

文章编号: 0253-2409(2012)07-0872-06

## K 改性 Ni-Co-Al 三元复合氧化物催化分解 N<sub>2</sub>O

武海鹏, 冯 鸣, 徐秀峰

(烟台大学 应用催化研究所, 山东 烟台 264005)

**摘要:** 制备了 (Ni+Co)/Al=3、Ni/Co=0.2 (原子比) 的 NiCoAl 三元类水滑石样品, 焙烧获得 NiCoAl 复合氧化物, 表面浸渍 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液制备了 K 改性催化剂, 用于 N<sub>2</sub>O 分解反应, 考察了 K 负载量、焙烧温度等制备参数和 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等反应气氛对催化剂活性的影响。用 BET、XRD、H<sub>2</sub>-TPR、XPS 等技术表征了催化剂的组成结构。结果表明, K 的表面改性提高了催化剂对 N<sub>2</sub>O 分解反应的催化活性, 其中, 400 °C 预焙烧 NiCoAl 类水滑石制得复合氧化物, 初湿浸渍 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液, K 的负载量为 K/(Ni+Co)=0.05, 400 °C 再焙烧制备的催化剂活性较高, 有氧有水条件下 500 °C 反应时 N<sub>2</sub>O 可完全分解; 在 NiCoAl 复合氧化物表面负载 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 组分, 降低了催化剂表面 Co、Ni 元素的电子结合能, 弱化了表面 Co-O、Ni-O 化学键, 从而提高了催化剂活性和抗水性能。

**关键词:** N<sub>2</sub>O 催化分解; K 改性 NiCoAl 复合氧化物; 催化剂制备参数; 反应气氛; 催化活性

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

## Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over potassium promoted Ni-Co-Al ternary mixed oxides

WU Hai-peng, FENG Ming, XU Xiu-feng

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

**Abstract:** NiCoAl ternary mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds (HLC) with (Ni+Co)/Al atomic ratio of 3 and Ni/Co of 0.2 were incipiently impregnated by potassium carbonate solution to prepare K-promoted NiCoAl mixed oxides for catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O. The effects of catalyst preparation parameters such as K loadings, calcination temperatures, and reaction atmospheres on catalytic activity were investigated. The catalysts were characterized by BET, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, and XPS techniques. The results show that the catalytic activity of NiCoAl mixed oxides is largely enhanced by the addition of K species in the presence of oxygen and steam, and the optimal catalyst preparation parameters are K/(Ni+Co) atomic ratio of 0.05 and calcination temperature of 400 °C. XPS and H<sub>2</sub>-TPR data show that the electron binding energy of active Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiO species over K-promoted catalysts surface shifted to lower value, indicating the surface Co-O and Ni-O bonds were weakened, thus the reduction peaks of Co<sup>3+</sup> to Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> to Ni<sup>0</sup> moved to lower temperature, and the catalytic activity and resistance towards water is improved.

**Key words:** N<sub>2</sub>O catalytic decomposition; K-promoted NiCoAl mixed oxides; catalyst preparation parameters; reaction atmosphere; catalytic activity

氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)是导致全球变暖的重要温室气体之一,其温室效应潜值为310,存留时间长达120 a,对大气臭氧层还有破坏作用。催化分解法是消除N<sub>2</sub>O的有效方法,研制一种在低温下具有较高活性的催化材料是该领域的主要方向。

据报道,N<sub>2</sub>O分解反应遵循氧化-还原循环(Redox)机理<sup>[1]</sup>,所以某些易变价的过渡金属氧化物可作为N<sub>2</sub>O分解催化剂的选择,包括单一金属氧化物<sup>[2-7]</sup>和复合金属氧化物<sup>[8-11]</sup>;相比较而言,复合氧化物催化剂研究的较少,如Kovanda等<sup>[12]</sup>焙烧Ni-Al类水滑石得到NiAl复合氧化物,用于N<sub>2</sub>O分

解反应,获得了活性较高的催化剂。文献报道,在金属氧化物表面负载某些碱金属或碱土金属助剂,是提高催化剂活性的一种有效途径,如Cheng等<sup>[13]</sup>在CoAl复合氧化物中加入适量助剂K,显著提高了催化剂分解N<sub>2</sub>O活性。

本实验前期工作进行了改性Ni-Al、Co-Al复合氧化物催化分解N<sub>2</sub>O的研究<sup>[14,15]</sup>,在此基础上,为了拓宽复合金属氧化物的筛选范围,并期望获得更高活性的催化剂,本实验制备了NiCoAl类水滑石,焙烧获得NiCoAl三元复合氧化物,表面负载K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>组分制得K改性催化剂,用于N<sub>2</sub>O分解反

收稿日期: 2011-10-17; 修回日期: 2011-12-29。

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金(2004-527); 煤转化国家重点实验室开放基金(06-603)。

联系作者: 徐秀峰, Tel: 0535-6902746, E-mail: xxf@ytu.edu.cn。

应,考察了 K 负载量、焙烧温度等制备参数和 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等反应气氛对催化活性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 NiCoAl 类水滑石的合成

定量称取 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 配制总阳离子浓度为 1 mol/L 的混合盐溶液。配制 NaOH 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的混合碱溶液, 其中, [OH<sup>-</sup>] = 2([Ni<sup>2+</sup>] + [Co<sup>2+</sup>] + [Al<sup>3+</sup>]), [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] = 1/2[Al<sup>3+</sup>]。将上述盐溶液和碱溶液缓慢滴入 40 °C 的去离子水中, 剧烈搅拌, 控制沉淀液的 pH = 10。滴完后继续搅拌 20 min, 65 °C 晶化 18 h, 水洗沉淀物至滤液呈中性, 80 °C 干燥 18 h, 制得 NiCoAl 类水滑石样品, 记为 NiCoAl-HLc, 其中, (Ni + Co)/Al = 3, Ni/Co = 0.2。

相同方法制得 NiAl 和 CoAl 类水滑石催化剂, 分别记为 NiAl-HLc、CoAl-HLc, 其中 Ni/Al、Co/Al 均为 3(原子比)。

### 1.2 K 改性 NiCoAl 复合氧化物催化剂的制备

NiCoAl-HLc 经不同温度焙烧, 制得 NiCoAl 复合氧化物, 记为 NiCoAl-*t* (其中, *t* 表示焙烧温度, 单位 °C)。配制预定浓度的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液, 室温下初湿浸渍 NiCoAl 复合氧化物 24 h, 80 °C 干燥 18 h, 焙烧, 制得的催化剂记为 *x*K/NiCoAl-*t*, 其中, *x* 表示 K/(Ni+Co) 原子比, *t* 表示焙烧温度(单位 °C)。

NiAl-HLc、CoAl-HLc 经 400 °C 焙烧, 制得 NiAl、CoAl 复合氧化物, 记为 NiAl-400、CoAl-400。

### 1.3 N<sub>2</sub>O 分解反应

N<sub>2</sub>O 分解反应在固定式微反装置上进行。如不特别说明, 反应气体积组成为 2% N<sub>2</sub>O/Ar (平衡气), 总流量 140 mL/min, 催化剂用量 1 g。程序升温控制仪控制反应炉温, 每个温度下恒温反应 30 min, 反应尾气经六通阀进样, 用气相色谱仪(固定相 Porapak Q, 热导检测器, 载气为 H<sub>2</sub>) 分析 N<sub>2</sub>O 的剩余浓度, 计算 N<sub>2</sub>O 转化率。

### 1.4 催化剂的表征

物相分析: 测试仪器为日本岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射(XRD)仪, CuKα 射线, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 石墨单色器。

比表面积测试: 测试仪器为美国 Quantachrome 公司生产的 NOVA3000e 型自动吸附仪, 测试前样品先经 300 °C 减压处理 2 h, N<sub>2</sub> 为吸附质, 液氮温度下吸附, 室温脱附, 用 BET 公式计算比表面积。

程序升温还原(TPR): 测试仪器为天津先权公

司生产的 TP-5000 型多用吸附仪, 催化剂用量约 50 mg, 还原气为 10% H<sub>2</sub>/Ar, 流量 20 mL/min, 升温速率 10 °C/min。

X 射线光电子能谱(XPS)分析: 测试仪器为英国产 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪, AlKα 射线, 功率 150 W, 通过能量 20 eV, 用 C1s (284.6 eV) 校正催化剂表面 Ni、Co 元素的电子结合能值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NiAl、CoAl、NiCoAl 类水滑石及其衍生复合氧化物的结构表征与催化活性

图 1 为 NiAl-HLc、CoAl-HLc、NiCoAl-HLc 样品的 XRD 谱图, 图 1 中均出现了水滑石材料(003)、(006)、(009)等晶面的特征衍射峰, 说明合成的催化剂具有类水滑石结构。

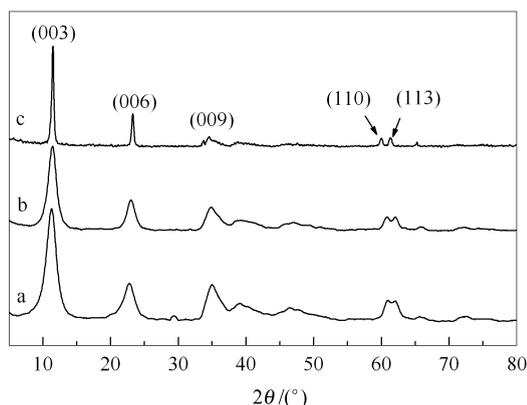


图 1 类水滑石样品的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of hydroxide-like compounds as synthesized

a: NiAl-HLc; b: NiCoAl-HLc; c: CoAl-HLc

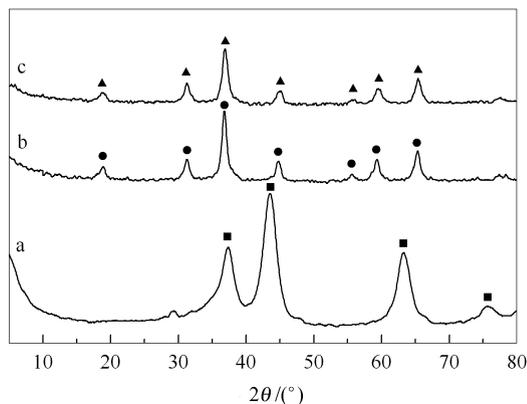


图 2 NiAl、NiCoAl、CoAl 复合氧化物的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of NiAl, NiCoAl, CoAl mixed metal oxides

a: NiAl-400; b: NiCoAl-400; c: CoAl-400

■: NiO; ●: MCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Ni, Co); ▲: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

图2为NiAl、NiCoAl、CoAl类水滑石400℃焙烧产物(复合氧化物)的XRD谱图。从图2可以看出,NiCoAl复合氧化物主要为 $MCo_2O_4$  ( $M = Ni, Co$ )尖晶石结构的混合物相。

图3给出了NiAl、NiCoAl、CoAl复合氧化物的活性数据。从图3可以看出,NiCoAl-400三元复合氧化物的催化活性高于NiAl-400和CoAl-400二元氧化物。

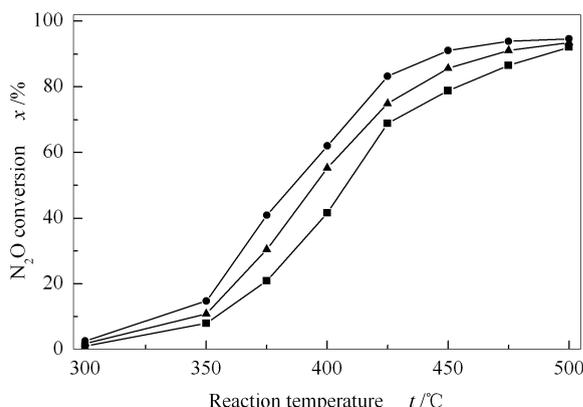


图3 NiAl、NiCoAl、CoAl复合氧化物上 $N_2O$ 的转化率  
Figure 3  $N_2O$  conversion over NiAl, NiCoAl, CoAl mixed metal oxides  
■: NiAl-400; ●: NiCoAl-400; ▲: CoAl-400

图4为三个复合氧化物的 $H_2$ -TPR谱图。

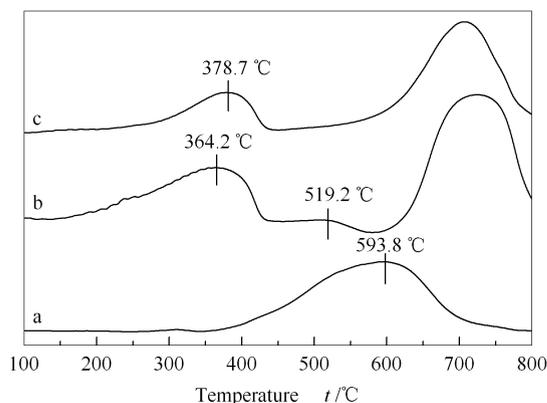


图4 NiAl、NiCoAl、CoAl复合氧化物的 $H_2$ -TPR谱图  
Figure 4  $H_2$ -TPR profiles of NiAl, NiCoAl, CoAl mixed metal oxides  
a: NiAl-400; b: NiCoAl-400; c: CoAl-400

与CoAl-400( $Co^{3+}$ 的还原峰温为378.7℃)相比,NiCoAl-400中 $Co^{3+}$ 的还原峰温(364.2℃)稍有降低;NiAl-400的NiO还原峰温为593.8℃,而NiCoAl-400的NiO还原峰前移到了519.2℃。文献<sup>[1]</sup>报道, $N_2O$ 分解产生的活性氧原子被催化剂表面金属粒子吸附,这种吸附态氧的脱附是反应控制步骤,与CoAl-400和NiAl-400相比,NiCoAl-400的

$Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$ 反应易于进行,说明NiCoAl-400表面的金属氧化物易脱氧还原,因而催化活性较高。

为了进一步提高催化剂活性,在NiCoAl三元复合氧化物表面浸渍 $K_2CO_3$ 溶液,制备K改性催化剂,并考察K负载量、焙烧温度等制备参数和 $O_2$ 、 $H_2O$ 等反应气氛对催化活性的影响。

## 2.2 K的负载量对K/NiCoAl-400催化剂活性的影响

图5给出了不同K负载量的K/NiCoAl-400系列催化剂上的 $N_2O$ 转化率。从图5可以看出,加入K提高了催化剂的活性,其中,K/Ni=0.05的催化剂活性最高, $N_2O$ 全转化温度为450℃;K/Ni $\geq$ 0.05时,随着K负载量的增加,催化剂活性有所降低。

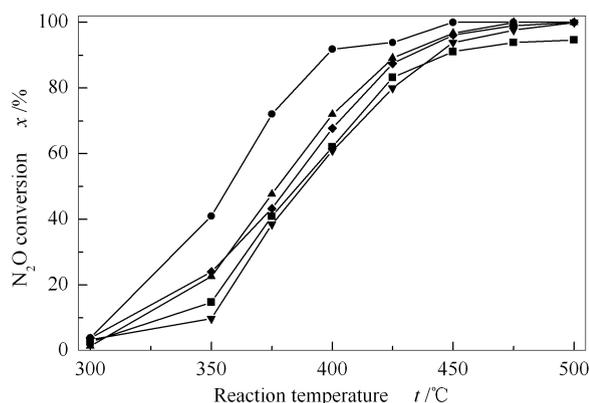


图5 不同K负载量的K/NiCoAl催化剂上 $N_2O$ 的转化率  
Figure 5  $N_2O$  conversion over K/NiCoAl catalysts with different potassium loadings  
■: NiCoAl-400; ●: 0.05K/NiCoAl-400;  
▲: 0.1K/NiCoAl-400; ▼: 0.15K/NiCoAl-400;  
◆: 0.2K/NiCoAl-400

图6为K/NiCoAl-400系列催化剂的XRD谱图,主要衍射峰对应于 $MCo_2O_4$  ( $M = Ni, Co$ )尖晶石结构的混合物相,没有出现K的物相峰。这可能是由于K组分含量不高并且较好地分散在催化剂表面。

表1为不同K负载量的K/NiCoAl催化剂的比表面积。由表1可知,随着K负载量的增加,改性催化剂的比表面积逐渐降低。

图7为NiCoAl-400和K/NiCoAl-400催化剂表面Ni元素的XPS谱图。从图7可以看出,NiCoAl-400表面Ni $2p_{3/2}$ 的电子结合能为855.5 eV,表明Ni元素的存在形态为氧化镍(NiO);而K改性催化剂表面Ni $2p_{3/2}$ 的电子结合能为854.9 eV,降低了0.6 eV,说明 $Ni^{2+}$ 周围的电子云密度增大了,催化剂

表面 Ni-O 键强度减弱,这是 K 改性催化剂活性较高的一个原因。

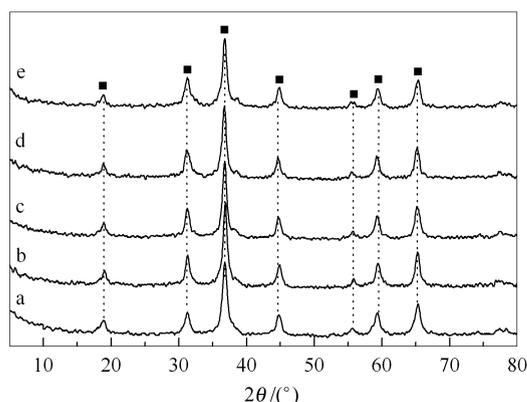


图 6 不同 K 负载量的 K/NiCoAl 催化剂的 XRD 谱图  
Figure 6 XRD patterns of K/NiCoAl catalysts with different potassium loadings  
a: NiCoAl-400; b: 0.05K/NiCoAl-400;  
c: 0.1K/NiCoAl-400; d: 0.15K/NiCoAl-400;  
e: 0.2K/NiCoAl-400  
■: MCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni, Co)

表 1 不同 K 负载量的 K/NiCoAl 催化剂的比表面积  
Table 1 BET surface area of K/NiCoAl catalysts with different potassium loadings

Catalyst	BET surface area	A/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
NiCoAl-400	94.1	
0.05K/NiCoAl-400	66.7	
0.1K/NiCoAl-400	32.8	
0.15K/NiCoAl-400	24.3	
0.2K/NiCoAl-400	21.4	

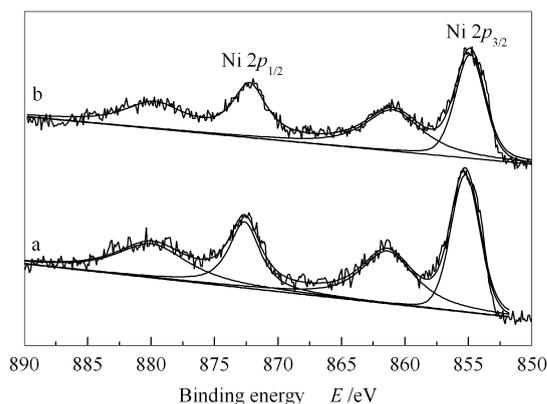


图 7 NiCoAl-400 和 0.05K/NiCoAl-400 催化剂表面 Ni 元素的 XPS 谱图  
Figure 7 XPS spectra of Ni2p in catalysts  
a: NiCoAl-400; b: 0.05K/NiCoAl-400

图 8 为 NiCoAl-400 和 K/NiCoAl-400 催化剂表面 Co 元素的 XPS 谱图。从图 8 可以看出, NiCoAl-400 催化剂中 Co2p<sub>3/2</sub> 和 Co2p<sub>1/2</sub> 分别为 780.1 和

795.4 eV,其自选轨道分裂能之差  $\Delta E(E_{2p_{1/2}} - E_{2p_{3/2}})$  为 15.3 eV;负载 K 组分的催化剂表面 Co2p<sub>3/2</sub> 和 Co2p<sub>1/2</sub> 的电子结合能分别为 779.8 和 795.1 eV,均降低了 0.3 eV,但  $\Delta E$  值保持不变,Co 元素的电子结合能值降低了,其周围的电子云密度增大了,说明 K 的给电子作用弱化了催化剂表面 Co-O 键,从而提高了 K 改性催化剂的活性。

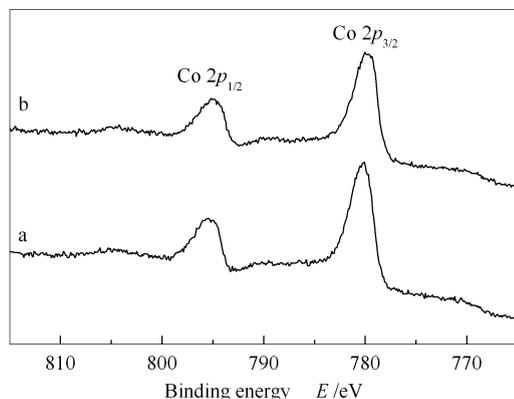


图 8 NiCoAl-400 和 0.05K/NiCoAl-400 催化剂表面 Co 元素的 XPS 谱图  
Figure 8 XPS spectra of Co2p in catalysts  
a: NiCoAl-400; b: 0.05K/NiCoAl-400

图 9 为 K/NiCoAl-400 系列催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图。

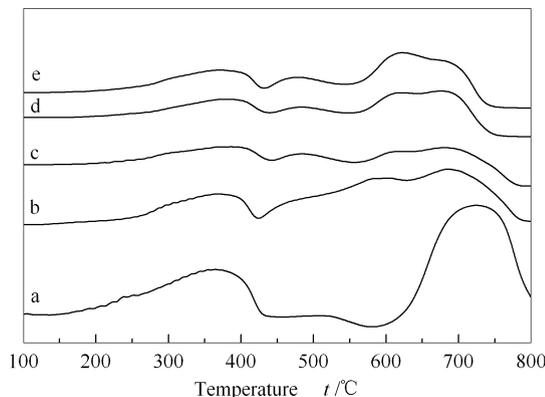


图 9 不同 K 负载量的 K/NiCoAl 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图  
Figure 9 H<sub>2</sub>-TPR profiles of K/NiCoAl catalysts with different potassium loadings  
a: NiCoAl-400; b: 0.05K/NiCoAl-400;  
c: 0.1K/NiCoAl-400; d: 0.15K/NiCoAl-400;  
e: 0.2K/NiCoAl-400

由图 9 可知,300 ~ 400 °C 的耗氢峰归属为 Co<sup>3+</sup> 还原 (Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup>);450 ~ 650 °C 的耗氢峰归属为 NiO → Ni<sup>0</sup>;650 ~ 800 °C 的耗氢峰为 Co<sup>2+</sup> → Co<sup>0</sup> 所致。从图 9 可以看出,引入 K 组分降低了 Co<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 的还原温度;K/(Ni+Co) ≥ 0.1 时,随着 K 含量的

增多,  $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的还原温度不再变化。XPS 测试结果表明, 催化剂中加入 K, 降低了表面 Co、Ni 元素的电子结合能, 增大了表面  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、NiO 中金属离子周围的电子云密度, 弱化了催化剂表面 Co-O、Ni-O 化学键, 从而提高了 K 改性催化剂的活性。但  $\text{K}/(\text{Ni}+\text{Co}) \geq 0.1$  时, 随着 K 负载量的增大, 催化剂比表面积明显下降见表 1, 降低了催化活性。

### 2.3 K/NiCoAl 催化剂的焙烧温度对催化活性的影响

图 10 给出了不同焙烧温度制备 K/NiCoAl 系列催化剂的活性数据。由图 10 可以看出, 焙烧温度为 400 °C 的催化剂活性最高。图 11 为这些催化剂的 XRD 谱图。

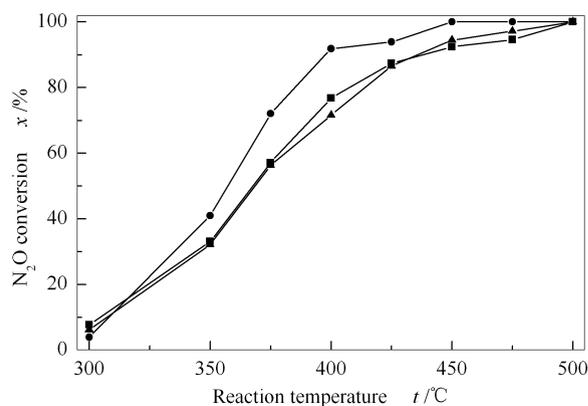


图 10 不同焙烧温度制备 K/NiCoAl 催化剂上的  $\text{N}_2\text{O}$  转化率

Figure 10  $\text{N}_2\text{O}$  conversion over K/NiCoAl catalysts calcinated at different temperatures

■: 0.05K/NiCoAl-300; ●: 0.05K/NiCoAl-400;  
▲: 0.05K/NiCoAl-500

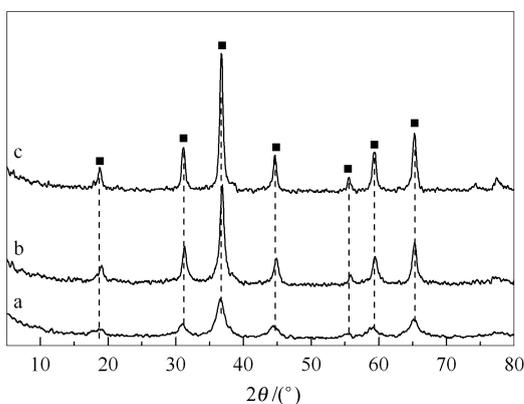


图 11 不同焙烧温度制备 K/NiCoAl 催化剂的 XRD 谱图

Figure 11 XRD patterns of K/NiCoAl catalysts calcinated at different temperatures

a: 0.05K/NiCoAl-300; b: 0.05K/NiCoAl-400;  
c: 0.05K/NiCoAl-500;  
■:  $\text{MCo}_2\text{O}_4$  (M=Ni, Co)

由图 11 可知, 三个催化剂中均有尖晶石结构的混合物相。300、400、500 °C 焙烧催化剂的比表面积分别是 129.2、66.7、49.6  $\text{m}^2/\text{g}$ , 可见随着焙烧温度的升高, 催化剂比表面积降低。

图 12 为不同焙烧温度制备 K/NiCoAl 系列催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图。与 300、400 °C 焙烧的催化剂相比, 500 °C 焙烧的催化剂中  $\text{Co}^{3+}$  还原温度 (270 ~ 440 °C) 较高, 说明其表面高价态金属氧化物不易脱氧还原, 因而, 该催化剂的活性较低。

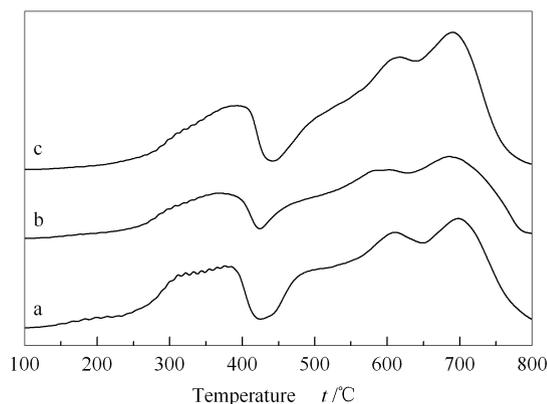


图 12 不同焙烧温度制备 K/NiCoAl 催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图

Figure 12  $\text{H}_2$ -TPR profiles of K/NiCoAl catalysts calcinated at different temperatures

a: 0.05K/NiCoAl-300; b: 0.05K/NiCoAl-400;  
c: 0.05K/NiCoAl-500

### 2.4 有氧有水条件下 0.05K/NiCoAl-400 催化剂的活性

以上结果表明,  $\text{K}/(\text{Ni}+\text{Co}) = 0.05$ 、400 °C 焙烧的 K 改性催化剂 (即 0.05K/NiCoAl-400) 有较高活性。为了考察  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等反应气氛对催化活性的影响, 图 13 给出了有氧有水条件下该催化剂上的  $\text{N}_2\text{O}$  转化率 (反应气中  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  的体积浓度分别为 4%、8.8%)。从图 13 可以看出, 氧气对催化剂活性的影响不大; 但反应气含少量水时,  $\text{N}_2\text{O}$  转化率明显下降。这是由于水分子易在催化剂表面吸附活化, 生成的羟基基团与表面活性位结合<sup>[16]</sup>, 与  $\text{N}_2\text{O}$  的表面吸附相竞争, 抑制了  $\text{N}_2\text{O}$  的分解反应。相比较而言, 有氧有水气氛中 500 °C 反应时, 不含 K 的 NiCoAl-400 催化剂上的  $\text{N}_2\text{O}$  转化率降至 44.1%, 而 0.05K/NiCoAl-400 催化剂上的  $\text{N}_2\text{O}$  已完全分解。在 NiCoAl 复合氧化物表面负载适量的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  组分, 降低了催化剂表面 Co、Ni 元素的电子结合能, 这将弱化羟基基团 (水分子在催化剂表面吸附裂解生成的含氧基团) 与表面活性位的吸附作用, 从而提高了催化剂的抗水性能。

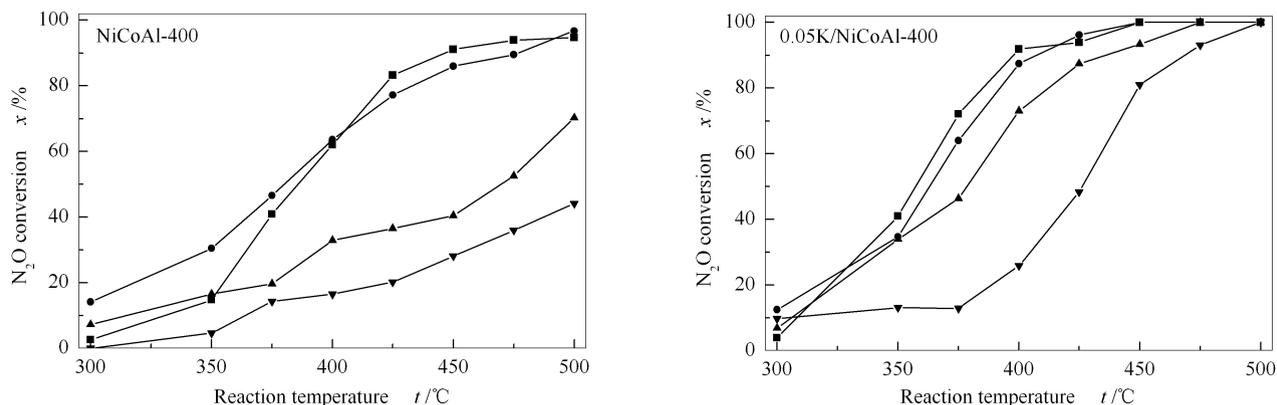


图 13 有氧有水条件下 NiCoAl-400 和 0.05K/NiCoAl-400 催化剂上的  $N_2O$  转化率

Figure 13  $N_2O$  conversion over NiCoAl-400 and 0.05K/NiCoAl-400 catalysts in the presence of oxygen and steam

■: 2%  $N_2O$ /Ar; ●: 2%  $N_2O$ /4%  $O_2$ /Ar; ▲: 2%  $N_2O$ /8.8%  $H_2O$ /Ar; ▼: 2%  $N_2O$ /4%  $O_2$ /8.8%  $H_2O$ /Ar

### 3 结论

在 NiCoAl 三元复合氧化物表面负载  $K_2CO_3$  组分,降低了催化剂表面 Co、Ni 元素的电子结合能,弱化了表面 Co-O、Ni-O 化学键,提高了催化剂对于  $N_2O$  分解反应的催化活性和抗水性能。其中,400 °C

预焙烧 NiCoAl 类水滑石制得 NiCoAl 复合氧化物,初湿浸渍  $K_2CO_3$  溶液(K 的负载量为  $K/(Ni+Co) = 0.05$ ),400 °C 再焙烧制备的催化剂活性较高,有氧有水条件下 500 °C 反应时  $N_2O$  可完全分解。

### 参考文献

- [1] OBALOVÁ L, FÍLA V. Kinetic analysis of  $N_2O$  decomposition over calcined hydrotalcites[J]. Appl Catal B, 2007, **70**(1/4): 353-359.
- [2] ASANO K, OHNISHI C, IWAMOTO S, SHIOYA Y, INOUE M. Potassium-doped  $Co_3O_4$  catalyst for direct decomposition of  $N_2O$ [J]. Appl Catal B, 2008, **78**(3/4): 242-249.
- [3] OHNISHI C, ASANO K, IWAMOTO S, CHIKAMA K, INOUE M. Alkali-doped  $Co_3O_4$  catalysts for direct decomposition of  $N_2O$  in the presence of oxygen[J]. Catal Today, 2007, **120**(2): 145-150.
- [4] STELMACHOWSKI P, MANIAK G, KOTARBA A, SOJKA Z. Strong electronic promotion of  $Co_3O_4$  towards  $N_2O$  decomposition by surface alkali dopants[J]. Catal Commun, 2009, **10**(7): 1062-1065.
- [5] PASHA N, LINGAIAH N, REDDY P S S, PRASAD P S S. Direct decomposition of  $N_2O$  over cesium-doped CuO catalysts[J]. Catal Lett, 2009, **127**(1/2): 101-106.
- [6] PASHA N, LINGAIAH N, BABU N S, REDDY P S S, PRASAD P S S. Studies on cesium doped cobalt oxide catalysts for direct  $N_2O$  decomposition in the presence of oxygen and steam[J]. Catal Commun, 2008, **10**(2): 132-136.
- [7] PASHA N, LINGAIAH N, REDDY P S S, PRASAD P S S. An investigation into the effect of Cs promotion on the catalytic activity of NiO in the direct decomposition of  $N_2O$ [J]. Catal Lett, 2007, **118**(1/2): 64-68.
- [8] YAN L, REN T, WANG X, JI D, SUO J. Catalytic decomposition of  $N_2O$  over  $M_xCo_{1-7x}Co_2O_4$  (M = Ni, Mg) spinel oxides[J]. Appl Catal B, 2003, **45**(2): 85-90.
- [9] CHANG K S, SONG H, PARK Y S, WOO J W. Analysis of  $N_2O$  decomposition over fixed bed mixed metal oxide catalysts made from hydrotalcite-type precursors[J]. Appl Catal A, 2004, **273**(1/2): 223-231.
- [10] OBALOVÁ L, KARÁSKOVÁ K, JIRÁTOVÁ K, KOVANDA F. Effect of potassium in calcined Co-Mn-Al layered double hydroxide on the catalytic decomposition of  $N_2O$ [J]. Appl Catal B, 2009, **90**(1/2): 132-140.
- [11] KARÁSKOVÁ K, OBALOVÁ L, JIRÁTOVÁ K, KOVANDA F. Effect of promoters in Co-Mn-Al mixed oxide catalyst on  $N_2O$  decomposition[J]. Chem Eng J, 2010, **160**(2): 480-487.
- [12] KOVANDA F, ROJKA T, BEZDIŔKA P, JIRÁTOVÁ K, OBALOVÁ L, PACULTOVÁ K, BASTL Z, GRYGAR T. Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni-Al layered double hydroxides and related mixed oxides[J]. J Solid State Chem, 2009, **182**(1): 27-36.
- [13] CHENG H, HUANG Y, WANG A, LI L, WANG X, ZHANG T.  $N_2O$  decomposition over K-promoted Co-Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors[J]. Appl Catal B, 2009, **89**(3/4): 391-397.
- [14] 武海鹏, 钱振英, 徐晓玲, 徐秀峰. K 改性 NiAl 类水滑石衍生复合氧化物催化分解  $N_2O$ [J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(2): 115-121. (WU Hai-peng, QIAN Zhen-ying, XU Xiao-ling, XU Xiu-feng.  $N_2O$  decomposition over K-promoted NiAl mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, **39**(2): 115-121.)
- [15] 徐晓玲, 徐秀峰, 张国涛, 牛宪军. 钴铝复合氧化物负载金催化剂的制备及催化分解  $N_2O$ [J]. 燃料化学学报, 2009, **37**(5): 595-600. (XU Xiao-ling, XU Xiu-feng, ZHANG Guo-tao, NIU Xian-jun. Preparation of Co-Al mixed oxide supported gold catalysts and their catalytic activity for  $N_2O$  decomposition[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, **37**(5): 595-600.)
- [16] YAN L, REN T, WANG X, GAO Q, JI D, SUO J. Excellent catalytic of  $Zn_xCo_{1-x}Co_2O_4$  spinel catalyst for the decomposition of nitrous oxide[J]. Catal Commun, 2003, **4**(10): 505-509.