



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105848777 B

(45) 授权公告日 2022.03.18

(21) 申请号 201480071464.X
(22) 申请日 2014.10.30
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 105848777 A
(43) 申请公布日 2016.08.10
(30) 优先权数据
 61/897,557 2013.10.30 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2016.06.28
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2014/063062 2014.10.30
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02015/066272 EN 2015.05.07
(73) 专利权人 巴斯夫公司
 地址 美国新泽西州
(72) 发明人 M·T·比洛 S·W·金
 J·B·赫克 N·R·莱克勒克
 D·M·罗宾逊
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
 11247
 代理人 李颖 林柏楠
(51) Int.Cl.
 B01J 21/00 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 1812835 A, 2006.08.02
 US 2007/0203022 A1, 2007.08.30
 Ebrahim Rezaei等.Low temperature
oxidation of toluene by ozone over MnOx/
c-alumina and MnOx/MCM-41 catalysts.
《Chemical Engineering Journal》.2012,第
198-199卷第482-490页.
 Ebrahim Rezaei等.Low temperature
oxidation of toluene by ozone over MnOx/
c-alumina and MnOx/MCM-41 catalysts.
《Chemical Engineering Journal》.2012,第
198-199卷第482-490页.
 审查员 程远梅
 权利要求书12页 说明书18页 附图8页

(54) 发明名称
 用于污染控制的催化剂涂层

(57) 摘要
 在某些实施方案中公开了包括金属催化剂
和被所述金属催化剂浸渍的载体材料的催化组
合物。

1. 一种催化组合物,其包含:
氧化锰催化剂;和
被所述氧化锰催化剂浸渍的载体材料,其中氧化锰催化剂浸渍在载体材料中以使所述氧化锰催化剂中的锰原子总数的至少大约15%可通过表面X-射线光电子能谱法(XPS)检出;以及
其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少0.80毫升/克,
所述催化组合物进一步包含:
-第一粘合剂,和
-第二粘合剂,其中
第一粘合剂是具有大约5°C至大约20°C的第一玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,且其中第二粘合剂是具有大约70°C至大约90°C的第二玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,
其中大约是指在2%内并包括2%的测量误差。
2. 权利要求1的催化组合物,其中氧化锰催化剂浸渍在载体材料中以使所述氧化锰催化剂中的锰原子总数的至少大约30%可通过表面XPS检出。
3. 权利要求1的催化组合物,其中氧化锰催化剂浸渍在载体材料中以使所述氧化锰催化剂中的锰原子总数的至少大约50%可通过表面XPS检出。
4. 权利要求1的催化组合物,其中可通过表面XPS检出的所有原子在距进行表面XPS的催化组合物的表面大约10纳米内。
5. 权利要求1的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约5质量%至大约30质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。
6. 权利要求5的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约10质量%至大约25质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。
7. 权利要求1的催化组合物,其中所述催化组合物的平均孔隙半径为大约6纳米至大约15纳米。
8. 权利要求1的催化组合物,其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少大约0.85毫升/克。
9. 权利要求1的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂包含 Mn_3O_4 微晶或 MnO 微晶中的至少一种。
10. 权利要求1的催化组合物,其中所述催化组合物在涂布到基底上并与具有初始臭氧浓度的空气流接触时适合转化所述空气流内的臭氧,以在所述催化组合物与空气流接触后空气流的最终臭氧浓度与初始臭氧浓度相比降低大于30%。
11. 权利要求1的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂至少部分衍生自乙酸锰前体。
12. 权利要求1的催化组合物,其中所述催化组合物涂布到选自车漆、轮舱、保险杠、空调组件、格栅、风扇、风扇叶片、护罩、百叶窗、涡轮中冷器、齿轮箱冷却器、电池冷却器、前端组件、散热器和引擎盖内衬的汽车部件上。
13. 权利要求1的催化组合物,其中所述催化组合物的x-射线衍射谱包括至少一个特征峰,包括方锰矿峰、软锰矿峰、方铁锰矿峰或黑锰矿峰中的至少一种。
14. 权利要求6的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约12质量%至

大约18质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

15. 权利要求1的催化组合物,其中在所述催化组合物涂布到基底上后,所述基底的超声洗涂层粘附重量损失小于1.60%。

16. 权利要求1的催化组合物,其中所述催化组合物的表面积为至少大约160平方米/克。

17. 权利要求1的催化组合物,其中所述催化组合物在涂布到基底上时具有至少大约0.7的失活系数。

18. 权利要求1的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂还包含选自铁、铜、铬、锌、钴、镍的氧化物,含有它们的化合物及其组合的贱金属氧化物。

19. 权利要求1的催化组合物,其中所述载体材料选自二氧化铈、氧化镧、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化锆、碳、金属有机骨架、粘土、沸石及其组合。

20. 一种催化装置,其包含:

汽车部件;和

权利要求1的催化组合物,其中所述催化组合物涂布到汽车部件上。

21. 一种方法,其包括:

提供催化组合物的浆料,其中所述催化组合物包含:

氧化锰催化剂;

被所述氧化锰催化剂浸渍的载体材料,其中氧化锰催化剂浸渍在载体材料中以使所述氧化锰催化剂中的锰原子总数的至少大约15%可通过表面XPS检出;和

将所述浆料涂布到基底上以制造催化剂层;以及

其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少0.80毫升/克,

所述催化组合物进一步包含:

- 第一粘合剂,和

- 第二粘合剂,其中

第一粘合剂是具有大约5°C至大约20°C的第一玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,且其中第二粘合剂是具有大约70°C至大约90°C的第二玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,

其中大约是指指在2%内并包括2%的测量误差。

22. 权利要求21的方法,其中氧化锰催化剂浸渍在载体材料中以使所述氧化锰催化剂中的锰原子总数的至少大约30%可通过表面XPS检出。

23. 权利要求21的方法,其中氧化锰催化剂浸渍在载体材料中以使所述氧化锰催化剂中的锰原子总数的至少大约50%可通过表面XPS检出。

24. 权利要求21的方法,其中可通过表面XPS检出的所有原子在距进行表面XPS的催化组合物的表面大约10纳米内。

25. 权利要求21的方法,其中所述催化组合物的平均孔隙半径为大约6纳米至大约15纳米。

26. 权利要求21的方法,其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少大约0.85毫升/克。

27. 权利要求21的方法,其中所述催化组合物的表面积为至少大约160平方米/克。

28. 权利要求21的方法,其中将所述浆料涂布到基底上包括在大约80°C至大约120°C的温度下干燥所述浆料以制造催化剂层。

29. 权利要求21的方法,其中所述基底是汽车部件,且其中所述部件选自车漆、轮舱、保险杠、空调组件、格栅、风扇、风扇叶片、护罩、百叶窗、涡轮中冷器、齿轮箱冷却器、电池冷却器、前端组件、散热器和引擎盖内衬。

30. 一种催化组合物,其包含:

氧化锰催化剂;

被所述氧化锰催化剂浸渍的载体材料;

-第一粘合剂,和

-第二粘合剂,其中

第一粘合剂是具有大约5°C至大约20°C的第一玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,且其中第二粘合剂是具有大约70°C至大约90°C的第二玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少0.80毫升/克,

其中大约是指2%内并包括2%的测量误差。

31. 权利要求30的催化组合物,其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少大约0.85毫升/克。

32. 权利要求30的催化组合物,其中所述催化组合物的平均孔隙半径为大约6纳米至大约15纳米。

33. 权利要求30的催化组合物,其中所述催化组合物的平均孔隙半径为大约6纳米至大约10纳米。

34. 权利要求30的催化组合物,其中所述催化组合物的平均孔隙半径为大约6纳米至大约8纳米。

35. 权利要求30的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约5质量%至大约30质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

36. 权利要求30的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂包含 Mn_3O_4 微晶或 MnO 微晶中的至少一种。

37. 权利要求30的催化组合物,其中所述催化组合物的x-射线衍射谱包括至少一个特征峰,包括方锰矿峰、软锰矿峰、方铁锰矿峰或黑锰矿峰中的至少一种。

38. 权利要求30的催化组合物,其中所述催化组合物在涂布到基底上并与具有初始臭氧浓度的空气流接触时适合转化所述空气流内的臭氧,以在所述催化组合物与空气流接触后空气流的最终臭氧浓度与初始臭氧浓度相比降低大于30%。

39. 权利要求35的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约10质量%至大约25质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

40. 权利要求39的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约12质量%至大约18质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

41. 权利要求31的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约12质量%至大约18质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

42. 权利要求30的催化组合物,其中在将所述催化组合物涂布到基底上后,所述基底的超声洗涂层粘附重量损失小于1.60%。

43. 权利要求30的催化组合物,其中所述催化组合物的表面积为至少大约160平方米/克。

44. 权利要求30的催化组合物,其中所述催化组合物在涂布到基底上后具有至少大约0.7的失活系数。

45. 权利要求30的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂还包含选自铁、铜、铬、锌、钴、镍的氧化物,含有它们的化合物及其组合的贱金属氧化物。

46. 权利要求30的催化组合物,其中所述载体材料选自二氧化铈、氧化镧、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化锆、碳、金属有机骨架、粘土、沸石及其组合。

47. 一种催化装置,其包含:

汽车部件;和

权利要求30的催化组合物,其中所述催化组合物涂布到汽车部件上。

48. 一种方法,其包括:

提供催化组合物的浆料,其中所述催化组合物包含:

氧化锰催化剂;和

被所述氧化锰催化剂浸渍的载体材料,其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少0.80毫升/克;和

将所述浆料涂布到基底上以制造催化剂层,

所述催化组合物进一步包含:

- 第一粘合剂,和

- 第二粘合剂,其中

第一粘合剂是具有大约5°C至大约20°C的第一玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,且其中第二粘合剂是具有大约70°C至大约90°C的第二玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,

其中大约是指指在2%内并包括2%的测量误差。

49. 权利要求48的方法,其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少大约0.85毫升/克。

50. 权利要求48的方法,其中所述催化组合物的平均孔隙半径为大约6纳米至大约15纳米。

51. 权利要求48的方法,其中所述催化组合物的平均孔隙半径为大约6纳米至大约10纳米。

52. 权利要求48的方法,其中所述催化组合物的平均孔隙半径为大约6纳米至大约8纳米。

53. 权利要求48的方法,其中所述催化组合物的x-射线衍射谱包括至少一个特征峰,包括方锰矿峰、软锰矿峰、方铁锰矿峰或黑锰矿峰中的至少一种。

54. 权利要求48的方法,其中在将所述浆料涂布到基底上后,所述基底的超声洗涂层粘附重量损失小于1.60%。

55. 权利要求48的方法,其中所述催化组合物的表面积为至少大约160平方米/克。

56. 权利要求48的方法,其中所述基底是汽车部件,且其中所述部件选自车漆、轮舱、保险杠、空调组件、格栅、风扇、风扇叶片、护罩、百叶窗、涡轮中冷器、齿轮箱冷却器、电池冷却

器、前端组件、散热器和引擎盖内衬。

57. 一种催化组合物,其包含:

包含氧化锰的氧化锰催化剂,其中所述催化组合物的x-射线衍射谱包括至少一个特征峰,包括方锰矿峰、软锰矿峰、方铁锰矿峰或黑锰矿峰中的至少一种;和

被所述氧化锰催化剂浸渍的载体材料;以及

其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少0.80毫升/克,

所述催化组合物进一步包含:

-第一粘合剂,和

-第二粘合剂,其中

第一粘合剂是具有大约5°C至大约20°C的第一玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,且其中第二粘合剂是具有大约70°C至大约90°C的第二玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,

其中大约是指2%内并包括2%的测量误差。

58. 权利要求57的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约5质量%至大约30质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

59. 权利要求58的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约10质量%至大约25质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

60. 权利要求59的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约12质量%至大约18质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

61. 权利要求57的催化组合物,其中所述x-射线衍射谱的所述至少一个特征峰对应于具有小于大约20纳米的平均直径的微晶域。

62. 权利要求57的催化组合物,其中所述至少一个特征峰包括软锰矿峰和方铁锰矿峰。

63. 权利要求57的催化组合物,其中所述至少一个特征峰包括软锰矿峰和黑锰矿峰。

64. 权利要求57的催化组合物,其中所述至少一个特征峰包括方铁锰矿峰和黑锰矿峰。

65. 权利要求57的催化组合物,其中所述至少一个特征峰包括方铁锰矿峰、软锰矿峰和黑锰矿峰。

66. 权利要求57的催化组合物,其中氧化锰催化剂浸渍在载体材料中以使所述氧化锰催化剂中的锰原子总数的至少大约15%可通过表面XPS检出。

67. 权利要求57的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂至少部分衍生自乙酸锰前体。

68. 权利要求57的催化组合物,其中所述载体材料选自二氧化铈、氧化镧、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化锆、碳、金属有机骨架、粘土、沸石及其组合。

69. 权利要求57的催化组合物,其中所述催化组合物的表面积为至少大约160平方米/克。

70. 权利要求57的催化组合物,其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少大约0.85毫升/克。

71. 权利要求57的催化组合物,其中所述催化组合物的表面积为大约100平方米/克至大约200平方米/克。

72. 权利要求57的催化组合物,其中所述催化组合物的平均孔隙半径为大约6纳米至大约15纳米。

73. 权利要求57的催化组合物,其中所述催化组合物在涂布到基底上并与具有初始臭氧浓度的空气流接触时适合转化所述空气流内的臭氧,以在所述催化组合物与空气流接触后空气流的最终臭氧浓度与初始臭氧浓度相比降低大于30%。

74. 权利要求57的催化组合物,其中将催化组合物涂布到选自车漆、轮舱、保险杠、空调组件、格栅、风扇、风扇叶片、护罩、百叶窗、涡轮中冷器、齿轮箱冷却器、电池冷却器、前端组件、散热器和引擎盖内衬的汽车部件上。

75. 权利要求57的催化组合物,其中所述催化组合物在涂布到基底上时具有至少大约0.7的失活系数。

76. 权利要求57的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂还包含选自铁、铜、铬、锌、钴、镍的氧化物,含有它们的化合物及其组合的贱金属氧化物。

77. 权利要求57的催化组合物,其中所述载体材料选自二氧化铈、氧化镧、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化锆、碳、金属有机骨架、粘土、沸石及其组合。

78. 一种催化装置,其包含:

汽车部件;和

权利要求57的催化组合物,其中所述催化组合物涂布到汽车部件上。

79. 一种方法,其包括:

提供催化组合物的浆料,其中所述催化组合物包含:

氧化锰催化剂;和

被所述氧化锰催化剂浸渍的载体材料,其中所述催化组合物的x-射线衍射谱包括至少一个特征峰,包括方锰矿峰、软锰矿峰、方铁锰矿峰或黑锰矿峰中的至少一种;和

将所述浆料涂布到基底上以制造催化剂层;以及

其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少0.80毫升/克,

所述催化组合物进一步包含:

- 第一粘合剂,和

- 第二粘合剂,其中

第一粘合剂是具有大约5°C至大约20°C的第一玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,且其中第二粘合剂是具有大约70°C至大约90°C的第二玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,

其中大约是指2%内并包括2%的测量误差。

80. 权利要求79的方法,其中所述至少一个特征峰包括软锰矿峰和方铁锰矿峰。

81. 权利要求79的方法,其中所述至少一个特征峰包括软锰矿峰和黑锰矿峰。

82. 权利要求79的方法,其中所述至少一个特征峰包括方铁锰矿峰和黑锰矿峰。

83. 权利要求79的方法,其中所述至少一个特征峰包括方铁锰矿峰、软锰矿峰和黑锰矿峰。

84. 权利要求79的方法,其中所述催化组合物的表面积为至少大约160平方米/克。

85. 权利要求79的方法,其中将所述浆料涂布到基底上包括在大约80°C至大约120°C的温度下干燥所述浆料以制造催化剂层。

86. 权利要求79的方法,其中所述基底是汽车部件,且其中所述部件选自车漆、轮舱、保险杠、空调组件、格栅、风扇、风扇叶片、护罩、百叶窗、涡轮中冷器、齿轮箱冷却器、电池冷却

器、前端组件、散热器和引擎盖内衬。

87. 一种催化组合物,其包含:

氧化锰催化剂;和

被所述氧化锰催化剂浸渍的载体材料,其中:

所述催化组合物在涂布到基底上并与具有初始臭氧浓度的空气流接触时适合转化所述空气流内的臭氧,以在所述催化组合物与空气流接触后空气流的最终臭氧浓度与初始臭氧浓度相比降低大于30%;以及

其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少0.80毫升/克,

所述催化组合物进一步包含:

-第一粘合剂,和

-第二粘合剂,其中

第一粘合剂是具有大约5°C至大约20°C的第一玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,且其中第二粘合剂是具有大约70°C至大约90°C的第二玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,

其中大约是指2%内并包括2%的测量误差。

88. 权利要求87的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂至少部分衍生自乙酸锰前体。

89. 权利要求87的催化组合物,其中初始臭氧浓度为大约0.1ppm至大约1.2ppm。

90. 权利要求87的催化组合物,其中空气流的空速为大约200,000hr⁻¹至大约800,000hr⁻¹。

91. 权利要求87的催化组合物,其中空气流的温度保持在大约70°C至大约80°C的范围内。

92. 权利要求87的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约5质量%至大约30质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

93. 权利要求87的催化组合物,其中所述基底是选自车漆、轮舱、保险杠、空调组件、格栅、风扇、风扇叶片、护罩、百叶窗、涡轮中冷器、齿轮箱冷却器、电池冷却器、前端组件、散热器和引擎盖内衬的汽车部件。

94. 权利要求87的催化组合物,其中氧化锰催化剂浸渍在载体材料中以使所述氧化锰催化剂中的锰原子总数的至少大约15%可通过表面XPS检出。

95. 权利要求87的催化组合物,其中氧化锰催化剂浸渍在载体材料中以使所述氧化锰催化剂中的锰原子总数的至少大约30%可通过表面XPS检出。

96. 权利要求87的催化组合物,其中氧化锰催化剂浸渍在载体材料中以使所述氧化锰催化剂中的锰原子总数的至少大约50%可通过表面XPS检出。

97. 权利要求87的催化组合物,其中可通过表面XPS检出的所有原子在距进行表面XPS的催化组合物的表面大约10纳米内。

98. 权利要求87的催化组合物,其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少大约0.85毫升/克。

99. 权利要求87的催化组合物,其中所述催化组合物的表面积为大约100平方米/克至大约200平方米/克。

100. 权利要求87的催化组合物,其中所述催化组合物的平均孔隙半径为大约6纳米至

大约15纳米。

101. 权利要求87的催化组合物,其中所述催化组合物的表面积为至少大约160平方米/克。

102. 权利要求92的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约10质量%至大约25质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

103. 权利要求102的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约12质量%至大约18质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

104. 权利要求87的催化组合物,其中在将所述催化组合物涂布到基底上后,所述基底的超声洗涂层粘附重量损失小于1.60%。

105. 权利要求87的催化组合物,其中所述催化组合物在涂布到基底上时具有至少大约0.7的失活系数。

106. 权利要求87的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂还包含选自铁、铜、铬、锌、钴、镍的氧化物,含有它们的化合物及其组合的贱金属氧化物。

107. 权利要求87的催化组合物,其中所述载体材料选自二氧化铈、氧化镧、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化锆、碳、金属有机骨架、粘土、沸石及其组合。

108. 一种催化装置,其包含:

汽车部件;和

权利要求87的催化组合物,其中所述催化组合物涂布到汽车部件上。

109. 一种方法,其包括:

使催化剂层与空气流接触,其中

所述催化剂层包含催化组合物,该催化组合物包含被氧化锰催化剂浸渍的载体材料,

所述空气流在接触所述催化剂层之前具有初始臭氧浓度,且

所述空气流在接触所述催化剂层之后具有最终臭氧浓度,最终臭氧浓度与初始臭氧浓度相比降低大于30%;以及

其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少0.80毫升/克,

所述催化组合物进一步包含:

-第一粘合剂,和

-第二粘合剂,其中

第一粘合剂是具有大约5°C至大约20°C的第一玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,且其中第二粘合剂是具有大约70°C至大约90°C的第二玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,

其中大约是指指在2%内并包括2%的测量误差。

110. 权利要求109的方法,其中所述催化剂层包含至少部分衍生自乙酸锰前体的氧化锰催化剂。

111. 权利要求109的方法,其中将所述催化剂层涂布到汽车部件上,且其中所述部件选自车漆、轮舱、保险杠、空调组件、格栅、风扇、风扇叶片、护罩、百叶窗、涡轮中冷器、齿轮箱冷却器、电池冷却器、前端组件、散热器和引擎盖内衬。

112. 权利要求111的方法,其中通过运行汽车实现所述催化剂层与空气流的接触。

113. 权利要求109的方法,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约5质量%至大约

30质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

114. 权利要求113的方法,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约10质量%至大约25质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

115. 权利要求114的方法,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约12质量%至大约18质量%的量浸渍在载体材料中。

116. 权利要求109的方法,其中所述催化剂层具有至少大约0.7的失活系数。

117. 一种催化组合物,其包含:

氧化锰催化剂;和

被所述氧化锰催化剂浸渍的载体材料,其中:

所述催化组合物在涂布到基底上并与具有初始臭氧浓度的空气流接触时适合转化所述空气流内的臭氧,以在所述催化组合物与空气流接触后空气流的最终臭氧浓度与初始臭氧浓度相比降低大于30%,且其中所述催化组合物具有至少大约0.7的失活系数;以及

其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少0.80毫升/克,

所述催化组合物进一步包含:

- 第一粘合剂,和

- 第二粘合剂,其中

第一粘合剂是具有大约5°C至大约20°C的第一玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,且其中第二粘合剂是具有大约70°C至大约90°C的第二玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,

其中大约是指指在2%内并包括2%的测量误差。

118. 一种催化组合物,其包含:

氧化锰催化剂;和

被所述氧化锰催化剂浸渍的载体材料,其中所述催化组合物在涂布到基底上并与具有初始臭氧浓度的空气流接触时适合转化所述空气流内的臭氧,以在所述催化组合物与空气流接触后空气流的最终臭氧浓度与初始臭氧浓度相比降低大于30%,且其中:

初始臭氧浓度为大约0.1ppm至大约1.2ppm,

空气流的空速为大约200,000hr⁻¹至大约800,000hr⁻¹,且

空气流的温度保持在大约70°C至大约80°C的范围内;以及

其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少0.80毫升/克,

所述催化组合物进一步包含:

- 第一粘合剂,和

- 第二粘合剂,其中

第一粘合剂是具有大约5°C至大约20°C的第一玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,且其中第二粘合剂是具有大约70°C至大约90°C的第二玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,

其中大约是指指在2%内并包括2%的测量误差。

119. 一种催化组合物,其包含:

氧化锰催化剂;

被所述氧化锰催化剂浸渍的载体材料;

第一粘合剂;和

第二粘合剂,其中在将所述催化组合物涂布到基底上后,所述基底的超声洗涂层粘附重量损失小于1.60%;

其中

第一粘合剂是具有大约5°C至大约20°C的第一玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,且其中第二粘合剂是具有大约70°C至大约90°C的第二玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,

其中大约是指2%内并包括2%的测量误差。

120. 权利要求119的催化组合物,其中所述基底的超声洗涂层粘附重量损失小于大约1.30%。

121. 权利要求119的催化组合物,其中所述基底的超声洗涂层粘附重量损失小于大约1.15%。

122. 权利要求119的催化组合物,其中第一粘合剂与第二粘合剂的质量比为大约0.75至大约1.25。

123. 权利要求119的催化组合物,其中所述催化组合物的表面积为大约100平方米/克至大约200平方米/克。

124. 权利要求119的催化组合物,其中第一粘合剂具有大约8°C至大约15°C的第一玻璃化转变温度,且其中第二粘合剂具有大约75°C至大约85°C的第二玻璃化转变温度。

125. 权利要求119的催化组合物,其中所述催化组合物中第一粘合剂的第一质量百分比为大约4%至大约8%,且其中所述催化组合物中第二粘合剂的第二质量百分比为大约4%至大约8%。

126. 权利要求119的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约5质量%至大约30质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

127. 权利要求126的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约10质量%至大约25质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

128. 权利要求127的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂以基于总组合物大约12质量%至大约18质量%锰原子的量浸渍在载体材料中。

129. 权利要求119的催化组合物,其中所述催化组合物的表面积为至少大约160平方米/克。

130. 权利要求119的催化组合物,其中氧化锰催化剂浸渍在载体材料中以使所述催化组合物中的锰原子总数的至少大约15%可通过表面XPS检出。

131. 权利要求119的催化组合物,其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少大约0.70毫升/克。

132. 权利要求119的催化组合物,其中所述催化组合物的累计孔隙体积为至少大约0.80毫升/克。

133. 权利要求119的催化组合物,其中所述催化组合物的平均孔隙半径为大约6纳米至大约15纳米。

134. 权利要求119的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂包含氧化锰微晶。

135. 权利要求119的催化组合物,其中所述催化组合物在涂布到基底上时具有至少大

约0.7的失活系数。

136. 权利要求119的催化组合物,其中所述氧化锰催化剂还包含选自铁、铜、铬、锌、钴、镍的氧化物,含有它们的化合物及其组合的贱金属氧化物。

137. 权利要求119的催化组合物,其中所述载体材料选自二氧化铈、氧化镧、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化锆、碳、金属有机骨架、粘土、沸石及其组合。

138. 一种催化装置,其包含:

汽车部件;和

权利要求119的催化组合物,其中所述催化组合物涂布到汽车部件上。

139. 一种方法,其包括:

提供催化组合物的浆料,其中所述催化组合物包含:

氧化锰催化剂;

被所述氧化锰催化剂浸渍的载体材料;

第一粘合剂;和

第二粘合剂;和

将所述浆料涂布到基底上以制造催化剂层,其中在将所述浆料涂布到基底上后,所述基底的超声洗涂层粘附重量损失小于1.60%,

其中

第一粘合剂是具有大约5°C至大约20°C的第一玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,且其中第二粘合剂是具有大约70°C至大约90°C的第二玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂,

其中大约是指指在2%内并包括2%的测量误差。

140. 权利要求139的方法,其进一步包括:

使用超声粘附力试验测量所述基底的洗涂层粘附重量损失。

141. 权利要求139的方法,其中将所述浆料涂布到基底上包括在大约80°C至大约120°C的温度下干燥所述浆料以制造催化剂层。

142. 权利要求139的方法,其中所述基底是汽车部件,且其中所述部件选自车漆、轮舱、保险杠、空调组件、格栅、风扇、风扇叶片、护罩、百叶窗、涡轮中冷器、齿轮箱冷却器、电池冷却器、前端组件、散热器和引擎盖内衬。

143. 权利要求139的方法,其中第一粘合剂具有大约8°C至大约15°C的第一玻璃化转变温度,且其中第二粘合剂具有大约75°C至大约85°C的第二玻璃化转变温度。

144. 权利要求139的方法,其中所述催化组合物的表面积为至少大约160平方米/克。

145. 权利要求1-19、30-46、57-77、87-107或119-137任一项的催化组合物,其中所述催化组合物进一步包含粒子,其中所述粒子包含铝粒子、石墨粒子、碳化硅粒子或蓝宝石粒子中的一种或多种。

146. 权利要求145的催化组合物,其中所述粒子为薄片形式。

147. 权利要求145的催化组合物,其中所述粒子的平均粒度为大约1微米至大约30微米。

148. 权利要求145的催化组合物,其中所述粒子的平均粒度为大约1微米至大约10微米。

149. 权利要求1-19、30-46、57-77、87-107、117-137或145-148任一项的催化组合物,其中至少50%的氧化锰催化剂为非晶形式。

150. 权利要求149的催化组合物,其中至少60%的氧化锰催化剂为非晶形式。

151. 权利要求150的催化组合物,其中至少75%的氧化锰催化剂为非晶形式。

152. 权利要求151的催化组合物,其中至少85%的氧化锰催化剂为非晶形式。

153. 权利要求21-29、48-56、79-86、109-116或139-144任一项的方法,其中至少50%的氧化锰催化剂为非晶形式。

154. 权利要求153的方法,其中至少60%的氧化锰催化剂为非晶形式。

155. 权利要求154的方法,其中至少75%的氧化锰催化剂为非晶形式。

156. 权利要求155的方法,其中至少85%的氧化锰催化剂为非晶形式。

用于污染控制的催化剂涂层

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年10月30日提交的美国临时专利申请No.61/897,557的优先权,其全文经此引用并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及用于净化大气的方法和装置。本发明更特别涉及一种基底,如汽车散热器,其包括在其上形成的污染处理组合物层。

[0004] 发明背景

[0005] 大气污染是越来越重要的关注点,因为各种大气污染物水平持续提高。受到关注的一种主要污染物是臭氧。

[0006] 臭氧是由三个氧原子构成的分子。天然存在的臭氧在地面上方几十英里的平流层中形成。该臭氧层负责吸收大部分有害的太阳紫外线辐射。不幸的是,地面上的臭氧是一种健康风险和烟雾的主要成分。这种地面臭氧造成许多副作用,如刺激和损伤对象的肺、眼、鼻和咽喉。地面臭氧由氮氧化物和挥发性有机化合物在直射阳光存在下的反应生成。氮氧化物和挥发性有机化合物气体的主要来源是汽车排放、工厂、发电厂、化学溶剂和汽油蒸气。

[0007] 典型的污染控制措施涉及在排放源除去氮氧化物和挥发性有机化合物。也通过利用汽车热交换器直接处理地面臭氧而进行污染控制。在这些方法中,经过催化剂涂布表面如散热器的空气中的臭氧,将臭氧分子转化成氧气分子。这些方法利用经过车辆散热器的大量空气。

[0008] 本领域中仍然需要有效处理地面污染的方法和组合物。这些方法和组合物应该表现出长期性能和高效的制造操作。

[0009] 概述

[0010] 本公开的某些实施方案的一个目的是提供用于处理大气污染物的催化剂组合物。

[0011] 本公开的某些实施方案的一个目的是提供包括用于处理大气污染物的催化剂组合物的基底。

[0012] 本公开的某些实施方案的一个目的是提供包括用于处理大气污染物的催化剂组合物的热交换器。

[0013] 本公开的某些实施方案的一个目的是提供包括用于处理大气污染物的催化剂组合物的汽车散热器。

[0014] 本公开的某些实施方案的一个目的是提供制备用于处理大气污染物的催化剂组合物的方法。

[0015] 本公开的某些实施方案的一个目的是提供制备包括用于处理大气污染物的催化剂组合物的基底的方法。

[0016] 本公开的某些实施方案的一个目的是提供制备包括用于处理大气污染物的催化剂组合物的热交换器的方法。

[0017] 本公开的某些实施方案的一个目的是提供制备包括用于处理大气污染物的催化剂组合物的汽车散热器的方法。

[0018] 通过本公开实现上述目的和其它目的,其在某些实施方案中涉及包括金属催化剂和被所述金属催化剂浸渍的载体材料的催化组合物。在某些实施方案中,催化剂组合物具有至少0.5的失活系数。

[0019] 在某些实施方案中,本公开涉及包括金属催化剂和含表面羟基的载体材料的催化组合物,其中所述金属催化剂以大约0.5原子至大约2.5原子/表面羟基的量浸渍在载体材料中。

[0020] 在某些实施方案中,本公开涉及包括金属催化剂和载体材料的催化组合物,其中所述金属催化剂以大约10质量%至大约20质量%金属原子的量浸渍在载体材料中(例如总催化组合物的质量百分比)。

[0021] 在某些实施方案中,本公开涉及包括金属催化剂和载体材料的催化组合物,其中所述金属催化剂以大约10质量%至大约25质量%金属原子的量浸渍在载体材料中。

[0022] 在某些实施方案中,本公开涉及包括金属催化剂和载体材料的催化组合物,其中所述金属催化剂以大约5质量%至大约30质量%金属原子的量浸渍在载体材料中。

[0023] 在某些实施方案中,本公开涉及包括金属催化剂和载体材料的催化组合物,其中所述金属催化剂以大约12质量%至大约18质量%金属原子的量浸渍在载体材料中。

[0024] 在某些实施方案中,本公开涉及包括汽车散热器和在所述散热器上至少部分成层的臭氧催化剂涂层的催化装置,所述催化剂涂层包括金属催化剂和被所述臭氧催化剂浸渍的载体材料。在某些实施方案中,所述涂层具有至少0.5的失活系数。

[0025] 在某些实施方案中,本公开涉及基本由汽车散热器和在所述散热器上至少部分成层的臭氧催化剂涂层构成的催化装置,其中所述催化剂涂层包括金属催化剂和被所述臭氧催化剂浸渍的载体材料。在某些实施方案中,所述催化剂涂层具有至少0.5的失活系数。

[0026] 在某些实施方案中,本公开涉及包括汽车散热器和在所述散热器上至少部分成层的氧化锰催化剂涂层(例如衍生自乙酸锰)的催化装置,其中所述催化剂涂层包括氧化锰催化剂(例如衍生自乙酸锰)、被所述金属催化剂浸渍的载体材料,其中所述金属催化剂以大约12质量%至大约18质量%金属原子的量浸渍在载体材料中。

[0027] 在某些实施方案中,本公开涉及基本由汽车散热器和在所述散热器上至少部分成层的氧化锰催化剂涂层(例如衍生自乙酸锰)构成的催化装置,其中所述催化剂涂层包括氧化锰催化剂(例如衍生自乙酸锰)、被所述金属催化剂浸渍的载体材料,其中所述金属催化剂以大约12质量%至大约18质量%金属原子的量浸渍在载体材料中。

[0028] 在某些实施方案中,本公开涉及制备催化剂组合物的方法,其包括在金属催化剂溶液中混合微粒载体材料以获得至少0.5的所述组合物的失活系数。

[0029] 在某些实施方案中,本公开涉及制备催化装置的方法,其包括在汽车散热器上至少部分成层臭氧催化剂涂层,其中所述催化剂涂层包括臭氧催化剂和被所述催化剂浸渍的载体材料,且所述催化剂具有至少0.5的失活系数。

[0030] 在某些实施方案中,本公开涉及制备催化装置的方法,其包括在汽车散热器上至少部分成层臭氧催化剂涂层,其中所述催化剂涂层包括臭氧催化剂、被所述催化剂浸渍的载体材料,所述催化剂具有至少0.5的失活系数且所述散热器不包括另外的催化剂层或载

体层。

[0031] 在某些实施方案中,本公开涉及制备催化剂组合物的方法,其包括在金属催化剂的溶液中混合微粒载体材料,其中所述催化剂以大约10质量%至大约20质量%金属原子的量浸渍在载体材料中。

[0032] 在某些实施方案中,本公开涉及制备催化装置的方法,其包括在汽车散热器上至少部分成层氧化锰催化剂涂层(例如衍生自乙酸锰),其中所述催化剂涂层包括金属催化剂和被所述催化剂浸渍的载体材料,且所述催化剂具有至少0.5的失活系数。

[0033] 在某些实施方案中,本公开涉及制备催化装置的方法,其包括在汽车散热器上至少部分成层氧化锰催化剂涂层(例如衍生自乙酸锰),其中所述催化剂涂层包括金属催化剂、被所述催化剂浸渍的载体材料,所述散热器不包括另外的催化剂层或载体层,且所述催化剂具有至少0.5的失活系数。

[0034] 在某些实施方案中,本公开涉及净化大气的方法,其包括使如本文中公开的组合物与包括污染物的空气流接触和将所述污染物催化成较低毒性化合物。

[0035] 在某些实施方案中,本公开涉及净化大气的方法,其包括使如本文中公开的装置与包括污染物的空气流接触和将所述污染物催化成较低毒性化合物。

[0036] 在某些实施方案中,本公开涉及净化大气的方法,其包括运行包括如本文中公开的装置的汽车。

[0037] 在某些实施方案中,本公开涉及包括如本文中公开的装置的汽车。

[0038] 在某些实施方案中,本公开涉及包括如本文中公开的组合物的汽车部件。

[0039] 在某些实施方案中,一种催化组合物包括金属氧化物催化剂和被所述金属氧化物催化剂浸渍的载体材料。金属氧化物催化剂浸渍在载体材料中以使所述金属氧化物催化剂中的金属原子总数的至少大约15%可通过表面X-射线光电子能谱法检出。

[0040] 在某些实施方案中,一种方法包括提供催化组合物的浆料,所述催化剂组合物包括金属氧化物催化剂和被所述金属氧化物催化剂浸渍的载体材料。金属氧化物催化剂浸渍在载体材料中以使所述金属氧化物催化剂中的金属原子总数的至少大约15%可通过表面X-射线光电子能谱法检出。所述方法进一步包括将所述浆料涂布到基底上以制造催化剂层。

[0041] 在某些实施方案中,一种催化组合物包括金属氧化物催化剂和被所述金属氧化物催化剂浸渍的载体材料以使所述催化组合物的累计孔隙体积为至少大约0.70毫升/克。

[0042] 在某些实施方案中,一种方法包括提供催化组合物的浆料,所述催化剂组合物包括金属氧化物催化剂和被所述金属氧化物催化剂浸渍的载体材料以使所述催化组合物的累计孔隙体积为至少大约0.70毫升/克。所述方法进一步包括将所述浆料涂布到基底上以制造催化剂层。

[0043] 在某些实施方案中,一种催化组合物包括金属氧化物催化剂和被所述金属氧化物催化剂浸渍的载体材料以使所述催化组合物的x-射线衍射谱包括至少一个特征峰,其包括方锰矿(manganosite)峰、软锰矿(pyrolusite)峰、方铁锰矿(bixbyite)峰或黑锰矿(hausmannite)峰中的至少一种。

[0044] 在某些实施方案中,一种方法包括提供催化组合物的浆料,所述催化剂组合物包括金属氧化物催化剂和被所述金属氧化物催化剂浸渍的载体材料以使所述催化组合物的x-

射线衍射谱包括至少一个特征峰,其包括方锰矿峰、软锰矿峰、方铁锰矿峰或黑锰矿峰中的至少一种。所述方法进一步包括将所述浆料涂布到基底上以制造催化剂层。

[0045] 在某些实施方案中,一种催化组合物包括金属氧化物催化剂和被所述金属氧化物催化剂浸渍的载体材料以使所述催化组合物在涂布到基底上并与具有初始臭氧浓度的空气流接触时适合转化所述空气流内的臭氧,以在所述催化组合物与空气流接触后空气流的最终臭氧浓度与初始臭氧浓度相比降低大于30%。

[0046] 在某些实施方案中,一种方法包括使催化剂层与空气流接触。所述催化剂层包括被氧化锰催化剂浸渍的载体材料。所述空气流在接触所述催化剂层之前具有初始臭氧浓度,所述空气流在接触所述催化剂层之后具有最终臭氧浓度,最终臭氧浓度与初始臭氧浓度相比降低大于30%。

[0047] 在某些实施方案中,一种催化组合物包括金属氧化物催化剂和被所述金属氧化物催化剂浸渍的载体材料。所述催化组合物进一步包括第一粘合剂和第二粘合剂以在将所述催化组合物涂布到基底上后,所述基底的超声洗涂层粘附重量损失小于1.60%。

[0048] 在某些实施方案中,一种方法包括提供催化组合物的浆料,所述催化组合物包括金属氧化物催化剂、被所述金属氧化物催化剂浸渍的载体材料、第一粘合剂和第二粘合剂。所述方法进一步包括将所述浆料涂布到基底上以制造催化剂层。在将所述催化组合物涂布到基底上后,所述基底的超声洗涂层粘附重量损失小于1.60%。

[0049] 在某些实施方案中,所述催化组合物进一步包括粒子,其中所述粒子包括铝粒子、石墨粒子、碳化硅粒子或蓝宝石粒子中的一种或多种。在某些实施方案中,所述粒子为薄片形式。在某些实施方案中,所述粒子的平均粒度为大约1微米至大约30微米。在某些实施方案中,所述粒子的平均粒度为大约1微米至大约10微米。

[0050] 在某些实施方案中,一种催化装置包括汽车部件和涂布到所述汽车部件上的任何上述催化组合物(或本文所述的其实施方案)。

[0051] 术语“大气”在本文中被定义为包围地球的空气团。术语“环境空气”是指靠近或远离如本文中所公开的组合物或装置的外表面的气氛。

[0052] 术语“汽车(automobile)”是指用于(i)运送乘客或货物或(ii)执行任务,如建筑或挖掘的任何有轮或无轮的机动化机械或车辆。车辆(Vehicles)可具有例如至少2轮(例如摩托车或动力滑板车)、至少3轮(例如全地形车)、至少4轮(例如载客汽车)、至少6轮、至少8轮、至少10轮、至少12轮、至少14轮、至少16轮或至少18轮。车辆可以是例如公共汽车、垃圾车、货运卡车、工程车辆、重型设备、军用车辆或拖拉机。车辆也可以是火车、飞机、船只、潜水艇或航天器。

[0053] 术语“散热器”是指通过热交换使相关装置冷却的装置。

[0054] 术语“老化%转化率”是指在相对于装置的有用寿命的时间(例如,对汽车部件而言,经过相当于150,000英里路上行驶)之后的转化百分率。

[0055] 术语“失活系数”是指在 $800,000\text{hr}^{-1}$ 空速和 75°C 的条件下测得的本发明的组合物或装置对污染物的老化%转化率(例如臭氧转化成氧气)与新鲜%转化率的比率。在某些实施方案中,基于涂布在汽车散热器上的本文中公开的臭氧催化组合物计算失活系数。散热器可具有例如26毫米深度和49个孔隙/平方英寸(cpsi)或可具有16毫米深度和63cpsi。在其他一些实施方案中,散热器可包括形成窗的框架、在窗内的用于运送冷却剂的多个管形

导管和在导管之间的具有在其中形成的散热孔(louvers)的翅片。

[0056] 附图简要说明

[0057] 在考虑联系附图作出的下列详述时更容易看出本公开的上述和其它特征、它们的性质和各种优点,其中:

[0058] 图1是包括可用根据一个实施方案的催化剂层涂布的部件的卡车的示意性侧视图;

[0059] 图2描绘根据一个实施方案的汽车散热器-空调冷凝器组装件的侧截面视图;

[0060] 图3描绘具有用根据一个实施方案的催化剂层涂布的翅片的散热器的局部透视图;

[0061] 图4描绘根据一个实施方案的沉积在固体基底上的催化剂层的截面图;

[0062] 图5是根据一个实施方案的在铝散热器表面上的催化剂涂层的显微照片;

[0063] 图6A是显示根据各种示例性实施方案制成的催化剂的失活系数的图;

[0064] 图6B是显示根据各种示例性实施方案制成的催化剂的失活系数的另一个图;

[0065] 图7A是氧化铝载体的x-射线衍射谱;

[0066] 图7B是根据一个实施方案制成的催化剂的x-射线衍射谱;

[0067] 图7C是根据另一实施方案制成的催化剂的x-射线衍射谱;和

[0068] 图8是图解根据一个实施方案制造催化剂装置的方法的流程图。

[0069] 详述

[0070] 本公开涉及处理污染物的组合物和方法。在一个实施方案中,本公开涉及热交换装置(例如汽车散热器)的表面处理从而使环境空气中所含的污染物可被容易地转化成危害较低的化合物。本公开可用于将烃、挥发性有机化合物(例如芳烃、醛、羧酸等)、臭氧和一氧化碳转化成危害较低的化合物,如氧气、二氧化碳和水蒸气。

[0071] 在热交换器实施方案中,经过其中的环境空气流可根据本发明处理。在本公开的某些方面中,热交换装置的外表面能将污染物催化转化成危害较低的化合物,而不负面影响该装置的热交换能力。

[0072] 在本公开的另外一些方面中,热交换器提供在该装置的有效寿命内所保持的可接受催化活性。在本公开的另外一些方面中,预期活性可由基底(例如热交换器)上的催化材料的单涂层获得。

[0073] 在某些实施方案中,本公开涉及包括金属催化剂和被所述金属催化剂浸渍的载体材料的催化组合物。在某些实施方案中,失活系数为至少0.5。

[0074] 本文中公开的催化组合物可以处理例如选自臭氧、烃、挥发性有机化合物(例如芳烃、醛、羧酸等)、二氧化碳、一氧化碳和氮氧化物(例如一氧化氮和二氧化氮)的污染物。例如,催化组合物可以将臭氧转化成氧气;将二氧化碳转化成水;将一氧化碳转化成二氧化碳;或将氮氧化物转化成氮气或硝酸盐。

[0075] 本文中公开的催化组合物的金属可以是贱金属。贱金属可以例如选自铁、铜、铬、锌、锰、钴、镍,含有它们的化合物,以及它们的组合。

[0076] 在另外一些实施方案中,如本文中公开的催化组合物的金属是贵金属。贵金属可以例如选自铂、钯、铑、钇、金、银,含有它们的化合物,以及它们的组合。

[0077] 在一个实施方案中,金属是锰,其可衍生自乙酸锰前体。

[0078] 载体材料可以是高表面积载体材料。在某些实施方案中,载体材料的表面积具有至少大约50平方米/克;至少大约100平方米/克;大约50平方米/克至大约5000平方米/克或大约100平方米/克至大约300平方米/克的表面积。

[0079] 材料的表面积可以根据DIN ISO 9277:2003-05通过BET (Brunauer-Emmett-Teller)法测定。通过在0.05-0.3p/p₀的相对压力范围内的多点BET测量来测定比表面积。

[0080] 在另外一些实施方案中,载体材料具有大孔隙体积。在某些实施方案中,载体材料具有大约0.5毫升/克至大约3毫升/克、大约0.7毫升/克至大约1.2毫升/克、大约0.8毫升/克至大约1.5毫升/克、大约0.8毫升/克至大约2毫升/克、大约0.8毫升/克至大约2毫升/克、大约1.2毫升/克至大约2毫升/克、或大约1.5毫升/克至大约2毫升/克的平均孔隙体积。

[0081] 用作载体材料的材料可以是难熔氧化物或任何其它合适的材料。在某些实施方案中,材料是金属有机骨架。

[0082] 例如,载体材料可包括,例如选自二氧化铈、氧化镧、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化锆、碳、金属有机骨架、粘土、沸石及其组合的材料。

[0083] 在一个实施方案中,载体材料选自氧化铝、二氧化硅及其组合。氧化铝和二氧化硅可以为大约1:99至99:1;大约1:50至50:1;大约10:1至大约30:1或大约19:1的比率(w/w)。

[0084] 在一个实施方案中,载体材料可具有表面羟基。在这种实施方案中,催化剂可以例如以至少0.5个原子/表面羟基的量;以至少1.0个原子/表面羟基的量;以大约0.5个原子至大约2.5个原子/表面羟基的量或以大约1个原子至大约1.5个原子/表面羟基的量浸渍在载体材料中。

[0085] 在另一实施方案中,催化组合物的金属组分可以为例如大约5质量%至大约30质量%、大约10质量%至大约25质量%、或大约12质量%至大约18质量%的量。

[0086] 在本公开的某些实施方案中,一部分催化剂为非晶形式。在某些方面中,至少50%、至少60%、至少75%或至少85%的催化剂为非晶形式。

[0087] 本发明的催化剂组合物可独立于其它材料用于处理大气或可以与其它材料组合。在一个实施方案中,将组合物涂布到基底上。基底可以是例如热交换器,如汽车散热器或电池冷却装置。

[0088] 在某些实施方案中,本公开的催化组合物可包含酸添加剂。酸添加剂可以是有机酸或任何其它合适的酸。例如,酸可选自酒石酸、苹果酸、富马酸、乙酸、柠檬酸及其组合。

[0089] 本发明的组合物和装置可具有至少0.5;至少0.55、至少0.6、至少0.65、至少0.7或至少0.8的失活系数。在一个实施方案中,用涂布到散热器上的催化组合物测量失活系数。

[0090] 在某些实施方案中,基于具有26毫米深度和49cpsi的散热器(例如汽车散热器),装置的失活系数为至少0.55、至少0.60或至少0.65。在另外一些实施方案中,这些参数在配有散热孔和翅片的散热器(例如包括形成窗的框架、在窗内的用于运送冷却剂的多个管形导管和在导管之间的具有在其中形成的散热孔的翅片的形式)上获得。

[0091] 在某些实施方案中,基于具有16毫米深度和63cpsi的散热器(例如汽车散热器),装置的失活系数为至少0.50、至少0.55或至少0.60。在另外一些实施方案中,这些参数在配有散热孔和翅片的散热器(例如包括形成窗的框架、在窗内的用于运送冷却剂的多个管形导管和在导管之间的具有在其中形成的散热孔的翅片的形式)上获得。

[0092] 本发明的催化组合物(例如臭氧催化剂)可以在大约10%至大约100%的基底(例

如散热器)表面或大约60%至大约100%的散热器表面上成层。

[0093] 涂层可具有任何合适的厚度,例如大约1至大约100微米,大约10至大约50微米,或大约15至大约35微米。

[0094] 在本公开的某些方面中,催化组合物是成层到基底上的唯一材料。在另外一些实施方案中,催化组合物是成层到基底上的唯一催化材料。

[0095] 在某些方面中,可在催化剂涂层上存在覆盖层或在基底(例如散热器)和催化剂涂层之间存在衬层。衬层或覆盖层可以是保护涂层、粘合涂层或另外的催化涂层。粘合涂层可以是胶乳材料或丙烯酸系材料。保护涂层可含有在升高的温度(例如高达120°C)下稳定并可耐受可不利地影响催化剂组合物的化学品、盐、污物和其它污染物的保护物质。保护材料可以是例如塑料,如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯或其组合。

[0096] 在催化组合物涂布在汽车散热器上时,装置与未涂布散热器相比对冷却效率的影响例如小于大约6%,与未涂布散热器相比对冷却效率的影响小于大约5%,或与未涂布散热器相比对冷却效率的影响小于大约3%。

[0097] 在另外一些实施方案中,在催化组合物涂布在汽车散热器上时,装置可具有例如小于大约6%或小于大约3%的涂布层重量损失,基于超声粘附力试验。

[0098] 在另外一些实施方案中,在催化组合物涂布在汽车散热器上时,装置可例如具有与未涂布装置相比小于大约20%的在涂布装置中的压降提高,与未涂布装置相比小于大约15%的在涂布装置中的压降提高,或与未涂布装置相比小于大约10%的在涂布装置中的压降提高。

[0099] 本发明的催化组合物可具有例如大约50%至大约95%或大约60%至大约80%小于30纳米的氧化锰微晶域的催化剂分散度,其使用在高表面积载体结构内的这些域的初级微晶尺寸测得,基于透射电子显微术。

[0100] 在另外一些实施方案中,本发明的催化组合物可具有例如大约50%至大约95%或大约60%至大约80%小于15纳米的氧化锰微晶域的催化剂分散度,使用在高表面积载体结构内的这些域的初级微晶尺寸测得,基于透射电子显微术。

[0101] 在某些实施方案中,本公开涉及金属氧化物催化剂粒子和高表面积载体粒子的物理混合物,其中分开的金属氧化物域和载体域可独立地分别起到催化剂和防老化作用。

[0102] 在另外一些实施方案中,本公开涉及金属氧化物催化剂和高表面积载体的合金,其中各材料的功能互不可分。

[0103] 在另外一些实施方案中,本公开涉及高表面积载体粒子,其在孔隙结构内和/或在外部与小(<100纳米)金属氧化物催化剂域进行表面接触,其中分开的金属氧化物域可独立地充当催化剂并在载体材料内受到保护以防老化机制。

[0104] 在另外一些实施方案中,本公开涉及外部被金属氧化物催化剂材料的多孔壳结构涂布的高表面积载体粒子,其中金属氧化物催化剂功能在载体外部,载体在复合粒子内部提供高表面积。

[0105] 在另外一些实施方案中,本公开涉及以涂层形式包围金属氧化物粒子的高表面积载体,其中金属氧化物催化剂完全被保护性高表面积载体材料包围。

[0106] 本公开还涉及制备催化装置的方法,其包括在汽车散热器上至少部分成层臭氧催化剂涂层,其中所述催化剂涂层包括臭氧催化剂、被所述催化剂浸渍的载体材料,且所述催

化剂具有至少0.5的失活系数。

[0107] 在另外一些实施方案中,本公开涉及制备催化装置的方法,其包括在汽车散热器上至少部分成层臭氧催化剂涂层,其中所述催化剂涂层包括臭氧催化剂、被所述催化剂浸渍的载体材料,所述催化剂具有至少0.5的失活系数,为非晶形式且所述散热器不包括另外的催化剂层或载体层。

[0108] 在某些方面中,涂布步骤可包括例如将在催化剂溶液中的微粒载体材料喷涂、粉末涂布、浸涂、电镀或静电涂布(electrostaticing)到散热器上。该溶液还可包括其它试剂,如表面活性剂。

[0109] 在另一实施方案中,本公开涉及制备催化剂组合物的方法,其包括在金属催化剂的溶液中混合微粒载体材料,其中所述催化剂以基于载体材料的每表面羟基为大约0.5个原子至大约2.5个原子的量浸渍在载体材料中。

[0110] 在另一实施方案中,本公开涉及制备催化装置的方法,其包括在汽车散热器上至少部分成层乙酸锰催化剂涂层,其中所述催化剂涂层包括金属催化剂和被所述催化剂浸渍的载体材料,且所述催化剂具有至少0.5的失活系数。

[0111] 在另一实施方案中,本公开涉及制备催化装置的方法,其包括在汽车散热器上至少部分成层乙酸锰催化剂涂层,其中所述催化剂涂层包括金属催化剂、被所述催化剂浸渍的载体材料,所述散热器不包括另外的催化剂层或载体层,且所述催化剂具有至少0.5的失活系数。

[0112] 另一方面,一种催化组合物包括催化剂和被所述催化剂浸渍的载体材料,以使所述催化组合物在涂布到基底上并与具有初始臭氧浓度的空气流接触时适合转化所述空气流内的臭氧,以在所述催化组合物与空气流接触后空气流的最终臭氧浓度与初始臭氧浓度相比降低大于30%,且所述催化组合物具有至少大约0.5的失活系数。

[0113] 另一方面,一种催化组合物包括催化剂和被所述催化剂浸渍的载体材料,以使所述催化组合物在涂布到基底上并与具有初始臭氧浓度的空气流接触时适合转化所述空气流内的臭氧,以在所述催化组合物与空气流接触后空气流的最终臭氧浓度与初始臭氧浓度相比降低大于30%。初始臭氧浓度为大约0.1ppm至大约1.2ppm,空气流的空速为大约200,000hr⁻¹至大约800,000hr⁻¹,且空气流的温度保持在大约70°C至大约80°C的范围内。

[0114] 本公开的一个方面涉及净化大气的方法,其包括使如本文中公开的组合物或装置与包括污染物的空气流接触和将所述污染物催化成较低毒性化合物。

[0115] 装置可以是汽车部件并通过运行汽车实现与空气流的接触。

[0116] 本公开还涉及包含如本文中公开的组合物或装置的汽车或汽车部件。汽车部件可以例如选自车漆、轮舱(wheel well)、保险杠、空调组件、格栅、风扇、叶片、护罩、百叶窗、涡轮中冷器、齿轮箱冷却器、电池冷却器、前端组件和引擎盖内衬。

[0117] 图1示出了卡车100,其示意性含有各种接触大气的表面。车辆包括格栅102、空调冷凝器104、散热器106和散热器风扇108。这些部件是可用本文中公开的催化组合物涂布的汽车部件的实例。空调冷凝器104包括正面104A和侧面105B,散热器106包括正面106A和侧面106B。这些表面各自位于卡车的外壳110内。它们通常在卡车引擎盖下方在卡车正面112和发动机114之间。空调冷凝器104和散热器106可以直接或间接由外壳110或外壳110内的框架(未显示)支承。一个或多个这些部件可以用本文中公开的催化组合物涂布。

[0118] 图2描绘根据一个实施方案的汽车散热器-空调冷凝器组装件的侧截面视图。汽车包括框架200,其可以与对图1描述的框架110相同。汽车前端包括格栅202,其可以与对图1描述的格栅102相同并支承在框架200的正面。空调冷凝器204、散热器206和散热器风扇208可位于框架200内并可以与图1中的它们的同名对应物相同。一个或多个这些部件可以用本文中公开的贱金属催化剂层涂布。

[0119] 图3描绘具有涂有根据一个实施方案的催化剂层的翅片的散热器的局部透视图。散热器300(其可以与对图3B描述的散热器206相同)可包括用于流过第一流体的间隔管302。这些管水平横穿散热器300布置,并在它们之间插入一系列波纹板304,划定出与第一流体流动交叉的第二流体的流动路径306。第一流体,如防冻剂从来源经入口308供入管302。防冻剂在相对较低温度下经入口308进入散热器300,最终经出口310离开散热器并可以再循环。第二流体可以是环境空气,其经过路径306并与经过管302的第一流体换热。波纹板304可以用贱金属催化剂层(例如对图1描述的催化剂层102)涂布以转化或除去环境空气中的污染物,如臭氧和挥发性有机化合物。在某些实施方案中,散热器带有突起部(projections)312(例如翼片),其可以是沿空气流路径的非热交换表面。在一些实施方案中,一个或多个突起部312用如本文中公开的催化剂层(例如通过喷涂),如贱金属催化剂涂布。在某些实施方案中,省略突起部312。

[0120] 图4描绘催化剂装置400的截面图,其包括根据一个实施方案沉积在固体基底406上的催化剂层402。通过将催化剂层402涂布到基底406上形成催化剂装置400,其可包括将催化剂层402粘合到基底406上的中间粘合剂层404。催化剂层402可以是多孔的并可具有接触空气流的高表面积表面408。高表面积表面408促进催化剂层402附近的湍流空气流以提高空气流内的污染物与催化剂层402的接触量。催化剂层402和粘合剂层404并非按比例显示。根据本文中描述的实施方案形成的催化剂装置的显微照片显示在图5中。

[0121] 在某些实施方案中,催化剂层402是贱金属催化剂。贱金属催化剂例如以具有与载体材料(例如二氧化铈、氧化镧、二氧化硅、氧化铝或其组合)混合的目标量的金属盐(例如乙酸盐、硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐,或高锰酸钾)的浆料形式制备。在加入一种或多种粘合剂后,然后将浆料涂布到基底(例如基底406)上并煅烧以制造催化剂层。

[0122] 在一些实施方案中,可在催化剂涂层上存在覆盖层或在基底和催化剂层402之间存在衬层。衬层或覆盖层可以是保护层、粘合层(例如粘合层404)或另外的催化剂层。粘合层404例如可以是胶乳材料或丙烯酸系材料。在某些实施方案中,催化剂层402不使用粘合层404直接粘合到基底406上。保护层可含有在升高的温度(例如高达120°C)下稳定并可耐受可不利地影响催化剂组合物的化学品、盐、污物和其它污染物的保护物质。保护材料可包括例如塑料或聚合材料,如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、苯乙烯丙烯酸系材料或其组合。

[0123] 在某些实施方案中,催化剂层402是金属氧化物催化剂粒子和高表面积载体粒子的物理混合物,其中分开的金属氧化物域和载体域可独立地分别起到催化剂和防老化作用。

[0124] 在某些实施方案中,催化剂层402是金属氧化物催化剂和高表面积载体的合金,其中各材料的功能互不可分。

[0125] 在某些实施方案中,催化剂层402是高表面积载体粒子,其在孔隙结构内和/或在

外部与小 (<100纳米) 金属氧化物催化剂域进行表面接触, 其中独立的金属氧化物域可独立地充当催化剂并在载体材料内受到保护以防老化机制。

[0126] 在某些实施方案中, 催化剂层402是外部被金属氧化物催化剂材料的多孔壳结构涂布的高表面积载体粒子, 其中金属氧化物催化剂功能在载体外部, 载体在复合粒子内部提供高表面积。

[0127] 在某些实施方案中, 催化剂层402是以涂层形式包围金属氧化物粒子的高表面积载体, 其中金属氧化物催化剂完全被保护性高表面积载体材料包围。

[0128] 在某些实施方案中, 催化剂层402在保持污染物破坏效率的同时具有相对较高的热导率。在本公开的某些实施方案中, 可以将高热导率材料 (例如粒子形式) 混入涂层中以提供或增强涂层的热导率性质而不显著影响经过涂层的扩散。此类材料的非限制性实例包括金属, 如铝、石墨、碳化硅和蓝宝石。材料可以是粒子 (例如薄片) 形式。粒度可以为任何合适的尺寸。在一个实施方案中, 粒子可以为催化剂的粒度级和/或不大于涂层的所需厚度。例如, 粒子可具有大约1微米至大约30微米, 或大约1微米至大约10微米的平均粒度。材料 (例如粒子) 可以以总涂层的大约1质量%至大约50质量%的量包括在涂层中。

[0129] 在一些实施方案中, 可以将一种或多种粘合剂添加到催化剂浆料中以增强洗涂层粘附力。在一些实施方案中, 将两种不同的粘合剂添加到催化剂浆料中, 它们与相同量的单独的粘合剂相比带来改进的性能 (在重量损失方面)。一种示例性催化组合物包括如表1中所示混合的第一苯乙烯丙烯酸系粘合剂 (“粘合剂1”) 和第二苯乙烯丙烯酸系粘合剂 (“粘合剂2”)。粘合剂1是具有12°C的玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂 (**Joncryl® 1530**)。粘合剂2是具有78°C的玻璃化转变温度的苯乙烯丙烯酸系粘合剂 (**Joncryl® 1980**)。根据下文描述的实施例15进行超声洗涂层粘附重量损失试验。在一些实施方案中, 可以使用其它类型的粘合剂。

[0130] 表1: 粘合剂比率 (质量%) 和涂布后的相关洗涂层粘附重量损失

粘合剂组成	平均损失, %
粘合剂1@12%	2.50
粘合剂2@12%	1.70
粘合剂1@6%+粘合剂2@6%	1.10

[0132] 在本公开的某些实施方案中, 催化组合物包括金属催化剂和被所述金属催化剂浸渍的载体材料。催化组合物进一步包括第一粘合剂和第二粘合剂以使催化组合物在涂布到基底上后的洗涂层重量损失小于大约1.6%。在一些实施方案中, 催化组合物在涂布到基底上后的洗涂层重量损失小于大约1.3%。在一些实施方案中, 催化组合物在涂布到基底上后的洗涂层重量损失小于大约1.15%。在一个实施方案中, 测量催化剂层的洗涂层重量损失包括使用超声粘附力试验。

[0133] 在一个实施方案中, 第一粘合剂与第二粘合剂的质量比为大约0.75至大约1.25。在一个实施方案中, 第一粘合剂或第二粘合剂中的至少一种是苯乙烯丙烯酸系粘合剂。

[0134] 在一个实施方案中, 第一粘合剂具有大约5°C至大约20°C的第一玻璃化转变温度, 第二粘合剂具有高于第一玻璃化转变温度的第二玻璃化转变温度。在一个实施方案中, 第一粘合剂具有大约8°C至大约15°C的第一玻璃化转变温度, 第二粘合剂具有高于第一玻璃

化转变温度的第二玻璃化转变温度。

[0135] 在一个实施方案中,第一粘合剂具有大约70°C至大约90°C的第一玻璃化转变温度,且其中第二粘合剂具有低于第一玻璃化转变温度的第二玻璃化转变温度。在一个实施方案中,第一粘合剂具有大约75°C至大约85°C的第一玻璃化转变温度,且其中第二粘合剂具有低于第一玻璃化转变温度的第二玻璃化转变温度。

[0136] 在一个实施方案中,第一粘合剂具有大约5°C至大约20°C的第一玻璃化转变温度,第二粘合剂具有大约70°C至大约90°C的第二玻璃化转变温度。在一个实施方案中,第一粘合剂具有大约8°C至大约15°C的第一玻璃化转变温度,第二粘合剂具有大约75°C至大约85°C的第二玻璃化转变温度。

[0137] 在一个实施方案中,催化组合物中第一粘合剂的第一质量百分比为大约4%至大约8%,催化组合物中第二粘合剂的第二质量百分比为大约4%至大约8%。

[0138] 提供下列实施例以助于理解本发明,当然不应被解释为具体限制本文中描述和要求保护的本发明。本发明的此类变动,包括在本领域技术人员的能力内的现在已知或稍后开发的所有等同替代以及配方改动或实验设计的轻微改动应被视为落在并入本文的本发明的范围内。

[0139] 示例性实施例

[0140] 实施例1

[0141] 将硝酸锰溶液(50%w/w溶液)稀释到与高表面积 γ 氧化铝载体材料(下文称作“载体(1)”)的初湿点(2.0毫升/克)匹配的体积和与最终固体的总所需锰(Mn)含量(5.0克Mn)匹配的浓度。载体(1)是 γ 氧化铝和二氧化硅(19:1)载体,并测得具有230平方米/克的BET表面积、1.2毫升/克的孔隙体积和7.5纳米的平均孔隙半径。将稀释的硝酸锰溶液在混合下缓慢和完全添加到干载体(1)固体(92.1克)中直至达到初湿点,形成Mn浸渍的湿氧化铝。该Mn浸渍的湿氧化铝在90°C下干燥2小时,然后在箱式炉中在550°C下煅烧1小时。

[0142] 实施例2

[0143] 将硝酸锰溶液(50%w/w溶液)稀释到与载体(1)的初湿点(2.0毫升/克)匹配的体积和与最终固体的总所需Mn含量(15.0克Mn)匹配的浓度。将稀释的硝酸锰溶液在混合下缓慢和完全添加到干载体(1)固体(76.3克)中直至达到初湿点,形成Mn浸渍的湿氧化铝。然后该Mn浸渍的湿氧化铝在90°C下干燥2小时,然后在箱式炉中在550°C下煅烧1小时。

[0144] 实施例3

[0145] 通过将 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (60克)溶解在100毫升去离子水中,制备乙酸锰溶液(30%w/w溶液)。将该乙酸锰溶液稀释到与载体(1)的初湿点(2.0毫升/克)匹配的体积和与最终固体的总所需Mn含量(5.0克Mn)匹配的浓度。将稀释的乙酸锰溶液在混合下缓慢和完全添加到干载体(1)固体(92.1克)中直至达到初湿点,形成Mn浸渍的湿氧化铝。然后该Mn浸渍的湿氧化铝在90°C下干燥2小时,然后在箱式炉中在550°C下煅烧1小时。

[0146] 实施例4

[0147] 通过将 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (60克)溶解在100毫升去离子水中,制备乙酸锰溶液(30%w/w溶液)。将该乙酸锰溶液稀释到与载体(1)的初湿点(2.0毫升/克)匹配的体积和与最终固体的总所需Mn含量(15.0克Mn)匹配的浓度。将稀释的乙酸锰溶液在混合下缓慢和完全添加到干载体(1)固体(76.3克)中直至达到初湿点,形成Mn浸渍的湿氧化铝。然后该Mn浸

渍的湿氧化铝在90℃下干燥2小时,然后在箱式炉中在550℃下煅烧1小时。

[0148] 实施例5

[0149] 通过将 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (60克)溶解在100毫升去离子水中,制备乙酸锰溶液(30%w/w溶液)。将该乙酸锰溶液稀释成两种单独溶液,各自稀释到与 γ 氧化铝载体材料(下文称作“载体(2)”)的初湿点(1.1毫升/克)匹配的体积和与最终固体的总所需Mn含量(14.0克Mn)的一半匹配的浓度。载体(2)是高表面积 γ 氧化铝和二氧化硅(19:1)载体,具有320平方米/克的测得BET表面积和0.8毫升/克的Barrett-Joyner-Halenda (BJH)孔隙体积。将稀释的乙酸锰溶液在混合下缓慢和完全添加到干载体(2)固体(76.3克)中直至达到初湿点,形成Mn浸渍的湿氧化铝。然后该Mn浸渍的湿氧化铝在90℃下干燥2小时,然后用第二乙酸锰溶液以相同方式重复该浸渍程序。然后最终湿氧化铝在90℃下干燥2小时,然后在箱式炉中在550℃下煅烧1小时。

[0150] 实施例6

[0151] 通过将 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (60克)溶解在100毫升去离子水中并将 $\text{K}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ (18克)溶解在100毫升去离子水中,制备含锰(30%w/w溶液)和钾(15%w/w溶液)的溶液。将该锰和钾溶液稀释到与载体(1)的初湿点(2.0毫升/克)匹配的体积和与最终固体的总所需Mn含量(15.0克Mn)匹配的浓度。将稀释的Mn和K乙酸盐溶液在混合下缓慢和完全添加到干载体(1)固体(76.3克)中直至达到初湿点,形成Mn/K浸渍的湿氧化铝。然后该Mn/K浸渍的湿氧化铝在90℃下干燥2小时,然后在箱式炉中在550℃下煅烧1小时。

[0152] 实施例7

[0153] 通过将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (60克)溶解在100毫升去离子水中,制备硝酸钴(Co)溶液(20%w/w溶液)。将该硝酸钴溶液稀释到与载体(1)的初湿点(2.0毫升/克)匹配的体积和与最终固体的总所需Co含量(5.0克Co)匹配的浓度。将稀释的硝酸钴溶液在混合下缓慢和完全添加到干载体(1)固体(93.2克)中直至达到初湿点,形成Co浸渍的湿氧化铝。然后该Co浸渍的湿氧化铝在90℃下干燥2小时,然后在箱式炉中在550℃下煅烧1小时。

[0154] 实施例8

[0155] 通过将 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (60克)溶解在100毫升去离子水中,制备乙酸锰溶液(30%w/w溶液)。将该乙酸锰溶液稀释到与 γ 氧化铝载体材料(下文称作“载体(3)”)的初湿点(1.4毫升/克)匹配的体积,和与最终固体的总所需Mn含量(5.0克Mn)匹配的浓度。载体(3)是高表面积 γ 氧化铝和二氧化硅(19:1)载体,具有180平方米/克的测得BET表面积和0.85毫升/克的BJH孔隙体积。将稀释的乙酸锰溶液在混合下缓慢和完全添加到干载体(3)固体(92.1克)中直至达到初湿点,形成Mn浸渍的湿氧化铝。然后该Mn浸渍的湿氧化铝在90℃下干燥2小时,然后在箱式炉中在550℃下煅烧1小时。

[0156] 实施例9

[0157] 通过将 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (60克)溶解在100毫升去离子水中,制备乙酸锰溶液(30%w/w溶液)。将该乙酸锰溶液稀释到与二氧化硅载体材料(下文称作“载体(4)”)的初湿点(2.76毫升/克)匹配的体积,和与最终固体的总所需Mn含量(5.0克Mn)匹配的浓度。载体(4)是测得具有200平方米/克的BET表面积的高表面积二氧化硅载体。将稀释的乙酸锰溶液在混合下缓慢和完全添加到干载体(4)固体(92.1克)中直至达到初湿点,形成Mn浸渍的湿二氧化硅。然后该Mn浸渍的湿二氧化硅在90℃下干燥2小时,然后在箱式炉中在550℃下煅

烧1小时。

[0158] 实施例10

[0159] 通过将 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (60克) 溶解在100毫升去离子水中, 制备乙酸锰溶液 (30%w/w溶液)。将该乙酸锰溶液稀释到与载体 (1) 的初湿点 (2.0毫升/克) 匹配的体积和与最终固体的总所需Mn含量 (15.0克Mn) 匹配的浓度。将稀释的乙酸锰溶液在混合下缓慢和完全添加到干载体 (1) 固体 (76.3克) 中直至达到初湿点, 形成Mn浸渍的湿氧化铝。然后该Mn浸渍的湿氧化铝直接送入快速煅烧, 在1分钟内达到550℃。

[0160] 实施例11

[0161] 将硝酸锰溶液 (50%w/w溶液) 稀释到与载体 (1) 的初湿点 (2.0毫升/克) 匹配的体积和与最终固体的总所需Mn含量 (15.0克Mn) 匹配的浓度。将稀释的硝酸锰溶液在混合下缓慢和完全添加到干载体 (1) 固体 (76.3克) 中直至达到初湿点, 形成Mn浸渍的湿氧化铝。然后该Mn浸渍的湿氧化铝直接送入快速煅烧, 在1分钟内达到550℃。

[0162] 实施例12

[0163] 通过将 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (67克) 溶解在225毫升去离子水中, 制备乙酸锰溶液 (15%w/w溶液)。将该乙酸锰溶液与载体 (1) (76.3克) 混合以形成具有与最终固体的总所需Mn含量 (15.0克Mn) 匹配的Mn浓度的浆料。该稀释乙酸锰和载体 (1) 浆料在90℃下干燥, 然后在箱式炉中在550℃下煅烧1小时。

[0164] 实施例13

[0165] 使用具有240平方米/克的BET表面积和0.39毫升/克的BJH孔隙体积的高表面积本体氧化锰粉末制备催化剂。这种氧化锰催化剂具有如US6,517,899中所述的隐钾锰矿型结构。

[0166] 实施例14: 催化剂浆料组合物

[0167] 使用根据实施例3、4和10-13制成的催化剂制备用于涂布基底的水基浆料。将干催化剂固体与聚酸分散剂 (**Rhodoline®** 226/35, 基于催化剂计5%干固含量) 和水 (总固含量大约30%) 在球磨装置中混合。将该浆料球磨至50% < 5微米的粒度。然后将球磨过的材料与苯乙烯丙烯酸系粘合剂在水基浆料中掺合 (基于催化剂计10%干固含量) 以形成用于涂布基底的具有最低粘性质的浆料。含量 < 1% 干固含量 (包括粘合剂、分散剂和悬浮助剂) 的附加浆料组分 (如黄原胶和其它表面活性剂) 选自US6,517,899中包括的那些, 其全文经此引用并入本文。使用手浸程序将该组合物涂布到铝Mitsubishi散热器 (Denso Part# AA422133-0501) 的散热器片段上。将散热器片段 (大约0.5平方英寸正面表面积) 浸在催化剂浆料中, 用气枪吹出过量, 并在90℃下干燥, 目标干增加载量为0.40克/立方英寸)。

[0168] 实施例15: 超声粘附力测试方法

[0169] 根据超声程序方法测试根据实施例14制成的催化剂组合物的粘附力。将涂布的散热器片段浸在去离子水中并暴露在25kHz和500Watts的超声波下5分钟。然后将该片段在90℃下干燥, 并测量超声处理前和后的重量差, 使用一式三份的样品组相对于该涂布片段的初始重量测定总涂布材料损失。

[0170] 实施例16: 催化剂粉末臭氧转化率测试方法

[0171] 粉末测试方法, 其中使根据实施例1-13制成的催化剂材料暴露在含有给定臭氧浓度 (大约0.6ppm至大约0.9ppm) 的空气流中。将20毫克催化剂材料的样品制粒并筛出250微

米至425微米粒子,然后与惰性材料混合至大约0.33毫升体积。在暴露在催化剂粉末中之前和之后测量在大约1,500,000hr⁻¹的空速和35°C的温度下流动的空气流中的臭氧浓度水平。本文所用的“空速”是指空气流与催化剂涂布基底体积的体积比。

[0172] 实施例17:催化剂粉末臭氧转化率测试结果

[0173] 下表2中所示的结果表明,实施例4具有根据实施例16的粉末测试方法的最高活性。对比实施例2和4以及实施例1和3,结果表明用于Mn浸渍的乙酸锰溶液产生比使用硝酸锰溶液制成的催化剂更具臭氧转化活性的催化剂。此外,证实催化剂载体上的更高Mn含量产生臭氧转化活性更高的催化剂。

[0174] 表2:臭氧转化率

样品	臭氧转化率, %
实施例1	19.1
实施例2	28.8
实施例3	30.9
实施例4	35.9

[0176] 实施例18:散热器臭氧转化率测试方法

[0177] 根据实施例14制备用于催化剂3、4和10-13的催化剂浆料组合物并用含给定臭氧浓度(大约0.1ppm至大约1.2ppm)的空气流测试,空气流以对行驶速度(大约15mph至大约30mph)而言典型的面风速经过涂布的散热器片段。在该涂布散热器片段之前和之后测量空气流中的臭氧浓度水平。空气温度保持在大约75°C,湿度露点水平为-15°C和+15°C。

[0178] 实施例19:加速老化(150k)方法

[0179] 关于术语“失活系数”,在其用于汽车散热器涂层时,“老化%转化率”被定义为(在某些实施方案中)经过相当于150,000英里行驶时间后的转化百分比。为了快速模拟行驶150,000英里的效果,使用催化剂涂层的加速老化试验。将涂布散热器片段插入封闭系统,其中存在含有高浓度气溶胶粒子的受控空气流,其经缩短的时间流过散热器。最初,在使用相同方法,如US 6,517,899和US 6,555,079(两者都全文经此引用并入本文)中描述的改良程序涂布的两个散热器中,一个涂布散热器经受150,000英里的路上老化,另一个经受加速老化试验。作为实例,具有1”深度和49个孔隙/平方英寸(cpsi)的Ford Taurus散热器经受加速老化试验并表现出失活系数0.49。这种加速老化试验提供计算图6A和6B中所示的失活系数所必需的老化%转化率值。图6A相当于具有63cpsi的16毫米深度的散热器的老化试验结果。图6B相当于具有49cpsi的26毫米深度的散热器的老化试验结果。在这两个试验中,实施例4都具有老化后的最佳结果。实施例20:形态分析

[0180] 测量锰基催化组合物的各种物理性质,包括锰含量、表面积、孔隙体积、平均孔隙半径、锰结构和锰分散度。对于各种实施例组合物,这些性质的一些概括在下表3中。通过测量x-射线荧光(XRF)测定总锰含量。在一些实施方案中,催化组合物包括大约14%至大约16%的锰含量(质量%)。在一些实施方案中,锰含量为大约12%至大约18%。在一些实施方案中,锰含量为大约5%至大约30%。在一些实施方案中,锰含量为大约10%至大约25%。

[0181] 表3:催化剂形态性质

	样品	Mn 前体	Mn 含量 (XRF), %	表面积 (BET), 平方米/克	孔隙体积 (BJH), 毫升/克	平均孔隙半径 (BJH), nm
[0182]	实施例 4	乙酸盐	14.78	193.8	0.90	7.65
	实施例 10	硝酸盐	14.26	222.7	0.73	5.26
	实施例 11	乙酸盐	12.82	219.4	0.77	5.59
	实施例 12	乙酸盐	14.68	188.1	0.86	6.98

[0183] 使用X-射线光电子能谱法(XPS)测量各种催化组合物的表面Mn含量。XPS通过比较在催化组合物的表面附近(例如表面的大约10纳米内)可检出的Mn质量vs.本体中所含的总Mn质量来测量Mn分散度(在本文中称作“分散率”)。根据本文中描述的实施方案制成的催化组合物可具有至少大约13%的分散率。在一些实施方案中,分散率为至少大约15%。在一些实施方案中,分散率为至少大约30%。在一些实施方案中,分散率为至少大约50%。

[0184] 使用带有铝K- α X-射线源的K-Alpha^{TM+}x-射线光电子能谱仪系统(Thermo Scientific)进行XPS测量。将粉末样品加载到碳带上并在分析前脱气2小时。在样品表面从0到1350eV的初检扫描后,使用40.0eV的恒定通过能量进行识别出的元素的定向高分辨率扫描。结合能量参考不定(adventitious)Cl_s峰,284.8eV。使用Shirley背景和混合Gaussian-Lorentzian线型拟合所得XPS谱。然后使用拟合峰数据和各元素的灵敏度因子(由Avantage软件提供)测定相对原子百分比。

[0185] 使用Micrometrics®TriStar 3000系列仪器测量负载型催化剂的孔隙结构,包括孔隙体积和孔隙宽度以及催化组合物的表面积。使用在N₂下的初始脱气周期准备样品,其中经2小时变温速率至300°C并在300°C经4小时热处理。对于表面积值,使用在0.08、0.11、0.14、0.17和0.20分压下的5点BET测量。由BJH多点N₂解吸/吸附等温线分析获得累计孔隙体积和平均孔隙半径测量,所述分析仪使用1.0至30.0纳米半径的孔隙。

[0186] 使用x-射线衍射(XRD),所得谱显示小氧化锰微晶的特征峰。图7A显示对应于载体(1)的对照谱。图7B和7C是分别对应于实施例3和4的谱,各自中存在代表载体(1)的峰。如图7B中所示,峰702、704、706代表软锰矿(MnO₂)微晶,而峰712、714、716代表方铁锰矿(Mn₂O₃)微晶。如图7C中所示,峰752、754、756代表黑锰矿(Mn₃O₄)微晶。使用在Bragg-Brentano几何中收集数据的PANalytical X'Pert Pro MPD衍射系统由粉末样品获得XRD测量结果,在该分析中使用Cu_{K α} 辐射,发生器设置为45kV和40mA。从10°至90°2 θ 使用0.026°2 θ 的步幅和每步600秒的计数时间收集数据。Jade Plus 9分析XRD软件用于相识别。

[0187] 通过XRD测量某些催化组合物的氧化锰结构。一些催化组合物具有几乎不可通过XRD检出的微晶。在一些实施方案中,对于具有较小微晶尺寸(例如小于10纳米)的催化组合物,催化组合物性能(例如在臭氧转化率方面)看起来较高。不受制于理论,但相信,较大微晶域对应于差分散的氧化镁。在一些实施方案中,氧化锰微晶包括黑锰矿(Mn₃O₄)、方锰矿(MnO)、方铁锰矿(Mn₂O₃)或软锰矿(MnO₂)中的一种或多种。

[0188] 基于Scherrer方程计算微晶尺寸的估算值:

$$[0189] \quad \tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

[0190] 其中:

[0191] τ 是晶畴的平均尺寸;

[0192] K 是无量纲形状因子,具有接近1的值(通常假设为0.9);

[0193] λ 是x-射线波长;

[0194] β 是在减去仪器谱线增宽后,在最大强度的一半处的谱线增宽(FWHM),以弧度计;且

[0195] θ 是布拉格角。

[0196] 在Scherrer方程中使用在 30° 至 50° 的 2θ 范围内的特征峰的FWHM估算微晶尺寸,如表4中所示。在一些实施方案中,平均微晶尺寸小于30纳米、小于20纳米或小于10纳米。

[0197] 表4:通过XRD测得的微晶尺寸

样品	Mn_2O_3 微晶尺寸(nm)	MnO_2 微晶尺寸(nm)	Mn_3O_4 微晶尺寸(nm)
实施例 3	26.4	8.6	-
实施例 4	-	-	9.4

[0199] 附加实施方案

[0200] 图8是说明根据一个实施方案制造催化剂装置的方法800的流程图。在方框802,提供浆料。该浆料包括金属催化剂和被所述金属催化剂浸渍的载体材料。在一个实施方案中,浆料含有另外的金属氧化物催化剂,或代替金属氧化物催化剂的一种或多种金属基催化剂。该浆料可根据本文所述的任一实施方案制备。在一个实施方案中,金属氧化物催化剂至少部分衍生自乙酸锰前体。

[0201] 在一个实施方案中,金属氧化物催化剂以基于载体材料的每表面羟基为大约1个原子至大约1.5个原子的量浸渍在载体材料中。在一个实施方案中,金属氧化物催化剂包括选自铁、铜、铬、锌、锰、钴、镍,含有它们的化合物及其组合的贱金属氧化物。在一个实施方案中,载体材料选自二氧化铈、氧化镧、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化锆、碳、金属有机骨架、粘土、沸石及其组合。

[0202] 在一个实施方案中,金属氧化物催化剂浸渍在载体材料中以使所述金属氧化物催化剂中的原子总数的至少大约15%可通过表面XPS检出。在一个实施方案中,将该催化剂浸渍在载体材料中以使所述金属氧化物催化剂中的原子总数的至少大约30%可通过表面XPS检出。在一个实施方案中,金属氧化物催化剂浸渍在载体材料中以使所述金属氧化物催化剂中的原子总数的至少大约50%可通过表面XPS检出。在一个实施方案中,可通过表面XPS检出的所有原子在距进行表面XPS的催化组合物的表面大约10纳米内。

[0203] 在一个实施方案中,催化组合物的累计孔隙体积为至少大约0.60毫升/克。在一个实施方案中,催化组合物的累计孔隙体积为至少大约0.70毫升/克。在一个实施方案中,催化组合物的累计孔隙体积为至少大约0.80毫升/克。在一个实施方案中,催化组合物的累计孔隙体积为至少大约0.85毫升/克。在一个实施方案中,催化组合物的平均孔隙半径为大约6纳米至大约15纳米。在一个实施方案中,催化组合物的平均孔隙半径为大约6纳米至大约10纳米。在一个实施方案中,催化组合物的平均孔隙半径为大约6纳米至大约8纳米。在一个实施方案中,金属催化剂的平均孔隙体积大于0.70毫升/克。

[0204] 在一个实施方案中,金属氧化物催化剂包括氧化锰微晶。在一个实施方案中,金属氧化物催化剂包括 Mn_3O_4 微晶或 MnO 微晶中的至少一种。在一个实施方案中,催化组合物的x-射线衍射谱包括至少一个特征峰,其包括方锰矿峰、软锰矿峰、方铁锰矿峰或黑锰矿峰中的至少一种。在一个实施方案中,所述至少一个特征峰包括软锰矿峰和方铁锰矿峰。在一个实施方案中,所述至少一个特征峰包括软锰矿峰和黑锰矿峰。在一个实施方案中,所述至少一个特征峰包括方铁锰矿峰和黑锰矿峰。在一个实施方案中,所述至少一个特征峰包括方铁锰矿峰、软锰矿峰和黑锰矿峰。在一个实施方案中,特征峰对应于具有小于大约20纳米的平均直径(例如使用Scherrer方程测得)的微晶域。

[0205] 在一个实施方案中,催化组合物在涂布到基底上并与具有初始臭氧浓度的空气流接触时适合转化空气流内的臭氧,以在该催化组合物与空气流接触后空气流的最终臭氧浓度与初始臭氧浓度相比降低大于30%。在一些实施方案中,空气流的最终臭氧浓度相比初始臭氧浓度降低大于40%。在一些实施方案中,空气流的最终臭氧浓度相比初始臭氧浓度降低大于50%。在一些实施方案中,空气流的最终臭氧浓度相比初始臭氧浓度降低大于60%。在一些实施方案中,空气流的最终臭氧浓度相比初始臭氧浓度降低大于70%。在一些实施方案中,空气流的最终臭氧浓度相比初始臭氧浓度降低大于80%。在一些实施方案中,空气流的最终臭氧浓度相比初始臭氧浓度降低大于90%。在一个实施方案中,初始臭氧浓度为大约0.1ppm至大约1.2ppm。在一个实施方案中,初始臭氧浓度为大约0.1ppm至大约0.9ppm。在一个实施方案中,初始臭氧浓度为大约0.6ppm至大约0.9ppm。在一个实施方案中,空气流的空速为大约200,000 hr^{-1} 至大约800,000 hr^{-1} 。在一个实施方案中,空气流的温度保持在大约70°C至大约80°C的范围内。

[0206] 在一个实施方案中,催化组合物的表面积为至少大约50平方米/克。在一个实施方案中,表面积为至少大约100平方米/克。在一个实施方案中,表面积为至少大约160平方米/克。在一个实施方案中,表面积为大约50平方米/克至大约5000平方米/克。在一个实施方案中,表面积为大约100平方米/克至大约300平方米/克。在一个实施方案中,表面积为大约100平方米/克至大约200平方米/克。

[0207] 在方框804,将浆料涂布到基底上。在一个实施方案中,基底是选自车漆、轮舱、保险杠、空调组件、格栅、风扇、风扇叶片、护罩、百叶窗、涡轮中冷器、齿轮箱冷却器、前端组件、散热器和引擎盖内衬的汽车部件。在一个实施方案中,催化组合物在涂布到基底上时具有至少0.5的失活系数。在一个实施方案中,将浆料涂布到基底上包括将基底浸到该浆料中。

[0208] 在方框806,将浆料干燥以制造催化剂层。在一个实施方案中,将浆料涂布到基底上包括在大约80°C至大约120°C的温度下干燥该浆料以制造催化剂层。在一个实施方案中,使用超声粘附力试验测量该基底的洗涂层粘附重量损失。

[0209] 在方框808,使催化剂层与空气流接触。在一个实施方案中,通过运行汽车实现催化剂层与空气流的接触。在一个实施方案中,使用测试装置实现催化剂层与空气流的接触。

[0210] 为解释的简单起见,作为一系列操作描绘和描述本公开的方法的实施方案。但是,根据本公开的操作可以以各种顺序和/或同时进行,并可具有本文中未提出和描述的其他操作。此外,并非所有例示的操作都是实施根据本公开的主题的方法所必需的。此外,本领域技术人员会理解和认识到,这些方法也可通过状态图或事件表示为一系列相互关联的

状态。

[0211] 在上文的描述中,给出了许多具体细节,如具体材料、尺寸、工艺参数等,以提供本发明的充分理解。特定要素、结构、材料或特征可以在一个或多个实施方案中以任何合适的方式组合。词语“实例”或“示例性”在本文中用于表示充当一个实例、例子或例示。本文中被描述为“实例”或“示例性”的任何方面或设计不一定被解释为比其它方面或设计优先或有利。而是,词语“实例”或“示例性”的使用意在以具体方式提出概念。本申请中所用的术语“或”意在表示包含性“或”而非排他的“或”。也就是说,除非另行规定或上下文中清楚表明,“X包括A或B”意在表示任何天然包含性排列。也就是说,如果X包括A;X包括B;或X包括A和B,则在任一上述情况下都符合“X包括A或B”。此外,本申请和所附权利要求书中所用的冠词“一”通常应被解释为是指“一或多”,除非另行规定或上下文中清楚表明是指单数形式。在本说明书通篇提到的“一种实施方案”、“某些实施方案”或“一个实施方案”是指对该实施方案描述的特定要素、结构或特征包括在至少一个实施方案中。因此,术语“一种实施方案”、“某些实施方案”或“一个实施方案”在本说明书通篇各处的出现不一定都是指同一实施方案。

[0212] 在提到物理量时,术语“大约”应被理解为包括在2%内并包括2%的测量误差。例如,“大约100°C”应被理解为是指“ $100 \pm 1^\circ\text{C}$ ”。

[0213] 已参照具体示例性实施方案描述了本发明。因此,说明书和附图应在示例性而非限制性意义上考虑。除本文中显示和描述的那些外,本发明的各种修改是本领域技术人员显而易见的并意图落在所附权利要求书的范围内。

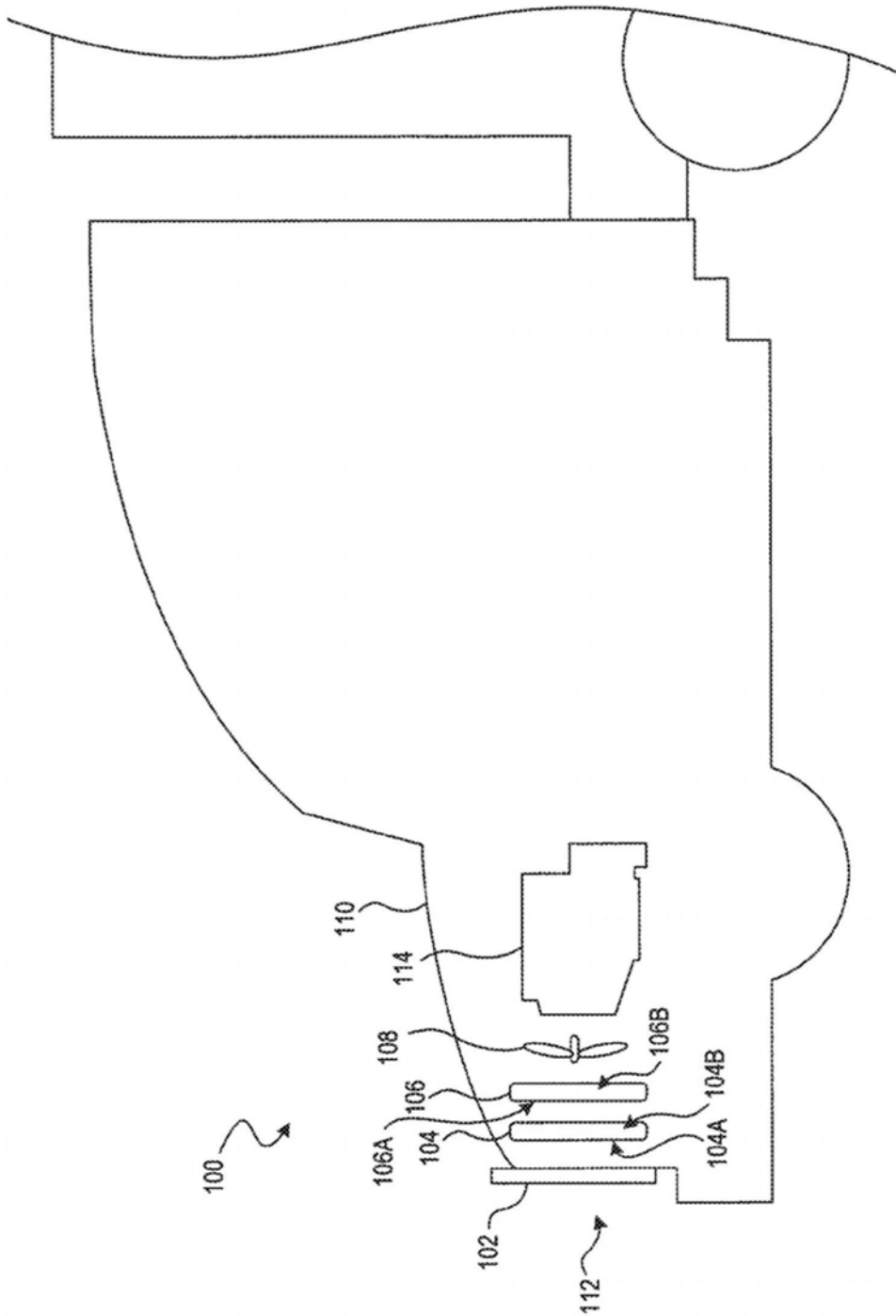


图1

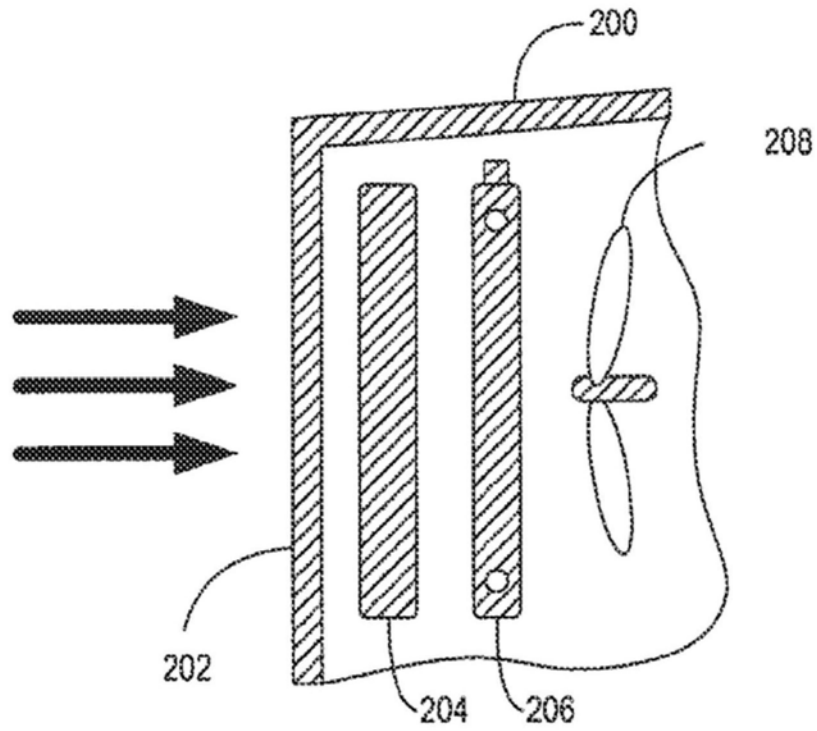


图2

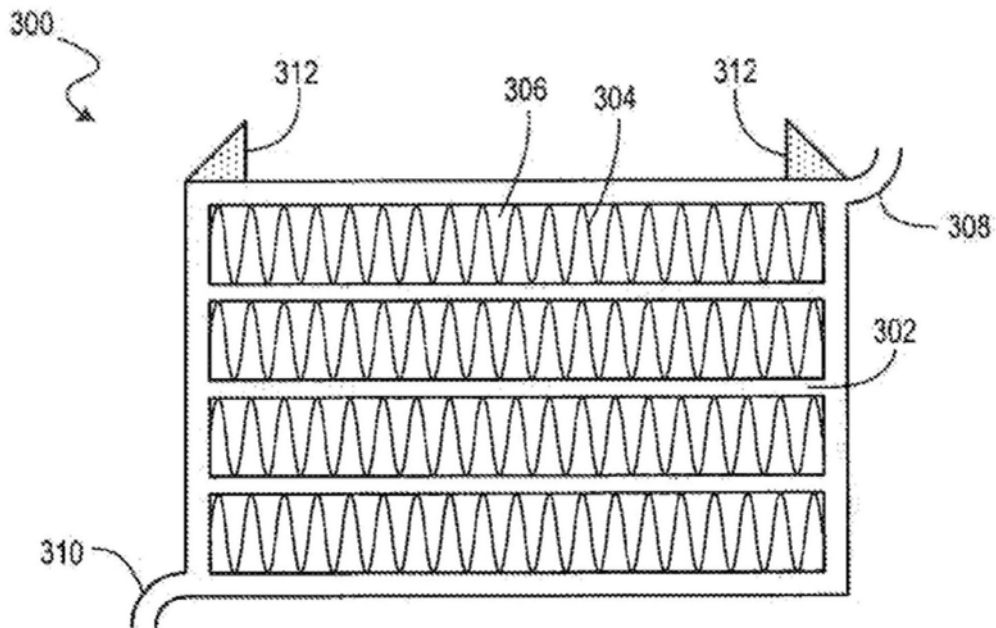


图3

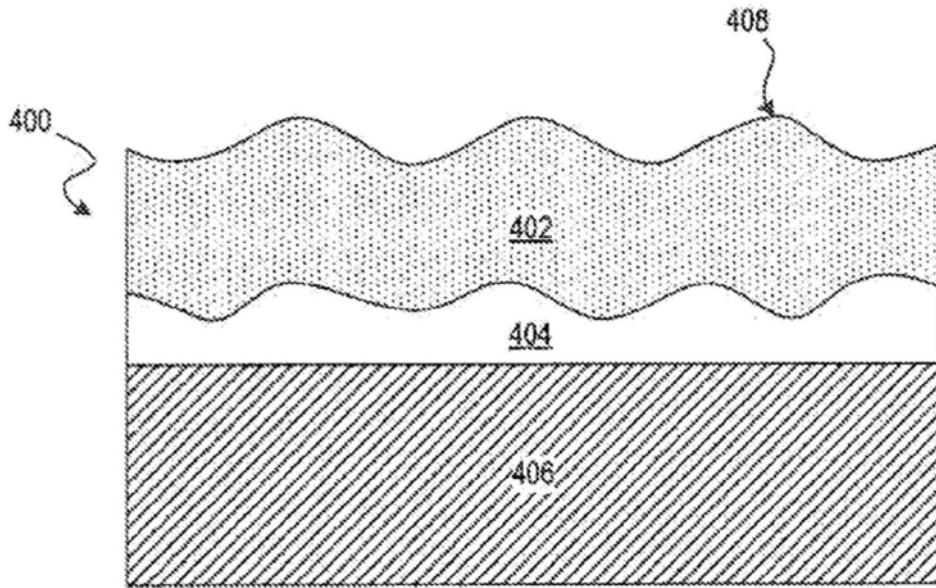


图4

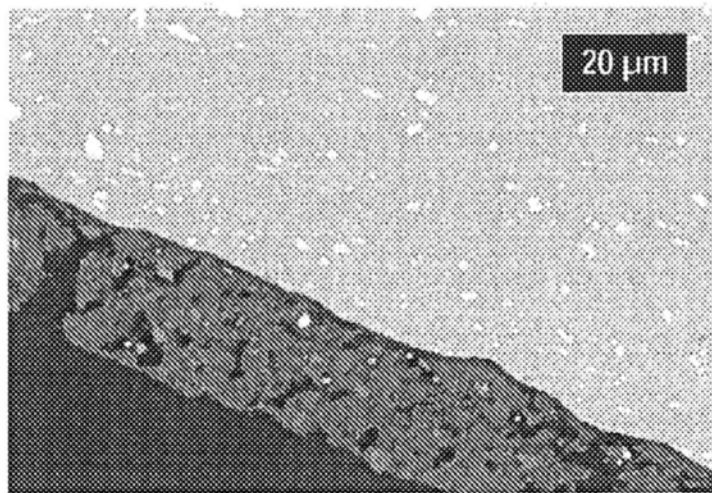


图5

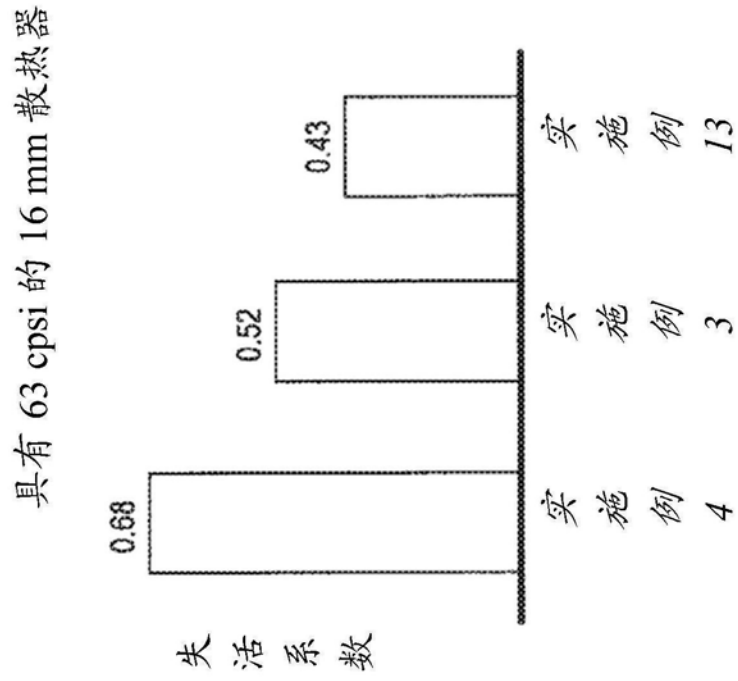


图6A

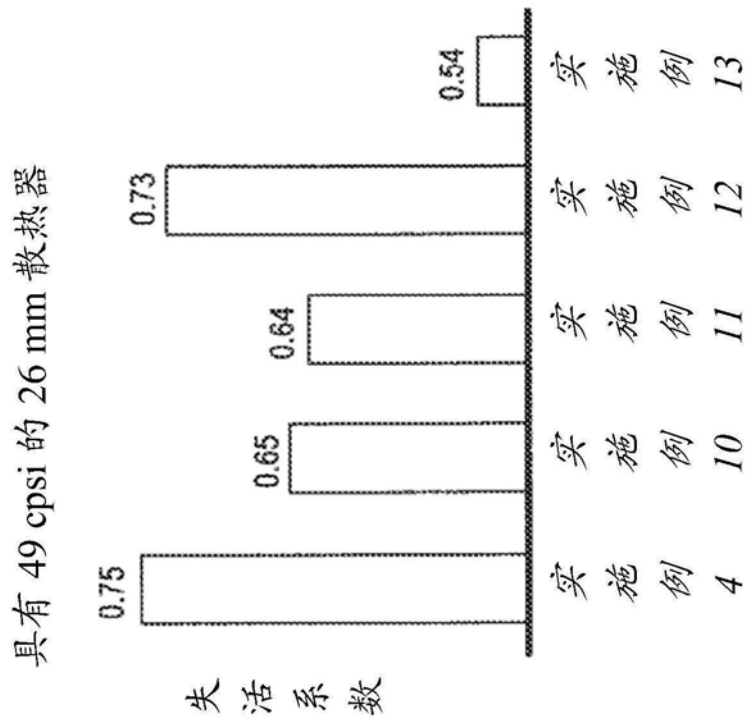


图6B

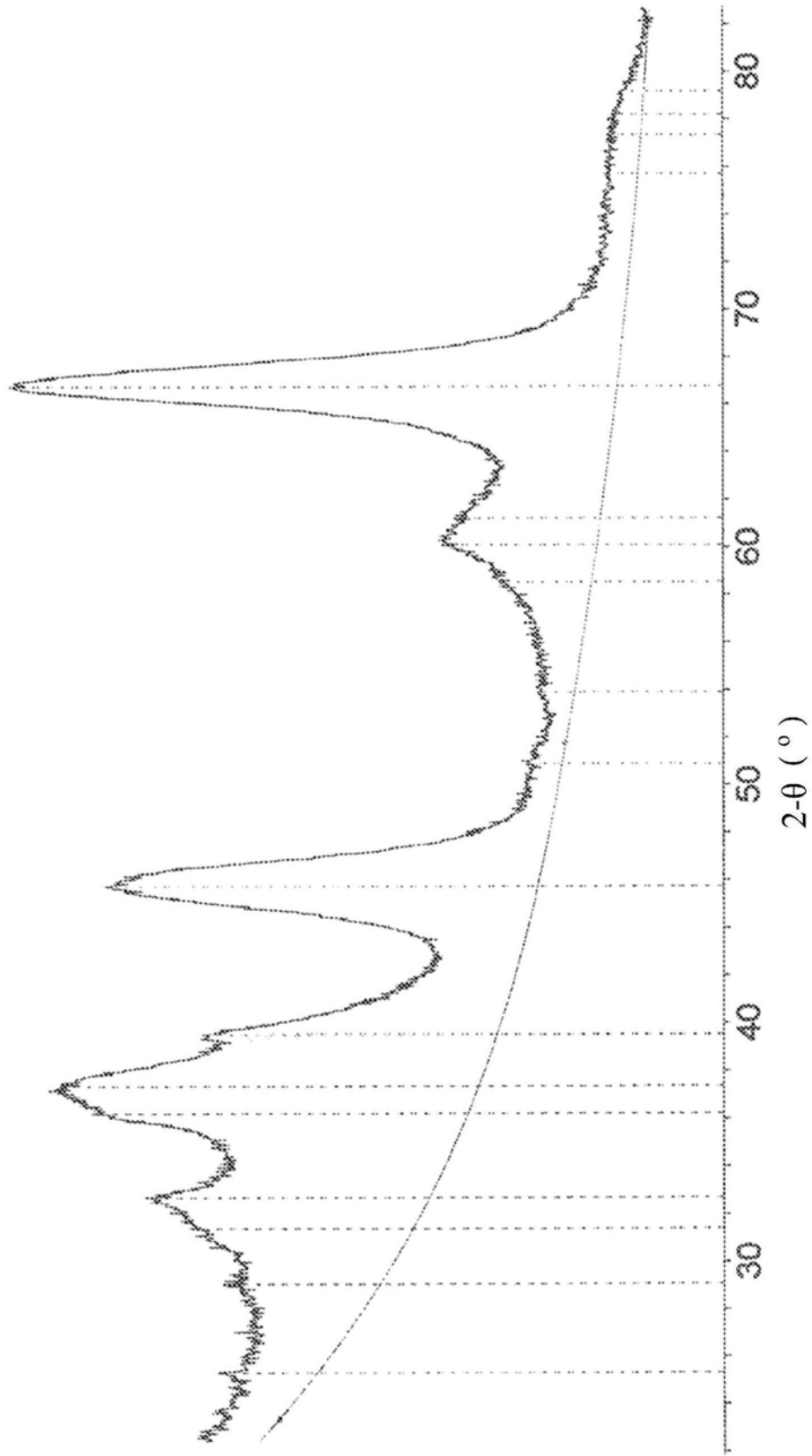


图7A

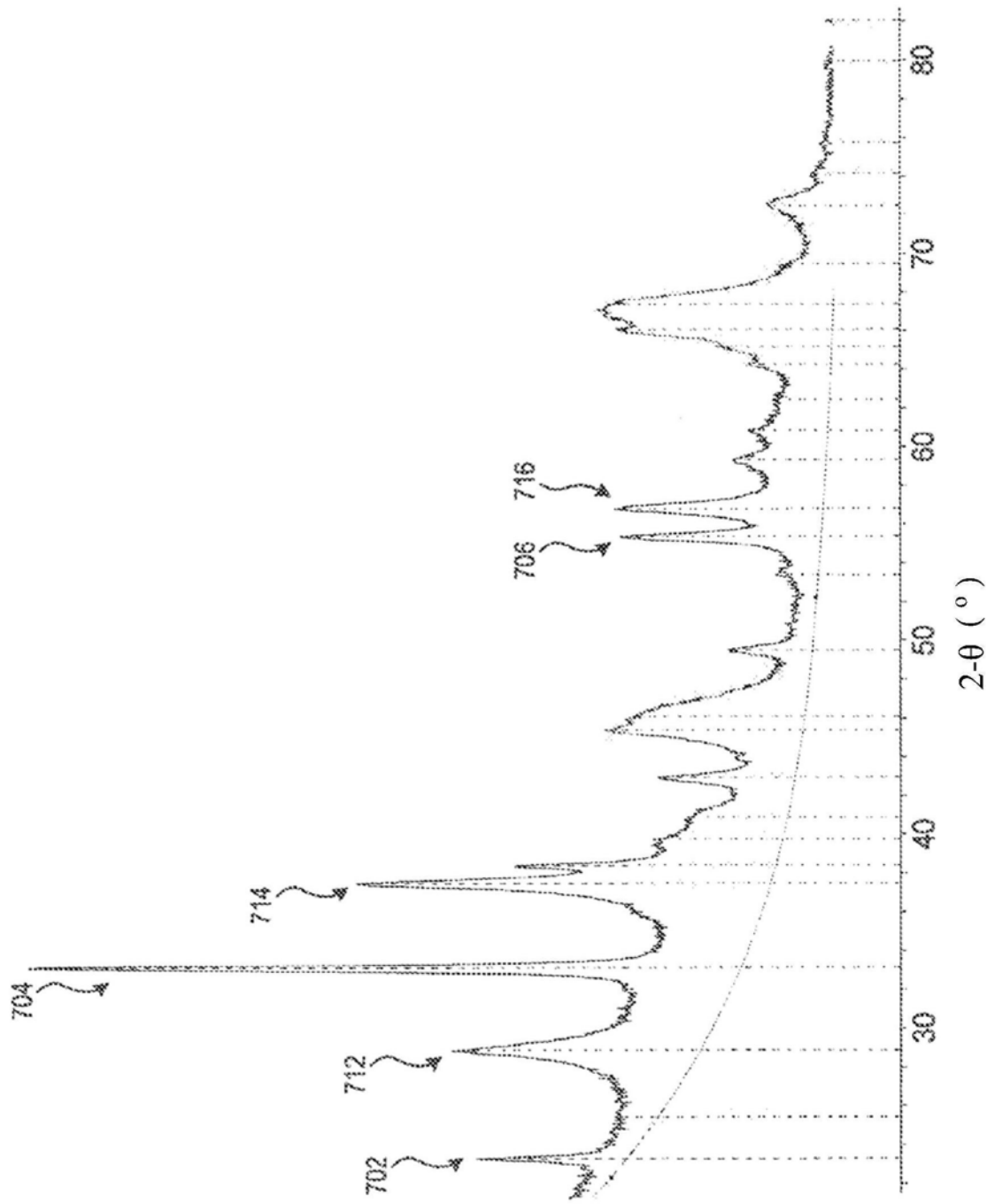


图7B

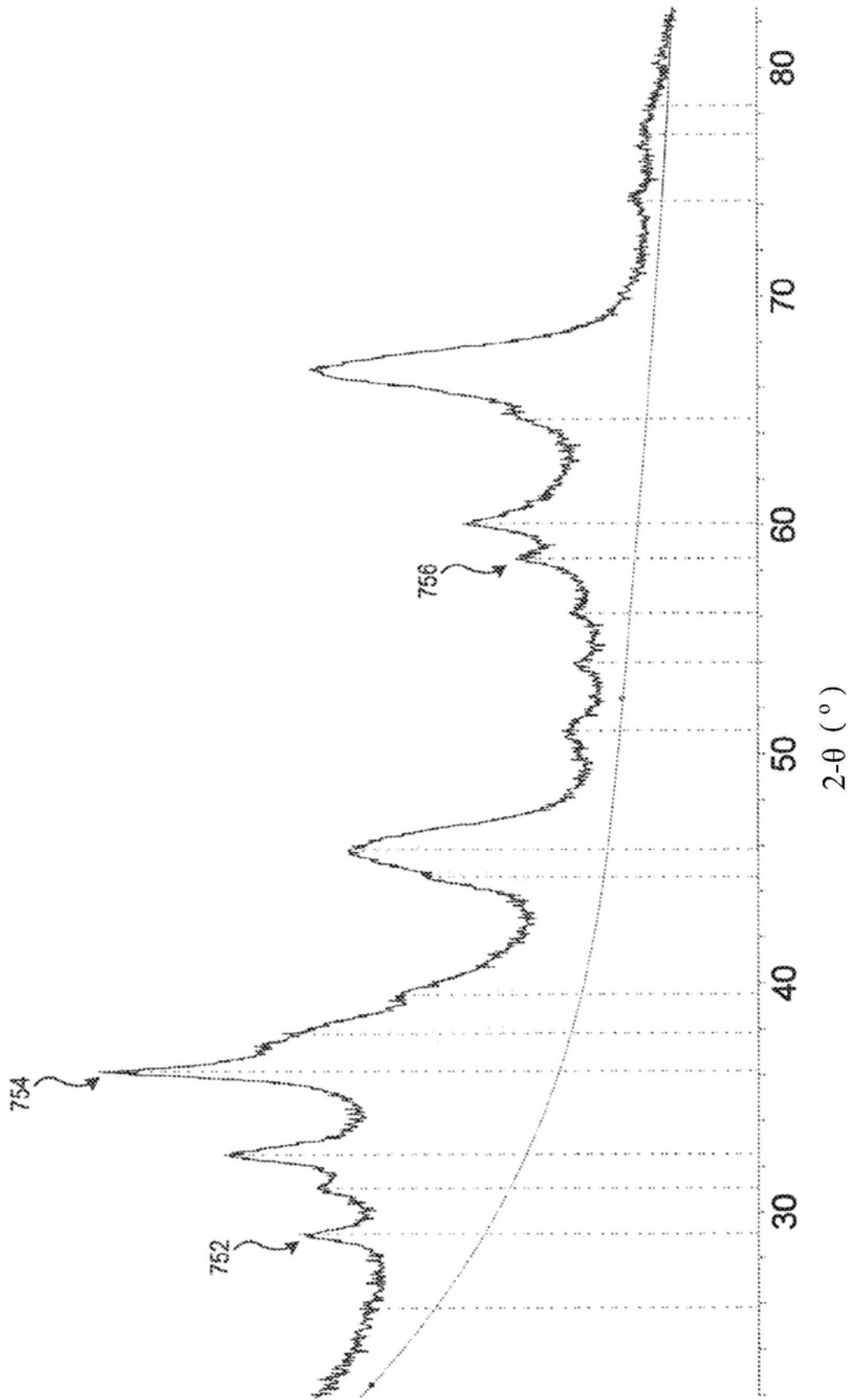


图7C

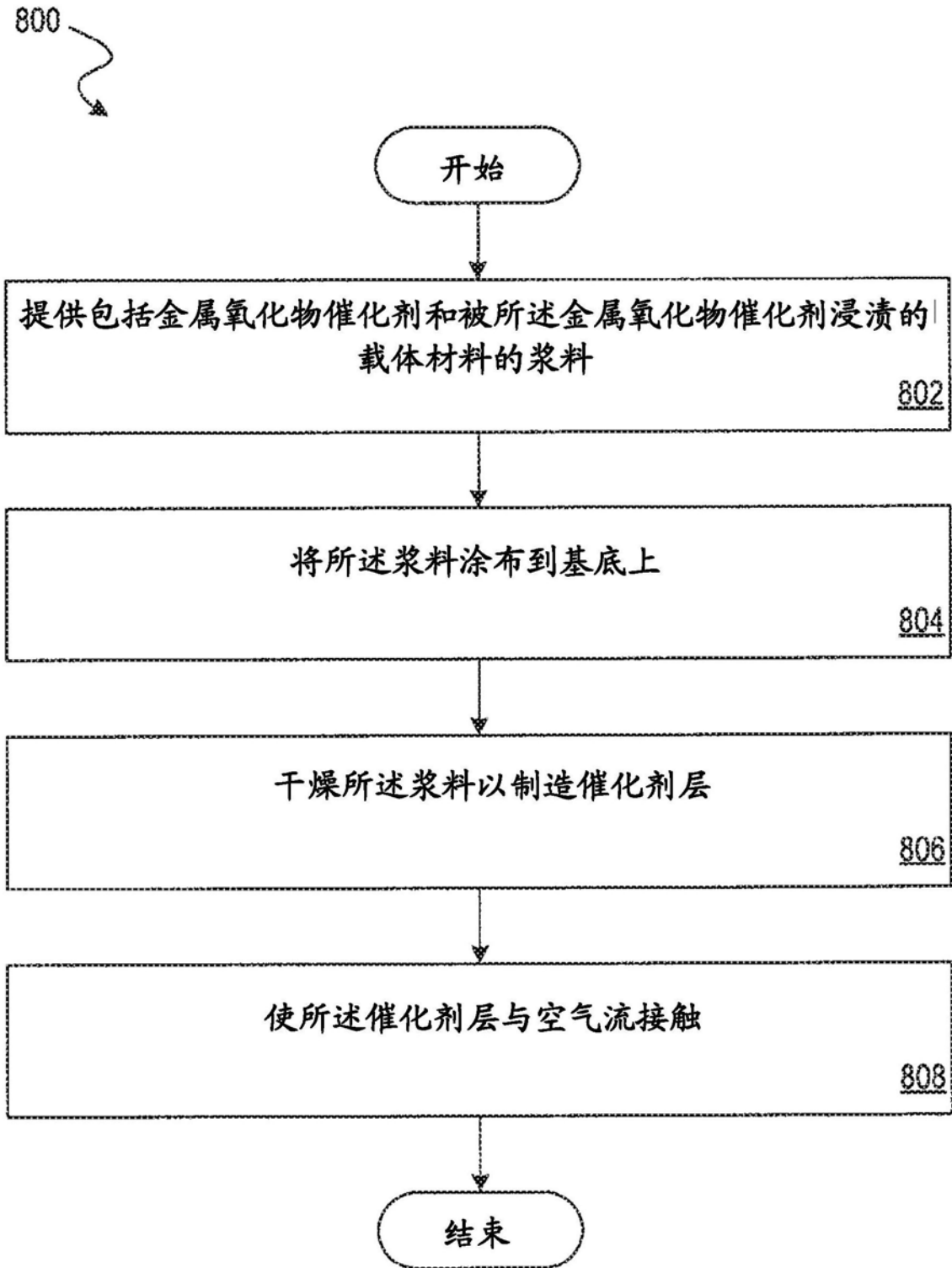


图8