



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114682256 B

(45) 授权公告日 2023.06.16

(21) 申请号 202011637244.2

(22) 申请日 2020.12.31

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114682256 A

(43) 申请公布日 2022.07.01

(73) 专利权人 北京单原子催化科技有限公司  
地址 100094 北京市海淀区丰贤中路7号  
(孵化楼)三层310室

(72) 发明人 连超 李杨 王梦云 邓明亮  
杨洪衬 王敏朵

(74) 专利代理机构 北京中知星原知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11868  
专利代理师 艾变开

(51) Int. Cl.

B01J 23/63 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

B01D 53/72 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103433057 A, 2013.12.11

CN 107626294 A, 2018.01.26

CN 107694592 A, 2018.02.16

CN 108404871 A, 2018.08.17

CN 110479349 A, 2019.11.22

CN 110548500 A, 2019.12.10

CN 111584889 A, 2020.08.25

JP 2006263581 A, 2006.10.05

JP 2015066483 A, 2015.04.13

US 2010048383 A1, 2010.02.25

US 2019344250 A1, 2019.11.14

审查员 祝进成

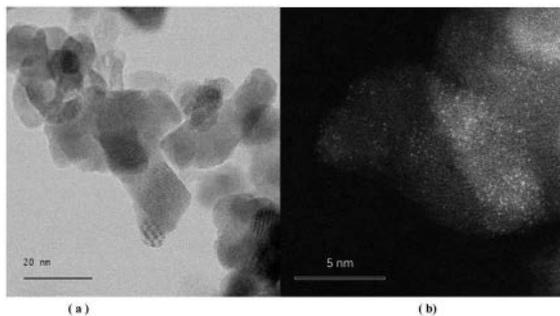
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种机动车尾气净化用单原子三效催化剂  
及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种贵金属单原子三效催化剂、  
催化剂制备方法,及该催化剂用于机动车尾气净  
化的用途。本发明通过形成CN层稳定分散在载体  
上的单原子位点贵金属,形成新的贵金属单原子  
三效催化剂。本发明的三效催化剂具有抗高温,  
不易团聚,抗中毒的优点,有效提升催化剂的机  
动车尾气净化效率的同时,显著降低贵金属的使  
用量。



1. 一种贵金属单原子负载的三效催化剂,其中贵金属以单原子位点状态分散在载体上;所述贵金属为Pd、Rh、Pt、或Ir的一种、两种或多种混合,所述贵金属的含量基于催化剂重量为0.01-5wt%;所述载体为金属氧化物载体,包括氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化铈-氧化锆混合氧化物、或分子筛或其任意两种或更多种的混合物,掺入或不掺入BaO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分,或载体为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Zr-Ce-M-O<sub>x</sub>氧化物的混合氧化物,其中M选自Ba、Sr、La、Y、Pr、Nd中的一种或多种;

所述催化剂中含有基于催化剂重量为0.1-20wt%的Zn,分散吸附在载体上;

所述催化剂使用如下方法制备,包括:

步骤一:将贵金属前驱体和锌金属前驱负载在金属氧化物载体上,形成负载型贵金属催化剂前体;

步骤二:将催化剂前体浸入2-甲基咪唑溶液;

步骤三:真空或惰性气体保护下热解,热解温度为300-700℃,形成碳氮层;

步骤四:空气或氧气中焙烧,煅烧温度300-700℃,除去碳氮成分;

所述贵金属前驱体为可溶性贵金属无机盐、或贵金属有机盐、或贵金属配合物;锌金属前驱体为锌的硝酸盐、氯化盐、硫酸盐、乙酸盐、草酸盐、或乙酰丙酮盐。

2. 根据权利要求1所述的三效催化剂,其中,所述贵金属的含量基于催化剂重量为0.05-2wt%;所述Zn含量为0.1-10wt%。

3. 根据权利要求2所述三效催化剂,所述Zn含量为0.5-4wt%。

4. 根据权利要求1所述三效催化剂,其中,载体为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Zr-Ce-M-O<sub>x</sub>氧化物的混合氧化物,M选自Ba、Sr、La、Y、Pr、Nd中的一种或多种,该混合氧化物中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为15-80wt%,Zr-Ce-M-O<sub>x</sub>含量为20-85wt%。

5. 根据权利要求1-4任一所述三效催化剂,所述催化剂进一步负载在蜂窝载体上。

6. 根据权利要求5所述的三效催化剂,其中,所述催化剂负载在陶瓷蜂窝载体或合金蜂窝载体上。

7. 权利要求1-6任一所述贵金属单原子负载的三效催化剂的制备方法,包括:

步骤一:将贵金属前驱体和锌金属前驱负载在金属氧化物载体上,形成负载型贵金属催化剂前体;

步骤二:将催化剂前体浸入2-甲基咪唑溶液;

步骤三:真空或惰性气体保护下热解,热解温度300℃-700℃,形成碳氮层;

步骤四:空气或氧气中焙烧,煅烧温度300-700℃,除去碳氮成分;

其中,所述贵金属为Pd、Rh、Pt或Ir的一种或两种或三种金属的混合物,贵金属以单原子位点状态分散在载体上,贵金属的负载量为0.05-2wt%;锌的负载量为0.1-20wt%;

所述载体为机动车尾气净化领域常用催化剂载体,包括氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化铈-氧化锆混合氧化物或分子筛或其任意两种或更多种的混合物,掺入或不掺入BaO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、或Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分,或载体为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Zr-Ce-M-O<sub>x</sub>氧化物的混合氧化物,其中M选自Ba、Sr、La、Y、Pr、Nd中的一种或多种;

所述贵金属前驱体为可溶性贵金属无机盐、或贵金属有机盐、或贵金属配合物;锌金属前驱体为锌的硝酸盐、氯化盐、硫酸盐、乙酸盐、草酸盐、或乙酰丙酮盐。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其中,所述锌的负载量为0.1-10wt%;所述贵金属前

驱体为贵金属的硝酸盐、氯化盐、硫酸盐、乙酸盐、乙酰丙酮盐或氯络合物；锌金属前驱体为硝酸锌、氯化锌、醋酸锌、草酸锌；使用前驱体的溶液进行负载，所述溶液为水或醇溶液，其中醇为甲醇或乙醇。

9. 根据权利要求7所述的制备方法，其中，所述载体为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Zr-Ce-M-O}_x$ 氧化物的混合氧化物，其中M选自Ba、Sr、La、Y、Pr、Nd中的一种或多种，该混合氧化物中， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为15-80wt%， $\text{Zr-Ce-M-O}_x$ 含量为20-85wt%。

10. 根据权利要求7-9任一项所述的制备方法，其中，步骤一中，使用浸渍、吸附、离子交换、沉淀、喷雾方法将贵金属前驱体与Zn前驱体负载到载体上；所述负载过程中，同时负载贵金属和Zn，或分次负载贵金属或Zn。

11. 根据权利要求10所述的制备方法，其中，步骤一中，使用浸渍法将贵金属前驱体与Zn前驱体负载到载体上。

12. 根据权利要求7-9任一项所述的制备方法，其中，步骤二中，包裹完成后，固液分离得到固体催化剂前体。

13. 根据权利要求12所述的制备方法，其中，步骤二中，对固体催化剂前体进行干燥。

14. 根据权利要求7-9任一项所述的制备方法，其中，步骤三中，惰性气体选自 $\text{N}_2$ 、He、Ar气体，热解温度400-700℃。

15. 根据权利要求7-9任一项所述的制备方法，其中，步骤四中煅烧温度为300-450℃。

16. 根据权利要求1-6或权利要求7-15所述的制备方法得到的催化剂用于机动车尾气净化处理，其中，该催化剂单独或者涂覆在蜂窝载体上用于机动车尾气净化，所述蜂窝载体为合金蜂窝载体和/或陶瓷蜂窝载体，所述涂覆方法为喷涂，浸渍或刷涂。

## 一种机动车尾气净化用单原子三效催化剂及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于环境催化领域,具体涉及机动车尾气净化三效催化剂。

### 背景技术

[0002] 随着机动车保有量的持续增加,机动车尾气污染物包括一氧化碳(CO),未燃烧的碳氢化合物(HC)和氮氧化物(NO<sub>x</sub>)的排放量也越来越大。这些气体污染物吸附在雾霾颗粒表面上,吸入人体内,会对人体健康造成严重伤害;另外氮氧化物也是形成酸雨的直接原因,危害到生态环境安全。

[0003] 目前,利用催化剂催化转化汽油车尾气污染物是控制污染物排放最有效的办法之一,经过三效催化剂(TWC),机动车排放的污染物(HC、CO和NO<sub>x</sub>)会被催化转化生成二氧化碳、氮气和水等无害的气体排放到环境中。为了控制机动车尾气污染,我国的机动车排放法规越来越严格,对各污染物的限值要求越来越低。目前我国颁布的国六排放法规中,对三效催化剂抗老化性能要求也由国五的16万公里提高到25万公里。传统催化剂通常是通过增加贵金属的用量来满足日益严格的排放法规,但是随着使用时间的增加,尾气净化器催化性能不断下降,难以满足排放标准,因此提高贵金属利用效率、延长催化剂使用寿命,已成为三效催化剂研发的热点。

[0004] 传统的三效催化剂一般是使用贵金属盐类负载在具有一定比表面积的热稳定性好的载体上,形成具有催化活性的贵金属纳米粒子活性位点,但该类贵金属纳米粒子构成的机动车尾气三效催化剂存在如下难以克服的问题:1、催化剂活性组分只有暴露在表面的部分能发挥催化作用,这不可避免地要加大贵金属的用量,才能满足催化转化后尾气的排放要求,导致成本难以降低。2、催化剂活性组分贵金属纳米粒子耐高温性能难以达到使用要求,在高温条件下易团聚、长大,而从载体上易脱落下来,导致活性下降,甚至失活,直接影响三效催化剂的使用寿命。3、催化剂活性组分贵金属纳米粒子易中毒,尤其使用了含硫高的油品,导致催化活性降低、严重的会直接导致失活,缩短催化剂使用寿命。

### 发明内容

[0005] 本发明保护一种贵金属单原子负载的三效催化剂,所述三效催化剂前体中贵金属以单原子位点状态分散在载体上。所述贵金属为Pd、Rh、Pt、Ir、Ru的一种、两种或多种混合,所述贵金属的含量基于催化剂重量为0.01-5wt%,优选0.1-2wt%。所述载体为机动车尾气净化领域常用催化剂载体,通常为金属氧化物载体,包括氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化铈-氧化锆混合氧化物、或分子筛或其任意两种或更多种的混合物。所述载体为提升催化性能,掺入BaO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等成分。更优选载体成分为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Zr-Ce-M-O<sub>x</sub>氧化物的混合氧化物,其中M选自Ba、Sr、La、Y、Pr、Nd中的一种或多种,该混合氧化物中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为15-80wt%,Zr-Ce-M-O<sub>x</sub>含量为20-85wt%。

[0006] 该催化剂用于机动车尾气净化处理。

[0007] 进一步,所述贵金属催化剂中含有基于催化剂重量为0.1-20wt%的锌,分散吸附

在载体上。优选所述Zn含量为0.1-10wt%，特别优选0.5-4wt%。锌有助于所述贵金属在金属氧化物载体上形成单原子位点催化剂。

[0008] 上述催化剂进一步负载在工业催化剂载体上，所述工业催化剂载体为蜂窝载体；如陶瓷蜂窝载体、合金蜂窝载体等担载载体。

[0009] 本发明保护一种贵金属单原子负载的三效催化剂的制备方法，包括：

[0010] 步骤一：将贵金属前驱体和锌金属前驱负载在金属氧化物载体上，形成负载型贵金属催化剂前体；

[0011] 步骤二：将催化剂前体浸入2-甲基咪唑溶液；

[0012] 步骤三：真空，或在惰性气体或H<sub>2</sub>保护下热解，形成碳氮层

[0013] 步骤四：空气或氧气中焙烧，除去碳氮成分

[0014] 其中，所述贵金属为Pd、Rh、Pt或Ir的一种或两种或三种金属的混合物，

[0015] 所述载体为机动车尾气净化领域常用催化剂载体，通常为金属氧化物载体，包括氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化铈-氧化锆混合氧化物、或分子筛或其任意两种或更多种的混合物，所述载体为提升催化性能，掺入BaO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等成分。本发明使用的载体成分为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Zr-Ce-M-O<sub>x</sub>氧化物的混合氧化物，其中M选自Ba、Sr、La、Y、Pr、Nd中的一种或多种，该混合氧化物中，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为15-80wt%，Zr-Ce-M-O<sub>x</sub>含量为20-85wt%。

[0016] 贵金属以单原子位点状态分散在载体上，所述贵金属在载体上的负载量为0.05-2wt%（基于催化剂重量），锌的负载量为0.1-20wt%（基于催化剂重量），优选为0.1-10wt%，特别优选0.5-4wt%。

[0017] 步骤一中，可以使用本领域任何已知的手段进行负载，包括浸渍、吸附、离子交换、初湿含浸法、沉淀、喷雾干燥等方法，本发明实施例使用浸渍法进行负载。所述负载过程中，可同时负载贵金属和锌，或不分先后分次负载贵金属或锌。

[0018] 所述贵金属前驱体为可溶性贵金属无机盐、或贵金属有机盐、或贵金属配合物。优选，硝酸盐、氯化盐、硫酸盐、乙酸盐、乙酰丙酮盐或氯络合物。锌金属前驱体为锌的硝酸盐、氯化盐、硫酸盐、乙酸盐、草酸盐、乙酰丙酮盐等，优选硝酸锌，氯化锌、醋酸锌、草酸锌等。使用前驱体的溶液进行负载，所述溶液为水或醇溶液，其中醇为甲醇或乙醇。

[0019] 步骤二中，2-咪唑与锌结合，在催化剂前体表面形成ZIF-8包裹层，固液分离得到固体催化剂前体，根据需要，对前体进行干燥。

[0020] 步骤三中，所述惰性气体选自N<sub>2</sub>、Ar、Ne等气体，热解温度300℃-1000℃，优选在400-700℃下

[0021] 步骤四中，在空气或氧气中煅烧，煅烧温度300-1100℃，优选300-600℃，通过煅烧，除去表面形成的碳氮成分。

[0022] 本发明公开上述三效催化剂在机动车尾气净化中的应用，该催化剂单独或者涂覆在蜂窝载体上使用，所述贵金属和载体定义参见上述定义。

[0023] 所述蜂窝载体为合金蜂窝载体和/或陶瓷蜂窝载体，所述涂覆可使用已知的任何方法进行，如喷涂，浸渍或刷涂。本发明中，先将催化剂制作成浆料，加入或不加入粘合剂，涂覆在蜂窝载体。

[0024] 定义及解释

[0025] 本发明中所述以单原子位点状态分散、单原子状态、单原子分布、单原子形态或单

原子级别的分离状态,是指活性金属元素的呈现金属原子(离子)间彼此独立分离的状态,活性金属原子之间彼此不形成直接连接的金属-金属键,或金属-O-金属键,以原子级分散或以单原子位点分散的状态。以单原子位点状态分散的金属可能以原子状态存在,也可能以离子状态存在,更多可能是处于原子和离子状态之间(键长处于两种键长之间)。金属纳米晶中,同一纳米晶中的金属原子之间是彼此键连的,不属于本发明定义的单原子状态或单原子分离状态;对于金属与氧元素形成的氧化物纳米晶,尽管金属之间都被氧元素分隔,但仍存在内部金属彼此直接连接的可能,而且在还原反应后会形成上述金属态金属纳米晶,同样不属于本发明定义的单原子位点状态或单原子分离状态。本发明保护的单原子位点状态的金属理论上彼此之间完全独立。但不同批次制备操作条件控制的随机偏差,所得产品中不排除存在少量团聚态金属物种,例如包含个位数量的原子或离子的团簇;也不排除部分金属呈现纳米晶的状态。换句话说,本发明的催化剂中可能活性金属以单原子位点分散态存在,同时,部分存在含有金属原子聚集的团簇态,和/或部分金属呈现纳米晶态。且随着外部环境的变化,单原子状态向团簇和/或纳米状态转变。本发明保护的单原子状态要求催化剂中单原子贵金属单原子、贵金属团簇及贵金属纳米晶等不同存在形式中单原子贵金属有一定的占比,例如高于10%,优选高于20%,特别优选高于50%。但限于当前的技术手段,仅能通过相对粗略的统计手段,可通过高分辨球差电镜对催化剂测试样品中随机大量选取不同局部区域进行分析表征并随机选取各种形式的贵金属存在状态进行统计分析,或通过能够表征样品整体信息的X射线吸收精细结构谱(EXAFS)分析催化剂样品,获得金属和其它原子键合信号与金属-金属键合信号比例,确定大致的单原子状态的比例。需要指出的是,实质上只要产品中使用了本发明的技术获取了哪怕仅具备部分的单原子状态的催化剂产品,该产品也显示出性能的提升。因此,只要产品依据本发明的方法,制备得到了具备单原子特征的三效催化剂,理应属于本发明保护的范围之内。

[0026] 对于Zr-Ce-M-O<sub>x</sub>氧化物可以被理解为掺杂的铈锆氧化物,根据需要,在铈锆成分以外,掺杂其它成分,优选稀土成分。本发明中,Zr-Ce-M-O<sub>x</sub>氧化物主要成分包含ZrO<sub>2</sub> 20-70wt%,CeO<sub>2</sub> 20-60wt%,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2-8wt%,BaO 0-20%,Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-7wt%,Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-7wt%,Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 0-6wt%。

[0027] 惰性气体应解释为对本反应步骤中反应物和生成物呈惰性的气体,一般为常用的保护性气体,包括氮气N<sub>2</sub>、氦气He、氩气Ar等。

[0028] 配合物也被称为络合物,包括贵金属或过渡金属与配位体形成的络合物,常见的配位体包括卤素(氟、氯、溴、碘)、硝基、亚硝基、氰根、氨、水分子或有机基团,常见为络合物为氯络合物,氨络合物,氰络合物等,包括氯铂酸、氯铂酸盐、氯铂酸水合物。可参见《贵金属化合物及配合物合成手册(精)》(余建民,2009年,化学工业出版社)。

[0029] 有益效果:

[0030] 1、本发明形成贵金属单原子三效催化剂可降低(30%或更多的)贵金属负载量,但仍能达到或超过,正常负载量的纳米或更大颗粒的贵金属负载三效催化剂,有效的降低机动车尾气净化催化剂的使用成本。

[0031] 2、单原子贵金属三效催化剂抗高温,不易团聚,有效提升了机动车尾气催化剂的使用寿命,为达到机动车全寿命不用更换三效尾气催化剂的目标提供解决方案。

[0032] 3、单原子贵金属三效催化剂具有高的抗中毒活性,也能有效延长催化剂的使用寿

命。

### 附图说明

[0033] 图1为实施例2 (0.924wt%Pd/载体A) 催化剂分析图:a) 球差电镜表征照片,(左图);b) 球差校正的高角环形暗场相扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)照片(右图)

[0034] 图2为实施例8 (0.147wt%Rh/载体B) 催化剂分析图;a) 球差电镜表征照片(左图);b) 球差校正的高角环形暗场相扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)照片(右图)

### 具体实施方式

[0035] 实施例中使用的术语与解释:

[0036] 本发明实施例中的贵金属盐的浓度是以金属元素的质量计算,如5%浓度的Pd金属的硝酸钯溶液,表示每100克硝酸钯溶液中,Pd元素的含量为5克。2%Rh金属的硝酸铑溶液中,每100克硝酸铑溶液中,Rh元素含量为2g。5%Pt金属的氯铂酸溶液。而提及的盐,则为盐本身,如1.36g六水合硝酸锌是指1.36g六水合硝酸锌固体。

[0037] 微反装置:微型反应器或微型反应装置

[0038] 微反尾气:微型反应器或微型反应装置尾气

[0039] HC:烷烃,挥发性烷烃

[0040] min:分钟

[0041] wt%:质量百分比

[0042] TEM:透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope,简称TEM)

[0043] HR-TEM:高分辨率的透射电镜(High Resolution Transmission Electron Microscope)

[0044] AC-STEM:球差校正透射电镜(spherical aberration corrected Transmission Electron Microscope:ACTEM)

[0045] 制备实施例一、复合氧化物载体制备:

[0046] 制备 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与Zr-Ce-M- $\text{O}_x$ 氧化物的混合氧化物,其中M选自Ba、Sr、La、Y、Pr、Nd中的一种或多种。其中,Zr-Ce-M- $\text{O}_x$ 氧化物成分包含 $\text{ZrO}_2$  20-70wt%, $\text{CeO}_2$  15-60wt%, $\text{La}_2\text{O}_3$  0.2-8wt%,BaO 0-20%, $\text{Y}_2\text{O}_3$  0-7wt%, $\text{Nd}_2\text{O}_3$  0-7wt%, $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  0-6wt%。

[0047] 按重量比分别称取La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (也可以选取 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、铈锆固溶体和助剂,将所述原料与水混合,加入pH调节剂,混合(搅拌或球磨),固液分离,得到复合氧化物载体。其中,助剂选自钡盐,锶盐;如醋酸钡、硫酸钡、碳酸钡、硝酸钡、硝酸锶、碳酸锶和醋酸锶中的一种或者几种的混合物。La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为镧掺杂氧化铝,其中镧含量1%-10%;铈锆固溶体为含 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 为主的稀土氧化物,铈锆固溶体的成分包含 $\text{ZrO}_2$  20-70wt%, $\text{CeO}_2$  15-60wt%, $\text{La}_2\text{O}_3$  0.2-8wt%, $\text{Y}_2\text{O}_3$  0-7wt%, $\text{Nd}_2\text{O}_3$  0-7wt%, $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  0-6wt%

[0048] 本发明制备了三种复合氧化物载体,分别是:

[0049] 铈锆氧化铝载体A,以下简称载体A,其主要成分及组成 $\text{Al}_2\text{O}_3$  31wt%、 $\text{ZrO}_2$  29wt%、 $\text{CeO}_2$  16wt%、BaO 15wt%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  3.57wt%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  1.27wt%。

[0050] 铈锆氧化铝载体B,以下简称载体B,其主要成分及组成 $\text{Al}_2\text{O}_3$  42wt%、 $\text{ZrO}_2$  36wt%、 $\text{CeO}_2$  9wt%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  8wt%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  5wt%。

[0051] 铈锆氧化铝载体C,以下简称载体C,其主要成分及组成 $\text{Al}_2\text{O}_3$  64wt%、 $\text{ZrO}_2$  22wt%、 $\text{CeO}_2$  8wt%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  2.4wt%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  0.8wt%。

[0052] 制备实施例二:尾气净化测试方法

[0053] 反应装置:微型反应器(定制,北京世奥科技有限公司承制)

[0054] 分析装置:烟气分析仪(HORIBA,型号MEXA-584L)

[0055] 测试方法:混合纯气体,模拟机动车尾气成份。模拟后的机动车尾气组分为1.6wt% $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  7.67wt%、0.23wt% $\text{H}_2$ 、500ppm HC( $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_3\text{H}_6=2/1$ ),1000ppm NO、1.0wt% $\text{O}_2$ 、10wt% $\text{H}_2\text{O}$ (水量可根据需要进行调整)、 $\text{N}_2$ 气为平衡气。仪器使用前,调整注水速度、分别校正 $\text{CO}$ 、NO、HC、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 这6路气体,校正后,用流量计测试,调整 $\text{N}_2$ 流量至总流量为1000mL/min。200mg 40-60目过筛催化剂与1g石英砂混合均匀,装入反应管后置于微型反应器加热炉。测试流程:1、微反尾气接入烟气分析仪,程序升温进行性能测试:微反装置开启自动程序升温,同时烟气分析仪配套电脑软件开启自动采样。温度范围为100~400℃,升温速率为10℃/min,每间隔20℃稳定20min,实时连续在线采样,采样间隔1min。2、测试结束,获得升温阶段各采样时间点所对应气体数据(烟气分析仪提供)和温度(微反提供),作出温度-转化率数据图,进行性能分析。

[0056] 本测试方法参照国标GB34248-2017。

[0057] 实施例1:1.32%Pd单原子三效催化剂的制备(载体A)

[0058] 配制含5%Pd金属的硝酸钯溶液。将5.28g硝酸钯溶液和1.36g六水合硝酸锌加入4.36g去离子水中溶解得到溶液A。称取20g载体A于烧杯中,将溶液A倒入烧杯,快速拌匀后置于120℃烘箱中过夜烘干,得到粉末B。将粉末B加入30g质量分数为19%的2-甲基咪唑溶液中浸泡30分钟后过滤,置于120℃烘箱中烘干3小时得到粉末C。将粉末C置于管式炉中,于氮气气氛下热解,热解温度为600℃,热解时长为3小时,升温速率5℃/分钟,热解后自然降温到室温得到粉末D。将粉末D置于马弗炉中于空气氛下煅烧,煅烧温度为400℃,煅烧时长为1小时,升温速率为10℃/分钟,煅烧后自然降温到室温,得到1.32%Pd单原子三效催化剂。

[0059] 实施例2:0.92%Pd单原子三效催化剂的制备(载体A)

[0060] 配制含5%Pd金属的硝酸钯溶液。将3.70g硝酸钯溶液和1.36g六水合硝酸锌加入5.94g去离子水中溶解得到溶液A。称取20g载体A于烧杯中,将溶液A倒入烧杯,快速拌匀后置于120℃烘箱中过夜烘干,得到粉末B。将粉末B加入30g质量分数为19%的2-甲基咪唑溶液中浸泡30分钟后过滤,置于120℃烘箱中烘干3小时得到粉末C。将粉末C置于管式炉中,于氮气气氛下热解,热解温度为600℃,热解时长为3小时,升温速率5℃/分钟,热解后自然降温到室温得到粉末D。将粉末D置于马弗炉中于空气氛下煅烧,煅烧温度为400℃,煅烧时长为1小时,升温速率为10℃/分钟,煅烧后自然降温到室温,得到0.92%Pd单原子三效催化剂。

[0061] 实施例3:0.66%Pd单原子三效催化剂的制备(载体A)

[0062] 配制含5%Pd金属的硝酸钯溶液。将2.64g硝酸钯溶液和1.36g六水合硝酸锌加入6.99g去离子水中溶解得到溶液A。称取20g载体A于烧杯中,将溶液A倒入烧杯,快速拌匀后置于120℃烘箱中过夜烘干,得到粉末B。将粉末B加入30g质量分数为19%的2-甲基咪唑溶液中浸泡30分钟后过滤,置于120℃烘箱中烘干3小时得到粉末C。将粉末C置于管式炉中,于

氮气气氛下热解,热解温度为600℃,热解时长为3小时,升温速率5℃/分钟,热解后自然降温到室温得到粉末D。将粉末D置于马弗炉中于空气气氛下煅烧,煅烧温度为400℃,煅烧时长为1小时,升温速率为10℃/分钟,煅烧后自然降温到室温,得到0.66%Pd单原子三效催化剂。

[0063] 实施例4:0.40%Pd单原子三效催化剂的制备(载体A)

[0064] 配制含5%Pd金属的硝酸钡溶液。将1.58g硝酸钡溶液和1.36g六水合硝酸锌加入8.05g去离子水中溶解得到溶液A。称取20g载体A于烧杯中,将溶液A倒入烧杯,快速拌匀后置于120℃烘箱中过夜烘干,得到粉末B。将粉末B加入30g质量分数为19%的2-甲基咪唑溶液中浸泡30分钟后过滤,置于120℃烘箱中烘干3小时得到粉末C。将粉末C置于管式炉中,于氮气气氛下热解,热解温度为600℃,热解时长为3小时,升温速率5℃/分钟,热解后自然降温到室温得到粉末D。将粉末D置于马弗炉中于空气气氛下煅烧,煅烧温度为400℃,煅烧时长为1小时,升温速率为10℃/分钟,煅烧后自然降温到室温,得到0.40%Pd单原子三效催化剂。

[0065] 实施例5:0.66%Pd+0.66%Pt单原子三效催化剂的制备(载体A)

[0066] 配制含5%Pd金属的硝酸钡溶液和5%Pt金属的氯铂酸溶液。将2.64g硝酸钡、2.64g氯铂酸溶液和1.36g六水合硝酸锌加入4.36g去离子水中溶解得到溶液A。称取20g载体A于烧杯中,将溶液A倒入烧杯,快速拌匀后置于120℃烘箱中过夜烘干,得到粉末B。将粉末B加入30g质量分数为19%的2-甲基咪唑溶液中浸泡30分钟后过滤,置于120℃烘箱中烘干3小时得到粉末C。将粉末C置于管式炉中,于氮气气氛下热解,热解温度为600℃,热解时长为3小时,升温速率5℃/分钟,热解后自然降温到室温得到粉末D。将粉末D置于马弗炉中于空气气氛下煅烧,煅烧温度为400℃,煅烧时长为1小时,升温速率为10℃/分钟,煅烧后自然降温到室温,得到0.66%Pd 0.66%Pt单原子三效催化剂。

[0067] 实施例6:0.46%Pd 0.46%Pt单原子三效催化剂的制备(载体A)

[0068] 配制含5%Pd金属的硝酸钡溶液和5%Pt金属的氯铂酸溶液。将1.84g硝酸钡、1.84g氯铂酸溶液和1.36g六水合硝酸锌加入5.96g去离子水中溶解得到溶液A。称取20g载体A于烧杯中,将溶液A倒入烧杯,快速拌匀后置于120℃烘箱中过夜烘干,得到粉末B。将粉末B加入30g质量分数为19%的2-甲基咪唑溶液中浸泡30分钟后过滤,置于120℃烘箱中烘干3小时得到粉末C。将粉末C置于管式炉中,于氮气气氛下热解,热解温度为600℃,热解时长为3小时,升温速率5℃/分钟,热解后自然降温到室温得到粉末D。将粉末D置于马弗炉中于空气气氛下煅烧,煅烧温度为400℃,煅烧时长为1小时,升温速率为10℃/分钟,煅烧后自然降温到室温,得到0.46%Pd 0.46%Pt单原子三效催化剂。

[0069] 实施例7:0.33%Pd 0.33%Pt单原子三效催化剂的制备(载体A)

[0070] 配制含5%Pd金属的硝酸钡溶液和5%Pt金属的氯铂酸溶液。将1.32g硝酸钡、1.32g氯铂酸溶液和1.36g六水合硝酸锌加入6.99g去离子水中溶解得到溶液A。称取20g载体A于烧杯中,将溶液A倒入烧杯,快速拌匀后置于120℃烘箱中过夜烘干,得到粉末B。将粉末B加入30g质量分数为19%的2-甲基咪唑溶液中浸泡30分钟后过滤,置于120℃烘箱中烘干3小时得到粉末C。将粉末C置于管式炉中,于氮气气氛下热解,热解温度为600℃,热解时长为3小时,升温速率5℃/分钟,热解后自然降温到室温得到粉末D。将粉末D置于马弗炉中于空气气氛下煅烧,煅烧温度为400℃,煅烧时长为1小时,升温速率为10℃/分钟,煅烧后自然

降温到室温,得到0.33%Pd 0.33%Pt单原子三效催化剂。

[0071] 实施例8:0.147%Rh单原子三效催化剂的制备(载体B)

[0072] 配制含2%Rh金属的硝酸铑溶液。将1.47g硝酸钡溶液和1.36g六水合硝酸锌加入10.62g去离子水中溶解得到溶液A。称取20g载体B于烧杯中,将溶液A倒入烧杯,快速拌匀后置于120℃烘箱中过夜烘干,得到粉末B。将粉末B加入30g质量分数为19%的2-甲基咪唑溶液中浸泡30分钟后过滤,置于120℃烘箱中烘干3小时得到粉末C。将粉末C置于管式炉中,于氮气气氛下热解,热解温度为600℃,热解时长为3小时,升温速率5℃/分钟,热解后自然降温到室温得到粉末D。将粉末D置于马弗炉中于空气氛下煅烧,煅烧温度为400℃,煅烧时长为1小时,升温速率为10℃/分钟,煅烧后自然降温到室温,得到0.147%Rh单原子三效催化剂。

[0073] 实施例9:0.103%Rh单原子三效催化剂的制备(载体B)

[0074] 配制含2%Rh金属的硝酸铑溶液,将1.03g硝酸钡溶液和1.36g六水合硝酸锌加入11.06g去离子水中溶解得到溶液A。称取20g载体B于烧杯中,将溶液A倒入烧杯,快速拌匀后置于120℃烘箱中过夜烘干,得到粉末B。将粉末B加入30g质量分数为19%的2-甲基咪唑溶液中浸泡30分钟后过滤,置于120℃烘箱中烘干3小时得到粉末C。将粉末C置于管式炉中,于氮气气氛下热解,热解温度为600℃,热解时长为3小时,升温速率5℃/分钟,热解后自然降温到室温得到粉末D。将粉末D置于马弗炉中于空气氛下煅烧,煅烧温度为400℃,煅烧时长为1小时,升温速率为10℃/分钟,煅烧后自然降温到室温,得到0.103%Rh单原子三效催化剂。

[0075] 实施例10:0.0735%Rh单原子三效催化剂的制备(载体B)

[0076] 配制含2%Rh金属的硝酸铑溶液,将0.735g硝酸钡溶液和1.36g六水合硝酸锌加入11.35g去离子水中溶解得到溶液A。称取20g载体B于烧杯中,将溶液A倒入烧杯,快速拌匀后置于120℃烘箱中过夜烘干,得到粉末B。将粉末B加入30g质量分数为19%的2-甲基咪唑溶液中浸泡30分钟后过滤,置于120℃烘箱中烘干3小时得到粉末C。将粉末C置于管式炉中,于氮气气氛下热解,热解温度为600℃,热解时长为3小时,升温速率5℃/分钟,热解后自然降温到室温得到粉末D。将粉末D置于马弗炉中于空气氛下煅烧,煅烧温度为400℃,煅烧时长为1小时,升温速率为10℃/分钟,煅烧后自然降温到室温,得到0.0735%Rh单原子三效催化剂。

[0077] 实施例11:0.66%Pd 0.147%Rh单原子三效催化剂的制备(载体A+载体B混合载体)

[0078] 配制含5%Pd金属的硝酸钡溶液和2%Rh金属的硝酸铑溶液。将13.2g硝酸钡溶液、7.35g硝酸铑溶液和6.82g六水合硝酸锌加入30.13g去离子水中溶解得到溶液A。称取100g载体A和载体B混合载体(1:1重量比混合),于烧杯中,将溶液A倒入烧杯,快速拌匀后置于120℃烘箱中过夜烘干,得到粉末B。将粉末B加入200g质量分数为19%的2-甲基咪唑溶液中浸泡30分钟后过滤,置于120℃烘箱中烘干3小时得到粉末C。将粉末C置于管式炉中,于氮气气氛下热解,热解温度为600℃,热解时长为3小时,升温速率5℃/分钟,热解后自然降温到室温得到粉末D。将粉末D置于马弗炉中于空气氛下煅烧,煅烧温度为400℃,煅烧时长为1小时,升温速率为10℃/分钟,煅烧后自然降温到室温,得到0.66%Pd 0.147%Rh单原子三效催化剂。

[0079] 实施例12:0.780%Pd 0.13%Rh单原子三效催化剂的制备(载体C)

[0080] 配制含5%Pd金属的硝酸钯溶液和2%Rh金属的硝酸铑溶液。将15.9g硝酸钯溶液、6.6g硝酸铑溶液和6.82g六水合硝酸锌加入75.68g去离子水中溶解得到溶液A。称取100g载体C于烧杯中,将溶液A倒入烧杯,快速拌匀后置于120℃烘箱中过夜烘干,得到粉末B。将粉末B加入200g质量分数为19%的2-甲基咪唑溶液中浸泡30分钟后过滤,置于120℃烘箱中烘干3小时得到粉末C。将粉末C置于管式炉中,于氮气气氛下热解,热解温度为600℃,热解时长为3小时,升温速率5℃/分钟,热解后自然降温到室温得到粉末D。将粉末D置于马弗炉中于空气氛下煅烧,煅烧温度为400℃,煅烧时长为1小时,升温速率为10℃/分钟,煅烧后自然降温到室温,得到0.80%Pd 0.13%Rh单原子三效催化剂。

[0081] 实施例13:0.66%Pd单原子三效催化剂的制备(载体C)

[0082] 配制含5%Pd金属的硝酸钯溶液。将2.64g硝酸钯溶液和1.36g六水合硝酸锌加入16.99g去离子水中溶解得到溶液A。称取20g载体C于烧杯中,将溶液A倒入烧杯,快速拌匀后置于120℃烘箱中过夜烘干,得到粉末B。将粉末B加入30g质量分数为19%的2-甲基咪唑溶液中浸泡30分钟后过滤,置于120℃烘箱中烘干3小时得到粉末C。将粉末C置于管式炉中,于氮气气氛下热解,热解温度为600℃,热解时长为3小时,升温速率5℃/分钟,热解后自然降温到室温得到粉末D。将粉末D置于马弗炉中于空气氛下煅烧,煅烧温度为400℃,煅烧时长为1小时,升温速率为10℃/分钟,煅烧后自然降温到室温,得到0.66%Pd单原子三效催化剂。

[0083] 实施例14:0.66%Pd 0.0735%Rh单原子三效催化剂的制备(载体C)

[0084] 配制含5%Pd金属的硝酸钯溶液和2%Rh金属的硝酸铑溶液。将2.64g硝酸钯溶液、0.735g硝酸铑溶液和1.36g六水合硝酸锌加入16.26g去离子水中溶解得到溶液A。称取20g载体C于烧杯中,将溶液A倒入烧杯,快速拌匀后置于120℃烘箱中过夜烘干,得到粉末B。将粉末B加入30g质量分数为19%的2-甲基咪唑溶液中浸泡30分钟后过滤,置于120℃烘箱中烘干3小时得到粉末C。将粉末C置于管式炉中,于氮气气氛下热解,热解温度为600℃,热解时长为3小时,升温速率5℃/分钟,热解后自然降温到室温得到粉末D。将粉末D置于马弗炉中于空气氛下煅烧,煅烧温度为400℃,煅烧时长为1小时,升温速率为10℃/分钟,煅烧后自然降温到室温,得到0.66%Pd 0.0735%Rh单原子三效催化剂。

[0085] 测试实施例

[0086] 一、物化测试

[0087] 将制备得到的催化剂使用球差电镜分析,解析催化剂结构。

[0088] 从球差电镜分析结果看,本发明方法制备得到的三效催化剂中,贵金属以单原子状态负载在载体上,图中亮点为贵金属。从附图中可以看出,本发明的催化剂中,贵金属原子以单原子状态负载分散在载体上。

[0089] 参见:

[0090] 图1中b)为实施例2(0.924wt%Pd/载体A)球差校正的高角环形暗场相扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)照片

[0091] 图2为实施例8(0.147wt%Rh/载体B)球差校正的高角环形暗场相扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)照片。

[0092] 二、尾气净化验证试验方法

[0093] 按照制备实施例二的方法测试尾气净化效果

样品	催化剂组成	T <sub>50</sub> / °C		
		CO	HC	NO
实施例 1	Pd <sub>(1.32wt%)</sub> /载体 A	288	395	307
[0094] 实施例 8	Rh <sub>(0.147wt%)</sub> /载体 B	268	405	296
实施例 11	Pd <sub>(0.66wt%)</sub> +Rh <sub>(0.147wt%)</sub> /载体 A+B	251	--	281
实施例 12	Pd <sub>(0.78wt%)</sub> +Rh <sub>(0.147wt%)</sub> /载体 C	249	--	271

[0095] \*-- 超过系统设定的400°C的温度,没有测量结果

[0096] 从测试结果看,本贵金属单原子催化剂具有较好的尾气净化处理效果。

[0097] 三、耐高温,抗团聚测试实验

[0098] 实施例催化剂置于瓷舟中,在马弗炉中,1000°C静置空气老化10h,测量尾气净化性能。该实验用于模拟长时间使用后,催化剂的活性,以了解催化剂的耐高温和老化活性。

样品	催化剂组成	T <sub>50</sub> / °C		
		CO	HC	NO
实施例 1	Pd <sub>(1.32wt%)</sub> /载体 A	287.2	286.4	288
[0099] 实施例 8	Rh <sub>(0.147wt%)</sub> /载体 B	324.6	327.3	364.2
实施例 11	Pd <sub>(0.66wt%)</sub> +Rh <sub>(0.147wt%)</sub> /载体 A+B	280	281.1	284.6
实施例 12	Pd <sub>(0.78wt%)</sub> +Rh <sub>(0.147wt%)</sub> /载体 C	269.6	268.5	269.9

[0100] 测试显示,本发明的单原子催化剂在经历1000°C高温,长达10小时的煅烧后,起燃温度T<sub>50</sub>或稳定,或显示较大幅度的降低,显示良好的抗高温活性,这也表明该催化剂寿命延长。此外,相对于市面相同贵金属载量的成熟产品,10小时老化试验后的催化剂显示更低的T<sub>50</sub>起燃温度(至少降低10°C)。

[0101] 本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定,对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动,这里无法对所有的实施方式予以穷举,凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

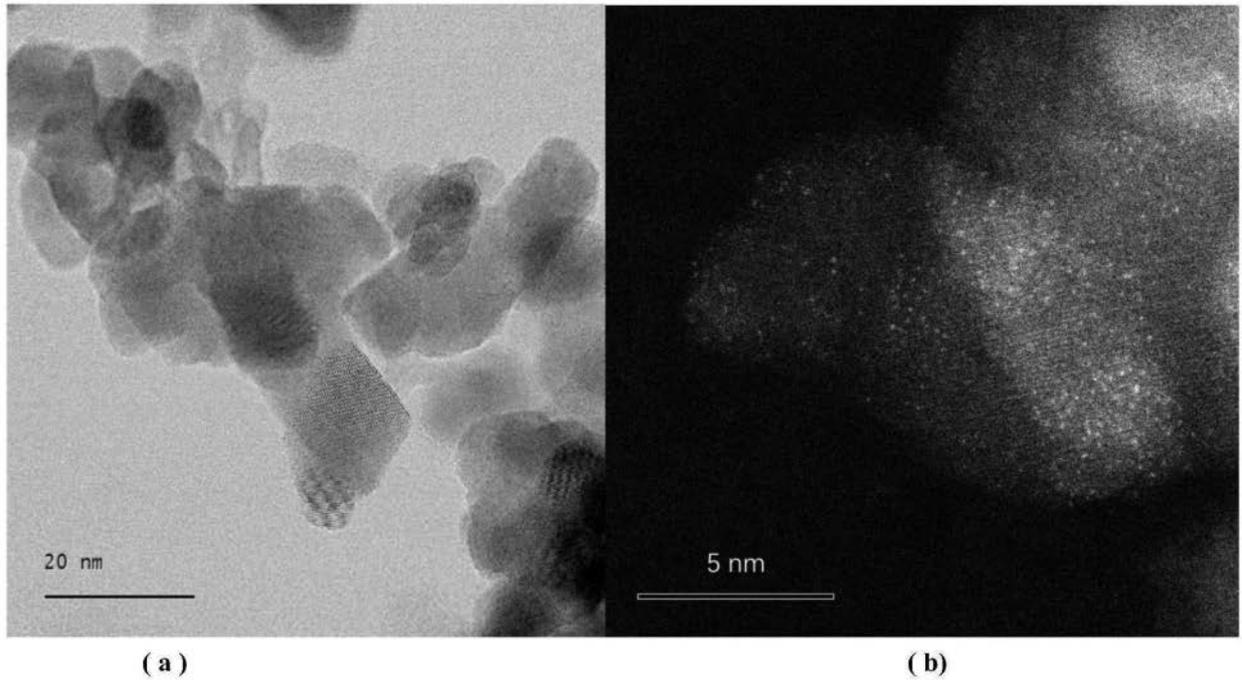


图1

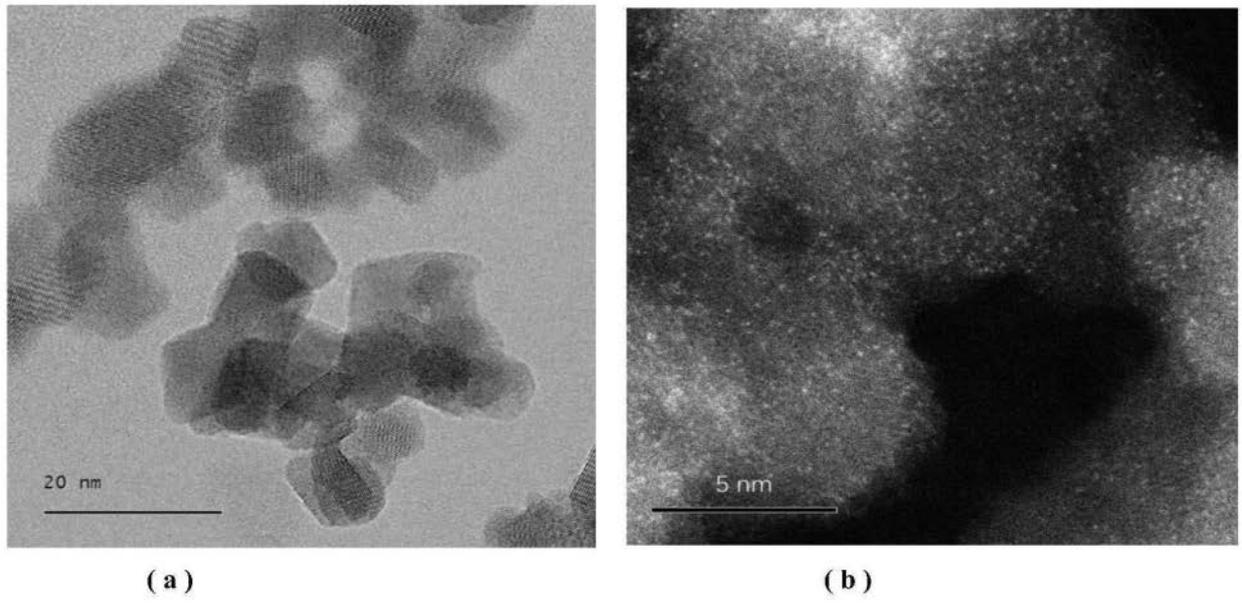


图2