

Pd 负载型介孔 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合材料的设计合成及其 CO 催化氧化性能研究

龚 云¹, 陈航榕¹, 崔香枝¹, 江 莞², 施剑林¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要: 以介孔结构的复合 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 为载体负载活性组分, 制备了具有高 CO 催化氧化活性的 Pd/ $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 与 PdCu/ $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 负载型催化剂。XRD、TEM 研究结果表明: 活性组分 Pd、Cu 物种可均匀分散于介孔载体中。系统考察了不同的催化剂载体、制备方法和助催化剂等对该介孔复合材料 CO 催化氧化性能的影响, 结果表明: 以 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 为载体的催化剂其 CO 催化氧化活性明显优于以介孔 Al_2O_3 或介孔 SBA-15 为载体的催化剂; 一步法制备的介孔 Pd/ $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂其 CO 催化氧化的低温活性较浸渍法制备的 Pd/ $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 有很大提高; 并且 Pd 和 Cu 物种共负载的介孔 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合催化剂具有最优的 CO 催化氧化活性, 其 CO 的完全催化氧化温度可降至 170 °C, O_2 -TPD 分析说明 Pd 和 Cu 之间的相互作用使得 PdCu/ZT 催化剂在更低温度具有氧化还原活性。

关 键 词: Pd 催化剂; $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$; CO 氧化; 介孔结构

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Pd Loaded Mesoporous $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ Composite and Its CO Catalytic Oxidation Property

GONG Yun¹, CHEN Hang-Rong¹, CUI Xiang-Zhi¹, JIANG Wan², SHI Jian-Lin¹

(1.State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2 State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Mesoporous Pd/ $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ and PdCu/ $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ composites with high CO catalytic oxidation performance were successfully synthesized by using mesoporous $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ as catalyst support. Both XRD and TEM results indicated that the Pd or Cu species could be homogeneously dispersed in the $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ support. The effects of different factors on the CO oxidation property were investigated, including the different kinds of catalyst supports, preparation methods and catalytic promoters. It was found that mesoporous $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ as the catalyst support exhibited higher catalytic performance for CO oxidation than mesoporous Al_2O_3 or SBA-15. In addition, the low-temperature catalytic activity of Pd/ $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ catalyst prepared by one-step route was greatly enhanced in comparison with traditional impregnation method. More importantly, the co-loaded PdCu/ $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ catalyst *via* one-step process showed the optimal catalytic activity for CO oxidation, and the corresponding complete conversion temperature reduced to 170 °C, which was attributed to the interaction between the Pd and Cu species according to the O_2 -TPD analysis.

Key words: Pd loaded catalysts; $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$; CO oxidation; mesoporous structure

空气污染是当今社会所关注的重要议题之一, 的污染物。它无色、无臭、无刺激性且几乎不溶于污染成份中的 CO 是大气中分布最广和数量最多 于水, 使得人们难以察觉, 并且 CO 在空气中不易

收稿日期: 2012-11-26; 收到修改稿日期: 2013-02-24

基金项目: 国家重大科技基础研究发展计划(973)(2013CB933200); 国家杰出青年科学基金(51225202); 国家自然科学基金青年基金(51202278)

National Key Basic Research Program of China (2013CB933200); China National Funds for Distinguished Young Scientists (51225202); National Natural Science Foundation of China (51202278)

作者简介: 龚 云(1987-), 女, 博士研究生. E-mail: gongyun1027@gmail.com

通讯作者: 陈航榕, 研究员. E-mail: hrchen@mail.sic.ac.cn

与其他物质产生化学反应,使其难以去除。目前对 CO 的治理通常采用催化氧化法^[1-2]。CO 氧化催化剂在人体防护、CO₂ 激光器、CO 传感器及环境保护等方面具有重要作用。此外由于 CO 氧化反应相对简单且具有代表性,所以常用作探针反应研究催化剂结构与性能的关系,探讨反应机理^[3-4]。因此对 CO 氧化反应的研究一直是催化领域研究的热点。

在众多 CO 氧化催化剂中,贵金属 Pd 由于具有活性高、稳定性好、寿命长等优点而成为 CO 催化剂的常用组分并得到广泛的研究^[5-7]。Pd 的催化活性取决于其分散性、存在形式以及与载体的相互作用等。在催化剂中, Pd 作为活性中心吸附 CO, 载体既要使 Pd 均匀分散,又要有利于氧气与 CO 结合,因此,在 Pd 催化剂中载体的选择非常重要。介孔材料具有较大的比表面积、大的孔容和相对可调的孔道结构,有助于活性中心的均匀分散和反应物/产物在孔道中的快速传输,这些优势使其成为优良的催化剂或者催化载体。Wang 等^[7]制备了 Pd/SBA-15 催化剂用于 CO 氧化反应,表现出良好的低温催化活性。Zorn^[6]、Ivanova^[8]等报道了 Pd/Al₂O₃ 用于 CO 催化氧化,发现高比表面积的催化剂载体有利于活性组分的良好分散。介孔 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (ZT) 复合氧化物具有较大的比表面积和表面酸、碱性,作为催化剂载体可以使催化剂在反应中获得较高的反应活性^[9],然而负载 Pd 的 ZT 体系用于 CO 催化的报道目前较少。

本工作以 Pd 为主活性组分,介孔材料 ZT 为催化剂载体,采用一步法设计制备了具有高比表面的介孔 Pd/ZT 和介孔 PdCu/ZT 催化剂,该材料具有优异的 CO 催化氧化活性。考察了不同催化剂载体和制备方法对 CO 催化氧化性能的影响。通过比较 Pd/ZT 和 PdCu/ZT 两种催化剂的 CO 催化氧化活性,考察了活性中心 Pd 和助催化剂 Cu 物种的相互作用对催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

介孔 ZT 载体的制备采用预水解辅助水热晶化法,首先将 15 mL 正丙醇锆(70wt%, Aldrich)和 5 mL 钛酸四丁酯(CR, 国药集团)加入由 5 mL 浓盐酸(37%, 上海凌峰试剂)和 10 mL 水配成的溶液进行预水解,之后全部加入含有 5.47 g CTAB 的 90 mL 水溶液中,再在 120 °C、水热 24 h 反应后,用水洗涤样品,过滤后所得沉淀物在 100 °C 烘箱中干燥,

马弗炉以 1 °C/min 升温至 400 °C 保温 4 h 得到介孔 ZT 样品。Cu/ZT 样品是在盐酸预水解制备介孔 ZT 的过程中,将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AR, 国药集团)加入 CTAB 水溶液中共水解制得。

一步法制备介孔 Pd/ZT 复合物即在合成介孔 ZT 载体的盐酸预水解过程中加入 PdCl_2 (AR, 国药集团),之后的过程同上。介孔 PdCu/ZT 催化剂是在合成介孔 Cu/ZT 时在盐酸预水解过程中加入 PdCl_2 ,再经过煅烧得到。Pd 的负载量均设定为 1wt%。

为了比较不同载体对 Pd 催化剂性能的影响,采用浸渍法制备了商用的介孔 Al₂O₃ 和介孔 SBA-15 负载的 Pd 催化剂, Pd 的负载量同样设定为 1wt%。具体操作是:将 PdCl_2 加入到由 5 mL 浓盐酸和 10 mL 水配成的盐酸溶液中,室温搅拌 0.5 h 后加入载体材料,100 °C 水浴中搅拌并干燥,之后在空气中 400 °C 煅烧 4 h。浸渍法制得的样品名前加“I”(impregnation)以示区别,例如: I-Pd/ZT 即为浸渍法制备的 Pd/ZT。样品名前无特别标注的均为采用一步法制备,例如 PdCu/ZT 即为一步法所得。

1.2 催化剂的表征

样品的 X 射线衍射(XRD)测试在 Rigaku D/Max-2200 PC 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA。样品的比表面积和孔径分布在 Micromeritics Tristar 3000 型孔径分析仪上测得,先将样品放在 He 气中进行 120 °C 预处理 6 h,再在液氮温度下进行 N₂ 吸附-脱附实验。微观形貌(TEM)和成分分析(EDS)采用 JEOL 200CX 型透射电镜。O₂-TPD 是用 Micromeritics ChemiSorb 2750 化学吸附仪测得,催化剂用量为 0.05 g,先通以 4% O₂-96% Ar 在室温下吸附 0.5 h,然后 10 °C/min 升温至 600 °C 并保温 1 h,冷却到室温后改用 He 气吹扫 1 h,基线平衡后开始用 TCD 检测器来检测脱附信号。

1.3 CO 催化氧化性能评价

CO 催化氧化反应在连续流动微型反应装置上进行。首先称取 0.1 g 样品在 N₂ 气氛中预处理 0.5 h,然后从室温开始升温,升温速度为 2 °C/min。反应气氛为 1% CO+21% O₂+78% N₂,空速为 30000 mL/(g·h)。反应产物采用气相色谱 GC2060 中碳分子筛柱分离和后置甲烷转化器转化,由氢火焰(FID)检测。以 CO 的减少量来计算 CO 的转换率。

2 结果和讨论

2.1 N₂ 吸附-脱附

图 1 为介孔 ZT 载体以及负载型 Pd/ZT 和 PdCu/ZT 催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线。由图 1 中可

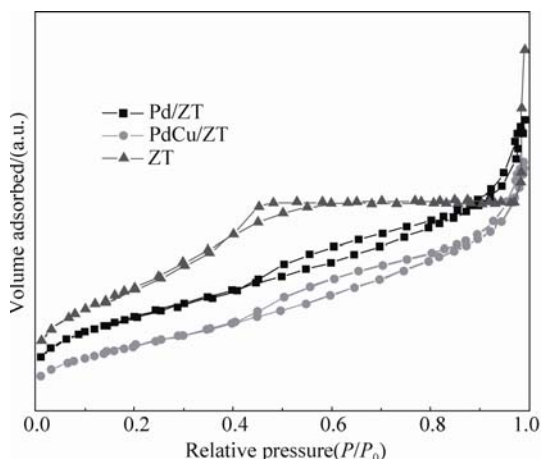


图 1 介孔 ZT 载体以及负载型 Pd/ZT 和 PdCu/ZT 催化剂的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig. 1 N_2 adsorption/desorption isotherms of mesoporous ZT support, prepared Pd/ZT and PdCu/ZT catalysts

以看到载体 ZT、催化剂 Pd/ZT 和 PdCu/ZT 的 N_2 吸附-脱附曲线在 $P/P_0=0.4\sim 0.6$ 之间均有一定的突跳, 呈现出 IV 型滞后环, 表现出典型的介孔材料结构特征。表 1 中列出了不同组分的催化剂材料和介孔载体的比表面积, 可以看出, 介孔 ZT 载体本身具有大的比表面积($193\text{ m}^2/\text{g}$), Pd/ZT 和 PdCu/ZT 催化剂跟载体 ZT 相比, 比表面积和孔径稍有降低。这一方面可能是由于一部分活性组分掺入到介孔 ZT 材料的骨架中, 使部分 ZT 的孔结构受到破坏, 比表面积下降; 另一方面是由于高度分散的活性组分进入介孔孔道中, 因而造成最可几孔径的减小。此外实验选择了具有更大比表面积的介孔 Al_2O_3 ($235\text{ m}^2/\text{g}$) 和 SBA-15 ($850\text{ m}^2/\text{g}$) 作为参照的催化剂载体, 希望更有利于活性组分的分散。但是经过浸渍法制备的所有 Pd 负载的样品 I-Pd/ZT、I-Pd/ Al_2O_3 和 I-Pd/SBA-15 比表面积都明显降低。其中浸渍法制备的 I-Pd/ZT 的比表面积较一步法制备的 Pd/ZT 有所降低, 这说明浸渍法不利于活性组分 Pd 在载体中的均匀分散, 从而显著影响材料的比表面积。

2.2 XRD 分析

图 2 为介孔 ZT 载体与催化剂 Pd/ZT 和 PdCu/ZT 的 XRD 图谱, 从图中可以看到, 介孔 ZT 载体呈非晶状态, 负载 Pd 和 Pd、Cu 之后的催化剂 Pd/ZT 和 PdCu/ZT 也均呈无定型结构。这可能是由于介孔 ZT 载体具有较大的比表面积, 使得活性组分以极细小

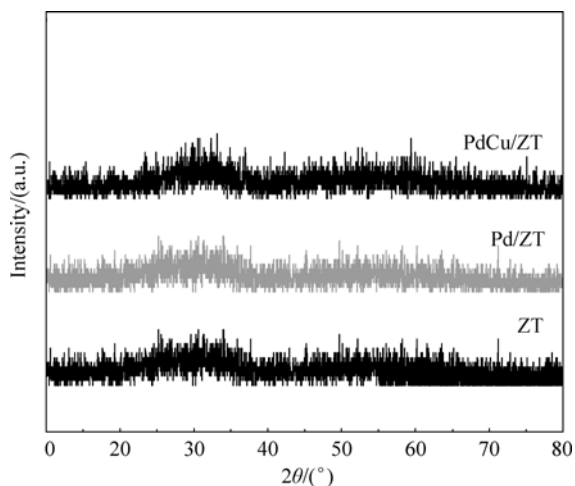


图 2 介孔 ZT 载体与催化剂 Pd/ZT 和 PdCu/ZT 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of mesoporous ZT support, the prepared Pd/ZT and PdCu/ZT catalysts

的颗粒尺寸在 ZT 载体中高度均匀分散, 较好地维持了 ZT 载体的无定型介孔结构。

2.3 TEM 和 EDS 分析结果

图 3 给出了介孔载体 ZT、催化剂 Pd/ZT 和 PdCu/ZT 的电镜照片, 从图 3(a) 可以看到介孔载体 ZT 具有蠕虫状的均匀孔道结构, 一步法制备的催化剂 Pd/ZT (图 3(b)) 和 PdCu/ZT (图 3(c)) 具有跟 ZT 载体相似的结构, 但孔径变小, 这与图 1 的结果和表 1 中的 BET 数据是相吻合的。图 3(d) 的 EDS 图谱分别对应着图 3(b) 和图 3(c) 的电镜区域, 可以清楚看到一步法制备的 Pd/ZT 和 PdCu/ZT 试样中存在活性组分 Pd、Cu。

2.4 CO 催化氧化性能

2.4.1 不同载体对 Pd 催化剂活性的影响

为了比较不同载体对 Pd 催化剂的影响, 统一采用浸渍法制备 Pd 负载量为 1wt% 的不同介孔载体负载的催化剂。从图 4 中可以看出催化剂 I-Pd/ZT、I-Pd/ Al_2O_3 和 I-Pd/SBA-15 对应 CO 催化氧化的 T_{100} (转化率为 100% 时对应的温度) 分别为 190°C 、 195°C 和 230°C ; 其中 I-Pd/ZT 样品具有最好的催化活性, 而以介孔 SBA-15 为载体的催化剂活性最差。上述不同载体的催化剂均采用同样负载方式负载等量的活性组分 Pd, 却表现出不同的 CO 催化氧化活性, 结合比表面积数据分析可知, CO 的催化活性更重要的还与催化剂载体材料本身的性质有关。Schubert

表 1 不同催化剂样品及载体的比表面积和孔径数据

Table 1 BET surface areas and the corresponding pore size of different catalysts and catalyst supports

Sample	ZT	Pd/ZT	PdCu/ZT	Al_2O_3	SBA-15	I-Pd/ZT	I-Pd/ Al_2O_3	I-Pd/SBA-15
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	193	139	102	235	850	77	163	519
Pore size /nm	3.6	3.4	2.7	—	—	—	—	—

等^[10]指出,载体材料一般可以分为两种,一种是具有氧化还原性的载体,有助于提高 CO 催化活性,另一种是非氧化还原性载体,对 CO 催化活性的提高没有直接帮助。介孔载体 ZT 中由于 ZrO_2 是两性氧化物,氧化钛中 Ti 存在变价,因而介孔 ZT 复合氧化物不仅具有高的比表面积可以使得活性组分在其中均匀分散,另一方面其本身优良的氧化还原性质有助于 CO 的催化氧化。介孔氧化铝由于具有表面酸中心,因而对于 CO 催化反应也有一定程度的帮助。而介孔 SBA-15 本身没有任何催化活性中心,尽管有很大的比表面积,却无法对 CO 催化氧化起到明显促进作用。

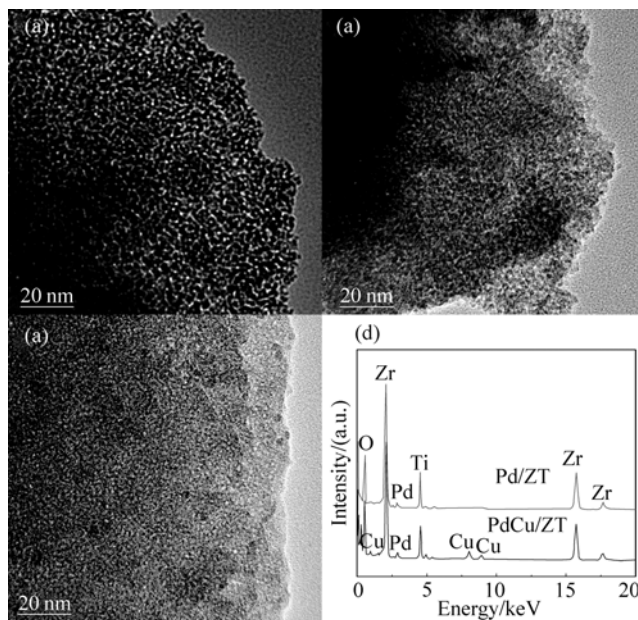


图3 载体 ZT(a)、催化剂 Pd/ZT(b)和 PdCu/ZT(c)的 TEM 照片和相应的 EDS 分析结果(d)

Fig. 3 Typical TEM images of mesoporous ZT support (a), Pd/ZT (b) PdCu/ZT catalysts (c) and the corresponding EDS spectra recorded by using Mo grids (d)

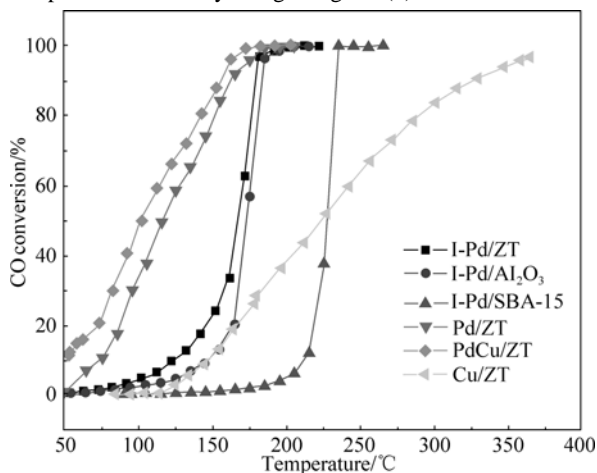


图4 不同催化剂的 CO 催化氧化活性对比图

Fig. 4 Catalytic performances of the different catalysts for CO oxidation

2.4.2 制备方法对 Pd/ZT 催化剂活性的影响

催化剂中活性中心 Pd 的分散性不仅和载体本身性质有关,也与负载方式密切相关。传统浸渍法是将活性组分与载体等体积浸渍,使活性组分分散在载体上,经煅烧等制得,这种方法制备的催化剂活性组分分散度较差,随机性大,其活性和稳定性受到限制^[11]。本实验选择性能最优的介孔 ZT 复合氧化物为催化剂载体负载等量的活性组分 Pd,进一步比较一步法和传统浸渍法对催化剂性能的影响。从图 4 中催化剂的 CO 催化氧化活性对比图中可以看到,浸渍法制备的催化剂的催化性能曲线比较陡,其样品对应的起燃温度 T_{50} 和完全转化温度 T_{100} 分别为 167 °C 和 190 °C;而本实验采用一步法制备的样品其催化活性曲线相对比较平缓,体现出了优良的低温活性,其对应的 T_{50} 和 T_{100} 分别是 115 °C 和 180 °C。与文献中报道的 Pd/SBA-15 催化剂^[7]和 Pd/ $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂^[12]的 CO 催化氧化性能比较,可以发现本实验一步法制备的介孔 Pd/ZT 催化剂具有更优异的 CO 催化活性,特别是低温活性,其起燃温度明显降低。这是由于一步法制备的 Pd/ZT 催化剂较好地维持了介孔载体 ZT 的形貌特征,少量活性组分掺杂进入 ZT 的骨架,其余的则高度均匀分散于介孔 ZT 的孔道或表面。而浸渍法制备的 Pd/ZT 催化剂由于 Pd 的分散性较差和稳定性不高,导致催化活性,特别是低温活性较差^[11]。因此,通过比较可以看出,一步法更有利于活性组分在载体中的分散,从而使材料具有更高催化活性。

2.4.3 助催化剂 Cu 物种的添加对 Pd 催化剂活性的影响

CO 活性中心大致分两类:贵金属和非贵金属活性中心,其中 Pd 是常用的贵金属活性中心, Cu 则作为常用的过渡金属活性中心。负载型 Wacker 催化剂是由 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ 溶液做活性组分,由于 Pd-Cu 之间的相互作用,该材料在室温下具有较高的 CO 催化氧化活性和稳定性,尤其是在一定量水汽存在时表现出更好的稳定性^[13]。为此比较了一步法制备的 PdCu/ZT、Pd/ZT 和 Cu/ZT 三组催化剂的 CO 催化性能,从图 4 可以看出单负载 Pd 的催化剂在 190 °C 可以实现 CO 的 100% 转化,单负载 Cu 的催化剂在 350 °C 以上才能使 CO 完全转化,而共负载的 PdCu/ZT 催化剂其 T_{100} 仅为 170 °C。这说明, Pd 与 Cu 物种之间存在着协同催化作用,提高了 PdCu/ZT 催化剂在 CO 催化氧化中的活性。进一步比较 Pd/ZT 和 PdCu/ZT 两组催化剂的 $\text{O}_2\text{-TPD}$ (图 5),可以看到, Pd/ZT 的第一个氧化还原峰出现在 140 °C

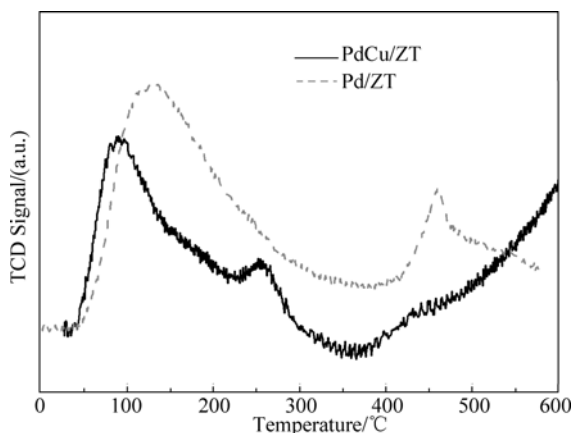


图 5 介孔 Pd/ZT 和 PdCu/ZT 催化剂的 O_2 -TPD 图谱
Fig. 5 O_2 -TPD profiles of mesoporous Pd/ZT and PdCu/ZT catalysts

左右,第二个氧化还原峰出现在 400~600 °C 温度区间。而加入 Cu 组分之后的 PdCu/ZT 样品,在 90 °C 左右就出现第一个氧化还原峰,第二个氧化还原峰出现在 200~300 °C 温度区间。说明 Cu 物种的加入使得催化剂的氧化还原特征峰向低温方向移动,证明 Pd-Cu 之间确实存在着明显的协同作用^[14-16],使得催化剂在更低的温度具有氧化还原活性,这对于提高 CO 催化活性特别是低温活性非常有利。

3 结论

采用预水解辅助水热合成法一步制备了介孔 Pd/ZT 和 PdCu/ZT 复合物催化剂,活性组分 Pd 高度分散于介孔 ZT 孔道中,保持了介孔 ZT 复合物的高比表面积和均匀分布的孔道结构。与 Pd/Al₂O₃ 和 Pd/SBA-15 的催化活性相比, Pd/ZT 具有更优异的 CO 催化活性,说明载体的性质有助于催化剂的 CO 催化活性进一步提升。一步法制备的介孔 Pd/ZT 复合氧化物的催化活性明显优于浸渍法制备的试样,说明合适的制备方法会促进活性组分在载体的分布和均匀分散,从而提高催化剂的催化活性。进一步负载助催化剂 Cu 物种后,由于 Pd-Cu 之间的协同催化作用,使得共负载的催化剂具有最优的 CO 催化氧化活性,特别是低温催化活性。催化剂 Pd/ZT 的 T_{50} 和 T_{100} 分别是 115 °C 和 180 °C,催化剂 PdCu/ZT 的 T_{50} 和 T_{100} 分别是 100 °C 和 170 °C。与文献中报道的 Pd 系列催化剂相比,本实验一步法制备的介孔 Pd/ZT 与 PdCu/ZT 催化剂具有优异的 CO 催化活性,特别是低温活性,其起燃温度明显降低。

参考文献:

- [1] Prasad R, Singh P. A review on CO oxidation over copper chromite catalyst. *Catal. Rev.*, 2012, **54**(2): 224-279.
- [2] Yang De-qiang, Zhou Qing-hua. Research progress of low-temperature CO oxidation catalysts. *Chemical Engineer*, 2011, **191**(8): 36-38.
- [3] Ertl G. Reactions at surfaces: from atoms to complexity (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(19): 3524-3535.
- [4] Slavinskaya E M, Stonkus O A, Gulyaev R V, *et al.* Structural and chemical states of palladium in Pd/Al₂O₃ catalysts under self-sustained oscillations in reaction of CO oxidation. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2011, **401**(12): 83-97.
- [5] Jin M S, Park J N, Shon J K, *et al.* Low temperature CO oxidation over Pd catalysts supported on highly ordered mesoporous metal oxides. *Catal. Today*, 2012, **185**(1): 183-190.
- [6] Zorn K, Giorgio S, Halwax E, *et al.* CO oxidation on technological Pd-Al₂O₃ Catalysts: oxidation state and activity. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(4): 1103-1111.
- [7] Wang H, Liu C J. Preparation and characterization of SBA-15 supported Pd catalyst for CO oxidation. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2011, **106**(3/4): 672-680.
- [8] Ivanova A S, Slavinskaya E M, Gulyaev R V, *et al.* Metal-support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2010, **97**(1/2): 57-71.
- [9] Mao Dongsun, Lu Guanzhong, Chen Qingling. Preparation and physico-chemical properties of titanium-zirconium mixed oxide and its application as a catalyst support. *Chinese J. Catal.*, 2004, **25**(6): 501-510.
- [10] Schubert M M, Hackenberg S, Veen A C, *et al.* CO oxidation over supported gold catalysts-"inert" and "active" support materials and their role for the oxygen supply during reaction. *J. Catal.*, 2001, **197**(1): 113-122.
- [11] Tu C H, Wang A Q, Zheng M Y, *et al.* Factors influencing the catalytic activity of SBA-15-supported copper nanoparticles in CO oxidation. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2006, **297**(1): 40-47.
- [12] Guo Y, Lu G, Zhang Z, *et al.* Effects of ZrO₂/Al₂O₃ properties on the catalytic activity of Pd catalysts for methane combustion and CO oxidation. *Catal. Today*, 2007, **126**(3/4): 441-448.
- [13] Dyakonov A J. Abatement of CO from relatively simple and complex mixtures - II. Oxidation on Pd-Cu/C catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2003, **45**(4): 257-267.
- [14] Park E D, Choi S H, Lee J S. Active states of Pd and Cu in carbon-supported Wacker-type catalysts for low-temperature CO oxidation. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(23): 5586-5594.
- [15] Wang F, Lu G X. Hydrogen feed gas purification over bimetallic Cu-Pd catalysts - effects of copper precursors on CO oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**(13): 7253-7260.
- [16] Xu Z Y, Chen L Q, Shao Y, *et al.* Catalytic hydrogenation of aqueous nitrate over Pd-Cu/ZrO₂ catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**(18): 8356-8363.