

NiO-MgO 复合金属氧化物催化分解 N₂O

段言康¹ 唐小苏¹ 宋忠贤¹ 熊平² 宁平¹ 张秋林^{1,*}

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500; 2. 成都工业学院教务处, 成都 611730)

摘要 采用溶胶凝胶法制备了一系列不同 Ni/Mg 比的 NiO-MgO 复合氧化物催化剂, 并考察了其 N₂O 催化分解性能。结果表明, NiO-MgO 催化剂的 N₂O 催化分解活性明显优于单一 NiO 和 MgO, 当 MgO 含量为 5% 时, NiO-MgO 复合金属氧化物上 N₂O 分解活性最佳。XRD、H₂-TPR 和 XPS 结果表明, Ni²⁺ 是催化分解 N₂O 的主要活性位点。Mg 不作为活性组分, 但可通过 Ni、Mg 之间强烈的相互作用提高催化剂氧化还原能力, 进而促进 N₂O 的催化分解。此外, Mg 的加入促进了催化剂中 NiO 的形成。

关键词 N₂O 催化分解; 氧化镍; 催化活性

中图分类号 O643 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)11-6588-05 DOI 10.12030/j.cjee.201506152

Catalytic decomposition of N₂O over NiO-MgO composite oxide

DUAN Yankang¹ TANG Xiaosu¹ SONG Zhongxian¹ XIONG Ping² NING Ping¹ ZHANG Qiulin^{1,*}

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. Chengdu Technological University, Teaching Affairs Officer, Chengdu 611730, China)

Abstract A series of NiO-MgO catalysts with different Mg contents were prepared by a sol-gel method and subsequently employed in the catalytic decomposition of N₂O. The NiO-MgO catalyst with 5% MgO content exhibited the best activity among the NiO-MgO composite metal oxides. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), H₂-temperature-programmed reduction (TPR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicated that Ni²⁺ was the main active site for the catalytic decomposition of N₂O, while Mg enhanced the synergetic effect between Ni and Mg, contributing to the formation of NiO in the catalyst. Furthermore, redox properties were also improved by the introduction of Mg.

Key words catalytic decomposition of N₂O; nickel oxide; catalytic activity

氧化亚氮又称笑气, 是一种重要的大气污染物, 同时也是重要的温室气体之一, 其升温潜能值 (global warming potential, GWP) 是 CO₂ 的 310 倍, 是 CH₄ 的 21 倍, 此外, N₂O 对臭氧层具有严重的破坏作用^[1-3]。随着大规模的工业发展, 大气中的 N₂O 浓度每年以 0.2% ~ 0.3% 的速度持续上升。N₂O 的主要人为来源包括硝酸、尼龙 66 等的生产^[2-4], 以及化石燃料、垃圾的燃烧及机动车尾气的排放等。因此, 从源头控制氧化亚氮的产生, 尽可能减少排入大气的数量, 成为当今环境领域急需解决的问题之一。

在最近研究的这些消除氧化亚氮的方法中, 直接催化分解法是最环保、最经济的方法。催化分解

N₂O 的催化剂主要有: 单一金属氧化物^[5-6]、复合金属氧化物^[7-9]、分子筛催化剂^[10-11]等。复合金属氧化物具有高的比表面积和催化活性, 并且具有较好的稳定性, 是 N₂O 分解中的重要催化剂。QIAN 等^[12]发现 Co₃O₄ 催化剂的催化活性和比表面积可以通过添加 Mg 得到有效提高。YAN 等^[13-14]也发现 Co₃O₄ 添加少量 Ni 或 Mg 时, 催化剂的活性得到明显的提高。为了考察 Ni、Mg 复合金属氧化物对 N₂O 催化分解的特殊作用, 本文采用溶胶凝胶法制备 Ni、Mg 复合金属氧化物, 并对催化剂进行活性考察。考察了不同 Ni/Mg 比对催化剂活性的影响, 并采用 X 射线衍射 (XRD)、氢气程序升温还原 (H₂-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21307047); 云南省人培基金资助项目 (1418682)

收稿日期: 2015-06-23; 修订日期: 2015-07-28

作者简介: 段言康 (1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 环境催化。E-mail: kangyanduankmust@163.com

* 通讯联系人, E-mail: qiulinzhang_kmust@163.com

TPR)、X 射线光电子谱(XPS)等表征手段对 NiO-MgO 复合金属氧化物催化剂进行了表征,据此分析了催化剂的组分及元素的状态对催化剂活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂采用溶胶凝胶法制备,按照一定比例,取适量硝酸镍 Ni(NO₃)₂·6H₂O、硝酸镁 Mg(NO₃)₂·6H₂O 和柠檬酸配置成一定浓度的溶液,待完全溶解后放入 80 ℃ 持续搅拌,成胶后置于 120 ℃ 干燥过夜,最后在空气中 450 ℃ 焙烧 200 min 得到催化剂成品。压片、破碎并筛取 40~60 目的催化剂颗粒备用。把只以硝酸镍、硝酸镁作为前驱体以及 MgO 质量分数为 2.5%、5%、7.5% 和 10% 的催化剂分别标记为 NiO、MgO、NiO-MgO 2.5%、NiO-MgO 5%、NiO-MgO 7.5%、NiO-MgO 10%。

1.2 催化剂活性评价

催化剂的活性评价在自行设计的装置上进行,反应管为内径 6 mm 的石英管。催化剂用量为 0.2 g。反应的混合气组成为 1 000 × 10⁻⁶ N₂O/Ar(平衡气),空速约为 60 000 h⁻¹。反应产物用福立 9790 型气相色谱仪分析,ECD 检测器,Ar 作载气。通过测量出口气中 N₂O 的含量计算氧化亚氮的催化分解率,实验的温度范围为 300~550 ℃。

1.3 催化剂表征

催化剂的氢气程序升温还原(H₂-TPR)在内径为 6 mm 的石英管中进行,催化剂用量为 100 mg。具体步骤:将催化剂在氮气(30 mL·min⁻¹)条件下活化,程序升温速率为 8 ℃·min⁻¹,然后在 400 ℃ 下保持 40 min。自然降温至 60 ℃ 左右,随后在 H₂/Ar(30 mL·min⁻¹,H₂ 含量为 5%)条件下,以 8 ℃·min⁻¹ 的速率升温进行程序升温还原实验,用热导检测器连续检测消耗的氢气。

XRD 测试使用德国布鲁克 D8 Advance 测试仪,电压 40 kV,步长 0.02°,测试速度 0.1 s·步⁻¹,测试范围 10~70 ℃,扫描速率 6 ℃·min⁻¹。

XPS 测试在美国 PE 公司生产的 ULVAC PHI5000 Versa Probe-型电子能谱仪上进行。以 AlKα 作为激发源,对样品进行抽真空(真空度小于 8 × 10⁻⁶ Pa)处理,室温下采集图谱,电子结合能用 C1s(284.8 eV)校准。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的催化性能

图 1 考察了不同 Mg 含量的 NiO-MgO 复合金属氧化物催化剂的 N₂O 催化分解活性,从图 1 中可以看出,不同 Mg 含量对 NiO-MgO 复合金属氧化物催化剂催化 N₂O 分解的活性影响较大。单一 MgO 基本无活性,添加 Mg 后催化剂的活性较单一 NiO 都有不同程度的提高。Mg 的添加量存在一个最佳值,当 MgO 质量分数为 5% 时,NiO-MgO 复合氧化物表现出最好的催化活性,在 450 ℃ 达到完全转化,具有较好的 N₂O 催化分解效率。

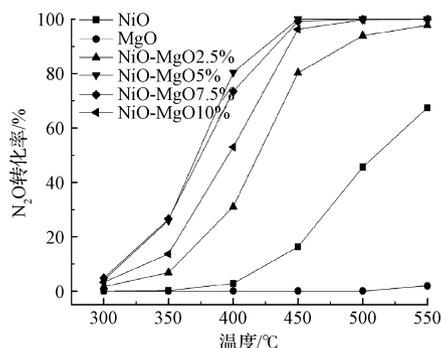


图 1 不同 Mg 含量催化剂 N₂O 的转化率
Fig. 1 N₂O conversions over catalysts with different Mg content

2.2 XRD 分析

图 2 是不同 Mg 含量催化剂的 XRD 谱图。由图 2 可以看出,只用硝酸镍作为前驱物制备的催化剂上出现了明显的 Ni 和 NiO 物相的衍射峰可见镍的存在形式有两种,分别是 NiO 和单质 Ni。只用硝酸镁作为前驱物制备的催化剂,衍射峰为明显的 MgO 的特征峰,这说明镁只以 MgO 形式存在。从不同 Mg 含量的催化剂来看,随着 Mg 的加入,催化剂中单质 Ni 物相的衍射峰变弱,在含量为 5% 时,催化剂中单质 Ni 物相的衍射峰消失,NiO 物相衍射峰变宽,此时镍只以 NiO 形式存在。可以推断 Mg 的添加促进了 NiO 的形成。在 Ni、Mg 共同存在的催化剂中,只能检测到 NiO 特征峰的存在,未检测到 MgO 物相的衍射峰,说明 MgO 主要以微晶或无定型形式存在;也有可能形成复合氧化物 Ni-Mg-O_x 固体并以高度分散的形式存在于催化剂体系中,进而对整体的活性产生影响。

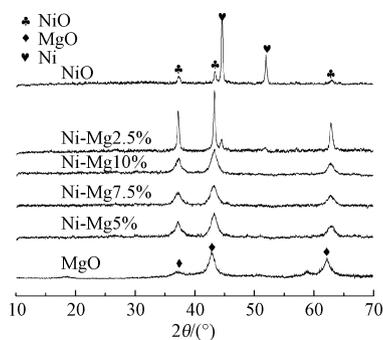


图2 NiO-MgO系列催化剂的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of NiO-MgO catalysts

2.3 XPS分析

图3为Ni的XPS谱图。由图3可知,在不同MgO含量合成的催化剂中,Ni的XPS峰型并无明显变化,可见催化剂表面Ni物种的化学状态基本相同。由催化剂的Ni XPS谱可见,Ni 2p_{1/2}的主峰和卫星峰位置分别在为872.6 eV和879.8 eV,Ni 2p_{3/2}的主峰位置在853.9 eV以及两个卫星峰,可见催化剂中的Ni是以Ni²⁺的形式存在,而在855.0 eV处存在的峰可能是Ni²⁺[¹⁵]。

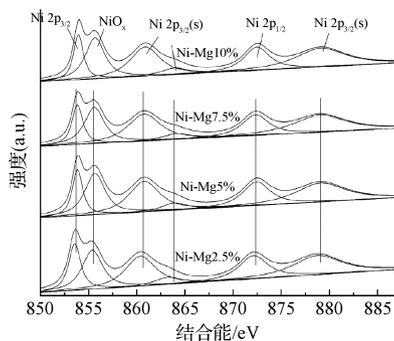


图3 NiO-MgO系列催化剂中Ni 2p的XPS谱图

Fig. 3 X-ray photoelectron spectra of Ni 2p of NiO-MgO catalysts

结合活性图1和表1可以看出,随着表面氧比例的升高,催化剂活性明显升高,有文献指出具有较高表面氧含量的催化剂有最佳的氧化亚氮催化分解活性^[16]。这是由于表面氧的存在,使催化剂表面电荷不平衡,大大促进了电子的转移能力,使得催化剂表现出较好的氧化还原性能,从而提升催化剂的活性^[17]。

图5是Mg的XPS谱图,从图5可知,随着MgO含量的增加,Mg的XPS谱峰强度越来越强,说明表面Mg含量逐步升高,由XRD(见图2)测试并未

表1 不同Mg含量催化剂的表面氧所占比例

Table 1 Proportion of surface oxygen in different Mg content catalysts

催化剂	表面氧比例/%
NiO-MgO 2.5%	23.95
NiO-MgO 5%	37.77
NiO-MgO 7.5%	40.19
NiO-MgO 10%	24.88

表2 NiO-MgO系列催化剂的比表面积、孔容和平均孔径

Table 2 Surface area, total pore volume and average pore diameter of the NiO-MgO catalysts

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
NiO	2.7	0.015 0	9.0
MgO	287.4	0.471 6	8.1
NiO-MgO 2.5%	11.5	0.050 24	10.2
NiO-MgO 5%	87.7	0.114 7	4.9
NiO-MgO 7.5%	122.1	0.155 9	4.8
NiO-MgO 10%	111.8	0.201 5	5.8

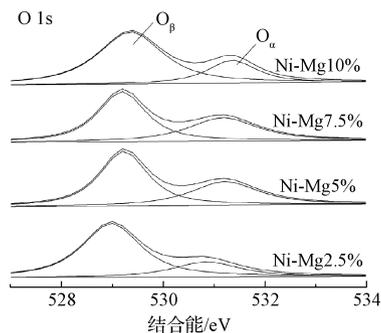


图4 NiO-MgO系列催化剂中O 1s的XPS谱图

Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of O 1s of NiO-MgO catalysts

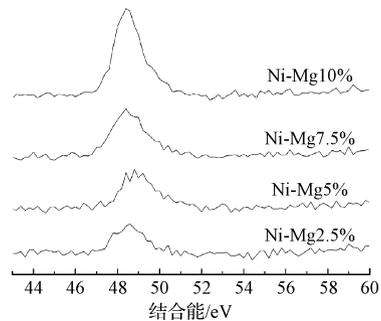


图5 NiO-MgO系列催化剂中Mg 2p的XPS谱图

Fig. 5 X-ray photoelectron spectra of Mg 2p in NiO-MgO catalyst

检测到MgO物相,可见MgO较好的分散在催化剂的表面。另外,Mg的加入有利于提高催化剂的比表面积。由表2可知,随着Mg含量的增加,催化剂比

表面积增大,但当 MgO 含量增加到 10% 时,由于过量的 MgO 阻塞了部分孔道,导致比表面积下降,而比表面积最大的 NiO-MgO 7.5% 催化剂并不表现最好活性,说明比表面积不是影响催化剂活性的唯一因素。比表面积较大的催化剂有利于 N₂O 的催化分解反应,但 Mg 不做为活性组分参加分解反应^[18-19]。因此,比例为 7.5% 和 10% 的催化剂中,由于 MgO 含量较高,降低了活性组分的比例,从而导致催化剂活性下降。也可能是过高含量的 MgO,导致 MgO 发生团聚,反而降低了 Ni 和 Mg 之间的相互作用,导致催化剂活性下降。而在比例为 2.5% 的催化剂中,由于镁含量过低, Ni 和 Mg 之间相互作用较弱,不能充分促进 NiO 的形成,导致反应的活性位点不足,影响催化剂活性。

结合 Mg 和 O 的 XPS 图(图 4 和 5)可知,随着 MgO 含量的增加, O 的结合能向高结合能偏移,且在 5% 和 7.5% 比例的催化剂中表面 O 含量较高,说明在催化剂中, Mg、Ni、O 存在强烈的相互作用,这些相互作用有利于提高催化剂的氧化还原性能,从而提高催化剂的催化活性。

2.4 H₂-TPR 分析

H₂-TPR 结果如图 6。由图 6 可知,在 TPR 中,单一 MgO 样品在测试中没有出现还原峰,说明 MgO 在此条件下不能被还原。镍镁混合氧化物样品都出现 2 个还原峰,低温峰为表面自由 NiO 的还原,高温峰为复杂 NiO 物种的还原^[20]。只以硝酸镍为前驱体的样品出现相对其他混合氧化物较小的还原峰,这也被 XRD 结果证实,在只含镍的样品中,镍以单质 Ni 和 NiO₂ 种形式存在。而镍镁混合氧化物的还原峰均大于只含镍的样品,说明 Mg 的加入大大提高催化剂的氧化还原性能,也证实了 XRD 中,镁的加入促进 NiO 形成的结论。5% 和 7.5% 比例的催化剂有较大的还原峰,具有较好的氧化还原能力,表现出较高活性。虽然 2.5% 比例的催化剂有较大的还原峰,但表现出较差活性,这是由于 MgO 含量过少,未能充分发挥 Ni 与 Mg 之间的相互作用,这在 XPS 中也可得到证明。

在 2.5%、5%、7.5% 和 10% 几种不同镁含量的样品中,含量为 NiO-MgO 5% 的样品具有最低的起始还原温度,且与含镍样品相比,催化剂的起始还原温度降低,这可能是 Ni、Mg 之间的相互作用导致的,具有较强的电子转移能力,所以能够在低温段表现最好的催化活性。具体原因为:氧化亚氮的催化

分解是在具有氧化还原性质的活性位上进行的,氧化亚氮首先获得电子,填充到其反键轨道上,使 N—O 键断裂并完成分解,随后又将电子返回活性位,开始下一个循环^[4,21]。

由图 6 还可知, Mg 的含量的不断升高,不利于氧化还原能力的提高,尤其对于复杂 NiO 的还原,其温度明显向高温方向偏移。NiO-MgO 5%、NiO-MgO 7.5% 催化剂由于有较高含量的表面自由 NiO 而表现较高催化活性。因此,适量的 Mg 对催化剂催化分解氧化亚氮有积极作用,但过量的 Mg 会抑制催化剂的活性。

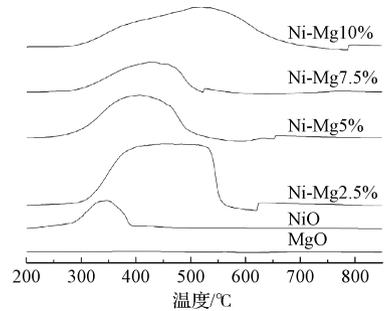


图 6 NiO-MgO 系列催化剂的 H₂-TPR 谱图

Fig. 6 H₂-TPR profiles of NiO-MgO catalysts

2.5 氧气对催化剂催化活性的影响

一般来说,催化环境中的 O₂ 是影响 N₂O 分解的重要因素。为了进一步考察 O₂ 对催化剂活性的影响,在催化环境中添加 1% 的 O₂,结果如图 7 所示。在有 O₂ 条件下, NiO-MgO 5% 的催化活性下降并不明显。

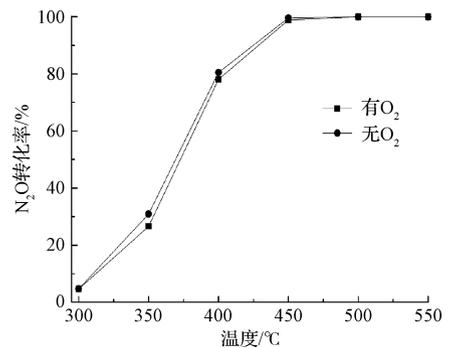


图 7 NiO-MgO 5% 催化剂在有氧及无氧条件下的催化活性

Fig. 7 Catalytic activity of NiO-MgO 5% catalyst in aerobic and anaerobic conditions

3 结论

在 NiO-MgO 系列催化剂中, MgO 含量为 5% 的

催化剂表现出最佳活性。在有氧条件下,催化剂活性并无明显变化,说明该催化剂对氧具有较好的抗性。适量的 Mg 的加入,使 Ni 与 Mg 之间的相互作用增强,促进 NiO-MgO 催化剂表面氧含量的增加,从而使催化剂氧化还原性能提高,增加催化分解 N_2O 的活性。此外, Mg 的加入促进了 Ni 向 NiO 的转化,且 Ni^{2+} 为 N_2O 分解的主要活性组分。

参考文献

- [1] TROGLER W. C. Physical properties and mechanisms of formation of nitrous oxide. *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 187(1): 303-327
- [2] THIEMENS M. H., TROGLER W. C. Nylon production: An unknown source of atmospheric nitrous oxide. *Science*, **1991**, 251(4996): 932-934
- [3] PÉREZ-RAMIÍREZ J., KAPTEIJN F., SCH? FFEK K., et al. Formation and control of N_2O in nitric acid production: Where do we stand today? *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 44(2): 117-151
- [4] KAPTEIJN F., RODRIGUEZ-MIRASOL J., MOULIJN J. A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1996**, 9(1/2/3/4): 25-64
- [5] OHNISHI C., ASANO K., IWAMOTO S., et al. Alkali-doped Co_3O_4 catalysts for direct decomposition of N_2O in the presence of oxygen. *Catalysis Today*, **2007**, 120(2): 145-150
- [6] HENDERSON M. A., SZANYI J., PEDEN C. H. F. Conversion of N_2O to N_2 on $TiO_2(110)$. *Catalysis Today*, **2003**, 85(2/3/4): 251-266
- [7] KUMAR S., TERAOKA Y., JOSHI A. G., et al. Ag promoted $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ type perovskite catalyst for N_2O decomposition in the presence of O_2 , NO and H_2O . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2011**, 348(1/2): 42-54
- [8] PAN Yanfei, FENG Ming, CUI Xian, et al. Catalytic activity of alkali metal doped Cu-Al mixed oxides for N_2O decomposition in the presence of oxygen. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **2012**, 40(5): 601-607
- [9] ZHOU Haibo, HUANG Zhen, SUN Chao, et al. Catalytic decomposition of N_2O over $Cu_xCe_{1-x}O_y$ mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**, 125: 492-498
- [10] FANNING P. E., VANNICE M. A. A DRIFTS study of Cu-ZSM-5 prior to and during its use for N_2O decomposition. *Journal of Catalysis*, **2002**, 207(2): 166-182
- [11] PIRNGRUBER G. D., ROY P. K. A look into the surface chemistry of N_2O decomposition on iron zeolites by transient response experiments. *Catalysis Today*, **2005**, 110(3/4): 199-210
- [12] QIAN Min, ZENG H. C. Synthesis and characterization of Mg-Co catalytic oxide materials for low-temperature N_2O decomposition. *Journal of Materials Chemistry*, **1997**, 7(3): 493-499
- [13] YAN Liang, REN Tong, WANG Xiaolai, et al. Excellent catalytic performance of $Zn_xCo_{1-x}Co_2O_4$ spinel catalysts for the decomposition of nitrous oxide. *Catalysis Communications*, **2003**, 4(10): 505-509
- [14] YAN Liang, REN Tong, WANG Xiaolai, et al. Catalytic decomposition of N_2O over $M_xCo_{1-x}Co_2O_4$ (M = Ni, Mg) spinel oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 45(2): 85-90
- [15] WANG Yongfan, QU Fengdong, LIU Juan, et al. Enhanced H_2S sensing characteristics of CuO-NiO core-shell microspheres sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2015**, 209: 515-523
- [16] ZAMUDIO M. A., BENSALD S., FINO D., et al. Influence of the $MgCo_2O_4$ preparation method on N_2O catalytic decomposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**, 50(5): 2622-2627
- [17] WU Zhongbiao, JIN Ruiben, LIU Yue, et al. Ceria modified MnO_x/TiO_2 as a superior catalyst for NO reduction with NH_3 at low-temperature. *Catalysis Communications*, **2008**, 9(13): 2217-2220
- [18] WANG Jian, FENG Ming, ZHANG Haijie, et al. Catalytic decomposition of N_2O over Mg-Fe mixed oxides. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **2014**, 42(12): 1464-1469
- [19] YAN Liang, REN Tong, WANG Xiaolai, et al. Catalytic decomposition of N_2O over $M_xCo_{1-x}Co_2O_4$ (M = Ni, Mg) spinel oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 45(2): 85-90
- [20] SUN Laizhi, TAN Yisheng, ZHANG Qingde, et al. Tri-reforming of coal bed methane to syngas over the Ni-Mg-ZrO₂ catalyst. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **2012**, 40(7): 831-837
- [21] SWAMY C. S., CHRISTOPHER J. Decomposition of N_2O on perovskite-related oxides. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **1992**, 33(4): 409-425