

# 制备方法对 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 低温催化 CO 氧化性能的影响

黄金花<sup>1,2</sup>, 叶丽萍<sup>1,2\*</sup>, 李 帅<sup>1,2</sup>, 杨丙星<sup>1,2</sup>, 顾慧劼<sup>1,2</sup>

(1. 上海化工研究院, 上海 200062; 2. 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062)

**摘要:**采用不同制备方法(共沉淀法、柠檬酸络合法、溶胶凝胶法、模板剂法及均匀沉淀法)制备了 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂, 考察了制备方法对催化剂物化性能及 CO 氧化性能的影响。通过 X 射线衍射、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、氢气程序升温还原等对制备的催化剂进行表征, 结果表明, 共沉淀法制备的催化剂比表面积和孔容最大, 分散度最高, 平均晶粒尺寸最小。在 CO 氧化反应中, 共沉淀法制备的样品 CO 低温氧化活性最高, 连续反应 100 h, 稳定性良好。在 50℃、3 MPa 的工况条件下, 可将液相丙烯中 CO 体积分数脱除低至 2 × 10<sup>-8</sup>, 达到聚合级烯烃对 CO 脱除深度的要求。

**关键词:**制备方法; 共沉淀法; 低温 CO 氧化; CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>; 稳定性; 液相丙烯

中图分类号: TQ032.41

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0095-04

## Influence of preparation method of CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> on carbon monoxide oxidation performance at low temperature

HUANG Jin-hua<sup>1,2</sup>, YE Li-ping<sup>1,2\*</sup>, LI Shuai<sup>1,2</sup>, YANG Bing-xing<sup>1,2</sup>, GU Hui-jie<sup>1,2</sup>

(1. Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China;

2. Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** The CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalyst is prepared by different method, including co-precipitation method, citric acid complex method, sol-gel method, template method and homogenous precipitation method. The influence of preparation methods of CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> on the carbon monoxide oxidation at low temperature is studied. The results of XRD, BET and H<sub>2</sub>-TPR show that, CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalyst prepared by co-precipitation method shows a larger surface area and pore volume, a higher dispersion of CuO particles with a smaller particalsize, and better reduction property. The CO oxidation experiments reveal that the catalyst prepared by co-precipitation method exhibits the best catalytic performance in the carbon monoxide oxidation with 100 hours of good stability. It can remove the CO in liquid propylene from 10 × 10<sup>-6</sup> to lower than 2 × 10<sup>-8</sup> with 1 500 minutes of good stability at 50 °C and 3 MPa.

**Key words:** preparation method; co-precipitation; carbon monoxide oxidation; CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>; stability; liquid propylene

CO 低温氧化反应过程应用十分广泛, 如 CO<sub>2</sub> 激光器中气体纯化、CO 气体探测器、防毒面具、烟草降害、汽车尾气净化、燃料电池以及封闭系统(飞机、潜艇和宇宙飞船等)中微量 CO 的消除等。聚烯烃新工艺、高效烯烃聚合催化剂的推广应用对原料单体烯烃及其他辅气的质量提出了更高的要求, 其中要求脱除 CO 体积分数低至 3 × 10<sup>-8</sup>[1-2]。

自 Haruta<sup>[3]</sup> 报道高度分散的金催化剂具有优异的低温 CO 催化活性以来, 许多学者对 CO 氧化反应产生了浓厚的兴趣。由于贵金属催化剂的储量有限、价格昂贵、易失活等缺点, 铜系催化剂因其优异的催化性能, 成为 CO 氧化反应的重要催化剂之一[2,4-5]。研究较多的体系有 CuO、CuO-CeO<sub>2</sub>、

CuO-MnO<sub>2</sub>、CuO-ZnO、CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO-ZrO<sub>2</sub> 等<sup>[2]</sup>。本课题组在我院 C18 催化剂研发的基础上, 开发了一种具有更优 CO 氧化性能的 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 复合铜基氧化物催化剂, 可在 50℃、3 MPa 的反应条件下, 将液相丙烯中微量的 CO 脱除低至 2 × 10<sup>-8</sup>, 达到了聚合级烯烃对 CO 脱除深度的要求<sup>[6]</sup>。

制备方法对催化剂的结构、性能均会产生重要的影响。催化剂的制备方法包括: 浸渍法、共沉淀法、沉积-沉淀法、化学气相沉积法、溶胶-凝胶法、离子交换法、电弧熔融法、等离子溅射法以及溶剂化金属原子浸渍法等<sup>[7]</sup>。Deraz 等<sup>[8]</sup> 采用浸渍法制备了 CuO/ZnO 催化剂, 研究了焙烧温度和 CuO 含量对催化剂表面性质和 CO 氧化活性的影响。郑修成

收稿日期: 2014-06-05

基金项目: 科技部转制院所专项(2011EG116066); 上海市科委启明星计划(1QB1402800)

作者简介: 黄金花(1987-), 女, 硕士, 主要从事催化新材料研究, huangjinhua15@163.com; 叶丽萍(1981-), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事催化、净化等, 通讯联系人, ylp\_by@126.com。

等采用溶胶凝胶法<sup>[9]</sup>、醇热合成法<sup>[10]</sup>、热解法<sup>[11]</sup>制备了不同 CeO<sub>2</sub> 纳米粉体,然后采用浸渍法负载活性组分制备了 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂。研究表明溶胶凝胶-浸渍法制备的 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂具有较大的比表面积和较高的表面 Cu 分散度,该催化剂具有较好的低温 CO 氧化活性。

催化剂制备方法的优化、催化性能的提高是 CO 氧化催化剂研究领域及工业化应用需要解决的重要问题。本课题组选用 5 种常用的制备方法,详细研究了制备方法对 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂物化性能及 CO 氧化性能的影响,并将其应用到液相丙烯中微量 CO 的脱除,具有重要的工业应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用不同制备方法合成 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂 [ $m(\text{CuO}) : m(\text{ZnO}) : m(\text{ZrO}_2) = 70\% : 15\% : 15\%$ ],具体制备过程如下:

(1) 共沉淀法 (CP): 配制一定浓度的铜、锌、锆的金属硝酸盐和碳酸铵溶液。以一定方式缓慢滴加进行沉淀,80℃ 老化 2 h,经反复水洗离心,110℃ 空气干燥,再经 400℃ 焙烧 6 h,即得 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂(编号为 CP)。

(2) 柠檬酸络合法 (CA): 配制一定浓度的铜、锌、锆的金属硝酸盐和柠檬酸溶液,金属盐与柠檬酸的摩尔比为 1.2:1。以一定速度将金属盐溶液滴加到柠檬酸溶液中,90℃ 老化 6 h,经反复水洗离心,110℃ 空气干燥,再经 400℃ 程序分阶段焙烧 6 h,即得 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂(编号为 CA)。

(3) 溶胶凝胶法 (SG): 配制一定浓度的铜、锌、锆的金属硝酸盐,溶剂为乙二醇,以一定方式缓慢滴加进行凝胶,60℃ 老化 4 h,然后升温至 80℃ 继续老化 2.5 h,得到的凝胶在 80℃ 空气中干燥,经 400℃ 焙烧 6 h,即得 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂(编号为 SG)。

(4) 模板剂法 (TM): 配制一定浓度的铜、锌、锆的金属硝酸盐和碳酸铵溶液,十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 为模板剂。以一定方式将模板剂和金属盐溶液混合均匀后,滴加碳酸铵溶液,80℃ 老化 2 h,经反复乙醇、水洗离心,110℃ 空气干燥,再经 400℃ 焙烧 6 h,即得 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂(编号为 TM)。

(5) 均相沉淀法 (HP): 配制一定浓度的铜、锌、锆的金属硝酸盐和尿素溶液,尿素与金属盐摩尔比

为 8:1。以一定方式缓慢滴加进行沉淀,95℃ 老化 5 h,经反复水洗离心,110℃ 空气干燥,再经 400℃ 焙烧 6 h,即得 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂(编号为 HP)。

对不同制备方法得到的 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂压片筛分至 60~80 目,待活化。

### 1.2 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 表征在日本 Rigaku D/max-RA 型 X 射线衍射仪上进行,使用 Cu K $\alpha$  射线,扫描范围为 10~80°,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,连续扫描速率为 0.02 min<sup>-1</sup>(2 $\theta$ )。比表面积和孔径分布的测试仪器为 Micromeritics ASAP-2020M。还原性能分析采用氢气程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR),所用仪器为 FineSorb-3010D,0.5 g 焙烧后的催化剂 Ar 气氛下 300℃ 预处理 1 h 以脱除孔道中的水和其他杂质,冷却至室温或者活化温度后,10% H<sub>2</sub>/Ar 混合气 (30 mL/min) 以 10℃/min 的速率升温至 500℃ 进行程序升温还原。

### 1.3 催化性能考评

CO 氧化性能评价装置采用  $\Phi 16 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$  的不锈钢管制成的固定床反应器,等温段处催化剂 3 mL 与同粒度石英砂以等体积比例稀释后混合装填。气相原料气为 (3% CO + 3% O<sub>2</sub>)/N<sub>2</sub>,体积空速为 2 000 h<sup>-1</sup>,反应温度为 373 K;液相原料为含  $10 \times 10^{-6}$  体积分数 CO 的丙烯,体积空速为 8.0 h<sup>-1</sup>,反应温度为 323 K,压力为 3 MPa。

气-固相反应产物经气相色谱 Agilent GC6890N 进行在线分析,采用 5A 和 Q 型双填充柱,TCD 检测器。液-固相反应产物经气化后在上海华爱公司生产的 GC-9560-HG 色谱上进行检测,配置美国 VACOL 公司的氦离子 (PDD) 检测器。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征

#### 2.1.1 XRD 分析

催化剂的 XRD 分析谱图如图 1 所示。由图 1 可知,2 $\theta = 35.5^\circ$ 、38.7°、48.6°、61.5°、66.1°、68.1° 的衍射峰为 CuO 的特征衍射峰 (PDF-48-1548),2 $\theta = 31.7^\circ$ 、34.4°、36.5°、47.5°、56.6°、62.8° 的衍射峰为 ZnO 的特征衍射峰 (PDF-36-1451)<sup>[12]</sup>。不同方法制备的样品均在特征峰位置出现 CuO 和 ZnO 的衍射峰,但是衍射峰强度有所不同。采用 Scherrer 公式,以 2 $\theta = 35.5^\circ$  计算 CuO 的平均晶粒尺寸,如表 1 所示。从表 1 可以看出,CuO 平均晶粒尺寸依次为:CP < HP < SG < CA < TM。共沉淀法制备的

CP 样品, CuO 特征衍射峰的强度最低, ZnO 的衍射峰宽化弥散, CuO 平均晶粒尺寸最小(9.50 nm)。在 XRD 谱图中, 除 TM 样品外, 均未出现或者难以检测到四方相 ZrO<sub>2</sub> (*t*-ZrO<sub>2</sub>,  $2\theta = 30.3^\circ$ ) 或单斜相 ZrO<sub>2</sub> (*m*-ZrO<sub>2</sub>,  $2\theta = 24.1^\circ, 28.2^\circ, 31.5^\circ$ ) 的特征衍射峰, 表明样品中的 ZrO<sub>2</sub> 以无定形状态存在或者颗粒微小至难以检测。

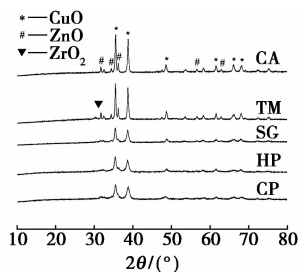


图 1 催化剂的 XRD 谱图

### 2.1.2 BET 分析

催化剂的物化性质如表 1 所示。样品 BET 比表面积大小依次为: CP > HP > SG > CA > TM, CP 样品具有最大的比表面积(66.83 m<sup>2</sup>/g)和孔容积(0.484 cm<sup>3</sup>/g)。与 XRD 结果相比较可得: 较大的比表面积有利于活性组分的分散, 共沉淀法制备的 CP 样品具有较大的比表面积和孔容积, 从而有利于铜粒子高度分散在催化剂表面, 具有较小的平均晶粒尺寸。

表 1 催化剂的物化性质

样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	CuO 平均 粒径/nm <sup>①</sup>	H <sub>2</sub> 相对消 耗量 <sup>②</sup>
CP	66.83	0.484	9.50	1.00 <sup>a</sup>
CA	14.57	0.045	21.00	0.79
SG	31.17	0.163	13.90	0.86
TM	8.88	0.011	29.60	0.79
HP	42.74	0.212	12.10	0.93

注: ①由 XRD 数据通过谢乐公式计算得到; ②以 CP 样品的 H<sub>2</sub> 消耗量为 1.00。

### 2.1.3 H<sub>2</sub>-TPR 分析

催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图如图 2 所示。CA 样品的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图呈现为单峰, CP 样品、SG 样品在低温方向有 1 个小肩峰, TM 样品和 HP 样品分峰较为明显。对 H<sub>2</sub>-TPR 谱图进行 Gaussian 拟合, 结果如表 1 和图 3 所示。

出峰温度由低到高分别代表: 高度分散的 CuO 微粒、与 ZnO 相互作用的高分散 CuO 及块体

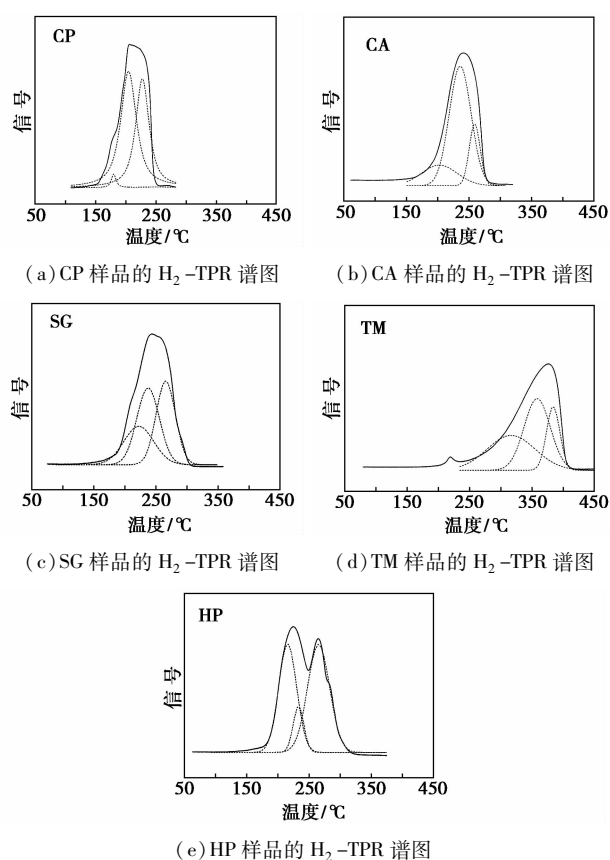


图 2 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

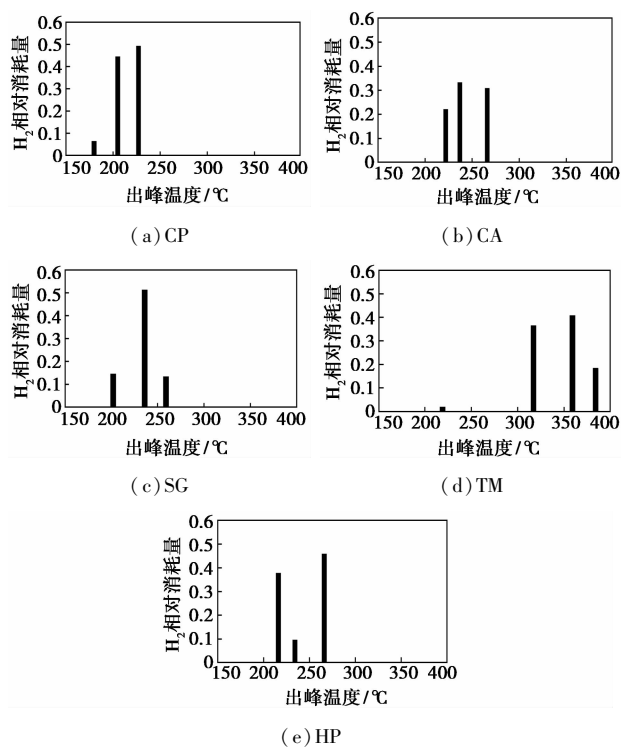


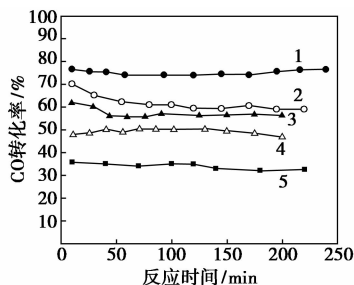
图 3 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图拟合结果

CuO<sup>[13-14]</sup>。催化剂出峰温度依次为: CP < HP < SG < CA < TM。以 CP 样品中铜粒子的耗氢量为参考,

各样品相对耗氢量依次为: CP > HP > SG > CA ≈ TM。因此,共沉淀法制备的 CP 样品具有较多的活性铜粒子,还原性能最优。Cao 等<sup>[15-17]</sup>研究表明,较低还原温度的峰归属于与 ZnO 强相互作用且高度分散的 CuO 物种的还原,这种存在状态的 CuO 是催化 CO 低温氧化的较高活性位。

## 2.2 CO 催化氧化性能

不同方法制备的样品催化 CO 氧化性能如图 4 所示。由图 4 可得,在 100℃ 下,CP、HP、SG、CA、TM 催化剂上 CO 转化率分别为 76.13%、61.70%、57.31%、49.23%、34.03%。CO 低温氧化活性顺序与 H<sub>2</sub>-TPR 结果一致,即:与 ZnO 强相互作用且高度分散的 CuO 物种的还原性能较好,这种存在状态的 CuO 是催化 CO 低温氧化的较高活性位。



1—CP;2—HP;3—SG;4—CA;5—TM

图 4 催化剂的 CO 低温氧化活性

对具有最优活性的 CP 样品,考察其催化 CO 氧化性能的稳定性,如图 5 所示。由图 5 可知,在连续反应 100 h 内,CO 转化率无明显变化,稳定在 75%~80% 之间。因此,该催化剂不仅具有较高的低温 CO 氧化活性,而且具有良好的稳定性能。

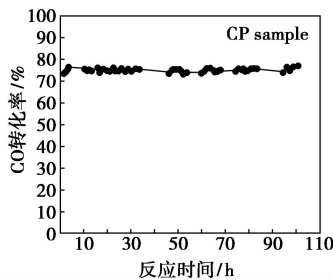


图 5 共沉淀法制备 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化 CO 氧化活性的稳定性

## 2.3 液相丙烯中微量 CO 脱除的应用

CP 样品在接近工况的条件下,对液相丙烯中微量 CO 的脱除性能进行考察,如图 6 所示。该催化剂可将液相丙烯中体积分数为  $10 \times 10^{-6}$  的 CO 脱除低至  $2 \times 10^{-8}$ ,达到聚合级烯烃对 CO 脱除深度的要求,并且连续反应 1 500 min,稳定性能良好。

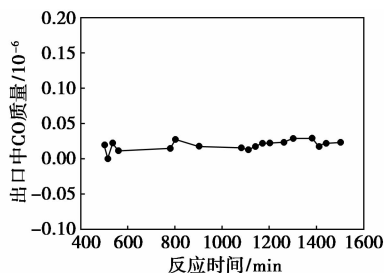


图 6 共沉淀法制备 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂对丙烯中微量 CO 脱除的稳定性能

## 3 结论

催化剂制备方法的优化、催化性能的提高是 CO 氧化催化剂研究领域及工业化应用需要解决的重要问题。选用 5 种制备方法制备 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂,综合催化剂的表征和催化活性的测试,得出如下结论:

(1) XRD 和 BET 分析表明,CuO 平均晶粒尺寸大小依次为:CP < HP < SG < CA < TM,共沉淀法制备的 CP 样品比表面积和孔容积最大,分散度最高,平均晶粒尺寸最小(9.50 nm)。

(2) H<sub>2</sub>-TPR 分析表明,催化剂还原性能受制备方法影响显著,依次为:CP > HP > SG > CA > TM,CP 样品中铜粒子活性位最多,还原性能最好。

(3) CO 氧化性能结果表明:CO 转化率随 CP、HP、SG、CA、TM 的顺序依次降低。其中,CP 样品的 CO 低温氧化活性最高,连续反应 100 h,稳定性能良好。在 50℃、3 MPa 的工况条件下,可将液相丙烯中体积分数为  $10 \times 10^{-6}$  的 CO 脱除低至  $2 \times 10^{-8}$ ,达到聚合级烯烃对 CO 脱除深度的要求,并且连续反应 1 500 min,稳定性能良好。

## 参考文献

- [1] Royer S, Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides[J]. *Chemcatchem*, 2011, 3(1): 1-65.
- [2] 詹俊荣,罗勇,叶丽萍,等.催化氧化脱除烯烃中微量一氧化碳的催化剂进展及机理探讨[J]. *化工进展*, 2011, 30(11): 2424-2432.
- [3] Haruta, Yamada N, Kobayashi T, et al. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide[J]. *Journal of Catalysis*, 1989, 115(2): 301-309.
- [4] Lamb A B, Bray W C, Frazer J C. The removal of carbon monoxide from air[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 1920, 12(3): 213-221.

续表

编号	质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )			Ta
	1010	168	Cast	
6 <sup>#</sup>	700	700	1000	500
7 <sup>#</sup>	700	700	1000	600
8 <sup>#</sup>	700	700	1000	700
9 <sup>#</sup>	700	700	1000	800
10 <sup>#</sup>	700	700	1000	900

表 2 抗氧化剂不同配比的助剂配方 (1010/168/CaSt)

编号	质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )		
	1010	168	Cast
11 <sup>#</sup>	600	1200	1000
22 <sup>#</sup>	700	1400	1000
33 <sup>#</sup>	800	1600	1000
44 <sup>#</sup>	900	1800	1000
55 <sup>#</sup>	600	600	1000
66 <sup>#</sup>	700	700	1000
77 <sup>#</sup>	800	800	1000

#### 1.4 实验测试方法

熔融指数 (MFR) 按 GB/T 3682—2000 标准测试;氧化诱导期 (OIT) 按 GB/T 19466. 6—2006 标准测试;结晶温度按 GB/T 19466. 3—2004 标准测试;拉伸屈服应力 (50 mm/min) 按 GB/T 1040. 2—2006

标准测试;弯曲强度及弯曲模量按 GB/T 9341—2008 标准测试;简支梁缺口冲击按 GB/T 1043. 1—2008 标准测试;密度按 GB/T 1033—1986 标准测试;黄色指数按 GB/T 2409—1980 标准测试。

偏光显微镜 (POM) 进行样品拍照:取 2~3 粒聚丙烯粒料,通过热压型制样机制备膜样。将膜样放置其中,安放在 POM 载物台进行预处理,对样品快速升温至 200℃,保温 5 min,消除热历史,以 5℃/min 的速度冷却至 110℃,等温结晶后,进行拍照。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 滑石粉不同添加量的助剂配方对 2500H 性能影响

为了对聚丙烯 2500H 助剂配方进行优化,考察了滑石粉不同添加量的助剂配方对 2500H 基本性能和结晶形态的影响,从 PP 综合性能和生产成本角度考虑,优化了滑石粉添加量。

#### 2.1.1 不同配方聚丙烯 2500H 物性分析

滑石粉不同添加量的 PP 基本物性如表 3 所示。从表 3 可知,滑石粉不同添加量的助剂配方对聚丙烯 2500H 的密度、熔融指数、常温和低温冲击性能、拉伸强度、断裂伸长率等基本物性的影响不大;但 1<sup>#</sup>样品弯曲模量和结晶温度均最低,其余样品弯曲模量和结晶温度较高,这是因为滑石粉在 PP 中起

(上接第 98 页)

- [5] Jones H A, Taylor H S. The reduction of copper oxide by carbon monoxide and the catalytic oxidation of carbon monoxide in the presence of copper and copper oxide[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1923, 27(7): 623-651.
- [6] 叶丽萍,詹俊荣,张荣,等. CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂的还原性能及其低温 CO 催化氧化性能[J]. 精细化工, 2012, 29(11): 1066-1071.
- [7] 梁飞雪,朱华青,秦张峰,等. 一氧化碳低温催化氧化[J]. 化学进展, 2008, 20(10): 1453-1464.
- [8] Nasr-Allah M Deraz. Surface and catalytic properties of Cu/Zn mixed oxide catalysts[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 190: 251-260.
- [9] Zheng X C, Wu S H, Wang S P, et al. The preparation and catalytic behavior of copper-cerium oxide catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 283: 217-223.
- [10] Zheng X C, Wang S P, Wang S R, et al. Copper oxide catalysts supported on ceria for low-temperature CO oxidation[J]. Catalysis Communications, 2004, 5: 729-732.

- [11] 郑修成,张晓丽,王淑荣,等. 不同 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂上低温氧化反应[J]. 催化学报, 2005, 26(11): 971-976.
- [12] Matsumura Y, Ishibe H. Effect of zirconium oxide added to Cu/ZnO catalyst for steam reforming of methanol to hydrogen[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 345(1/2): 44-53.
- [13] Luo M F, Song Y P, Lu J Q, et al. Identification of CuO species in high surface area CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts and their catalytic activities for CO oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(34): 12686-12692.
- [14] Martínez-Arias A, Gamarrá D, Fernández-García M, et al. Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts[J]. Catalysis Today, 2009, 143(3/4): 211-217.
- [15] 曹建亮. 用于一氧化碳低温氧化的负载型和复合型氧化铜基多孔纳米催化剂体系[D]. 天津:南开大学博士论文, 2009.
- [16] Oguchi H, Kanai H, Utani K, et al. Cu<sub>2</sub>O as active species in the steam reforming of methanol by CuO/ZrO<sub>2</sub> catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 293: 64-70.
- [17] Morales F, Viniestra M, Arroyo R, et al. CO oxidation over CuO/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Effect of loading and incorporation procedure of CuO[J]. Materials Research Innovations, 2004, 14: 183-188. ■