第 49 卷第 10 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 10
2021 年 10 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　October，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210093

# $CeO_2$ 负载 Co 或 Mn 棒状复合材料对 CO 的催化氧化

张　旭[1]，彭思嘉[1]，杨雅淇[1]，赖亭润[1]，杨智超[1]，王莉红[2]，王毓德[3]

(1. 云南大学材料与能源学院，昆明 650504；2. 国家光电子能源材料国际联合研究中心，昆明 650504；
3. 云南省量子信息重点实验室，昆明 650504)

**摘　要：**用一步水热法制备了 $CeO_2$ 负载的不同比例过渡金属(Co, Mn)棒状纳米材料，通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、Raman 光谱仪、X 射线光电子能谱仪、BET 比表面分析仪、$H_2$ 程序升温还原和 CO 程序升温脱附表征并分析了引入不同含量过渡金属(Co, Mn)对催化剂的晶格常数、表面不同价态元素含量、比表面积和 CO 催化氧化性能等的影响。此外，$CeO_2$ 负载的过渡金属(Co, Mn)相比于纯相 $CeO_2$ 表现出更加优异的催化活性。Co–$CeO_2$ 催化氧化 50% CO 的温度($T_{50\%}$)范围为 97~133 ℃，Mn–$CeO_2$ 为 107~195 ℃，其中，含有 40%(摩尔分数)Co 或 Mn 的 Co–$CeO_2$ 和 Mn–$CeO_2$ 表现出最佳的催化性能，$T_{50\%}$分别为 97 ℃和 107 ℃。过渡金属(Co, Mn)的引入，使得催化剂表面的相互协同作用增强，产生更多的活性氧，从而有效地提高了材料的催化活性。

**关键词：**氧化铈催化剂；水热法；过渡金属负载；一氧化碳催化氧化
**中图分类号：**O643　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)10–2221–12
**网络出版时间：**2021–09–03



## Catalytic Oxidation of CO by $CeO_2$ Supported Co and Mn Rod-like Composites

*ZHANG Xu*[1], *PENG Sijia*[1], *YANG Yaqi*[1], *LAI Tingrun*[1], *YANG Zhichao*[1], *WANG Lihong*[2], *WANG Yude*[3]
(1. School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650504, China;
2. National Center for International Research on Photoelectric and Energy Materials, Kunming 650504, China;
3. Key Lab of Quantum Information of Yunnan Province, Kunming 650504, China)

**Abstract:** The transition metals (*i.e.*, Co, Mn) supported rod-like $CeO_2$ nanomaterials with different proportions were prepared by an one-step hydrothermal method. The influence of transition metals (Co, Mn) content on the crystal lattice constant, element content of different valence states of the catalyst, specific surface area and CO catalytic oxidation performance were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron microscopy, specific surface area analysis, $H_2$-temperature programmed reduction and CO-temperature programmed desorption, respectively. In addition, compared to pure $CeO_2$, $CeO_2$ nanorods supported Co or Mn show a greater catalytic activity for CO at a low temperature. The temperature range of Co−$CeO_2$ with catalytic oxidation CO of 50% ($T_{50\%}$) is 97–133 ℃, and that of Mn−$CeO_2$ is 107–195 ℃. Co−$CeO_2$ and Mn−$CeO_2$ with 40% (in mole fraction) of Co or Mn show the optimum catalytic performance, and the $T_{50\%}$ of 40% Co−$CeO_2$ is 97 ℃ and 40% Mn−$CeO_2$ is 107 ℃, respectively. The introduction of transition metal (Co, Mn) enhances the synergistic effect on the catalyst surface and produced more active oxygen, thus effectively enhancing the catalytic oxidation performance of the nanomaterials.

**Keywords:** ceria catalyst; hydrothermal method; load of transition metal; catalytic oxidation for carbon monoxide

CO 是现代污染废气中最为主要的成分[1]。当周围环境中 CO 的浓度达到 1.28 mg/m$^3$ 时，人们会在 1~3 min 内中毒死亡，当环境中 CO 的浓度达到 12% 以上时，会引发爆炸[2–3]。此外，在质子交换膜电池中，当 $H_2$ 源中 CO 的浓度达到 1%及以上时，很容易使电池的阳极中毒而失效[4]。所以，找到一种科

收稿日期：2021–02–05。　修订日期：2021–04–01。
基金项目：国家自然科学基金(61761047)。
第一作者：张　旭(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：王毓德(1970—)，男，博士，教授。

**Received date:** 2021–02–05.　**Revised date:** 2021–04–01.
**First author:** ZHANG Xu (1995–), male, Master candidate.
**E-mail:** zhangxubrian@163.com
**Correspondent author:** WANG Yude (1970–), male, Ph.D., Professor.
**E-mail:** ydwang@ynu.edu.cn

学有效的处理环境中 CO 的方法对生产生活有着十分重要的意义。

二氧化铈($CeO_2$)是一种在各种领域中都有着广泛应用的稀土氧化物，如气体传感器[5]、质子交换膜电池[6]和催化剂[7–8]等，其中，$CeO_2$ 被认为是处理汽车尾气的三相催化剂的重要载体[9]。萤石结构的 $CeO_2$ 因为其晶体结构中同时具有正四价和正三价状态的铈离子，所以该氧化物具有较好的储放氧功能，因而该类催化剂在一定的温度具有催化氧化活性[10–11]。尽管 $CeO_2$ 在催化剂方面有着很大的应用潜力，但纯相的 $CeO_2$ 在温度较低的条件下表现出的催化氧化活性不尽人意。众所周知，提高材料催化活性的方法有很多，如掺杂或复合其它元素，减小晶粒尺寸来提高材料的比表面积，使催化剂暴露的活性位点增加，从而提高催化剂的催化活性[12–13]，其中掺杂与复合对提升材料的催化性能有着显著的作用[14]。由于贵金属在催化氧化领域有着较为优异的催化性能，因此研究人员更多地关注贵金属催化剂。如 Carltonbird 等[15]利用水热法和化学沉淀法两步制备得到 Au 修饰的 $CeO_2$ 催化剂，其在低温表现出对 CO 较为优异的催化活性。虽然贵金属有着较好的催化性能，但由于其资源的稀缺、高昂的成本和易中毒失活的缺点，使其难以在商业上具有广泛的应用市场[16]。近年来随着研究人员逐渐将目光转移到过渡金属元素上，发现了部分过渡金属由于其变价的性质，因此其氧化物也表现出了一定的催化性能[17–18]。如 Zhang 等[19]利用金属有机骨架模板法制备出前驱体，再通过高温煅烧得到纯相的 $Co_3O_4$ 催化剂，该样品完全催化氧化 CO 的温度为 170 ℃。Mobini 等[20]使用表面活性剂协助的共沉淀法制备出颗粒状的 $Mn/CeO_2$ 催化剂，在 159 ℃ CO 转化率为 50%，204 ℃ CO 全部转化。过渡金属元素，如 Co 和 Mn 存在许多不同的离子价态，所以其氧化物的种类也较为多变：$Co_3O_4$、CoO、$Mn_3O_4$、$MnO_2$ 等，因此也具有一定的催化氧化性能。虽然以 $CeO_2$ 为基体对其进行复合或参杂的催化体系已有研究，但 $CeO_2$ 负载的 Co 或 Mn 的棒状纳米复合材料体系仍有待进一步探究，其对 CO 在低温的催化活性有待进一步提高，催化氧化 CO 的内在机理仍需要更加具体的解释分析。

本工作利用水热法一步制备出 $CeO_2$ 负载的过渡金属(Co, Mn)棒状结构纳米材料，并将制备出的材料用于对 CO 的催化氧化性能测试，对材料的各项物理性质进行了表征测试并加以分析解释，最后结合表征结果对其内在的催化机理进行了较为详尽的研究说明。

# 1 实验

## 1.1 样品制备

利用水热法一步分别合成了不同摩尔比例的 Co、Mn 负载的 $CeO_2$ 棒状结构纳米复合材料。实验具体步骤为：先将 1.74 g $Ce(NO_3)_3·6H_2O$ (购自天津致远化学试剂有限公司，下同)溶解在 10 mL 的去离子水中，搅拌至透明。按照 Co/Ce 与 Mn/Ce 的摩尔比分别为 0.05:1.00、0.10:1.00、0.30:1.00、0.35:1.00、0.40:1.00、0.45:1.00 和 0.50:1.00，把 $CoCl_6·6H_2O$ 和 $MnCl_2·4H_2O$ 分别加入到上述澄清溶液中，得到混合溶液。继续搅拌 15 min，加入到 NaOH 溶液(质量分数约为 22%)，得到絮状沉淀物溶液，再继续搅拌 30 min。将反应釜放在 120 ℃，反应 24 h，之后取出反应釜将其放在自然环境降温至室温。再利用去离子水和乙醇交替反复洗涤得到的沉淀物，各洗涤 3 次，将洗涤过后的沉淀物放置在 60 ℃干燥。最后放入管式炉由室温升至 400 ℃，保温 4 h，自然降温至室温。得到的产物分别命名为 $CeO_2$、5% Co–$CeO_2$、10% Co–$CeO_2$、30% Co–$CeO_2$、35% Co–$CeO_2$、40% Co–$CeO_2$、45% Co–$CeO_2$、50% Co–$CeO_2$ 和 5% Mn–$CeO_2$、10% Mn–$CeO_2$、30% Mn–$CeO_2$、35% Mn–$CeO_2$、40% Mn–$CeO_2$、45% Mn–$CeO_2$、50% Mn–$CeO_2$。

## 1.2 样品表征

使用日本 Rigaku 公司的 D/max-3B 型 X 射线衍射仪(XRD，Cu 靶 $K_\alpha$ 射线，$\lambda = 0.1.54$ nm)表征样品的晶体结构，扫描范围为 10°~90°，扫描步长为 0.02°，扫描速率为 4 (°)/min。通过美国安捷伦 720 系列电感耦合等离子体质谱(ICP-OES)测定样品中 Co 和 Mn 分别与 Ce 的摩尔比。通过美国 FEI 公司的 Quanta 200 型的扫描电子显微镜(SEM)获得样品的微观形貌，测试的加速电压为 20~30 kV。通过日本电子株式会社的 JEM-2010 型透射电子显微(TEM)观察样品的微观形貌和结构，加速电压为 120 kV。利用英国 Reinshaw InVia Raman 光谱仪在功率为 5 mW、激发波长为 514 nm 的测试条件下，表征分析 $CeO_2$ 峰的位移情况。使用美国 Quantachrome 公司的 NOVE2200e 型氮吸附比表面积测试仪及孔径分布测试仪分析样品的表面积和孔径分布，测试前样品在 300 ℃脱气 3 h。在室温使用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品表面元素。采用美国

Quantachrome 公司的 TPR Win 型化学吸附仪表征催化剂的还原性能。采用美国麦克仪器公司的 Autochem II 2920 型化学吸附仪进行 CO 程序升温脱附(CO-TPD)测试：将催化剂(100 mg)在纯 CO 气流(50 mL/min)中 550 ℃预处理 1 h，冷却至室温后，通入 He 气吹扫 1 h 至基线平，然后，将样品以 10 ℃/min 的速率从室温加热至 900 ℃。

### 1.3　样品性能测试

在常温常压将 100 mg 不同元素、不同比例 Co, Mn 修饰的的催化剂 Co–$CeO_2$ 或 Mn–$CeO_2$ 放在反应器的不锈钢管中，对样品进行程序升温来检测材料的催化活性。反应气的组分 CO、$O_2$、$N_2$ 分别占比 1.0%、19.8%和 77.2%(体积分数)，气体流量为 50 mL/min [30 L/(g·h)]。反应尾气通过昆明贵金属研究所自主搭建的催化热导检测器测试出口的 CO 浓度。从 20~250 ℃进行实时采气分析，当反应条件稳定后，每个温度点测量数次，再取平均值，从而确保数据的稳定性和重复性。根据进出口气体 CO 浓度的变化计算得到 CO 转换率[式(1) ]：

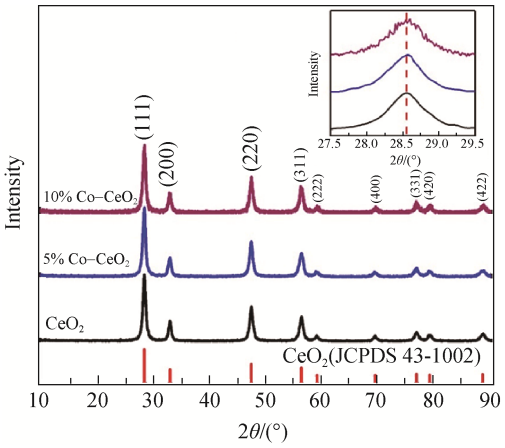
$$R_{CO}=[1-\frac{c_{out}(CO)}{c_{in}(CO)}]\times 100\% \quad (1)$$

式中：$c_{in}$(CO)和 $c_{out}$(CO)为 CO 在反应器出口和进口处的浓度。

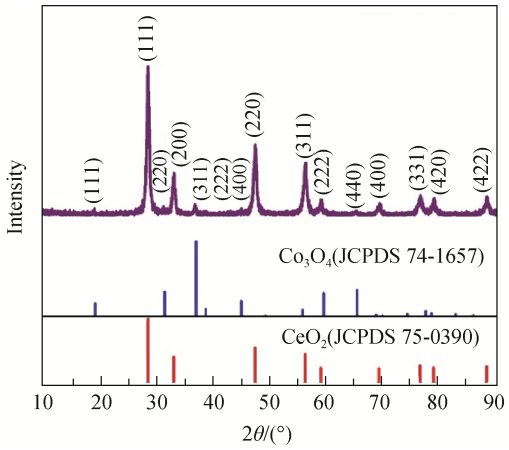
## 2　结果与讨论

### 2.1　XRD 分析

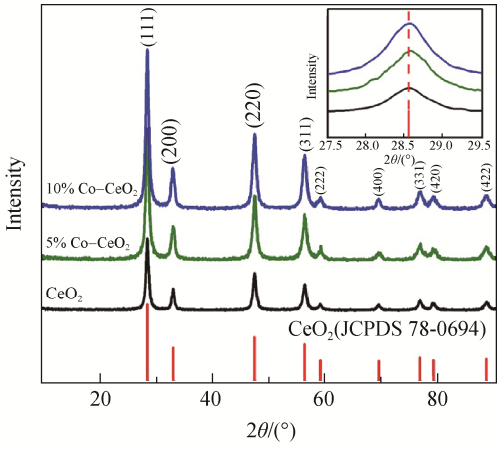
水热法制备的纯相 $CeO_2$ 和 $CeO_2$ 负载的 Co、Mn 纳米材料的 XRD 谱如图 1 所示。从图 1a 和图 1c 可见，纯相 $CeO_2$, 5% Co–$CeO_2$ 和 10% Co–$CeO_2$ 的 5% Mn–$CeO_2$ 和 10% Mn–$CeO_2$ 纳米材料的 XRD 谱与萤石结构 $CeO_2$ 标准卡片相对应，晶体的结晶性良好，且没有出现其他副产物的衍射峰，说明低比例 Co、Mn 的引入并没有使材料产生第二相。从图 1b 和图 1d 可见，当 Co 或 Mn 的引入量达到 40%时，材料出现了第二相，且分别与 $Co_3O_4$ 和 $Mn_3O_4$ 的标准谱相一致。说明析出的第二相分别是 $Co_3O_4$ 和 $Mn_3O_4$，除此以外没有其他杂



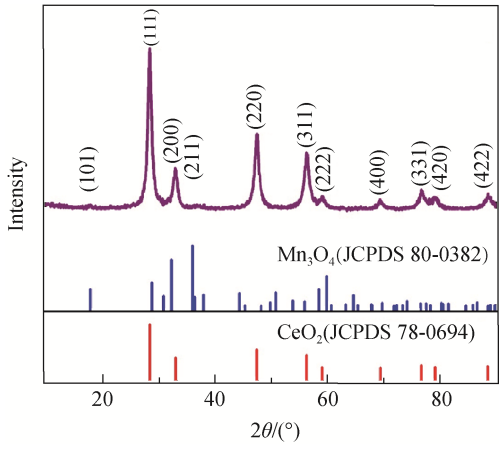

(a) XRD patterns of pure $CeO_2$, 5% Co–$CeO_2$ and 10% Co–$CeO_2$




(b) XRD patterns of 40% Co–$CeO_2$




(c) XRD patterns of pure $CeO_2$, 5% Mn–$CeO_2$, 10% Mn–$CeO_2$




(d) XRD patterns of 40% Mn–$CeO_2$

图 1　纯相 $CeO_2$，5% Co–$CeO_2$，10% Co–$CeO_2$，40% Co–$CeO_2$，5% Mn–$CeO_2$，10% Mn–$CeO_2$，40% Mn–$CeO_2$ 的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of pure $CeO_2$, 5% Co–$CeO_2$ and 10% Co–$CeO_2$ and 40% Co–$CeO_2$, 5% Mn–$CeO_2$ and 10% Mn–$CeO_2$ and 40% Mn–$CeO_2$

质。纯相 $CeO_2$ 和不同比例的 $CeO_2$ 负载的 Co、Mn 样品的平均晶粒尺寸($D$)由 Scherrer 公式计算得到：

$$D=\frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{2}$$

式中：$K$ 为常数，0.89；$\theta$ 为衍射角；$\lambda$ 为 Cu 靶的 $K_{\alpha1}$ 射线波长，0.154 nm；$\beta$ 为半高宽。计算得到的催化剂的晶粒尺寸和晶格常数如表 1 所示。从表 1 可见，元素 Co 或 Mn 的引入会抑制晶粒的生长，导致平均晶粒尺寸随着加入 Co 或 Mn 原子比例的增加而减小。

**表 1 $CeO_2$ 负载 Co 或 Mo 复合材料的晶粒尺寸和晶格常数**
**Table 1 Grain size and lattice constant of $CeO_2$ supported Co and Mn composites**

| Sample | Grain size/nm | Lattice constant/nm |
|---|---|---|
| $CeO_2$ | 13.6 | 0.541 |
| 5% Co−$CeO_2$ | 13.2 | 0.541 |
| 10% Co−$CeO_2$ | 12.7 | 0.540 |
| 40% Co−$CeO_2$ | 12.2 | 0.539 |
| 5% Mn−$CeO_2$ | 11.6 | 0.540 |
| 10% Mn−$CeO_2$ | 11.8 | 0.540 |
| 40% Mn−$CeO_2$ | 10.3 | 0.539 |

$CeO_2$ 为面心立方结构，晶格常数($a$)和晶面间距($d$)可以通过 Bragg 方程和晶面间距公式计算得到：

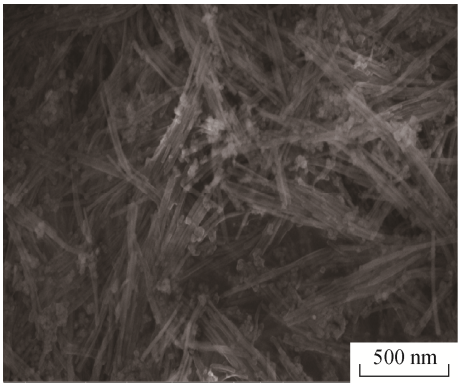
$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{3}$$

$$d_{(hkl)}=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \tag{4}$$

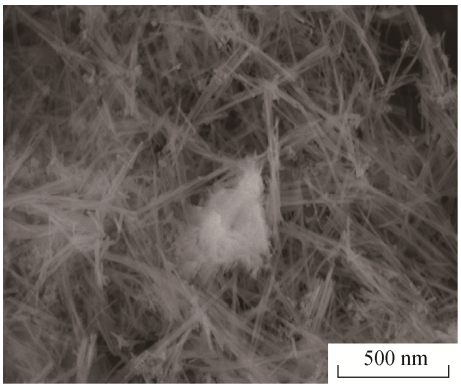
式中：$\theta$ 为晶面衍射的夹角。因为 Co、Mn 原子半径小于 Ce 原子半径，当 Co 或 Mn 掺入到 $CeO_2$ 晶格中会导致 $CeO_2$ 的晶格畸变，使基体材料的晶格常数减小。另外，结合表 1 中的数据并将 40% Co–$CeO_2$ 和 40% Mn–$CeO_2$ 的衍射峰与标准谱对比可以发现，$CeO_2$ 的(111)面所对应角度为 28.554°的峰均有轻微地向大角度方向偏移，发生该现象的原因是 Co 或 Mn 负载的催化剂材料相对于纯相 CeO，晶格常数较小。Co 或 Mn 的引入导致 $CeO_2$ 晶格发生畸变，这是 Co 或 Mn 掺入到 $CeO_2$ 晶格中的一个重要证据。ICP-OES 测定的 40% Co–$CeO_2$ 中 Co/Ce 的实际含量为 35.1%，40% Mn–$CeO_2$ 中 Mn/Ce 的实际含量为 34.3%，与理论值相近。

### 2.2 SEM 分析

通过 SEM 分析水热法制备的 40% Co–$CeO_2$ 和 40% Mn–$CeO_2$ 的表面形貌，结果如图 2 所示。从图 2a 和图 2b 可见，40% Co–$CeO_2$ 和 40% Mn–$CeO_2$ 均主要由直径较小的一维棒状结构和少量的颗粒组成，一维棒状纳米材料的长度在 500 nm 左右。




(a) 40% Co−$CeO_2$

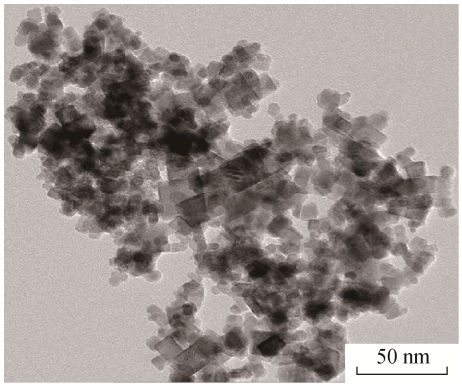



(b) 40% Mn−$CeO_2$

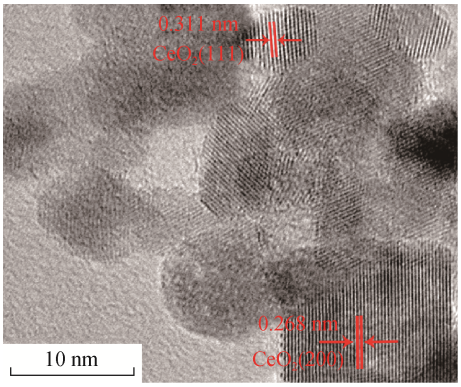
图 2 40% Co−$CeO_2$ 和 40% Mn−$CeO_2$ 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of 40% Co−$CeO_2$ and 40% Mn−$CeO_2$

### 2.3 TEM 分析

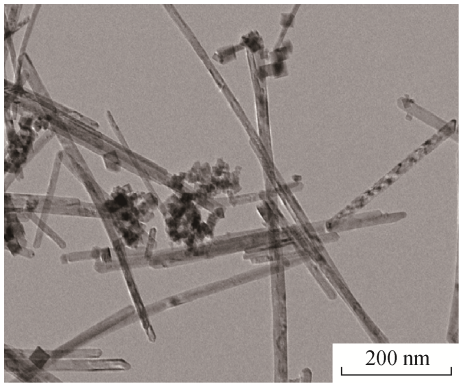
利用 TEM 和 HRTEM 对水热法制备的纯相 $CeO_2$、40% Co–$CeO_2$ 和 40% Mn–$CeO_2$ 纳米材料的形貌和精细微观结构进行观察。如图 3a 和图 3b 所示，纯相 $CeO_2$ 材料基本呈现类圆形和类方形颗粒的混合状态，大小较为均匀，类圆形状的颗粒其晶面间距为 0.311 nm，与 $CeO_2$ 的(111)面间距相对应。类方形颗粒的晶面间距为 0.268 nm，与 $CeO_2$ 的(200)面的面间距相对应。40% Co–$CeO_2$ 的 TEM 和 HRTEM 照片如图 3c~图 3f 所示。由图 3c~图 3f 可见，40% Co–$CeO_2$ 为纳米级棒状和颗粒状的混合。由图 3e 可见，一维棒状结构的晶面间距为 0.312 nm，对应于 $CeO_2$ (111)面的晶面间距[21]。由图 3f 可见，夹杂在颗粒中的第二相的晶面间距为 0.285 nm 与 $Co_3O_4$ 的(220)面对应。图 3g 为 40% Mn–$CeO_2$ 的



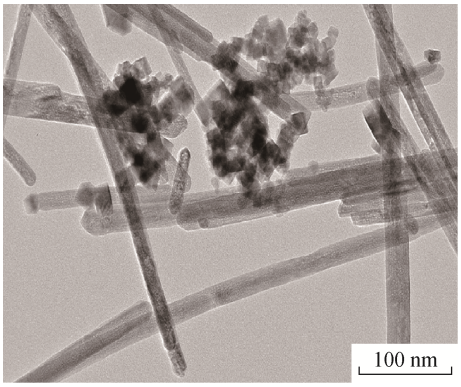

(a) TEM image of pure $CeO_2$



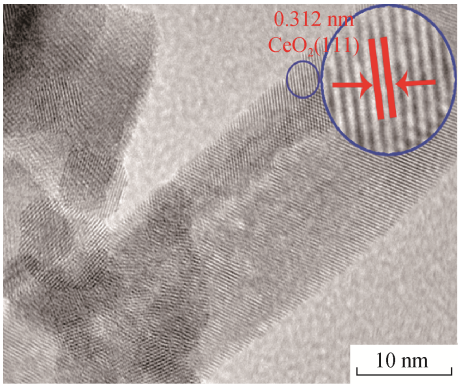

(b) HRTEM image of pure $CeO_2$



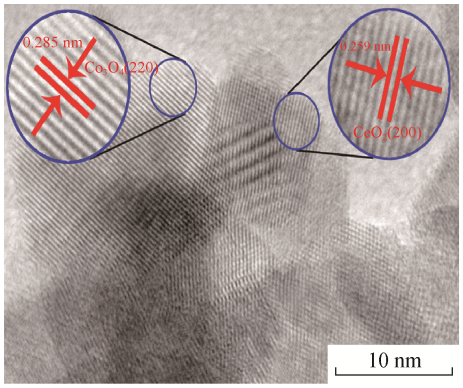

(c) TEM image of 40% Co–$CeO_2$



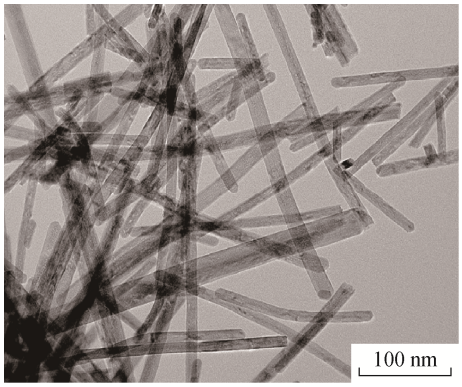

(d) TEM image of 40% Co–$CeO_2$



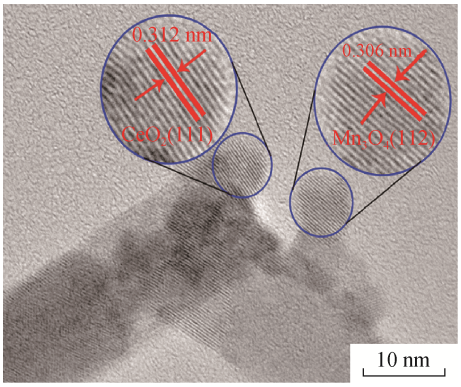

(e) HRTEM image of 40% Co–$CeO_2$




(f) HRTEM image of 40% Co–$CeO_2$




(g) TEM image of 40% Mn−$CeO_2$




(h) HRTEM image of 40% Mn−$CeO_2$

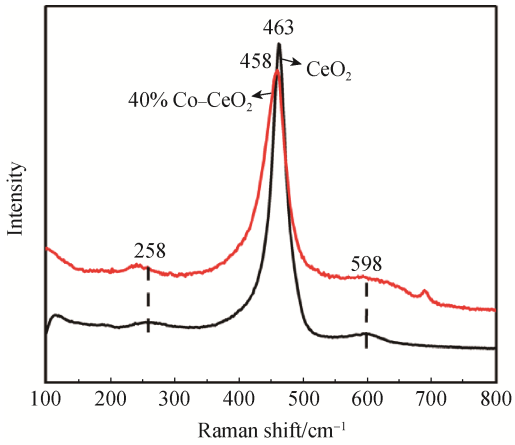
图 3　纯相 $CeO_2$，40% Co–$CeO_2$，40% Mn−$CeO_2$ 的 TEM 照片

Fig. 3　TEM images of pure $CeO_2$, 40% Co–$CeO_2$ and 40% Mn−$CeO_2$

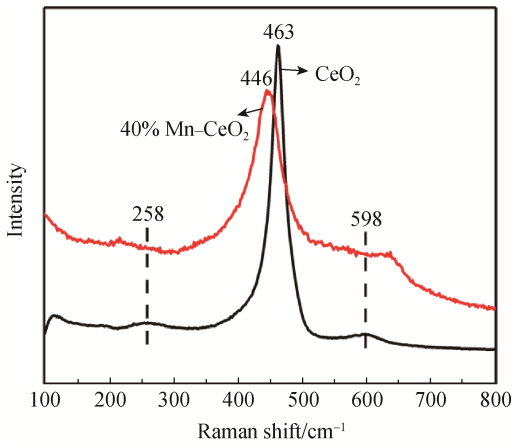
TEM 照片。由图 3g 可见，40% Mn–$CeO_2$ 大部分为均匀棒状结构和少量颗粒，图 3h 为其 HRTEM 照片，棒状结构的晶面间距为 0.312 nm，为 $CeO_2$ (111)面的晶面间距，负载在棒状材料表面的小颗粒的晶面间距为 0.306 nm，对应于 $Mn_3O_4$ 的(112)晶面间距。当棒状的基体材料表面紧密负载着第二相氧化物时，可以有效提高材料表面高价态离子与低价态离子之间($Ce^{3+}$ –$M^{x+}$ –$Ce^{4+}$)的相互协同作用，近而极大地提高材料的催化氧化性能。

### 2.4 Raman 分析

对纯相的 $CeO_2$、40% Co–$CeO_2$ 和 40%Mn–$CeO_2$ 进行了 Raman 测试。从图 4a 和图 4b 可见，在 463 $cm^{-1}$ 位置出现明显的震动峰，该峰为 $CeO_2$ 的特征峰[22]。当引入 Co 或 Mn 时，特征峰发生轻微的红移，分别从 463 $cm^{-1}$ 移动到了 458 $cm^{-1}$ 和 446 $cm^{-1}$。258 $cm^{-1}$ 和 598 $cm^{-1}$ 处分别有 2 个弱峰，这是由于材料中存在氧空位[23]。通过 Raman 表征可以得出，引入 Co 或 Mn 时增加了材料表面离子间的相互协同作用，使得 Ce—O 键发生位移，除此之外氧空位的含量也得到了增加，从而提升了材料的催化氧化性能。




(a) Pure $CeO_2$ and 40% Co–$CeO_2$



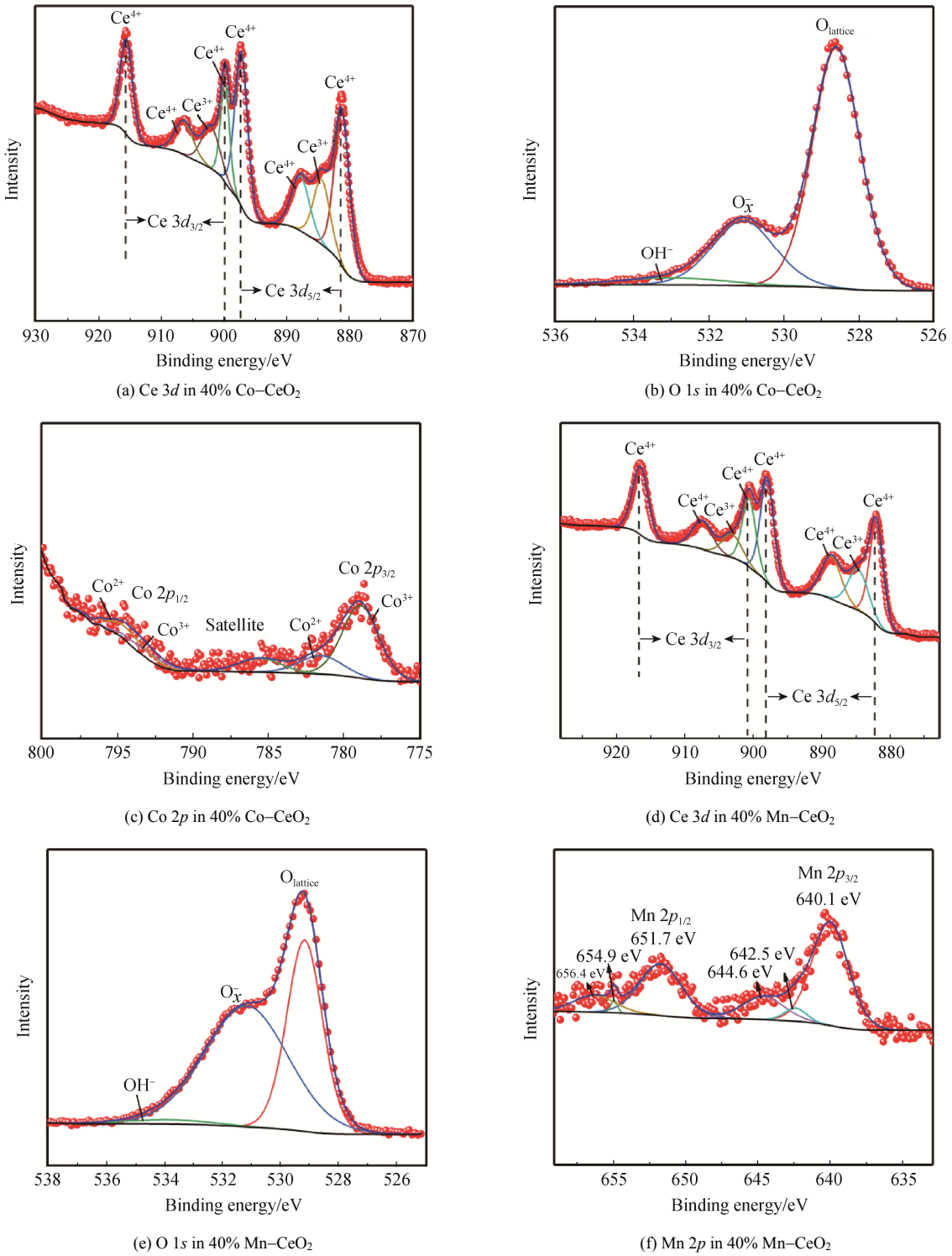

(b) Pure $CeO_2$ and 40% Mn–$CeO_2$

图 4 纯相 $CeO_2$，40% Co–$CeO_2$ 和 40% Mn–$CeO_2$ 的 Raman 谱

Fig. 4 Raman spectra of pure $CeO_2$, 40% Co–$CeO_2$ and 40% Mn–$CeO_2$

### 2.5 XPS 分析

为了探究材料表面的元素种类、存在形式以及活泼氧的含量变化，对纯相 $CeO_2$，30% Co–$CeO_2$、40% Co–$CeO_2$、50% Co–$CeO_2$ 和 30% Mn–$CeO_2$、40% Mn–$CeO_2$、50% Mn–$CeO_2$ 进行 XPS 测试及分析。图 5a 和图 5d 分别为 40% Co–$CeO_2$ 和 40% Mn–$CeO_2$ 催化剂中 Ce 元素的 XPS 谱。低结合能位置分别出现在 882.3、888.7 eV 和 898.2 eV 附近，归属于 $Ce^{4+}$ $3d_{5/2}$ 的特征峰，而较高的结合能位置分别出现在 900.7、907.5 eV 和 916.5 eV 附近，为 $Ce^{4+}$ $3d_{3/2}$ 的特征峰[24]。此外，在 885.4 eV 和 903.5 eV 附近的 2 个峰分别归属于 $Ce^{3+}$ $3d_{5/2}$ 和 $Ce^{3+}$ $3d_{3/2}$ 的特征峰[25]。40% Co–$CeO_2$ 和 40%Mn–$CeO_2$ 的 Ce $3d$ 的 XPS 谱，说明了在催化剂表面，$Ce^{3+}$与 $Ce^{4+}$共同存在。从表 2 可见，样品表面 $Ce^{3+}$在 40% Co–$CeO_2$ 和 40% Mn–$CeO_2$ 中达到最高值，分别为 19.37%和 19.35%。通过积分拟合 O 1$s$ 谱，可以观察到 3 种不同类型的峰，分别为晶格氧，表面吸附氧和羟基氧，峰位分别在 529.0、531.3 eV 和 533.4 eV 附近(图 5b 和图 5e)[26–27]。从表 2 可见，纯相 $CeO_2$ 及 30% Co–$CeO_2$、40% Co–$CeO_2$、50% Co–$CeO_2$ 和 30% Mn–$CeO_2$、40% Mn–$CeO_2$、50% Mn–$CeO_2$ 中的吸附氧的比例随着 Co、Mn 引入量的增加而增加，在 40% Co–$CeO_2$ 和 40%Mn–$CeO_2$ 中吸附氧含量达到最高值，分别为 34.37%和 34.31%。图 5c 为 40% Co–$CeO_2$ 的 Co $2p$ 的 XPS 谱。从图 5c 可见，779.1 eV 和 794.9 eV 附近的 2 个主峰分别为 Co $2p_{3/2}$ 和 Co $2p_{1/2}$ 的自旋轨道峰[28]，其中 781.5 eV 和 795.8 eV 的峰为 $Co^{2+}$的峰，779.6 eV 和 794.1 eV 的峰为 $Co^{3+}$[29]。30% Co–$CeO_2$，40% Co–$CeO_2$ 和 50% Co–$CeO_2$ 中 $Co^{2+}$的含量如表 2 所示，其中 40% Co–$CeO_2$ 的含量最高。图 5f 为 40% Mn–$CeO_2$ 的 Mn $2p$ 的 XPS 谱。由图 5f 可见，在 640.1 eV 和 651.7 eV 附近出现 2 个主峰，分别为 Mn $2p_{3/2}$ 和 Mn $2p_{1/2}$ 的自旋轨道峰[30]，其中 640.0 ± 0.1 eV 为 $Mn^{2+}$，642.5 ± 0.1 eV 为 $Mn^{3+}$，644.6 ± 0.1 eV 为 $Mn^{4+}$[31]，其中 40% Mn–$CeO_2$ 的低价 $Mn^{2+}$的含量最高。从 XPS 的结果分析可知，催化剂材料表面引入了低价态的 $M^{x+}$($M$ 为 Co 或 Mn)，在材料表面形成了 $Ce^{3+}$ –$M^{x+}$ –$Ce^{4+}$的结构，有效地增加了离子间的相互协同作用和活泼氧的含量，从而极大地提高了材料的催化氧化活性[30–31]。




(a) Ce 3*d* in 40% Co–$CeO_2$　(b) O 1*s* in 40% Co–$CeO_2$

(c) Co 2*p* in 40% Co–$CeO_2$　(d) Ce 3*d* in 40% Mn–$CeO_2$

(e) O 1*s* in 40% Mn–$CeO_2$　(f) Mn 2*p* in 40% Mn–$CeO_2$

图 5　40% Co–$CeO_2$ 和 40% Mn–$CeO_2$ 的 XPS 谱

Fig. 5　XPS spectra of 40% Co–$CeO_2$ 和 40% Mn–$CeO_2$

## 2.6　比表面积分析

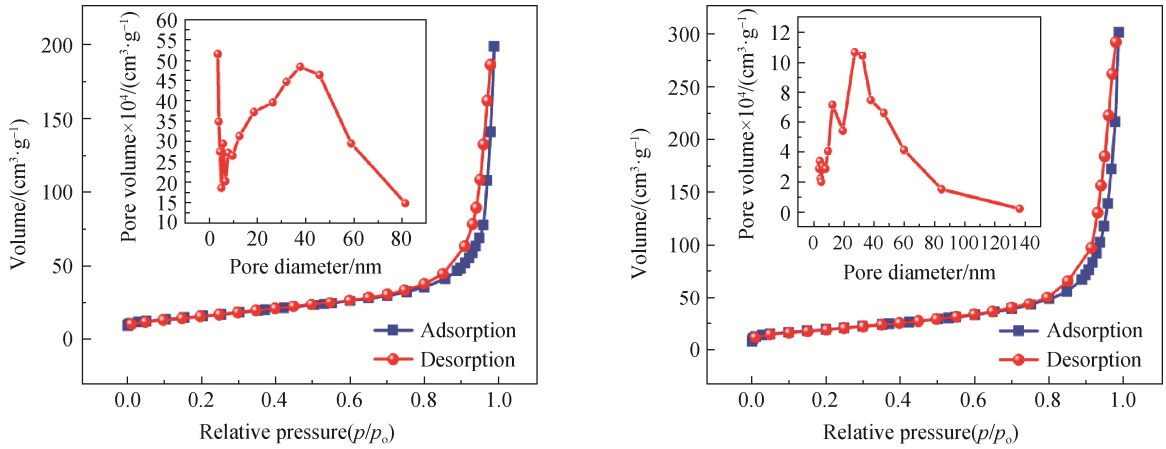
由图 6 和表 3 可见，30% Co–$CeO_2$、40% Co–$CeO_2$、50% Co–$CeO_2$ 和 30% Mn–$CeO_2$、40% Mn–$CeO_2$、50% Mn–$CeO_2$ 样品的比表面积分别为 37.12，43.63，28.75，41.13，67.75 $m^2/g$ 和 41.11 $m^2/g$，孔径大小分别为 3.40，3.40，3.39，3.06，27.04 nm 和 2.95 nm。随着 Co、Mn 的引入量增加，样品的比表面积呈现先增加后减小的趋势，均在 40% Co–$CeO_2$ 和 40% Mn–$CeO_2$ 达到最大的比表面积，分别为 43.63 $m^2/g$ 和 67.75 $m^2/g$。材料的比表面积增大，有利于使催化剂暴露的活性位点增多，使得材料充分与催化气体接触，增大催化反应的比表面积，从而提高催化剂的催化活性[12]。

表 2 $Ce^{3+}$, $O_x^-$, $Co^{2+}$ 和 $Mn^{2+}$在 $CeO_2$ 负载 Co 或 Mn 复合材料中的相对含量

Table 2 Relative amounts of $Ce^{3+}$, $O_x^-$ $Co^{2+}$ and $Mn^{2+}$ in $CeO_2$ supported Co and Mn composites

| Sample | x/% | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $[Ce^{3+}]$ | $[Ce^{3+}/Ce^{4+}]$ | $[O_x^-]$ | $[Co^{2+}]$ | $[Mn^{2+}]$ |
| $CeO_2$ | 17.49 | 21.20 | 28.45 | | |
| 30% Co–$CeO_2$ | 18.0 | 21.95 | 29.73 | 22.16 | |
| 40% Co–$CeO_2$ | 19.37 | 24.02 | 34.37 | 34.15 | |
| 50% Co–$CeO_2$ | 18.49 | 22.68 | 30.89 | 27.21 | |
| 30% Mn–$CeO_2$ | 17.76 | 21.60 | 26.82 | | 72.01 |
| 40% Mn–$CeO_2$ | 19.35 | 23.99 | 34.31 | | 76.81 |
| 50% Mn–$CeO_2$ | 17.91 | 21.82 | 33.15 | | 71.20 |

$x$ is mole fraction.




(a) 40% Co–$CeO_2$ (b) 40% Mn–$CeO_2$

图 6 40% Co–$CeO_2$ 和 40% Mn–$CeO_2$ 的 $N_2$ 吸附–脱附曲线

Fig. 6 $N_2$ adsorption–desorption curves of 40% Co–$CeO_2$ and 40% Mn–$CeO_2$

表 3 $CeO_2$ 负载 Co 或 Mn 复合材料的比表面积和孔径大小

Table 3 Specific surface areas and pore diameters of $CeO_2$ supported Co and Mn composites

| Sample | Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$) | Pore diameter/nm |
|---|---|---|
| 30% Co–$CeO_2$ | 37.12 | 3.40 |
| 40% Co–$CeO_2$ | 43.63 | 3.40 |
| 50% Co–$CeO_2$ | 28.75 | 3.39 |
| 30% Mn–$CeO_2$ | 41.13 | 3.06 |
| 40% Mn–$CeO_2$ | 67.75 | 27.04 |
| 50% Mn–$CeO_2$ | 41.11 | 2.95 |

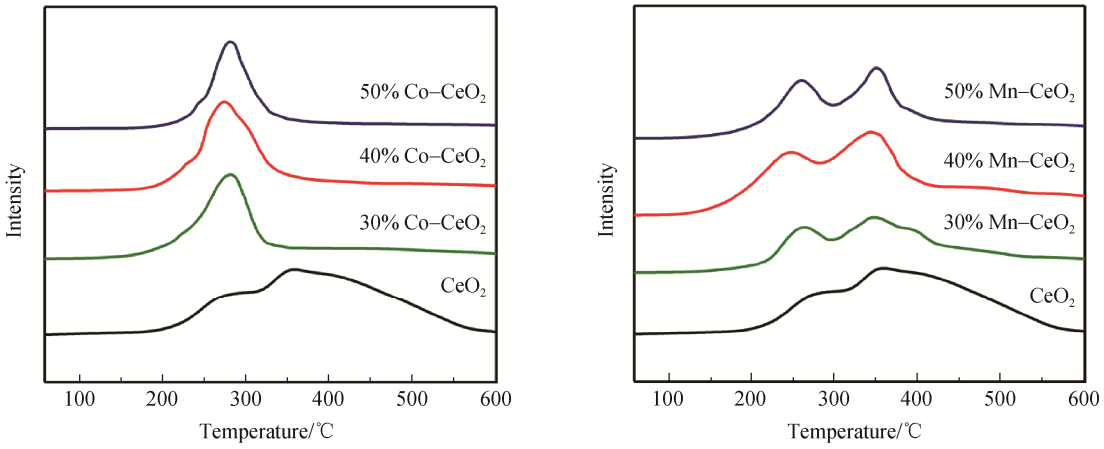
### 2.7 氢气程序升温还原($H_2$-TPR)分析

利用 $H_2$-TPR 对 $CeO_2$ 负载 Co 或 Mn 复合材料的还原特性进行了测试。如图 7 所示，纯相 $CeO_2$ 的明显的 $H_2$ 还原峰出现在 350 ℃左右，当纯相 $CeO_2$ 被 Co、Mn 修饰后，主要还原峰均向低温方向偏移，并且均在 40% Co–$CeO_2$ 和 40%Mn–$CeO_2$ 时还原峰对应的温度达到最低，温度大致在 270 ℃和 250 ℃左右。主要原因是 $CeO_2$ 负载的 Co、Mn 催化剂在其表面出现了 $M^{x+}+Ce^{3+} \rightarrow M^{(x-1)+}+Ce^{4+}$氧化还原平衡，形成了 $Ce^{3+}$–$M^{x+}$–$Ce^{4+}$结构，增加了材料表面的相互协同作用[32]，且由于引入 Co、Mn 后，样品的分散性也明显改善，样品的还原能力得到了提升。

### 2.8 催化剂的 CO-TPD 分析

图 8 为水热法制备的纯相 $CeO_2$ 和不同比例的 Co–$CeO_2$ 和 Mn–$CeO_2$ 催化剂吸附 CO 加热后解吸 $CO_2$ 的曲线。在温度升高的过程中，被吸附的 CO 在催化剂材料表面发生催化氧化反应，形成不同类型的碳酸盐和 $CO_2$ 分子。这 2 种催化剂均存在 2 种 $CO_2$ 分子解吸峰，分别为 $\alpha$ 峰和 $\beta$ 峰，这可能是因为吸附了 2 种类型的 CO 造成的：1) 一部分 CO 与催化剂表面的活泼氧物质在较低的温度发生反应，生成 $CO_2$；2) 后 1 个峰随着温度升高主要与材料的晶格氧反应有关，与 Li 等[33]的研究结果相一致，

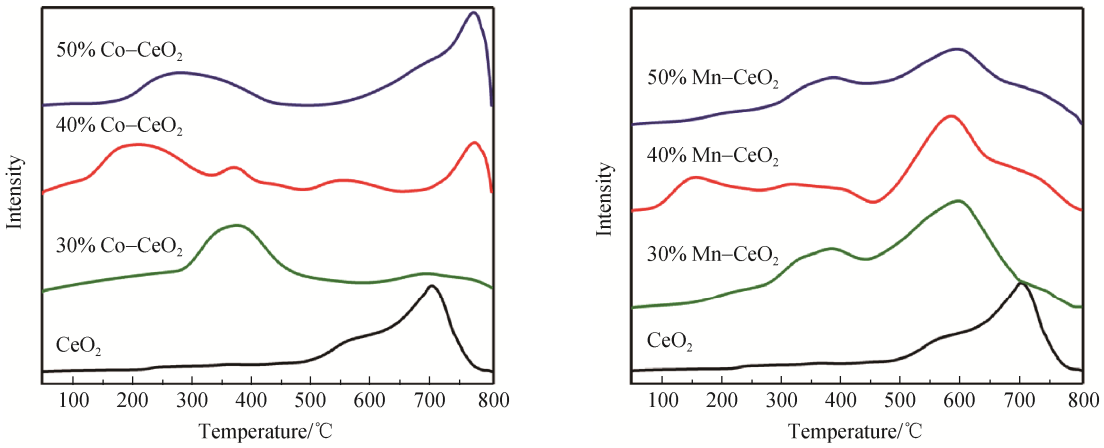
催化剂的催化活性主要与其$\alpha$峰的位置有关。与纯相的 $CeO_2$ 相比，过渡金属 Co/Mn 修饰复合的催化剂，其$\alpha$峰的位置均显著向低温方向移动，分别在 40% Co–$CeO_2$ 和 40% Mn–$CeO_2$ 处达到最低温度，之后随着过渡金属 Co/Mn 的含量增加，温度向高温方向移动，说明适量的复合修饰有利于提高催化剂表面活泼氧含量，从而有效地提高催化剂对 CO 的催化活性。




(a) Pure $CeO_2$, 30% Co–$CeO_2$, 40% Co–$CeO_2$ and 50% Co–$CeO_2$　　(b) Pure $CeO_2$, 30% Mn–$CeO_2$, 40% Mn–$CeO_2$ and 50% Mn–$CeO_2$

图 7　纯相 $CeO_2$，$CeO_2$ 负载 Co 或 Mn 复合材料的氢气程序升温还原($H_2$-TPR)曲线

Fig. 7　Hydrogen temperature programmed reduction ($H_2$-TPR) curves of pure $CeO_2$, $CeO_2$ supported Co and Mn composites




(a) Pure $CeO_2$, 30% Co–$CeO_2$, 40% Co–$CeO_2$ and 50% Co–$CeO_2$　　(b) Pure $CeO_2$, 30% Mn–$CeO_2$, 40% Mn–$CeO_2$ and 50% Mn–$CeO_2$

图 8　纯相 $CeO_2$，$CeO_2$ 负载 Co 或 Mn 复合材料的 Co 程序升温脱附(CO-TPD)曲线

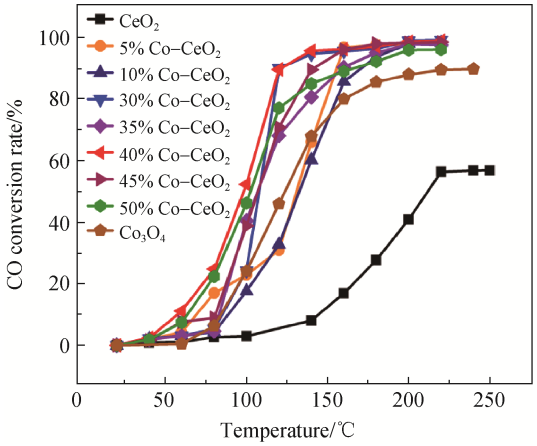
Fig. 8　CO-temperature programmed desorption (CO-TPD) curves of pure $CeO_2$, $CeO_2$ supported Co and Mn composites

### 2.9　CO 的催化氧化性能分析

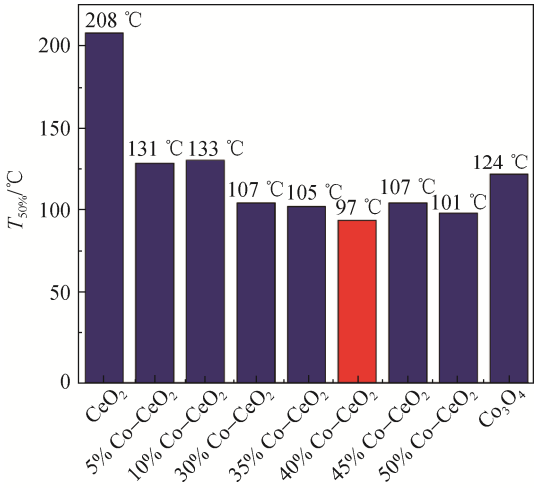
在 20~250 ℃进行了催化剂对 CO 的催化氧化测试。图 9 为纯相 $CeO_2$、$CeO_2$ 负载 Co 或 Mn 复合材料以及 $Co_3O_4$ 和 $Mn_3O_4$ 对 CO 催化氧化的转化效率。从图 9a 和图 9c 可见，相对于纯相 $CeO_2$ 来说，Co 或 Mn 修饰的 $CeO_2$ 对 CO 的催化氧化性能有了很大的提高，其中，40% Co–$CeO_2$ 和 40% Mn–$CeO_2$ 对 CO 的催化起活温度更低，反应更加灵敏，材料的稳定性也较好。从图 9b 可见，Co 的引入量在 10%以下的催化剂随着 Co 掺杂量的增加，材料的催化活性提高程度比较明显。在 Co 引入量在 30%~50%时，材料的催化性能改变不明显，转化率为 50%对应的温度出现先下降后上升的趋势，Co 的负载量为 40%时，材料的催化性能达到最好，催化转化 50%CO 的温度低达 97 ℃，完全转化温度为 150 ℃左右。从图 9d 可见，催化剂的性能提升在 Mn 的负载量为 10%~30%时较明显。Mn 负载量在 30%~50%时，催化剂的催化活性为先增加后下降，负载量为

40%时，样品的催化性能达到最好，催化转化 50%CO 的温度低达 107 ℃，完全转化温度约为 160 ℃。

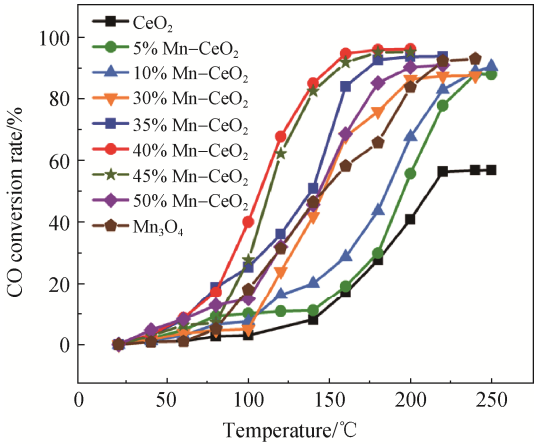
总之，Co 或 Mn 修饰的 $CeO_2$ 纳米粒子复合材料表面的相互协同作用是通过外来离子的掺杂以及基体表面出现第二相形成非均相催化剂的共同作用使样品表面出现了 $M^{x+}+Ce^{3+}\rightarrow M^{(x-1)+}+Ce^{4+}$的氧化还原平衡反应，近而使得样品表面的活性氧数量增加，催化活性提高，其催化氧化机理为：当低价态的离子掺杂到 $CeO_2$ 基体时，样品表面 Ce—O 的相互作用减弱，形成 $Ce^{3+}$ –$M^{x+}$ –$Ce^{4+}$相互协同作用，产生氧空位，所以低价态外来元素的引入可以有效地提高基体材料的缺陷($O\rightarrow\frac{1}{2}O_2+\ddot{V}_O+2e^-$)，从而提高材料的催化氧化性能[34]；除此之外，基体材料的缺陷增加，产生的多余电子移动到材料表面，有利于催化剂吸附周围环境中氧气分子，产生不同价态的吸附氧阴离子($O^-_{2ads}$, $O^-_{ads}$, $O^{2-}_{ads}$)，在催化剂表面作为活泼氧参与 CO 的催化氧化反应[35–36]。CO 被吸附在 Co–$CeO_2$ 和 Mn–$CeO_2$ 表面的活性位点上，与氧阴离子反应生成 $CO_2$，反应机理如图 10 所示。除此之外，将制备的 Co–$CeO_2$ 和 Mn–$CeO_2$ 催化剂与其他研究工作的过渡金属催化剂进行了催化氧化 CO 的性能对比，结果如表 4 所示，在制备方法较为简便的条件下，本工作制备的催化剂表现出较为优异的催化性能。



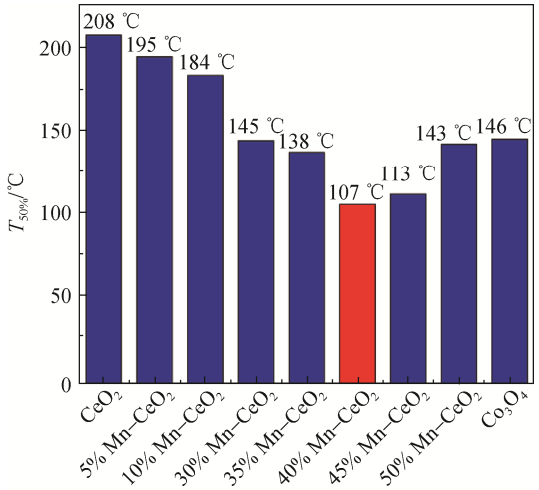

(a) CO conversion rate as a function of the reaction temperature for various Co–$CeO_2$ catalysts




(b) CO oxidation activity on various Co–$CeO_2$ catalysts




(c) CO conversion rate as a function of the reaction temperature for various Mn–$CeO_2$ catalysts




(d) CO oxidation activity on various Mn–$CeO_2$ catalysts

图 9 纯相及不同比例 Co 或 Mn 修饰 $CeO_2$ 对 CO 催化氧化的转化率和催化氧化 50%的 CO 时的温度($T_{50\%}$)

Fig. 9 CO conversion rates as a function of the reaction temperature and temperatures of catalytic oxidation CO of 50%($T_{50\%}$) for various Co–$CeO_2$ or Mn–$CeO_2$ catalysts

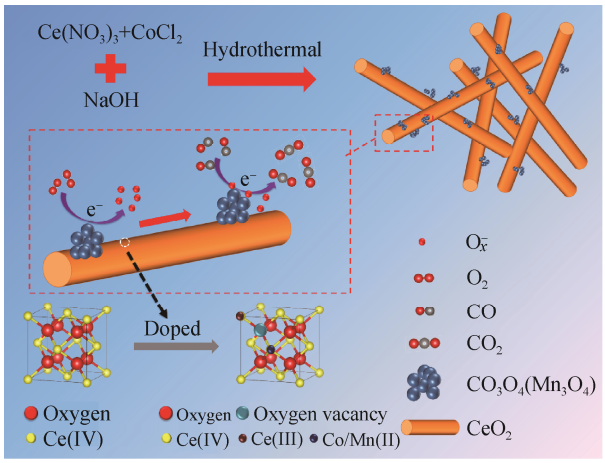



图 10　$CeO_2$ 基催化剂催化氧化 CO 机理

Fig. 10　CO oxidation mechanism of the obtained $CeO_2$-based catalysts

**表 4　不同种类的纳米结构材料对 CO 催化氧化的性能比较**

**Table 4　Comparison of catalytic oxidation CO by different kinds of nanostructured materials**

| Material | $T_{50\%}$/℃ | $T_{100\%}$/℃ | Reference |
|---|---|---|---|
| 40% Mn–Ce–$O_x$ | 142 | 248 | [16] |
| $Co_3O_4$–dimethylamine | 160 | 170 | [19] |
| 20% Mn/$CeO_2$ | 142 | 200 | [20] |
| 12.5% CuCe | 123 | 198 | [37] |
| Mn–Cu–Ce | 97 | 168 | [37] |
| 20$Mn_3O_4$–$CeO_2$ | 103 | 194 | [38] |
| $MnO_x$–$Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ | 150 | 248 | [39] |
| 15% Cu–Ce | 108 | 195 | [40] |
| Au/Pd/$gC_3N_4$ nanofibers | 136 | 144 | [41] |
| 40% Co–$CeO_2$ | 97 | 150 | This work |
| 40% Mn–$CeO_2$ | 107 | 160 | This work |

$T_{50\%}$ is the temperature with catalyst rate of 50%; $T_{100\%}$ is the temperature with catalyst rate of 100%.

## 3　结论

采用一步水热法制备了负载不同比例 Co 和 Mn 的 Co–$CeO_2$ 和 Mn–$CeO_2$ 纳米棒状复合材料。与纯相的 $CeO_2$ 相比，负载了 Co 或 Mn 的催化剂晶粒尺寸呈减小趋势，材料的比表面积增加，使催化剂暴露的活性位点增多，提高了其催化活性。此外，由于低价态离子掺杂到基体材料表面同时和第二相氧化物的在基体材料表面的负载，使在催化剂表面形成了 $Ce^{3+}$ –$M^{x+}$ –$Ce^{4+}$的结构，促进了 $M^{x+}$+$Ce^{3+}$→ $M^{(x-1)+}$ +$Ce^{4+}$的氧化还原平衡反应，增加了材料表面离子间的相互协同作用，使氧空位缺陷浓度增加，提高了材料的催化活性。Co–$CeO_2$ 和 Mn–$CeO_2$ 纳米复合材料的催化活性受 Co 或 Mn 负载含量的影响而有所变化，当 Co/Ce 和 Mn/Ce 摩尔比为 40% 时，催化剂的催化活性最佳，40% Co–$CeO_2$ 和 40% Mn–$CeO_2$ 将 CO 全部转化完全的温度分别为 150 ℃和 160 ℃。

**参考文献**:


[1] ZHENG B, BEURS K M, OWSLEY B C, et al. Scaling relationship between CO pollution and population size over major US metropolitan statistical areas[J]. Landscape Urban Plan, 2019, 187: 191–198.

[2] SCHMIDT W F, HOFFMEISTER T, HAUPT S, et al. Effects of chronic continuous exposure to low dose carbon monoxide on hemoglobin mass and performance[J]. Med Sci Sport Exer, 2019, 51: 404.

[3] ABDEL HALIM K S, KHEDR M H, NASR M I, et al. Factors affecting CO oxidation over nanosized $Fe_2O_3$[J]. Mater Res Bull, 2007, 42: 731–741.

[4] AGUILA G, GUERRERO S, BAEZA P, et al. Study of the influence of the Cu/Ce loading ratio in the formation of highly active species on $ZrO_2$ supported copper–ceria catalysts[J]. Mater Chem Phys, 2019, 223: 666–675.

[5] WANG X, FU H, QI Z, et al. Significant improvement of ethanol sensitivity at low temperature for $ZnSnO_3$ nano-particles: Co-decoration of nano-$TiO_2$/$CeO_2$ and increase of UV intensity[J]. Sensor Actuat B-Chem, 2020, 323: 128665.

[6] FIORENZA R, SPITALERI L, GULINO A, et al. High-performing Au–Ag bimetallic catalysts supported on macro-mesoporous $CeO_2$ for preferential oxidation of CO in $H_2$-rich gases[J]. Catalysts, 2020, 10: 9–13.

[7] LI H M, LAN L, CHEN S H, et al. Preparation of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ with combined composition for improved Pd-only three-way catalyst[J]. J Inorg Mater, 2018, 33: 798–804.

[8] 陆晓旺, 陈丰. $CeO_2$ 纳米管的模板法合成及对 CO 的催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2011, 9(8): 1243–1248.
LU Xiaowang, CHEN Feng. J Chin Ceram Soc, 2011, 9(8): 1243–1248.

[9] HAN Z, XIAO X Z, LIN Y P, et al. Birdnest-like CuCeZr mixed oxides: Excellent catalysts for diesel exhaust oxidation[J]. J Inorg Mater, 2017, 32: 923.

[10] SINITSYN A V, GRACHEVA M E. Atomistic model of a ceria nanoparticle with $Ce^{3+}$ and $Ce^{4+}$ atoms[J]. Nanotechnology, 2020, 31, 315708.

[11] CHAHAL S, SINGH S, KUMAR A, et al. Oxygen-deficient lanthanum doped cerium oxide nanoparticles for potential applications in spintronics and photocatalysis[J]. Vacuum, 2020, 177: 109395.

[12] PADIKKAPARAMBIL S, SUGUNAN S, NARAYANAN B N. Exploration of Mn incorporated $CeO_2$ nanoflakes with meso- and macropores for the effective simultaneous catalytic oxidation of carbon monoxide and propane[J]. React Kinet, 2019, 127: 775–785.

[13] STEGMAYER M Á, MILT V G, MIRÓ E E. Biomorphic synthesis of cobalt oxide and ceria microfibers. Their application in diesel soot oxidation[J]. Catal Commun, 2020, 139: 105984.

[14] SOLIMAN N K. Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review[J]. J Mater Res Technol, 2019, 8: 2395–2407.

[15] CARLTONBIRD M, EAIMSUMANG S, PONGSTABODEE S, et al. Effect of the exposed ceria morphology on the catalytic activity of

gold/ceria catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide[J]. Chem Eng J, 2018, 344: 545–555.

[16] XING X, CAI Y, CHEN N, et al. Synthesis of mixed Mn–Ce–$O_x$ one dimensional nanostructures and their catalytic activity for CO oxidation[J]. Ceram Int, 2015, 41: 4675–4682.

[17] LIU Z, ZHANG L, XU G, et al. $Mn_3O_4$ hollow microcubes and solid nanospheres derived from a metal format framework for electrochemical capacitor applications[J]. RSC Adv, 2017, 7: 11129–11134.

[18] DENG D, CHEN N, LI Y, et al. Flash synthesis and CO oxidation of macro-/nano-porous $Co_3O_4$–$CeO_2$ *via* self-sustained decomposition of metal-organic complexes[J]. Catal Lett, 2015, 145: 1344–1350.

[19] ZHANG C, ZHANG L, XU G, et al. Metal organic framework-derived $Co_3O_4$ microcubes and their catalytic applications in CO oxidation[J]. New J Chem, 2017, 41: 1631–1636.

[20] MOBINI S, MESHKANI F, REZAEI M. Supported Mn catalysts and the role of different supports in the catalytic oxidation of carbon monoxide[J]. Chem Eng Sci, 2019, 197: 37–51.

[21] 许萍, 普志英, 郑遗凡. 不同形貌 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_{2-\delta}$ 复合氧化物的制备与催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(7): 897–903.
XU Ping, PU Zhiying, ZHENG Yifan. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(7): 897–903.

[22] ZHANG X, SU L, KONG Y, et al. $CeO_2$ nanoparticles modified by CuO nanoparticles for low-temperature CO oxidation with high catalytic activity[J]. J Phys Chem Solids, 2020, 147.

[23] JIANG Z, JING M, FENG X, et al. Stabilizing platinum atoms on $CeO_2$ oxygen vacancies by metal-support interaction induced interface distortion: Mechanism and application[J]. Appl Catal B-Environ, 2020, 278: 119304.

[24] SLAVINSKAYA E M, ZADESENETS A V, STONKUS O A, et al. Thermal activation of Pd/$CeO_2$–$SnO_2$ catalysts for low-temperature CO oxidation[J]. Appl Catal B-Environ, 2020, 277.

[25] SUN S, MAO D, YU J, et al. Low-temperature CO oxidation on CuO/$CeO_2$ catalysts: The significant effect of copper precursor and calcination temperature[J]. Catal Sci Technol, 2015, 5: 3166–3181.

[26] LI G, WU B, LI L. Surface-structure effect of nano-crystalline $CeO_2$ support on low temperature CO oxidation[J]. J Mol Catal A-Chem, 2016, 424: 304–310.

[27] ZHAO F, LI S, WU X, et al. Catalytic behaviour of flame-made CuO–$CeO_2$ nanocatalysts in efficient CO oxidation[J]. Catalysts, 2019, 9: 256.

[28] XIAO X, ZHANG Z, NAN F, et al. Mesoporous $CuCo_2O_4$ rods modified glassy carbon electrode as a novel non-enzymatic amperometric electrochemical sensors with high-sensitive ascorbic acid recognition[J]. J Alloy Compd, 2021, 852: 157045.

[29] XIAO X, ZHANG X, ZHANG Z, et al. Macro-/meso-porous $NiCo_2O_4$ synthesized by template-free solution combustion to enhance the performance of a nonenzymatic amperometric glucose sensor[J]. Microchim Acta, 2020, 187: 64.

[30] ZHANG Q, HU J, NING P, et al. *In situ* DRIFTS investigation of low temperature CO oxidation over manganese oxides supported Pd catalysts[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2019, 97: 280–287.

[31] HE C, GUO Y, GUO Y, et al. Catalytic activity of Au nanoparticles supported on $LaMnO_3$ perovskite with different composition and structure[J]. Acta Phys Sin, 2019, 35: 422–430.

[32] WANG Y, LI D, LI K, et al. Enhanced propane and carbon monoxide oxidation activity by structural interactions of $CeO_2$ with $MnO_x$/$Nb_2O_{5-x}$ catalysts[J]. Appl Catal B-Environ, 2020, 267: 118363.

[33] LI J, LU G, WU G, et al. Effect of $TiO_2$ crystal structure on the catalytic performance of $Co_3O_4$/$TiO_2$ catalyst for low-temperature CO oxidation[J]. Catal Sci Technol, 2014, 4: 1268–1275.

[34] WAIKAR J, LAVANDE N, MORE R, et al. Improvement in low temperature CO oxidation activity of $CuO_x$/$CeO_{2-\delta}$ by $Cs_2O$ doping: Mechanistic aspects[J]. Catal Surv Asia, 2020, 24: 269–277.

[35] DONG F, MENG Y, HAN W, et al. Morphology effects on surface chemical properties and lattice defects of Cu/$CeO_2$ catalysts applied for low-temperature CO oxidation[J]. Sci Rep, 2019, 9: 1–14.

[36] DONG C, ZONG X, JIANG W, et al. Recent advances of ceria-based materials in the oxidation of carbon monoxide[J]. Small Struct, 2021, 2: 2000081.

[37] ZHU H, CHEN Y, GAO Y, et al. Catalytic oxidation of CO on mesoporous codoped ceria catalysts: Insights into correlation of physicochemical property and catalytic activity[J]. J Rare Earth, 2019, 37: 961–969.

[38] JAMPAIAH D, VELISOJU V K, DEVAIAH D, et al. Flower-like $Mn_3O_4$/$CeO_2$ microspheres as an efficient catalyst for diesel soot and CO oxidation: Synergistic effects for enhanced catalytic performance [J]. Appl Surf Sci, 2019, 473: 209–221.

[39] KAPLIN I Y, LOKTEVA E S, GOLUBINA E V, et al. Efficiency of manganese modified CTAB templated ceria-zirconia catalysts in total CO oxidation[J]. Appl Surf Sci, 2019, 485: 432–440.

[40] ZHAO F, LI S D, WU X F, et al. Synergetic effect over flame-made manganese doped CuO–$CeO_2$ nanocatalyst for enhanced CO oxidation performance[J]. RSC Adv, 2019, 9: 2343–2352.

[41] EIDK, SLIEM M H, ELDESOKY A S, et al. Rational synthesis of one-dimensional carbon nitride-based nanofibers atomically doped with Au/Pd for efficient carbon monoxide oxidation[J]. Int J Hydrogen Energy, 2019, 44: 17943–17953.