

N_2O 在 $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合氧化物 催化剂上的分解反应

王建, 张海杰, 徐秀峰*

(烟台大学 应用催化研究所, 山东 烟台 264005)

摘要: 用共沉淀法制备了一组具有尖晶石结构的 Cu-Fe 和 Ni-Fe 复合氧化物, 用于有氧条件下催化分解 N_2O , 考察了催化剂组成对催化活性的影响. 用 N_2 物理吸附 (BET)、X 射线衍射 (XRD)、 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 等技术对催化剂进行了结构表征. 结果表明: 在不同组成的 Cu-Fe、Ni-Fe 系列复合氧化物催化剂中, CuFe_2O_4 和 NiFe_2O_4 对于 N_2O 分解反应的初活性较高, 这是因为 CuFe_2O_4 和 NiFe_2O_4 的比表面积较高、晶粒较小, 而且其表面氧物种与金属 (Cu^{2+} 、 Fe^{3+}) 的化学作用较弱, 氧物种易脱除、脱氧量较高. 相比较而言, NiFe_2O_4 催化剂上的 N_2O 分解活化能低于 CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 的初活性优于 CuFe_2O_4 . 500 °C 连续反应 100 h, CuFe_2O_4 上的 N_2O 转化率降至 84.9%, 而 NiFe_2O_4 上的 N_2O 转化率一直保持 99%, NiFe_2O_4 有较高的催化稳定性.

关键词: N_2O 催化分解; Cu-Fe 复合氧化物; Ni-Fe 复合氧化物; 催化活性

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

氧化亚氮 (N_2O) 等温室气体的过量排放导致地面温度日趋上升, 已引起了国际社会的广泛关注. 1997 年 12 月通过的《京都议定书》提出要限制包括 N_2O 在内的主要温室气体排放量. 己二酸、硝酸合成是 N_2O 废气的人为排放源, 这些 N_2O 废气如直接排放到大气中, 将对生态环境造成严重危害. 将 N_2O 催化分解为对环境无毒无害的 N_2 和 O_2 , 是处理 N_2O 废气的一种有效方法^[1-3]. 已报道的催化剂有负载型贵金属^[4-7]、离子交换分子筛^[8-11]、过渡金属氧化物或复合氧化物^[12-14] 等类型, 其中类水滑石衍生复合氧化物^[15-17]、尖晶石型复合氧化物^[18-20] 是近年来研究较多的催化剂. 在尖晶石型氧化物催化剂中, 以钴系复合氧化物居多, 而铁系复合氧化物催化分解 N_2O 少有报道^[21-22].

我们在前期工作中研究了 Zn-Fe、Mg-Fe 等复合氧化物催化分解 N_2O ^[23-24], 优化出了活性较高的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 催化剂. 文献报道: N_2O 分解反应遵循氧化-还原 (Red-ox) 机理, 可变价的金属离子具有催化活性. 显然, Zn-Fe、Mg-Fe 复合氧化物中 Zn、Mg 元素本身没有催化活性,

但在一定程度上提高了催化剂的比表面积, 改善了催化剂的稳定性. 在后续工作中, 我们设想制备两种离子均可变价的铁系复合氧化物, 用于催化分解 N_2O , 期望通过不同离子之间的协同作用, 提高催化剂活性.

基于以上思路, 我们制备了一组不同组成的 Cu-Fe 和 Ni-Fe 复合氧化物, 考察了催化剂组成对 N_2O 分解反应活性的影响, 优化出了活性较高的 CuFe_2O_4 和 NiFe_2O_4 催化剂. 用 BET、XRD、 H_2 -TPR 等方法对催化剂进行了结构表征, 与催化活性关联, 解释了不同催化剂活性差异的原因.

1 实验部分

1.1 Cu-Fe 和 Ni-Fe 复合氧化物的制备

以 FeSO_4 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为原料, 按预定组成, 配制金属离子总浓度为 1 mol/L 的混合盐溶液. 配制 0.25 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液. 75 °C 下, 将混合盐溶液缓慢滴至 200 mL 浓度为 0.25 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液中, 剧烈搅拌. 同时, 并流滴加 0.25 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液, 控制沉淀液的 pH=9, 直至盐溶液滴

收稿日期: 2014-12-22; 修回日期: 2015-01-15.

基金项目: 山东省科技发展计划项目 (2012GSF11708).

作者简介: 王建 (1990-), 男, 硕士生.

* 通讯联系人, 徐秀峰, E-mail: xxf@ytu.edu.cn, Tel: 0535-6902233, 13953505932.

完为止. 继续搅拌 30 min, 90 ℃ 晶化 4 h, 用蒸馏水洗涤沉淀物至滤液呈中性, 100 ℃ 干燥 12 h, 400 ℃ 焙烧 3 h, 制得不同组成的 Cu-Fe 复合氧化物, 记为 $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

以 FeSO_4 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 为原料, 相同方法制得不同组成的 Ni-Fe 复合氧化物, 记为 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

以 FeSO_4 为原料, 相同方法制得氧化铁催化剂, 记为 FeO_x .

1.2 N_2O 分解反应

N_2O 分解反应在不锈钢固定床反应器中进行, 反应气组成为 2% N_2O /4% O_2 /Ar (体积百分数, Ar 为平衡气), 流量 140 mL/min, 催化剂用量 1 g, 气体空速为 8.4 L/g_{cat}/h. 反应尾气用上海海欣色谱公司生产的 GC-920 型气相色谱仪分析, 固定相 Porapak Q, 热导池检测器 (TCD).

1.2.1 催化剂的初活性测试 程序升温反应, 每个温度下恒温反应 30 min, 计算不同反应温度下的 N_2O 转化率.

1.2.2 催化剂的稳定性测试 以 10 ℃/min 从室温升至 500 ℃, 恒温反应 100 h, 计算不同反应时刻的 N_2O 转化率.

1.3 催化剂表征

1.3.1 比表面积测试 测试仪器为美国 Quantachrome 公司生产的 NOVA3000 型自动吸附仪, 测试前样品先经 300 ℃ 减压处理 2 h, 除去表面吸附的杂质. N_2 为吸附气, 液氮温度下吸附, 室温脱附, 用 BET 公式计算催化剂的比表面积.

1.3.2 物相分析 测试仪器为日本岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射仪 (XRD), $\text{CuK} \alpha$ 射线, 石墨单色器, 管压、管流分别为 40 kV 和 30 mA, 闪烁计数器记录衍射强度. 根据 Scherrer 方程, 以尖晶石结构的 (311) 晶面数据, 计算催化剂的平均晶粒尺寸:

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

式中, K 为 Scherrer 常数, 取值 0.89; β 为 (311) 晶面衍射峰的半高宽度, θ 是 (311) 晶面的衍射角.

1.3.3 H_2 -程序升温还原 (H_2 -TPR) 测试仪器为北京彼奥德公司生产的 PCA-1200 型化学吸附仪, 样品用量约 80 mg. 测试前对样品进行预处理: 在 Ar 中从室温升至 400 ℃ (升温速率 10 ℃/min), 恒温吹扫 30 min, 然后冷却至室温. 关闭 Ar 气, 打开 10% H_2 /Ar 混合气, 流量为 20 mL/min, 程序升

温至 800 ℃ (升温速率 10 ℃/min), TCD 检测器记录耗氢信息.

2 结果与讨论

2.1 Cu-Fe 复合氧化物的结构特征与催化活性

图 1 给出了不同组成 Cu-Fe 复合氧化物的 XRD 谱图, 均出现了尖晶石材料 (220)、(311)、(400)、(422) 等特征晶面的衍射峰, Cu-Fe 复合氧化物具有尖晶石结构, 而氧化铁 (FeO_x) 为 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的混合物. 表 1 列出了这些催化剂的晶粒尺寸计算数据, 随着 Cu 含量的增大, Cu-Fe 复合氧化物晶粒减小, 其中 CuFe_2O_4 晶粒较小 (12.9 nm). 表 1 还

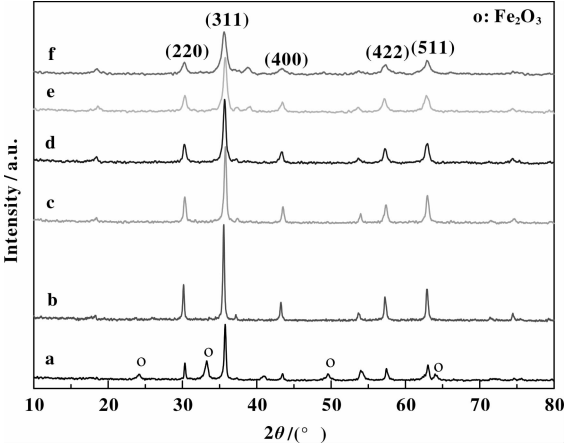


图 1 不同组成 Cu-Fe 复合氧化物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Cu-Fe composite oxides with different compositions

- a. FeO_x ; b. $\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$; c. $\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$; d. $\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$; e. $\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$; f. CuFe_2O_4

表 1 不同组成 Cu-Fe 复合氧化物的比表面积和晶粒尺寸

Table 1 Specific surface area and crystallite size of Cu-Fe composite oxides with different compositions

Catalysts	Crystallite size	BET surface area
	/nm ^a	/(m ² · g ⁻¹)
FeO_x	48.0	24.9
$\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	63.7	24.2
$\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	38.1	23.2
$\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	26.7	23.7
$\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	18.8	27.4
CuFe_2O_4	12.9	39.4

a. Calculated by Scherrer equation on the basis of (311) crystallographic plane data in XRD patterns.

列出了催化剂的比表面积数据,其中 CuFe₂O₄ 的比表面积 (39.4 m²/g) 较高,其它催化剂 Cu_xFe_{1-x}Fe₂O₄ (x=0~0.8) 的比表面积相近 (23.2~27.4 m²/g). 图 2 给出了 Cu-Fe 复合氧化物上的 N₂O 转化率,可以看出:随着 Cu 含量的增大,催化剂活性有提高的趋势,其中 CuFe₂O₄ 的活性较高,这与其较高的比表面积和较小的晶粒有关.

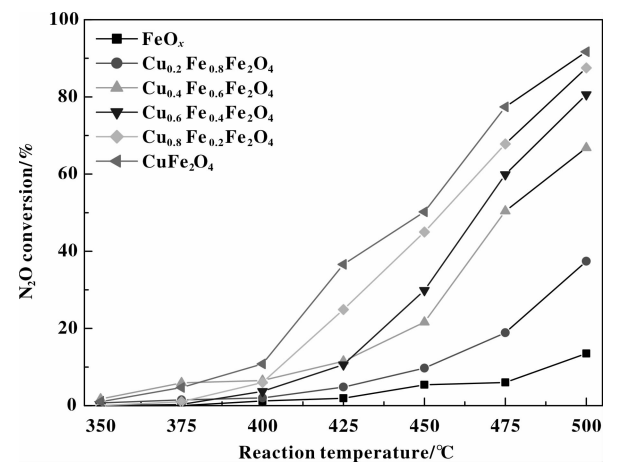


图 2 不同组成 Cu-Fe 复合氧化物的催化活性
Fig. 2 N₂O conversion over Cu-Fe composite oxides with different compositions

图 3 给出了催化剂的 H₂-TPR 图谱,可以看出, FeO_x 催化剂的低温还原峰位于 350~480 °C (峰温为 435 °C), 归属于 Fe₂O₃(Fe₃O₄)→FeO, 较高温度

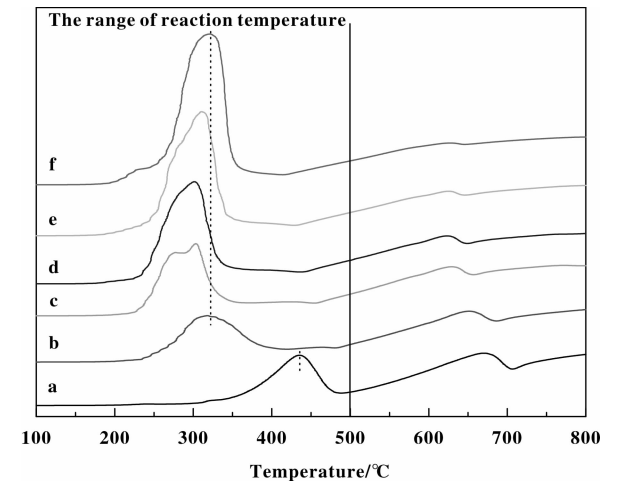


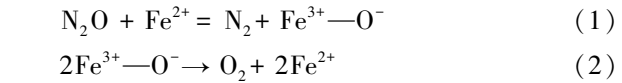
图 3 不同组成 Cu-Fe 复合氧化物的 H₂-TPR 图谱
Fig. 3 H₂-TPR profiles of Cu-Fe composite oxides with different compositions

a. FeO_x; b. Cu_{0.2}Fe_{0.8}Fe₂O₄; c. Cu_{0.4}Fe_{0.6}Fe₂O₄; d. Cu_{0.6}Fe_{0.4}Fe₂O₄; e. Cu_{0.8}Fe_{0.2}Fe₂O₄; f. CuFe₂O₄

(500~700 °C) 的还原峰归属于 FeO→Fe. 对于 Cu_{0.2}Fe_{0.8}Fe₂O₄ 催化剂,其低温还原峰介于 230~400 °C,比 FeO_x 催化剂的还原温度发生了较大前移;而其它催化剂 Cu_xFe_{1-x}Fe₂O₄ (x=0.4~1.0) 的低温还原峰均介于 230~360 °C (归属于 CuFe₂O₄→Cu+FeO^[25]), 低于 Cu_{0.2}Fe_{0.8}Fe₂O₄ 催化剂. 图 2 表明, Cu_{0.2}Fe_{0.8}Fe₂O₄ 的催化活性高于 FeO_x,但低于其他 Cu_xFe_{1-x}Fe₂O₄ (x=0.4~1.0). 可见, Cu²⁺→Cu 和 Fe³⁺→Fe²⁺ 还原温度较低的催化剂活性较高,即催化剂活性与其活性金属粒子的还原难度相关.

N₂O 分解反应温度不超过 500 °C,而所有催化剂的低温还原峰均在 500 °C 以下,计算表明:随着 Cu 含量的增大, Cu-Fe 催化剂的低温还原峰面积 (耗氢量) 逐渐增加,其中 CuFe₂O₄ 的耗氢量较高,催化活性也较高. 所以,催化剂的低温耗氢量 (脱氧量) 与催化活性相关.

N₂O 分解反应遵循氧化-还原机理. 下面以 Cu_xFe_{1-x}Fe₂O₄ 中的 Fe 元素为例,简述其催化作用: N₂O 分解反应中, N₂O 分子被催化剂表面的活性 Fe²⁺ 吸附, N—O 键弱化而断开,生成 N₂ 和吸附态氧原子 (Fe²⁺ 被氧化为 Fe³⁺-O⁻), 吸附态氧原子相互结合并从催化剂表面上脱附下来生成 O₂ (Fe³⁺-O⁻ 失氧, Fe²⁺ 再生), 即:



速率控制步骤为第 (2) 步. 所以, 弱化 Fe³⁺-O⁻ 之间的相互作用, 加快催化剂表面氧的脱除是提高催化剂活性的重要因素. 与 FeO_x 相比, Cu-Fe 复合氧化物的耗氢温度较低 (氧化物种易脱除)、耗氢量 (脱氧量) 较大, 因而有较高的催化活性.

2.2 Ni-Fe 复合氧化物的结构特征与催化活性

图 4 给出了不同组成 Ni-Fe 复合氧化物的 XRD 谱图, 均出现了尖晶石材料 (220)、(311)、(400)、(422) 等特征晶面的衍射峰, 催化剂具有尖晶石结构, 其中 NiFe₂O₄ 的晶粒较小. 表 2 列出了这些催化剂的晶粒尺寸计算数据, 可以看出: 在几个不同组成的 Ni_xFe_{1-x}Fe₂O₄ 中, NiFe₂O₄ 的晶粒尺寸较小 (43.8 nm). 表 2 还列出了这些催化剂的比表面积数据, 对比发现, NiFe₂O₄ 的比表面积 (74.1 m²/g) 明显高于其它催化剂. 图 5 给出了 Ni-Fe 复合氧化物上的 N₂O 转化率, 随着 Ni 含量的增大, 催化剂活性有提高的趋势, 其中 NiFe₂O₄ 的催化活性较

高, 500 ℃ 反应时 N₂O 完全分解, 这与其较小的晶粒和较高的比表面积有关。

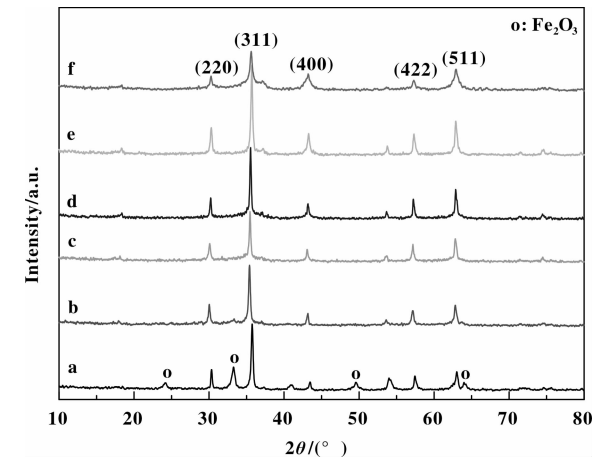


图 4 不同组成 Ni-Fe 复合氧化物的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of Ni-Fe composite oxides with different compositions
a. FeO_x; b. Ni_{0.2}Fe_{0.8}Fe₂O₄; c. Ni_{0.4}Fe_{0.6}Fe₂O₄; d. Ni_{0.6}Fe_{0.4}Fe₂O₄; e. Ni_{0.8}Fe_{0.2}Fe₂O₄; f. NiFe₂O₄

表 2 不同组成 Ni-Fe 复合氧化物的比表面积和晶粒尺寸		
Table 2 Specific surface area and crystallite size of Ni-Fe composite oxides with different compositions		
Catalysts	Crystallite size /nm ^a	BET surface area /(m ² · g ⁻¹)
FeO _x	48.0	24.9
Ni _{0.2} Fe _{0.8} Fe ₂ O ₄	59.6	30.9
Ni _{0.4} Fe _{0.6} Fe ₂ O ₄	121.2	47.7
Ni _{0.6} Fe _{0.4} Fe ₂ O ₄	87.5	44.7
Ni _{0.8} Fe _{0.2} Fe ₂ O ₄	75.4	40.2
NiFe ₂ O ₄	43.8	74.1

a. Calculated by Scherrer equation on the basis of (311) crystallographic plane data in XRD patterns.

图 6 是催化剂的 H₂-TPR 图谱, 对比发现, Ni_{0.4}Fe_{0.6}Fe₂O₄ 和 Ni_{0.6}Fe_{0.4}Fe₂O₄ 的低温还原温度稍低于其它几个催化剂, 归属于 NiFe₂O₄ → Ni + FeO, 但均在 500 ℃ (最高反应温度) 以下, 所以还应关联催化剂的低温耗氢量(脱氧量)与催化活性. 计算结果表明: 催化剂的低温耗氢峰面积按 Ni_{0.4}Fe_{0.6}Fe₂O₄ < Ni_{0.6}Fe_{0.4}Fe₂O₄ < Ni_{0.8}Fe_{0.2}Fe₂O₄ < NiFe₂O₄ 依次增大, 即随着 Ni-Fe 催化剂中 Ni 含量

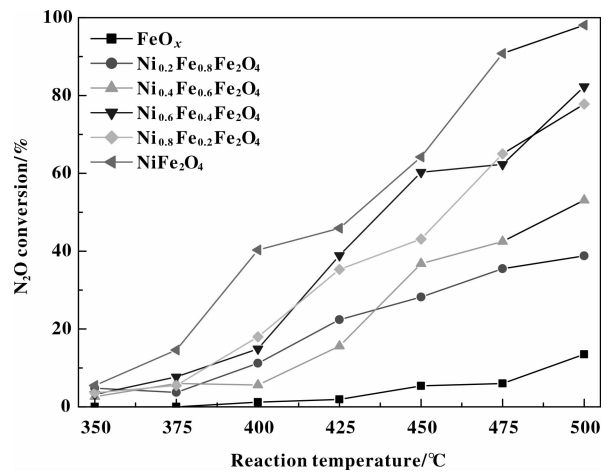


图 5 不同组成 Ni-Fe 复合氧化物的催化活性
Fig. 5 N₂O conversion over Ni-Fe composite oxides with different compositions

的增多, 催化剂的脱氧量逐渐增多. 其中 NiFe₂O₄ 的低温耗氢量(脱氧量)较高, 比表面积又明显高于其它催化剂, NiFe₂O₄ 具有较高的催化活性。

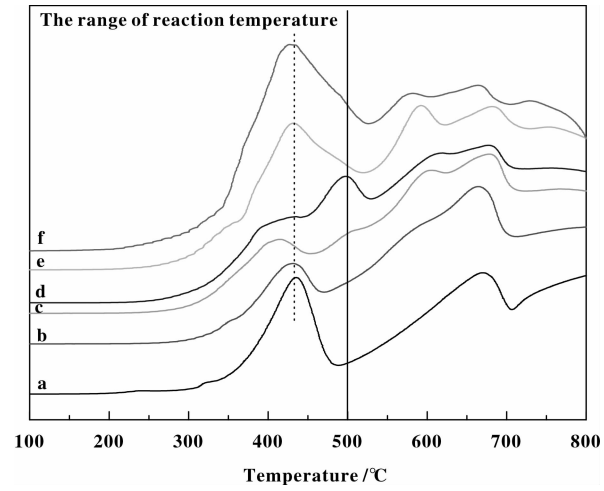


图 6 不同组成 Ni-Fe 复合氧化物的 H₂-TPR 图谱
Fig. 6 H₂-TPR profiles of Ni-Fe composite oxides with different compositions

a. FeO_x; b. Ni_{0.2}Fe_{0.8}Fe₂O₄; c. Ni_{0.4}Fe_{0.6}Fe₂O₄; d. Ni_{0.6}Fe_{0.4}Fe₂O₄; e. Ni_{0.8}Fe_{0.2}Fe₂O₄; f. NiFe₂O₄

2.3 CuFe₂O₄ 和 NiFe₂O₄ 的初活性与稳定性对比

图 7 对比了 CuFe₂O₄ 和 NiFe₂O₄ 催化剂的初活性, 可以看出: NiFe₂O₄ 的催化活性优于 CuFe₂O₄, 这与 NiFe₂O₄ 的比表面积 (74.1 m²/g) 显著高于 CuFe₂O₄ (39.4 m²/g) 相关. 用以下公式计算不同温度下的反应速率系数 (*k*)^[26]:

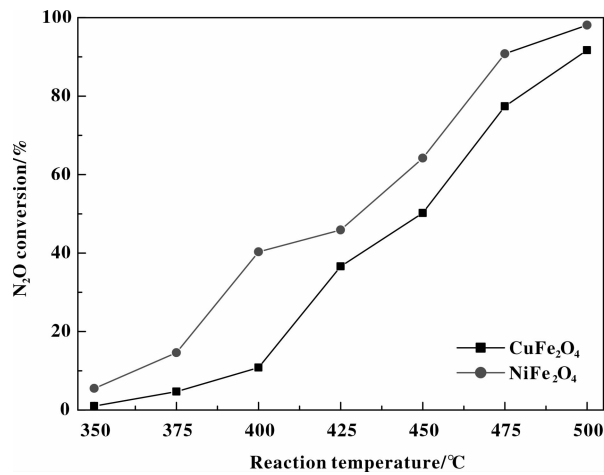


图 7 CuFe₂O₄ 和 NiFe₂O₄ 的催化活性对比

Fig. 7 The comparison of initial activity of CuFe₂O₄ with NiFe₂O₄ catalysts

表 3 CuFe ₂ O ₄ 和 NiFe ₂ O ₄ 催化剂上的反应速率系数(<i>k</i>)及表观活化能(<i>E_a</i>)					
Table 3 The rate constant(<i>k</i>) and apparent activation energy(<i>E_a</i>) of N ₂ O decomposition reaction over CuFe ₂ O ₄ and NiFe ₂ O ₄ catalysts					
Catalysts	<i>k</i> (s ⁻¹)				<i>E_a</i> /(kJ · mol ⁻¹)
	425 °C	450 °C	475 °C	500 °C	
CuFe ₂ O ₄	0.0144	0.2091	0.4462	0.7467	133.7
NiFe ₂ O ₄	0.0473	0.3082	0.7158	1.1890	107.7

构稳定性和反应稳定性均不佳;不同的是,尽管新鲜 NiFe₂O₄ 的晶粒尺寸较大(43.8 nm,见表 2),而反应后晶粒尺寸为 45.4 nm,说明反应过程中 NiFe₂O₄ 粒子几乎没有聚结,其催化稳定性也较高.

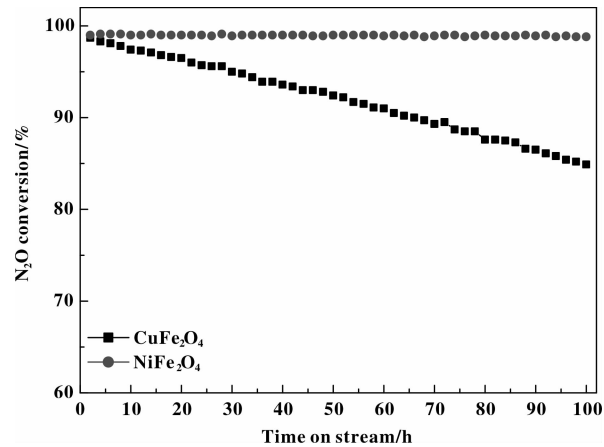


图 8 500 °C 连续反应时 CuFe₂O₄ 和 NiFe₂O₄ 的稳定性

Fig. 8 Catalytic stability of CuFe₂O₄ and NiFe₂O₄ catalysts at 500 °C for 100 h

$$X=1-e^{-k(\frac{V_{bed}}{F})}$$

式中 *X* 为 N₂O 转化率, *V_{bed}* 表示催化剂体积, *F* 为反应气的体积流速. 再根据不同温度的反应速率系数(*k*),通过 ln*k* ~ 1/*T* 作图,计算 N₂O 分解反应的表观活化能(*E_a*),结果列于表 3. 可见: NiFe₂O₄ 催化剂的反应活化能(107.7 kJ/mol)低于 CuFe₂O₄ (133.7 kJ/mol).

图 8 给出了 CuFe₂O₄ 和 NiFe₂O₄ 催化剂的反应稳定性数据,可以看出: 500 °C 连续反应 100 h 后, CuFe₂O₄ 上的 N₂O 转化率降至 84.9%,而 NiFe₂O₄ 上的 N₂O 转化率一直保持 99%,NiFe₂O₄ 有较高的催化稳定性. 如表 1 所示,新鲜 CuFe₂O₄ 的晶粒尺寸较小(12.9 nm),100 h 反应后晶粒尺寸为 39.0 nm,可见 CuFe₂O₄ 粒子在反应过程中聚结长大,结

3 结论

制备了不同组成的 Cu-Fe 和 Ni-Fe 复合氧化物催化剂,用于有氧条件下催化分解 N₂O,考察了催化剂组成对催化剂活性的影响,得到如下结论:

- (1)在不同组成的 Cu-Fe 和 Ni-Fe 系列复合氧化物中,组成为 CuFe₂O₄、NiFe₂O₄ 的催化剂活性较高. 这是因为 CuFe₂O₄ 和 NiFe₂O₄ 的比表面积较大,晶粒较小,而且其表面氧化物与金属粒子的作用较弱,氧化物易脱除、脱氧量又较高,因而对于遵循氧化-还原机理的 N₂O 分解反应, CuFe₂O₄ 和 NiFe₂O₄ 具有较高的催化活性.
- (2)相比较而言, NiFe₂O₄ 催化剂上的 N₂O 分解活化能低于 CuFe₂O₄, NiFe₂O₄ 的初活性优于 CuFe₂O₄.
- (3) 500 °C 连续反应 100 h, CuFe₂O₄ 上的 N₂O 转化率降至 84.9%,而 NiFe₂O₄ 上的 N₂O 转化率一直保持 99%, NiFe₂O₄ 有较高的催化稳定性.

参考文献:

- [1] a. Li Meng-li (李孟丽), Yang Xiao-long (杨晓龙), Tang Li-ping (唐立平), *et al.* Catalysts for catalytic decomposition of nitrous oxide (N_2O 的催化分解研究) [J]. *Prog Chem* (化学进展), 2012, **24**(9): 1801–1817.
b. Li Hui-juan, Jiang Xiao-yuan, Zheng Xiao-ming. Non-thermal-plasma-combined with selective catalytic reaction of NO by CH_4 over $\text{CuO}/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 157–164.
c. Lin Jun-min, Fu Ming-li, Zhu Wen-bo, *et al.* An investigation of surface reactive species on $\text{MnO}_{x(0.4)}\text{-CeO}_2$ catalyst towards soot oxidation [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 165–173.
- [2] a. Yang Bo (杨波), Shen Yue-song (沈岳松), Zhu She-min (祝社民). New progress in research on catalysts for N_2O decomposition (催化分解 N_2O 催化剂的研究新进展) [J]. *Environ Eng* (环境工程), 2012, **30**(2): 114–119.
b. YuHua-liang, Chen Ming-xia, Zou Gu-chu, *et al.* Simultaneously catalytic removal of diesel particulates and NO_x on K/LiCoO_2 catalysts [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **27**(1): 49–54.
- [3] Feng Ming (冯鸣), Pan Yan-fei (潘燕飞), Xu Xiu-feng (徐秀峰). Recent progress in catalysts of nitrous oxide catalytic decomposition (氧化亚氮分解催化剂的研究进展) [J]. *Environ Protect Chem Ind* (化工环保), 2012, **32**(6): 516–520.
- [4] Kim S S, Lee S J, Hong S C. Effect of CeO_2 addition to $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst on N_2O decomposition [J]. *Chem Eng J*, 2011, **169**(1/2/3): 173–179.
- [5] Konsolakis M, Aligizou F, Goula G, *et al.* N_2O decomposition over doubly-promoted $\text{Pt}(\text{K})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{)}$ structured catalysts; On the combined effects of promotion and feed composition [J]. *Chem Eng J*, 2013, **230**: 286–295.
- [6] Parres-Esclapez S, Illán-Gómez M J, Salinas-Martínez de Lecea C, *et al.* On the importance of the catalyst redox properties over alumina and ceria supported Rh, Pd and Pt [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **96**(3/4): 370–378.
- [7] Zong Yue (宗玥), Li Meng-li (李孟丽), Yang Xiao-long (杨晓龙), *et al.* Ru supported on foamed aluminum applied in the low-temperature catalytic decomposition of N_2O (泡沫铝负载钌基催化剂应用于 N_2O 的低温催化分解研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 336–342.
- [8] Zou W, Xie P F, Hua W M, *et al.* Catalytic decomposition of N_2O over Cu-ZSM-5 nanosheets [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2014, **394**: 83–88.
- [9] Bahaa M. Abu-Zied. Cu^{2+} -acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N_2O decomposition activity [J]. *Micro Mes Mater*, 2011, **139**(1/2/3): 59–66.
- [10] Sklenak S, Andrikopoulos P C, Boekfa B, *et al.* N_2O decomposition over Fe-zeolites: Structure of the active sites and the origin of the distinct reactivity of Fe-ferrierite, Fe-ZSM-5, and Fe-beta. A combined periodic DFT and multispectral study [J]. *J Catal*, 2010, **272**(2): 262–274.
- [11] Ji Dong (季东), Yan Liang (闫亮), Ren Tong (任通), *et al.* Selective oxidation of toluene to cresol catalyzed by FeZSM-5/ N_2O (FeZSM-5/ N_2O 体系催化氧化甲苯制甲酚的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2004, **18**(3): 198–202.
- [12] Obalová L, Karásková K, Wach A, *et al.* Alkali metals as promoters in Co-Mn-Al mixed oxide for N_2O decomposition [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2013, **462/463**: 227–235.
- [13] Zhang J L, Hu H, Xu J, *et al.* N_2O decomposition over K/Na-promoted Mg/Zn-Ce-cobalt mixed oxides catalysts [J]. *J Environ Sci*, 2014, **26**(7): 1437–1443.
- [14] Zabilskiy M, Erjavec B, Djinic P, *et al.* Ordered mesoporous CuO-CeO₂ mixed oxides as an effective catalyst for N_2O decomposition [J]. *Chem Eng J*, 2014, **254**: 153–162.
- [15] Obalová L, Fíla V. Kinetic analysis of N_2O decomposition over calcined hydrotalcites [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, **70**(1/4): 353–359.
- [16] Wu Hai-peng (武海鹏), Li Wen-jing (李文静), Guo Li (郭丽), *et al.* The effect of promoter species and precursors on catalytic activity of alkali metal promoted NiAl mixed oxides for N_2O decomposition (碱金属助剂类型及前驱物对改性 NiAl 复合氧化物催化分解 N_2O 活性的影响) [J]. *J Fuel Chem Tech* (燃料化学学报), 2011, **39**(7): 550–555.
- [17] Pan Yan-fei (潘燕飞), Feng Ming (冯鸣), Cui Xian (崔仙), *et al.* Catalytic activity of alkali metal doped Cu-Al mixed oxides for N_2O decomposition in the presence of oxygen (有氧气氛中碱金属改性 CuAl 复合氧化物催化分解 N_2O 的活性) [J]. *J Fuel Chem Tech* (燃料化学学报), 2012, **40**(5): 601–607.

- [18] Yan L, Ren T, Wang X L, *et al.* Catalytic decomposition of N_2O over $M_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Mg}$) spinel oxides [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2003, **45** (2): 85–90.
- [19] Yan L, Ren T, Wang X L, *et al.* Excellent catalytic performance of $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ spinel catalysts for the decomposition of nitrous oxide [J]. *Catal Commun*, 2003, **4**(10): 505–509.
- [20] Dou Zhe (窦喆), Zhang Hai-jie (张海杰), Pan Yan-fei (潘燕飞), *et al.* Catalytic decomposition of N_2O over potassium-modified Cu-Co spinel oxides (N_2O 在钾改性 Cu-Co 尖晶石型复合氧化物上的催化分解) [J]. *J Fuel Chem Tech* (燃料化学学报), 2014, **42** (2): 238–245.
- [21] Amrousse R, Katsumi T. Substituted ferrite $M_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Mn}, \text{Zn}$) catalysts for N_2O catalytic decomposition processes [J]. *Catal Commun*, 2012, **26**: 194–198.
- [22] Amrousse R, Tsutsumi A, Bachar A, *et al.* N_2O catalytic decomposition over nano-sized particles of Co-substituted Fe_3O_4 substrates [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2013, **450**: 253–260.
- [23] Feng Ming (冯鸣), Dou Zhe (窦喆), Xu Xiu-feng (徐秀峰). Catalytic decomposition of N_2O over Zn-Fe spinel oxides (Zn-Fe 尖晶石型复合氧化物催化分解 N_2O) [J]. *J Fuel Chem Tech* (燃料化学学报), 2013, **41**(6): 729–734.
- [24] Wang Jian (王建), Feng Ming (冯鸣), Zhang Hai-jie (张海杰), *et al.* Catalytic decomposition of N_2O over Mg-Fe mixed oxides (N_2O 在 Mg-Fe 复合氧化物上的催化分解反应) [J]. *J Fuel Chem Tech* (燃料化学学报), 2014, **42**(12): 1464–1469.
- [25] Huang Y H, Wang S F, Tsai A P, *et al.* Reduction behaviors and catalytic properties for methanol steam reforming of Cu-based spinel compounds CuX_2O_4 ($X = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{La}$) [J]. *Ceram Int*, 2014, **40**: 4541–4551.
- [26] Stelmachowski P, maniak G, kotarba A, *et al.* Strong electronic promotion of Co_3O_4 towards N_2O decomposition by surface alkali dopants [J]. *Catal Commun*, 2009, **10** (7): 1062–1065.

Catalytic Decomposition of N_2O over $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Composite Oxides

WANG Jian, ZHANG Hai-jie, XU Xiu-feng

(Institute of Applied Catalysis, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: A series of Cu-Fe and Ni-Fe composite oxides with spinel structure were prepared by a co-precipitation method and were used for N_2O decomposition in the presence of oxygen. The effect of composite oxides compositions on catalytic performance was investigated. These catalysts were characterized by means of nitrogen physisorption (BET), X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction of hydrogen (H_2 -TPR) techniques. It is shown that CuFe_2O_4 and NiFe_2O_4 exhibited higher activity for N_2O decomposition in Cu-Fe and Ni-Fe composite oxide families, respectively, due to their higher surface area, smaller crystallite, weaker interaction between oxygen species and surface active sites and larger amount of desorbed oxygen in reduction process. The kinetic data suggested that the apparent activation energy (E_a) of N_2O decomposition reaction over NiFe_2O_4 catalyst is lower than that over CuFe_2O_4 catalyst, thus the catalytic activity of NiFe_2O_4 is higher than CuFe_2O_4 . After reaction at 500 °C for 100 h, the conversion of N_2O over CuFe_2O_4 catalyst declined from 98.7% to 84.9%, whereas N_2O conversion over NiFe_2O_4 always kept 99%. It can be concluded that NiFe_2O_4 is a stable catalyst in N_2O decomposition reaction.

Key words: catalytic decomposition of N_2O ; Cu-Fe composite oxides; Ni-Fe composite oxides; catalytic activity