引用格式：杜敬鑫，王浩，方伟，等.K^+改性$CuFe_2O_4$催化剂微波脱硝性能[J].材料工程，2026，54(6)：221-229.
DU Jingxin，WANG Hao，FANG Wei，et al.Microwave denitration performance of K^+-modified $CuFe_2O_4$ catalyst[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(6)：221-229.

K^+改性$CuFe_2O_4$催化剂微波脱硝性能

杜敬鑫，王　浩*，方　伟，王柏涛
（武汉理工大学 材料科学与工程学院，武汉 430070）

摘要：采用溶胶-凝胶法在自制的吸波发热陶瓷表面制备了纳米$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$复合催化剂涂层，并在不同条件下（微波辐射功率0～50 W，反应温度250～600 ℃、氧气浓度0%～6%），研究了该催化剂直接催化分解NO气体的性能及影响其变化的规律；采用XRD、SEM、H_2-TPR和O_2-TPD等测试表征方法对该催化剂的相组成、微观结构及催化活性进行了分析与表征。研究结果表明：合$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$催化活性最佳，当反应温度350 ℃，微波功率10 W，氧浓度4%条件下，NO转化率最高达到92.8%且具有良好的催化稳定性。掺杂一定量K^+的$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$催化剂能够促进氧空位的形成与增多，有利于催化反应的进行；在微波辐射的作用下，催化剂表面的氧空位与极性气体分子NO能够有效吸收微波能量，进而被活化，显著提升NO分解效率。

关键词：微波催化；NO直接分解；尖晶石；催化剂；纳米复合材料；氧空位
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000481　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000481
中图分类号：TB34　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)06-0221-09

Microwave denitration performance of K^+-modified $CuFe_2O_4$ catalyst

DU Jingxin，WANG Hao*，FANG Wei，WANG Baitao
（School of Materials Science and Engineering，Wuhan University of Technology，Wuhan 430070，China）

Abstract：The nano $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ composite catalyst coatings are fabricated on the surface of a self-made absorbing and heating ceramic *via* the sol-gel method. The performance of this catalyst in directly catalyzing the decomposition of NO gas and the rules influencing its changes are studied under different conditions (microwave radiation power of 0-50 W, reaction temperature of 250-600 ℃, and oxygen concentration of 0%-6%). The phase composition, microstructure, and catalytic activity of the catalyst are analyzed and characterized by XRD, SEM, H_2-TPR, and O_2-TPD testing methods. The results show that in the case of different K^+ doping amounts, $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ catalysts all generate uniform nanocrystalline particles with a spinel structure. With the increase of K^+, as well as the increase of reaction temperature and microwave power, the NO decomposition conversion efficiency of $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ catalysts shows a trend of first increasing and then decreasing. The increase in oxygen concentration is beneficial for NO conversion. $Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$ catalyst reaches the highest NO conversion value of 92.8%, under the reaction temperature of 350 ℃, microwave power of 10 W, and oxygen concentration of 4%. The $Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$ catalyst doped with a certain amount of K^+ can promote the formation and increase of oxygen vacancies, which is conducive to the catalytic reaction. Meanwhile, under microwave radiation, the oxygen vacancies on the catalyst surface and polar gas molecules NO can absorb microwave energy and be activated, thereby enhancing the NO decomposition efficiency.

Key words：microwave catalyst；NO direct decomposition；spinel；catalyst；nano composite；oxygen vacancy

氮氧化物(NO_x)是环境污染的主要来源之一[1-2]，主要产生于火力发电、机动车尾气排放及各类工业活动和人类行为中。这些污染物不仅对环境造成严重影响，还对公众健康构成重大威胁。目前，选择性催

化还原(SCR)技术在国内外被广泛用于处理工业废气中的氮氧化物。然而,该技术消耗大量氨还原剂且运行成本高;同时存在催化剂因酸性气体和重金属毒害而失活,以及氨还原剂逃逸引发的二次污染等问题[3-4]。因此,开发高效环保、低成本的氮氧化物去除技术已成为大气污染治理中的关键课题。

直接催化分解 NO_x 被认为是一种理想和环保的脱硝方法[5]:即通过使用催化剂,可以显著降低 NO_x 分解反应的活化能垒(364 kJ·mol^{-1}),从而实现高效低成本的 NO_x 去除。这类直接催化分解 NO_x 的活性催化剂主要包括贵金属[6-7]、金属离子交换分子筛[8-9]和金属氧化物[10]。宋亦伟等[11]制备的 Pt/TiO_2 催化剂,在 250 ℃和高空速条件下,NO 转化率可达 90%。Liu 等[12]通过离子交换法制备了掺杂 La 和 Ni 的 Cu-ZSM-5 分子筛催化剂,显著提升了 NO 分解活性。Khaledian 等[13]通过等离子体表面氩改性技术提升了 $LaMnO_3/CeO_2$ 催化剂的性能,在 500 ℃下实现了 79.7% 的 NO 分解效率。

微波辅助催化是提升催化剂脱硝活性的有效方法[14],研究表明,微波辐射不仅能够活化催化剂的活性位点,改善催化活性,还能够使极性分子 NO 被活化并解离成活化的吸附态 N^* 和活化的吸附态 O^*,二者各自结合生成 N_2 和 O_2 完成 NO 的直接分解[15]。微波吸收性材料如 Mn、Co、Fe 等氧化物在微波场中表现出高催化活性,能促进 NO 直接分解[16]。Xu 等[17]利用微波辅助 $BaMnO_3$ 催化剂分解 NO,提升了抗氧阻抑性能;Tang 等[18]研究显示微波加热显著提高 Co/HZSM-5 催化剂的 NO 转化率。

在这类直接分解 NO 的催化剂中,贵金属催化剂在低温环境下表现出较高的活性,然而其价格较为昂贵;分子筛催化剂在高温条件下的热稳定性不足,且存在氧阻抑现象[19-20],不适用于中高温环境下的 NO_x 直接分解,而尖晶石型复合金属氧化物成本低、热稳定性好,且具有优异的 NO 吸附能力和催化活性等优点[21-22]。在 $CuFe_2O_4$ 尖晶石结构催化剂中,部分 Fe^{3+} 可以在催化过程中被还原为低价态的 Fe^{2+},形成氧空位复合氧化物 $CuFe_2O_{4-\delta}$($\delta<1$),处于亚稳定态,具有较强的还原性,同时这部分 Fe^{2+} 可以通过从表面吸附的 NO 中夺取氧原子,重新生成 $CuFe_2O_4$,并保持尖晶石晶格结构不变[23],此外,K^+ 掺杂导致尖晶石结构晶格畸变及表面氧空位的形成,据研究,K^+ 和 Cu^{2+} 间氧化态的不平衡是表面氧空位形成以补偿正电荷损失的原因[24]。

本工作选择铁基尖晶石 $CuFe_2O_4$ 为研究对象,在 A 位引入价态和离子半径不同于 Cu^{2+} 的 K^+ 进行取代,采用溶胶-凝胶法在自制的吸波发热陶瓷表面制备纳米 $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$(x=0.05,0.1,0.15)催化剂涂层,研究在不同微波辐射功率下,考察反应温度、氧气浓度以及不同 K^+ 掺杂量对该复合催化剂直接分解 NO 性能的影响规律,并通过讨论氧空位在催化过程中的作用,阐述 K^+ 改性 $CuFe_2O_4$ 催化剂对 NO 的分解机理,对选择合适的催化剂提供理论参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

$Fe(NO_3)_3·9H_2O$、$Cu(NO_3)_2·3H_2O$、KNO_3、柠檬酸($C_6H_8O_7·H_2O$),均为分析纯,均购自国药集团化学试剂有限公司;载体为自制球型吸波发热陶瓷。

1.2 $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 催化剂的制备

以柠檬酸为络合剂,采用溶胶-凝胶法制备了 $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 催化剂。首先,将 0.075 mol 金属硝酸盐按摩尔比(Cu^{2+}∶K^+∶Fe^{3+}=0.95∶0.05∶2,0.9∶0.1∶2,0.85∶0.15∶2)溶解于蒸馏水中,随后加入金属离子摩尔数 1.5 倍的柠檬酸,在水浴锅中 60 ℃下搅拌 2 h,得到前驱体溶液。

首先,将前驱体溶液置于烘箱中,在 110 ℃脱水 12 h,获得蓬松的干凝胶。将干凝胶充分研磨后置于马弗炉中,缓慢升温至 700 ℃并焙烧 2 h,制得 $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 催化剂粉末;同时,将吸波发热陶瓷载体加入上述制备的前驱液中,静置 20 min 后进行微波干燥,同样置于马弗炉中缓慢升温至 700 ℃焙烧 2 h,制得负载于吸波发热陶瓷上的 $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 催化剂涂层。

1.3 催化剂表征

$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 催化剂粉末的物相组成采用 Empyrean 型 X 射线衍射仪表征测试。使用的放射源为 Cu 靶 Kα 射线,工作电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA,衍射角的测量范围为 10°~80°,扫描速度 10 (°)/min,扫描幅度 0.01°。

催化剂涂层的微观形貌以及元素分布采用 JEM-F200 型场发射透射电镜来表征。电子枪类型为热场发射枪,加速电压为 200 kV,采用 JED2300 T 超级能谱仪系统。

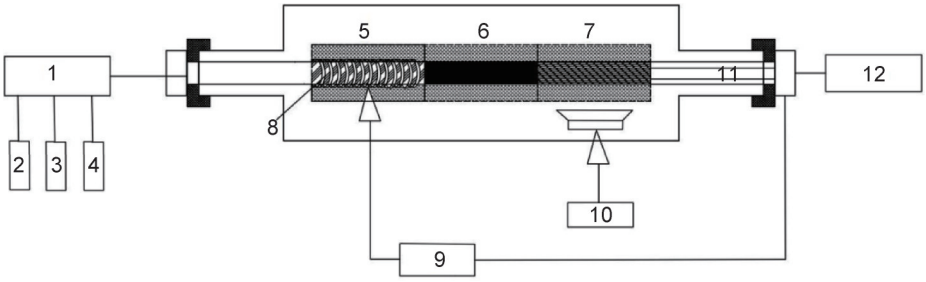
催化剂粉末的活性采用 AutoChem Ⅱ2920 仪器进行测试。

1.4 催化剂分解 NO 性能评价

1.4.1 微波脱硝反应实验装置

对负载于吸波发热陶瓷表面的 $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 催化剂涂层进行微波催化活性测试。实验装置如图 1 所

示，由 NO、O_2、N_2 的气体分配系统、微波反应系统和烟气分析仪等部分组成。测试条件为：进口气体为 5%（体积分数，下同）NO、0%～6% O_2 和平衡气体 N_2；NO 浓度为 1339 mg/m³；反应温度范围为 250～600 ℃；混合气体流量为 1000 mL/min；微波功率范围为 0～50 W。



(1) gas mixing equipment;(2) oxygen;(3) nitrogen;(4) nitric oxide;(5) preheating section;
(6) isolation segment;(7) catalytic segment;(8) heating resistance wire;(9) temperature control instrument;(10) magnetron;(11) thermocouple;(12) gas analyzer

图 1　微波反应系统示意图

Fig.1　Schematic diagram of microwave reaction system

1.4.2　催化 NO 分解性能评价

在 NO 分解反应中，N_2 是主要产物，NO_2 是副产物。NO 转化率（$X(NO)$）和 N_2 选择性（$S(N_2)$）可用式(1)，(2)表示：

$$X(NO)=\frac{C_1(NO)-C_2(NO)-C_2(NO_2)}{C_1(NO)}\times 100\% \tag{1}$$

$$S(N_2)=\frac{C_1(NO)-C_2(NO)-C_2(NO_2)}{C_1(NO)-C_2(NO)}\times 100\% \tag{2}$$

式中：$C_1(NO)$ 为 NO 的进气浓度；$C_2(NO)$ 和 $C_2(NO_2)$ 分别为 NO 和 NO_2 的出气浓度。

2　结果与讨论

2.1　催化剂的相组成、涂层微观形貌及氧化还原性能与活性表征

2.1.1　$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 催化剂相组成

对 700 ℃下焙烧 2 h 后的 $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 催化剂粉末进行了 XRD 表征。结果如图 2 所示，x=0 时，催化剂的主晶相是 $CuFe_2O_4$，部分少量杂相是 CuO，随着 K^+ 的引入，$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 催化剂的主晶相为 $CuFe_2O_4$ 且 $CuFe_2O_4$ 中的 CuO 相消失。这说明 K^+ 的引入，有利于 $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 尖晶石结构的形成；当 x=0.05～0.15 时，K^+ 融入尖晶石 $CuFe_2O_4$ 的晶格结构中，取代了 Cu^{2+} 位于四面体的 A 位[24]，形成了单一的尖晶石结构。此外，从图中还可以看出，由于 K^+ 的掺入，所得 $CuFe_2O_4$ 样品中(211)面的衍射峰向较低的 2θ 值偏移，衍射峰变宽且强度减弱。这是由

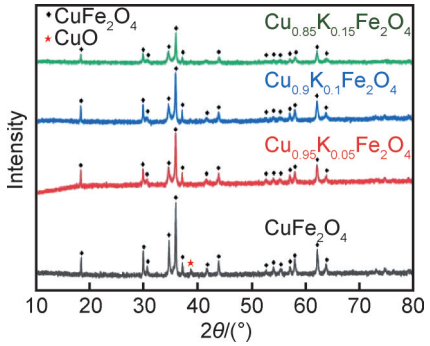


图 2　$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 催化剂的 XRD 图谱

Fig.2　XRD spectra of $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ catalysts

于 K^+ 的半径（1.38 Å）大于 Cu^{2+}（0.73 Å），导致了晶胞参数改变。$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 催化剂晶胞参数计算结果如表 1 所示。

表 1　$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 催化剂粉末的晶胞参数

Table 1　Crystal cell parameters of $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ catalyst powder

Sample	a/Å	b/Å	c/Å
x=0	5.8013	5.8013	8.6542
x=0.05	5.8193	5.8193	8.6768
x=0.1	5.8242	5.8242	8.6771
x=0.15	5.8281	5.8281	8.6785

计算结果表明，随着 K^+ 掺杂量的增加，$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 晶胞参数逐渐增大，这是因为较大离子半径的 K^+ 取代较小离子半径的 Cu^{2+}，引起晶格畸变，导致了晶胞体积膨胀，这与 XRD 分析结果一致。

$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ 催化剂在 100～1000 cm^{-1} 范围下的拉曼光谱如图 3 所示，4 个拉曼激活峰分别在 184、479、550、689 cm^{-1} 这与 Verma 等[25]的研究结果大致吻

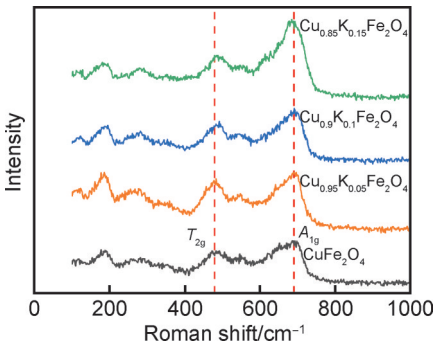


图3 $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ catalysts

合，其中479、689 cm^{-1}处的谱带分别归属于尖晶石$CuFe_2O_4$的T_{2g}和A_{1g}，在689 cm^{-1}处的峰归属于四面体亚晶格中氧原子的伸缩[26]，在479 cm^{-1}处的峰归属于八面体亚晶格中氧原子的不对称伸缩[27]，在K^+掺杂的拉曼光谱中没有发现明显的带移，表明K^+的掺杂没有改变$CuFe_2O_4$晶体的结构[28]，这与XRD表征结果一致。并且当掺杂量增加时，晶格发生畸变，原子间距增大，导致极化率增大，从而增强拉曼峰强度。

2.1.2 $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂涂层表面微观形貌及元素分析

图4为$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂的SEM表征。图中可以看出，催化剂是由许多颗粒和孔洞聚集而成的海绵状结构[29]；当$x\leqslant0.1$时，催化剂的颗粒尺寸呈现出减小的趋势。晶粒减小可能是由于少量K^+的引入抑制了晶粒的生长；然而，随着K^+掺杂量的进一步增加，催化剂晶粒反而增大，这可能是由于过量引入K^+降低了$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$合成温度，从而促进了$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$（$x=0.15$）晶粒生长。

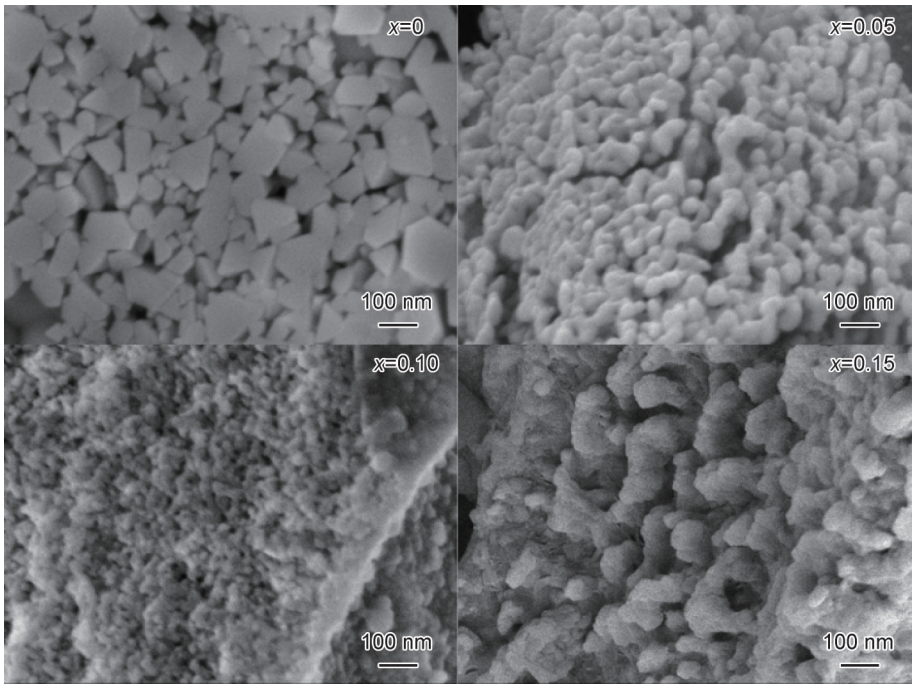


图4 $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ catalysts

图5为$CuFe_2O_4$和$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$的EDS分析数据，反映了催化剂表面元素组成。图5(a)中$CuFe_2O_4$催化剂的元素的质量分数顺序为Fe>O>Cu，与理论值相符。图5(b)的EDS数据反映了$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$催化剂中Fe、Cu、O、K元素的存在。

2.1.3 $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂的氧化还原性能及活性评价

通过H_2-TPR技术评估了$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂粉末的相对还原性。如图6所示，样品可观察到3个显著的还原峰：在约250～400 ℃区间的反应峰值，归于$CuFe_2O_4$还原为Cu和Fe_3O_4[30]的反应过程；在400～650 ℃的较高温度区间的反应峰，则为Fe_3O_4还原为Fe的过程。最高峰值对应温度（T_{max}）代表还原能力，峰面积反应H_2消耗总量。从图中可以看出：随着K^+掺杂量的增加，H_2消耗总量呈现先增高后降低的趋势，$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$催化剂的峰面积最大，说明其还原能力最强。同时还发现，$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$催化剂在339 ℃的还原峰强度最高，说明其在该温度段内具有最强的催化还原能力，有利于NO的催化分解。

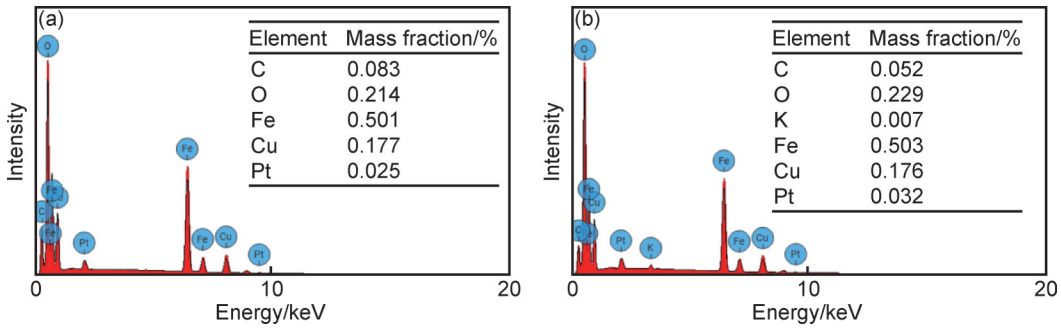


图5　$CuFe_2O_4$(a)和$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$(b)催化剂的EDS图像

Fig.5　EDS images of catalysts $CuFe_2O_4$(a) and $Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$(b)

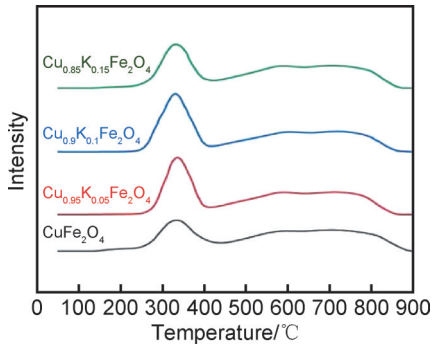


图6　$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂的H_2-TPR图

Fig.6　H_2-TPR curves of $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ catalysts

在催化过程中，铁酸盐催化剂能够释放出吸附态的氧离子(O^-)，参与NO的催化反应，促进其转化。因此采用O_2-TPD对$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂粉末进行了相对氧化性能的表征，结果如图7所示。图中反应峰的面积代表O_2脱附总量，峰面积越大，表明其氧脱附能力越强，从而更有利于NO直接分解。300～800 ℃的反应峰代表了$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂所产生的化学吸附，即在氧空位上的氧的脱附[5]；$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂氧脱附能力随着K^+掺杂量的增加而增强，其排序为：$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$>$Cu_{0.95}K_{0.05}Fe_2O_4$>$Cu_{0.85}K_{0.15}Fe_2O_4$>$CuFe_2O_4$。

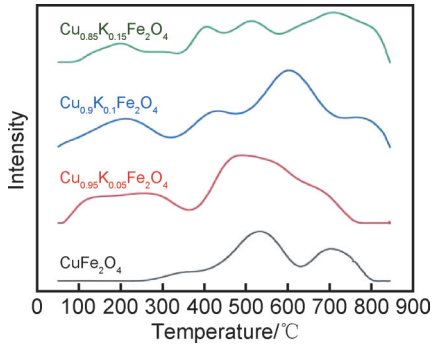


图7　$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂的O_2-TPD图

Fig.7　O_2-TPD curvs of $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ catalysts

2.2　$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂微波直接催化分解NO的性能分析

2.2.1　微波条件下反应温度对催化性能的影响

图8为在微波辐射下，$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂涂层的NO催化转化率与反应温度的关系，反应条件：NO浓度为1226 mg/m³，O_2浓度为4%，微波功率为10 W，N_2为平衡气体，气体流量为1000 mL/min。当$CuFe_2O_4$催化剂的温度从250 ℃升高至600 ℃时，NO转化效率呈现出先上升后下降的趋势，并在350 ℃时表现出最高活性，转化率为63.2%；随着K^+掺杂量的增加，$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂的催化活性也表现出先提升后降低的趋势，其中$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$催化剂展现出最佳的催化活性，转化率高达87.3%。

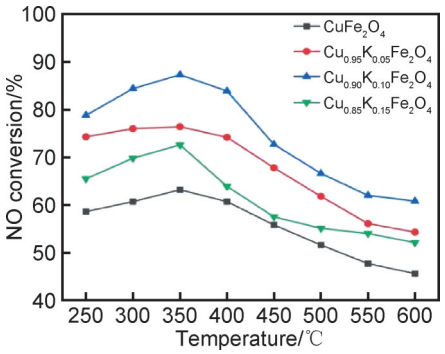


图8　微波辐射下$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂涂层的NO催化活性与反应温度的关系

Fig.8　Relationship between NO catalytic activity and reaction temperature of $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ catalysts coating under microwave radiation

由H_2-TPR结果可知，催化剂普遍在350 ℃左右表现出高活性。同时反应温度的增高会使气体自身的反应活性增加，增大NO转化率。但NO分解反应的$\Delta_r H_m^\ominus$小于零，为放热反应，因此过高温度导致脱硝性能降低；在同一温度下，$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$的催化活性最高是由于其晶粒最小，表面孔隙最多，表明其表面氧空位数量最多。催化活性降低的原因在于，当K^+掺入

量超过一定限度时，可能会引发催化剂结构的不稳定性，进而影响催化剂活性位点的分布，最终导致催化效率的下降。此外，过多的K^+还可能覆盖催化剂的活性中心，阻碍反应物与活性中心的接触，导致催化活性的下降[31]。因此，适量K^+掺杂是优化$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂性能的关键。

2.2.2 微波条件下氧浓度对催化性能及选择性的影响

图 9 为微波辐射条件下，$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂涂层的NO催化活性及N_2选择性与氧浓度之间的关系，反应条件：氧含量变化范围0%～6%，温度350 ℃。从图9(a)可以看出，随着氧浓度的增加，NO转化率逐渐提高。当氧浓度达到6%时，$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$的NO转化率达到了91%；由图9(b)还可看到，$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂的氮气选择性随着氧浓度上升而缓慢下降。当氧浓度为6%时，$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$催化剂的氮气选择性最高达到97.6%，这些现象表明催化剂在高氧浓度情况下仍倾向于将NO分解为N_2而不是转化为NO_2。这一现象归因于微波的选择性效应，微波电磁场促进了NO极性分子的激活[32-33]，从而降低了非极性分子O_2占据活性位点，减少了对NO分解的抑制，消除了$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂的氧阻抑效应。同时，可以发现催化剂的N_2选择性降低伴随着NO转化率的升高，这说明NO_2的生成可能有助于促进NO的转化。

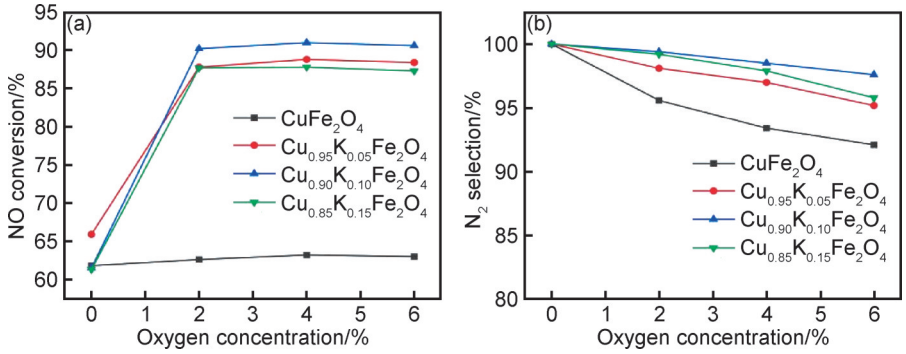


图9 微波辐射下$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂涂层的NO催化分解性能(a)与N_2选择性(b)与氧浓度的关系

Fig.9 Relationship between NO catalytic decomposition performance(a) and N_2 selectivity(b) of $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ catalyst coating under microwave radiation and oxygen concentration

2.2.3 微波条件下功率对催化性能的影响

图 10 为微波辐射下$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂涂层的NO催化活性与功率的关系，反应功率为0～50 W。随着功率的升高，$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂的NO催化活性先升高后降低。当微波功率为10 W时，$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$催化剂上NO转化率为92.8%。当微波功率为0 W时，$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂的催化活性均较低，与当前研究的结果相符[34]。较低功率的微波可以提高$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂上的NO转化率，是因为微波辐照具有活化$CuFe_2O_4$催化剂表面活性位点，提升催化剂表面氧空位含量[35]，活化极性气体分子反应物NO气体分子，加快化学反应的“非热效应”作用[36]；由于NO直接分解反应是放热反应，高功率微波会引起催化剂涂层迅速升温，微波辐照的“热效应”不利于分解反应的进行，微波功率增大导致了NO分解效率降低。

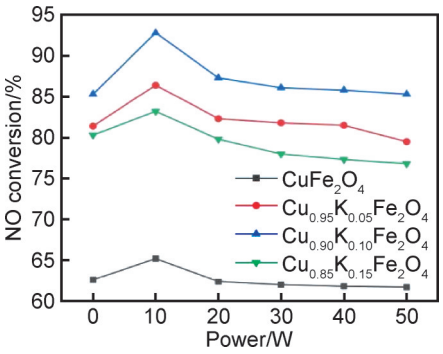


图10 微波辐射下$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$催化剂涂层的NO催化活性与功率的关系

Fig.10 Relationship between NO catalytic activity and power of $Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$ catalyst coating under microwave radiation

2.2.4 微波催化分解NO催化产率计算及重复性能分析

根据负载前及负载并煅烧后的吸波发热陶瓷球的质量，计算出催化剂的质量约为0.837 g，因此在NO浓度为1339 mg/m³、混合气体流量1000 mL/min、NO转化率92.8%条件下，催化剂的催化产率约为1.485 mg/(min·g)。

图 11(a)为$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$催化剂微波催化分解NO稳定性测试结果。结果显示，经过4次循环后，其微波催化活性并没有显著下降，催化分解效率仍然高达88.4%，表明$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$催化剂具有优异的微波催化稳定性。此外，为了进一步评估$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$微

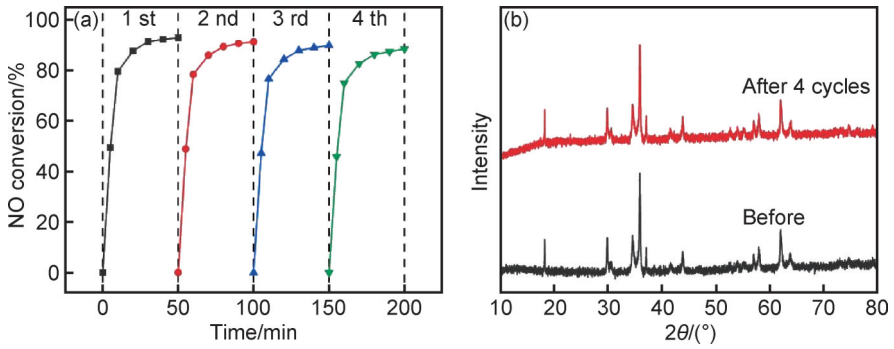


图 11　微波辐射下 $Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$ 催化剂分解 NO 循环 4 次的转化率曲线(a)及循环后的 XRD 图谱(b)

Fig.11　Conversion rate curves of $Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$ catalyst for NO decomposition under microwave radiation for 4 cycles(a) and XRD patterns before and after cycling(b)

波催化材料的结构稳定性，对其经过 4 次催化后的回收物进行了 XRD 表征，如图 11(b)所示。可见循环测试前后并无明显差异，这表明 $Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$ 微波催化材料具有出色的可回收性和重复性，在实际应用中具有较大的潜力。

2.2.5　催化机理分析

为了进一步研究 $Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$ 催化剂改性掺杂的催化机理，研究改性前、后催化剂的表面化学状态及元素价态变化，对其进行 XPS 分析(图 12)。在未掺杂的 $CuFe_2O_4$ 的 O 1s 光谱中可以观察到位于 529.38、530.68 eV 的 2 个峰，这分别归因于晶格氧物种和吸附氧(OH^-)[37]，说明了 $CuFe_2O_4$ 对 NO 具有优异的吸附、活化和转化性能。K^+ 掺杂的 $Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$ 样品，O 1s 曲线拟合为 3 个峰，在 529.38 eV 处的晶格氧的峰由于 K^+ 取代而向 529.68 eV 的较高结合能移动。另外，发现在 530.68 eV 处与表面吸附有关的峰增加到 531.48 eV。由此可以看出，K^+ 的掺入能够影响气相氧、吸附氧和晶格氧之间的动态平衡，促进晶格氧的释放和吸附氧的形成，从而促进催化剂对 NO 的分解。

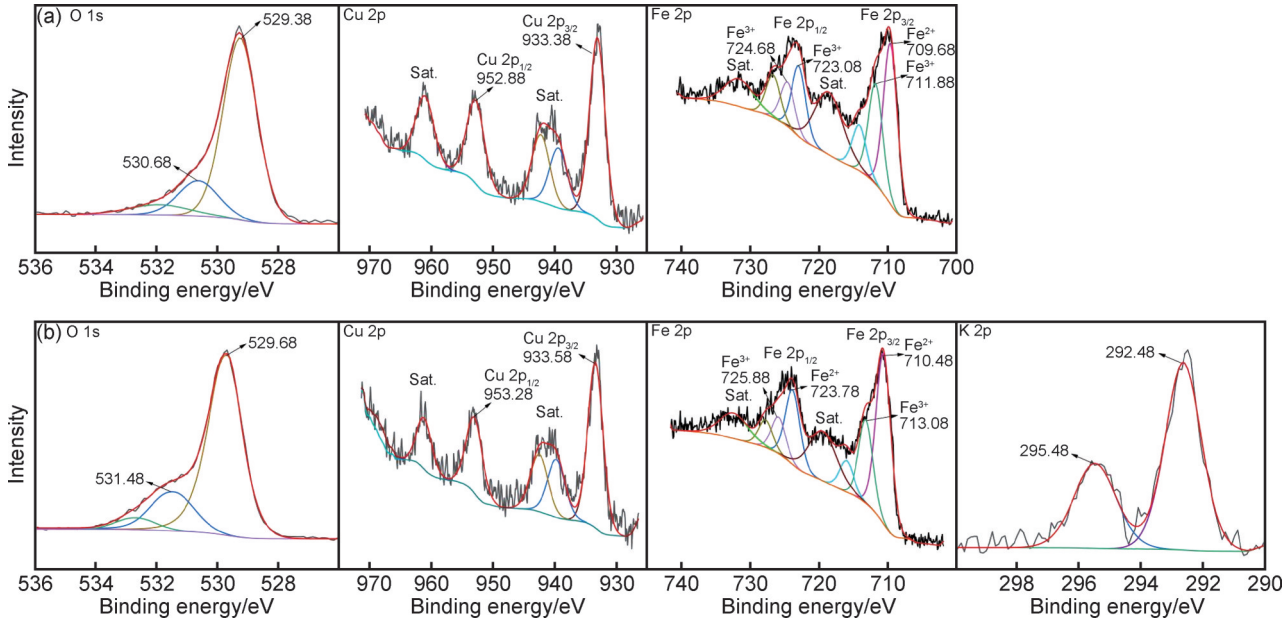


图 12　$CuFe_2O_4$(a)和 $Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$(b)的 XPS 谱图

Fig.12　XPS spectra of $CuFe_2O_4$(a) and $Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$(b)

Cu $2p_{3/2}$ 的结合能峰值为 933.38、933.58 eV，Cu $2p_{1/2}$ 线的峰值为 952.88、953.28 eV，这些峰值归因于 Cu^{2+}[38]。$CuFe_2O_4$ 和 $Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$ 的 Fe^{3+} 的化学状态和 Fe^{2+} 共存于表面，表明一定比例的 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+}，形成氧空位复合氧化物 $CuFe_2O_{4-\delta}$($\delta<1$)，处于亚稳定性态，具有较强的还原性，这部分 Fe^{2+} 可以通过从表面吸附的 NO 中夺取氧原子，重新生成 $CuFe_2O_4$；同时，低价的 K^+ 取代高价的 Cu^{2+}，因此，产生表面氧空位以补偿正电荷的不足[24]，这与图 12(b)中所示的氧空位的存在非常一致，进一步表明 K^+ 的掺

杂能够促进氧空位的形成与增多，氧空位可以从NO中夺取氧原子从而促进NO的分解。

3 结论

（1）采用溶胶-凝胶法在吸波发热陶瓷载体表面制备了$Cu_{1-x}K_xFe_2O_4$复合金属氧化物催化剂涂层，不同K^+掺杂量下均形为结构稳定的尖晶石相。当K^+掺杂量x=0.1时，$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$因其较小晶粒尺寸、较多孔隙率及较强的氧化还原能力而具备良好的催化活性，当催化温度为350 ℃时，NO转化率高达87.3%，远高于单一$CuFe_2O_4$催化剂。

（2）适宜的氧浓度能够显著提升改性催化剂的催化效率，并且在微波辐射下能显著改善改性催化剂的氧阻抑现象，降低了非极性分子O_2占据活性位点，减少了对NO分解的抑制作用。

（3）K^+改性后的$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$催化剂通过形成氧空位型复合氧化物，通过夺取NO中的氧原子来加速NO的分解；同时，适当的微波辐照能够活化$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$催化剂表面活性位点，增加氧空位含量，激活极性分子NO，在温度为350 ℃，氧浓度为4%，微波功率10 W的条件下反应50 min，$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$催化剂的NO分解效率最高达到92.8%。

（4）$Cu_{0.9}K_{0.1}Fe_2O_4$催化涂层的催化产率约为1.485 mg/(min·g)且具有良好的活性与结构稳定性，重复使用4次后，对NO的分解效率仍有88.4%并且结构保持稳定。

参考文献

[1] 周锐，陈思敏，张恩薇，等. 自支撑枝晶铜电极的控制制备及其电还原硝酸盐产氨性能[J]. 材料工程，2025，53(5)：179-188.
ZHOU Rui，CHEN Simin，ZHANG Enwei，et al. Controlled preparation of self-supporting dendritic Cu electrodes and their nitrate electroreduction performance to ammonia[J]. Journal of Materials Engineering，2025，53(5)：179-188.

[2] LIU X，ZHANG B，ZHAO W R，et al. Comparative effects of sulfuric and nitric acid rain on litter decomposition and soil microbial community in subtropical plantation of Yangtze River Delta region[J]. Science of the Total Environment，2017，601：669-678.

[3] 熊尚超，钟若兰，周诗雨，等. 固定源氨选择性催化还原脱硝催化剂研究进展[J]. 中国环境科学，2023，43(5)：2161-2170.
XIONG S C，ZHONG R L，ZHOU S Y，et al. Research progress on denitrification catalysts for selective catalytic reduction of ammonia from stationary sources[J]. China Environmental Science，2023，43(5)：2161-2170.

[4] 张涛，唐紫钰，米容立，等. 氢气选择性催化还原消除NO_x的研究进展[J]. 中国科学(化学)，2022，52(4)：549-559.
ZHANG T，TANG Z Y，MI R L，et al. Research progress in selective catalytic reduction of NO_x with H_2 in the presence of O_2[J]. Scientia Sinica Chimica，2022，52(4)：549-559.

[5] 徐文涛. 微波催化转化NO及微波效应的研究[D]. 湘潭：湘潭大学，2016.
XU W T. Study on microwave catalytic conversion of NO and microwave effect[D]. Xiangtan：Xiangtan University，2016.

[6] WANG X Q，SIGMON S M，SPIVEY J J，et al. Support and particle size effects on direct NO decomposition over platinum[J]. Catalysis Today，2004，96(1/2)：11-20.

[7] HALLDIN STENLID J，STREIBEL V，CHOKSI T S，et al. Assessing catalytic rates of bimetallic nanoparticles with active-site specificity：a case study using NO decomposition[J]. Chem Catalysis，2023，3(5)：100636.

[8] 司庆宇，樊星，张玮航，等. Fe和Cu分子筛催化剂同时催化NO_x还原和N_2O分解[J]. 中国环境科学，2024，44(9)：4826-4834.
SI Q Y，FAN X，ZHANG W H，et al. Simultaneous reduction of NO_x and decomposition of N_2O over Fe and Cu zeolite catalysts[J]. China Environmental Science，2024，44(9)：4826-4834.

[9] KUSTOVA M Y，KUSTOV A，CHRISTIANSEN S E，et al. Cu-ZSM-5，Cu-ZSM-11，and Cu-ZSM-12 catalysts for direct NO decomposition[J]. Catalysis Communications，2006，7(9)：705-708.

[10] LI Y，WANG X P，SHI C. The catalytic performance of Ba-Ce-Cu catalysts for N_2O decomposition[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering，2023，11(3)：109970.

[11] 宋亦伟，段继海，张自生，等. 催化氧化NO脱硝催化剂研究进展[J]. 当代化工，2019，48(10)：2424-2427.
SONG Y W，DUAN J H，ZHANG Z S，et al. Research progress of the denitration catalyst for catalytic oxidation of nitric oxide[J]. Contemporary Chemical Industry，2019，48(10)：2424-2427.

[12] LIU M K，ZHAO Y N，ZHAO H W，et al. The promotion effect of nickel and lanthanum on Cu-ZSM-5 catalyst in NO direct decomposition[J]. Catalysis Today，2019，327：203-209.

[13] KHALEDIAN H R，ZOLFAGHARI P，NEZHAD P D K，et al. Surface modification of $LaMnO_3$ perovskite supported on CeO_2 using argon plasma for high-performance reduction of NO[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering，2021，9(1)：104581.

[14] XU L J，FAN L H，HOU C X，et al. Effect of adding microwave absorber on structures and properties of hypercoal-based activated carbons[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed，2020，35(3)：488-494.

[15] 彭康. 微波催化低温高效脱除NO的研究[D]. 湘潭：湘潭大学，2018.
PENG K. Study on high efficiency removal of NO by microwave catalytic at low temperature[D]. Xiangtan：Xiangtan University，2018.

[16] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京：科学出版社，1999.
JIN Q H. Microwave chemistry[M]. Beijing：Science Press，1999.

[17] XU W T，SHI N，YOU Z M，et al. Low-temperature NO decomposition through microwave catalysis on $BaMnO_3^-$ based catalysts under excess oxygen：effect of A-site substitution by Ca，K and La[J]. Fuel Processing Technology，2017，167：205-214.

[18] TANG J W，ZHANG T，LIANG D B，et al. Direct decomposi-

tion of NO by microwave heating over Fe/NaZSM-5[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2002,36(1):1-7.

[19] 唐宇星,秦瑞香,王金波,等.活性炭负载金属氧化物催化NO直接分解[J].化学研究与应用,2017,29(3):420-424.
TANG Y X,QIN R X,WANG J B,et al.Direct catalytic decomposition of NO catalyzed by activated carbon supported transition mental oxides[J]. Chemical Research and Application, 2017, 29(3):420-424.

[20] 李海龙,肖萍,王涛,等.NO分解催化剂的研究进展[J].中国科学:化学,2014,44(12):1951-1965.
LI H L,XIAO P,WANG T,et al.Recent progress on catalysts used for NO decomposition[J].Scientia Sinica Chimica,2014,44(12):1951-1965.

[21] ZHANG Y,ZHAO L,KANG M D,et al.Insights into high CO-SCR performance of CuCoAlO catalysts derived from LDH/MOFs composites and study of H_2O/SO_2 and alkali metal resistance[J].Chemical Engineering Journal,2021,426:131873.

[22] SIERRA-PEREIRA C A,URQUIETA-GONZÁLEZ E A.Reduction of NO with CO on CuO or Fe_2O_3 catalysts supported on TiO_2 in the presence of O_2,SO_2 and water steam[J].Fuel,2014,118:137-147.

[23] 廖辉伟,穆兰,宋玉亮,等.纳米$CuFe_2O_4$催化硫酸铜热分解及机理研究[J].中国粉体技术,2009,15(3):34-37.
LIAO H W,MU L,SONG Y L,et al.Investigation on catalytic thermal decomposition behavior and mechanism of bluestone by $CuFe_2O_4$ nano-particles[J].China Powder Science and Technology,2009,15(3):34-37.

[24] FENG S J,YANG W,WANG Z B.Synthesis of porous $NiFe_2O_4$ microparticles and its catalytic properties for methane combustion[J].Materials Science and Engineering:B,2011,176(18):1509-1512.

[25] VERMA K,KUMAR A,VARSHNEY D.Effect of Zn and Mg doping on structural,dielectric and magnetic properties of tetragonal $CuFe_2O_4$[J].Current Applied Physics,2013,13(3):467-473.

[26] BALAJI M, CHITHRA LEKHA P, PATHINETTAM PADIYAN D. Core-shell structure in copper ferrite-polyaniline nanocomposite: confirmation by laser Raman spectra[J]. Vibrational Spectroscopy,2012,62:92-97.

[27] WANG Z W,LAZOR P,SAXENA S K,et al.High pressure Raman spectroscopy of ferrite $MgFe_2O_4$[J].Materials Research Bulletin,2002,37(9):1589-1602.

[28] HOU H L,XU G Y,TAN S J,et al.Effects of solvents on the synthesis and infrared radiation emissivity of $CuFe_2O_4$ spinels[J].Journal of Alloys and Compounds,2018,763:736-741.

[29] HOU H L,XU G Y,TAN S J,et al.A facile sol-gel strategy for the scalable synthesis of $CuFe_2O_4$ nanoparticles with enhanced infrared radiation property:influence of the synthesis conditions[J].Infrared Physics & Technology,2017,85:261-265.

[30] GAO Y,WANG S,LV L R,et al.Insights into the behaviors of the catalytic combustion of propane over spinel catalysts[J].Catalysis Letters,2020,150(12):3617-3625.

[31] LIU S,WU X D,LIU W,et al.Soot oxidation over CeO_2 and Ag/CeO_2:factors determining the catalyst activity and stability during reaction[J].Journal of Catalysis,2016,337:188-198.

[32] 房奎圳,张力冉,王栋民,等.微波有机合成及在混凝土减水剂制备中的应用研究进展[J].化工进展,2018,37(4):1575-1583.
FANG K Z,ZHANG L R,WANG D M,et al.Microwave organic synthesis and its application in concrete water-reducing agent[J].Chemical Industry and Engineering Progress,2018,37(4):1575-1583.

[33] 许家喜.微波与有机化学反应的选择性[J].化学进展,2007,19(5):700-712.
XU J X.Microwave irradiation and selectivities in organic reactions[J].Progress in Chemistry,2007,19(5):700-712.

[34] CHENG J,SONG L Y,WU R,et al.Promoting effect of microwave irradiation on CeO_2-TiO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH_3[J].Journal of Rare Earths,2020,38(1):59-69.

[35] ZEMLIANSKII P,MOROZOV D,KAPUSTIN G,et al.The influence of the synthesis route and microwave activation on the $CuFe_2O_4$ spinel mixed oxide catalysts activity in N_2O decomposition[J].Ceramics International,2024,50(18):34081-34090.

[36] 邓洁.微波催化甲烷二氧化碳重整及其微波催化效应的研究[D].湘潭:湘潭大学,2021.
DENG J.Study on carbon dioxide reforming of methane by microwave catalysis and its microwave catalytic effects[D].Xiangtan:Xiangtan University,2021.

[37] LI J,REN Y,JI F Z,et al.Heterogeneous catalytic oxidation for the degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by persulfate activated with $CuFe_2O_4$ magnetic nano-particles[J].Chemical Engineering Journal,2017,324:63-73.

[38] PAPANASILIOU J,AVGOUROPOULOS G,IOANNIDES T.Combined steam reforming of methanol over Cu-Mn spinel oxide catalysts[J].Journal of Catalysis,2007,251(1):7-20.

基金项目:国家自然科学基金(50372033)

收稿日期:2025-08-26;**录用日期**:2025-10-20

通讯作者:王浩(1968—),男,副教授,博士,主要研究多孔结构陶瓷、高温结构陶瓷、功能陶瓷、微波脱硝催化剂等,联系地址:湖北省武汉市洪山区珞狮路武汉理工大学材料科学与工程学院(430070),E-mail:wanghao0030@whut.edu.cn

(本文责编:齐　新)