

海绵辅助离子液体干胶法合成 ZSM-22 分子筛大颗粒

闻海萌, 宋 军, 王重庆, 周 瑜, 王 军

(南京工业大学 化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘 要: 采用海绵辅助的以离子液体作为结构导向剂的干凝胶转换法制备了宏观尺寸在毫米级的全硅 ZSM-22 沸石分子筛大颗粒, 干凝胶的制备采用了酸环境下水解含有离子液体结构导向剂的硅源的特殊方法。结果表明, 海绵辅助的离子液体干胶法对于颗粒状形貌的形成起了关键作用, 在合成过程中不加入海绵或者在传统水热合成路线中加入海绵都得不到具有这种宏观颗粒形貌的 ZSM-22 沸石。实验系统考察了海绵的添加量、添加时间及干胶晶化时间对合成的影响, 发现在微波老化结束后向合成体系添加适量的海绵, 有利于合成高结晶度的颗粒状全硅 ZSM-22 沸石。N₂O-TPD 实验结果表明, 所得颗粒状 ZSM-22 负载氧化铜后对于 N₂O 的吸附能力优于后处理粘结剂成型的 ZSM-22 分子筛, 说明调控沸石分子筛的宏观形貌对于沸石分子筛的吸附能力具有重要作用。

关 键 词: ZSM-22; 宏观形貌控制; 海绵; 离子液体; 干胶法; N₂O 程序升温脱附

中图分类号: O613 文献标识码: A

Directly Synthesis of ZSM-22 Particles by Adding Polyurethane Foam in Ionic Liquid-directed Dry-gel-conversion

WEN Hai-Meng, SONG Jun, WANG Chong-Qing, ZHOU Yu, WANG Jun

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering and College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Pure-silica ZSM-22 particles with millimeter size were directly synthesized by adding polyurethane foam (PU foam) in ionic liquid-directed dry-gel-conversion process, where the dry gel was prepared under the unusual acidic condition for hydrolyzing the silica precursor with 1,3-alkylimidazolium ionic liquid as the structure directing agent (SDA). Both the PU foam and the ionic liquid-directed dry-gel-conversion process played essential roles in the formation of macroscopic morphology, because only powder-like sample could be obtained in the absence of foam, and moreover, no such special morphology could be achieved on ZSM-22 zeolite prepared by the PU foam-added traditional hydrothermal synthetic route. Various synthetic parameters were systematically studied, including the influence of PU foam, adding time and adding amount of PU foam, as well as the crystallization time. Pure phase ZSM-22 particles with the highest crystallinity can be obtained by adding appropriate volume of PU foam after microwave aging. Finally, the directly synthesized ZSM-22 particles were modified by impregnating CuO, which exhibited superior N₂O adsorption property to the CuO-impregnated post-molded ZSM-22 particles with binding materials. The results indicate that there is an important influence of the macro-morphology on the adsorption performance of zeolites.

收稿日期: 2014-11-12; 收到修改稿日期: 2014-12-09

基金项目: 国家自然科学基金(21136005, 21303038, 21476109)

National Natural Science Foundation of China (21136005, 21303038, 21476109)

作者简介: 闻海萌(1985-), 女, 博士研究生. E-mail: whm868@njtech.edu.cn

通讯作者: 王 军, 教授. E-mail: junwang@njtech.edu.cn

Key words: ZSM-22; macro-morphology control; polyurethane foam; ionic liquid; dry gel conversion; N_2O -TPD

沸石分子筛具有较高的比表面积, 可调的酸性, 较强的离子交换能力及择形催化能力, 被广泛应用在催化、吸附分离、离子交换等各个领域^[1-3]。采用传统方法合成的沸石分子筛多为粉末状产品, 而工业上所使用的分子筛催化剂大多需要具备一定的尺寸或形状。宏观形貌控制在各个领域都发挥了一定优势^[4-5]。通过后处理方法虽然可以将分子筛粉末制备成具有特定形状 of 分子筛成型体催化剂, 但其工艺复杂, 并常伴随着分子筛的形貌、结构甚至组成的变化。尤其在利用粘结剂成型时, 使用大量粘结剂会部分堵塞分子筛晶体的内部孔道, 从而影响力其催化能力^[6]。因此, 在保持分子筛原有性质基础上, 直接制备具有一定宏观形貌的沸石材料对于实际应用具有重要意义。

海绵由于具有疏松的大孔骨架结构而常用于材料合成中的造孔或成型模板。它通用性强, 经济实惠且方便易得, 在硅基材料、分子筛及生物活性玻璃等微孔-大孔材料^[7-10]合成方面获得了广泛关注。另外, 干胶转化方法是指在蒸汽氛围下直接将无定形干胶转化成为分子筛晶体的方法。该方法具有操作简单, 减少母液污染及产率高等特点^[11-12]。但是将海绵作为模板, 结合干凝胶转换法控制沸石分子筛的宏观形貌的研究还很少。在本工作中, 我们尝试将裁成一定尺寸或形状的海绵与凝胶充分混合, 使凝胶充分填充到海绵骨架结构中, 干燥后即得到具备特定形状的干胶颗粒, 再经过蒸汽转化及高温焙烧获得沸石结构, 通过海绵的加入控制沸石的宏观形貌。

N_2O 比 CO_2 具有更高的全球暖化潜势和更长的生命期, 被认为是一种重要的温室气体^[13-14]。该气体的排放量逐年上升, 这不仅加剧了全球变暖趋势, 也在一定程度上对臭氧层产生破坏。人们已经在有效控制 N_2O 排放和消除其影响方面做了很多尝试, 比较常用的一种方法是将 N_2O 催化分解成为环境友好的 N_2 和 O_2 。贵金属、分子筛、水滑石、铜系氧化物等常被用作分解反应的催化剂^[15-18]。近年来, 应用和研究最多的是金属修饰的分子筛类催化剂。在前期离子液体干胶法合成全硅 ZSM-22 分子筛工作基础上^[19], 本工作通过向体系中添加海绵, 直接制备了宏观尺寸在毫米级的 ZSM-22 沸石; 然后将得到的沸石材料浸渍 CuO 后用于 N_2O 的程序升温脱附实验, 同时与后处理成型得到的 ZSM-22 颗粒对比, 分析沸石宏观形貌对于吸附性能的影响。

1 实验方法

1.1 ZSM-22 大颗粒的合成

在文献[19]中的合成方法基础上进行条件优化, 用于合成 ZSM-22 颗粒材料(简称直接合成): 在凝胶老化结束后, 将不同体积的聚氨酯海绵加入到凝胶中, 然后将凝胶置于 100°C 烘箱中干燥。干燥过程中利用玻璃棒反复挤压海绵, 使凝胶充分浸渍到海绵的骨架结构内。干燥过程中水分不断蒸发, 最终得到具有一定尺寸的大颗粒干胶。称取 0.5 g 该干胶, 放于聚四氟乙烯支架上, 再将该支架放入含有 0.5 g 水的聚四氟乙烯衬里的反应釜中。将该反应釜置于 170°C 烘箱中晶化一段时间后取出固体产物, 经过乙醇及去离子水洗涤抽滤, 在 100°C 烘箱中干燥 12 h, 再在 550°C 马弗炉中焙烧 5 h 除去离子液体和海绵, 将所得产品过筛($250\sim 380\ \mu\text{m}$)即得到 ZSM-22 颗粒样品, 标记为 ZSM-22P-S。

作为对比, 实验考察了在 TEOS 酸水解前和凝胶老化前加入聚氨酯海绵的情况。同时还考察了在微波老化结束后直接将含有海绵的凝胶装入聚四氟乙烯衬里的反应釜中, 在 170°C 下水热晶化一定时间尝试合成 ZSM-22 颗粒。晶化结束后经过洗涤、抽滤, 高温下焙烧除去离子液体结构导向剂和海绵, 即得到对比样品。

1.2 后处理成型制备 ZSM-22 颗粒

取 0.3 g 按照文献[19]制备的 ZSM-22 分子筛粉末与一定量的 30% 硅溶胶、田菁粉及少量稀硝酸按比例进行混合, 然后挤条成型。将条状物晾干后在马弗炉中 550°C 焙烧 3 h。最后将所得产物过筛($250\sim 380\ \mu\text{m}$), 即得到后处理成型的 ZSM-22 颗粒材料, 记作 ZSM-22P-P。

1.3 湿法浸渍制备氧化铜负载的沸石

取一定量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 并加入一定量去离子水, 待其溶解后, 加入 0.2 g 分子筛颗粒样品, 80°C 水浴搅拌 2 h, 待水分蒸发后再置于 100°C 烘箱中烘干, 最后在马弗炉中 550°C 焙烧 5 h, 即得到 CuO/ZSM-22 颗粒材料(Cu 与分子筛中的 Si 的摩尔比为 1 : 20)。

1.4 样品表征

在 SmartLab X 射线衍射仪上进行样品的物相分析, 测试条件为: Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线, Ni 滤波片, 管电流 200 mA, 管电压 45 kV, 扫描范围 $5^\circ\sim 50^\circ$, 步幅 $0.2^\circ/\text{s}$ 。从 XRD 图谱中衍射峰的峰面积计算得到样

品的相对结晶度, 并将微波老化结束后加入 16 cm^3 海绵制得的干胶在 170°C 下晶化 3 d 得到的样品结晶度设定为 100%。采用 Hitachi S-4800 型扫描电镜对分子筛的形貌进行分析, 并估算其粒径。在 ThermoNicolet 公司生产的 NEXUS 系列智能型傅里叶红外光谱仪上进行样品的红外分析, 采用 KBr 压片, 扫描范围 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。在 BELSORP-MINI 吸附仪上进行样品的比表面积和孔结构分析, 样品首先在 300°C 活化 3 h, 然后在液氮温度下测定试样的 N_2 吸附-脱附等温曲线并计算 BET 比表面积。在 BELCAT-B 仪器上进行 N_2O -TPD 实验, 采用 TCD 检测器。100 mg $\text{CuO}/\text{ZSM-22}$ 大颗粒材料在 He 气流中升温到 550°C 预处理 2 h, 然后冷却至 40°C ; 将 He 切换成 5.01% 的 $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ 进行 N_2O 吸附。待吸附饱和后再用 He 吹扫 30 min 以吹走气相和弱吸附的 N_2O 。然后对样品从 40°C 至 550°C 进行程序升温脱附(升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)。

2 结果与讨论

2.1 海绵辅助离子液体干胶法合成颗粒状 ZSM-22 分子筛

在离子液体作为结构导向剂的干胶法合成分子筛的过程中, 假如不加入海绵, 所制备的干胶为粉状, 晶化后所得沸石为常规的粉末状 ZSM-22^[19]。然而在微波老化步骤结束后加入海绵, 反复挤压, 使得凝胶充分填充到海绵的孔隙中, 然后干燥获得的干胶已经不再是粉状, 而是呈现出宏观尺寸在毫米级的颗粒状形貌(图 1(a)), 晶化后所得未焙烧的沸石也呈现出类似于干胶的颗粒状形貌(图 1(b)), 但是晶化产生明显的收缩。焙烧除去模板剂和海绵后, 所得沸石材料依然保持前驱体的形貌(图 1(c)), 从而获得尺寸在毫米级的 ZSM-22 颗粒状材料。在相同合成条件下, 不加入海绵合成的样品宏观上则为松散白色粉末(图 1(d)), 这说明海绵是形成毫米级颗粒状形貌的关键因素。采用扫描电镜进一步分析焙烧后的颗粒状 ZSM-22 样品, 结果如图 1(e)、(f)所示。选择的分子筛颗粒直径大约在 1.3 mm 左右, 其表面凹凸不平, 零散分布着一些大孔结构。进一步放大可以观察到 ZSM-22 颗粒体呈紧密堆积的片状及棱柱状形貌, 晶体结晶完全, 没有无定形物质, 说明制备的颗粒状 ZSM-22 沸石结晶度高。

2.2 影响颗粒状 ZSM-22 分子筛合成的条件

实验系统考察了合成条件对于制备颗粒状 ZSM-22 沸石的影响, 重点考察海绵的作用。首先,

在传统水热过程中加入海绵, XRD 图谱(图 2)显示所得样品不是纯相 ZSM-22 分子筛, 在宏观形貌上也表现为粉状(图 2 插图)。这说明这种特殊的离子液体干胶法合成路线对于颗粒状形貌的影响也很重要, 直接在水热合成过程中加入海绵无法获得颗粒状形貌。这种海绵辅助的离子液体干胶法之所以能够合成 ZSM-22 大颗粒材料, 主要原因如下: 当微波老化步骤结束时, 将海绵加入到初始凝胶中, 并在干燥过程中反复挤压, 此时凝胶与海绵之间的附着力使得干胶充分填充在海绵骨架的限域空间内, 干燥结束后即得到宏观颗粒形状的无定形干胶。接下来的高温水蒸气环境下的晶化过程使得无定形干胶转化为沸石分子筛晶体, 海绵也在此高温下碳化, 形成的分子筛初级晶粒仍相互连接, 保持宏观颗粒状。最后, 经过 550°C 焙烧, 除去碳化的海绵及离子液体结构导向剂, 即得到 ZSM-22 分子筛大颗粒材料。



图 1 样品的宏观照片及 SEM 照片

Fig. 1 Macro photographs and SEM images of samples. Macro photographs of (a) dry gel, (b) as-synthesized ZSM-22 particles, (c) as-calcined ZSM-22 particles, (d) product synthesized by dry gel conversion without PU foam; (e, f) SEM images of as-calcined ZSM-22 particles

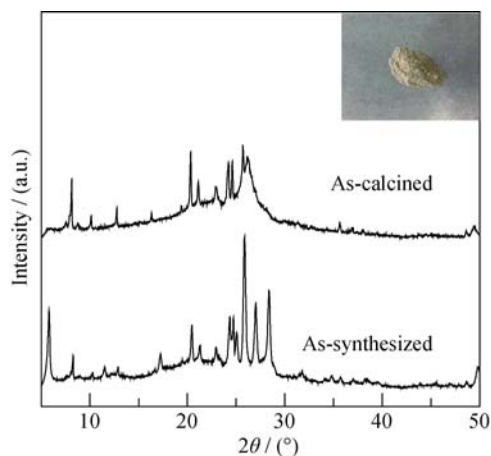


图 2 水热合成样品的 XRD 图谱及宏观照片

Fig. 2 XRD patterns and picture (inset) of product synthesized by hydrothermal synthesis method

图 3(A)是在相同凝胶中分别加入不同体积的海绵所得样品的 XRD 图谱,从图中可以看出,添加不同量的海绵都可以得到纯相 ZSM-22 颗粒,样品结晶度随着海绵量增多逐渐增强。当海绵添加量较少时(图 3(A)曲线 a、b),初始凝胶无法完全填充到海绵的孔结构中,有部分凝胶位于海绵外部被烘干制成粉末状干胶。当海绵添加量增加到 8 cm^3 时(图 3(A)曲线 c),初始凝胶可以被较多的海绵孔道空间吸收隔离,干燥后得到分布较均匀的干胶,因此晶化后得到的 ZSM-22 结晶度较高。进一步增加海绵用量到 16 cm^3 时(图 3(C)曲线 c),初始凝胶从表观上看全部被吸收进海绵孔结构空间中。这种被海绵充分吸收的凝胶在制成干胶后进行晶化,得到的产品结晶度最高。

实验还研究了海绵添加顺序对于最终样品结晶度的影响。在水解初始阶段加入海绵,得到的样品结晶度较低(图 3(B)曲线 a)。这可能是因为海绵影响了 TEOS 水解缩合,不利于随后的快速晶化。而当酸水解结束后,硅源首先与离子液体相互作用,被调制成碱性凝胶后再加入海绵,使其不参与水解过程,获得的样品结晶度则较高(图 3(B)曲线 b)。在微波老化结束后再加入海绵,得到了结晶度最高的样品(图 3(C)曲线 c)。这可能是由于老化后的凝胶形成了初级的晶核结构,而这些晶核及周边无定形物质与海绵混合后被均匀填充在海绵孔道中,在高温蒸气下被转化成结晶度较高的分子筛大颗粒。过早地加入海绵会影响反应体系中原料的存在状态和浓度,不利于合成高结晶度的 ZSM-22 颗粒状样品。

图 3(C)是晶化不同时间产物的 XRD 图谱,可以看出,晶化 1 d 时,产物中已经有 TON 结构的特征衍射峰出现,但是因产物结晶度不高,在焙烧后伴有石英相。随着晶化时间延长,产物中的 TON 结构特征峰强度逐渐增强,同时石英峰强度减弱。当晶化 3 d 时,产物的结晶度最高,石英相特征峰消失。图 4 是在 170°C 晶化 1 d 和 2 d 得到的产物 SEM 照片,可以看出,晶化 1 d 的产物结晶度较低,伴有一定量的无定形物质。随着晶化时间延长,无定形物质逐渐减少。晶化 3 d 时,产物呈现出微米级的片状产物堆叠形貌(图 1(f)),无定形组分消失。

2.3 颗粒状 ZSM-22 的孔结构及吸附性能

实验进一步研究了颗粒状 ZSM-22 的孔结构和吸附性能。如图 5(A) 所示,氮气吸附实验表明所得颗粒状 ZSM-22 的脱附曲线属于 I 型等温线,是典型的微孔结构吸附脱附曲线。通过 N_2 吸附等温线计算得到的分子筛比表面积为 $246\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积

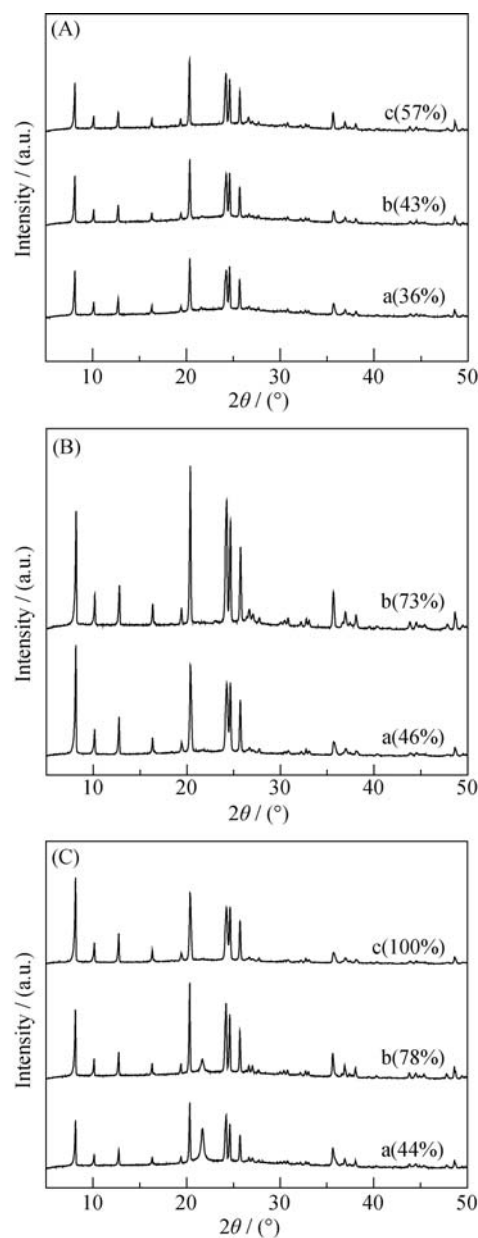


图 3 不同合成条件得到样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of as-calcined ZSM-22 particles synthesized under different conditions

(A) With different volumes of PU foam: (a) 2 cm^3 ; (b) 4 cm^3 ; (c) 8 cm^3 ; (B) Adding the PU foam (a) before hydrolysis of TEOS, (b) before aging with microwave; (C) With 16 cm^3 PU foam and different crystallization time: (a) 1 d, (b) 2 d, (c) 3 d

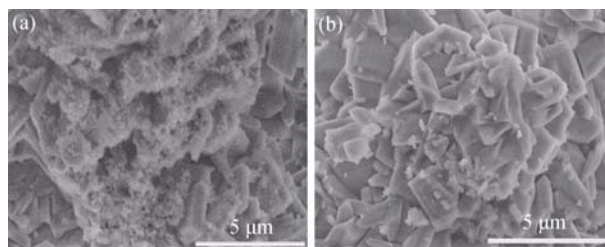


图 4 170°C 晶化(a) 1 d 和 (b) 2 d 的 ZSM-22 大颗粒 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of as-calcined ZSM-22 particles crystallized at 170°C for (a) 1 d and (b) 2 d

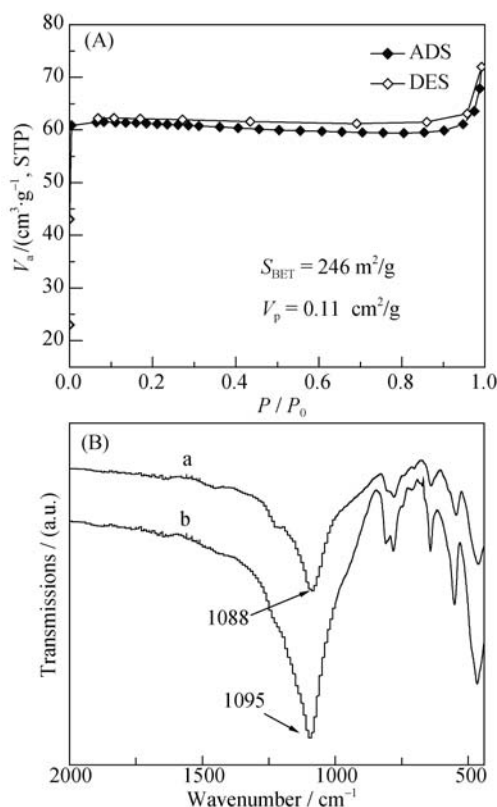


图 5 颗粒状 ZSM-22 的 N_2 吸脱附曲线及 FT-IR 曲线
Fig. 5 (A) N_2 adsorption-desorption isotherm of as-calcined ZSM-22 particle synthesized with PU foam of 16 cm^3 ; (B) FT-IR spectra of (a) as-synthesized and (b) as-calcined ZSM-22 particle obtained with PU foam of 16 cm^3

为 $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$, 进一步说明合成的颗粒状 ZSM-22 具有规整的微孔结构, 结晶度高。

焙烧前和焙烧后的 ZSM-22 颗粒样品的红外表征结果如图 5(B) 所示。焙烧前后 ZSM-22 颗粒体的红外振动谱图基本一致, 属于 TON 结构特征谱图。但是四面体骨架的振动波数有所区别, 焙烧前的分子筛在 1088 cm^{-1} 处有特征峰, 而焙烧后的样品在 1095 cm^{-1} 处有较强的特征峰出现。这主要是因为未焙烧的分子筛样品结构中存在离子液体结构导向剂及少量碳化后的海绵, 使得 Si-O 键的振动频率较低, 因此谱峰向低波数方向位移^[20]。

将直接合成的 ZSM-22 颗粒材料与后处理成型的颗粒材料浸渍相同量的 CuO, 得到两种 CuO/ZSM-22 样品, 即 CuO/ZSM-22P-S 和 CuO/ZSM-22P-P, 其晶相和孔道结构的表征结果如图 6 所示。可见, 同直接合成的大颗粒样品相比, 后处理成型样品的结晶度和比表面积都大幅降低。进一步用 N_2O -TPD 分析这两种材料, 结果如图 7 所示。两种材料都在 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 区间出现一个较强的 N_2O 脱附峰。利用 Origin 软件对脱附曲线 $40\sim 550^\circ\text{C}$ 区间进行积分, 计算出 ZSM-22P-S 样品的峰面积值为 282979,

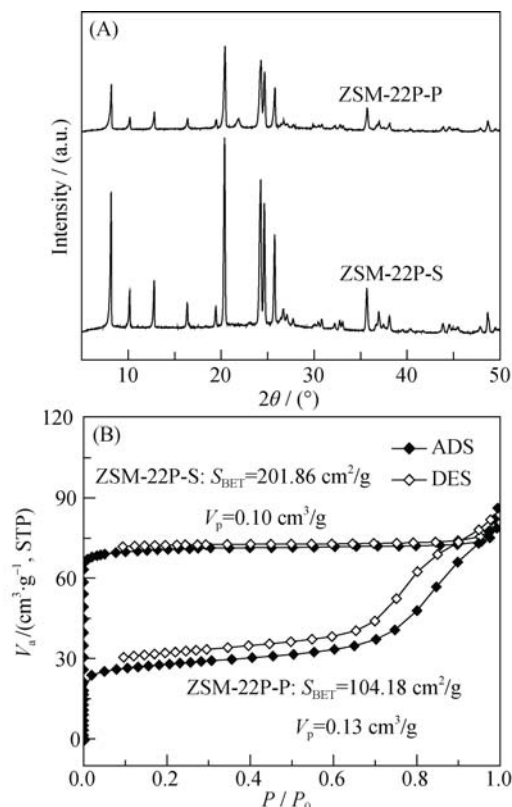


图 6 CuO/ZSM-22 颗粒 XRD 图谱及 N_2 吸附-脱附曲线
Fig. 6 (A) XRD patterns and (B) N_2 adsorption-desorption isotherm of the CuO/ZSM-22 particles

ZSM-22P-P 样品的峰面积值为 116135。直接合成的 ZSM-22 大颗粒材料的脱附峰面积比后处理成型样品的峰面积显著提高, 表明一步合成的 ZSM-22P-S 样品在浸渍相同量的 CuO 后, 比使用粘结剂成型的 ZSM-22P-P 样品具有更高的 N_2O 吸附量。粘结剂成型不可避免地部分堵塞分子筛的微孔孔道, 导致表面积的降低, 而且使整个样品的结晶度下降(图 6), 从而影响所负载的活性中心 CuO 对于吸附质 N_2O 的可接触性。相对来说, 直接合成的 ZSM-22 大颗粒材料无需粘结剂成型, 较完美地保留了 ZSM-22

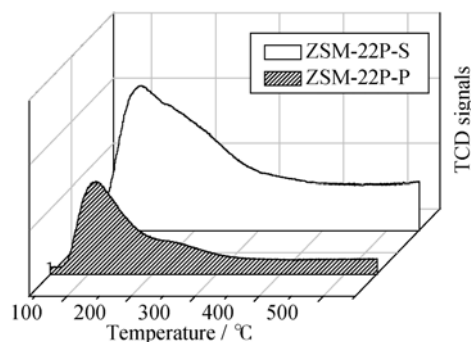


图 7 CuO/ZSM-22 颗粒样品的 N_2O -TPD 曲线
Fig. 7 N_2O -TPD curves of CuO/ZSM-22 particles

晶体的固有性能, 因而其作为载体负载 CuO 显示出更高的 N₂O 吸附量。

3 结论

采用海绵辅助的离子液体干胶法直接合成了高结晶度的纯相 ZSM-22 颗粒材料。在合成过程中加入海绵是获得颗粒状形貌的关键。海绵的加入使得硅物种前驱体形成的凝胶填充到海绵空旷的骨架中, 在干燥和晶化过程中相互联接成颗粒状结构, 焙烧脱除海绵后, 原有的宏观大颗粒形貌得以保持。另外, 离子液体干胶法也是得到高结晶度 ZSM-22 大颗粒的必要条件。浸渍相同量 CuO 后将所得颗粒材料与常用的粘结剂成型制备的样品的 N₂O-TPD 结果表明, 一步成型的材料表现出更高的 N₂O 吸附性能。这种海绵辅助的合成路线简单高效, 实现了 ZSM-22 分子筛颗粒体材料的一步合成。

参考文献:

- [1] GOUNDER R, IGLESIA E. The catalytic diversity of zeolites: confinement and solvation effects within voids of molecular dimensions. *Chem. Commun.*, 2013, **49**(37): 3854–3856.
- [2] BUI L, LUO H, GUNTHER W R, *et al.* Domino reaction catalyzed by zeolites with bronsted and lewis acid sites for the production of valerolactone from furfural. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**(31): 8022–8025.
- [3] LUPULESCU A I, RIMER J D. *In situ* imaging of silicalite-1 surface growth reveals the mechanism of crystallization. *Science*, 2014, **344**(6185): 729–732.
- [4] OEZASSLAN M, HEGGEN M, STRASSER P. Size-dependent morphology of dealloyed bimetallic catalysts: linking the nano to the macro scale. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(1): 514–524.
- [5] SUN Z K, DENG Y H, ZHAO D Y, *et al.* Hierarchically ordered macro-/mesoporous silica monolith: tuning macropore entrance size for size-selective adsorption of proteins. *Chem. Mater.*, 2011, **23**(8): 2176–2184.
- [6] VASILIEV P, AKHTAR F, GRINS J, *et al.* Strong hierarchically porous monoliths by pulsed current processing of zeolite powder assemblies. *ACS Appl. Mater. Interface*, 2010, **2**(3): 732–737.
- [7] XUE C F, WANG J X, TU B, *et al.* Hierarchically porous silica with ordered mesostructure from confinement self-assembly in skeleton scaffolds. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(2): 494–503.
- [8] SERRANO D P, ESCOLA J M, PIZARRO P. Synthesis of strategies in the search for hierarchical zeolites. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(9): 4004–4035.
- [9] LI X, WANG X P, CHEN H G, *et al.* Hierarchically porous bioactive glass scaffolds synthesized with a PUF and P123 contemplated approach. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(17): 4322–4326.
- [10] XUE C F, TU B, ZHAO D Y. Evaporation-induced coating and self-assembly of ordered mesoporous carbon-silica composite particles with macroporous architecture on polyurethane foams. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**(24): 3914–3921.
- [11] CAI R, LIU Y, YAN Y S. Ambient pressure dry-gel conversion method for zeolite MFI synthesis using ionic liquid and microwave heating. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(37): 12776–12777.
- [12] ZHOU J, HUA Z, ZHAO J J, *et al.* A micro/mesoporous aluminosilicate: key factors affecting framework crystallization during steam-assisted synthesis and its catalytic property. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(32): 6764–6771.
- [13] ZHANG X Y, SHEN Q, HE C, *et al.* Investigation of selective catalytic reduction of N₂O by NH₃ over an Fe-Mordenite catalyst: reaction mechanism and O₂ effect. *ACS Catal.*, 2012, **2**(4): 512–520.
- [14] ZHOU H B, HU P L, HUANG Z, *et al.* Preparation of NiCe mixed oxides for catalytic decomposition of N₂O. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**(12): 4504–4509.
- [15] HABER J, NATTICH M, MACHEJ T. Alkali-metal promoted rhodium-on-alumina catalysts for nitrous oxide decomposition. *Appl. Catal., B*, 2008, **77**(3/4): 278–283.
- [16] ATES A, REITZMANN A, WATERS G. Surface oxygen generated upon N₂O activation on iron containing ZSM-5 type zeolites with different elemental composition. *Appl. Catal., B*, 2012, **119–120**: 329–339.
- [17] LI C L, SHEN Y S, SHEN S B, *et al.* Supported Ni-La-O_x for catalytic decomposition of N₂O I: component optimization and synergy. *RSC Adv.*, 2014, **4**(55): 29107–29119.
- [18] CHANG K S, SONG H, PARK Y S, *et al.* Analysis of N₂O decomposition over fixed bed mixed metal oxide catalysts made from hydrotalcite-type precursors. *Appl. Catal., A*, 2004, **273**(1/2): 223–231.
- [19] WEN H M, ZHOU Y, WANG J, *et al.* Pure-silica ZSM-22 zeolite rapidly synthesized by novel ionic liquid-directed dry-gel conversion. *RSC Adv.*, 2014, **4**(91): 49647–49654.
- [20] SADOWSKA K, GORA-MAREK K, DATKA J. Accessibility of acid sites in hierarchical zeolites: quantitative IR studies of pivalonitrile adsorption. *J. Phys. Chem.*, 2013, **117**(18): 9237–9244.