

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2023.06.003

MOF 衍生制备 Pd-MnCeO_x 催化剂及其 CO 催化氧化性能

叶菁睿, 何光裕, 陈海群

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 利用铈基金属有机框架限域 Pd 颗粒, 并通过界面反应掺杂 Mn 离子, 以此为前驱体经过热解反应制备 MnCeO_x 混合氧化物负载的 Pd 催化剂。表征结果表明, 这一方法制备的 Pd-MnCeO_x 催化剂具有纳米棒状形貌, 且 Mn 在 CeO₂ 晶格中均匀掺杂, Pd 在载体上高度分散。Mn 的掺杂有效提升了载体的氧空穴浓度, 改善了载体的低温氧化还原性能, 增强了 CO 氧化反应中的晶格氧流动性。此外, 在 Mn 的掺杂量达到 3.26% 时, Pd-MnCeO_x-10 中 Pd 与混合氧化物具有最强的金属-载体相互作用, 从而表现出了最佳的 CO 催化氧化活性, 在 100 °C 时可以将 CO 完全转化。

关键词: 一氧化碳氧化; Pd 基催化剂; 金属掺杂; 二氧化铈

中图分类号: TQ 138.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2023)06-0019-07

MOF-derived Pd-MnCeO_x catalysts and its CO catalytic oxidation properties

YE Jingrui, HE Guangyu, CHEN Haiqun

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Ce-based metal-organic frameworks were applied to confine Pd particles and Mn ions were incorporated inside by interfacial reaction, which was pyrolyzed to prepare MnCeO_x mixed oxide supporting Pd as precursor. The characterization results showed that the as-prepared Pd-MnCeO_x catalysts possessed nanorod morphology, on which Pd were highly dispersed and Mn were homogeneously doped into CeO₂ lattice. Mn doping effectively improved the concentration of oxygen vacancy and the low-temperature redox of support, enhancing the lattice oxygen mobility in CO oxidation. In addition,

收稿日期: 2023-05-27。

基金项目: 江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究项目资助(21KJD530001); 江苏省绿色催化材料与技术实验室开放课题基金资助项目(BM2012110)。

作者简介: 叶菁睿(1992—), 女, 安徽宿州人, 博士, 讲师。通信联系人: 陈海群(1970—), E-mail: chenhq@cczu.edu.cn

引用本文: 叶菁睿, 何光裕, 陈海群. MOF 衍生制备 Pd-MnCeO_x 催化剂及其 CO 催化氧化性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2023, 35(6): 19-25.

when Mn doping amount reached 3.26%, the strongest metal-support interaction between Pd and the mixed oxide in Pd-MnCeO_x-10 was observed, leading to the improved catalytic activity as complete CO conversion at 100 °C.

Key words: CO oxidation; Pd-based catalysts; metal doping; CeO₂

CO 是一种易燃、易爆、有毒的气体,对于血红蛋白具有强亲和力,当环境中 CO 含量超过 50 mg/m³ 时,即会对成年人的身体健康造成伤害,因此低温下(<100 °C)脱除 CO 具有十分重要的意义^[1]。CO 催化氧化以其易操作和低成本等优势成为脱除 CO 的首选工艺,所用催化剂从活性成分的角度可以分为贵金属(主要为铂、钯和金等)和非贵金属(主要为铜)^[2]。其中, Pd 基催化剂在较高温度下表现出了高活性和高稳定性,但是在低温下活性较低,通过载体分散和减小尺寸等方法可以有效解决这一问题^[3]。

从载体分散的角度来说, CeO₂ 作为可还原性氧化物,是最常见的一类载体^[4]。CeO₂ 不仅可以分散 Pd,还可以与 Pd 产生强金属-载体相互作用(Strong metal-support interaction, SMSI),使得界面处的几何结构和电子结构得以优化^[5]。此外, CeO₂ 中存在 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 的氧化还原循环,可以通过 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 之间的转化实现氧的释放和储存,表现出独特的储氧性能(Oxygen storage capacity, OSC)。SUN 等^[6]发现 Mn-Ce 混合氧化物比单金属氧化物 CeO₂ 具有更多的氧空穴,有利于 CO 氧化反应的进行。从尺寸效应的角度来说,减小 Pd 的粒径可以使表面暴露更多的 Pd 原子,提高原子利用率。然而,随着粒径减小,表面能逐渐增大,小尺寸 Pd 难以维持稳定,在制备过程和反应过程中都容易发生自发团聚^[7]。通过物理限域的手段限制 Pd 颗粒的空间位置,可以使其保持原有的尺寸和活性^[8]。金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)由金属离子和有机配体组装而成,具有高比表面积,规整有序的孔道结构,且其化学组成易于调节,是用来分散和限域 Pd 颗粒的理想材料。此外, MOFs 可作为牺牲模板,通过热解形成金属氧化物。因此,将 Pd 分散在 MOFs 的孔结构中并加以限域,再以此为前驱体制备 Pd-MnCeO_x 催化剂,可以得到小尺寸、高分散的高效 CO 氧化催化剂^[9]。

文章利用 Ce 基 MOFs 的孔结构限域 Pd,再加入 KMnO₄,通过界面反应合成双金属氧化物 MnCeO_x负载的 Pd 催化剂。由于限域效应、Pd-Ce 间的相互作用以及 MnCeO_x 中丰富的氧空穴, Pd-MnCeO_x在低温下表现出优秀的 CO 氧化活性。

1 实 验

1.1 试 剂

氯化钯、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硝酸亚铈购自阿拉丁(上海)有限公司;乙醇、高锰酸钾、均苯三甲酸、盐酸购自国药集团化学试剂公司;实验室用水为去离子水。

1.2 材料制备

1.2.1 PVP-Pd 合成

前驱体 PdCl₂ 与 HCl 反应得到 H₂PdCl₄ 溶液(2.0 mmol/L),将 48 mL H₂PdCl₄ 溶液、45 mL H₂O、30 mL 乙醇和 0.40 g PVP 置于 110 °C 下回流搅拌 3 h,经旋转蒸发后得到 PVP-Pd。

1.2.2 Pd/Ce-MOF 合成

取 0.038 mmol PVP-Pd 胶体溶于 100 mL 水-乙醇混合溶液(水和乙醇体积比为 1:1)中,加入 1.22 g 均苯三甲酸和 2.52 g 硝酸亚铈。室温下搅拌 10 min 后,将其转移至 90 °C 下回流 2 h。经水和

乙醇离心洗涤数次, 60 °C 下干燥后即可得到 Pd/Ce-MOF 样品。将其于氩气气氛中 800 °C 焙烧 2 h (升温速率为 5 °C/min), 得到 Pd/CeO₂-C。

1.2.3 Pd-MnCeO_x 合成

将 0.1 g Pd/CeO₂-C 分别分散于 20 mL 的 5, 10, 15 mmol/L KMnO₄ 中, 并于室温下静置 1 d, 之后经水和乙醇离心洗涤数次, 于 60 °C 下干燥^[10], 将其于静置空气中 400 °C 焙烧 2 h (升温速率为 5 °C/min), 分别得到 Pd-MnCeO_x-5, Pd-MnCeO_x-10, Pd-MnCeO_x-15 催化剂。同时为了对比, 采取同样制备方法, 在不加入 KMnO₄ 的情况下制备 Pd-CeO₂。

1.3 表征仪器

XRD 表征由荷兰 X-Pert3 X 射线衍射仪完成, TEM 表征由配备 Oxford X-MAXn65 T 模块的 HT-7700 型电镜完成, 化学吸附表征由 AutoChem II 2920 化学吸附仪完成, 拉曼表征由 LabRAM HR800 型光谱仪完成, ICP 表征由 Optima 5300DV 光谱仪完成, XPS 表征由 Escalab 250Xi 型能谱仪完成。

1.4 CO 催化氧化活性考评装置

采用固定床反应系统进行 CO 催化氧化活性测试, 空速为 15 000 mL/(g · h), 反应气体体积分数为 1% CO, 1.55% O₂, 稀释气体为 He。使用气相色谱柱对反应器出口气体进行在线分析。

2 结果与讨论

2.1 结构特性

以铈离子作为金属节点, 以均苯三甲酸 (H₃BTC) 作为有机配体, 可以组装得到化学式为 Ce(1,3,5-BTC)(H₂O)₆ 的 Ce 基 MOF 材料。前期工作已表明, 在 Ce(1,3,5-BTC)(H₂O)₆ 合成过程中, 添加 Pd 不影响其金属有机框架结构的形成^[11]。Mn 通过固-液界面反应可掺杂到 Ce 基 MOF 材料中, 并在其后热解中形成 MnCeO_x 混合氧化物。采用 XRD 表征 MOF 衍生制得催化剂的晶相组成, 结果如图 1 所示。所有衍射峰都归属为面心立方萤石结构 CeO₂ (JCPDS: 34-0394), 说明 Ce 基 MOF 热解后完全转化为 CeO₂。相比于未掺 Mn 的 Pd-CeO₂, 3 种 Pd-MnCeO_x 催化剂的衍射峰均向低角度出现了偏移。这说明 Mn 离子掺入 CeO₂ 晶格形成混合氧化物后发生晶格膨胀现象, 因此衍射峰发生偏移^[6,12]。而且图 1 中没有出现 MnO₂ 的信号, 也说明没有 MnO₂ 晶体形成, Mn 以离子形态存在, 掺杂进 CeO₂ 晶格中。由于 Pd 含量较低且呈现高分散状态, XRD 中同样未观察到 Pd 或者 PdO 的信号峰。

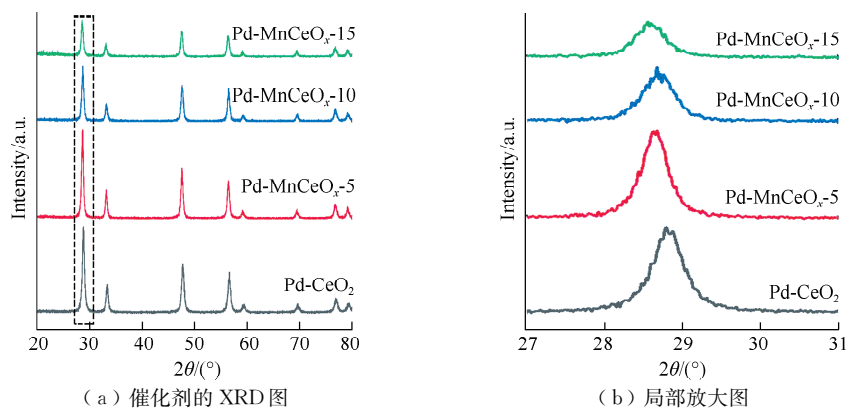


图 1 催化剂的 XRD 图和局部放大图

Fig.1 XRD and local enlarged images of catalysts

XRD 揭示催化剂主要以 Mn 掺杂进 CeO_2 晶体的结构存在, 为了进一步表征 Mn 的掺杂量和 Pd 的负载量, 采用 ICP 测试来检测催化剂中元素含量。结果表明, Pd- CeO_2 中 Pd 的质量分数为 0.96%, 略高于 Pd-MnCeO_x-5 (0.88%), Pd-MnCeO_x-10 (0.85%) 和 Pd-MnCeO_x-15 (0.80%), 一方面, Mn 的掺杂使得催化剂整体质量上升, 另一方面, 在加入 KMnO_4 以及后续洗涤过程中可能造成小部分 Pd 的流失。Pd-MnCeO_x-5, Pd-MnCeO_x-10 和 Pd-MnCeO_x-15 中 Mn 的质量分数分别为 2.34%, 3.26% 和 4.02%, 即随着 KMnO_4 的增加, 掺杂进 CeO_2 晶格中的 Mn 离子也随之增加。

在通过 XRD 和 ICP 确定 Mn 的掺杂和 Pd 的负载之后, 采用 TEM 来揭示催化剂的形貌及 Pd 和 Mn 的分散情况。图 2 为不同 KMnO_4 浓度下制得的 Pd-MnCeO_x 催化剂的 TEM 图像, 3 种催化剂都呈现棒状形貌, 且具有粗糙多孔的表面, 这是由于 MOF 前驱体在热解的过程中, 释放出 CO_2 和 H_2O 气相分子, 从而在表面创造出不规则的孔结构^[13]。对比发现, 随着 KMnO_4 浓度的增大, 催化剂表面逐渐变得致密, 说明 Mn 的掺入量逐渐增大。对 Pd-MnCeO_x-10 进行 EDS 分析, 结果如图 3 所示。其中 Pd, Ce, Mn 和 O 元素均在棒上呈现均匀的高分散状态, 结合形貌观察并未出现明显的 CeO_2 或者 MnO_2 颗粒, 说明纳米棒主要以 MnCeO_x 混合氧化物的形态存在。也未观察到明显的 Pd 颗粒, 说明将 MOF 作为前驱体并用来限域 Pd 可以有效促进 Pd 高分散, 并防止团聚^[14]。

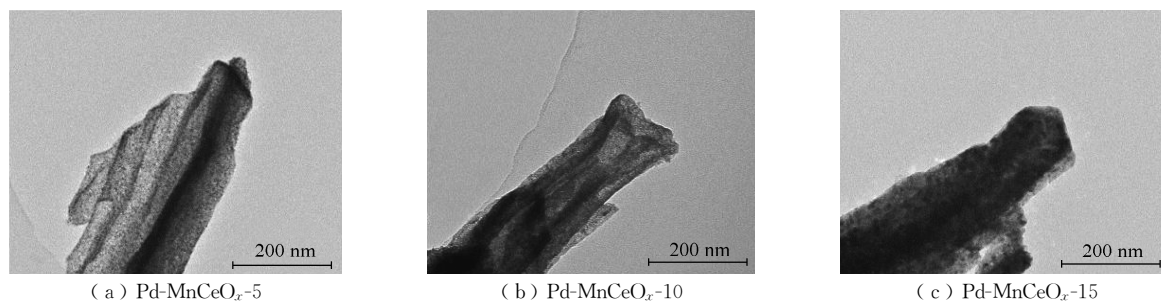
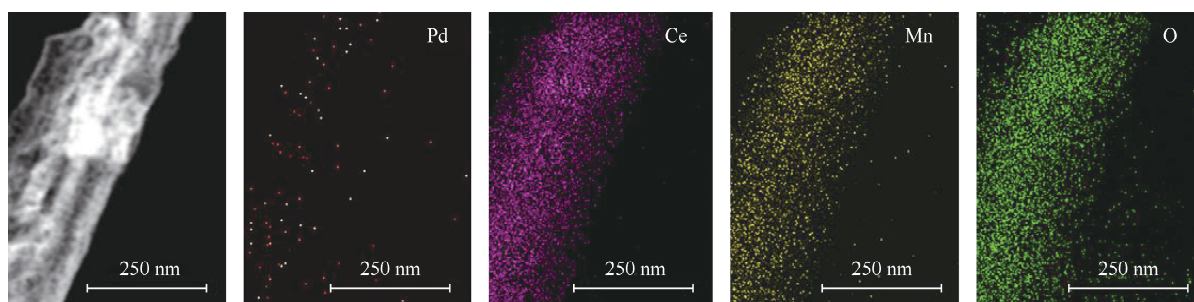


图 2 TEM 图

Fig.2 TEM images

图 3 Pd-MnCeO_x-10 的元素分布图Fig.3 Element distribution diagram of Pd-MnCeO_x-10

2.2 化学环境

通过 XPS 来表征催化剂中 Pd 的化学价态和电子环境, 结果如图 4 所示。从 Pd 3d 谱图来看, Pd- CeO_2 的 $3d_{5/2}$ 自旋轨道只引发了一个位于 337.1 eV 的主峰, 归属为表面 PdO^[15]。相比于典型 PdO 的电子结合能, 该处峰向高处偏移, 说明其离子化程度变高。而 Pd-MnCeO_x 系列催化剂除了 PdO 所激发的信号, 还在 337.9 eV 处出现了一个新峰, 归属为由金属-载体相互作用而导致的高离子态 Pd^{n+} , 这说明 Mn 的掺杂促进了 Pd 产生金属-载体相互作用^[16]。此外, 从峰面积占比来看, Pd-MnCeO_x-10 具有最高的 Pd^{n+} 浓度, 说明在掺杂量为 3.26% 时, Pd 具有最强的金属-载体相互作用。

图 5 为各催化剂的拉曼光谱图,位于 455 cm^{-1} 处的主峰归属为立方萤石结构 CeO_2 的 F_{2g} 振动信号,相比于 Pd-CeO_2 , Pd-MnCeO_x 中这一处峰的峰宽略有变大,这是由于 Mn 掺杂进 CeO_2 晶格引起的晶格膨胀效应,同 XRD 中观察到的现象相符合。 Pd-MnCeO_x 在 630 cm^{-1} 处出现了新峰,归属为典型的 Mn—O 振动模式,同样可以说明 MnCeO_x 混合氧化物的形成^[17]。位于 565 cm^{-1} 处的拉曼峰则对应于氧空穴的缺陷振动信号,对比发现,随着 Mn 掺杂量的增大,氧空穴浓度显著上升,其中 Pd-MnCeO_{x-15} 中氧空穴浓度最高^[18]。

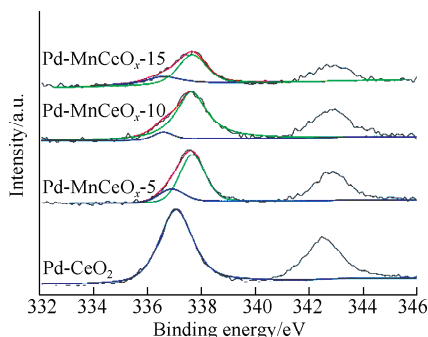


图 4 Pd 3d XPS 谱图

Fig.4 XPS spectrum of Pd 3d

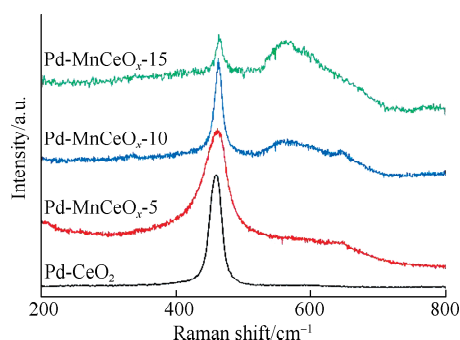


图 5 催化剂的拉曼谱图

Fig.5 Raman spectra of catalysts

H_2 -TPR 表征用来探究催化剂中混合氧化物的还原性能以及金属-载体间的相互作用^[19-20],具体结果如图 6 所示。 Pd-CeO_2 在 $200\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 内仅存在 1 个单峰,该峰归属为 CeO_2 表面氧的还原。而在掺杂 Mn 之后, Pd-MnCeO_x 系列催化剂均在这一温度范围内出现 2 个峰,且 H_2 消耗量较大。其中 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 内的峰归属为 CeO_2 表面氧的还原,相比 Pd-CeO_2 , Pd-MnCeO_x 中 CeO_2 表面氧的还原向低温处偏移,说明 Mn 在掺杂进 CeO_2 晶格后与其发生相互作用,促进了其低温还原性能。 $300\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 内的峰则是由 MnO_2 还原为 Mn_3O_4 , 以及 Mn_3O_4 进一步还原为 MnO 而引发的,随着 Mn 掺杂量的增加,这一处消耗峰随之增大^[21]。 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的 H_2 消耗峰则有 Pd 的参与,所有样品均在 $50\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现了负峰,这是由于表面暴露的 Pd 颗粒与 H_2 形成 PdH_x 后,加热再解析出 H_2 而形成的^[22]。 $70\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 处峰则是由 Pd 与混合氧化物相互作用导致的,其中 Pd-MnCeO_{x-10} 中存在最大的消耗峰,说明其具有最强的金属-载体相互作用。

2.3 催化活性

Pd-CeO_2 和 Pd-MnCeO_x 系列催化剂的 CO 氧化反应活性曲线如图 7 所示。通过在线色谱分析发现,在 CO 完全转化后,经 TCD 检测只存在 CO_2 特征峰,表明 CO 的转化产物全部为 CO_2 。其中 Pd-MnCeO_{x-10} 表现出了最佳低温活性,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时具有完全转化 CO 的能力。 Pd-MnCeO_{x-5} 和 Pd-MnCeO_{x-15} 在 CO 转化率达到 100% 时的温度分

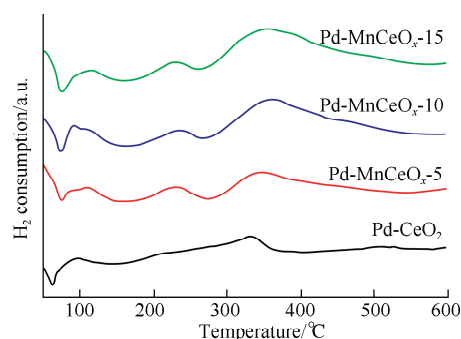
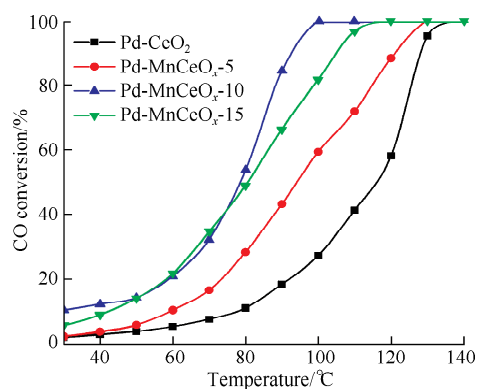
图 6 H₂-TPR 图Fig.6 H₂-TPR images

图 7 CO 氧化反应活性曲线

Fig.7 Light-off curves of CO oxidation

别为 130, 120 °C, 均低于 Pd-CeO₂ (140 °C), 这说明 Mn 的掺杂通过提高载体中的氧空穴浓度, 促进了低温下 CO 氧化反应的发生^[23]。Pd 基催化剂上 CO 氧化反应主要遵循 Mars-van Krevelen 机理, 即 CO 吸附在 Pd 上, 并与界面处晶格氧反应, 之后气相氧补充晶格氧^[6,24]。Pd-MnCeO_x-15 催化剂在 30~80 °C 内与 Pd-MnCeO_x-10 活性相差不大, 说明低温阶段气相氧解离填充氧空穴是决速步骤。而在温度高于 80 °C 时, Pd-MnCeO_x-10 要优于 Pd-MnCeO_x-15, 说明在这一阶段, Pd-Ce 间的相互作用更为重要, 即界面处 CO 与活性氧的结合是决速步骤, 因此具有更强 Pd-Ce 作用的 Pd-MnCeO_x-10 表现出最佳活性^[25]。Mn 的掺杂可以提高载体氧空穴浓度, 从而加强晶格氧流动性, 同时还可以优化 Pd-Ce 之间的相互作用, 促进界面处反应^[26-27]。在 Mn 的掺杂量为 3.26% 时, Pd-MnCeO_x 催化剂中具有较高的氧空穴浓度和最强的 Pd-Ce 相互作用, 此时具有最佳的 CO 催化氧化能力。

3 结 论

Ce 基 MOFs 限域 Pd 颗粒是制备高分散 Pd 催化剂的有效方法, 而通过界面反应掺杂 Mn 离子可以促使 Mn 在 CeO₂ 晶格中均匀分散, 因此, MnCeO_x 混合氧化物负载 Pd 催化剂具有更高的氧空穴浓度和低温氧化还原性能。其中 Pd-MnCeO_x-10 拥有较高的氧空穴浓度和晶格氧流动性, 以及最强的金属-载体相互作用, 因此表现出最佳的 CO 催化氧化活性, 在 100 °C 时即可将 CO 完全转化。

参考文献:

- [1] ZHOU Y, WANG Z, LIU C. Perspective on CO oxidation over Pd-based catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 5(1): 69-81.
- [2] 孟甜甜, 赵世超, 陈朝秋, 等. 原子层沉积制备 Pt/CeO₂ 催化剂及其低温 CO 氧化性能的研究[J]. 现代化工, 2020, 40(10): 184-187.
- [3] 吴静谧, 曾亮, 程党国, 等. CeO₂ 纳米管负载 Pd 纳米颗粒催化 CO 低温氧化[J]. 催化学报, 2016, 37(1): 83-90.
- [4] 许杰, 文琳智, 郑欢, 等. 介孔氧化铈负载 Pd 催化苯甲醇选择氧化[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2020, 32(6): 22-30.
- [5] CHEN Y, CHEN J, QU W, et al. Well-defined palladium-ceria interfacial electronic effects trigger CO oxidation[J]. Chemical Communications, 2018, 54(72): 10140-10143.
- [6] SUN H, YU X, MA X, et al. MnO_x-CeO₂ catalyst derived from metal-organic frameworks for toluene oxidation[J]. Catalysis Today, 2020, 355: 580-586.
- [7] 赵吉晓, 蔡文静, 焦志锋, 等. Pd-Cu/SiC 催化苯乙炔选择性加氢性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(5): 23-29.
- [8] DAI Y, LU P, CAO Z, et al. The physical chemistry and materials science behind sinter-resistant catalysts[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(12): 4314-4331.
- [9] ABBASI F, KARIMI-SABET J, GHOTBI C. Reactivity and characteristics of Pd/MOF and Pd/calcined-MOF catalysts for CO oxidation reaction: effect of oxygen and hydrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(24): 12822-12834.
- [10] SONG L, XU T, GAO D, et al. Metal-organic framework-derived carbon-mediated interfacial reaction for the synthesis of CeO₂-MnO₂ catalysts[J]. Chemistry-A European Journal, 2019, 25(26): 6621-6627.
- [11] YE J, CHENG D, CHEN F, et al. Metal-organic framework-derived CeO₂ nanosheets confining ultrasmall Pd nanoclusters catalysts with high catalytic activity[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(80): 39892-39902.
- [12] MENG L, LIN J J, PU Z Y, et al. Identification of active sites for CO and CH₄ oxidation over PdO/Ce_{1-x}Pd_xO_{2-δ}

- catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 119/120: 117-122.
- [13] LIU L, YAO Z, DENG Y, et al. Morphology and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of CuO/CeO₂ for NO reduction by CO[J]. *ChemCatChem*, 2011, 3(6): 978-989.
- [14] CHEN L Y, CHEN H R, LI Y W. One-pot synthesis of Pd@MOF composites without the addition of stabilizing agents[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(94): 14752-14755.
- [15] SLAVINSKAYA E M, GULYAEV R V, ZADESENETS A V, et al. Low-temperature CO oxidation by Pd/CeO₂ catalysts synthesized using the coprecipitation method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 166/167: 91-103.
- [16] YE J, CHENG D, CHEN F, et al. Controlled synthesis of sintering-resistant Pd@CeO₂ core-shell nanotube catalysts for CO oxidation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(48): 21972-21982.
- [17] HAN N K, CHOI Y C, PARK D U, et al. Core-shell type composites based on polyimide-derived carbon nanofibers and manganese dioxide for self-standing and binder-free supercapacitor electrode applications[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 196: 108212.
- [18] 袁堃, 张亚文. 纳米氧化铈的缺陷化学及其在多相催化中作用的研究进展[J]. *中国稀土学报*, 2020, 38(3): 326-344.
- [19] KURNATOWSKA M, KEPINSKI L, MISTA W. Structure evolution of nanocrystalline Ce_{1-x}Pd_xO_{2-y} mixed oxide in oxidizing and reducing atmosphere: reduction-induced activity in low-temperature CO oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 117/118: 135-147.
- [20] GUO M N, GUO C X, JIN L Y, et al. Nano-sized CeO₂ with extra-high surface area and its activity for CO oxidation[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(14): 1638-1640.
- [21] ZHANG X, BI F, ZHU Z, et al. The promoting effect of H₂O on rod-like MnCeO_x derived from MOFs for toluene oxidation: a combined experimental and the oretical investigation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 297: 120393.
- [22] ZHANG S, CHANG C, HUANG Z, et al. High catalytic activity and chemoselectivity of sub-nanometric Pd clusters on porous nanorods of CeO₂ for hydrogenation of nitroarenes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2629-2637.
- [23] WANG B J, CHU G W, LI Y B, et al. Intensified micro-mixing effects on evolution of oxygen vacancies of CeO₂-based catalysts for improved CO oxidation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 244: 116814.
- [24] TANG T, YE L M, CHEN Y R, et al. Diving into the interface-mediated Mars-van Krevelen characteristic of CuO_x-supported CeO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 342: 123368.
- [25] SONG J L, BAI S X, SUN Q. Strong metal-support interaction of Pd/CeO₂ enhances hydrogen production from formic acid decomposition [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 658: 130645.
- [26] MURAVEV V, SPEZZATI G, SU Y Q, et al. Interface dynamics of Pd-CeO₂ single-atom catalysts during CO oxidation[J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(6): 469-478.
- [27] WAIKAR J, MORE P. Oxygen deficient Ce doped CO supported on alumina catalyst for low-temperature CO oxidation in presence of H₂O and SO₂[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125880.

(责任编辑:李艳)