

Pd/Al₂O₃ 甲烷燃烧催化剂研究进展

李 红¹, 冯 丰², 杜君臣^{1,2*}, 郭淼鑫¹, 张爱敏^{1*}

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

2. 昆明贵研催化剂有限责任公司 贵金属催化技术与应用国家地方联合工程实验室, 昆明 650106)

摘 要: Pd/Al₂O₃ 催化剂因其优异的甲烷燃烧催化活性而被广泛应用于消除和控制燃气发动机污染物的排放。通过综述近 20 年来 Pd/Al₂O₃ 甲烷燃烧催化剂的研究进展, 系统地讨论了活性组分、助剂以及制备方法等因素对 Pd/Al₂O₃ 催化剂的催化活性、热稳定性、耐水及耐硫中毒能力的影响, 并提出利用新型制备技术制备掺杂非金属助剂的双贵金属或多贵金属活性组分的 Pd/Al₂O₃ 催化剂是未来低成本高性能甲烷燃烧催化剂的开发方向。

关键词: 甲烷燃烧; Pd/Al₂O₃ 催化剂; 催化活性; 热稳定性; 耐中毒

中图分类号: O614.82, O643.2⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)02-0066-09

Research Progress of Pd/Al₂O₃ Catalysts for Methane Combustion

LI Hong¹, FENG Feng², DU Jun-chen^{1,2*}, GUO Miao-xin¹, ZHANG Ai-min^{1*}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming

Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 2. State-Local Joint Engineering Laboratory of Precious

Metal Catalytic Technology and Application, Kunming Sino-platinum Metals Catalysts Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Pd/Al₂O₃ catalysts are widely used to reduce and control pollutants emissions from gas engines due to their excellent catalytic activity for methane combustion. By reviewing the research progress of Pd/Al₂O₃ methane combustion catalysts in the past 20 years, the effects of active components, additives and preparation methods on the catalytic activity, thermal stability, anti-water and anti-sulfur poisoning ability of Pd/Al₂O₃ catalysts were systematically discussed. It is proposed that the use of new preparation technology to prepare Pd/Al₂O₃ catalysts with dual-precious metal or multi-precious metal active components doped with non-metallic additives is the future development direction for low-cost and high-performance methane combustion catalysts.

Key words: methane combustion; Pd/Al₂O₃ catalyst; catalytic activity; thermal stability; anti-poisoning

面对日益严峻的能源短缺和环境污染问题, 人们意识到寻求环保、低碳的可再生能源已迫在眉睫。天然气(90%以上的成份为甲烷)因兼具高储量、高燃烧效率、低成本和低污染排放的优势成为了最具潜力替代煤和石油向可再生能源过渡的燃料, 被广泛应用于内燃机发电和天然气汽车^[1-2]。然而燃气发动

机中未燃烧的甲烷单位体积的增温潜势是二氧化碳的 21 倍, 并且甲烷结构稳定(C-H 键键能高达 434 kJ/mol)在反应过程难以被活化, 因此对甲烷的高效氧化处理成为了燃气发动机污染物排放控制的重点和难点^[3-4]。

甲烷的催化燃烧是控制燃气发动机中未燃烧甲

收稿日期: 2019-07-01

基金项目: 云南省应用基础研究计划(2017FB143); 移动源污染排放控制技术国家工程实验室开放基金(2017C02); 国家重点研发计划(2016YFC0204902)

第一作者: 李 红, 女, 硕士, 研究方向: 环境催化研究。E-mail: 1129200928@qq.com

*通讯作者: 杜君臣, 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 环境催化材料。E-mail: junchen.du@spm-catalyst.com

*通讯作者: 张爱敏, 女, 博士, 研究员, 研究方向: 机动车尾气后处理。E-mail: aimin.zhang@ipm.com.cn

烷排放的重要技术^[5]。目前广见报道的甲烷燃烧催化剂主要有贵金属催化剂和非贵金属催化剂两类,其中以 Al₂O₃ 为载体、Pd 为活性组分的贵金属 Pd/Al₂O₃ 催化剂因其优异的甲烷燃烧催化活性而被广泛研究^[6-7]。受天然气中水和硫化物的影响, Pd/Al₂O₃ 甲烷燃烧催化剂不仅要具有高催化活性和热稳定性,还要有较强的耐水和耐硫中毒能力^[8-9]。近 20 年来,为提升 Pd/Al₂O₃ 催化剂的催化活性、热稳定性、耐水和耐硫中毒性能,研究人员针对贵金属共催化剂、助剂和制备方法开展了大量的研究工作。因此本文重点综述了这 3 个因素对 Pd/Al₂O₃ 催化剂甲烷催化燃烧性能的影响,为开发低成本和高性能的甲烷燃烧催化剂提供参考。

1 贵金属共催化剂

1.1 对催化活性的影响

甲烷燃烧催化剂最常用的贵金属催化剂的活性组分主要有 Pd、Pt、Rh 和 Au^[10]。研究显示,与单活性组分的 Pd/Al₂O₃ 催化剂相比,双活性组分或多活性组分的共催化剂通过活性金属间的协同作用表现出更好的催化性能。Narui 等^[11]发现与 Pd/Al₂O₃ 催化剂相比, Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂中 PdO 的分散度更高,甲烷催化燃烧活性更好。Persson 等^[12]研究了不同 Pt/Pd 比对 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂甲烷催化燃烧活性的影响,发现当 Pt 含量较低时(Pt:Pd=1:4), Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂中紧邻 PdO 相的区域会形成 Pt-Pd 合金相, Pt-Pd 合金相中金属 Pd 会与 PdO 接触形成 Pd/PdO 界面,界面的形成加速了甲烷分子的解离。且 Pd-Pt 合金相的形成解离吸附了比 PdO 相更多的氧分子,在合金还原后为 PdO 供氧,有助于 PdO 活性位点的维持,从而使催化剂活性增加;但随着 Pt 含量的增加(Pt:Pd>1:2),促进了更多的 Pt-Pd 合金形成,使 PdO 含量减少,催化剂活性降低。而 Goodman 等^[13]研究发现与 Pd/Al₂O₃ 相比,在 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂中 Pt 的加入抑制了 PdO 的形成,导致 Pt 含量越高的 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂的甲烷催化燃烧活性越低。Nassiri 等^[14]发现 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂与 Pd/Al₂O₃ 催化剂相比, Pt 的加入促进了 PdO 还原,形成了更多的金属 Pd 相,使 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂的活性更低。

除 Pt-Pd 共催化剂外, Bhagiyalakshmi 等^[15]发现在 Pt-Pd-Rh/Al₂O₃ 共催化剂中,因 Pt-Pd-Rh 三金属颗粒间的协同作用,使 Pt-Pd-Rh/Al₂O₃ 共催化剂

也表现出优异的甲烷催化燃烧活性。

1.2 对热稳定性的影响

Pd/Al₂O₃ 催化剂不稳定失活或活性降低的主要原因是活性相的转变或活性组分的烧结。Pd/Al₂O₃ 催化剂中活性相包括金属 Pd、PdO 或 Pd⁰/PdO_x 混合相,而 PdO 被认为是甲烷催化燃烧过程中最主要活性相^[16-18]。在催化燃烧过程中,当温度低于 700℃ 时活性相 PdO 保持热力学稳定;当温度高于 700℃ 时受氧分压和反应气氛的影响 PdO 还原分解成金属 Pd,从而造成催化活性降低。当重新冷却到 700℃ 以下金属 Pd 重新氧化形成 PdO,但金属 Pd 再氧化温度低于 PdO 还原分解温度,导致金属 Pd 重新氧化为 PdO 存在一定的滞后造成催化燃烧过程中的催化活性不稳定^[19]。同时在高温条件下, PdO 分解形成金属 Pd,金属 Pd 的烧结团聚也会造成催化活性降低。

Ersson 等^[20]对比了 Pd/Al₂O₃ 和 Pt-Pd/Al₂O₃ 催化剂在 100~900℃ 温度范围内不同恒定温度下保温一定时间的甲烷催化燃烧活性,发现在温度低于 400℃ 时, Pd/Al₂O₃ 和 Pt-Pd/Al₂O₃ 催化剂的催化活性低且保持相对稳定;在温度为 400~700℃ 时, Pd/Al₂O₃ 催化剂在不同温度下的催化活性逐渐降低,而 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂的催化活性保持稳定;在温度高于 700℃ 时,二者的催化活性均降低,但 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂下降更少,稳定性更高。结构研究表明,在共催化剂中形成了稳定的 Pt-Pd 颗粒,使 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂比 Pd/Al₂O₃ 催化剂中的 Pd 颗粒具有更强的抗烧结性。Ozawa 等^[21]研究了不同 Pt 含量的加入对 Pd/Al₂O₃ 催化剂在 1073 K 下连续反应 10 h 甲烷催化燃烧活性的影响,发现连续反应 10 h 后 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂没有 Pd⁰ 的存在,而在 Pd/Al₂O₃ 催化剂中存在 Pd⁰。且 Pd/Al₂O₃ 催化剂的 PdO 晶粒尺寸大于 Pt-Pd/Al₂O₃ 催化剂的 PdO 晶粒尺寸, Pt 的添加抑制了 PdO 的分解和烧结,从而使 Pt 含量越高的 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂的失活速率越低,稳定性越高(见表 1)。

Narui 等^[11]对比了 Pd/α-Al₂O₃ 和 Pt-Pd/α-Al₂O₃ 催化剂在 623 K 下连续反应 6 h 后的甲烷催化燃烧活性,发现 Pt 的加入促进了 PdO 在载体上的分散,减少了 PdO 在高温条件下的团聚烧结,使 Pt-Pd/α-Al₂O₃ 共催化剂在持续反过程中的热稳定性比 Pd/α-Al₂O₃ 催化剂更高。Eassoul 等^[22]发现 Rh 的添加也可增加 Pd/Al₂O₃ 催化剂的热稳定性,通过表面 Pd 和 Rh 氧化物之间的相互作用,使 PdO 的分

表 1 Pd/Al₂O₃ 和 Pt-Pd/Al₂O₃ 催化剂在连续反应 10 h 前后的甲烷燃烧速率及 PdO 晶粒尺寸^[21]

Tab.1 Combustion rate and PdO size of Pd/Al₂O₃ and Pt-Pd/Al₂O₃ catalysts before and after continuous reaction for 10 hours^[21]

Catalyst	Combustion rate/($\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{g})$)		PdO size/nm	
	0 h	10 h	0 h	10 h
23%Pd/Al ₂ O ₃	894	491	14.4	17.9
2%Pt-23%Pd/Al ₂ O ₃	671	406	15.8	18.0
4%Pt-23%Pd/Al ₂ O ₃	684	434	15.5	16.7
5%Pt-23%Pd/Al ₂ O ₃	674	445	15.1	16.2

解温度提高了 70℃。以上研究表明,在 Pd/Al₂O₃ 催化剂中加入其他活性组分能够提高活性组分的分散,抑制活性组分相变,减少活性组分烧结团聚,使得共催化剂具有更好的热稳定性。

1.3 对耐水性的影响

Pd/Al₂O₃ 催化剂的水中毒失活是由于在天然气中存在的水和燃烧反应生成的水与甲烷在活性位点上的产生竞争吸附,在低温条件下(<450℃)水与活性相 PdO 之间发生反应($\text{PdO}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Pd}(\text{OH})_2$)生成不活泼的 Pd(OH)₂,在高温条件下(>500℃)水使 PdO 还原成金属 Pd,金属 Pd 发生团聚烧结是催化剂活性降低的主要原因^[8]。

Nassiri 等^[23]研究了 Pd/Al₂O₃ 和 Pt-Pd/Al₂O₃ 催化剂在 5% H₂O 存在条件下的甲烷催化燃烧活性,发现在低温、水存在的条件下, Pd/Al₂O₃ 催化剂表面缺氧导致金属 Pd 含量增加,但 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂中的 Pt 可用于甲烷的解离,使 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂比 Pd/Al₂O₃ 催化剂对水的敏感性更低。Persson 等^[24]考察了不同 Pt/Pd 比的 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂在 500℃、5% H₂O 存在条件下的甲烷催化燃烧活性,发现随着 Pt 含量的增加, H₂O 对催化活性的抑制作用明显降低,当移除甲烷中混合的 H₂O 后 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂的活性高于初始活性,而 Pd/Al₂O₃ 催化活性明显降低(如图 1 所示)。DRIFTS 表征发现在 200℃下甲烷燃烧过程中, Pd/Al₂O₃ 催化剂表面存在大量羟基;而 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂表面羟基浓度低,催化剂活性受水的影响较小。

Goodman 等^[13]考察了不同含量的 Pt/Pd 纳米晶粒沉积到 Al₂O₃ 载体上制备的 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂在 4.2% H₂O 存在下的甲烷催化燃烧活性,发现随着 Pt 含量的增加, Pt-Pd 配位数增加, PdO 含量减

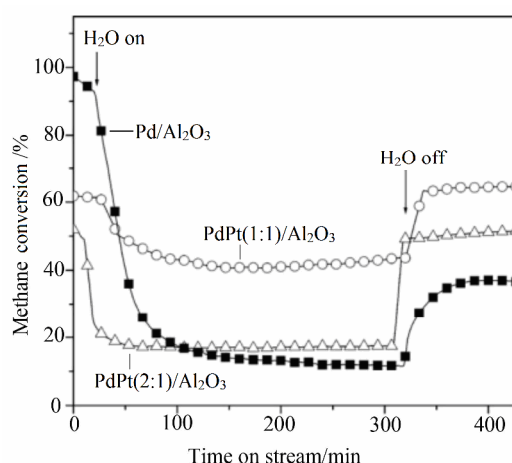


图 1 不同催化剂在 500℃、5% H₂O(5 h)条件下的甲烷催化燃烧活性^[22]

Fig.1 Methane combustion activity of various catalysts in water vapor (5% in vol for 5 h) at 500℃^[22]

少、H₂O 与 PdO 活性位点的结合减少,从而使 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂保持较高的催化活性,而 Pd/Al₂O₃ 催化剂严重失活。

1.4 对耐硫性的影响

Pd/Al₂O₃ 催化剂的硫中毒失活是因为在天然气中存在不同形态的硫化物,在催化燃烧过程硫化物很容易转化成 SO_x,并强烈吸附在活性物种 PdO 表面,形成稳定的硫酸盐物种,使催化剂表面的活性位点减少,催化剂活性降低。硫化物也易与载体发生相互作用,造成载体硫酸化发生性质改变,载体与活性组分之间的相互作用也发生改变^[25-27]。

Ryu 等^[28]研究了 Rh、Ru 添加对 Pd/Al₂O₃ 催化剂在富氧条件下经 5.21% H₂S、500℃硫化作用 5 h 后对甲烷催化燃烧活性的影响,发现因 Ru 固有的抗硫中毒性及 Ru 的加入促进了 Pd 的分散,使 Ru-Pd/Al₂O₃ 共催化剂在 H₂S 硫化后经仍保持新鲜催化剂的催化活性,而 Rh 的加入没有改善催化剂活性。Corro^[29]对比了高温还原的 Pd/Al₂O₃ 和 Pt-Pd/Al₂O₃ 催化剂在 50×10⁻⁶ SO₂、500℃下硫化处理 4 h 后的甲烷催化燃烧活性,发现 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂中存在金属 Pt 表面活性位点,使 SO₂ 与 Pd 的相互作用减弱, SO₂ 造成的甲烷催化反应失活更低,催化活性更高。谢平^[30]研究了不同 Pt/Pd 比的 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂在 200×10⁻⁶ H₂S 气氛中的甲烷催化燃烧活性,发现合适比例组成的共催化剂中 Pt 和 Pd 的协同作用促进了甲烷分子碳氢键的断裂和硫酸盐的分解,使共催化剂的耐硫中毒性能增强。

Wilburn 等^[31]也发现合适的 Pt/Pd 比才有助于提高催化剂的性能, Pd/Pt 比为 1:9 的 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂, 经 30×10^{-6} SO₂ 硫化处理后的耐硫中毒性能明显优于 Pd/Al₂O₃ 催化剂, 但随着 Pt/Pd 比的进一步增加 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂的耐硫中毒性能降低。

2 助剂

2.1 对催化活性的影响

助剂本身是没有催化活性或催化活性低的添加物, 由于其诱导效应或自身参与催化反应, 能够改善活性组分的分散性, 提高载体与活性组分及助剂与活性组分间的协同效应从而使催化剂活性提高。因此, 很多研究人员通过向 Pd/Al₂O₃ 催化剂中添加助剂来改变其催化活性。表 2 给出了助剂对 Pd/Al₂O₃ 催化剂甲烷催化燃烧活性影响的近年研究成果^[32-40]。从表 2 可以看出, 碱土金属 Mg、Ca、Ba, 稀土金属 Ce, 过渡金属 Ni、Co、Cr、Zr, 非

表 2 助剂对 Pd/Al₂O₃ 催化剂甲烷催化燃烧活性的影响

Tab.2 Effects of promoters on catalytic activity of Pd/Al₂O₃ catalysts for catalytic combustion

Additives	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$ (Blank sample)*	Reaction conditions	Ref
Mg	339	351	2%CH ₄ , 8%O ₂ , 90%N ₂	[32]
Ca	330	351		
Ba	349	351		
Ce	378	389	1%CH ₄ in air	[33]
Ce-Ca	349	389		
Ce-La	329	389		
La	475	432	0.4%CH ₄ in air	[34]
Ni	410	432		
Mn	-	432		
Fe	598	432		
Co	420	430	1%CH ₄ in air	[35]
Cr	432	488	2%CH ₄ , 8%O ₂ , 90%N ₂	[36]
Zr	434	455	2%CH ₄ , 8%O ₂ , 90%N ₂	[37]
P	345	454	1%CH ₄ , 5%O ₂ in N ₂	[38]
Si	520	550	4%CH ₄ , 10%O ₂ , 86%N ₂	[39]

*注: Pd/Al₂O₃ catalyst as blank sample

金属 Si、P 及复合金属氧化物 Ce-La、Ce-Ca 的添加均能改善 Pd/Al₂O₃ 催化剂的催化活性; 而过渡金属 Fe、Mn 及稀土金属 La 对 Pd/Al₂O₃ 催化剂的催化活性具有负效应。陆殿桥等^[32]发现碱土金属 Mg、Ca、Ba 与 Al₂O₃ 载体间的相互作用有助于 PdO 微粒团聚形成晶相 PdO, 使添加碱土金属改性的 Pd/Al₂O₃ 催化剂表现出良好的甲烷催化燃烧活性。Liu 等^[34]发现 Fe、Mn、La 对 Pd/Al₂O₃ 催化剂的催化活性具有负效应, 而 Ni、Mg 能明显提高 Pd/Al₂O₃ 催化剂的催化活性。经 Ni、Mg 改性后会在载体中形成 NiAl₂O₄ 尖晶石和 MgAl₂O₄ 尖晶石, 尖晶石相的形成可以防止活性位点的聚集, 使 PdO 在反应过程保持高的分散度。Li 等^[35]发现 CoO 的添加能够提高 Pd/Al₂O₃ 催化剂中 PdO 的稳定性, 使 Pd⁰ 和 PdO 以合适比例共存, 从而改善 Pd/Al₂O₃ 催化剂的甲烷催化燃烧活性。何湘鄂等^[37]发现在 Pd/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂载体中少量单斜晶相 ZrO₂ 存在可提高催化剂的甲烷催化燃烧活性。Thevenin 等^[40]研究发现在 Pd-Ba/Al₂O₃ 催化剂中添加 Ce 后, CeO₂ 会与 Pd 颗粒发生相互作用使 Pd 的再氧化温度提高, 催化活性增强。Chen 等^[38]发现利用溶胶-胶自组装合成的纳米级棒状 P-掺杂有序介孔氧化铝经 1000℃ 高温焙烧后负载 Pd, 制备的催化剂具有优异的甲烷催化燃烧活性, P 的添加增加了 Al₂O₃ 的结晶度, 改变了 γ -Al₂O₃ 的表面酸性, 使 Pd/PdO 活性物质的分布和氧化还原性质改变, 催化活性增强。但当载体中 P 过量(P 含量大于 11%)会使催化剂活性降低。Xiao 等^[33]发现 Pd/Al₂O₃ 催化剂经 CeO₂-MO_x(M=La³⁺、Ca²⁺)固溶体修饰改性后, 金属离子 Mⁿ⁺能进入 CeO₂ 晶格形成 CeO₂-MO_x 固溶体, CeO₂-MO_x 固溶体会与 PdO 发生相互作用, 从而使 PdO 的分散度提高, 甲烷催化燃烧活性增强。

2.2 对热稳定性的影响

表 3 总结了助剂对 Pd/Al₂O₃ 催化剂甲烷催化燃烧热稳定性的影响^[39, 41-47]。

从表 3 可以看出, 过渡金属 V、Fe、Co、Ni、Cr、Sn、碱土金属 Mg、稀土金属 Ce、非金属 Si 及 Ce-Zr 复合金属氧化物、Ce-Zr 复合其他金属氧化物均可提高 Pd/Al₂O₃ 催化剂的热稳定性。Willis 等^[41]通过将过渡金属与 Pd 组成的双金属 PdM 纳米晶体颗粒沉积在高比表面 Al₂O₃ 载体制得 PdM/Al₂O₃ 催化剂, 发现金属 Fe、Co 和 Sn 能够抑制 PdO 相的烧结, 而 Ni 和 Zn 能够提高 PdO 的热稳定性, 使 PdM/Al₂O₃ 催化剂经高温老化后仍保持

表 3 助剂对 Pd/Al₂O₃ 催化剂甲烷催化燃烧热稳定性的影响Tab.3 Effects of promoters on the thermal stability of Pd/Al₂O₃ catalysts for methane catalytic combustion

Additives	Aging conditions		T ₉₀ /°C	T ₉₀ /°C (Blank sample)*	Reaction conditions	Ref
	T/°C	t/h				
V	850	5	468			
Fe	850	5	416			
Co	850	5	401			
Ni	850	5	402	495	0.5%CH ₄ , 2%O ₂ , Ar balance	[41]
Zn	850	5	390			
Sn	850	5	398			
Mg	1000	5	400	480	2%CH ₄ , 8%O ₂ , 90%N ₂	[42]
Ce	1000	5	548	557	0.5%CH ₄ , 2%O ₂ , 97.5%N ₂	[43]
Si	1100	5	580	>700	4%CH ₄ , 10%O ₂ , 86%N ₂	[39]
Ce-Zr	1100	4	450	520	1.5%CH ₄ , 6%O ₂ , N ₂ balance	[44]
Ce-Zr-La	1100	4	432			
Ce-Zr-Pr	1100	4	436	520		
Ce-Zr-Nb	1100	4	446	(Pd/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , T ₉₀ =450°C)	1.5%CH ₄ , 6%O ₂ , N ₂ balance	[45]
Ce-Zr-Sm	1100	4	425			
Ce-Zr-Y	1100	4	414			
Ce-Zr-Cr	1100	4	453			
Ce-Zr-Mn	1100	4	479	520		
Ce-Zr-Fe	1100	4	465	(Pd/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , T ₉₀ =450°C)	1.5%CH ₄ , 6%O ₂ , N ₂ balance	[46]
Ce-Zr-Co	1100	4	489			
Ce-Zr-Ni	1100	4	434			
Ce-Zr-Mg	1200	4	648	No T ₉₀	1.5%CH ₄ , 6%O ₂ , N ₂ balance	[47]
Ce-Zr-Ca	1200	4	609	(Pd/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , T ₅₀ =629°C)		
Ce-Zr-Sr	1200	4	-			
Ce-Zr-Ba	1200	4	-			

*注: Pd/Al₂O₃ catalyst as blank sample

较高的催化活性。Yang 等^[42]发现 Pd/Al₂O₃ 催化剂经 Mg 改性后, 会在载体或载体表面形成 MgAl₂O₄ 尖晶石结构, MgAl₂O₄ 尖晶石结构会在一定取向上与 PdO 发生相互作用, 从而促进结晶 PdO 物种的外延和分散, 使 Pd/Al₂O₃ 催化剂的活性和热稳定性提高。Simplicio 等^[43]研究了 Ce 和 Pd 前驱体对 Pd/Al₂O₃ 催化剂性能的影响, 发现 CeO₂ 能够提高 PdO 的稳定性, 使催化剂的活性和热稳定性增强。Wang 等^[39]发现 Si 的添加可抑制 Al₂O₃ 的相变, 改

善 Al₂O₃ 的热稳定性, 使经过 Si 改性后的 Al₂O₃ 负载 Pd 制备的催化剂表现出高催化活性和热稳定性。岳宝华等^[44]发现 Ce-Zr 复合氧化物的添加可提高 PdO 的分解温度, 促进 PdO 的还原, 并抑制 Al₂O₃ 的相变, 使 Pd/Al₂O₃ 催化剂经 1100°C 高温老化后仍保持有较高的催化活性。在此基础上, Yue 等^[45-47]进一步研究了稀土金属(La、Pr、Nd、Sm 和 Y)、过渡金属(Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni)及碱土金属(Mg、Ca、Sr 和 Ba)对 Pd/CeZrO₂/Al₂O₃ 催化剂性能的影响, 发现稀土金属、过渡金属及碱土金属的添加均可提高 Pd/CeZrO₂/Al₂O₃ 催化剂的热稳定性和催化活性, 其中 Y、Ni 和 Ca 的效果最佳。Y、Ni、Ca 的添加可以抑制 PdO 高温烧结, 提高 PdO 的还原-再氧化性能, 降低 PdO 高温分解和还原的滞后, 从而使 Pd/CeZrO₂/Al₂O₃ 催化剂在高温条件下的热稳定性提高。

2.3 对耐水/耐硫性的影响

除添加第二活性组分来调变 Pd/Al₂O₃ 催化剂的耐水/耐硫中毒性能, 向其中添加非金属/金属助剂也是调变催化剂耐水/耐硫中毒性能的重要途径。Chen 等^[38]发现在氧化铝中添加 P 可降低 Pd/Al₂O₃ 催化剂在 3~10% H₂O 存在条件下的失活, Al₂O₃ 载体中 P=O 在水存在条件下可再水化形成 P-OH, 使水在 Pd/Al₂O₃ 催化剂活性位点上的吸附减少, 催化剂对水的敏感性降低。Liu 等^[34]发现 MgO、NiO 的添加可提高 Pd/Al₂O₃ 催化剂耐水中毒性能, 催化剂中 NiAl₂O₄ 和 MgAl₂O₄ 尖晶石结构的形成减弱了载体的酸性, 抑制了 Pd 的氧化和 Pd(OH)₂ 的形成, 使 Pd/Al₂O₃ 催化剂在 4% H₂O 存在下持续反应 160 h 仍保持 95%以上的甲烷催化燃烧活性。Friberg 等^[48]发现在 5% H₂O 存在下 Ba 的添加可增强 Pd/Al₂O₃ 催化剂的甲烷催化燃烧活性, 降低水对催化活性的影响, 同时还能促进催化剂经水蒸气暴露后在干燥的氧气气氛下甲烷催化燃烧活性的再生, 特别是在 500~600°C 下再生效果更为显著。Alyani 等^[49]发现因 CeO₂ 的高储氧性能可促进氧空位与载体之间的氧转移, 将氧化空位重新氧化形成 PdO, 使 OH 在 PdO 上的解吸加快, 从而降低了水对催化剂的抑制作用, 使 CeO₂/Pd/Al₂O₃ 催化剂在 5%H₂O 存在条件下水的吸附比在 Pd/Al₂O₃ 催化剂上水的吸附更少。

Ma 等^[50]发现在甲烷催化燃烧反应过程中硫化物会与载体 Al₂O₃ 发生相互作用, 生成 Al₂(SO₃)₃ 和 Al₂(SO₄)₃, 以 Ba(NO₃)₃ 为前驱体向 Al₂O₃ 载体中添加 Ba, 会在载体中生成 Ba(NO₂)₂。Ba(NO₂)₂ 的形

成可抑制 SO₂ 和 SO₃ 从 Al₂(SO₃)₃ 和 Al₂(SO₄)₃ 中溢出, 减少 SO_x 与 PdO 发生反应, 使 Pd-Ba/Al₂O₃ 催化剂在 200×10⁻⁶ SO₂ 存在条件下持续反应 6.5 h 催化活性仍保持在 77% 以上。Arosio 等^[51-52]发现因 CeO₂ 与硫化物的相互作用, 可抑制 Pd/Al₂O₃ 催化剂在含硫气氛下的硫酸化, 使 Pd/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂具有优异的耐硫中毒性能。

表 4 制备方法对 Pd/Al₂O₃ 催化剂甲烷催化燃烧性能的影响

Tab.4 Effects of preparation methods on catalytic performance of Pd/Al₂O₃ catalyst for catalytic combustion of methane

Catalysts	Preparation method	Activity	Stability				Anti-poisoning		Ref
		T ₉₀ /°C	T/°C	t/h	X _(CH₄) , start/ %	X _(CH₄) , stop/ %	φ (H ₂ O)/%	T ₉₀ /°C	
Pd/Al ₂ O ₃	Wet impregnation	483							
Pd/CoO/Al ₂ O ₃	Wet impregnation	500	-	-	-	-	-	-	[53]
Pd/CoO/Al ₂ O ₃ -GD	Galvanic deposition	430							
Pd/Al ₂ O ₃	Wet impregnation	486							
Pd/NiO-Al ₂ O ₃	Wet impregnation	498	-	-	-	-	-	-	[54]
Pd/NiO-Al ₂ O ₃ -GD	Galvanic deposition	381							
Pd/Al ₂ O ₃	Wet impregnation	425	425	50	99	67	9	503	
Pd/NiO/Al ₂ O ₃	Wet impregnation	410	425	50	99	82	9	470	[55]
NiO@Pd/Al ₂ O ₃	Self-assembly	375	425	50	99	94	9	425	
Pd/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Wet impregnation	634							
Pd@CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Self-assembly	352	-	-	-	-	-	-	[56]
Pd/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	Co-precipitation	434	-	-	-	-	-	-	[37]
Pd@ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	Self-assembly	401	-	-	-	-	10	495	[57]
Pd@SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Self-assembly	425	500	12	100	100	10	518	[58]

从表 4 可以看出, 与传统的浸渍法和沉淀法相比, 采用电镀沉积、自组装等新兴的制备方法可明显提高 Pd/Al₂O₃ 催化剂的催化活性、热稳定性和耐中毒性能^[53-58]。Mahara 等^[53]发现采用电镀沉积法制备的 Pd/CoO/Al₂O₃ 催化剂为 PdO 与 CoO_x 间提供了丰富的界面, 使 PdO 高度分散在 CoO/Al₂O₃ 表面, PdO 的还原性增强, 催化活性提高。Pan 等^[54]也通过电镀沉积制备了 Pd/NiO-Al₂O₃ 催化剂, 发现因 PdO 与载体的强相互作用, 使催化剂的活性提高。Zou 等^[55]发现采用自组装技术制备的 NiO@Pd/Al₂O₃ 催化剂上结晶性良好的 PdO 颗粒在 NiO 核周围外延生长, 导致 PdO 壳和 NiO 核之间的界面最大化, PdO 壳和 NiO 核之间紧密接触并发生强相互作用, 使 PdO 颗粒稳定性增强, 并抑制了反应过程中的羟基/水吸附。此外, PdO 颗粒在壳上的稳定分散导致活性位暴露于反应物最大化, 使 NiO@Pd/

3 制备方法

制备方法往往直接决定了催化剂的结构和形态, 表 4 给出了近年 Pd/Al₂O₃ 甲烷燃烧催化剂在制备方法上的最新研究成果。

Al₂O₃ 在低 Pd(0.2%)负载量和超低 Ni(0.2%)添加量下具有良好的催化活性、稳定性和耐中毒性能。Cargnello 等^[56]发现通过自组装技术制备 Pd@CeO₂/Al₂O₃ 核-壳结构催化剂, 因核壳结构的存在增强了金属-载体之间的强相互作用, 催化剂在低于 400°C 下便可实现甲烷的完全转化。将 Pd@CeO₂/Al₂O₃ 催化剂加热到 850°C 的高温, 仍保持核壳结构的分离, 使 PdO 的烧结团聚减少, 催化剂的热稳定性增加。同时 Chen 等^[57]和 Pi 等^[58]也发现因核壳间的强相互作用使 Pd@ZrO₂/Al₂O₃ 和 Pd@SiO₂/Al₂O₃ 催化剂具有优异的催化性能。

综上所述, 采用新型的制备方法不仅可提高 Pd/Al₂O₃ 催化剂的甲烷催化燃烧活性、热稳定性和耐中毒性能, 还能降低贵金属负载量和助剂用量。但与传统的制备方法相比其制备工艺复杂, 短时间内难以实现其工业化应用。

4 结语

Pd/Al₂O₃ 催化剂虽具有优异的甲烷催化燃烧活性,但热稳定性和耐中毒性能差以及高成本限制了其工业化应用。为提升 Pd/Al₂O₃ 催化剂的催化活性、热稳定性和耐中毒性能,人们在贵金属共催化剂、助剂和制备方法等方面开展了大量的研究工作。

总结国内外研究现状发现:贵金属共催化剂可通过活性组分间的协同作用来提高甲烷催化燃烧性能,其中以 Pt-Pd/Al₂O₃ 共催化剂的甲烷催化燃烧性能最佳。除金属/金属氧化物和复合金属氧化物助剂,非金属助剂改性的 Pd/Al₂O₃ 催化剂因其优异的甲烷催化燃烧性能也逐渐步入人们的视野。通过新型制备方法调控催化剂的结构和形态,增强金属-载体、金属-活性组分间的相互作用从而提高催化剂的甲烷催化燃烧性能。基于目前的研究现状,可选用非金属助剂和耦合其它贵金属活性组分优点,利用新型的制备技术来开发低成本和高性能的 Pd/Al₂O₃ 甲烷燃烧催化剂。

参考文献:

- [1] MONAI M, MONTINI T, GORTE R J, et al. Catalytic oxidation of methane: Pd and beyond[J]. *European journal of inorganic chemistry*, 2018(25): 2884-2893.
- [2] 郑婷婷, 王成雄, 赵云昆, 等. La、Ba 的添加对 Pd/Y₂O₃-ZrO₂ 催化氧化 CH₄ 性能的影响[J]. *贵金属*, 2019, 40(3): 48-53.
ZHENG T T, WANG C X, ZHAO Y K, et al. Influence of La and Ba as promoters on Pd/Y₂O₃-ZrO₂ catalysts for methane oxidation[J]. *Precious metals*, 2019, 40(3): 48-53.
- [3] GOYAI P, SIDHARTHA. Present scenario of air quality in Delhi: A case study of CNG implementation[J]. *Atmospheric environment*, 2003, 37(38): 5423-5431.
- [4] CAI G H, LUO W, XIAO Y H, et al. Synthesis of a highly stable Pd@CeO₂ catalyst for methane combustion with the synergistic effect of urea and citric acid[J]. *ASC omega*, 2018, 3: 16769-16776.
- [5] ARENDT E, KLISINSKA A, SANZ O, et al. Structuration of Pd(2wt%)/Fe-Al oxide catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physicochemical characterization, effect of the nature of the slurry, and comparison with LaMnO₃ catalysts[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2009, 113(37): 16503-16516.
- [6] 杜君臣, 常仕英, 黄卫强, 等. 甲烷低温氧化 Pd 催化剂的研究进展[J]. *分子催化*, 2015, 29(5): 482-493.
- [7] DU J C, CHANG S Y, HUANG W Q, et al. Progress of the Pd catalysts for methane oxidation under low temperature [J]. *Journal of molecular catalysis*, 2015, 29(5): 482-493.
- [7] 王胜, 高典楠, 张纯希, 等. 贵金属甲烷燃烧催化剂[J]. *化学进展*, 2008, 20(6): 789-797.
WANG S, GAO D N, ZHANG C X, et al. Low-temperature catalytic combustion of methane over noble metal catalyst[J]. *Progress in chemistry*, 2008, 20(6): 789-797.
- [8] CHEN J H, ARANDIYAN H, GAO X, et al. Recent advance in catalysts for methane combustion[J]. *Catalysis surveys from Asia*, 2015, 19(3): 140-147.
- [9] GHOLAMI R, ALYANI M, SMITH K J, et al. Deactivation of Pd catalysts by water during low temperature methane oxidation relevant to natural gas vehicle converters[J]. *Catalysts*, 2015, 5(2): 561-594.
- [10] LIU W G, GUO D Y, XU X, et al. Research progress of palladium catalysts for methane combustion[J]. *China petroleum processing and petrochemical technology*, 2012, 14(3): 1-9.
- [11] NARUI K, YATA H, FURUTA K, et al. Effects of addition of Pt to PdO/Al₂O₃ catalyst on catalytic activity for methane combustion and TEM observations of supported particles[J]. *Applied catalysis A: General*, 1999, 179(1/2): 165-173.
- [12] PERSSON K, ERSSON A, JANSSON K, et al. Influence of molar ratio on Pd-Pt catalysts for methane combustion [J]. *Journal of catalysis*, 2006, 243(1): 14-24.
- [13] GOODMAN E D, DAI S, YANG A C, et al. Uniform Pt/Pd bimetallic nanocrystals demonstrate platinum effect on palladium methane combustion activity and stability[J]. *ACS catalysis*, 2017, 7(7): 4372-4380.
- [14] NASSIRI H, LEE K E, HU Y F, et al. Platinum inhibits low-temperature dry lean methane combustion through palladium reduction in Pd-Pt/Al₂O₃: An in situ X-ray absorption study[J]. *A European of journal of chemical and physics and physical and chemistry*, 2017, 18(2): 238-244.
- [15] BHAGIYALAKSHMI M, ANURADHA R, PARK S D, et al. Effect of bimetallic Pt-Rh and trimetallic Pt-Pd-Rh catalysts for low temperature catalytic combustion of methane[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2010, 31(1): 120-124.
- [16] BURCH R, URBANO F J, LOADER P K, et al. Methane combustion over palladium catalysts: The effect of carbon dioxide and water on activity[J]. *Applied catalysis A:*

- General, 1995, 123(1): 173-184.
- [17] OH S H, MITCHELL P J. Effects of rhodium addition on methane oxidation behavior of alumina-supported noble metal catalysts[J]. Applied catalysis B: Environmental, 1994, 5(1/2): 165-179.
- [18] LYUBOVSKY M, PFEFFERLE L. Methane combustion over the α -alumina supported Pd catalyst: Activity of the mixed Pd/PdO state[J]. Applied catalysis A: General, 1998, 173(1): 107-119.
- [19] MCCARTY J G. Kinetics of PdO combustion catalysis[J]. Catalysis today, 1995, 26(3/4): 283-293.
- [20] ERSSON A, KUSAR H, CARRONI R, et al. Catalytic combustion of methane over bimetallic catalysts a comparison between a novel annular reactor and a high- pressure reactor[J]. Catalysis today, 2003, 83(1/4): 265-277.
- [21] OZAWA Y, TOCHIHARA Y, WATANABE A, et al. Deactivation of Pt-PdO/Al₂O₃ in catalytic combustion of methane[J]. Applied catalysis A: General, 2004, 259(1): 1-7.
- [22] EASSOUL M, GAILLARD F, GARBOWSKI E, et al. Synthesis and characterisation of bimetallic Pd-Rh/ alumina combustion catalysts[J]. Journal of catalysis, 2001, 203(1): 232-241.
- [23] NASSIRI H, LEE K E, HU Y F, et al. Water shifts PdO-catalyzed lean methane combustion to Pt-catalyzed rich combustion in Pt-Pd catalysts: In situ X-ray absorption spectroscopy[J]. Journal of catalysis, 2017, 352: 649-656.
- [24] PERSSON K, PFEFFERLE L D, SCHWARTZ W, et al. Stability of palladium-based catalysts during catalytic combustion of methane: The influence of water[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2007, 74(3/4): 242-250.
- [25] GELIN P, URFELS L, PRIMET M, et al. Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: Influence of water and sulphur containing compounds[J]. Catalysis today, 2003, 83(1/4): 45-57.
- [26] LAMPERT J K, KAZI S M, FARRAUTO R, et al. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles[J]. Applied catalysis B: Environmental, 1997, 14(3/4): 211-223.
- [27] HOYOS L J, PRALIAUD H, PRIMET M. Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina and silica in presence of hydrogen sulfide[J]. Applied catalysis A: General, 1993, 98(2): 125-138.
- [28] RYU C K, RYOO M W, RYU I S, et al. Catalytic combustion of methane over supported bimetallic Pd catalysts: Effects of Ru or Rh addition[J]. Catalysis today, 1996, 47(1/4): 141-147.
- [29] CORRO G, CANO C, FIERRO J L, et al. A study of Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts for methane oxidation resistant to deactivation by sulfur poisoning[J]. Journal of molecular catalysis A: Chemical, 2010, 315(1): 35-42.
- [30] 谢平. PdO/ γ -Al₂O₃ 催化剂在甲烷催化燃烧抗硫中毒性能的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- XIE P. A study of sulfur tolerance of PdO/ γ -Al₂O₃ catalysts for methane catalytic combustion[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2014.
- [31] WILBURN M S, EPLING W S. Sulfur deactivation and regeneration of mono-and bimetallic Pd-Pt methane oxidation catalysts[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2017, 206: 589-598.
- [32] 陆殿乔, 马磊, 张群峰, 等. 碱土金属改性对 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化甲烷燃烧起燃活性的影响[J]. 工业催化, 2010, 18(12): 13-18.
- LU D Q, MA L, ZHANG Q F, et al. Effects of alkaline earth modification on light-off activity of Pd/ γ -Al₂O₃ for methane combustion[J]. Industrial catalysis, 2010, 18(12): 13-18.
- [33] XIAO L H, SUN K P, XU X L, et al. Catalytic combustion of methane over CeO₂-MO_x (M=La³⁺, Ca²⁺) solid solution promoted Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. Acta physico-chimica sinica, 2008, 24(11): 2108-2113.
- [34] LIU Y, WANG S, GAO D N, et al. Influence of metal oxides on the performance of Pd/Al₂O₃ catalysts for methane combustion under lean-fuel conditions[J]. Fuel processing technology, 2013, 111: 55-61.
- [35] LI J W, ZHANG J J, LEI Z G, et al. Pd-Co coating onto cordierite monoliths as structured catalysts for methane catalytic combustion[J]. Energy fuels, 2012, 26(1): 443-450.
- [36] 苑兴周, 陈绍云, 陈恒, 等. 甲烷在 Cr 改性 Pd/Al₂O₃ 催化剂上的催化燃烧性能[J]. 化工进展, 2014, 33(12): 3258-3263.
- YUAN X Z, CHEN S Y, CHEN H, et al. Cr modified Pd/Al₂O₃ catalyst for methane combustion[J]. Chemical industry and engineering progress, 2014, 33(12): 3258-3263.
- [37] 何湘鄂, 杨乐夫, 史开春, 等. Pd/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的甲烷催化燃烧性能[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2003, 42(4): 471-472.
- HE X E, YANG L F, SHI K C, et al. Pd/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts for total combustion of methane[J]. Xiamen: Journal of Xiamen University (Natural science), 2003,

- 42(4): 471-472.
- [38] CHEN X, ZHENG Y, HUANG F, et al. Catalytic activity and stability over nanorod-like ordered mesoporous phosphorus-doped alumina supported palladium catalysts for methane combustion [J]. *ACS catalysis*, 2018, 8(12): 11016-11028.
- [39] WANG X H, GUO Y, LU G Z, et al. An excellent support of Pd catalyst for methane combustion: Thermal-stable Si-doped alumina[J]. *Catalysis today*, 2007, 126(3/4): 369-374.
- [40] THEVENIN P O, ALCADÉ A, PETTERSSON L J, et al. Catalytic combustion of methane over cerium-doped palladium catalysts[J]. *Journal of catalysis*, 2003, 215(1): 78-86.
- [41] WILLIS J J, GOODMAN E D, WU L, et al. Systematic identification of promoters for methane oxidation catalysts using size and composition-controlled Pd-based bimetallic nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(34): 11989-11997.
- [42] YANG L F, SHI K C, HE X E, et al. Catalytic combustion of methane over PdO supported on Mg-modified alumina [J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2002, 38(2): 117-125.
- [43] SIMPLICIO L M, BRANDAO S T, DOMINGOS D, et al. Catalytic combustion of methane at high temperatures: Cerium effect on PdO/Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied catalysis A: General*, 2009, 360(1): 2-7.
- [44] 岳宝华. 耐高温高比表面积 Ce-Zr 复合氧化铝材料在甲烷燃烧及汽车尾气净化催化剂中催化作用性能的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- YUE B H. Study on the catalytic performance of high-surface-area Ce-Zr modified alumina supported catalysts for methane combustion and automotive exhaust purification[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [45] YUE B H, ZHOU R X, WANG Y J, et al. Effect of rare earths (La, Pr, Nd, Sm and Y) on the methane combustion over Pd/Ce-Zr/Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied catalysis A: General*, 2005, 295(1): 31-39.
- [46] YUE B H, ZHOU R X, WANG Y J, et al. Influence of transition metals (Cr, Mn, Fe, Co and Ni) on the methane combustion over Pd/Ce-Zr/Al₂O₃ catalyst[J]. *Applied surface science*, 2006, 252(16): 5820-5828.
- [47] YUE B H, ZHOU R X, WANG Y J, et al. Study of the methane combustion and TPR/TPO properties of Pd/Ce-Zr-M/Al₂O₃ catalysts with M=Mg, Ca, Sr, Ba[J]. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 2005, 238(1/2): 241-249.
- [48] FRIBERG I, SADOKHINA N, OLSSON L. Complete methane oxidation over Ba modified Pd/Al₂O₃: The effect of water vapor[J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2018, 231(5): 242-250.
- [49] ALYANI M, SMITH K J. Kinetic analysis of the inhibition of CH₄ oxidation by H₂O on PdO/Al₂O₃ and CeO₂/PdO/Al₂O₃ catalysts[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2016, 55(30): 8309-8318.
- [50] MA L, XIE P, LU D Q, et al. The effect of barium modification on the sulfur tolerance of methane catalytic combustion over PdO/Al₂O₃ catalysts[J]. *Advanced materials research*, 2011, (287/290): 1685-1690.
- [51] AROSIO F, COLUSSI S, GROPPI G, et al. Regeneration of S-poisoned Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane[J]. *Catalysis today*, 2006, 117(4): 569-576.
- [52] AROSIO F, COLUSSI S, GROPPI G, et al. Effect of alternate CH₄-reducing/lean combustion treatments on the reactivity of fresh and S-poisoned Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts [J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2008, 80(3/4): 335-342.
- [53] MAHARA Y, OHYAMA J, TOJO T, et al. Enhanced activity for methane combustion over a Pd/Co/Al₂O₃ catalyst prepared by a galvanic deposition method[J]. *Catalysis science & technology*, 2016, 13: 4773-4776.
- [54] PAN X Q, ZHANG Y B, MIAO Z Z, et al. A novel PdNi/Al₂O₃ catalyst prepared by galvanic deposition for low temperature methane combustion[J]. *Journal of energy chemistry*, 2013, 22(4): 610-616.
- [55] ZOU X L, RUI Z B, JI H B, et al. Core-Shell NiO@PdO nanoparticles supported on alumina as an advanced catalyst for methane oxidation[J]. *ACS catalysis*, 2017, 7(3): 1615-1625.
- [56] CARGNELLO M, JAEN D J, GARRIDO J C, et al. Exceptional activity for methane combustion over modular Pd@CeO₂ subunits on functionalized Al₂O₃[J]. *Science*, 2012, 337(6095): 713-717.
- [57] CHEN C, YEH Y H, CARGNELLO M, et al. Methane oxidation on Pd@ZrO₂/Si-Al₂O₃ is enhanced by surface reduction of ZrO₂[J]. *ASC catalysis*, 2014, 4(11): 3902-3909.
- [58] PI D, LI W Z, LIN Q Z, et al. Highly active and thermally stable supported Pd@SiO₂ core-shell catalyst catalyst for catalytic methane combustion[J]. *Energy technology*, 2016, 4(8): 1-8.