

# 碳烟与气态和吸附态 NO<sub>2</sub> 反应的不同机制

张业新<sup>①②\*</sup>, 陈少杰<sup>②</sup>, 李倩<sup>①</sup>, 张昭良<sup>①\*</sup>, 张建<sup>②</sup>

① 济南大学化学化工学院, 济南 250022;

② 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 新能源技术研究所, 宁波 315201

\* 联系人, E-mail: zhangyexin@nimte.ac.cn; chm\_zhangzl@ujn.edu.cn

2013-11-15 收稿, 2014-01-26 接受, 2014-05-09 网络版发表

国家自然科学基金(21307142, 21077043, 21107030, 21277060)、中国博士后科学基金(2013M531490)和浙江省博士后择优项目(BSH1302053)资助

**摘要** 在 K/MgAlO 催化剂上测试了气态及吸附态 NO<sub>2</sub> 与碳烟(soot)的反应, 结合原位红外表征和第一性原理计算确认了反应中间物, 对两类反应的差异进行了机理解析. 结果表明, 吸附态 NO<sub>2</sub> 的活性弱于气态 NO<sub>2</sub>. 吸附态 NO<sub>2</sub> 以硝酸盐的形式参与反应, 导致出现了 2 个红外特征峰 2234 和 2110 cm<sup>-1</sup>, 分别归属为 K 位上的氰酸离子和 MgAlO 载体上的氰离子. 此外, 气态 NO<sub>2</sub> 的反应中间物异氰酸离子也得到证实. 吸附态 NO<sub>2</sub> (即硝酸盐)的反应受到 K<sup>+</sup>静电场的束缚, 倾向于形成氰酸离子, 氰酸离子易裂解成氰离子迁移到载体上; 气态 NO<sub>2</sub> 与碳烟反应则倾向于形成相对稳定的异氰酸离子. 吸附态 NO<sub>2</sub> 较弱的低温活性可归因于 K<sup>+</sup>静电场的束缚.

## 关键词

碳烟  
二氧化氮  
反应中间物  
反应机理  
原位红外  
第一性原理

大气颗粒污染物——PM<sub>2.5</sub> 富含大量有毒物质, 其粒径较小, 可穿透鼻腔内绒毛进入上呼吸道, 引发多种呼吸系统和心血管疾病, 严重危害人体健康. PM<sub>2.5</sub> 一个重要来源是柴油车排放的碳烟(soot)颗粒物, 而控制碳烟排放的最经济和最有效的方法是催化燃烧<sup>[1]</sup>. 该方法是在催化剂的作用下, 利用尾气中的 O<sub>2</sub>, NO 和 NO<sub>2</sub> 等氧化成分在较低温度下将碳烟氧化. 其中, NO<sub>2</sub> 的活性最高, 250℃左右即可与碳烟反应. 目前, 商业化的连续再生技术即利用上游氧化催化剂将 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>, 然后将碳烟氧化<sup>[2]</sup>. NO<sub>2</sub> 可通过两种途径与碳烟反应: (1) 气态 NO<sub>2</sub> 直接与碳烟接触将碳烟氧化<sup>[2-4]</sup>, 该过程为气-固两相反应; (2) NO<sub>2</sub> 吸附在催化剂表面, 吸附态 NO<sub>2</sub> 将碳烟氧化<sup>[5-8]</sup>, 该过程为气-固-固三相反应. 目前, 这两种反应途径的微观作用机理和理论证据仍未明晰.

碱金属 K 在催化碳烟燃烧反应中表现出优异的活性, 我们在前期工作中研究了 K 负载的 Mg-Al 水滑石复合氧化物(K/MgAlO)在催化碳烟反应中的活

性和作用机理<sup>[9-12]</sup>. 原位红外技术发现<sup>[10]</sup>, 气态 NO<sub>2</sub> 直接与碳烟反应形成了异氰酸离子, 异氰酸离子被 NO<sub>2</sub> 和/或 O<sub>2</sub> 氧化为 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>. 本文在此基础上, 通过活性测试、原位红外表征和第一性原理计算等技术研究了气态及吸附态 NO<sub>2</sub> 与碳烟的反应、反应中间物和作用机理. 根据反应中间物形态的不同, 从反应机理角度解释了气态及吸附态 NO<sub>2</sub> 与碳烟反应的差异.

## 1 实验和理论计算

(i) 催化剂合成. 按照 Mg:Al 摩尔比 3:1, 配制 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 的混合盐溶液, Mg<sup>2+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 的总浓度为 1.5 mol/L. 另外, 配制 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 NaOH 的混合碱溶液, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>:OH<sup>-</sup> 的摩尔比为 1:2. 将两溶液同时滴入 100 mL 去离子水中, 期间保持水温 65℃, 激烈搅拌, 调整滴速, 使 pH 保持在 10 左右. 滴毕, 在 65℃ 老化 30 min, 室温搅拌 18 h, 抽滤, 打浆洗涤, 再抽滤, 反复洗涤直至滤液呈中性. 120℃ 过夜烘干, 得到 Mg-Al 水滑石, 950℃ 焙烧 12 h

**引用格式:** 张业新, 陈少杰, 李倩, 等. 碳烟与气态和吸附态 NO<sub>2</sub> 反应的不同机制. 科学通报, 2014, 59: 2604-2608

**英文版见:** Zhang Y X, Chen S J, Li Q, et al. Different mechanisms between reactions of soot with gaseous and adsorbed NO<sub>2</sub>. Chin Sci Bull, 2014, 59: 4003-4007, doi: 10.1007/s11434-014-0456-6

后得到 MgAlO 复合氧化物. 将 MgAlO 粉末浸渍在一定的  $K_2CO_3$  溶液中,  $80^\circ C$  水浴搅拌蒸干,  $120^\circ C$  过夜干燥,  $850^\circ C$  焙烧 2 h, 得到 K 质量百分比含量为 5% 的 K/MgAlO 催化剂.

(ii) 活性测试. 活性测试在自制的固定床反应器上进行, 选用德国 Degussa 公司提供的 Printex-U 碳颗粒物来替代真实柴油机排放的颗粒物. 以 K/MgAlO 为催化剂进行两类反应:  $NO_2$  与碳烟的反应和吸附态  $NO_2$  与碳烟的反应.

气态  $NO_2$  与碳烟的反应. 将 K/MgAlO 和碳烟以质量比 9:1 混合, 机械研磨 30 min 达到紧密接触. 将 50 mg 混合物封装在固定床反应器中, 在高纯 He 气流(50 mL/min)中  $200^\circ C$  预处理 1 h, 除去碳烟表面的吸附物种. 降至室温后, 通入含  $NO_2$ (体积分数  $1000 \times 10^{-6}$ )的 He 气, 流量为 100 mL/min, 以  $5^\circ C/min$  的速率升温至  $800^\circ C$ . 用 SP-6890 型气相色谱(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司, 中国)检测产物 CO 和  $CO_2$ , 采用 Porpark Q 色谱柱分离, 经填充 Ni 催化剂的甲烷化炉于  $360^\circ C$  转化成甲烷, 然后用火焰离子检测器检测.

吸附态  $NO_2$  与碳烟的反应. K/MgAlO 在  $400^\circ C$  预处理  $NO_2$  至饱和, 然后与碳烟以质量比 9:1 混合, 机械研磨 30 min. 将 50 mg 混合物封装在固定床反应器中, 在高纯 He 气流(50 mL/min)中  $200^\circ C$  预处理 1 h. 降至室温后, 在 100 mL/min 高纯 He 气流中以  $5^\circ C/min$  的速率升温至  $800^\circ C$ , 用色谱检测产物 CO 和  $CO_2$ .

(iii) 原位红外光谱实验. 原位红外光谱实验在德国 Bruker 公司的 Tensor 27 型傅立叶红外光谱仪上进行, 仪器分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 32 次扫描累加. 在 He 气氛中扫描未放置样品的原位池, 得到背景谱. 将吸附  $NO_2$  的 K/MgAlO 与碳烟的混合物压成厚度为  $7.5\text{ mg/cm}^2$  的自撑片, 固定在原位红外透射池中, 透射池连接气路系统, 可加热到  $500^\circ C$ . 通入高纯 He 气, 将样品在  $200^\circ C$  预处理 1 h. 降至室温后, 通入 100 mL/min 的高纯 He 气, 以  $5^\circ C/min$  的速率升温至  $500^\circ C$ , 在  $500^\circ C$  保温 3 h, 期间记录红外谱图.

气态  $NO_2$  与碳烟在 K/MgAlO 上的原位红外实验已在文献[12]报道, 不在此重复.

(iv) 计算方法和模型. 采用密度泛函理论计算了可能的反应中间物, 包括异氰酸离子( $[NCO]^-$ )、氰酸离子( $[OCN]^-$ )和氰离子( $[CN]^-$ ), 如图 1 所示. 对这些物种进行了结构优化, 并模拟了相应的振动频率. 全部计算工作在 DMol<sup>3</sup> 程序包中进行<sup>[13,14]</sup>. 采用价

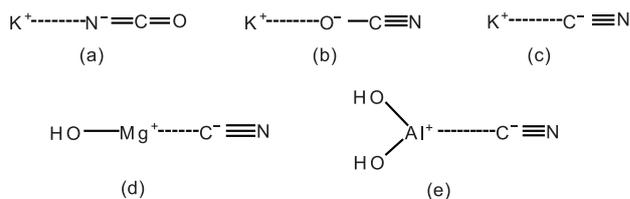


图 1 反应中间物计算模型

电子双数值基组加轨道极化函数展开(DNP); 交换相关势采用广义梯度近似和 Perdew-Wang-91 泛函(GGA-PW91)相结合的方法<sup>[15]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性测试

图 2 比较了气态及吸附态  $NO_2$  与碳烟反应的活性. 可以看出, 气态  $NO_2$  的反应在  $150^\circ C$  左右即可发生, 在  $296^\circ C$  达到最大  $CO_2$  生成量; 而吸附态  $NO_2$  的反应则从  $250^\circ C$  左右才开始,  $CO_2$  生成量在  $424^\circ C$  达到最大. 显然, 吸附态  $NO_2$  的活性弱于气态  $NO_2$ . 在我们前期工作中<sup>[16]</sup>, 吸附在 K/MgAlO 上的  $NO_x$  从  $450^\circ C$  才开始脱附. 因此, 吸附态  $NO_2$  无需脱附而直接与碳烟反应. 值得注意的是, 气态  $NO_2$  的反应在较高温度表现出吸附态  $NO_2$  反应的特征, 即在  $424^\circ C$  出现了 1 个  $CO_2$  生成峰. 这表明, 部分气态  $NO_2$  吸附在

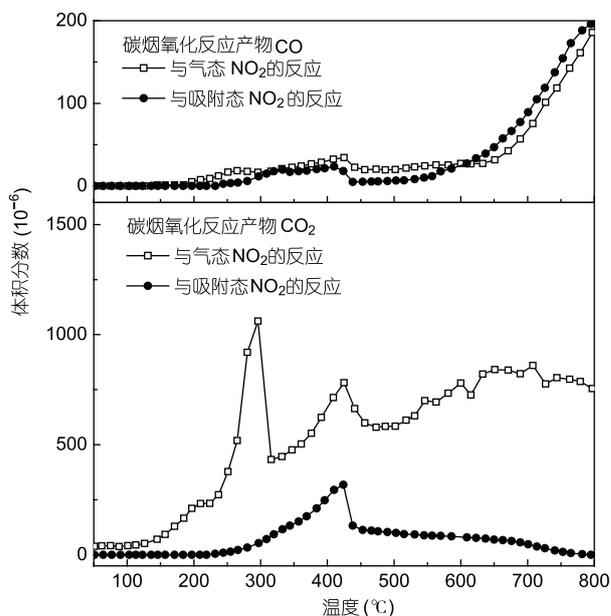


图 2 气态及吸附态  $NO_2$  在 K/MgAlO 上与碳烟反应产物 CO 和  $CO_2$  随温度变化的体积分数曲线

催化剂表面以吸附态的形式参与碳烟反应. 但是, 由于吸附态  $\text{NO}_2$  活性较弱, 在气态  $\text{NO}_2$  的反应中并不占据主导地位.

由于吸附态  $\text{NO}_2$  相对较高的热稳定性(脱附温度  $450\sim 800^\circ\text{C}$ )<sup>[16]</sup>, 高温时与碳烟的反应仍然有  $\text{CO}_2$  生成( $>450^\circ\text{C}$ ), 直至  $750^\circ\text{C}$  降至 0. 积分得到归一到 K 含量的  $\text{CO}_2$  生成量为  $407.9\text{ mmol/mol K}$ , 按完全反应的化学计量比( $\text{NO}_3^{2-}/\text{CO}_2=4/5$ )计算, 对应硝酸盐的消耗量为  $326.3\text{ mmol/mol K}$ , 接近我们前期工作得到的 K/MgAlO 催化剂上  $\text{NO}_x$  的吸附量  $315.6\text{ mmol/mol K}$ . 而气态  $\text{NO}_2$  可以持续供应, 在高温反应中仍然有  $\text{CO}_2$  生成, 但受限于  $\text{NO}_2$  的热力学平衡<sup>[17]</sup>,  $\text{CO}_2$  生成量没有显著增加. 此外, 当温度高于  $550^\circ\text{C}$  时, 两类反应中 CO 的生成量随温度升高而近乎线性增长, 且生成量相当, 这应该是催化剂的体相氧与碳烟作用的结果<sup>[9]</sup>.

## 2.2 原位红外光谱

图 3 给出了吸附态  $\text{NO}_2$  在  $500^\circ\text{C}$  时与碳烟反应的原位红外光谱图. 需要指出的是, 由于原位红外样品自撑片的结构限制了反应扩散, 导致反应温度整体低于固定床反应温度(图 2). 因此,  $500^\circ\text{C}$  之前的红外谱图变化并不明显. 另外, 由于碳烟的不透光性, 从反应前的谱图中观察不到明显的红外吸收峰. 图 3 显示,  $500^\circ\text{C}$  反应 90 min 后, 在  $1534$  和  $1371\text{ cm}^{-1}$  处出

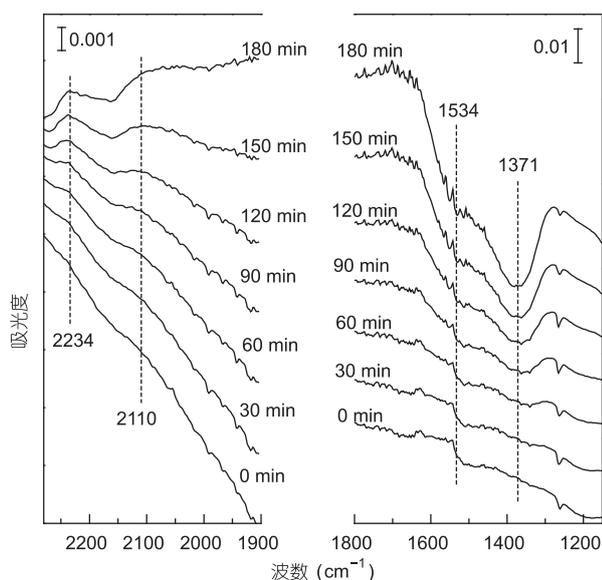


图 3 吸附态  $\text{NO}_2$  在 K/MgAlO 上与碳烟在  $500^\circ\text{C}$  反应的原位红外谱图

现了 2 个较为明显的倒峰, 分别归属为整合双齿硝酸盐<sup>[18]</sup>和离子硝酸盐<sup>[19]</sup>. 表明  $\text{NO}_2$  吸附形成的硝酸盐在与碳烟的反应中出现了消耗, 且随时间的延长而不断增加.

一个重要现象是, 在硝酸盐消耗的同时, 在  $2234$  和  $2110\text{ cm}^{-1}$  处出现了 2 个吸收峰, 随硝酸盐消耗的增加而变强. 可以断定, 这 2 个吸收峰应该归属为硝酸盐与碳烟的反应中间物. 我们前期工作发现<sup>[10]</sup>, 气态  $\text{NO}_2$  与碳烟反应的中间物种的吸收峰为  $2196\text{ cm}^{-1}$ , 归属为  $[\text{NCO}]^-$ . 在本工作中, 吸附态  $\text{NO}_2$  与碳烟的反应另有不同的反应中间物.

## 2.3 反应中间物特征频率的模拟

为了确定图 3 中  $2234$  和  $2110\text{ cm}^{-1}$  处 2 个吸收峰的归属, 对可能的反应中间物(图 1)进行了第一性原理计算及特征频率模拟, 图 4 给出了优化的结构和计算的频率.  $\text{K}^+$  位上  $[\text{NCO}]^-$  的计算频率为  $2208\text{ cm}^{-1}$ , 接近于我们观察到的  $[\text{NCO}]^-$  吸收峰( $2196\text{ cm}^{-1}$ ),

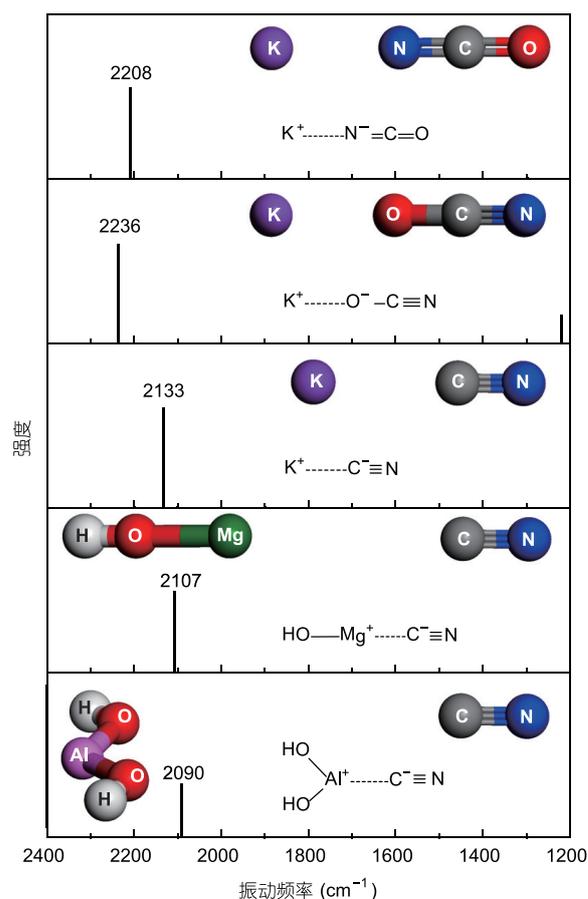


图 4 (网络版彩色)反应中间物的特征频率及其优化结构模型

证实了[ $\text{NCO}^-$ ]为气态  $\text{NO}_2$  与碳烟反应的中间产物。 $\text{K}^+$ 位上[ $\text{OCN}^-$ ]的计算特征频率为  $2236 \text{ cm}^{-1}$ , 与图 3 中的  $2234 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰非常吻合. 本工作的计算结果也与 Paul 等人<sup>[20]</sup>的计算结果相近, 他们计算的 Rh 上[ $\text{NCO}^-$ ]和[ $\text{OCN}^-$ ]的特征频率分别为  $2172$  和  $2225 \text{ cm}^{-1}$ .

图 3 的另一吸收峰  $2110 \text{ cm}^{-1}$  与 K 位上[ $\text{CN}^-$ ]的计算频率  $2133 \text{ cm}^{-1}$  接近, 但仍有不小的差距. 该吸收峰更接近 Mg 位和 Al 位上[ $\text{CN}^-$ ]的计算频率, 分别为  $2107$  和  $2090 \text{ cm}^{-1}$ .

至此, 通过计算, 我们确定了吸附态  $\text{NO}_2$  在 K/MgAlO 催化剂上与碳烟反应的 2 个中间物种, K 位上的[ $\text{OCN}^-$ ]和 MgAlO 载体上的[ $\text{CN}^-$ ], 其红外特征峰分别为  $2234$  和  $2110 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.4 两类反应的机理比较

气态及吸附态  $\text{NO}_2$  与碳烟反应中间物的不同反映了其反应机理的差异. 两类反应各自的中间产物[ $\text{NCO}^-$ ]和[ $\text{OCN}^-$ ]为同分异构体, 分别以 N 端和 O 端与  $\text{K}^+$ 成键. 我们推测这是由气态及吸附态  $\text{NO}_2$  构型所决定的. 吸附态  $\text{NO}_2$  主要以硝酸盐的形式参与反应, 硝酸盐的 O 端与  $\text{K}^+$ 成键. 在与碳烟的反应过程中, 由于  $\text{K}^+$ 静电场的束缚, 倾向于形成以 O 端与  $\text{K}^+$ 成键的[ $\text{OCN}^-$ ]. 从计算得到的 Mulliken 原子电荷可以证实这一观点. 如表 1 所示,  $\text{K}^+$ -[ $\text{OCN}^-$ ]体系中 K 和 O 的电荷差值(1.467)高于  $\text{K}^+$ -[ $\text{NCO}^-$ ]体系. 这表明在  $\text{K}^+$ -[ $\text{OCN}^-$ ]体系中, K 和 O 之间存在较强的静电场作用力. 该作用力甚至影响了附近的 C-O 键,  $\text{K}^+$ -[ $\text{OCN}^-$ ]体系拥有较长 C-O 键(1.257 Å), 如表 2 所示. 因此, [ $\text{OCN}^-$ ]容易断裂形成[ $\text{CN}^-$ ]而迁移到载体上. 由此可以推断,  $\text{K}^+$ 的静电场束缚了吸附态  $\text{NO}_2$  与碳烟的反应, 造成了吸附态  $\text{NO}_2$  较弱的活性.

由于气态  $\text{NO}_2$  不受 K 的束缚而直接与碳烟反应, [ $\text{NCO}^-$ ]和[ $\text{OCN}^-$ ]的生成取决于两者的稳定性. 我

表 1  $\text{K}^+$ -[ $\text{NCO}^-$ ]和  $\text{K}^+$ -[ $\text{OCN}^-$ ]体系的 Mulliken 原子电荷

计算体系	K	O	N	C
$\text{K}^+\text{-----N}^-\text{=C=O}$	0.789	-0.441	-0.625	0.277
$\text{K}^+\text{-----O}^-\text{=C=N}$	0.825	-0.642	-0.421	0.211

表 2  $\text{K}^+$ -[ $\text{NCO}^-$ ]和  $\text{K}^+$ -[ $\text{OCN}^-$ ]体系的键长(Å)

计算体系	C-O	C-N
$\text{K}^+\text{-----N}^-\text{=C=O}$	1.209	1.210
$\text{K}^+\text{-----O}^-\text{=C=N}$	1.257	1.118

们计算了 2 个体系的前线轨道 HOMO 和 LUMO 的能级以及 2 个轨道的能级差. 能级差越大, 体系越稳定. 如表 3 所示, [ $\text{NCO}^-$ ]的能级差显然高于[ $\text{OCN}^-$ ], 因此气相  $\text{NO}_2$  与碳烟的反应倾向于形成较为稳定的[ $\text{NCO}^-$ ].

## 3 结论

(1) 吸附态  $\text{NO}_2$  与碳烟反应的活性弱于气态  $\text{NO}_2$  与碳烟反应的活性.

(2) 吸附态  $\text{NO}_2$  以硝酸盐形式与碳烟反应, 出现了 2 个红外峰:  $2234$  和  $2110 \text{ cm}^{-1}$ . 频率模拟计算证实, 2 个峰分别归属为 K 位上的氰酸离子和 MgAlO 载体上的氰离子. 另外, 气态  $\text{NO}_2$  的反应中间物, 即异氰酸离子也得到验证.

(3) 计算分析发现,  $\text{NO}_2$  吸附态的硝酸盐的 O 端受到  $\text{K}^+$ 静电场的束缚, 与碳烟反应倾向于形成氰酸离子,  $\text{K}^+$ 的束缚也使得氰酸离子易裂解成氰离子而迁移到载体上; 气态  $\text{NO}_2$  与碳烟的反应则倾向于形成相对稳定的异氰酸离子. 吸附态  $\text{NO}_2$  较弱的低温活性可归因于  $\text{K}^+$ 静电场的束缚.

表 3  $\text{K}^+$ -[ $\text{NCO}^-$ ]和  $\text{K}^+$ -[ $\text{OCN}^-$ ]体系的前线轨道能级(eV)

计算体系	HOMO	LUMO	能级差
$\text{K}^+\text{-----N}^-\text{=C=O}$	-4.3321	-1.9021	2.4300
$\text{K}^+\text{-----O}^-\text{=C=N}$	-4.2531	-2.2858	1.9674

## 参考文献

- 1 Wei Y, Liu J, Zhao Z, et al. Highly active catalysts of gold nanoparticles supported on three-dimensionally ordered macroporous  $\text{LaFeO}_3$  for soot oxidation. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2326-2329
- 2 Joshi A, Chatterjee S, Sawant A, et al. Development of an actively regenerating DPF system for retrofit applications. *SAE Technical Paper* 2006-01-3553, 2006, doi: 10.4271/2006-01-3553
- 3 van Setten B A A L, Makkee M, Moulijn J A. Science and technology of catalytic diesel particulate filters. *Catal Rev: Sci Eng*, 2001, 43: 489-564

- 4 Müller J O, Frank B, Jentoft R E, et al. The oxidation of soot particulate in the presence of NO<sub>2</sub>. *Catal Today*, 2012, 191: 106–111
- 5 Liu J, Zhao Z, Xu C, et al. Simultaneous removal of soot and NO<sub>x</sub> over the (La<sub>1.7</sub>Rb<sub>0.3</sub>CuO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>/nmCeO<sub>2</sub> nanocomposite catalysts. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 3112–3119
- 6 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. *Appl Catal B*, 2009, 91: 406–415
- 7 Li Q, Meng M, Xian H, et al. Hydrotalcite-derived Mn<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>AlO catalysts used for soot combustion, NO<sub>x</sub> storage and simultaneous soot-NO<sub>x</sub> removal. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 4747–4752
- 8 王仲鹏, 张昭良. 碳烟颗粒在 NO<sub>x</sub> 储存催化剂上的燃烧研究进展. *工业催化*, 2009, 17: 1–5
- 9 Zhang Z, Zhang Y, Wang Z, et al. Catalytic performance and mechanism of potassium-promoted Mg-Al hydrotalcite mixed oxides for soot combustion with O<sub>2</sub>. *J Catal*, 2010, 271: 12–21
- 10 Zhang Z, Zhang Y, Su Q, et al. Determination of intermediates and mechanism for soot combustion with NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub> on potassium-supported Mg-Al hydrotalcite mixed oxides by *in situ* FTIR. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 8254–8258
- 11 Zhang Z, Mou Z, Yu P, et al. Diesel soot combustion on potassium promoted hydrotalcite-based mixed oxide catalysts. *Catal Commun*, 2007, 8: 1621–1624
- 12 Zhang Y, Su Q, Li Q, et al. Determination of mechanism for soot oxidation with NO on potassium supported Mg-Al hydrotalcite mixed oxides. *Chem Eng Technol*, 2011, 34: 1864–1868
- 13 Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *J Chem Phys*, 1990, 92: 508–517
- 14 Delley B. From molecules to solids with the DMol<sup>3</sup> approach. *J Chem Phys*, 2000, 113: 7756–7764
- 15 Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13244–13249
- 16 张业新, 王晓, 王力, 等. Pd-K/MgAlO 催化剂上的 NO<sub>x</sub> 存储, 脱附和还原过程. *环境化学*, 2013, 32: 1300–1307
- 17 Downey M, Müller-Haas K, Park T, et al. Structured foil catalysts: A road map to highly effective, compact aftertreatment systems. *SAE Technical Paper 2007-01-4038*, 2007, doi: 10.4271/2007-01-4038
- 18 Yu J J, Jiang Z, Zhu L, et al. Adsorption/desorption studies of NO<sub>x</sub> on well-mixed oxides derived from Co-Mg/Al hydrotalcite-like compounds. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 4291–4300
- 19 Toops T J, Smith D B, Partridge W P. Quantification of the *in situ* DRIFT spectra of Pt/K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> adsorber catalysts. *Appl Catal B*, 2005, 58: 245–254
- 20 Paul D K, Mckee M L, Worley S D, et al. Observation of cyanate and isocyanate surface species during the reaction of ammonia and carbon monoxide over supported rhodium. *J Phys Chem*, 1989, 93: 4598–4603