

溶液燃烧法制备 LiCoO_2 及其同时催化去除碳烟和 NO_x 性能研究

徐尧, 邹谷初, 王舒捷, 陈铭夏, 上官文峰*

(上海交通大学 机械与动力学院燃烧与环境技术中心, 上海 200240)

摘要: 采用溶液燃烧法和盐助溶液燃烧法制备铜铁矿结构 (ABO_2) 的钴酸锂 (LiCoO_2) 系列催化剂, 通过 XRD、BET、ICP、XPS、 H_2 -TPR、程序升温反应等手段对其进行了结构表征与性能评价. 研究了溶液燃烧法中燃料尿素以及助剂无机盐 NaCl 的用量对所制备的催化剂性能影响. 实验结果表明, 在尿素过量 100% 时所制备的催化剂结晶程度及催化氧化性能较好, 起燃温度达到 $270\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 的转化率达到 36.9%. 适量助剂 NaCl 的引入显著地提高了催化剂比表面积, 增加了催化剂表面活性物种, 增强了催化剂的氧化还原能力, 进而提升催化剂的活性. 其中 50% 质量分数的 NaCl 添加量制备的催化剂具有最低的碳烟起燃温度 ($246\text{ }^\circ\text{C}$), 但添加 NaCl 对 NO_x 的转化率影响不大.

关键词: 催化去除; 碳烟; NO_x ; 钴酸锂; 盐助溶液燃烧

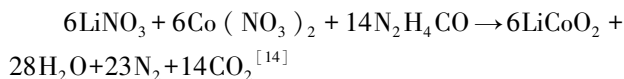
中图分类号: O643.32

文献标志码: A

近些年, 柴油机排放尾气中的颗粒物 (PM) 和氮氧化物 (NO_x) 污染越来越得到重视. 目前, 对柴油机尾气中的颗粒物采用捕集、再生的方法成为碳烟去除最有效的方法^[1]. 这种方法的技术核心为氧化性催化剂. 1989 年, Yoshida^[2] 创新性的提出了在富氧条件下可以实现颗粒物 (PM) 和氮氧化物 (NO_x) 的同时去除. 自此以后, 同时催化去除柴油机尾气中的 PM 和 NO_x 受到各地学者的重视和研究. 经过几十年的研究发现, 在水滑石型层状氧化物^[3-4]、简单金属氧化物^[5-6]、钙钛矿型复合氧化物^[7-8] 以及尖晶石型复合氧化物催化剂^[9] 催化作用下, 使 PM 的氧化和 NO_x 的还原在相同的温度范围内发生. 目前, 前沿研究主要围绕如何开发新的具有更低的 PM 起燃温度和更高的 NO_x 的转化效率进行^[10].

铜铁矿型催化剂 LiCoO_2 广泛应用于电池材料上, 最近研究表明其对柴油机尾气污染物净化也有良好效果^[11]. 我们通过改变尿素的用量研究尿素用量对所制备的催化剂性能的影响, 并应用盐助溶液燃烧法^[12], 评价不同添加剂量对所制备的 LiCoO_2 催化剂性能影响^[13].

溶液燃烧法制备催化剂反应如下:



其中 LiNO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 作为氧化剂, $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$ 作为还原剂^[15]. 通过 XRD、BET、ICP、XPS、 H_2 -TPR、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_2 的制备所用化学试剂均为高纯的市售试剂: 包括 LiNO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$ 和 NaCl . 采用传统溶液燃烧法制备催化剂时, $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$ 用量分别按化学计量比, 过量 50%, 100%, 150% 进行称取 (所制备催化剂下文分别用 S_0, S_50, S_100, S_150 表示). 盐助溶液燃烧法制备催化剂选取 $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$ 过量 100% 合成条件, 分别按照目标产物催化剂质量的 0%, 50%, 100%, 150% 添加 NaCl (所制备催化剂下文分别用 NS_0, NS_50, NS_100, NS_150 表示). 将称好的试剂加入到装有少量去离子水的石英烧杯中, 通过一定时间的搅拌, 将其均匀混合, 制备成具有不同前驱体的浓缩水溶液后,

收稿日期: 2014-09-28; 修回日期: 2015-01-19.

基金项目: 国家自然科学基金 (20807027).

作者简介: 徐尧 (1990-), 男, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: shangguan@sjtu.edu.cn (上官文峰).

倒入干净的坩埚中, 置于马弗炉中使其反应. 待其反应结束后继续保温, 随炉冷却到室温, 得到黑色催化剂固体即 LiCoO_2 催化剂. 盐助溶液燃烧法制

备催化剂需对反应结束后得到的黑色固体, 用去离子水进行反复冲洗, 抽滤, 洗去催化剂表面残留的 NaCl . 其制备流程图见图 1.

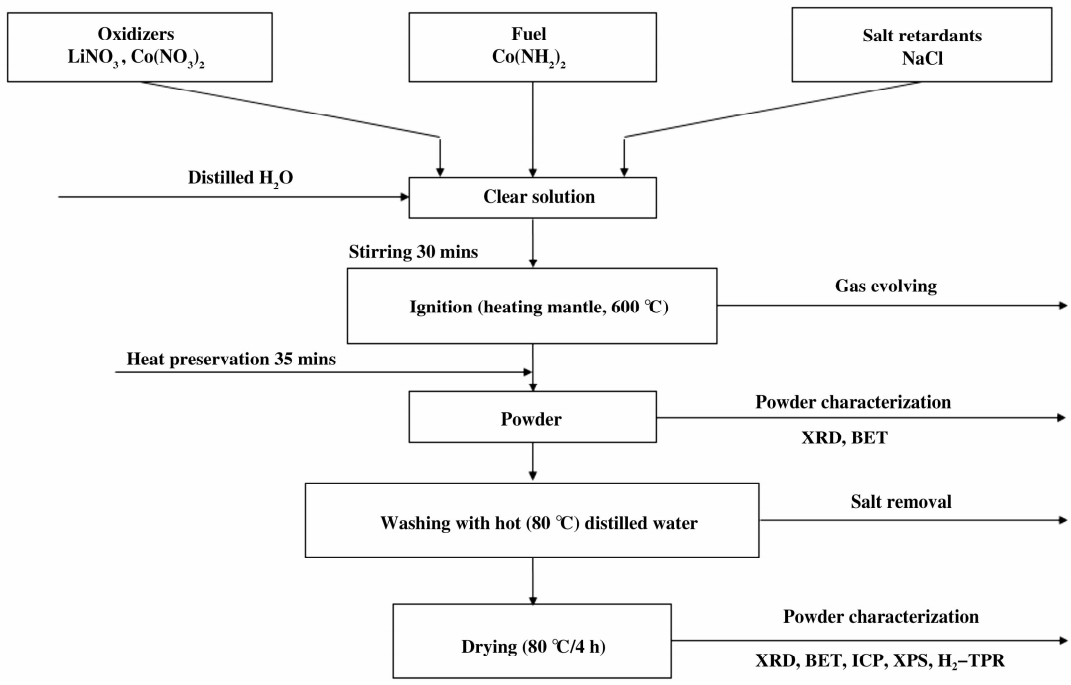


图 1 盐助溶液燃烧法制备 LiCoO_2 催化剂流程图
Fig. 1 Flowchart of LiCoO_2 preparation, sintering and characterization

1.2 催化剂表征

催化剂晶体结构采用 BRUKER D8 advance X-ray Polycrystalline Diffractometer 进行测试. 其中铜靶光源波长 $\lambda=0.15406\text{ nm}$, 操作电压 40 kV , 操作电流 20 mA , 扫描速度为 $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 扫描角度 $10^\circ\sim 80^\circ$. 在美国麦克仪器公司 TRISTAR II 3020 型比表面积和孔隙分析仪上进行 N_2 吸附脱附测试. 催化剂样品在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下脱气 3 h , 比表面积由 BET 方程计算得到. 在美国麦克仪器公司 CHEMISORB 2720 化学吸附仪上进行程序升温还原测试. 20 mg 催化剂样品在 N_2 气氛下 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 30 min . 待降温到室温、基线走平后切换为 $5\%\text{ H}_2/\text{N}_2$, 流速 $30\text{ mL}/\text{min}$, 从室温升到 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. X 射线光电电子能谱是使用日本岛津-Kratos 公司生产的 Kratos Axis Ultra^{DLD} 型光谱仪采集.

1.3 催化剂活性评价

采用程序升温氧化(TPO)技术进行催化剂的催化活性评价. 性能测试台架主要由气源、气路控制柜、固定床反应器、气相色谱仪组成. 试验中, 使用 Degussa 公司生产的 Printex-U 碳黑模拟柴油机尾

气中的碳烟, 用 $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$ 、 $\text{NO}(2\text{ }000\text{ ppm})/\text{He}$ 和纯 He (平衡气)混合模拟柴油机尾气中的 NO_x 等成分. 反应器为石英玻璃管, 程序控制反应电加热炉(KSJD4-12 温度控制器, 上海机电实验电炉厂)控制固定床的温度, 其精度为 $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, 响应时间 $\leq 0.5\text{ s}$. 测试色谱为岛津 GC-14B 热导气相色谱仪, 其中采用 Porapak Q 分离柱分离 CO_2 和 N_2O , 采用分子筛-5A 分离柱分离 O_2 、 N_2 、 NO 和 CO .

碳烟和催化剂按照 $1:19$ 的比例进行称取, 混合研磨 10 min 进行装样保存. 实验时, 称取 0.33 g 混合物放入石英反应管中并用石英棉进行加固. 先通入 He 气在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 进行预处理 1 h , 去除表面杂质和吸收的水分, 冷却至 $100\text{ }^\circ\text{C}$. 切换气路通入 NO 和 O_2 , 待色谱基线走平, 通入气体稳定时, 以 $1.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率进行程序升温反应, 反应升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$. 气相色谱每隔 15 min 采样记录一次.

催化剂的活性用碳烟的起燃温度(T_i)、最大燃烧温度(T_m)和 NO 转化为 N_2 、 N_2O 的效率(η_{N_2} 、 $\eta_{\text{N}_2\text{O}}$)来评价. 其中, T_i 为 CO_2 上升最大斜率的切

线与零浓度相交的温度； T_m 为曲线峰值所对应的温度^[16].

$$\eta_{N_2} = \frac{2[N_2]_o}{[NO]_i}$$
$$\eta_{N_2O} = \frac{2[N_2O]_o}{[NO]_i}$$

其中， $[N_2O]_o$ 、 $[N_2]_o$ 为反应器出口处 N_2 和 N_2O 的浓度， $[NO]_i$ 为反应器进口处 NO 的浓度.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

图 2 为 S 系列催化剂的 XRD 谱图比较. 从图中可以看出，通过溶液燃烧法制备的 $LiCoO_2$ 系列催化剂样品具有明显的 (003)、(101)、(104) 特征峰，证明了所制备的催化剂样品具有铜铁矿典型的

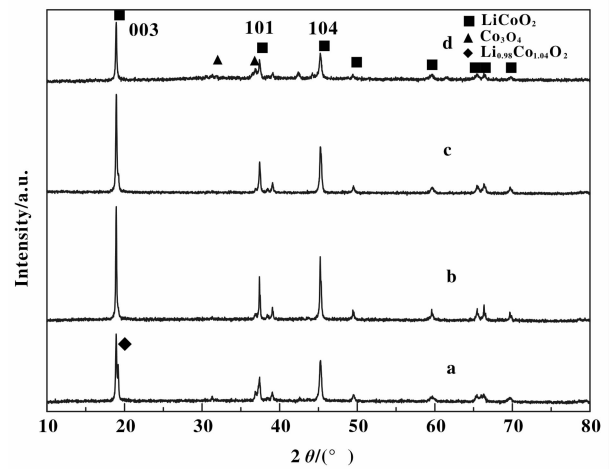


图 2 S 系列 $LiCoO_2$ 催化剂的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns for $LiCoO_2$ synthesized with different Urea Mass

a. S_0 b. S_50 c. S_100 d. S_150

六方层状结构. 通过比较 XRD 图谱发现，S_50 和 S_100 催化剂具有较好的晶型，三强峰较高. S_0 出现杂峰较多，这可能是由于按化学计量比称取尿素，尿素量不足导致反应不充分，生成 $Li_{0.98}Co_{1.04}O_2$ 和 Co_3O_4 等副产物较多. S_150 由于尿素过多，导致相同的反应时间内没有反应完全，有残留，故结晶度较差.

图 3 为 NS 系列催化剂的 XRD 谱图比较. 从图中没有发现明显的杂相，均为纯相，故通过盐助溶液燃烧法也形成了稳定的 $LiCoO_2$ 催化剂.

从图 3 可以看出，NS_0 催化剂 XRD 谱图中的

(003)、(101)、(104) 峰强于 NS 系列其他的催化剂，说明不添加 NaCl 制备的 $LiCoO_2$ 催化剂反应过程中结晶好.

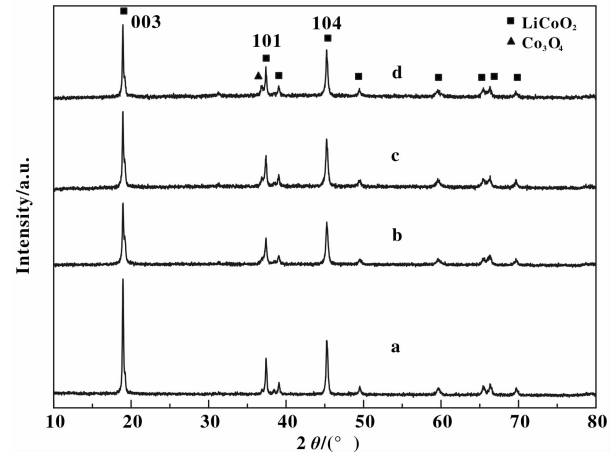


图 3 NS 系列 $LiCoO_2$ 催化剂的 XRD 谱图
Fig.3 XRD patterns for $LiCoO_2$ synthesized at temperature of 600 °C

a. NS_0 b. NS_50 c. NS_100 d. NS_150

2.2 BET 和 ICP 表征

对于 S 系列催化剂，其比表面积处于 $2.4\text{ m}^2/\text{g}$ 到 $4.3\text{ m}^2/\text{g}$ 之间. 随着尿素的增加，反应得到的 $LiCoO_2$ 系列催化剂的比表面积略有提升，这可能是由于燃料增多，有利于促进反应的进行.

表 1 为 NS 系列 $LiCoO_2$ 催化剂的比表面积和 ICP 测试结果. 晶粒大小根据谢乐公式进行计算： $D = K\gamma / B\cos\theta$. 其中 K 为 Scherrer 常数、D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度、B 为实测样品衍射峰半高宽度、 θ 为衍射角、 γ 为 X 射线波长.

表 1 NS 系列 $LiCoO_2$ 催化剂比表面积及 Na 含量及 ICP 测试

Table 1 BET surface area and percentage of Na of the $LiCoO_2$ catalysts and ICP analysis

Catalysts	S_{BET} / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Na-ICP / $(\text{wt}\%)$	Grain Size / nm
NS_0	3.9	0	40.0
NS_50	14.2	0.11	24.1
NS_100	9.6	0.29	30.4
NS_150	7.8	0.33	35.7

结果表明，其表面积处于 $3.9\text{ m}^2/\text{g}$ 到 14.2

m^2/g 之间, 其晶粒大小处于 24.1 nm 到 40.0 nm 之间, 其中 NS_50 具有最大的比表面积 $14.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 和最小的晶粒尺寸 24.1 nm. NS 系列的 LiCoO_2 催化剂相比于 NS_0 比表面积均有较大的增加, 其晶粒尺寸相对减小, 这可能是因为 NaCl 的添加吸收了反应时的热量, 降低了自蔓延反应的燃烧温度, 阻止了晶体在高温下的长大和烧结. 但随着 NaCl 添加剂用量越多, 其比表面积呈现出明显的下降趋势, 同时晶粒尺寸变大. 这可能是因为随着 NaCl 的增加, 过多的 NaCl 包裹着催化剂, 这时 NaCl 不仅降低了燃烧的温度, 还起了保温作用, 使燃烧时的热量无法散出, 从而促进了晶粒的长大, 比表面积的减小, 晶粒尺寸增加.

由 ICP 结果分析可以看出, 随着 NaCl 添加量的提高, 经过洗涤后, 催化剂表面残留的 Na 越多. 但是, 催化剂表面积残留的 Na 元素量远远小于制备过程中所添加的 NaCl 中的 Na 元素量.

2.3 XPS 表征

图 4 为 NS_0、NS_50 催化剂样品 O 1s 的 XPS 谱图. 图中, 529.9 eV 和 530.0 eV 统一归结为 NS_50 和 NS_0 样品表面晶格氧 (O_I); 532.0 eV 和

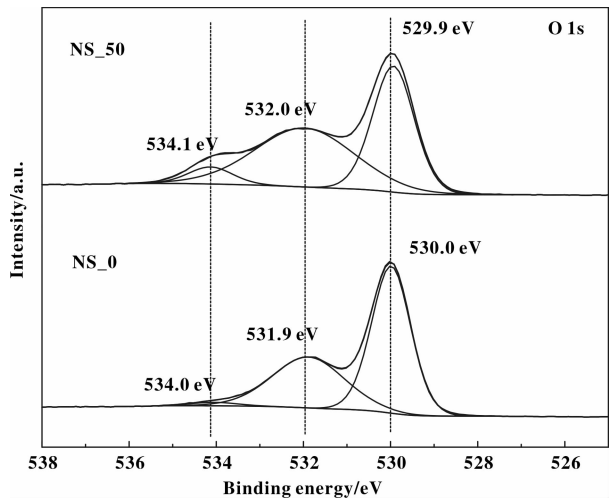


图 4 NS_0、NS_50 催化剂的 XPS 谱图
Fig. 4 XPS spectra for NS_0 and NS_50

531.9 eV 统一归结为 NS_50 和 NS_0 样品表面 OH 或者过氧物种 (O_II); 534.1 eV 和 534.0 eV 统一归结为 NS_50 和 NS_0 样品表面吸附氧 (O_III)^[17]. 表 2 为不同氧物种的比例. 从表中可以看出, OH 或过氧物种的比例越大, 表面吸附氧的比例越大. NS_50 样品中表面吸附氧的比例为 6.4% 高于 NS_0 样

品. 催化剂比表面积越大(表 1), 表面吸附氧越多, 解离活化氧物种概率越大, 促进了碳烟的燃烧.

表 2 XPS 分析

Table 2 Statistics of the XPS survey

Catalysts	$\text{O}_\text{I}/\%$	$\text{O}_\text{II}/\%$	$\text{O}_\text{III}/\%$
NS_0	60.1	38.2	1.7
NS_50	44.3	49.3	6.4

2.4 H_2 -TPR 表征

图 5 为 NS 系列 LiCoO_2 催化剂的 H_2 -TPR 谱图. 图中可见, NS 系列催化剂的 H_2 还原峰主要出现在 300 ~ 600 $^\circ\text{C}$ 范围. 据文献报道, H_2 -TPR 中, 100 ~ 450 $^\circ\text{C}$ 出现的还原峰属于催化剂表面的分子

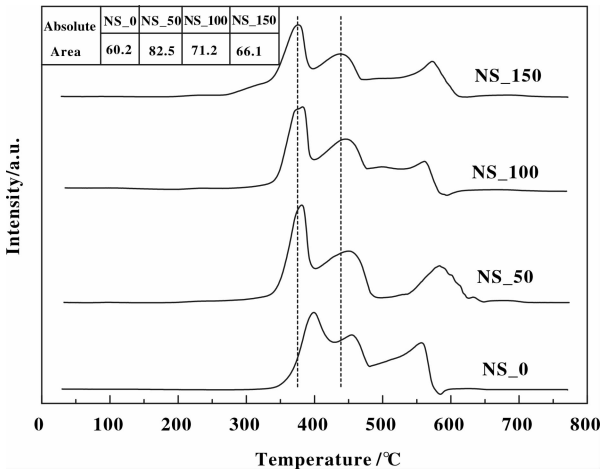


图 5 NS 系列 LiCoO_2 催化剂的 H_2 -TPR 谱图
Fig. 5 H_2 -TPR profiles for LiCoO_2 synthesized at temperature of 600 $^\circ\text{C}$

吸附氧物种 O_2^- , 450 ~ 700 $^\circ\text{C}$ 范围内的还原峰属于氧空位上的原子吸附氧物种 O_2^-/O^- , 大于 700 $^\circ\text{C}$ 的还原峰属于晶格氧^[18]. 从 H_2 -TPR 谱图中可以看到 NS_50, NS_100, NS_150 在 100 ~ 450 $^\circ\text{C}$ 区间内的还原峰提前, 这说明归属表面氧的还原峰相对于 NS_0 均有所提前, 这可能是因为合成过程中, NaCl 的加入改进了合成过程, 增加了催化剂的氧化还原能力, 使催化剂在更低的温度下和 H_2 进行还原反应. 同时, NS 系列催化剂随着 NaCl 的添加量提升, 表面氧的还原峰面积呈现下降趋势(图 5), 这可能是因为催化剂表面残留的 Na 增加(表 1), 使其表面上活性位点减少, 影响催化剂催化效率.

2.5 催化剂活性评价

图 6 反映了 S₁₀₀ 催化剂在 5% O₂+2 000 ppm NO 气氛下反应过程中 CO₂、N₂、N₂O 的生成情况. 从图 6 中可见, NO 被还原为 N₂ 和 N₂O 以及 CO₂

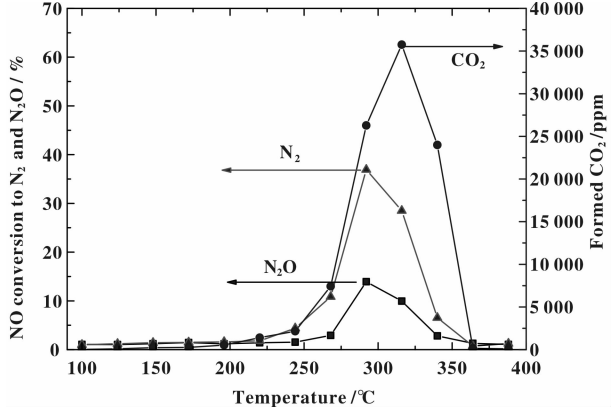
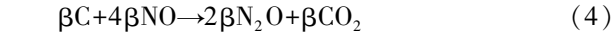
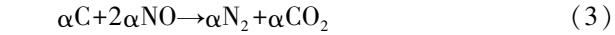
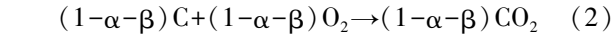
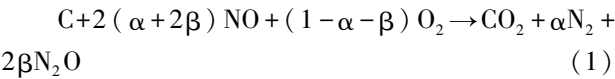


图 6 S₁₀₀ LiCoO₂ 活性测试

Fig. 6 TPO results of the simultaneous NO_x-soot removal over LiCoO₂ catalyst without NaCl

的氧化过程可以在同一温度区间内发生, 并且曲线走向变化趋势大致相似, 这表明在该温度区间, NO_x 的还原和碳烟的氧化存在着相互的关系. 其总反应如下:



包括 C 被 O₂ 氧化生成 CO₂(反应 2), C 被 NO 氧化生成 CO₂ 和 N₂O(反应 1 和 4)^[19]. 同时, 从图中可以得到碳烟的起燃温度 T_i 为 270 °C, T_m 为 310 °C, NO_x 的转化率为 36.9%.

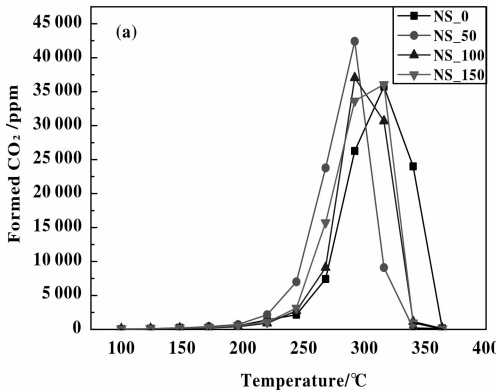


表 3 为 S 系列催化剂在 5% O₂+2 000 ppm NO 气氛下反应的实验结果. 可以看出 S₁₅₀ 具有最低的起燃温度 T_i 为 268 °C, 最大燃烧温度 T_m 为 309 °C. S₁₀₀ 在 N₂ 转化率上表现较好. 经对比, S₁₀₀ 和 S₁₅₀ 催化剂在起燃温度和最大燃烧温度上相近, 但 S₁₅₀ 催化剂 N₂ 的转化率为 30.4% 低于 S₁₀₀ 的 36.9%. 综合考虑选择 S₁₀₀ 催化剂添加不同量的 NaCl 研究 NaCl 添加对催化剂的性能影响.

表 3 S 系列催化剂性能测试

Table 3 Catalytic activity of LiCoO ₂ catalyst prepared with different percentage of Urea			
Catalysts	T _i /°C	T _m /°C	η _{N₂} /%
S_0	277	326	28.0
S_50	272	316	27.6
S_100	270	310	36.9
S_150	268	309	30.4

图 7 为 5% O₂+2 000 ppm NO 气氛下, NS 系列催化剂氧化 PM 生成 CO₂ 同时还原 NO 生成 N₂ 和 N₂O 的图. 从图 7(a) 和表 4 中可以看出, 随着 NaCl 添加, 碳烟起燃温度 T_i 和最大燃烧温度 T_m 均有明显的降低, 其中 NS₅₀ 催化剂起燃温度 T_i 达到 246 °C, T_m 达到 282 °C 相比于 NS₀ 催化剂分别降低了 24 °C 和 28 °C. 从图 8 中可以看出催化剂比表面积与碳烟的起燃温度成负相关: 即催化剂比表面积越大, 其参与反应碳烟的起燃温度越低. 这可能是因为比表面积的提升, 增大了碳烟与催化剂的接触面, 同时增加了催化剂表面的活性位置, 有利于催化剂与反应物以及产物之间进行传热传质. 碳烟的

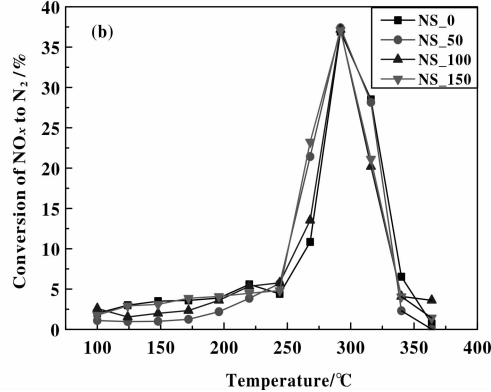


图 7 LiCoO₂ 系列催化剂活性测试

Fig. 7 TPO results of the simultaneous NO_x-soot removal over LiCoO₂ catalysts

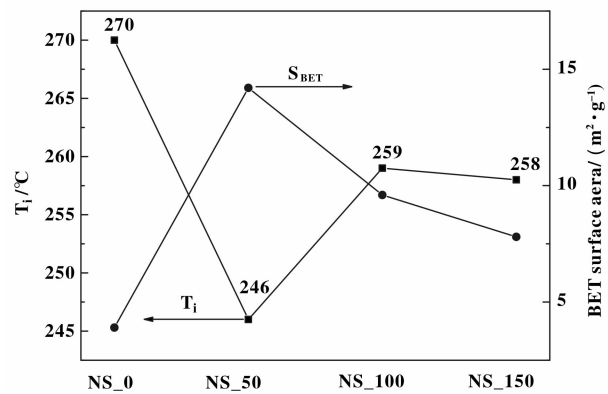


图 8 催化剂比表面积与起燃温度 T_i 关系

Fig. 8 The correlation between BET surface area and the ignition temperature

催化燃烧的反应温度区间位于 $200 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，这与 H_2 -TPR 谱图低温还原峰的区间基本一致，而低温峰对应于表面 LiCoO_2 的还原，这表明在催化反应中表面 LiCoO_2 可提供活性氧化物参与碳烟的氧化反应，因而在碳烟催化燃烧中可能存在氧化还原机理(Redox mechanism)^[20]。XPS 中，NS_50 具有更高比例的表面吸附氧化物 6.39%，这可能导致表面氧化物通过溢流效应(Spill-over)传递到碳烟表面，经过一系列的中间反应，最后生成 CO_2 ，这一过程遵从碳烟燃烧的溢流机理(Spill-over mechanism)。由于不同的氧化物之间在不同条件下可以互相转化，在 LiCoO_2 催化剂同时去除碳烟和 NO_x 的反应中，碳烟的催化燃烧过程可能存在着溢流机理和氧化还原机理的协同作用。随着 NaCl 进一步增加，碳烟的起燃温度反而呈现升高的趋势， H_2 -TPR 谱图分析可以得到，催化剂表面残留 Na 的增加，减少了表面的活性位点，从而降低催化效率，使起燃温度上升。

表 4 NS 系列催化剂性能测试			
Table 4 Catalytic activity of LiCoO_2 prepared with different amount of additive NaCl			
Catalysts	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\eta_{\text{N}_2}/\%$
NS_0	270	310	36.9
NS_50	246	282	37.4
NS_100	259	297	37.2
NS_150	258	296	34.0

通过图 8(b)和表 4 可以发现，NS 系列催化剂在 N_2 生成率指标上与 NS_0 区别不大，其生成率均在 $34\% \sim 38\%$ 之间。可见， NaCl 的添加不能明显增加 NO 的转化率^[21-22]。

3 结论

3.1 采用盐助溶液燃烧法合成的具有铜铁矿结构的 LiCoO_2 催化剂是一种良好的 PM 和 NO_x 同时催化去除的催化剂。

3.2 制备过程中无机盐 NaCl 的加入可以显著提高催化剂的比表面积，同时，增加反应过程中催化剂、碳烟以及产物之间的传热传质作用，提高碳烟与催化剂的接触面积，促进催化燃烧反应的进行。同时，碳烟起燃温度的降低可能是由于氧溢流机理和氧化还原机理共同作用的结果。其参与反应中，50% 质量分数的 NaCl 添加量具有最低的碳烟起燃温度为 $246\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， N_2 的生成率为 37.4% 。

3.3 LiCoO_2 催化剂比表面积的提高对提高 N_2 的生成率没有明显的效果。

参考文献:

[1] a. Lin Jun-min (林俊敏), Fu Ming-li (付名利), Zhu Wen-bo (朱文波), *et al.* An investigation of surface reactive species on $\text{MNO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ Catalyst towards Soot Oxidation(氧化碳烟的 $\text{MNO}_x(0.4)\text{-CeO}_2$ 催化剂表面活性物种研究)[J]. *J Mol Catal* (分子催化), 2014, **28**(2): 165-173.

b. Li Hui-juan, Jiang Xiao-yuan, Zheng Xiao-ming. Non-thermal-plasma-combined with selective catalytic reaction of NO by CH_4 over $\text{CuO/TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 157-164.

[2] a. Yoshida K. Simultaneous reduction of NO_x and particulate emissions from diesel engine exhausts [C]. SAE Paper, Baltimore. 1989, 892046.

b. Zong Yue, Li Meng-li, Yang Xiao-long. Ru supported on foamed aluminum applied in the low-temperature catalytic decomposition of N_2O [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 336-343.

[3] Li Q, Meng M, Tsubaki N, *et al.* Performance of K-promoted hyfrotalcite-derived CoMgAlO catalysts used for soot combustion NO_x storage and simultaneous soot- NO_x removal[J]. *Appl Catal B: Envir*, 2009, **91** (1/2): 406-415.

[4] Wang Z P, Chen M X, Shangguan W F, *et al.* Simulta-

- neous catalytic removal of NO_x and diesel soot over Cu-containing hydrotalcite derived catalysts [J]. *J Chem Phys*, 2009, **25**(1): 79–85.
- [5] Atribak I, Such-Bazez I, Bueno-López A, *et al.* Comparison of the catalytic activity of MO_2 ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ce}$) for soot oxidation under NO_x/O_2 [J]. *J Catal*, 2007, **250**(1): 78–84.
- [6] Reichert D, Finke T, Atanassova N, *et al.* Global kinetic modeling of the reaction of soot with O_2 and NO_x on Fe_2O_3 catalyst [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2008, **84**(3/4): 803–812.
- [7] 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_x 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_x 的性能) [J]. *Envi-ment Poll&Cont*(环境污染与防治), 2008, **30**(12): 40–42.
- [8] Liu J, Zhao Z, Xu C M, *et al.* Simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulates over nanometric $\text{La}_{2-x}\text{K}_x\text{CuO}_4$ complex oxide catalysts [J]. *Catal Today*, 2007, **119**(1): 267–272.
- [9] a. Fino D, Russo N, Saracco G, *et al.* Catalytic removal of NO_x and diesel soot over nanostructured spinel-type oxides [J]. *J Catal*, 2006, **242**(1): 38–47.
b. Liu Peng-fei, Luo Xiao-rong, He Kai, *et al.* Effects of surfactants on the structure and catalytic performance of Fe-Mn/ZSM-5/CC monolithic honeycomb catalyst [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(3): 227–233.
- [10] Zhao Feng(赵峰), Liu Ying-jun(刘英骏), Li Neng(李能), *et al.* CO-NO reaction over ABO_2 complex oxides with delafossite structure(ABO_2 型复合氧化物上 CO-NO 的反应性能) [J]. *J Chem Phys*(物理化学学报), 2001, **17**(6): 511–515.
- [11] Yu Hua-liang(俞华良), Chen Ming-xia(陈铭夏), Zou Gu-chu(邹谷初), *et al.* Simultaneously catalytic removal of diesel particulates and NO_x on K/LiCoO₂ catalysts (K/LiCoO₂ 的制备及其同时催化去除碳烟和 NO_x 的性能研究) [J]. *J Mol Catal*(分子催化), 2013, **27**(1): 49–54.
- [12] Ianos R, Lazau R, Borcanescu S, *et al.* Single-step combustion synthesis of LaAlO_3 powders and their sintering behavior [J]. *Cera Inter*, 2014, **40**(5): 7561–7565.
- [13] Ianos R, Bosca M, Lazau R. Fine tuning of CoFe_2O_4 properties prepared by solution combustion synthesis [J]. *Cera Inter*, 2014, **40**(7): 10223–10229.
- [14] Civera A, Pavese M, Saracco G, *et al.* Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion [J]. *Catal Today*, 2003, **83**(1): 199–211.
- [15] Sutka A, Mezinskis G, *et al.* Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials [J]. *Front Mater Sci*, 2012, **6**(2): 128–141.
- [16] Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S, *et al.* Simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel soot particulates over ternary AB_2O_4 spinel-type oxides [J]. *Appl Catal B: Envir*, 1996, **8**(2): 217–227.
- [17] Kosova N V, Kaichev V V, Bukhtiyarov V I, *et al.* Electronic state of cobalt and oxygen ions in stoichiometric and nonstoichiometric $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ before and after delithiation according to XPS and DRS [J]. *J Pow Sour*, 2003, **119–121**(1): 669–673.
- [18] Liang H, Hong Y X, Zhu C Q, *et al.* Influence of partial Mn-substitution on surface oxygen species of LaCoO_3 catalysts [J]. *Catal Today*, 2013, **201**(3): 98–102.
- [19] Wang Zhong-peng(王仲鹏). Simultaneous catalytic removal of diesel soot and nitrogen oxides over hydrotalcites-derived oxides catalysts(类水滑石衍生混合氧化物同时催化去除碳颗粒物和氮氧化物的研究) [D]. Doctoral dissertation of Shanghai Jiao Tong University(上海交通大学博士论文). 2007.
- [20] Harrison P G, Ball I K, Daniell W, *et al.* Cobalt catalysts for the oxidation of diesel soot particulate [J]. *Chem Eng J*, 2003, **95**(1): 47–55(9).
- [21] Li Xin-gang(李新刚), Meng Ming(孟明), Lin Pei-yan(林培琰), *et al.* Study of the structure and prosperity of NO_x storage catalyst Pt/Ba-Al-O (NO_x 储存催化剂 Pt/Ba-Al-O 的结构域性能研究) [J]. *J Mol Catal*(分子催化), 2001, **15**(3): 165–169.
- [22] Yu Hua-liang(俞华良). Simultaneous catalytic removal of diesel particular matter and nitrogen oxides over delafossite oxides(铜铁矿型催化剂对柴油机尾气中颗粒物和氮氧化物同时去除的研究) [D]. Mater Dissertation of Shanghai Jiao Tong University(上海交通大学硕士论文). 2013.

Solution Combustion Synthesis of LiCoO_2 for Simultaneously Catalytic Removal of Soot and NO_x

XU Yao, ZOU Gu-chu, WANG Shu-jie, CHEN Ming-xia, SHANGGUAN Wen-feng*

(Research center for combustion and environment technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: LiCoO_2 catalysts were prepared by solution combustion synthesis method and salt-assisted combustion method. XRD, BET, ICP, XPS, H_2 -TPR were adopted to characterize the prepared catalysts and the catalytic activity of the catalysts were evaluated by the temperature programmed reaction. The effects of urea and NaCl addition with different amount were investigated separately. It was showed that the catalyst had a better activity performance when urea exceeded 100% compared to stoichiometric amount and had minimum light-off temperature (270 °C) and maximum conversion of NO_x to N_2 (36.9%). Depending on the amount of NaCl, the specific surface area had improved. When NaCl added 50% amount compared to the target product, the light-off temperature decreased to 246 °C. However, the addition NaCl has slight influence on conversion of NO to N_2 .

Key words: catalytic removal; PM; NO_x ; LiCoO_2 ; solution combustion synthesis

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物。主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目。内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生。欢迎相关专业人员投稿。

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价30.00元。

本刊为国内外公开发行。中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。邮发代号:54-69。E-mail信箱:FZCH@licp.cas.cn 网址:www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行。亦可向本刊编辑部直接函购。

本部地址:甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码:730000;电话:(0931)4968226;传真:(0931)8277088。