

Pt/CeO₂催化剂催化丙酮气相加氢性能

韩承俊, 鲍天颐, 陈昌智, 汪庭玉

山东第一医科大学化学与制药工程学院, 山东 泰安

收稿日期: 2022年12月12日; 录用日期: 2023年1月10日; 发布日期: 2023年1月18日

摘要

本文通过对Pt/CeO₂催化剂还原处理, 形成足够的Pt-CeO₂界面, 考察了其对丙酮气相加氢制备异丙醇的性能。实验证实, Pt或CeO₂位点均不能催化此反应, 虽然Pt能解离氢气, CeO₂能吸附丙酮。但是Pt/CeO₂能够同时具备活化氢气和吸附丙酮的性能, 所以催化性能大幅提高。

关键词

氢气解离, 丙酮吸附, 加氢, 异丙醇, 催化性能

Catalyzing Acetone Hydrogenation Performance by Pt/CeO₂ Catalyst

Chengjun Han, Tianyi Bao, Changzhi Chen, Tingyu Wang

School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Shandong First Medical University, Tai'an Shandong

Received: Dec. 12th, 2022; accepted: Jan. 10th, 2023; published: Jan. 18th, 2023

Abstract

Sufficient Pt-CeO₂ interface is formed after H₂-reduction treatment of Pt/CeO₂ catalyst, and its catalytic performance of acetone hydrogenation is investigated. The sole Pt or CeO₂ site couldn't catalyze acetone hydrogenation successfully, although Pt could activate H₂ and CeO₂ adsorb acetone. However, Pt/CeO₂ could catalyze acetone hydrogenation effectively due to its excellent H₂ activation and acetone adsorption ability.

Keywords

H₂ Dissociation, Acetone Adsorption, Hydrogenation, Isopropanol, Catalytic Performance

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于环境的迫切需求，丙酮，作为重要的化工原料广泛存在于自然界中，但是，丙酮的需求量和产量之间存在较大差异，其经常作为副产物存在[1]。丙酮气相加氢制备异丙醇在异丙醇 - 氢气热泵、氢气存储、燃料电池领域应用广泛[2] [3]。另外，异丙醇作为一种大宗化学品广泛应用于染料、半导体中[4] [5] [6]。因此，在低温、低压的条件下，将丙酮转化为异丙醇意义重大且符合绿色化学的发展需求[7]。

许多均相和多相催化剂广泛用于催化此反应。虽然均相催化剂 Ir(COD)Cl₂ 能够提供 100% 的转化率和 95% 的异丙醇选择性，但是与之相匹配的液相反应由于分离、重复使用等问题未引起广泛关注[8]。因此，采用多相催化剂、在固定床反应器中气 - 固相催化此反应有较大应用价值。SiO₂ 负载的 Cu 和 Ni 基催化剂广泛应用于此反应，但是反应温度高、压力高[9] [10] [11]。例如，Cu/SiO₂ 催化丙酮加氢反应时，丙酮转化率和异丙醇选择性分别为 91% 和 100%，但是温度为 170°C，压力为 2.5 MPa [9]。Cunningham 等人将压力降低至 0.1 MPa，但是转化率仅为 60%，反应温度为 175°C [10]。Ni/SiO₂ 催化此反应时，反应温度为 200°C 时，转化为 35% [11]。Au、Pd、Pt 被广泛应用于此反应，但是活性较低[12] [13] [14] [15]。

金属 - 氧化物界面的构筑是提高金属催化剂催化性能的主要手段，如应用于 CO 氧化 Pt-FeOx [16]、醇氧化的 Ag-CoO [17] [18]，水汽变换的 Cu-CeO₂ [19]，CO 甲烷化的 Ni-CeO₂ [20] 和 CO₂ 加氢的 Pd-In₂O₃ [21]。在丙酮加氢反应中，氢气解离和丙酮活化都很重要，因此我们设计了 Pt/CeO₂ 催化剂，用来解释氢气活化和丙酮吸附等问题。

2. 实验部分

2.1. 原料

实验所需药品如表 1 所示。

Table 1. Materials needed in the experiment

表 1. 实验所需药品

所用药品	生产厂家
丙酮	国药集团化学试剂有限公司
1,4-二氧六环	阿拉丁试剂
去离子水	自制
二氧化铈	国药集团化学试剂有限公司
氯铂酸	国药集团化学试剂有限公司

2.2. 催化剂制备

将氯铂酸溶液和二氧化铈载体(0.0025 g, 0.0125 g, 0.025 g)放置于离心管内浸渍，在电热鼓风干燥箱中 100°C 烘干过夜祛除水分，之后转入石英舟放入马弗炉中 300°C 焙烧 2 h，得到 Pt/CeO₂ 催化剂(1%, 5%, 10%)。开启管式炉，称取催化剂 250 mg 放入炉内，设置温度 300°C 先通入十分钟氮气再通入氢气还原两个小时。

2.3. 催化活性测试

将催化剂称取 250 mg 与 300 mg SiO₂ 混合，放入管中将上下螺丝拧紧通入氢气和氮气流速为 30

mL/min 检查气密性良好后，设置温度 60℃ 待仪器稳定后打开蠕动泵，滴入丙酮蠕动泵流速为 1.4 r/min，反应 1 h 后用二氧六环收集反应气体 5 min。结束后将管式炉升温至 80℃、100℃、120℃、150℃、200℃ 后重复上述操作，直至整个反应结束，关掉氢气和丙酮，取出石英管，将催化剂冷却至室温后取出(图 1)。

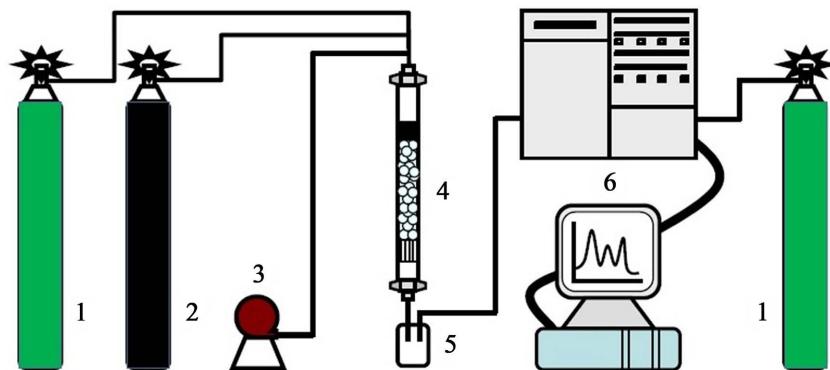


Figure 1. The apparatus of acetone hydrogenation
图 1. 丙酮气相加氢装置图

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂表征

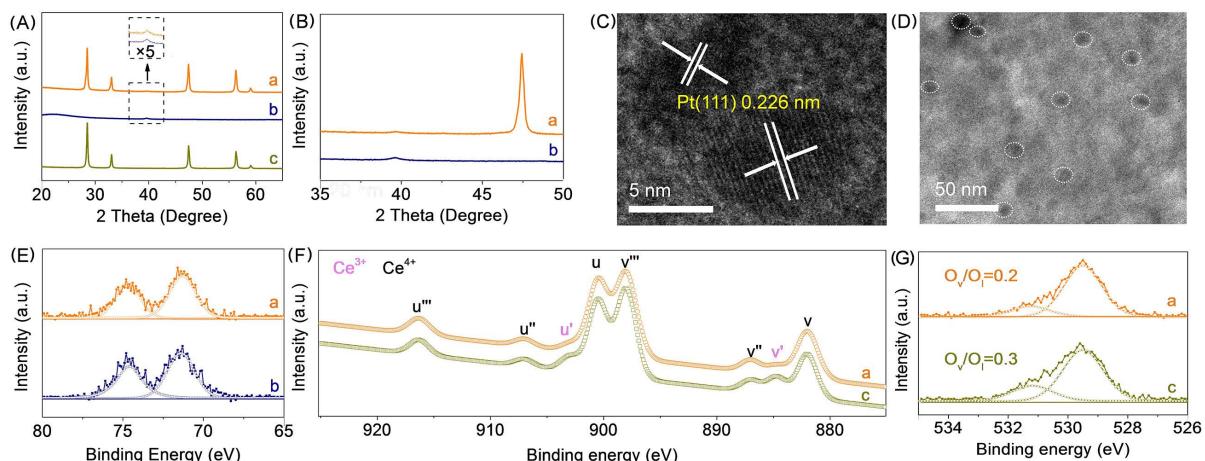


Figure 2. Characterizations of fresh catalysts
图 2. 新鲜催化剂的表征图

对于丙酮、CO₂、CO、草酸二甲酯等羰基化合物的气相加氢反应，预还原后的铂/氧化物催化剂的低温催化活性显著提高。因此表明还原处理有可能改变催化剂的电子性质或结构从而影响催化活性[20]。我们首先将 CeO₂ 粉末与 H₂PtCl₆ 溶液浸渍，烘干后焙烧得到了新鲜的 Pt/CeO₂ (3 wt% Pt)。在 H₂/Ar 混合气下还原 2 小时后得到了还原后的 3Pt/CeO₂ 催化剂，表征结果如图 2(A) 所示。XRD 图显示， $2\theta = 28.5^\circ$, 33.1° , 47.4° , 56.3° 和 59.1° 的特征衍射峰证实了 CeO₂ 的萤石结构(图 2(A))， $2\theta = 39.6^\circ$ 衍射峰(图 2(B))证实了 Pt 纳米颗粒的形成，粒径约为 7~8 nm。与纯 CeO₂ 相比，Pt (111) 晶面没有发生明显的劈裂(图 2(A))，这表明了 Ce (183 pm) 和 Pt (136 pm) 原子半径不同，因此 CeO₂ 和 Pt 之间不能形成固溶体。此外，透射电镜图清楚地显示 H₂PtCl₆ 在制备过程中形成了 Pt 纳米颗粒，粒径为 8~10 nm (图 2(C))。Pt 的晶格条纹间

距为 0.226 nm，与 XRD 谱图计算出的 Pt (111)面的晶格条纹间距一致(图 2(C), 图 2(D))。我们利用 XPS 对 CeO₂ 表面氧空位(O_V)和铂价态进行了研究[22]，如图 2(E)~(G)所示，在 74.7 eV 和 71.4 eV 处的 Pt 4f 结合能峰明显表现出高度对称性，这表明了 Pt 还原后主要为 0 价 Pt (图 2(E))。对于 CeO₂ 的 Ce 3d 的 XPS 谱图有 8 个能谱峰，其中 u, u', v 和 v' 的卫星峰与 Ce³⁺阳离子有关(图 2(F))。值得注意的是，在 529.5 和 531.1 eV 处的 O 1s 能谱峰分别对应于晶格氧(O_L)和化学吸附氧(O_V) (图 2(G))。晶格氧(O_L)/O_V 比值为 0.2。表明被还原的 Pt/CeO₂ 表面或 Pt-CeO₂ 表面上有丰富的氧空穴。上述研究结果表明，Pt 纳米颗粒并不能完全覆盖 CeO₂ 表面所有氧空位，还有一部分氧空位与 Pt 接触，形成足够的 Pt-CeO₂ 界面，有可能利于丙酮加氢。另外我们还制备了铂负载量为 3 wt% 的 3Pt/SiO₂ 作为对比催化剂。XRD 图显示了 Pt 的特征衍射峰，通过 Scherrer 方程得到 Pt 纳米颗粒粒径为 7~8 nm (图 2(B))。与还原的 3Pt/CeO₂ 催化剂类似，透射电镜图谱表明在催化剂制备过程中 H₂PtCl₆ 分解形成大量的 7~8 nm 的 Pt 纳米颗粒[23]，覆盖在 SiO₂ 表面。最后，XRD 谱图和 3Pt/CeO₂ 一样 CeO₂ 的萤石结构并未发生改变(图 2(A))，XPS 谱图结果表明 O_C/O_L 比为(图 2(G))。还原的 3Pt/CeO₂、还原的 3Pt/SiO₂ 和还原的 CeO₂ 的比表面积分别为 15、92 和 18 m²g⁻¹ 证实了 Pt 可以负载与 CeO₂ 表面。

3.2. 催化性能

我们采用固定床反应器研究丙酮加氢反应的气相催化性能，首先在不使用任何催化剂或使用纯 SiO₂ 催化反应时，在 60℃~180℃ 温度区间内，可以看到丙酮的转化率可以忽略不计(图 3(A))。前人的研究表明丙酮的气相催化加氢反应，Pt/TiO₂ 和 NiAl-LDH/Ni-foam 催化剂在预还原后其低温催化活性显著提高，因此此系列 Pt/CeO₂ 催化剂有必要在 H₂/Ar (8.5 vol% H₂, 50 mL·min⁻¹) 气氛在 200℃ 下还原 2 h 以增强其催化活性。值得注意的是，在整个催化反应过程中异丙醇选择性约为 98%~99%，所以其他产物如二异丙醚等对结果影响不大[24]。因此本论文只研究各种条件对丙酮转化率的影响。对于还原后的 3Pt/CeO₂ 催化剂在重时空速为 10 h⁻¹，丙酮/H₂/N₂ 摩尔比为 1/2/4，反应温度为 60℃~140℃ 条件下催化剂的催化活性如图 3(A) 所示。还原的 1Pt/CeO₂ 在负载 1 wt% Pt 时，在 60℃ 时丙酮转化率为 35%，在 80℃ 时丙酮转化率为 42% (略高于丙酮沸点 56℃)。温度上升到 100℃ 基本没有发生变化，丙酮转化率从 100℃ 到 140℃ 略有下降，说明 80℃ 是比较良好的反应温度，温度升高不利于放热效应引起的反应。当 Pt 负载从 1 wt% 增加到 3 wt% 时，丙酮转化率迅速增加，进一步增加 Pt 负载到 4 wt% 或 5 wt% 时，丙酮的转化率区别不大，异丙醇的选择性基本没有发生改变。因此 3Pt/CeO₂ 在最优条件下展现了比较好的催化活性：90%~95% 的丙酮转化率，98%~99% 的异丙醇选择性，反应温度为 60℃~80℃ (60℃ 时平衡转化率为 95%，80℃ 时平衡转化率为 92%)，进一步将 Pt 的含量提升到 4% 和 5% 并不能进一步提高转化率，这表明过量的 Pt 有可能覆盖了 CeO₂ 表面的氧空位，当然进一步的研究在我们以后的工作中继续开展，因此 3Pt/CeO₂ 被选作最优催化剂，因为转化率比较高 Pt 含量相对比较低。此外，我们还对未还原的 3Pt/CeO₂ 的催化活性进行了评价，在 60℃~80℃ 时，丙酮转化率较还原后急剧下降到~50%~60% (图 3(B))，说明预还原过程可能会改变 Pt 的价态和 CeO₂ 界面氧空位的含量[25]，因此能够影响催化性能。此外我们还评价了 3Pt/SiO₂ (3 wt% Pt) 和纯 CeO₂ 的催化活性，结果如图 3(C)、图 3(D)。如预期的那样，无论催化剂还原与否，丙酮转化率都很低，初步证实了 Pt-CeO₂ 界面对丙酮的催化加氢必不可少。在最优条件下，丙酮转化率显示出火山型曲线，可能与低的重时空速(<10 h⁻¹) 下强放热有关和高的重时空速(>10 h⁻¹) 下丙酮和催化剂接触时间过短。当反应温度为 80℃，反应时间为 10 h 时，也发现了与催化活性趋势相关的火山曲线随 H₂/丙酮摩尔比的变化(图 3(C))。对于预还原的 3Pt/CeO₂，最佳反应条件为：反应温度 80℃，重时空速为 10 h⁻¹，氢气/丙酮摩尔比为 2/1。在 200 h 的稳定性测试的过程中，丙酮转化率约为 90%，异丙醇选择性为~98%，说明在长时间的测试中 Pt-CeO₂ 界面较为稳定(图 3(D))。

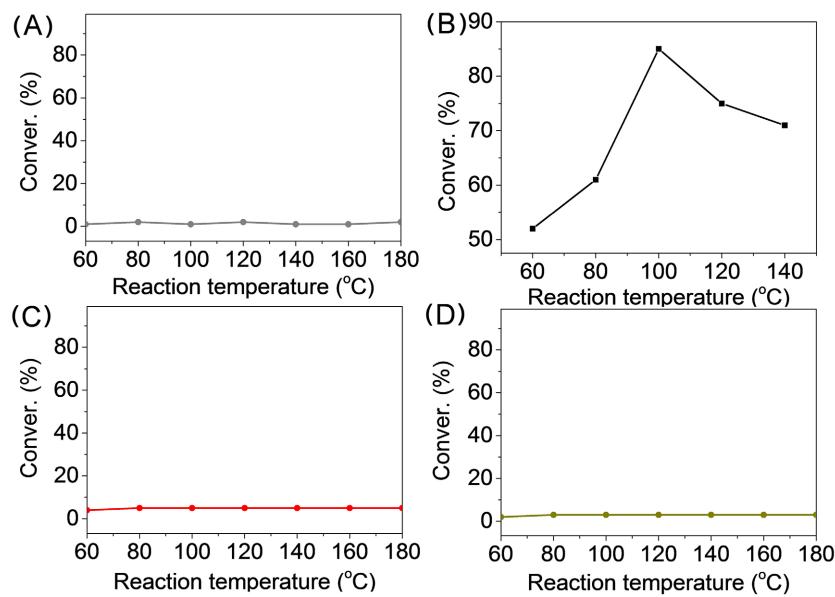


Figure 3. Catalytic activities of the catalysts
图 3. 催化剂的催化活性

3.3. 原位红外实验

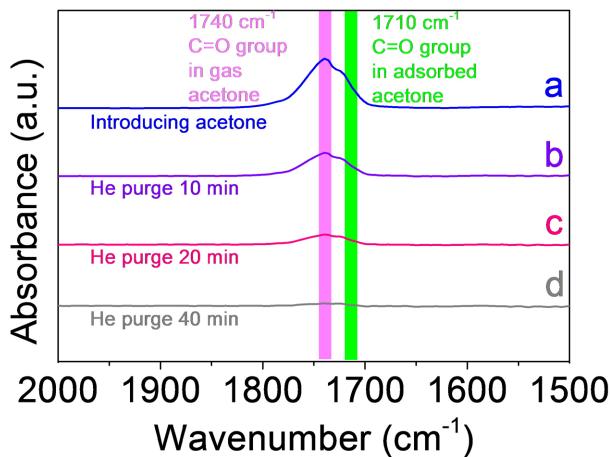
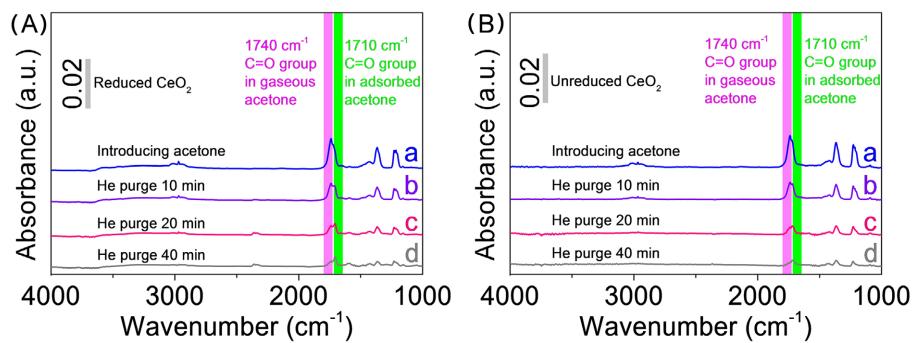


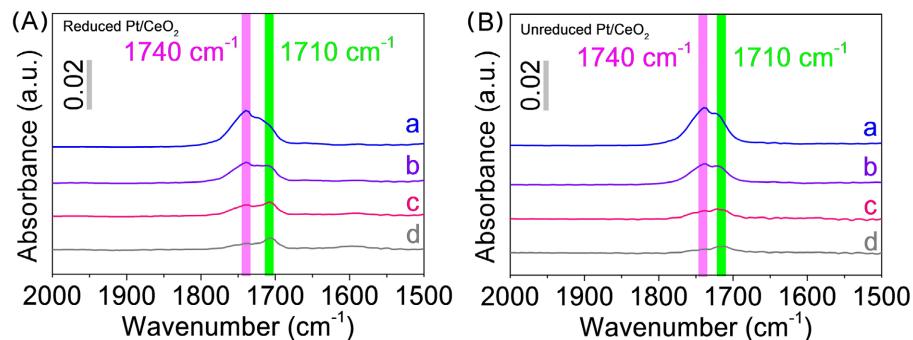
Figure 4. Acetone adsorption on KBr
图 4. KBr 的丙酮吸附

我们又进一步对催化剂进行了原位红外实验，首先我们考察了气相丙酮在原位红外装置中的吸收峰，结果如图 4， 1740 cm^{-1} 对应于气相丙酮分子中羰基的伸缩振动， 3000 cm^{-1} 对应于气相丙酮甲基中的 C-H 的伸缩振动[10]，在 3500 cm^{-1} 为羰基的倍频峰伸缩振动， 1234 cm^{-1} 对应于丙酮骨架中的 C-C-C 伸缩振动， 1465 和 1367 cm^{-1} 对应于甲基的对称和被对称弯曲振动[12]。

由图 5 可得，随着吹扫时间延长，但是在 1710 cm^{-1} 产生了一个新的吸收峰，随着时间延长我们可以看到除了 1710 cm^{-1} 处吸收峰[20]，其他吸收峰都迅速降低，最后只剩 1710 cm^{-1} 处吸收峰，对此我们推测 1710 cm^{-1} 羰基吸收峰对应于氧空位吸附的丙酮的羰基，此外还可以看出来对于还原后的 CeO_2 ， 1710 cm^{-1} 处吸收峰比未还原的吸收峰强度高证实了，还原后的 CeO_2 有可能有更多的氧空位。

**Figure 5.** Acetone adsorption on reduced and unreduced CeO_2 **图 5.** 还原和未还原 CeO_2 上的丙酮吸附

根据图 6 我们可知 Pt/CeO_2 , 无论还原与否都在 1710 cm^{-1} 处产生了一个吸收峰, 但是还原后的 CeO_2 吸收峰强度明显变高, 进而证实了 1710 cm^{-1} 处为化学吸附的丙酮中的羰基, 所以说这一系列实验证实 CeO_2 中的氧空位可以吸附丙酮中的羰基[26], 由于 Pt 也有可能吸附丙酮[8], 我们又进行了对照试验 Pt/SiO_2 以及纯 PtO_2 的丙酮吸附, 这两个催化剂的丙酮吸附红外结果表明, 这两个催化剂对丙酮的吸附峰很弱, 进而排除了 Pt 对丙酮吸附的影响, 进一步印证了氧空位可以吸附丙酮[25]。

**Figure 6.** Acetone adsorption on reduced and unreduced Pt/CeO_2 **图 6.** 还原和未还原 Pt/CeO_2 上的丙酮吸附

4. 结论

通过 Pt、 CeO_2 、和 $\text{Pt}-\text{CeO}_2$ 界面的对比, 我们发现 Pt 或 CeO_2 位点均不能催化此反应, 虽然 Pt 能解离氢气, CeO_2 能吸附丙酮。但是 Pt/CeO_2 能够同时具备活化氢气和吸附丙酮的性能, 所以催化性能大幅提高。

致 谢

本项目受到了山东第一医科大学本科生 SRTP 项目(2022104391274)的资助。

参考文献

- [1] Alt, C. (2006) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, New York, 2345-2351.
- [2] Xu, M., Cai, J., Guo, J., et al. (2017) Technical and Economic Feasibility of the Isopropanol-Acetone-Hydrogen Chemical Heat Pump Based on a Lab-Scale Prototype. *Energy*, **139**, 1030-1039.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.043>
- [3] Jiang, G., Cumberland, T., Zang, J., et al. (2021) A Novel Design of High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane

- Acetone Fuel Cell. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **329**, Article ID: 129006.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129006>
- [4] Kratzel, A., Todt, D., Philip, V., et al. (2020) Efficient Inactivation of SARS-CoV-2 by WHO-Recommended Hand Rub Formulations and Alcohols. <https://doi.org/10.1101/2020.03.10.986711>
- [5] Bing, R.G., Straub, C.T., Sullis, D.B., et al. (2022) Plant Biomass Fermentation by the Extreme Thermophile Caldicellulosiruptor bescii for Coproduction of Green Hydrogen and Acetone: Technoeconomic Analysis. *Bioresource Technology*, **348**, Article ID: 126780. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126780>
- [6] Shirochenko, K.S., Safronov, A.D., Akhmetov, I.V. and Gubaydullin, I.M. (2019) Mathematical Modeling of a Fractionation Unit in the Production of Phenol and Acetone by Cumene Method. *Journal of Physics: Conference Series*, **1096**, Article ID: 012191. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1096/1/012191>
- [7] Xu, Y., Chuang, K.T. and Sanger, A.R. (2002) Design of a Process for Production of Isopropyl Alcohol by Hydration of Propylene in a Catalytic Distillation Column. *Chemical Engineering Research and Design*, **80**, 686-694. <https://doi.org/10.1205/026387602760312908>
- [8] Özkar, S. and Finke, R.G. (2005) Iridium (0) Nanocluster, Acid-Assisted Catalysis of Neat Acetone Hydrogenation at Room Temperature: Exceptional Activity, Catalyst Lifetime, and Selectivity at Complete Conversion, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 4800-4808. <https://doi.org/10.1021/ja0437813>
- [9] Shutkina, O.V., Ponomareva, O.A., Kots, P.A. and Ivanova, I.I. (2013) Selective Hydrogenation of Acetone in the Presence of Benzene. *Catalysis Today*, **218**, 30-34. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.017>
- [10] Cunningham, J., Hickey, J.N. and Wang, Z. (1996) Activities and Selectivities of Copper/Metal-Oxide Catalysts at Temperatures Relevant to Chemical Heat-Pumps Based on Isopropanol/Acetone Interconversions. *International Journal of Energy Research*, **20**, 763-766. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-114X\(199609\)20:9<763::AID-ER190>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-114X(199609)20:9<763::AID-ER190>3.0.CO;2-J)
- [11] Gandia, L.M., Diaz, A. and Montes, M. (1995) Selectivity in the High-Temperature Hydrogenation of Acetone with Silica-Supported Nickel and Cobalt Catalysts. *Journal of Catalysis*, **157**, 461-471. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1311>
- [12] Fauzia, V., Karmelia, R., Roza, L. and Hafizah, M.A.E. (2019) Gold Mesocauliflowers as Catalyst for the Hydrogenation of Acetone to Isopropanol. *Materials Research Express*, **6**, Article ID: 084002. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1d1c>
- [13] Balouch, A., Umar, A.A., Shah, A.A., Salleh, M.M. and Oyama, M. (2013) Efficient Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Acetone to Isopropanol on Semihollow and Porous Palladium Nanocatalyst. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 9843-9849. <https://doi.org/10.1021/am403087m>
- [14] Sen, B. and Vannice, M.A. (1988) Metal-Support Effects on Acetone Hydrogenation over Platinum Catalysts. *Journal of Catalysis*, **113**, 52-71. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90237-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90237-0)
- [15] Fuente, A.M., Pulgar, G., González, F., Pesquera, C. and Blanco, C. (2001) Activated Carbon Supported Pt Catalysts: Effect of Support Texture and Metal Precursor on Activity of Acetone Hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, **208**, 35-46. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00699-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00699-2)
- [16] Fu, Q., Li, W., Yao, Y., et al. (2010) Interface-Confining Ferrous Centers for Catalytic Oxidation. *Science*, **328**, 1141-1144. <https://doi.org/10.1126/science.1188267>
- [17] Zhao, G., Yang, F., Chen, Z., et al. (2017) Metal/Oxide Interfacial Effects on the Selective Oxidation of Primary Alcohols. *Nature Communications*, **8**, Article No. 14039. <https://doi.org/10.1038/ncomms14039>
- [18] Liu, K., Zhao, Y., Wang, J., et al. (2020) Ag-CoO Nanocomposites for Gas-Phase Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones: Intensified O₂ Activation at Ag-CoO Interfacial Sites. *Catalysis Science & Technology*, **10**, 8445-8457. <https://doi.org/10.1039/D0CY01613F>
- [19] Chen, A., Yu, X., Zhou, Y., et al. (2019) Structure of the Catalytically Active Copper-Ceria Interfacial Perimeter. *Nature Catalysis*, **2**, 334-341. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0226-6>
- [20] Zhang, T., Wang, W., Gu, F., et al. (2022) Enhancing the Low Temperature CO₂ Methanation over Ni/La-CeO₂ Catalyst: The Effects of Surface Oxygen Vacancy and Basic Site on the Catalytic Performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, **312**, Article ID: 121385. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121385>
- [21] Rui, N., Wang, Z., Sun, K., et al. (2017) CO₂ Hydrogenation to Methanol over Pd/In₂O₃: Effects of Pd and Oxygen Vacancy. *Applied Catalysis B: Environmental*, **218**, 488-497. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.069>
- [22] Xue, Y., Yao, R., Li, J., et al. (2017) Efficient Pt-FeO_x/TiO₂@SBA-15 Catalysts for Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Cinnamyl Alcohol. *Catalysis Science & Technology*, **7**, 6112-6123. <https://doi.org/10.1039/C7CY02008B>
- [23] Ji, Y., Wu, Y., Zhao, G., et al. (2015) Porous Bimetallic Pt-Fe Nanocatalysts for Highly Efficient Hydrogenation of

- Acetone. *Nano Research*, **8**, 2706-2713. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0777-z>
- [24] Yang, Q., Gao, D., Li, C., et al. (2022) Deposition of Pt Clusters onto MOFs-Derived CeO₂ by ALD for Selective Hydrogenation of Furfural. *Fuel*, **311**, Article ID: 122584. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122584>
- [25] Zhu, L., Lu, J., Chen, P., et al. (2012) A Comparative Study on Pt/CeO₂ and Pt/ZrO₂ Catalysts for Crotonaldehyde Hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **361-362**, 52-57. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.05.002>
- [26] Shen, M., Zhao, G., Nie, Q., et al. (2021) Ni-Foam-Structured Ni-Al₂O₃ Ensemble as an Efficient Catalyst for Gas-Phase Acetone Hydrogenation to Isopropanol. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 28334-28347. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c07084>