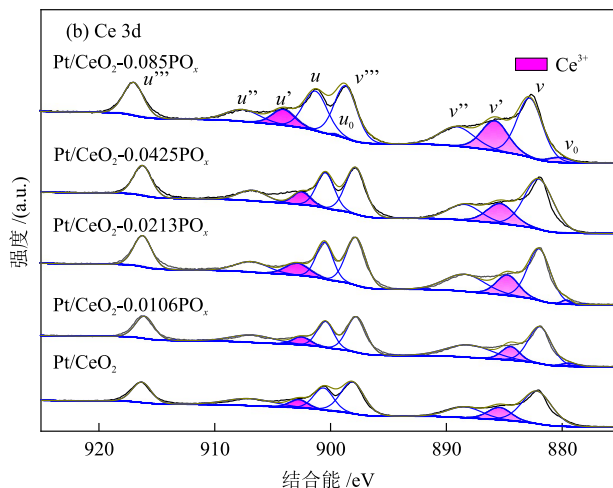
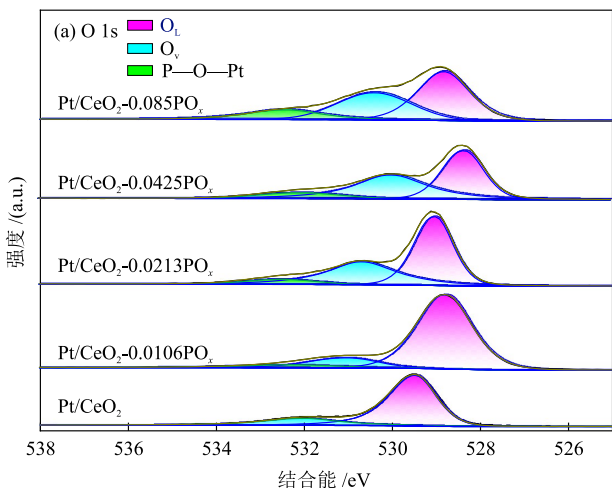


图 5 Pt/CeO₂和Pt/CeO₂-yPO_x的O 1s和Ce 3d XPS谱图
Fig. 5 O 1s and Ce 3d XPS spectra of Pt/CeO₂ and Pt/CeO₂-yPO_x

2.4 样品磷酸基团分析

为验证磷酸基团在载体表面的锚定效果,对CeO₂和CeO₂-yPO_x进行了FT-IR表征,结果见图6。由图6可知,与CeO₂相比,CeO₂-yPO_x在1207 cm⁻¹、1015 cm⁻¹和920 cm⁻¹处表现出3个额外的特征峰,分别归属于P₃O₁₀⁵⁻中非桥接对称氧原子(O—P—O)的对称拉伸、PO₄³⁻物种中P—O-α单元的拉伸振动和P₂O₇⁴⁻中P—O—P的非对称伸缩振动峰,确认了磷酸基团固定在CeO₂表面^[37-38],与P 2p XPS谱图的结果吻合。

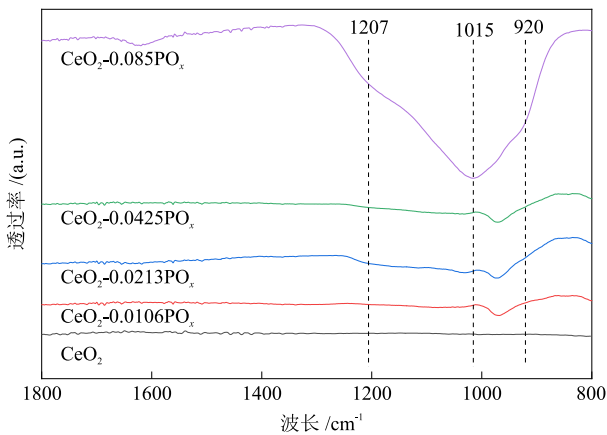


图 6 CeO₂和CeO₂-yPO_x的FT-IR谱图
Fig. 6 FT-IR spectra of CeO₂ and CeO₂-yPO_x

2.5 样品表面酸性分析

载体酸性对催化剂催化性能有显著影响,故对Pt/CeO₂和Pt/CeO₂-0.085PO_x进行了吡啶吸附FT-IR表征,评估P改性前后催化剂表面酸量的变化,结果见表1。由表1可知,Pt/CeO₂上仅存在Lewis酸,Pt/CeO₂-0.085PO_x的Lewis酸量增大,同时也出现了Bronsted酸。P改性主要调整了催化剂表面酸量,这

些Lewis酸位点和Bronsted酸位点的产生促进了CO吸附及CO₂脱附。

表 1 Pt/CeO₂和Pt/CeO₂-0.085PO_x的酸量

催化剂	Lewis酸量/(μmol·g ⁻¹)	Bronsted酸量/(μmol·g ⁻¹)
Pt/CeO ₂	123.469(100 °C)	—
	51.205(200 °C)	—
	33.627(300 °C)	—
Pt/CeO ₂ -0.085PO _x	138.468(100 °C)	15.965(100 °C)
	51.295(200 °C)	11.874(200 °C)
	45.296(300 °C)	7.148(300 °C)

2.6 还原性能分析

采用H₂-TPR对催化剂还原性能进行了进一步研究,结果见图7。

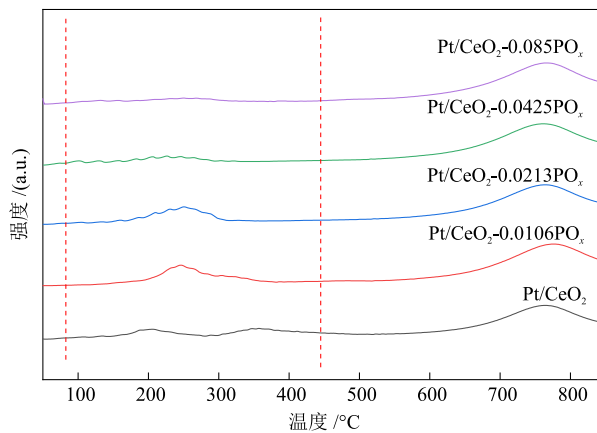


图 7 Pt/CeO₂和Pt/CeO₂-yPO_x的H₂-TPR曲线
Fig. 7 H₂-TPR curves of Pt/CeO₂ and Pt/CeO₂-yPO_x

由图7可知,Pt/CeO₂的H₂-TPR曲线显示的氢消耗峰与文献^[39]中观察到的两个低温峰和一个高温峰一致,在100~450 °C具有双峰,其中206 °C和352 °C

处为峰值,这可能与Pt和CeO₂紧密接触导致的CeO₂表面还原,以及热处理过程中形成的Pt—O—Ce还原有关。700 °C起始的高温峰归因于CeO₂内部晶格氧的还原。Pt/CeO₂-yPO_x的H₂-TPR曲线呈现出宽峰,结合XPS以及FT-IR结果认为其与PO_x含量增大并覆盖在CeO₂表面上而导致吸附物种的消失有关^[39-40]。随着磷酸使用量的增大,PtO_x的还原温度降低,说明P与Pt的相互作用加强,Pt与载体的相互作用减弱,使活性组分更容易被还原,从而提高了催化剂的还原性^[29-41]。

2.7 催化剂催化性能分析

Pt/CeO₂和Pt/CeO₂-yPO_x的CO氧化反应催化性能见图8。文献^[42]表明,在800 °C老化5 h后,Pt/CeO₂催化剂催化性能较低,而经相同条件老化后的Pt/CeO₂@Al₂O₃催化剂催化性能较高,说明载体性质与金属配位环境对催化性能有着重要影响。由图8可知,Pt/CeO₂在CO转化率达到100%时的温度为220 °C,与Pt/CeO₂-0.0106PO_x催化性能相似。随着磷酸使用量的增大,催化剂催化性能不断地提高。Pt/CeO₂-0.085PO_x催化性能最高,使CO开始氧化的温度降低到40 °C,CO转化率达到100%时的温度降低到110 °C。值得注意的是,XPS谱图以及FT-IR光谱显示催化剂催化性能的变化与P—O—Pt配位数量以及载体表面酸性有关,表明P改性可以显著提升催化剂催化性能。

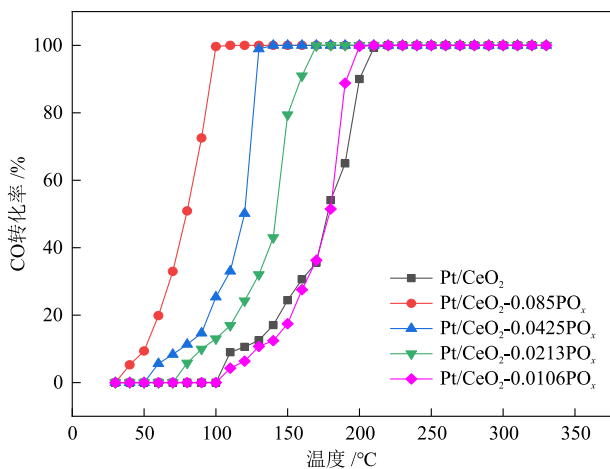


图8 Pt/CeO₂和Pt/CeO₂-yPO_x的CO氧化反应催化性能

Fig. 8 Catalytic performances for CO oxidation of Pt/CeO₂ and Pt/CeO₂-yPO_x

3 结论

本文采用磷酸对CeO₂载体进行了改性,采用等体积浸渍法将Pt负载至改性前后载体上制备了

Pt/CeO₂单原子催化剂,探究催化剂的CO氧化反应催化性能,得到如下结论。

(1)P改性后催化剂的表面酸量改变,并形成了P—O—Pt配位,加强了催化剂的CO吸附以及CO₂脱附,使得Pt/CeO₂-yPO_x催化性能显著提高,CO开始氧化的温度以及CO转化率达到100%时的温度随着磷酸使用量的增大而降低。

(2)Pt/CeO₂-0.085PO_x拥有大量的Lewis酸和微量的Brønsted酸,且Pt可以保持高度分散,同时P改性削弱了Pt与CeO₂的相互作用,使活性组分更容易被还原,提高了催化剂的还原性,使其表现出较高的催化性能。在Pt/CeO₂-0.085PO_x作用下,CO开始氧化的温度降低到40 °C,CO转化率达到100%时的温度降低到110 °C。

参考文献

- [1] TALEBLOU M, CAMELLONE M F, FABRIS S, et al. CO oxidation over platinum nanoclusters: Unraveling the role of the cluster size and the supporting surface [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(43): 21132-21149.
- [2] XU H, FU Q, YAO Y X, et al. Highly active Pt-Fe bicomponent catalysts for CO oxidation in the presence and absence of H₂ [J]. *Energy and Environmental Science*, 2012, 5(4): 6313-6320.
- [3] LU Y B, LIN F, ZHANG Z H, et al. Enhancing activity and stability of Pd-on-TiO₂ single-atom catalyst for low-temperature CO oxidation through in situ local environment tailoring [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(41): 28141-28152.
- [4] LI M M, LI T C, JING Y. Nb₂S₂C monolayers with transition metal atoms embedded at the S vacancy are promising single-atom catalysts for CO oxidation [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(34): 31051-31059.
- [5] FENG B, SHI M, LIU J X, et al. An efficient defect engineering strategy to enhance catalytic performances of Co₃O₄ nanorods for CO oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122540.
- [6] STADNICHENKO A I, SLAVINSKAYA E M, STONKUS O A, et al. Low-temperature CO oxidation by the Pt/CeO₂ based catalysts [J]. 2024, 16(15): e202301727.
- [7] DATYE A K, GUO H. Single atom catalysis poised to transition from an academic curiosity to an industrially relevant technology [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 895.
- [8] QIAO B T, WANG A Q, YANG X F, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(8): 634-641.
- [9] YANG X F, WANG A Q, QIAO B T, et al. Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(8): 1740-1748.
- [10] CHEN S, XU Y Y, CHANG X, et al. Defective TiO_x overlayers catalyze propane dehydrogenation promoted by base metals [J]. *Science*, 2024, 385(6706): 295-300.
- [11] YUAN W T, ZHU B E, FANG K, et al. In situ manipulation of the active Au-TiO₂ interface with atomic precision during

- CO oxidation [J]. *Science*, 2021, 371(6528): 517-521.
- [12] CHEN Y J, GAO R, JI S F, et al. Corrigendum: Atomic-level modulation of electronic density at cobalt single-atom sites derived from metal-organic frameworks: Enhanced oxygen reduction performance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(30): e202207879.
- [13] LI J X, LI K, LI Z, et al. Capture of single Ag atoms through high-temperature-induced crystal plane reconstruction [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 3874.
- [14] DU X R, HUANG Y K, PAN X L, et al. Size-dependent strong metal-support interaction in TiO₂ supported Au nanocatalysts [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 5811.
- [15] LI X, PEREIRA-HERNÁNDEZ X I, CHEN Y Z, et al. Functional CeO_x nanoglues for robust atomically dispersed catalysts [J]. *Nature*, 2022, 611(7935): 284-288.
- [16] HAN D C, GAO N X, CHU Y Y, et al. Key role of electron accessibility at the noble metal-free catalytic interface in hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Research*, 2024, 17(4): 2538-2545.
- [17] MA Y F, ZHANG X H, CAO L N, et al. Effects of the morphology and heteroatom doping of CeO₂ support on the hydrogenation activity of Pt single-atoms [J]. *Catalysis Science and Technology*, 2021, 11(8): 2844-2851.
- [18] YANG Q L, LI L, WANG X Y, et al. Tunable metal-support interaction of Pt/CeO₂ catalyst via surfactant-assisted strategy: Insight into the total oxidation of CO and toluene [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127601.
- [19] LI Y F, QIN T, MA Y X, et al. Revealing active edge sites induced by oriented lattice bending of Co-CeO₂ nanosheets for boosting auto-exhaust soot oxidation [J]. *Journal of Catalysis*, 2023, 421: 351-364.
- [20] WANG Y Q, WU K B, XU Y M, et al. Effect of silica on generation and stability of Cu⁺ cations in CuO/CeO₂ catalysts for CO oxidation in H₂-rich atmosphere [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 53: 1065-1075.
- [21] YAN J S, XIAO W, ZENG R, et al. Local environmental engineering for highly stable single-atom Pt/CeO₂ catalysts: First-principles insights [J]. *Nanotechnology*, 2023, 34(50): 505403.
- [22] LI Z, HAYNES B S, MONTROYA A. Carbon monoxide oxidation on ceria-supported nanoclusters [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(44): 51885-51893.
- [23] MURAVEV V, PARASTAEV A, VAN DEN BOSCH Y, et al. Size of cerium dioxide support nanocrystals dictates reactivity of highly dispersed palladium catalysts [J]. *Science*, 2023, 380(6650): 1174-1179.
- [24] 蔡建宇, 于泽辉, 李坚, 等. 催化 CO 氧化的负载型 Pt 催化剂研究进展 [J]. *北京工业大学学报*, 2023, 49(1): 89-102.
CAI J Y, YU Z H, LI J, et al. Research progress of supported Pt catalyst for CO oxidation [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2023, 49(1): 89-102.
- [25] HAN X Y, JIN S S, RAO C, et al. Mo-modified Pt/CeO₂ nanorods with high propane catalytic combustion activity: Comparison of phosphoric, sulphuric and molybdic acid modifications [J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 548: 113426.
- [26] 金声势, 刘凯杰, 刘秋文, 等. 磷酸改性 CeO₂ 纳米棒负载 Pt 催化剂催化丙烷燃烧性能的研究 [J]. *无机盐工业*, 2024, 56(1): 141-148.
JIN S S, LIU K J, LIU Q W, et al. Study on catalytic performance of phosphoric acid modified CeO₂ nanorod supported Pt catalyst for propane combustion [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2024, 56(1): 141-148.
- [27] HAN X Y, LIU K J, BIAN M Y, et al. CeO_{2-δ} nanoparticles supported on SnNb₂O₆ nanosheets for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(9): 13529-13541.
- [28] CHEN L X, AGRAWAL V, TAIT S L. Sulfate promotion of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia on ceria [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(8): 1802-1815.
- [29] MA Y F, CHI B L, LIU W, et al. Tailoring of the proximity of platinum single atoms on CeO₂ using phosphorus boosts the hydrogenation activity [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(9): 8404-8412.
- [30] WANG H Y, DUAN D, MA C, et al. The preparation and catalytic properties of nanoporous Pt/CeO₂ composites with nanorod framework structures [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(5): 683.
- [31] MURPIN KUMAR P S, ARULMANI S, KIM H I, et al. An efficient and durable electrocatalyst based on strongly coupled Pt nanoparticles on CeO₂ microspheres for CO-resilient methanol oxidation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(44): 18670-18682.
- [32] ZHU X Y, WANG N, XU W L, et al. NiO coupled with CeO₂ as an efficient electrocatalysts for ethanol oxidation in hybrid water splitting [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 51: 1451-1455.
- [33] HE K L. In situ DRIFTS and TPD studies on surface properties affecting SO₂-resistance of Pt/TiO₂ catalyst in low-temperature CO oxidation [J]. *Surface Science*, 2023, 734: 122315.
- [34] JIANG D, YAO Y G, LI T Y, et al. Tailoring the local environment of platinum in single-atom Pt₁/CeO₂ catalysts for robust low-temperature CO oxidation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(50): 26054-26062.
- [35] TAN W, XIE S H, CAI Y D, et al. Surface lattice-embedded Pt single-atom catalyst on ceria-zirconia with superior catalytic performance for propane oxidation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2023, 57(33): 12501-12512.
- [36] HUANG Z P, CAO S Y, YU J H, et al. Total oxidation of light alkane over phosphate-modified Pt/CeO₂ catalysts [J]. *Environmental Science and Technology*, 2022, 56(13): 9661-9671.
- [37] DING Y L, MIAO D Y, FENG J Y, et al. Enhanced formation of multi-branched isoparaffins in syngas conversion by ZnCrO_x-MCM-22 composites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 316: 121628.
- [38] TSUHAKO M, DANJO M, BABA Y, et al. Preparation and chemical properties of a novel layered cerium(IV) phosphate [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1997, 70(1): 143-148.
- [39] BDELOUAHAB-REDDAM Z, MAIL R E, COLOMA F, et al. Effect of the metal precursor on the properties of Pt/CeO₂/C catalysts for the total oxidation of ethanol [J]. *Catalysis Today*, 2015, 249: 109-116.
- [40] WU Z L, CHENG Y Q, TAO F, et al. Direct neutron spectroscopy observation of cerium hydride species on a cerium oxide catalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(28): 9721-9727.
- [41] MA D, MEI D J, LI X, et al. Partial oxidation of methane to syngas over monolithic Ni/γ-Al₂O₃ catalyst-effects of rare earths and other basic promoters [J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, 24(4): 451-455.
- [42] JONES J, XIONG H F, DELARIVA A T, et al. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping [J]. *Science*, 2016, 353(6295): 150-154.