

文章编号: 1001-3555(2013)01-0049-06

# K/LiCoO<sub>2</sub> 的制备及其同时催化去除碳烟和 NO<sub>x</sub> 的性能研究

俞华良, 陈铭夏\*, 邹谷初, 袁 坚, 上官文峰

(上海交通大学 燃烧与环境技术研究中心, 上海 200240)

**摘要:** 采用溶液燃烧法和浸渍法制备了铜铁矿结构的钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)及其负载K的系列催化剂样品, 并通过XRD、NO<sub>x</sub>-TPD、H<sub>2</sub>-TPR、程序升温反应等对其进行了结构表征与性能评价. 结果表明LiCoO<sub>2</sub>是一种能有效同时去除碳烟(PM)和NO<sub>x</sub>的催化剂; K负载可提高其催化活性, 其中10%K/LiCoO<sub>2</sub>具有最低的PM起燃温度(246℃)和最大NO<sub>x</sub>→N<sub>2</sub>转化率(35.9%); 催化剂表面生成的O<sup>2</sup>/O活性物种以及较强的NO<sub>x</sub>吸附存储能力可能是K/LiCoO<sub>2</sub>催化活性提高的原因.

**关键词:** 钴酸锂; 碳烟; NO<sub>x</sub>; 催化去除

**中图分类号:** O643.32 **文献标志码:** A

柴油发动机因其燃油经济性好、可靠性高、动力大、寿命长等优点, 越来越受到人们的关注. 但是柴油发动机尾气排放的主要污染物碳烟(PM)、NO<sub>x</sub>所造成的环境污染问题也同样颇受关注. 由于PM和NO<sub>x</sub>在发动机缸内的生成机理存在 trade-off 关系, 很难通过缸内燃烧控制技术将两者同时去除. 因此尾气后处理技术成为其满足日益严格的排放标准必不可少的手段.

自1989年Yoshida<sup>[1]</sup>提出在富氧条件下同时催化去除PM和NO<sub>x</sub>的理念以来, 众多国内外的研究结果表明<sup>[2-4]</sup>, 在简单金属氧化物<sup>[5-6]</sup>、钙钛矿型复合氧化物<sup>[7-8]</sup>、尖晶石型复合氧化物<sup>[9]</sup>、水滑石层状氧化物<sup>[10-11]</sup>等催化剂的作用下, PM氧化和NO<sub>x</sub>还原可在相同温度区间内进行, 即PM和NO<sub>x</sub>可同时催化去除. 但设计开发低PM起燃温度和高NO<sub>x</sub>-N<sub>2</sub>转化效率的催化剂仍然是该技术路线的关键. ABO<sub>2</sub>铜铁矿型复合氧化物多用于发光材料、太阳能电池、臭氧传感器等研究领域, 用于汽车尾气污染物去除方面的研究还比较少. 2001年, 赵峰等合成了CuCrO<sub>2</sub>、CuAlO<sub>2</sub>等具有铜铁矿结构的氧化物并考察其对CO-NO的催化去除性能, 该类型复合氧化物对CO-NO具有相当的氧化还原活性<sup>[12]</sup>. 2006年, Fino D等将LiCoO<sub>2</sub>负载在壁流式捕集器

上进行柴油机尾气颗粒物去除的研究, 获得了良好的催化效果<sup>[13]</sup>. 为考察ABO<sub>2</sub>型复合氧化物对柴油机尾气排放PM和NO<sub>x</sub>的同时催化去除性能, 我们采用溶液燃烧法制备了LiCoO<sub>2</sub>及其负载不同比例K的系列催化剂, 并通过H<sub>2</sub>-TPR, NO<sub>x</sub>吸脱附, 程序升温反应等对其进行结构表征和性能评价.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

LiCoO<sub>2</sub>的制备: 按化学计量比称取所需硝酸锂(LiNO<sub>3</sub>, 国药, 分析纯)、硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 国药, 分析纯)和尿素(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CO, 国药, 分析纯), 其中N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CO过量100%(即按化学计量比称取所需量的2倍). 将上述原料分别溶于一定量的去离子水中, 均匀混合, 配置成具有不同前驱体的浓缩水溶液. 将适量溶液倒入坩埚, 置于温度600℃的马弗炉中进行燃烧反应. 反应结束后继续在600℃热处理30 min, 随炉冷却至室温, 得到LiCoO<sub>2</sub>催化剂样品.

采用浸渍法对LiCoO<sub>2</sub>催化剂负载不同比例K. 将LiCoO<sub>2</sub>粉末浸渍在含一定量乙酸钾(CH<sub>3</sub>COOK, 国药, 分析纯)溶液中, 水浴搅拌蒸干, 100℃干燥过夜, 300℃预烧2 h, 700℃焙烧2 h, 得到K质量

收稿日期: 2013-01-03; 修回日期: 2013-01-31.

基金项目: 国家自然科学基金(20807027).

作者简介: 俞华良(1987-), 男, 硕士研究生.

\* 通讯联系人, E-mail: mxchen@sjtu.edu.cn.

分数为 2.5%、5.0% 和 10% 的催化剂样品, 分别记为: 2.5 K/LiCoO<sub>2</sub>、5.0 K/LiCoO<sub>2</sub> 和 10 K/LiCoO<sub>2</sub>.

### 1.2 催化剂表征

**XRD 分析:** 采用 BRUKERD Advance X-Ray Polycrystalline Diffractometer, 光源波长为  $\lambda = 0.15406$  nm, 管压为 40 kV, 管流为 20 mA, 扫描速度 6°/min, 扫描角度从 10°到 80°. H<sub>2</sub>-TPR 表征在自制装置上进行, 50 mg 催化剂样品在 N<sub>2</sub> 气氛下 400 °C 预处理 1 h. 待降到室温、基线走平稳以后, 切换为 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 流速 50 mL/min, 从室温升到 900 °C, 升温速度 10 °C/min, 使用 TCD 进行检测.

**NO<sub>x</sub>-TPD 表征**在连续流动固定反应器中进行. 取 0.1 g (粒径 0.45 ~ 0.28 mm) 催化剂样品, Ar 气保护下 200 °C 预处理 1 h 后, 通入 120 cm<sup>3</sup>/min 的 NO-150 ppm + 18% -O<sub>2</sub> + Ar 吸附 1 h. 降温吹扫后, 以 5 °C/min 的升温速率在 50 ~ 750 °C 进行程序升温脱附, 采用 NO<sub>x</sub> 分析仪 (Thermo environmental instruments, model 42i LS) 进行在线监测.

### 1.3 催化剂活性评价

催化剂的催化活性采用程序升温反应 (TPR) 技术进行评价<sup>[14]</sup>, 实验装置主要由气路控制系统、温度控制、催化反应器和测试分析系统组成. 实验中使用 Degussa 公司生产的 Printex-U 碳黑代替柴油机排放颗粒物 PM. 催化剂和 PM 按质量比 20 : 1 混合研磨 10 min 后, 取 0.33 g 放入石英反应器并在 He 气保护下 200 °C 预处理 1 h. 待降到 100 °C 后通入 20 mL/min 的所需反应气体, 由 NO (0.25%)、O<sub>2</sub> (5%) 和 He 平衡气组成. 以 1.6 °C · min<sup>-1</sup> 的升温速率进行程序升温反应, 反应温度升至 700 °C, 出口气体用岛津 GC-14B 气相色谱仪每隔 15 min 进行采样分析, 其中 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO 和 CO<sub>2</sub> 采用分子筛 MS-A 分离柱来进行分离, CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 通过 P-Q 分离柱进行分离.

催化剂的活性通过碳烟的起燃温度 (T<sub>i</sub>)、最大燃烧温度 (T<sub>m</sub>) 和 NO → N<sub>2</sub> 的转化率  $\eta$  来评价. 其中, T<sub>i</sub> 为 CO<sub>2</sub> 上升最大斜率的切线与零浓度相交的温度; T<sub>m</sub> 为曲线峰值对应的温度. NO → N<sub>2</sub> 的转化率  $\eta$  按下式计算:

$$\eta = \frac{2[N_2]_{out}}{[NO]_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, [N<sub>2</sub>]<sub>out</sub> 为出口处的 N<sub>2</sub> 浓度, [NO]<sub>in</sub> 为入口 NO 浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析结果

图 1 为钴酸锂催化剂进行程序升温反应前后的 XRD 谱图比较. 从图中可以看出, 溶液燃烧法制备的催化剂样品为 LiCoO<sub>2</sub>, 其 (003)、(101) 和 (104) 等特征峰明确, 样品具有典型的六方层状结构, XRD 图谱中看不到明显的杂相存在. 催化剂在反应后依然保持原有特征峰, 且峰形变得更尖锐, 表明样品经过 700 °C 高温反应后结晶更好.

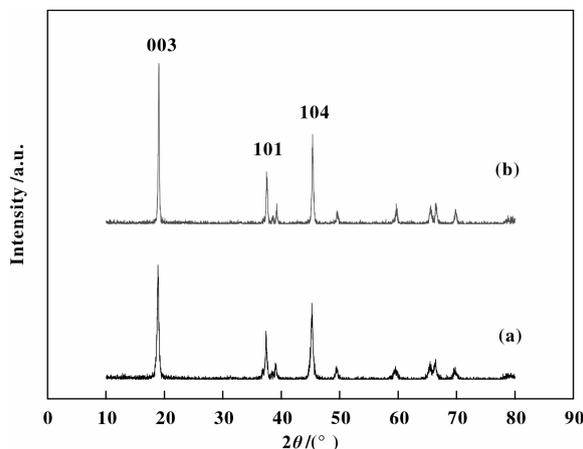


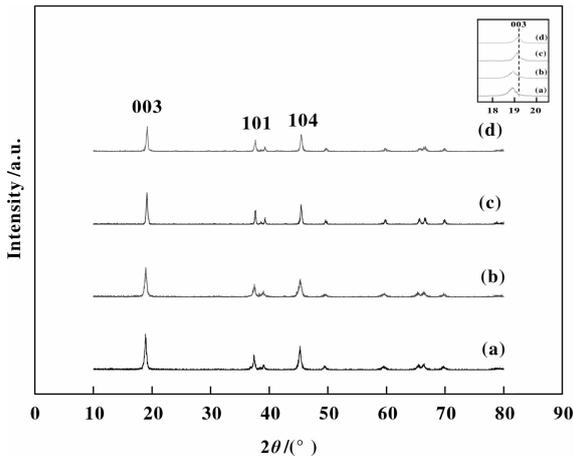
图 1 LiCoO<sub>2</sub> 催化剂反应前后的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared LiCoO<sub>2</sub> and that after catalytic reaction  
(a) LiCoO<sub>2</sub>; (b) LiCoO<sub>2</sub>-after

图 2 为 LiCoO<sub>2</sub> 负载不同比例 K 后的 XRD 谱图. 从图中可以看出, 负载 K 之后, 催化剂的 XRD 谱图并未发生明显变化, 没有出现归属于 K 氧化物的衍射峰, 表明负载的 K 均匀分散在 LiCoO<sub>2</sub> 表面. 对 (003) 晶面的特征峰进行放大比较可以发现, 随着 K 负载量的逐渐增加, 特征峰逐渐往右偏移, 可能是由于 K 的负载导致 LiCoO<sub>2</sub> 晶格变形所致.

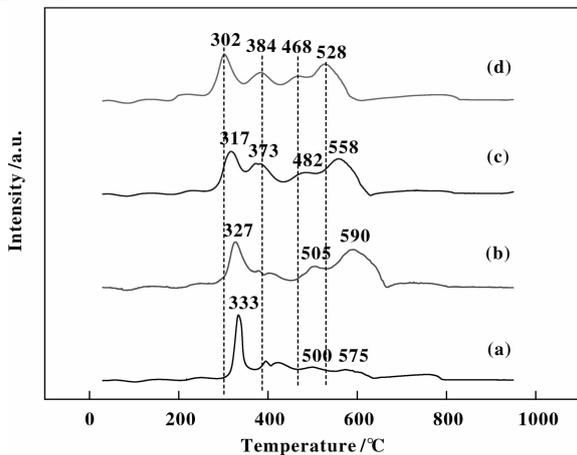
### 2.2 H<sub>2</sub>-TPR 表征

图 3 为不同比例 K 负载的 K/LiCoO<sub>2</sub> 系列催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 结果图. 图中可见, LiCoO<sub>2</sub> 的 H<sub>2</sub> 还原峰主要出现 300 ~ 450 °C 范围, 而 K/LiCoO<sub>2</sub> 样品则在 280 ~ 700 °C 内出现了多个还原峰, 并且随着 K 负载量的增加, 还原峰面积略有增加, 还原温度向低温方向移动. 据文献报道, H<sub>2</sub>-TPR 过程中 100 ~ 450 °C 还原峰归属于催化剂表面的分子吸附氧物种 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 450 ~ 700 °C 范围内的还原峰归属于氧空位上的原子吸附氧物种 O<sup>2-</sup>/O<sup>-</sup>, 大于 700 °C 的还原峰则

图2 LiCoO<sub>2</sub> 系列催化剂的 XRD 谱图Fig. 2 XRD patterns for K/LiCoO<sub>2</sub> loaded by different mass ratio of K

(a) LiCoO<sub>2</sub>; (b) 2.5K/LiCoO<sub>2</sub>; (c) 5K/LiCoO<sub>2</sub>;  
(d) 10K/LiCoO<sub>2</sub>

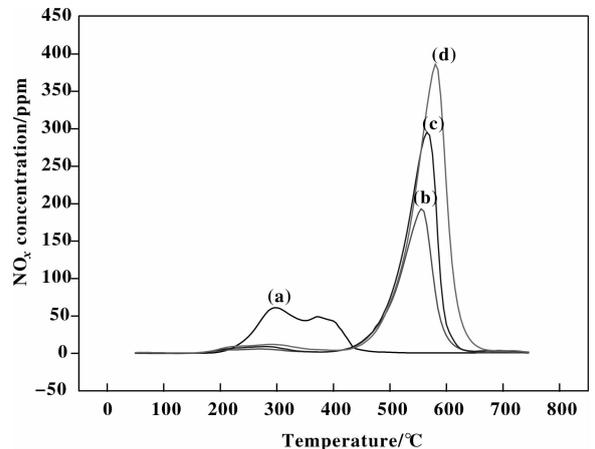
归属于晶格氧<sup>[15]</sup>. 由此可知 LiCoO<sub>2</sub> 表面上的氧化物种以分子吸附氧 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 为主, 而 K/LiCoO<sub>2</sub> 上则同时存在丰富的分子吸附氧化物种 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和原子吸附氧化物种 O<sup>2-</sup>/O<sup>-</sup>. 分析其原因, 可能是由于催化剂负载 K 之后, K 离子的断键作用导致 LiCoO<sub>2</sub> 表面形成新的氧空位, 同时 K 离子的给电效应弱化了催化剂的金属氧键, 促进了活性氧化物种的迁移<sup>[16]</sup>. 活性氧化物种的增加和易于迁移将有助于提高催化剂的催化氧化性能.

图3 不同负载比例 K/LiCoO<sub>2</sub> 系列催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 比较Fig. 3 H<sub>2</sub>-TPR results of K/LiCoO<sub>2</sub> catalysts loaded by different mole ratio of K

(a) LiCoO<sub>2</sub>; (b) 2.5K/LiCoO<sub>2</sub>; (c) 5K/LiCoO<sub>2</sub>;  
(d) 10K/LiCoO<sub>2</sub>

## 2.3 NO<sub>x</sub>-TPD 表征

LiCoO<sub>2</sub> 及其负载 K 系列催化剂在 NO<sub>x</sub>-TPD 过程中的脱附产物主要为 NO, 仅检测到微量 NO<sub>2</sub>. 图 4 为 NO<sub>x</sub>-TPD 结果图. 从图中可以看出, NO<sub>x</sub> 脱附峰主要分布在 200 ~ 350 °C 和 350 ~ 700 °C 区间, 其中 200 ~ 350 °C 区间的脱附峰对应于表面吸附的 NO, 350 ~ 700 °C 区间的脱附峰对应于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 分解产生的 NO<sup>[17]</sup>. 比较图中曲线发现, LiCoO<sub>2</sub> 上存在 NO<sub>x</sub> 的两种脱附峰, 其中表面吸附 NO 略大于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 分解产生的 NO. 当催化剂负载 K 以后, 脱附峰以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 分解产生的 NO 为主, 仅有少量的表面吸附 NO, 且脱附量明显增加. 随着 K 负载量提高, 脱附峰面积也迅速增大, 脱附峰值温度随之升高. 表明负载 K 后催化剂对 NO<sub>x</sub> 的吸附能力得到了大幅提升, 主要以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的形式存储于催化剂表面. 已有的研究表明, 在富氧环境下, NO 在低温时被氧化为 NO<sub>2</sub> 并以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 形式存储于催化剂上<sup>[18]</sup>, 高温时分解放出大量 NO<sub>2</sub>, 而 NO<sub>2</sub> 可以促进碳烟的催化氧化, 改善催化剂对碳烟催化起燃活性.

图4 不同负载比例的 K/LiCoO<sub>2</sub> 系列催化剂的 NO<sub>x</sub>-TPD 比较Fig. 4 NO<sub>x</sub>-TPD results of K/LiCoO<sub>2</sub> catalysts loaded

by different mass ratio of K

(a) LiCoO<sub>2</sub>; (b) 2.5K/LiCoO<sub>2</sub>; (c) 5K/LiCoO<sub>2</sub>;  
(d) 10K/LiCoO<sub>2</sub>

## 2.4 催化剂活性评价

图 5 为 5% O<sub>2</sub> 气氛下, 不同负载比例的 K/LiCoO<sub>2</sub> 系列催化剂催化氧化 PM 生成 CO<sub>2</sub> 的结果比较. 图 6 为 5% O<sub>2</sub> + 2500ppm NO<sub>x</sub> 气氛下, 催化剂催化氧化 PM 生成 CO<sub>2</sub> 同时还还原 NO<sub>x</sub> 生成 N<sub>2</sub> 的比较.

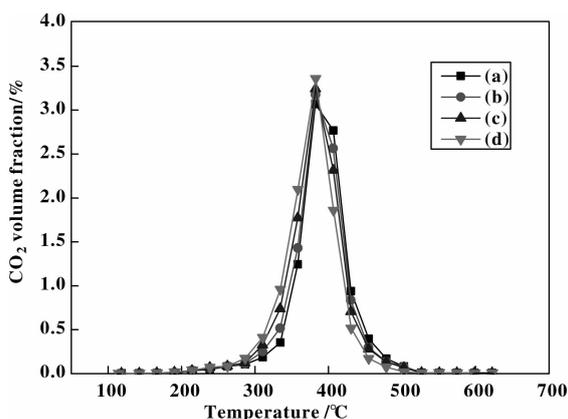
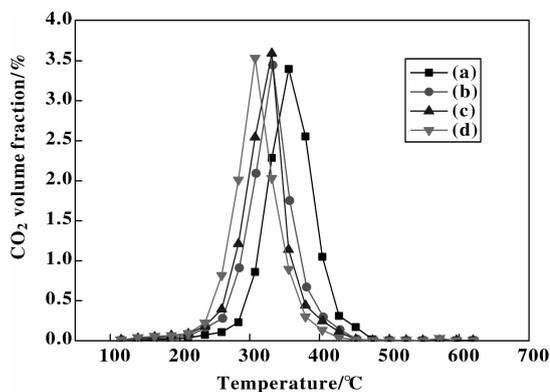


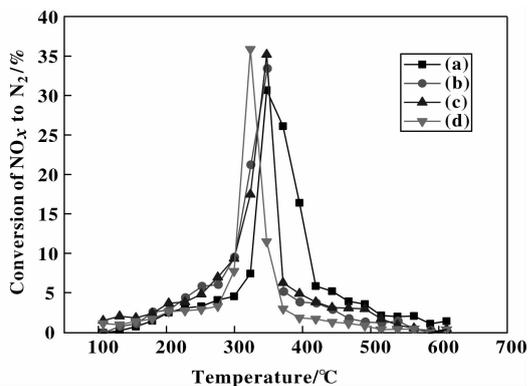
图5 O<sub>2</sub> 气氛下, K/LiCoO<sub>2</sub> 系列催化剂对 PM 的催化转化性能比较

Fig. 5 Catalytic PM conversion of K/LiCoO<sub>2</sub> catalysts in O<sub>2</sub> atmosphere

(a) LiCoO<sub>2</sub>; (b) 2.5K/LiCoO<sub>2</sub>; (c) 5K/LiCoO<sub>2</sub>; (d) 10K/LiCoO<sub>2</sub>



(A) CO<sub>2</sub> 生成曲线



(B) NO<sub>x</sub>-N<sub>2</sub> 转化率

图6 O<sub>2</sub>+NO 气氛下, K/LiCoO<sub>2</sub> 系列催化剂对 PM 和 NO<sub>x</sub> 的催化转化性能比较

Fig. 6 Removal of PM and NO<sub>x</sub> on K/LiCoO<sub>2</sub> catalysts in O<sub>2</sub>+NO atmosphere

(a) LiCoO<sub>2</sub>; (b) 2.5K/LiCoO<sub>2</sub>; (c) 5K/LiCoO<sub>2</sub>; (d) 10K/LiCoO<sub>2</sub>

表2 不同气氛下 K/LiCoO<sub>2</sub> 催化剂的性能评价结果

Table 2 Catalytic activity of K/LiCoO<sub>2</sub> catalysts in different atmosphere

Catalysts	T <sub>ig</sub> / °C		T <sub>m</sub> / °C		η <sub>max</sub> /%
	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> +NO	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> +NO	
LiCoO <sub>2</sub>	340	290	382	356	30.8
2.5K/LiCoO <sub>2</sub>	329	269	382	333	33.5
5K/LiCoO <sub>2</sub>	321	258	382	332	35.3
10K/LiCoO <sub>2</sub>	315	246	382	308	35.9

从表2中可以看出,在两种气氛条件下催化剂负载K后均可降低PM的起燃温度,且随着K负载

从图中可以看出,在5% O<sub>2</sub> 条件下, LiCoO<sub>2</sub> 催化剂的 PM 起燃温度 T<sub>ig</sub> 约为 340 °C 左右,最大燃烧速率对应温度 T<sub>m</sub> 约为 382 °C,催化氧化反应在 500 °C 之前结束,负载 K 后样品的 T<sub>ig</sub> 和 T<sub>m</sub> 均略有降低,见表2.

在 O<sub>2</sub>+NO 气氛下, LiCoO<sub>2</sub> 催化剂对 PM 的催化起燃温度 T<sub>ig</sub> 约为 290 °C,比只有 O<sub>2</sub> 气氛时下降了 50 °C, T<sub>m</sub> 和反应结束温度也相应降低. N<sub>2</sub> 的生成曲线与 CO<sub>2</sub> 具有相似的变化趋势和温度区间, NO<sub>x</sub>-N<sub>2</sub> 最大转化率 η<sub>max</sub> 约为 30.8%,此时也生成了最大浓度的 CO<sub>2</sub>. 负载 2.5% K 后,催化剂的 T<sub>ig</sub> 明显下降. 且随着 K 负载量的增加, T<sub>ig</sub> 进一步降低,从未负载前的 290 °C 降到负载 10% K 后的 246 °C,最大燃烧温度(T<sub>m</sub>)从 356 °C 降到 308 °C. 而 NO→N<sub>2</sub> 的最大转化率 η<sub>max</sub> 也随着 K 负载量的增加略有提高,从 30.8% 变为 35.9%.

量增加 T<sub>ig</sub> 逐渐降低. 结合 H<sub>2</sub>-TPR 结果分析,其原因可能是由于催化剂负载 K 后产生大量氧空位,增

加了催化剂表面的原子吸附氧物种, 而原子吸附氧更有利于 PM 的催化氧化. 同时, 由于 K 离子的给电效应弱化了催化剂的金属-氧键, 促进了活性氧物种的迁移, 从而使得 O<sub>2</sub> 气氛下 PM 的催化起燃活性得到提高. 当导入 NO 后, 负载 K 的催化剂表面形成了大量硝酸盐物种(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等), 并参与 PM 的催化氧化过程, 从而提高了催化剂的催化活性<sup>[19]</sup>.

### 3 结 论

**3.1** 采用溶液燃烧法合成的铜铁矿型 LiCoO<sub>2</sub> 是一种良好的 PM 和 NO<sub>x</sub> 同时催化去除催化剂, PM 起燃温度为 290 °C, 最大 NO<sub>x</sub> → N<sub>2</sub> 转化率为 30.8%.

**3.2** 通过浸渍法对 LiCoO<sub>2</sub> 进行不同比例 K 负载后发现, 部分 K 进入晶格, 导致在 K/LiCoO<sub>2</sub> 样品表面形成了更多的氧空位, 从而生成大量的原子吸附氧物种, 促进了 PM 的催化氧化. 随着 K 负载量增加, K/LiCoO<sub>2</sub> 的催化活性逐渐提高.

**3.3** 随着 K 负载量增加, 催化剂对 NO<sub>x</sub> 的吸附存储能力也相应增强, 大量生成的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 物种有利于 PM 和 NO<sub>x</sub> 的同时催化去除.

### 参考文献:

[1] Yoshida K. Simultaneous reduction of NO<sub>x</sub> and particulate emissions from diesel engine exhausts [C]. *SAE Paper. Baltimore*, 1989, 892046.

[2] Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S. Simultaneous catalytic removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot particulates over AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-type oxides [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, **8**(2): 217–227.

[3] Teraoka Y, Nakano K, Shangguan W F, *et al.* Simultaneous catalytic removal of nitrogen oxides and diesel soot particulate over perovskite-related oxides [J]. *Catalysis Today*, 1996, **27**(1/2): 107–113.

[4] Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S. Kinetics of soot-O<sub>2</sub>, soot-NO and soot-O<sub>2</sub>-NO reactions over spinel-type CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, **12**(2/3): 237–247.

[5] Reichert D, Finke T, Atanassova N, *et al.* Global kinetic modeling of the reaction of soot with O<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **84**(3/4): 803–812.

[6] Atribak I, Such-Basáñez I, Bueno-López A, *et al.* Comparison of the catalytic activity of MO<sub>2</sub> (M = Ti, Zr, Ce)

for soot oxidation under NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub> [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, **250**(1): 78–84.

[7] Liu J, Zhao Z, Xu C M, *et al.* Simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot particulates over nanometric La<sub>2-x</sub>K<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> complex oxide catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2007, **119**(1/2/3/4): 267–272.

[8] Wang Jun-li (王军利), Wang Hong (王虹), Sun Zhi-qiang (孙志强), *et al.* Performance of La-K-Mn-O oxide catalysts for simultaneous removal of soot and NO<sub>x</sub> from diesel engine exhausts (La-K-Co-Mn-O 钙钛矿型复合氧化物同时去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 的性能) [J]. *Environmental Pollution & Control* (环境污染与防治), 2008, **30**(12): 40–42.

[9] Fino D, Russo N, Saracco G, *et al.* Catalytic removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot over nanostructured spinel-type oxides [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, **242**(1): 38–47.

[10] Wang Zhong-peng (王仲鹏), Chen Ming-xia (陈铭夏), Shangguan Wen-feng (上官文峰). Simultaneous catalytic removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot over Cu-containing hydrotalcite derived catalysts (类水滑石衍生 CuAlO 催化剂同时去除碳颗粒和氮氧化物) [J]. *Journal of Chemical Physics* (物理化学学报), 2009, **25**(1): 79–85.

[11] Li Q, Meng M, Tsubaki N, *et al.* Performance of K-promoted hydrotalcite-derived CoMgAlO catalysts used for soot combustion, NO<sub>x</sub> storage and simultaneous soot-NO<sub>x</sub> removal [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **91**(1/2): 406–415.

[12] Zhao Feng (赵峰), Liu Ying-jun (刘英俊), Li Neng (李能). CO-NO reaction over ABO<sub>2</sub> complex oxides with delafossite structure (ABO<sub>2</sub> 复合氧化物上 CO-NO 的反应性能) [J]. *Journal of Chemical Physics* (物理化学学报), 2001, **17**(6): 511–515.

[13] Fino D, Cauda E, Mesica D, *et al.* LiCoO<sub>2</sub> catalyst for diesel particulate abatement [J]. *Catalysis Today*, 2007, **119**: 257–261.

[14] Peng Xiao-sheng (彭小圣), Lin He (林赫), Huang Zhen (黄震), *et al.* Influence of composition of perovskite-type catalysts La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>B<sub>3</sub>Mn<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> on simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot (La-Mn-O 钙钛矿成分对 NO<sub>x</sub> 和碳烟同时催化去除的影响) [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2006, **20**(5): 831–836.

[15] Liang H, Hong Y X, Zhu C Q, *et al.* Influence of partial Mn-substitution on surface oxygen species of LaCoO<sub>3</sub> catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2013, **201**(3): 98–102.

[16] Li Qian (李倩). Catalytic removal of soot and NO<sub>x</sub> over

- Co- or Mn-based hydrotalcite-derived complex oxides catalysts (Co、Mn 水滑石基复合氧化物催化剂上碳烟和 NO<sub>x</sub> 的催化消除). Tianjin university (天津大学) [D], 2009.
- [17] Kang Shou-fang (康守方), Jiang Zheng (蒋政), Hao Zheng-pin (郝郑平). Influence of Cu on NO<sub>x</sub> storage performance of Pt/Cu-Mg-Al-O catalysts derived from hydrotalcites (Cu 对 Pt/Cu-Mg-Al-O 催化剂上 NO<sub>x</sub> 存储性能的影响) [J]. *Journal of Chemical Physics* (物理化学学报), 2005, **21**(3): 278–281.
- [18] Li Xin-gang (李新刚), Meng Ming (孟明), Lin Pei-yan (林培琰), *et al.* Study of the structure and property of NO<sub>x</sub> storage catalyst Pt/Ba-Al-O (NO<sub>x</sub> 储存催化剂 Pt/Ba-Al-O 的结构域性能研究) [J]. *Journal of Molecular Catalysis* (分子催化), 2001, **15**(3): 165–169.
- [19] Teraoka Y, Shangguan W F, Kagawa S. Reaction mechanism of simultaneous catalytic removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot particulates [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2000, **26**(2): 201–206.

## Simultaneously Catalytic Removal of Diesel Particulates and NO<sub>x</sub> on K/LiCoO<sub>2</sub> Catalysts

YU Hua-liang, CHEN Ming-xia\*, ZOU Gu-chu, YUAN Jian, SHANGGUAN Wen-feng  
(*Research center for combustion and environment technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

**Abstract:** LiCoO<sub>2</sub> and potassium loading LiCoO<sub>2</sub> catalyst were prepared by solution combustion method and subsequent dipping method. The prepared catalysts were characterized by XRD, NO<sub>x</sub>-TPD, H<sub>2</sub>-TPR and the catalytic activity of the catalysts were evaluated by temperature programmed reaction. It is showed that LiCoO<sub>2</sub> is an effective catalyst for simultaneous removal of PM and NO<sub>x</sub>. Loading potassium could improve the catalytic activity, 10% K/LiCoO<sub>2</sub> had minimum light-off temperature (246 °C) and maximum conversion of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> (35.94%). A large number of O<sup>2-</sup>/O<sup>-</sup> active oxygen species on catalyst surface and the improved NO<sub>x</sub> adsorption storage capacity of the catalyst might be the reason for the higher catalytic activity of K/LiCoO<sub>2</sub>.

**Key words:** LiCoO<sub>2</sub>, PM; NO<sub>x</sub>; catalytic removal