



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115591547 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 30

(21) 申请号 202211392210.0

B01J 32/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.11.08

B01J 23/50 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 21/04 (2006.01)

申请公布号 CN 115591547 A

B01D 53/58 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

(43) 申请公布日 2023.01.13

B01D 53/94 (2006.01)

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所

(56) 对比文件

地址 100190 北京市海淀区中关村北二街1号

CN 109647399 A, 2019.04.19

CN 111514893 A, 2020.08.11

(72) 发明人 朱廷钰 徐文青 王艺晰 谢军

CN 112316975 A, 2021.02.05

CN 114340790 A, 2022.04.12

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

US 2017128913 A1, 2017.05.11

US 2020254429 A1, 2020.08.13

11332

专利代理师 赵颖

审查员 张春荣

(51) Int. Cl.

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

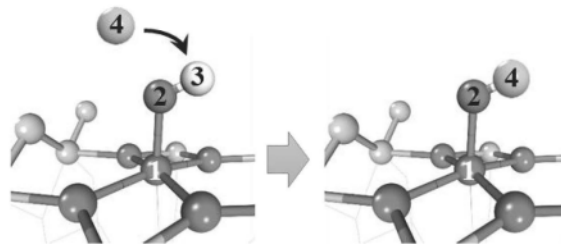
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种羟基锚定的单原子催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种羟基锚定的单原子催化剂及其制备方法和应用。所述单原子催化剂包括氧化物载体和金属离子,所述氧化物载体具有可还原性且表面具有羟基基团,所述金属离子取代所述羟基基团中的氢离子。本发明创造性地发现利用金属离子取代氧化物载体表面羟基基团中H原子位置,能够使催化剂金属离子呈单原子分散,为氧气吸附活化提供富电子界面环境和充足的活性位点,同时氧化物载体表面酸性位点和金属离子紧密耦合的协同作用,能够提高催化剂的理想产物选择性,且在较高空速($GHSV \approx 170, 000 h^{-1}$)具有优异的催化活性,220°C催化氧化 NH_3 的转化率达97%, N_2 选择性为80%,具有广阔的应用前景。



1. 一种羟基锚定的单原子催化剂,其特征在于,所述单原子催化剂包括氧化物载体和金属离子;

所述氧化物载体具有可还原性且表面具有羟基基团;所述金属离子取代所述羟基基团中的氢离子;

所述氧化物载体表面还包括B酸位点,所述B酸位点的含量高于50%;

所述金属离子选自Ir离子、Pt离子、Rh离子、Pd离子、Ru离子或Au离子中任意一种或至少两种的组合。

2. 根据权利要求1所述的羟基锚定的单原子催化剂,其特征在于,所述氧化物载体选自二氧化钛、氧化铈、氧化铁、氧化锰、氧化铜、三氧化钨、四氧化三钴、 γ 相氧化铝或二氧化硅中任意一种或至少两种的组合。

3. 根据权利要求1所述的羟基锚定的单原子催化剂,其特征在于,所述金属离子与氧化物载体中的阳离子有电负性差。

4. 根据权利要求3所述的羟基锚定的单原子催化剂,其特征在于,所述电负性差为0.1~0.95。

5. 根据权利要求4所述的羟基锚定的单原子催化剂,其特征在于,所述电负性差为0.5~0.95。

6. 根据权利要求1所述的羟基锚定的单原子催化剂,其特征在于,所述羟基基团包括端羟基基团。

7. 根据权利要求1所述的羟基锚定的单原子催化剂,其特征在于,所述羟基基团中所述端羟基基团的含量高于50%。

8. 根据权利要求1所述的羟基锚定的单原子催化剂,其特征在于,所述单原子催化剂中所述金属离子的质量百分比为0.1~2.0wt%。

9. 一种如权利要求1-8任一项所述的羟基锚定的单原子催化剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

将氧化物载体和金属离子的前驱体与溶剂混合并进行反应,对反应产物进行固液分离,收集固体并进行干燥处理,对干燥后固体进行活化处理,得到所述羟基锚定的单原子催化剂。

10. 根据权利要求9所述的羟基锚定的单原子催化剂的制备方法,其特征在于,所述氧化物载体选自二氧化钛、氧化铈、氧化铁、氧化锰、氧化铜、三氧化钨、四氧化三钴、 γ 相氧化铝或二氧化硅中任意一种或至少两种的组合。

11. 根据权利要求9所述的羟基锚定的单原子催化剂的制备方法,其特征在于,所述金属离子的前驱体选自醋酸铱和/或氯铱酸、氯铂酸和/或四氨合硝酸铂、醋酸铑和/或三氯化铑、硝酸钯和/或氯钯酸、醋酸钌和/或氯化钌、醋酸金和/或氯金酸。

12. 根据权利要求9所述的羟基锚定的单原子催化剂的制备方法,其特征在于,所述溶剂选自氢氧化钠、氨水和水中的任意一种或至少两种的组合。

13. 根据权利要求9所述的羟基锚定的单原子催化剂的制备方法,其特征在于,所述反应的温度为25~100℃,时间为1~6h。

14. 根据权利要求9所述的羟基锚定的单原子催化剂的制备方法,其特征在于,所述混合液的pH为6~8。

15. 根据权利要求9所述的羟基锚定的单原子催化剂的制备方法, 其特征在于, 所述活化处理的方法包括真空活化、空气气氛活化、惰性气氛活化或还原性气氛活化中的任意一种或至少两种的组合。

16. 根据权利要求15所述的羟基锚定的单原子催化剂的制备方法, 其特征在于, 所述惰性气氛活化包括 N_2 活化、Ar活化或He活化中的任意一种或至少两种的组合。

17. 根据权利要求15所述的羟基锚定的单原子催化剂的制备方法, 其特征在于, 所述还原性气氛活化包括 H_2 活化、CO活化或 NH_3 活化中的任意一种或至少两种的组合。

18. 根据权利要求9所述的羟基锚定的单原子催化剂的制备方法, 其特征在于, 所述活化处理的温度为 $350 \sim 600^\circ C$ 。

19. 权利要求1-8任一项所述的羟基锚定的单原子催化剂在催化氧化中的应用。

20. 根据权利要求19所述的应用, 其特征在于, 所述羟基锚定的单原子催化剂催化氧化 NH_3 。

21. 根据权利要求20所述的应用, 其特征在于, 所述 NH_3 包括固定源烟气和/或移动源尾气中的 NH_3 。

一种羟基锚定的单原子催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化材料领域,涉及一种羟基锚定的单原子催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 在过去的十几年里,纳米催化和纳米科学得到了迅速发展,这主要归功于纳米材料合成方法的不断进步。催化剂可以由三维粒子材料转化为二维纳米片、一维纳米管和单金属离子,随着粒径的减小,配位不饱和金属物种的数量明显增加。在众多催化反应中发现,当活性组分粒径减小至以单原子形式分散负载时,独特的电子结构和均一的活性位点可大幅提高反应活性和产物选择性。此外,原子尺度上设计催化剂的合成,可以提高金属利用率,有效地减少金属资源的使用量,尤其是降低贵金属催化剂的成本,实现绿色经济的合成工艺。

[0003] NH_3 作为大气中重要的碱性气体,可以与 SO_2 和 NO_x 等酸性气体相互反应生成硫酸盐(SO_4^{2-})、硝酸盐(NO_3^-)、铵盐(NH_4^+),以上三种二次无机气溶胶是细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)污染的重要组成,约占25-45%的比例。目前固定源烟气或移动源尾气最有应用前景的 NH_3 脱除技术是选择性催化氧化($\text{NH}_3\text{-SCO}$),适用于中低温度窗口(100~280℃)的活性组分一般为贵金属,通常存在负载量大、 N_2 选择性差的问题。

[0004] CN114045524A和CN114134533A分别公开了一种铱单原子催化剂、其制备方法及应用和一种氧空位锚定的铱单原子催化剂、其制备方法及应用,所述催化剂均包括羟基氧化钴衬底和单分散地生长在所述羟基氧化钴表面的铱单原子,制备方法为:(1)将六水合硝酸钴与水混合,得到溶液A;(2)将氢氧化钠与水混合,得到溶液B;(3)将溶液B加入溶液A中,搅拌得到混合溶液C;(4)然后在所述混合溶液C中加入次氯酸钠溶液,得到混合液D;(5)将所述混合液D进行离心清洗和干燥,得到羟基氧化钴;(6)将所述羟基氧化钴纳米片制成工作电极;(7)将工作电极、对电极(铂丝)、参比电极(银、氯化银)组成三电极系统,置于氢氧化钾水溶液中进行化学预处理;(8)将处理后的三电极系统置于含有铱盐的电解质溶液中,合成铱单原子催化剂。上述方案将化学预处理后得到氧原子的三重中空位点或氧空位作为铱单原子的锚定位点,通过Ir-O-Co键与衬底紧密结合,利用Ir单原子的配位氧与带有氢的中间体形成氢键,能够降低析氧反应速控步反应势垒。但存在着Ir单原子锚定占据氧缺陷、降低 O_2 吸附活化位点数量以及无法适用于 $\text{NH}_3\text{-SCO}$ 反应等问题,且制备过程繁琐,规模化生产较为困难。

[0005] CN112973759A公开了一种金属单原子催化剂的制备方法、金属单原子催化剂和应用,所述制备方法为:(1)提供羟基化模板;(2)将第一模板、金属前驱体和溶剂B混合,分离,得到表面负载有金属前驱体的第二模板;(3)将第二模板与碳源混合,于保护气氛下煅烧,将得到的煅烧料去模板化,得到金属单原子催化剂。上述方案通过硅烷偶联剂带有的官能团将金属离子分散锚定,以特定针入度的碳源对金属离子包覆隔离,能够形成碳基材料负载的单原子催化剂。但存在着载体缺少酸性位点、降低 NH_3 吸附活化位点数量以及无法适用

于 NH_3 -SCO反应等问题,且制备过程需要用到大量有机溶剂,容易对环境造成污染。

[0006] CN114864967A公开了一种碳基单原子催化剂的制备方法,所述方法利用牺牲金属盐与碳载体、含氮化合物混合热解合成牺牲金属-氮共掺杂碳模板,然后通过溶液相下目标金属离子交换配位,合成目标金属-氮共掺杂的碳基单原子催化剂。上述方法得到的催化剂进一步热处理,能够使目标金属在催化剂模板上固化,从而使单原子催化剂具有稳定的化学结构,广泛应用于燃料电池阴极催化剂领域。但此方法存在着载体缺少酸性位点以及无法适用于 NH_3 -SCO反应等问题。

[0007] 综上所述,目前现有单原子催化剂存在制备过程复杂、负载量高和催化效果差等问题。如何提供一种廉价高效且普适性高的催化剂制备方法,在较低贵金属负载量下提高催化剂的理想产物选择性,已成为目前催化材料领域亟待解决的问题之一。

发明内容

[0008] 针对现有技术的不足和实际需求,本发明提供一种羟基锚定的单原子催化剂及其制备方法和应用。解决了目前现有单原子催化剂制备过程复杂、负载量高和催化效果差等问题,实现了在较低贵金属负载量下提高催化剂的理想产物选择性的效果,所得催化剂具有优异的催化活性,具有广阔的应用前景。

[0009] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 第一方面,本发明提供了一种羟基锚定的单原子催化剂,所述单原子催化剂包括氧化物载体和金属离子,所述氧化物载体具有可还原性且表面具有羟基基团,所述金属离子取代所述羟基基团中的氢离子。

[0011] 本发明中,利用金属离子取代氧化物载体表面羟基基团中H原子位置,使羟基锚定的催化剂金属离子呈单原子分散,能够为氧气吸附活化提供富电子界面环境和充足的活性位点,同时氧化物载体表面酸性位点和金属离子紧密耦合具有协同作用,能够提高催化剂的理想产物选择性和催化剂的抗水性能,所得催化剂具有优异的催化活性,具有广阔的应用前景。

[0012] 优选地,所述氧化物载体选自二氧化钛、氧化铈、氧化铁、氧化锰、氧化铜、三氧化钨、四氧化三钴、 γ 相氧化铝或二氧化硅中任意一种或至少两种的组合。

[0013] 优选地,所述氧化物载体为纳米材料,优选为10~50nm,包括但不限于10nm、15nm、20nm、30nm、40nm、45nm、48nm、49nm或50nm。

[0014] 优选地,所述氧化物载体的比表面积为20~100 m^2/g ,例如包括但不限于20 m^2/g 、30 m^2/g 、40 m^2/g 、50 m^2/g 、60 m^2/g 、70 m^2/g 、80 m^2/g 、90 m^2/g 或100 m^2/g 。

[0015] 优选地,所述金属离子与氧化物载体中的阳离子有电负性差。

[0016] 优选地,所述电负性差为0.1~0.95,优选为0.5~0.95。

[0017] 优选地,所述金属离子选自Ir离子、Ag离子、Pt离子、Rh离子、Pd离子、Ru离子或Au离子中任意一种或至少两种的组合。

[0018] 本发明设计的羟基锚定的单原子催化剂的表面有丰富的酸性位点,包括 Ti^{3+} 充当的L酸位点、Ir-OH和/或Ti-OH充当的B酸位点。酸性位点与金属离子紧密耦合具有协同作用,能够提高催化氧化 NH_3 的理想产物选择性(达80%),同时提高催化剂的抗水性,在水分含量为10%的反应条件下,300~350 $^{\circ}\text{C}$ 的温度区间内,催化剂具有较高的稳定性。

- [0019] 优选地,所述羟基基团包括端羟基基团。
- [0020] 优选地,所述羟基基团中所述端羟基基团的含量高于50%。
- [0021] 优选地,所述单原子催化剂中所述金属离子的质量百分比为0.1~2.0wt%,包括但不限于0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.8wt%、1.0wt%、1.5wt%、1.8wt%或2.0wt%。
- [0022] 优选地,所述氧化物载体表面还具有酸性位点。
- [0023] 优选地,所述酸性位点包括B酸位点。
- [0024] 优选地,所述酸性位点中所述B酸位点的含量高于50%,例如60%、70%或80%。
- [0025] 第二方面,本发明提供一种根据第一方面所述的羟基锚定的单原子催化剂的制备方法,所述制备方法包括:
- [0026] 将氧化物载体和金属离子的前驱体与溶剂混合并进行反应,对反应产物进行固液分离,收集固体并进行干燥处理,对干燥后固体进行活化处理,得到所述羟基锚定的单原子催化剂。
- [0027] 本发明中将氧化物载体和金属离子前驱体溶于溶剂,使得金属离子前驱体与氧化物载体表面羟基基团相互作用,实现化学限域;通过活化步骤将金属离子前驱体间配位键断裂,使得金属离子与氧化物载体表面O原子和/或Ti原子配位,实现单原子锚定,方法简便。
- [0028] 优选地,所述氧化物载体选自二氧化钛、氧化铈、氧化铁、氧化锰、氧化铜、三氧化钨、四氧化三钴、 γ 相氧化铝或二氧化硅中任意一种或至少两种的组合。
- [0029] 优选地,所述金属离子的前驱体选自醋酸铈和/或氯铈酸、硝酸银和/或氯化银、氯铂酸和/或四氨合硝酸铂、醋酸铈和/或三氯化铈、硝酸钡和/或氯钡酸、醋酸钨和/或氯化钨、醋酸金和/或氯金酸。
- [0030] 优选地,所述金属离子的前驱体配置为溶液使用,金属离子前驱体溶液浓度为1~10g/L,包括但不限于1g/L、2g/L、3g/L、4g/L、5g/L、6g/L、7g/L、8g/L、9g/L或10g/L。
- [0031] 优选地,所述溶剂选自氢氧化钠、氨水和水中的任意一种或至少两种的组合。
- [0032] 优选地,所述反应的温度为25~100℃,包括但不限于25℃、26℃、27℃、28℃、29℃、30℃、35℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃或100%,更优选50℃;时间为1~6h,包括但不限于1h、2h、3h、4h、5h或6h,更优选4h;pH为6~8,包括但不限于pH为6、pH为7或pH为8,更优选pH为8。
- [0033] 优选地,所述固液分离方法包括旋蒸、过滤和/或离心。
- [0034] 优选地,所述旋蒸的转速为60~80rpm,包括但不限于60rpm、65rpm、70rpm、75rpm或80rpm,更优选80rpm。
- [0035] 优选地,所述旋蒸涉及水浴加热,加热温度为50~60℃,包括但不限于50℃、51℃、52℃、53℃、54℃、58℃、59℃或60℃,更优选为60℃。
- [0036] 优选地,所述过滤和/或离心涉及溶剂洗涤,溶剂包括乙醇。
- [0037] 优选地,所述干燥处理包括真空干燥或空气气氛干燥中的任意一种或至少两种的组合,更优选为空气气氛干燥。
- [0038] 优选地,所述干燥处理温度为100~120℃,包括但不限于100℃、101℃、102℃、103℃、108℃、110℃、115℃、117℃、118℃、119℃或120℃,更优选为110℃。

[0039] 优选地,所述活化处理的方法包括真空活化、空气气氛活化、惰性气氛活化或还原性气氛活化中的任意一种或至少两种的组合,更优选为空气气氛活化。

[0040] 优选地,所述惰性气氛活化包括 N_2 活化、Ar活化或He活化中的任意一种或至少两种的组合。

[0041] 优选地,所述还原性气氛活化包括 H_2 活化、CO活化或 NH_3 活化中的任意一种或至少两种的组合。

[0042] 优选地,所述活化处理的温度为 $350 \sim 600^\circ C$,包括但不限于 $350^\circ C$ 、 $360^\circ C$ 、 $380^\circ C$ 、 $400^\circ C$ 、 $420^\circ C$ 、 $460^\circ C$ 、 $500^\circ C$ 、 $540^\circ C$ 、 $560^\circ C$ 、 $580^\circ C$ 或 $600^\circ C$ 。

[0043] 优选地,所述活化升温速率为 $2 \sim 10^\circ C/min$,包括但不限于 $2^\circ C/min$ 、 $3^\circ C/min$ 、 $4^\circ C/min$ 、 $5^\circ C/min$ 、 $6^\circ C/min$ 、 $7^\circ C/min$ 、 $8^\circ C/min$ 、 $9^\circ C/min$ 或 $10^\circ C/min$,更优选为 $5^\circ C/min$ 。

[0044] 优选地,所述活化时间为 $1 \sim 8h$,包括但不限于 $1h$ 、 $2h$ 、 $3h$ 、 $4h$ 、 $5h$ 、 $6h$ 、 $7h$ 或 $8h$,更优选为 $4h$ 。

[0045] 第三方面,本发明提供一种根据第一方面或第二方面所述的羟基锚定的单原子催化剂在催化氧化中的应用。

[0046] 优选地,所述羟基锚定的单原子催化剂催化氧化 NH_3 。

[0047] 优选地,所述羟基锚定的单原子催化剂用于选择性催化氧化 NH_3 的温度为 $200 \sim 350^\circ C$,包括但不限于 $200^\circ C$ 、 $240^\circ C$ 、 $260^\circ C$ 、 $280^\circ C$ 、 $300^\circ C$ 、 $320^\circ C$ 、 $340^\circ C$ 、 $348^\circ C$ 或 $350^\circ C$ 。

[0048] 优选地,所述羟基锚定的单原子催化剂催化氧化 NH_3 浓度为 $100 \sim 600ppm$,包括但不限于 $100ppm$ 、 $200ppm$ 、 $300ppm$ 、 $400ppm$ 、 $500ppm$ 或 $600ppm$,更优选为 $400ppm$ 。

[0049] 优选地,所述 NH_3 包括固定源烟气和/或移动源尾气中的 NH_3 。

[0050] 优选地,所述固定源烟气或移动源尾气中还包括 O_2 、 SO_2 、NO或 H_2O 中的任意一种或至少两种的组合,优选为 NH_3 和 O_2 的组合。

[0051] 优选地,所述羟基锚定的单原子催化剂用于催化氧化 NH_3 中 O_2 浓度为 $6\% \sim 16\%$,包括但不限于 6% 、 7% 、 8% 、 10% 、 13% 、 14% 或 16% ,更优选为 10% 。

[0052] 优选地,所述羟基锚定的单原子催化剂用于选择性催化氧化 NH_3 中 SO_2 浓度为 $0 \sim 20ppm$,包括但不限于 $0ppm$ 、 $1ppm$ 、 $2ppm$ 、 $8ppm$ 、 $10ppm$ 、 $12ppm$ 、 $14ppm$ 、 $18ppm$ 或 $20ppm$ 。

[0053] 优选地,所述羟基锚定的单原子催化剂用于选择性催化氧化 NH_3 中NO浓度为 $0 \sim 25ppm$,包括但不限于 $0ppm$ 、 $1ppm$ 、 $2ppm$ 、 $8ppm$ 、 $10ppm$ 、 $12ppm$ 、 $14ppm$ 、 $18ppm$ 、 $20ppm$ 、 $22ppm$ 或 $25ppm$ 。

[0054] 优选地,所述羟基锚定的单原子催化剂用于选择性催化氧化 NH_3 中 H_2O 浓度为 $0 \sim 10\%$,包括但不限于 0% 、 1% 、 2% 、 3% 、 4% 、 5% 、 6% 、 7% 、 8% 、 9% 或 10% 。

[0055] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0056] (1) 本发明设计的羟基锚定的单原子催化剂能够实现原子级分散,使催化剂金属离子呈单原子分散,为氧气吸附活化提供富电子界面环境和充足的活性位点,同时氧化物载体表面酸性位点和金属离子紧密耦合具有协同作用,能够提高催化剂的理想产物选择性;

[0057] (2) 本发明设计的羟基锚定的单原子催化剂金属离子分散度高,分布均匀,能够为选择性催化氧化 NH_3 反应提供了更多的活性位点,加强酸性位点与活性位点间的协同作用,提高 N_2 选择性和催化剂抗水性能;

[0058] (3) 本发明设计的羟基锚定的单原子催化剂制备过程简单,易于工业化应用,220℃催化氧化 NH_3 的转化率达97%, N_2 选择性为80%,具有广阔的应用前景。

附图说明

[0059] 图1为本发明所述羟基锚定的单原子催化剂示意图;

[0060] 图2A为实施例1的HAADF-STEM图;

[0061] 图2B为实施例1的HAADF-STEM局部放大图;

[0062] 图2C为实施例2的HAADF-STEM图;

[0063] 图2D为实施例3的HAADF-STEM图。

具体实施方式

[0064] 为进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果,以下结合实施例和附图对本发明作进一步地说明。可以理解的是,此处所描述的具体实施方式仅仅用于解释本发明,而非对本发明的限定。

[0065] 实施例中未注明具体技术或条件者,按照本领域内的文献所描述的技术或条件,或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可通过正规渠道商购获得的常规产品。

[0066] 实施例1

[0067] 制备羟基锚定的单原子催化剂。

[0068] 取0.802mL(10g/L醋酸铱溶液,52% Ir),加入50mL去离子水和2g金红石相 TiO_2 载体,室温在磁力搅拌器作用下搅拌1h,在旋转蒸发仪上以60℃,80rpm的条件抽真空干燥。鼓风干燥箱中110℃干燥过夜,获得的块状固体研磨成粉末,置于马弗炉内在空气气氛400℃活化4h,升温速率为10℃/min,自然降温至室温,得到所述羟基锚定的单原子催化剂,记为0.2Ir/ TiO_2 (R),单原子Ir锚定在 TiO_2 表面端羟基示意图如图1所示,其中:1-Ti原子;2-O原子;3-H原子;4-Ir原子。

[0069] HAADF-STEM及局部放大如图2A和图2B所示,Ir原子间排列间距与角度均有明显区别,不具备形成晶格条纹的特征,说明呈单原子分布。

[0070] 实施例2

[0071] 本实施例与实施例1相比,将醋酸铱溶液量改为1.606mL,其他条件与实施例1相比完全相同,得到所述羟基锚定的单原子催化剂,记为0.4Ir/ TiO_2 (R)。

[0072] HAADF-STEM如图2C所示,清晰可见的单原子Ir以圆圈标注。

[0073] 实施例3

[0074] 本实施例与实施例1相比,将醋酸铱溶液量改为3.226mL,其他条件与实施例1相比完全相同,得到所述羟基锚定的单原子催化剂,记为0.8Ir/ TiO_2 (R)。

[0075] 本实施例与实施例1相比,将醋酸铱溶液量改为3.226mL,将活化条件改为在5% H_2 气氛下400℃活化1h,其他条件与实施例1相比完全相同,得到所述羟基锚定的单原子催化剂,记为0.8Ir/ TiO_2 (R)。

[0076] HAADF-STEM如图2D所示,清晰可见的单原子Ir以圆圈标注。

[0077] 实施例4

[0078] 本实施例与实施例1相比,将醋酸铱溶液量改为4.040mL,将活化条件改为在5% H_2 气氛下400℃活化1h,其他条件与实施例1相比完全相同,得到所述羟基锚定的单原子催化剂,记为1.0Ir/TiO₂(R)-H。

[0079] 实施例5

[0080] 取3.18mL (10g/L硝酸银溶液,99.8%Ag),加入50mL去离子水和2g γ 相Al₂O₃载体,室温在磁力搅拌器作用下搅拌1h,在旋转蒸发仪上以60℃,80rpm的条件抽真空干燥。鼓风干燥箱中110℃干燥过夜,获得的块状固体研磨成粉末,置于马弗炉内在空气气氛400℃活化4h,升温速率为10℃/min,自然降温至室温,得到所述羟基锚定的单原子催化剂,记为1.0Ag/Al₂O₃(γ)。

[0081] 对比例1

[0082] 本对比例与实施例1的区别在于,所述催化剂的氧化物载体不具备可还原性和丰富的端羟基基团。与实施例1相比,将氧化物载体改为 α 相Al₂O₃,将醋酸铱溶液量改为4.040mL,其他条件与实施例1相比完全相同,得到所述的催化剂,记为1.0Ir/Al₂O₃(α)。

[0083] 性能测试:

[0084] 选择性催化氧化NH₃性能测试。

[0085] 对实施例1-5和对比例1制备得到的催化剂进行选择性催化氧化NH₃性能测试,测试方法如下:模拟烟气组成为:NH₃的体积浓度为400ppm,O₂体积分数为10%,N₂为平衡气,固定床反应器中催化剂的装载量为0.1g,测试过程的空速为GHSV \approx 170,000h⁻¹,测试温度分别为200℃、240℃、280℃和350℃;上述测试结果如表1所示。NH₃转化率(X_{NH_3})及N₂选择性(S_{N_2})计算方法如式1-1、1-2。

$$[0086] \quad X_{NH_3} = \left[1 - \frac{NH_3(out)}{NH_3(in)} \right] \times 100\% \quad (1-1)。$$

$$[0087] \quad S_{N_2} = \frac{[NH_3(in) - NH_3(out)] - 2 \times [N_2O(out) - NO(out) - NO_2(out)]}{[NH_3(in) - NH_3(out)]} \times 100\% \quad (1-2)。$$

[0088] 表1

	200℃		240℃		280℃		350℃	
	NH ₃ 转化率(%)	N ₂ 选择性(%)	NH ₃ 转化率(%)	N ₂ 选择性(%)	NH ₃ 转化率(%)	N ₂ 选择性(%)	NH ₃ 转化率(%)	N ₂ 选择性(%)
实施例1	5.8	73.4	61.8	78.2	99.9	81.2	99.7	80.3
实施例2	12.6	79.9	96.9	85.0	99.9	80.6	99.6	7.6
实施例3	28.9	82.2	99.9	86.5	99.9	86.0	99.7	85.9
实施例4	46.1	81.8	99.2	67.2	100.2	62.6	99.9	58.4
实施例5	20.1	78.5	60.7	89.9	97.6	87.5	99.9	88.8
对比例1	3.8	0	24.7	87.7	99.3	68.4	99.3	50.7

[0089]

[0090] 实验结果:由表1可以看出,本发明设计的羟基锚定的单原子催化剂能够显著提高 NH_3 转化率和 N_2 选择性,催化氧化 NH_3 的转化率高达99.9%,空气气氛活化时, N_2 选择性高达81.2%,表明本发明设计的羟基锚定的单原子催化剂具有优异的催化活性,能够显著提高催化剂的理想产物选择性。

[0091] 抗水性能测试。

[0092] 对实施例3所得催化剂进行抗水性能测试,测试方法如下:模拟烟气组成为: NH_3 的体积浓度为400ppm, O_2 体积分数为10%, H_2O 体积分数为10%, N_2 为平衡气,固定床反应器中催化剂的装载量为0.1g,测试过程的空速为 $\text{GHSV} \approx 170,000\text{h}^{-1}$,测试温度为 300°C 。

[0093] 实验结果:显示测试过程中在模拟烟气组成中加入10%的水持续12h,实施例3所得催化剂的催化氧化 NH_3 转化率保持在99%以上,表明本发明设计的羟基锚定的单原子催化剂具有较好的稳定性和抗水性。

[0094] 抗NO性能测试。

[0095] 对实施例3所得催化剂进行抗NO性能测试,测试方法如下:模拟烟气组成为: NH_3 的体积浓度为400ppm, O_2 体积分数为10%,NO的体积浓度为25ppm, N_2 为平衡气,固定床反应器中催化剂的装载量为0.1g,测试过程的空速为 $\text{GHSV} \approx 170,000\text{h}^{-1}$,测试温度为 280°C 。

[0096] 实验结果:显示测试过程中在模拟烟气组成中加入25ppm的NO持续12h,实施例3所得催化剂的催化氧化 NH_3 转化率保持在99%以上,表明本发明设计的羟基锚定的单原子催化剂具有较好的稳定性和抗NO性。

[0097] 综上所述,本发明设计的羟基锚定的单原子催化剂能够实现原子级分散,为选择性催化氧化 NH_3 反应提供了更多的活性位点,加强酸性位点与活性位点间的协同作用,提高催化剂抗水性能和产物 N_2 选择性,所得催化剂制备过程简单,易于工业化应用, 220°C 催化氧化 NH_3 的转化率达97%, N_2 选择性为80%,具有广阔的应用前景。

[0098] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

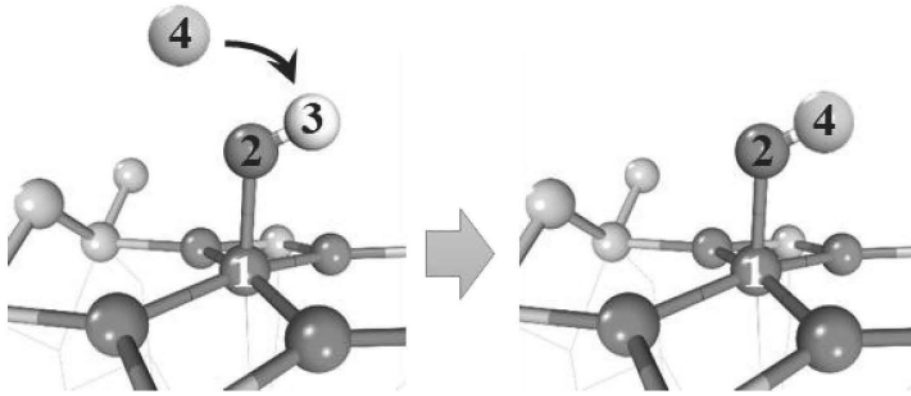


图1

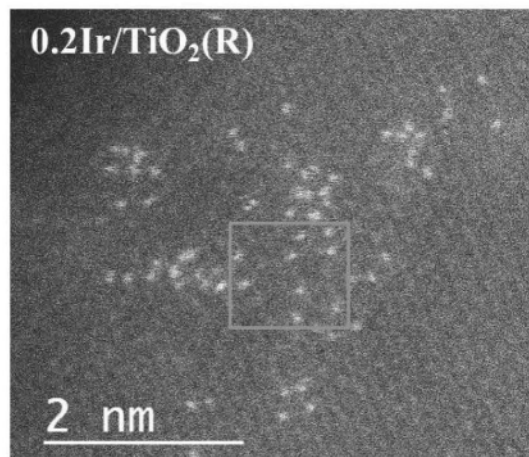


图2A

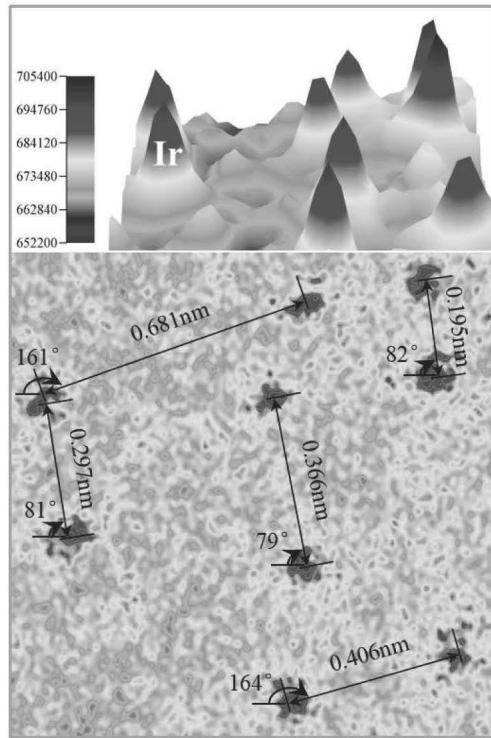


图2B

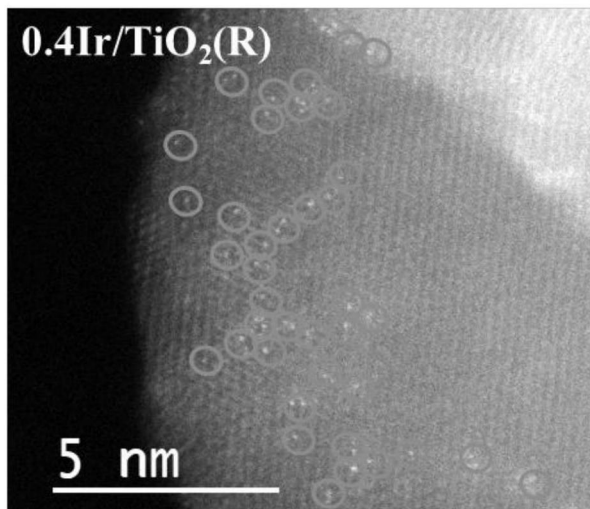


图2C

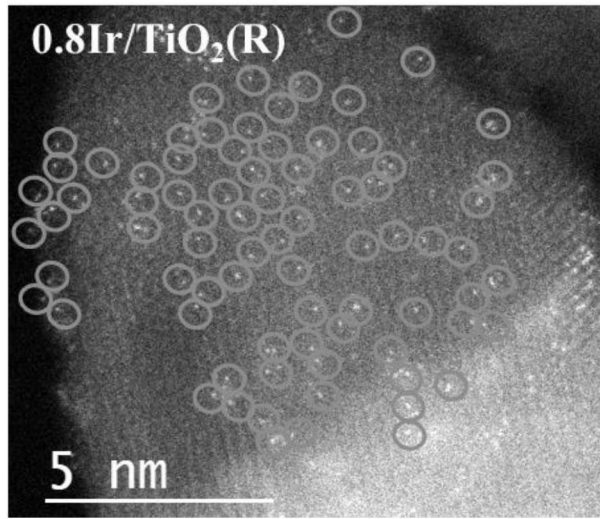


图2D