

# La 改性 Pd 基催化剂催化甲烷氧化的抗水热性能研究

杨 昆<sup>1</sup>, 赵德鹏<sup>2</sup>, 代 欣<sup>1</sup>, 张 童<sup>1</sup>, 杨星霞<sup>2</sup>, 杨冬霞<sup>2\*</sup>, 常仕英<sup>2</sup>

(1. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106; 2. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106)

**摘要:** 甲烷是第二大温室气体, 其年度增温潜能是 CO<sub>2</sub> 的 26~28 倍。天然气车排放尾气中的主要成分为未燃烧完全的甲烷和高浓度的水(高达 20%), 目前已有大量研究表明水会严重影响 Pd 活性组分的催化活性及氧化铝载体的催化稳定性, 因此如何在高含水废气中处理这些甲烷一直是天然气车后处理催化剂的研究热点。本研究采用等体积浸渍法制备了改性载体 (AlLa5、AlLa10 和 AlLa15), 并用过量浸渍法将 0.5%Pd 负载到改性载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La 和未改性载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上, 同时考察了 La 的引入比例对催化剂催化甲烷氧化中的耐水热性能影响, 用 N<sub>2</sub> 物理吸附脱附、CO 脉冲吸附、XPS 和 XRD 等方法对所制备催化剂进行表征。结果表明, La 的加入明显提高催化剂在催化甲烷氧化中的耐水热性能, 其中 Pd/AlLa5 表现出最优异的耐水热稳定性。

**关键词:** 甲烷催化氧化; 钯基催化剂; 抗水热; 铜

中图分类号: O643.3; TQ426.96 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2023)S1-0087-06

## Study on the hydrothermal-resistant performance of methane oxidation over La modified Pd-based catalyst

YANG Kun<sup>1</sup>, ZHAO Depeng<sup>2</sup>, DAI Xin<sup>1</sup>, ZHANG Tong<sup>1</sup>, YANG Xingxia<sup>2</sup>, YANG Dongxia<sup>2\*</sup>, CHANG Shiyang<sup>2</sup>

(1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;

2. Kunming Sino-Platinum Metals Catalysts Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** Methane is the second largest greenhouse gas, with an annual warming potential 26~28 times that of CO<sub>2</sub>. The main components of exhaust emissions from natural gas vehicles are incompletely burned methane waste gas and high concentrations of water (up to 20%). Numerous studies have indicated that water can significantly affect the catalytic stability of the Pd active component and the alumina support. Therefore, the treatment of methane in high-humidity exhaust gas has been a hot research topic in the post-treatment catalysts for natural gas vehicles. How to treat these low-concentration methane waste gases in a high-humidity atmosphere has always been a hot topic in academic research. In this study, modified supports (AlLa5, AlLa10, and AlLa15) were prepared using the incipient wetness impregnation method, and 0.5% Pd was loaded onto the modified supports and unmodified support ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) using the excess impregnation method. The effect of the introduction of La on the water-thermal stability of the catalyst for methane oxidation was investigated. The prepared catalysts were characterized by N<sub>2</sub> physical adsorption-desorption, CO-TPR, XPS, and XRD. The results showed that the addition of La significantly improved the water-thermal stability of the catalyst in methane oxidation, with Pd/AlLa5 exhibiting the best hydrothermal-resistant performance.

**Key words:** methane catalytic oxidation; Pd-based catalyst; hydrothermal-resistant; La

收稿日期: 2023-08-16

基金项目: 云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-2022050212, YPML-2023050232)

第一作者: 杨 昆, 男, 硕士研究生; 研究方向: 稀贵金属催化材料; E-mail: 15799031520@163.com

\*通讯作者: 杨冬霞, 女, 博士, 正高级工程师; 研究方向: 稀贵金属催化材料; E-mail: doris.yang@spm-catalyst.com

天然气作为一种绿色化石能源,是很好的内燃机燃料替代品。甲烷是天然气的主要成分,因此在天然气燃烧不充分的情况下会排放大量含甲烷废气,有研究表明甲烷的年增温潜能是  $\text{CO}_2$  的 26~28 倍,因此研究如何高效的处理甲烷废气对实现“双碳”目标有重要意义<sup>[1]</sup>。催化燃烧法是日前处理甲烷废气的主要方法之一,目前有大量研究报道 Pd 基催化剂具有优异的甲烷氧化催化活性,但天然气车所排放的尾气中除了甲烷废气还含有高浓度的  $\text{H}_2\text{O}$ (高达 20%),目前有大量研究表明  $\text{H}_2\text{O}$  的存在会严重影响钯基催化剂催化甲烷燃烧的催化活性<sup>[2-7]</sup>。Pd 基催化剂在含  $\text{H}_2\text{O}$  气氛中失活的原因存在两种情况:1) 载体在含  $\text{H}_2\text{O}$  气氛中在低温下会形成大量的表面羟基结构,而这些羟基结构在高温时会脱离载体,这个过程会破坏载体的孔结构及形貌,导致活性物种位置发生迁移甚至被包埋,从而降低催化剂的催化活性;2) Pd 活性物种会在含  $\text{H}_2\text{O}$  气氛中形成  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  非活性物种,降低催化剂的活性位点,严重影响催化剂的催化活性<sup>[8]</sup>。载体作为活性物种的重要支撑部分,通过调控载体性能可以影响其表面活性物种的分散情况、价态以及活性物种和载体的相互作用强弱,从而调控催化剂的催化活性<sup>[9-12]</sup>。

元素改性是一种常见的载体改性手段,通过向载体中加入其他元素可以调节载体的结构及性能, Du 等<sup>[13]</sup>通过向  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中掺杂 Ba 元素制备出  $\text{Pd}/\text{Ba-Al}_2\text{O}_3$ , 与  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  相比,发现 Ba 的加入对 Pd 活性物种的位置、大小、价态和性质都有一定的调节作用, Ba 的引入还可以减小活性金属 Pd 的尺寸,提高  $\text{Pd}^0/(\text{Pd}^{2+}+\text{Pd}^0)$  的比值,改善其还原性能和对  $\text{O}_2$  的活化能力,使得含 Ba 催化剂的催化活性、抗水热性能和甲烷催化氧化的 TOF 值均有显著提高。Zhan 等<sup>[14]</sup>通过向  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体中掺杂 Mg, 并调控  $\text{Mg}/\text{Al}$  比,发现在  $\text{Mg}:\text{Al}=1:3$  时催化剂具有明显高于  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的催化甲烷氧化活性。Liu 等<sup>[15]</sup>研究发现通过 La 改性 Pd 基催化剂可以小幅提高催化剂在含水气氛中催化甲烷氧化活性,使平均反应温度降低  $10^\circ\text{C}$  左右,同时 La 的引入可以提高催化剂的水热稳定性。由此可见其他元素的添加均可在不同程度上提高了催化剂的催化活性和稳定性。

稀土元素 La 具有优异的电子转移能力,因此能够在催化剂中调控活性物种的电子结构,在一定程度上可以维持活性物种的价态,还能与活性物种形成独特的价键结构达到限域效应,抑制活性物种

的烧结从而提高催化剂的催化稳定性。本研究通过等体积浸渍法制备了不同 La 含量改性载体,通过对比新鲜和水热老化后催化剂在高含水气氛中的催化活性,研究 La 改性对 Pd 基催化剂在甲烷催化氧化中的耐水热性能,并对催化剂采用  $\text{N}_2$  物理吸附脱附、CO 脉冲吸附、XPS 和 XRD 等方法进行表征,以研究改性催化剂性能差异的原因。

## 1 实验

### 1.1 催化剂的制备

#### 1.1.1 载体改性

采用等体积浸渍法制备,首先测试  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的吸水量,然后按照 La 元素占比(质量分数,下同)为 0%、5%、10%和 15%,计算并称取相应量的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,再将  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解在等  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  吸水量的去离子水中搅拌,制备得等体积浸渍液。然后,将浸渍液加入到  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中,并进行搅拌,使其充分吸附到载体上,再置于室温条件中陈化 24 h,然后将陈化后样品放入  $120^\circ\text{C}$  烘箱干燥 12 h,最后将样品置于  $550^\circ\text{C}$  马弗炉中焙烧 3 h,得到实验用改性载体。根据载体含 La 量的不同,将改性载体分别记为 Al、AlLa5、AlLa10 和 AlLa15。

#### 1.1.2 催化剂制备

用过量浸渍法分别负载 0.5% 的 Pd 到已经制备好的未改性和改性载体上,首先向载体粉末中加入过量的去离子水,搅拌 1 h,然后缓慢加入一定量  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  溶液,用  $\text{CH}_3\text{COOH}$  调节 pH 至 5~6 后继续搅拌 3~4 h,陈化 24 h 后置于  $120^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 12 h,最后在  $550^\circ\text{C}$  马弗炉中焙烧 3 h。同样根据载体含 La 量的不同,得到的催化剂样品分别记为 Pd/Al、Pd/AlLa5、Pd/AlLa10 和 Pd/AlLa15。

#### 1.1.3 催化剂的水热老化

为模拟催化剂水热老化环境条件,将上述制备得的催化剂置于  $19\%\text{O}_2$ 、 $71\%\text{N}_2$ 、 $10\%\text{H}_2\text{O}$  气氛中以  $850^\circ\text{C}$  水热老化 10 h,得到水热老化后催化剂,分别记为 Pd/Al-h、Pd/AlLa5-h、Pd/AlLa10-h 和 Pd/AlLa15-h。

### 1.2 催化剂的表征

1) 比表面。采用美国 Quantachrome 公司生产的 NOVA 2000e 型氮气物理吸附仪对催化剂样品进行比表面积、孔体积和孔径表征,测定温度为液氮温度( $-196^\circ\text{C}$ )。

2) X 射线衍射分析(XRD)。用日本理学 Smart

Lab 型粉末 X 射线衍射仪上完成, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 80 mA, 辐射源为 Cu K $\alpha$  源 ( $\lambda=0.15406$  nm), 扫描范围  $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ , 步长  $0.02^\circ$ , 扫描速率  $10^\circ/\text{min}$ 。

3) 表面物种价态分析。催化剂的表面物种价态分析在美国 PHI5500 型 X 射线光电子能谱(XPS) 仪上进行, Al K $\alpha$  源( $h\nu=1486.6$  eV), 工作电压 15 kV, 功率 50 W, 系统真空压力  $1.06\times 10^{-4}$  Pa, XPS 谱图用 C1s(284.8 eV)进行荷电校正。

4) Pd 分散度。催化剂中 Pd 的分散度在美国 Quantachrome 公司 CHEMBET 3000(TCD)型化学吸附仪上进行 CO 脉冲吸附测定。将 100 mg 样品置于 U 型石英管中, 在 H<sub>2</sub> (10.4%, 体积分数)/Ar 气氛中升温至 450 °C, 保温 1 h, 之后通入 Ar 气吹扫 1.5 h, 待温度降至 90 °C 后, 脉冲注入定量的 CO(99.999%)气体, 直至 TCD 信号不再变化。计算时假设 Pd 对 CO 的吸附为单分子吸附, CO/Pd=1:1, 基于测试得到的吸附 CO 的量, 计算 Pd 的分散度。

### 1.3 催化剂的活性测试条件

催化剂样品的性能评价于自组装的固定床反应器中进行。性能评价反应气氛(体积分数)为 0.2% CH<sub>4</sub>, 0.8%O<sub>2</sub>, 20%H<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub> 为平衡气体总流量为 2 L/min, 反应温度为 100~550 °C, 升温速率为 10 °C/min。测试装样量为 40~60 目催化剂样品 2

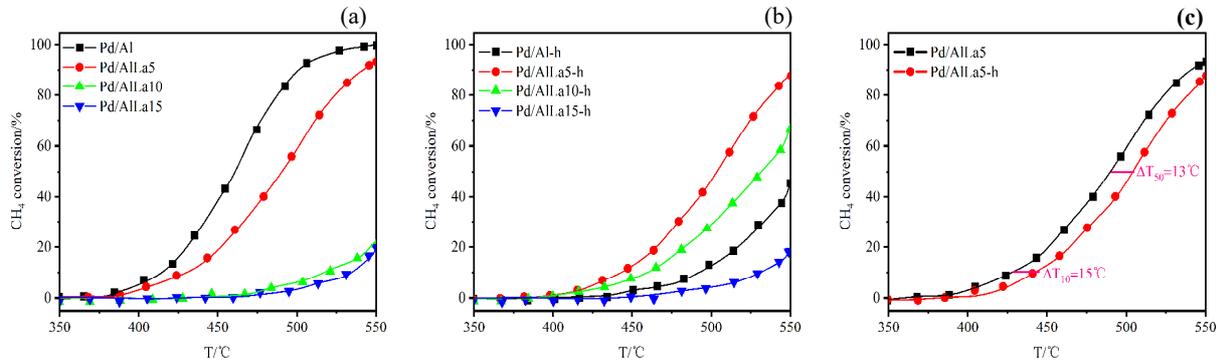
mL, 反应后气体尾气用 MKS 2030 (FTIR)分析仪分析其组成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂活性测试结果

将不同催化剂样品在活性测试条件中进行催化甲烷氧化的活性测试。新鲜及水热老化后的催化剂样品随温度变化对 CH<sub>4</sub> 的转换效率如图 1 所示, 表 1 列出了各催化剂 CH<sub>4</sub> 转化率达到 10%的温度 ( $T_{10}$ )、CH<sub>4</sub> 转化率达到 50%的温度( $T_{50}$ )及 CH<sub>4</sub> 转化率达到 90%的温度( $T_{90}$ )转换温度。

由活性测试结果可以看出, 新鲜催化剂在相同测试气氛中, La 的引入降低了催化剂的甲烷催化效率, 但是在水热老化之后 5%La 改性催化剂 (Pd/AlLa5-h)的催化活性仅有略微降低,  $T_{10}$  和  $T_{50}$  分别仅升高了 15 °C和 13 °C (图 1(c)), 表现出了优异的耐水热性能, 而未改性催化剂在水热老化之后的催化性能大幅度降低,  $T_{10}$  升高了 65 °C,  $T_{50}$  更是高于 550 °C。高比例 La 改性催化剂虽然在水热老化后依然保持与新鲜态相似的催化活性, 但其催化活性均不如 5%La 改性催化剂。综合上述结果, Pd/AlLa5 催化剂较其他样品有优异的水热稳定性, 后文结合表征探讨其具有高水热稳定性的原因。



(a). 新鲜催化剂; (b). 水热老化催化剂; (c). Pd/AlLa5 水热老化前后活性。

图 1 不同样品对催化 CH<sub>4</sub> 氧化的转化效率

Fig.1 Catalytic performance for CH<sub>4</sub> oxidation over various catalysts

表 1 不同催化剂对 CH<sub>4</sub> 氧化反应的  $T_{10}$ 、 $T_{50}$  及  $T_{90}$

Tab.1 Comparisons of the  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  and  $T_{90}$  of various catalyst for CH<sub>4</sub> oxidation

/°C

样品	$T_{10}/^\circ\text{C}$		$T_{50}$		$T_{90}/^\circ\text{C}$	
	新鲜	水热老化	新鲜	水热老化	新鲜	水热老化
Pd/Al	412	490	461	N/A(超限)	501	N/A
Pd/AlLa5	428	443	490	503	542	N/A
Pd/AlLa10	518	460	N/A	532	N/A	N/A
Pd/AlLa15	531	532	N/A	N/A	N/A	N/A

## 2.2 N<sub>2</sub>-吸脱附测试分析

表 2 为不同催化剂样品的织构参数测试结果。从表中可以看出,低含量 La 改性对催化剂的比表面积影响不大,而高比例 La 改性催化剂 (Pd/AlLa15) 的比表面积有明显下降。水热老化后催化剂的比表面积较新鲜催化剂有明显降低,说明催化剂在水热老化后载体表面粒子发生了团聚,载体

微孔孔道塌缩,孔容减小,孔径增大,而且 Pd/AlLa10、Pd/AlLa15 在水热老化之后比表面积降低的更加明显,说明高比例 La(10%、15%) 的加入容易破坏  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结构稳定性。Pd/AlLa5 和 Pd/Al 水热老化后有相似的比表面积,说明比表面积并不是 Pd/AlLa5 具有优异耐水热性能的原因。

表 2 不同催化剂的比表面积

Tab.2 Surface area of various catalysts

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)		孔容/(cm <sup>3</sup> /g)		孔径/nm	
	新鲜	水热老化	新鲜	水热老化	新鲜	水热老化
Pd/Al	155.72	129.32	0.74	0.72	9.51	10.64
Pd/AlLa5	151.15	129.90	0.78	0.65	10.34	10.05
Pd/AlLa10	151.12	115.51	0.70	0.61	9.29	10.59
Pd/AlLa15	131.43	105.57	0.63	0.63	9.55	10.04

## 2.3 CO 脉冲吸附分析

表 3 为不同催化剂样品的 CO 脉冲吸附表征结果。Pd 分散度是催化剂表面 Pd 金属原子数与催化剂中总 Pd 金属原子数的比值。从测试计算结果可以看出除 Pd/AlLa5 以外的样品在水热老化后表现出明显的分散度降低现象,尤其是未改性催化剂 (Pd/Al) 在水热老化后分散度降低的更为明显,说明未改性催化剂在水热老化后 Pd 物种更容易出现团聚现象。而 Pd/AlLa5 催化剂在水热老化后分散度较新鲜样品有所提高,说明 Pd/AlLa5 催化剂在水热老化后出现了 Pd 物种的再分散现象。在 Pd/Al 上并未观察到这个现象,说明是 La 的加入改变了载体与 Pd 物种相互作用,这可能也是 Pd/AlLa5 具

有优异耐水热性能的重要原因。

表 3 不同催化剂的分散度

Tab.3 Pd dispersion ratio of various catalysts

样品	Pd 分散度/%	
	新鲜	水热老化
Pd/Al	32.91	3.26
Pd/AlLa5	18.02	21.31
Pd/AlLa10	26.94	11.75
Pd/AlLa15	28.91	5.26

## 2.4 XRD 表征分析

图 2 为不同催化剂样品的 XRD 测试结果。

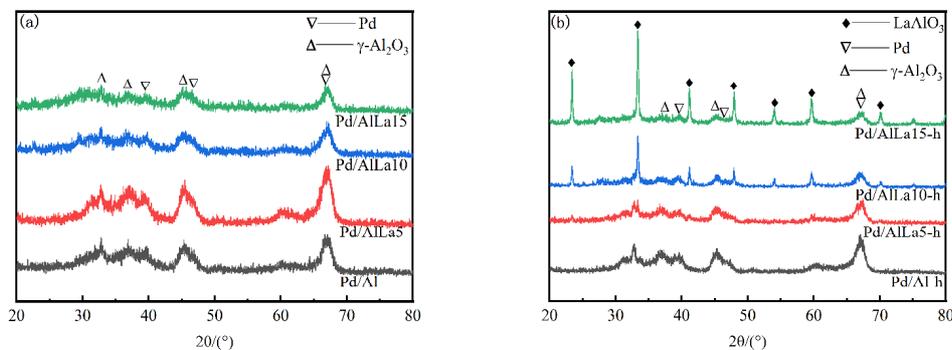


图 2 新鲜(a)和水热老化(b)催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of fresh (a) and aged (b) catalysts

由图 2(a)可以看出,新鲜催化剂样品衍射谱峰出现标准峰的位置基本相同,在  $2\theta$  为  $36.9^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $66.7^\circ$  出现了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的特征峰(PDF#00-004-0858),其中  $2\theta$  为  $39.9^\circ$ 、 $46.4^\circ$ 、 $67.7^\circ$  出现了 Pd 的特征峰(PDF#01-087-0643)。图 2(b)老化后改性催化剂除  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的特征峰外,还在  $2\theta$  为  $23.4^\circ$ 、 $33.3^\circ$ 、 $41.1^\circ$ 、 $47.9^\circ$ 、 $54.0^\circ$ 、 $59.6^\circ$ 、 $70.1^\circ$  出现了明显  $\text{LaAlO}_3$  的特征峰(PDF#01-070-4108),尤其是高 La 含量改性催化剂(Pd/AlLa10、Pd/AlLa15)的谱图中出现了更加尖锐明显的  $\text{LaAlO}_3$  的特征峰,说明高 La 含量改性催化剂在水热老化后生成了大颗粒  $\text{LaAlO}_3$ ,高 La 含量改性催化剂表现出较差的耐水热性能可能是由于生成的大颗粒  $\text{LaAlO}_3$  包埋了活性物种,影响了其  $\text{CH}_4$  催化活性。水热老化样品没有出现明显的 Pd 及 PdO 的特征衍射峰,可能是由于催化剂中 Pd

物种含量(0.5%)太少,难以被检测。

## 2.5 XPS 表征分析

图 3 为不同样品中 Pd 3d 能谱拟合图。图中 4 个峰分别归属于金属态  $\text{Pd}^0$  和氧化态  $\text{Pd}^{2+}$  的  $3d_{3/2}$  和  $3d_{5/2}$  的结合能峰。 $\text{Pd}^0 3d_{3/2}$  峰位置在  $340.8 \text{ eV}$  左右,  $\text{Pd}^{2+} 3d_{3/2}$  峰位置在  $342.2 \text{ eV}$  左右,  $\text{Pd}^0 3d_{5/2}$  峰位置在  $335.2 \text{ eV}$  左右,  $\text{Pd}^{2+} 3d_{5/2}$  峰位置在  $336.6 \text{ eV}$  左右。添加稀土 La 后 Pd 电子结合能略微降低,说明 La 改性加强了 Pd 与载体的相互作用,稳定了催化剂中活性物种的价态。 $\text{Pd}^0/(\text{Pd}^{2+}+\text{Pd}^0)$  的比值通过  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  总峰面积计算得到,计算结果如表 4 所列。 $\text{Pd/AlLa5}$  在水热老化前后的  $\text{Pd}^0/(\text{Pd}^{2+}+\text{Pd}^0)$  比值分别为  $46.1\%$  和  $41.9\%$ ,价态变化的较小,说明添加的  $5\% \text{ La}$  可以有效稳定  $\text{Pd}^0$  的价态。

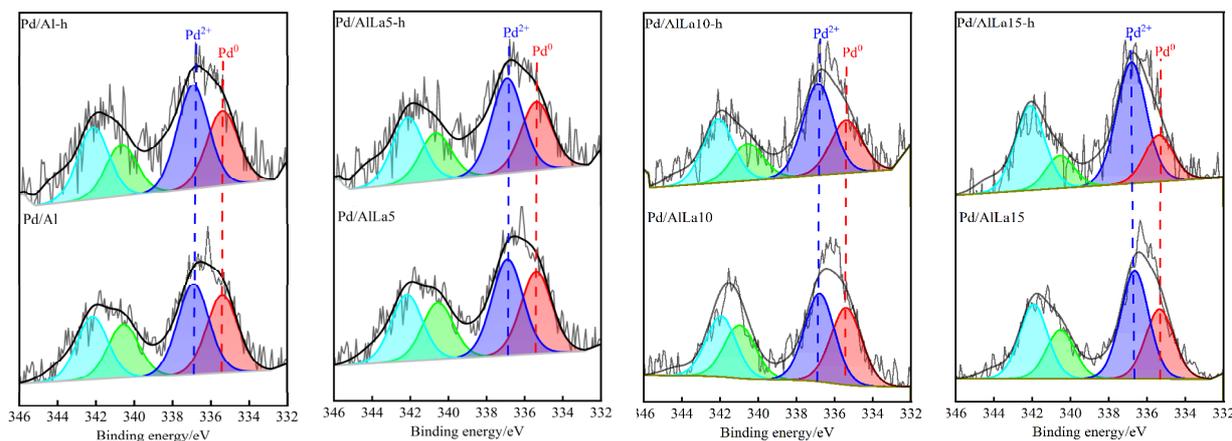


图 3 不同催化剂的 XPS 图谱

Fig.3 XPS patterns of various catalysts

表 4 不同催化剂的  $\text{Pd}^0/(\text{Pd}^{2+}+\text{Pd}^0)$  比值

Tab.4 The  $\text{Pd}^0/(\text{Pd}^{2+}+\text{Pd}^0)$  ratio of various catalysts /%

样品	$\text{Pd}^0/(\text{Pd}^{2+}+\text{Pd}^0)$	
	新鲜	水热老化
Pd/Al	47.5	33.6
Pd/AlLa5	46.1	41.9
Pd/AlLa10	41.6	37.3
Pd/AlLa15	39.5	26.8

## 3 结论

La 的加入能够提高  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  催化剂催化甲烷氧化的耐水热稳定性,但是高 La 含量(10%、15%)改性催化剂在水热老化后会生成大颗粒  $\text{LaAlO}_3$  物

种(无直接证据证明)包埋催化活性物种,降低催化剂的水热稳定性。 $5\% \text{ La}$  改性催化剂(Pd/AlLa5)具有最优的耐水热稳定性能,其表现出优异耐水热稳定性的原因可能包括以下方面:

1)  $5\% \text{ La}$  改性的 Pd/AlLa5 催化剂会在水热老化后会出现再分散现象,可能是其具有优异耐水热稳定性的原因,在未掺 La 和高含量 La (10%、15%) 改性催化剂上未观察到该现象。

2) Pd/AlLa5 在水热老化后依然有较好的还原性能,而其他催化剂样品在水热老化后其还原性能明显降低。

3) 通过 XRD 可以看出 Pd/AlLa5 在水热老化前后依然保留较为稳定的结构,而 10% 和 15% La 改性催化剂在水热老化后生成了大颗粒  $\text{LaAlO}_3$  物

种,破坏了催化剂的结构稳定性导致其催化活性及耐水热性能大幅降低。

4) 5%稀土 La 的添加可以有效稳定催化剂在水热老化后 Pd<sup>0</sup> 的价态,使得催化剂在水热老化后能保持良好的催化活性。

#### 参考文献:

- [1] 张博, 李蕙竹, 仲冰, 等. 中国甲烷控排面临的形势、问题与对策[J]. 中国矿业, 2022, 31(2): 1-10.
- [2] WANG X F, XU L Y, WEN C H, et al. WO<sub>3</sub> boosted water tolerance of Pt nanoparticle on SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub> for propane oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 338: 123000.
- [3] 赵雪, 王鹏程, 于洁. 水热环境下甲烷生成路径及催化剂稳定性综述[J]. 燃料化学学报, 2023, 51: 1-12.
- [4] LI Z, LI R, JING H, et al. Blocking the reverse reactions of overall water splitting on a Rh/GaN-ZnO photocatalyst modified with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Nature Catalysis, 2023, 6: 80-88.
- [5] ISTRATESCU G M, HAYES R E. Ageing studies of Pt- and Pd-based catalysts for the combustion of lean methane mixtures[J]. Processes, 2023, 11(5): 1373.
- [6] HOU Z, DAI L, DENG J, et al. Electronically engineering water resistance in methane combustion with an atomically dispersed tungsten on PdO catalyst[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(27): 1638-1655.
- [7] YANG J, HUANG Y, QI H, et al. Modulating the strong metal-support interaction of single-atom catalysts via vicinal structure decoration[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 4244.
- [8] XUTENG Z, JIN H, YINAN W, et al. Research progress of palladium-based catalysts for oxidation of low concentration methane[J]. Energy and Environmental Protection, 2023, 37(2): 106-116.
- [9] 郑婷婷, 王成雄, 赵云昆, 等. La、Ba 的添加对 Pd/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化氧化 CH<sub>4</sub> 性能的影响[J]. 贵金属, 2019, 40(3): 48-53.
- [10] ZHAO S, WANG Y, ZHANG Y, et al. Enhancement of the redox reactions of the La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> catalyst by surface acid etching: A simple synthesis strategy to high-performance catalysts for methane combustion[J]. Fuel, 2023, 345: 128258.
- [11] KIM T Y, LEE J H, JO S, et al. Improving the stability of Ru-doped Ni-based catalysts for steam methane reforming during daily startup and shutdown operation[J]. Catalysts, 2023, 13(6): 949.
- [12] LI Q, CHU X, WANG Y, et al. Metal-support interactions within a dual-site Pd/YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst during CH<sub>4</sub> combustion[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(8): 4430-4439.
- [13] DU J, GUO M, ZHANG A, et al. Performance, structure and kinetics of Pd catalyst supported in Ba modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for low temperature wet methane oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430(4): 113-133.
- [14] 詹瑛瑛, 康亮, 周玉常, 等. 镁助剂改性 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 甲烷催化燃烧催化剂: Mg/Al 物质的量比对催化剂载体及活性物种形成的影响[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(10): 1235-1244.
- [15] 刘世达, 侯栓弟. 抗水性天然气汽车尾气催化氧化催化剂研发[J]. 石油炼制与化工, 2023, 54(1): 44-51.