铈和镧改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载 Pd 催化剂的结构效应*杨 成 董庆年 张 静¹ 任 杰 孙予罕 谢亚宁¹ 胡天斗¹

(中国科学院山西煤碳化学研究所 煤转化国家重点实验室, 太原 030001;

¹ 中国科学院高能物理研究所 同步辐射国家重点实验室, 北京 100039)

摘要 分别以镧-铈、铈-镧顺序浸渍和镧铈共浸渍的方式在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上引入助剂 La_2O_3 和 CeO_2 , 然后负载 Pd 制备了一系列催化剂. 以甲醇分解为探针反应, 采用 XRD、EXAFS 和 XPS 对催化剂的体相和表面结构进行表征, 用 BET 法测定比表面积, 并进行了吸附态 CO 的 FTIR 研究. 结果表明, La_2O_3 容易进入 CeO_2 的晶格中, 促进了 CeO_2 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的分散. 但不同的 La_2O_3 、 CeO_2 加入方式对活性组分 Pd 在改性载体上的分散度、优势暴露面及其与 CeO_2 之间的相互作用产生不同的影响. 关联甲醇分解性能测试结果说明, Pd 在载体上的高度分散以及 Pd 和 CeO_2 之间通过界面产生的强相互作用是催化剂具有高活性的关键.

关键词: 氧化铈, 氧化镧, 负载 Pd, 结构效应, 甲醇分解

中图分类号: O643

稀土金属氧化物 La_2O_3 和 CeO_2 作为助剂改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载贵金属催化剂, 在汽车尾气净化和 $\text{CO} + \text{H}_2$ 等许多反应中已进行了较为深入的研究^[1-6]. La_2O_3 作为结构助剂主要对表面贵金属及 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相具有良好的热稳定作用^[3]; 而 CeO_2 除了起结构助剂的作用外, 还有一些特殊的作用, 如促进水煤气变换反应^[4]、吸藏氧的特性^[5]、与贵金属的界面协同作用^[6]等. 稀土金属镧和铈在原子结构上有许多相似之处, Zintl 和 Croatto 报导^[7], La^{3+} 可以进入到 CeO_2 的晶格中, 形成一种 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 固相复合物, 能够促进 CeO_2 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的分散^[8]; 同时由于 La^{3+} 的价态低于 Ce^{4+} , 使 CeO_2 晶格中的氧空位增多, 增加了它的储氧能力 (OSC)^[2]; Graham^[8] 还认为, 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上先引入 La_2O_3 , 能够减弱 CeO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相互作用. 因此, La_2O_3 和 CeO_2 作为助剂共同引入到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的贵金属催化剂中, 可能会对其性能产生一种协同促进作用.

甲醇是一种重要的化工原料同时也是一种能源载体. 为提高甲醇燃料的利用效率和促进甲醇在碳 1 化学工业中的应用, 甲醇分解为 CO 和 H_2 的研究

具有重要的理论和实际意义. 研究表明^[9-10], La_2O_3 和 CeO_2 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载 Pd 催化剂的甲醇分解活性和选择性产生不同的影响, 而 La_2O_3 和 CeO_2 共同引入到催化剂中, 显著提高了 H_2 和 CO 产率. La_2O_3 和 CeO_2 的含量存在一个最佳比例, 产生了一种协同效应. 本文通过改变 La_2O_3 和 CeO_2 的加入方式, 从构效关系上对助剂和活性组分之间的相互作用及其对催化剂反应性能的影响作进一步探讨.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂用浸渍法制备, 所用载体为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 小球 (比表面积 $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 太原日用化学研究所), 助剂 La_2O_3 和 CeO_2 以及活性组分 Pd 以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 PdCl_2 水溶液的形式引入. 样品每次浸渍后用红外灯烘干并在 500°C 焙烧 4 h, 催化剂中 Pd、 CeO_2 、 La_2O_3 的质量分数分别为 22%、10% 和 3%. 以三种不同的方式加入 La_2O_3 和 CeO_2 : i) 先引入 CeO_2 , 再引入 La_2O_3 ; ii) 先引入 La_2O_3 , 再引入 CeO_2 ; iii) La_2O_3 和 CeO_2 同时引入. 最后, 在复合

载体上引入 Pd. 催化剂分别标记为: Pd/La/Ce/Al、Pd/Ce/La/Al 和 Pd/La-Ce/Al. 单独添加 CeO_2 助剂的 Pd/Ce/Al 催化剂的制备方法同文献[9].

1.2 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 实验在日本理学 D/Max- γ -A 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$) 特征射线照射, 操作电压 40 kV, 电流 40 mA. X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 实验在北京同步辐射装置上进行, 双晶 Si(111) 为单色器, 透射法采集 Ce L_{III} 边 EXAFS 数据. 在美国 micromeritics ASAP 2000 吸附仪上测定 BET 比表面积 (77K N_2 吸附). 催化剂的 X 射线光电子能谱 (XPS) 数据采用 PERKINELMER Physics Electronics PHI5300 型能谱仪测定, 系统真空度优于 $1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$, 窄扫描通能 35.75 eV, Mg- K_α 为光源, 功率 250 W. 以污染碳峰 C1 s 能级结合能 (284.6 eV) 作荷电校正, 数据采集、加工和处理全部在 Apollo ~ Series 3500 型工作站上完成. 在 Nicolet 550 红外光谱仪的原位红外漫反射池中进行吸附态 CO 测试 (FT-IR), 磨细的催化剂装入样品池, 升温到 400 $^\circ\text{C}$ 纯氢还原 2 h, 切换成氩气吹扫 1 h 后降至室温采集背景, 然后通 CO 吸附 1 h, 最后再用氩气吹扫 30 min 后采集图谱.

1.3 催化剂的活性评价及测试

见文献[9, 10].

2 结果与讨论

2.1 催化剂的体相结构

图 1 是 CeO_2 以及 CeO_2 和 La_2O_3 改性 γ - Al_2O_3 负载 Pd 催化剂的 XRD 谱图. 具有萤石结构的 CeO_2 在 γ - Al_2O_3 上容易聚集, 所以在 Pd/Ce/Al 催化剂上出现了尖锐的 CeO_2 (立方晶相, (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面) 衍射峰 (特征谱线 d 值

图 1 La_2O_3 和 CeO_2 改性 Pd/ Al_2O_3 催化剂的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of CeO_2 and La_2O_3 modified Pd/ Al_2O_3 catalysts

1) Pd/Ce/Al, 2) Pd/La/Ce/Al, 3) Pd/Ce-La/Al, 4) Pd/Ce/La/Al ● CeO_2 ■ γ - Al_2O_3

分别为 0.3114、0.2710、0.1910 和 0.1404 nm), 同时呈现出较宽的 γ - Al_2O_3 晶相衍射峰. 引入 La_2O_3 后, CeO_2 的谱峰明显宽化, 平均粒径减小 (表 1). Graham 等^[8]认为, 这是由于 La^{3+} 进入到 CeO_2 的晶格中, 形成了一种 La_2O_3 - CeO_2 固溶体导致的. 由于 La^{3+} 的半径为 0.119 nm, 略大于 Ce^{4+} 的粒径 (0.109 nm), 因此 CeO_2 的衍射角发生低移, 晶面常数增大 (表 1). 虽然 Pd/La/Ce/Al 催化剂中 La_2O_3 是后引入的, 仍可以与 CeO_2 形成固溶体, 促进其分散. 由于 La_2O_3 极易在 γ - Al_2O_3 表面分散 (呈单层分散的状态^[11]), 我们认为可能是在热活化的过程中 ($\geq 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[11]) 预先分散的 La^{3+} 更易于进入 CeO_2 的晶格中. 因此在 Pd/Ce/La/Al 催化剂中, CeO_2 的平均粒径最小, 所形成的 La_2O_3 - CeO_2 固溶体数量最多.

从 EXAFS 表征结果能够更好地说明催化剂的微区精细结构. 图 2 给出了经傅立叶变换得到的 CeO_2 的径向分布函数. Pd/Ce/Al 催化剂约在

表 1 不同催化剂中 CeO_2 的晶格常数和晶粒的平均尺寸
Table 1 The lattice constant and average particle size of CeO_2 in different catalysts

Catalyst	$2\theta / (^\circ)$	CeO_2 lattice constant (nm)	$d_{\text{Ce-O}}$	CeO_2 particle size* (nm)
			nm	
Pd/Ce/Al	56.40	0.5412	0.180	21.2
Pd/La/Ce/Al	56.18	0.5443	0.184	18.2
Pd/La-Ce/Al	56.18	0.5443	0.184	19.1
Pd/Ce/La/Al	55.94	0.5458	0.188	17.9

* Calculated from the diffraction peak of CeO_2 (311)

图2 La_2O_3 和 CeO_2 改性 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 EXAFS (CeL_{III}) 谱图

Fig. 2 EXAFS(Ce L_{III}) patterns of CeO_2 and La_2O_3 modified $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

1) $\text{Pd}/\text{Ce}/\text{Al}$, 2) $\text{Pd}/\text{La}/\text{Ce}/\text{Al}$,
3) $\text{Pd}/\text{Ce-La}/\text{Al}$, 4) $\text{Pd}/\text{Ce}/\text{La}/\text{Al}$

$1.8 \times 10^4 \mu\text{m}$ 出现的强吸收峰, 对应 $\text{Ce}-\text{O}$ 原子间距. 加入 La_2O_3 后, 一方面由于氧空位增多^[2], $\text{Ce}-\text{O}$ 原子间距增大(表 1); 另一方面由于 CeO_2 的分散度提高, 峰强度显著增强. 其中, $\text{Pd}/\text{Ce}/\text{La}/\text{Al}$ 催化剂的变化最为明显, 进一步验证了 XRD 的结论.

2.2 催化剂的表面结构

从表 2 可以看出, 加入 La_2O_3 后催化剂表面 Ce/Al 比明显增大, 说明 CeO_2 的分散度提高了, 这与 XRD 的结果是一致的; 由于 La_2O_3 的分散性大大高于 CeO_2 , 所以 Ce/La 比远小于按加入量计算的体相比(2.08); 虽然 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的助剂量增多, 但由于 CeO_2 的分散度提高, 四种催化剂的比表面积相差不大. 不同的 La_2O_3 、 CeO_2 加入方式对活性组分 Pd 在催化剂表面的分散情况产生不同的影响: $\text{Pd}/\text{Ce}/\text{La}/\text{Al}$ 和 $\text{Pd}/\text{La}/\text{Ce}/\text{Al}$ 催化剂中 Pd 的表

图3 催化剂的 $\text{Ce } 3d$ XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of $\text{Ce } 3d$ of the catalysts

1) $\text{Pd}/\text{Ce}/\text{Al}$, 2) $\text{Pd}/\text{La}/\text{Ce}/\text{Al}$,
3) $\text{Pd}/\text{Ce-La}/\text{Al}$, 4) $\text{Pd}/\text{Ce}/\text{La}/\text{Al}$

面浓度增加, 由于催化剂比表面积变化不大, 因此 Pd 的分散度提高了; 而在 $\text{Pd}/\text{Ce-La}/\text{Al}$ 催化剂中 Pd 的分散度却降低了.

CeO_2 分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 两者产生一定的相互作用, 使部分 CeO_2 处于 Ce^{3+} 价态(以 CeAlO_3 前躯物的形式存在^[13]). 相互作用越强, 处于 Ce^{3+} 价态的 CeO_2 比例越高^[8]. 如图 3 所示, $\text{Ce } 3d$ 区的 XPS 谱图中出现了 $\text{Ce}^{4+}(\text{u})$ 和 $\text{Ce}^{3+}(\text{v})$ 的谱峰, 两者有部分重叠. 其中 916 eV 左右的谱峰(u''')对应 $4f^0$ 能级的电子跃迁, 只在 Ce^{4+} 的能级跃迁中出现, 因此 $\text{Ce } 3d$ XPS 谱图中的 u''' 峰面积与全部 $3d$ 区的峰面积之比代表了 Ce^{4+} 价态在化合物中所占比例^[13]. $\text{Pd}/\text{Ce}/\text{Al}$ 、 $\text{Pd}/\text{La}/\text{Ce}/\text{Al}$ 、 $\text{Pd}/\text{La-Ce}/\text{Al}$ 和 $\text{Pd}/\text{Ce}/\text{La}/\text{Al}$ 四种催化剂的 $\text{Ce } 3d$ 谱中的 u''' 峰面积与全部 $3d$ 区的面积之比分别为 9.8%、12.1%、

表2 La_2O_3 和 CeO_2 改性 $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的比表面积和表面结构

Table 2 Specific surface areas and surface structure of CeO_2 and La_2O_3 modified $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts

Catalysts	S_{BET} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Surface atomic ratio ^a			Surface Pd concentration ^a (%)
		$(\text{Ce}/\text{Al}) \times 100$	$(\text{La}/\text{Al}) \times 100$	$\text{Ce}/\text{La}(2.08^{\text{b}})$	
$\text{Pd}/\text{Ce}/\text{Al}$	118.2	0.38	-	-	53
$\text{Pd}/\text{La}/\text{Ce}/\text{Al}$	91.5	1.35	3.55	0.38	62
$\text{Pd}/\text{La-Ce}/\text{Al}$	99.6	2.41	2.68	0.90	33
$\text{Pd}/\text{Ce}/\text{La}/\text{Al}$	122.0	2.06	2.78	0.74	76

a) Calculated from the XPS spectra of $\text{Ce } 3d$, $\text{La } 3d$, $\text{Al } 2p$ and $\text{Pd } 3d$ region, respectively

b) The Ce/La ratio based on the loading

图4 催化剂的吸附态 CO-FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of CO adsorbed on the catalysts

1) Pd/Ce/Al, 2) Pd/La/Ce/Al,
3) Pd/Ce-La/Al, 4) Pd/Ce/La/Al

12.9% 和 13.2%, 说明催化剂中 Ce^{4+} 的 CeO_2 比例依次增加, 反之 Ce^{3+} 的 CeO_2 比例依次减小, 从而认为 CeO_2 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的作用依次减弱。

2.3 吸附态 CO 的 FTIR 研究

图4是不同催化剂上吸附态 CO 的 FT-IR 图。在 $1650 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现吸附形式不同的 CO 振动特征峰。Pd/Ce/Al 催化剂在 2078 cm^{-1} 和 1956 cm^{-1} 出现两个吸收峰, 通常认为是 Pd 上吸附的线式 CO 的特征峰 (Pd-CO) 和桥式 CO 的特征峰 ($\text{Pd}_2\text{-CO}$)^[14]。在 La_2O_3 和 CeO_2 共同改性的催化剂上, CO 的吸收峰发生较大的变化: i) 线式 CO 吸附的特征峰出现在 2087 cm^{-1} , 发生明显的蓝移现象; ii) 在 1975 cm^{-1} 和 1923 cm^{-1} 出现两种桥式 CO 吸附峰, 分属于 Pd(100) 晶面和 Pd(111) 晶面上的吸附^[15]; iii) 在 1785 cm^{-1} 出现明显的 Pd- CeO_2 界面上的 CO 吸收峰 (Pd-CO- Ce^{3+})^[16]。不同的 La_2O_3 、 CeO_2 加入方式对 CO 的吸附性能的影响不同: 在 Pd/La/Ce/Al 催化剂上 1923 cm^{-1} 的桥式吸附峰最强, 说明活性组分 Pd 暴露的 (111) 晶面较多, 这可能是由于表面较多的 La_2O_3 和 Pd 的相互作用引起的^[17]; 由于 Pd/Ce/La/Al 催化剂中 Pd 和 CeO_2 的分散性最好, 并且 CeO_2 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间的作用最弱, 因此 Pd 和 CeO_2 之间的界面作用最为明显。综合上面的叙述可以认为, Pd 和 CeO_2 之间的界面作用使 Pd 的正电性增强, 使其 CO 吸收峰发生蓝移; 而表面 La_2O_3 与 Pd 的相互作用使暴露的 Pd(111) 晶面增多。

2.4 甲醇分解反应性能

甲醇分解是一个结构敏感反应, 活性组分 Pd 的分散度、优势暴露面以及电子状态都可能对催化剂的性能产生影响。由于表面酸性的影响, 甲醇在 Pd/Ce/Al 催化剂上发生脱水反应, 生成大量的二甲醚副产物, 虽然具有很高的甲醇转化率, 但 H_2 和 CO 的产率不高 (表3)。二甲醚也是一种洁净燃料, 但甲醇脱水反应是一个放热反应, 不利于利用废热提高甲醇燃料的热值^[10]。加入 La_2O_3 首先掩盖了催化剂的表面酸性, 抑制了脱水反应的进行。但是由于 La_2O_3 、 CeO_2 加入方式不同, 对活性组分 Pd 的物理结构和电子状态产生不同的影响, 因而催化剂的甲醇分解活性相差很大。在 Pd/Ce-La/Al 催化剂上, 活性组分 Pd 分散度降低; 而在 Pd/La/Ce/Al 催化剂上, 由于 Pd 的晶面结构发生了较大的变化, 可能改变了甲醇分解的机理^[18]。因此, 在这两种催化剂上, 甲醇分解的活性都不高。而 Pd/Ce/La/Al 催化剂具有最高的 H_2 和 CO 产率, 一方面由于 Pd 的分散度最高, 另一方面由于 Pd 和 CeO_2 之间通过界面产生的相互作用最强, 产生的活性位 (可能是 Pd^+ ^[18]) 最多。

表3 La_2O_3 和 CeO_2 改性 Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的甲醇分解反应性能

Table 3 The catalytic properties of CeO_2 and La_2O_3 modified Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for methanol decomposition

Catalysts	Conversion (%)	H_2 yield (%)	CO yield (%)
Pd/Ce/Al	95.2	81.1	84.2
Pd/La/Ce/Al	75.8	75.6	74.7
Pd/La-Ce/Al	74.4	72.2	71.9
Pd/Ce/La/Al	91.4	91.2	90.4

Reaction temperature: 250°C , MHSV: 1.8 h^{-1}

3 结论

La_2O_3 和 CeO_2 助剂无论以何种方式 (顺序浸渍、共浸渍) 共同引入到 Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中, 都容易形成一种 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 固相复合物, 从而促进了 CeO_2 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的分散, 减弱了 CeO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间的相互作用, 使 Pd- CeO_2 之间的相互作用增强。在预先引入 La_2O_3 的催化剂上, Pd 的分散度最高, Pd- CeO_2 之间的相互作用 (界面作用) 最强, 因而使甲醇分解反应具有最高的 CO 和 H_2 产率。

References

- 1 Rieck J S, Bell A T. *J. Catal.*, **1979**, **58**: 131
- 2 Miki T, Ogawa T, Haneda M, Kakuta N, Ueno A. *J. Phy. Chem.*, **1990**, **94**: 6464
- 3 Huang Y, Cant N M, Guerbois J, Trimm D L, Walpole A. *Surf. Sci. Catal.*, **1995**, **96**: 431
- 4 Herz R K, Sell J A. *J. Catal.*, **1985**, **94**(1): 166
- 5 Yao H C, Yao Y F. *J. Catal.*, **1984**, **86**: 254
- 6 Oh S L. *J. Catal.*, **1990**, **124**(2): 477
- 7 Zintl E, Croatto U Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **1939**, **242**: 79
- 8 Graham G W, Schmitz P J, Usmen R K, McCabe R W. *Catal. Lett.*, **1993**, **17**: 175
- 9 Yang C, Ren J, Sun YH. *J. Rare Earths.*, **2001**, **19**(1): 47
[杨成, 任杰, 孙予罕. 稀土学报 (*Xitu Xuebao*), **2001**, **19**(1): 47]
- 10 Yang C, Ren J, Sun YH. *Chin. J. Catal.*, **2001**, **22**(3): 358
[杨成, 任杰, 孙予罕. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **2001**, **22**(3): 358]
- 11 Tan Y S, Dou L Q, Lu D S, Wu D. *J. Catal.*, **1991**, **129**: 147
- 12 Wang W H, Lin P Y, Fu Y L, Yu S M, Meng M, Zhang X P. *Chin. J. Chem.*, **2000**, **18**(5): 673
- 13 Shyu J Z, Weber W H, Gandhi H S. *J. Phy. Chem.*, **1998**, **92**: 4964
- 14 Badri A, Binet C, Lavalley J C. *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, **1995**, **92**: 13
- 15 Tessier D, Rakal A, Bozon-Verduraz F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, **88**(5): 741
- 16 Boujana S, Demri D, Cressely J, Kiennemann A, Hindermann J P. *Catal. Lett.*, **1990**, **7**: 359
- 17 Dulaurent O, Chandes K, Bouly C, Bianchi D. *J. Catal.*, **2000**, **192**: 273
- 18 Shen W J, Matsumura Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, **2**: 1519
- 19 Chen J J, Jiang Z C, Zhou Y, Chakraborty B R, Winograd N. *Surf. Sci.*, **1995**, **328**: 248

The Structural Effect of CeO₂ and La₂O₃ Modified Pd/ γ -Al₂O₃ Catalysts*

Yang Cheng Dong Qing-Nian Zhang Jing¹ Ren Jie Sun Yu-Han Xie Ya-Ning¹ Hu Tian-Dou¹

(The State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001;

¹The State Key Laboratory of Synchrotron Radiation, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract A series of Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts modified by CeO₂ and La₂O₃ were prepared by impregnation method with different La₂O₃, CeO₂ dope manners. Methanol decomposition was used as a probe reaction. The structure of the catalysts was characterized by means of BET, XRD, XPS and FTIR. The results showed that a La₂O₃-CeO₂ solid solution was facile to form by La³⁺ dissolution into CeO₂ lattice. The dimension of CeO₂ particles decreased, while the dispersion and crystal plane of Pd and the Pd-CeO₂ interaction varied with La₂O₃, CeO₂ dope manners. High dispersion of Pd and a strong interaction between Pd and CeO₂ were observed on a La₂O₃ and CeO₂ modified Pd/Al₂O₃ catalyst with La₂O₃-CeO₂ successive dope manner, which resulted in high activity for methanol decomposition.

Keywords: La₂O₃, CeO₂, Supported Pd, Structure effect, Methanol decomposition