



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104981293 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 14

(21) 申请号 201380058256. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 11. 20

B01J 37/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 37/34(2006. 01)

61/729, 177 2012. 11. 21 US

B01J 35/00(2006. 01)

61/729, 227 2012. 11. 21 US

B01J 21/04(2006. 01)

61/735, 529 2012. 12. 10 US

B01J 21/06(2006. 01)

13/801, 726 2013. 03. 13 US

B01J 23/63(2006. 01)

B01J 35/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 37/00(2006. 01)

2015. 05. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/071000 2013. 11. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/081826 EN 2014. 05. 30

(71) 申请人 SDC 材料公司

地址 美国亚利桑那

(72) 发明人 X·齐 M·A·比博格

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张双双 林柏楠

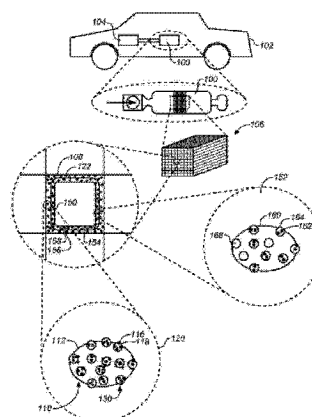
权利要求书3页 说明书35页 附图4页

(54) 发明名称

使用纳米颗粒的三效催化转化器

(57) 摘要

本公开内容涉及用于处理气体的包含纳米材料的基质,用于制备该基质的载体涂层,以及制备纳米材料的方法和包含纳米材料的基质。更具体而言,本公开内容涉及用于处理废气的包含用于三效催化转化器的纳米材料的基质。



1. 一种涂覆基质,其包含:

包含结合在第一微米级载体颗粒上的氧化复合纳米颗粒的氧化催化活性颗粒,其中氧化复合纳米颗粒包含第一载体纳米颗粒和一种或多种氧化催化剂纳米颗粒;和

包含结合在第二微米级载体颗粒上的还原复合纳米颗粒的还原催化活性颗粒,其中还原复合纳米颗粒包含第二载体纳米颗粒和一种或多种还原催化剂纳米颗粒。

2. 根据权利要求1的涂覆基质,其中涂覆基质包含至少2个载体涂层,其中氧化催化活性颗粒在一个载体涂层中,且还原催化活性颗粒在另一载体涂层中。

3. 根据权利要求1的涂覆基质,其中氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒在相同的载体涂层。

4. 根据权利要求1的涂覆基质,其中氧化催化剂纳米颗粒包含铂、钯或其混合物。

5. 根据权利要求4的涂覆基质,其中氧化催化剂纳米颗粒包含钯。

6. 根据权利要求1的涂覆基质,其中第一载体纳米颗粒包含氧化铝。

7. 根据权利要求1的涂覆基质,其中第一微米级载体颗粒包含氧化铝。

8. 根据权利要求1的涂覆基质,其中将第一微米级载体颗粒在约700℃至约1500℃的温度下预处理。

9. 根据权利要求1的涂覆基质,其中还原催化剂纳米颗粒包含铈。

10. 根据权利要求1的涂覆基质,其中第二载体纳米颗粒包含氧化铈。

11. 根据权利要求1的涂覆基质,其中第二微米级载体颗粒包含氧化铈。

12. 根据权利要求1的涂覆基质,其中载体纳米颗粒具有10nm至20nm的平均直径。

13. 根据权利要求1的涂覆基质,其中催化纳米颗粒具有1-5nm的平均直径。

14. 根据权利要求1的涂覆基质,其进一步包含储氧组分。

15. 根据权利要求14的涂覆基质,其中储氧组分为氧化铈或氧化铈。

16. 根据权利要求1的涂覆基质,其进一步包含NO_x吸收剂组分。

17. 根据权利要求16的涂覆基质,其中NO_x吸收剂为纳米级BaO。

18. 根据权利要求16的涂覆基质,其中NO_x吸收剂为微米级BaO。

19. 根据权利要求1的涂覆基质,其中基质包含堇青石。

20. 根据权利要求1的涂覆基质,其中基质包含栅格阵列结构。

21. 根据权利要求1的涂覆基质,其中涂覆基质具有4g/l或更小的铂系金属负载且具有的一氧化碳熄火温度比通过湿化学方法沉积的具有相同铂系金属负载的基质的熄火温度低至少5℃。

22. 根据权利要求1的涂覆基质,其中涂覆基质具有4g/l或更小的铂系金属负载且具有的烃熄火温度比通过湿化学方法沉积的具有相同铂系金属负载的基质的熄火温度低至少5℃。

23. 根据权利要求1的涂覆基质,其中涂覆基质具有4g/l或更小的铂系金属负载且具有的氮氧化物熄火温度比通过湿化学方法沉积的具有相同铂系金属负载的基质的熄火温度低至少5℃。

24. 根据权利要求1的涂覆基质,其中涂覆基质具有约0.5g/l至约4.0g/l的铂系金属负载。

25. 根据权利要求1的涂覆基质,其中所述涂覆基质具有约0.5g/l至约4.0g/l的铂系

金属负载,并且在车用催化转化器中操作 125,000 英里以后,涂覆基质具有比通过湿化学方法通过铂系金属沉积而制备且具有相同铂系金属负载的涂覆基质在车用催化转化器中操作 125,000 英里以后低至少 5°C 的一氧化碳熄灯温度。

26. 根据权利要求 1 的涂覆基质,其中氧化催化活性颗粒与还原催化活性颗粒的比为 6:1-40:1。

27. 包含权利要求 1 的涂覆基质的催化转化器。

28. 废气处理系统,其包含废气导管和包含权利要求 1 的涂覆基质的催化转化器。

29. 包含根据权利要求 27 的催化转化器的车辆。

30. 处理废气的方法,包括使权利要求 1 的涂覆基质与废气接触。

31. 处理废气的方法,包括使权利要求 1 的涂覆基质与废气接触,其中基质位于配置以接收废气的催化转化器内。

32. 形成涂覆基质的方法,所述方法包括:

a) 将基质用包含氧化催化活性颗粒的载体涂料组合物涂覆;其中氧化催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的氧化复合纳米颗粒,且氧化复合纳米颗粒包含第一载体纳米颗粒和一种或多种氧化催化剂纳米颗粒;和

b) 将基质用包含还原催化活性颗粒的载体涂料组合物涂覆;其中还原催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的还原复合纳米颗粒,且还原复合纳米颗粒包含第二载体纳米颗粒和一种或多种还原催化剂纳米颗粒。

33. 形成涂覆基质的方法,所述方法包括:

a) 将基质用包含氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒的载体涂料组合物涂覆;

其中氧化催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的氧化复合纳米颗粒,且氧化复合纳米颗粒包含第一载体纳米颗粒和一种或多种氧化催化剂纳米颗粒;并且

还原催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的还原复合纳米颗粒,且还原复合纳米颗粒包含第二载体纳米颗粒和一种或多种还原催化剂纳米颗粒。

34. 包含以下固体分含量的载体涂料组合物:

25-75 重量%氧化催化活性颗粒,所述氧化催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合氧化纳米颗粒,且复合氧化纳米颗粒包含载体纳米颗粒和氧化催化纳米颗粒;

5-50 重量%还原催化活性颗粒,所述还原催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合还原纳米颗粒,且复合还原纳米颗粒包含载体纳米颗粒和还原催化纳米颗粒;

1-40 重量%微米级氧化铈锆;

0.5-10 重量%勃姆石;

1-25 重量%微米级 Al_2O_3 ;且

任选进一步包含 BaO 。

35. 包含以下固体分含量的氧化载体涂料组合物:

35-75 重量%氧化催化活性颗粒,所述氧化催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合氧化纳米颗粒,且复合氧化纳米颗粒包含载体纳米颗粒和氧化催化纳米颗粒;

5-25 重量%微米级氧化铈锆;

0.5-10 重量%勃姆石;

10-40 重量%微米级 Al_2O_3 , 且

任选进一步包含 BaO。

36. 包含以下固体分含量的还原载体涂料组合物：

40-95 重量%还原催化活性颗粒，所述还原催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合还原纳米颗粒，且复合还原纳米颗粒包含载体纳米颗粒和还原催化纳米颗粒；

任选包含至多 30 重量%微米级氧化铈锆；

0.5-10 重量%勃姆石；

1-25 重量%微米级 Al_2O_3 ；且

任选进一步包含 BaO。

使用纳米颗粒的三效催化转化器

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2012 年 11 月 21 日提交的美国临时专利申请 No. 61/729, 177、2012 年 11 月 21 日提交的美国临时专利申请 No. 61/729, 227、2012 年 12 月 10 日提交的美国临时专利申请 No. 61/735, 529 和 2013 年 3 月 13 日提交的美国专利申请 No. 13/801, 726 的优先权权益。通过引用将所有这些申请的全部内容并入本文中。

[0003] 本发明技术领域

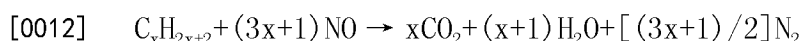
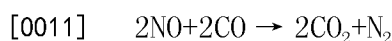
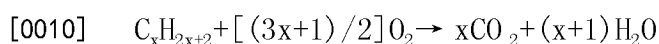
[0004] 本公开内容涉及催化剂、用于气体处理的包含纳米颗粒的基质及其制备方法的领域。更具体而言,本公开内容涉及用于三效催化转化器的包含纳米材料的基质。

[0005] 背景

[0006] 汽车废气通常包含环境和生物有害的组合物,包括烃、一氧化碳和氮氧化物。这些组合物中的一些来自汽油或其它燃料的不完全燃烧。这些组合物通常在发动机的高温环境中形成。

[0007] 催化转化器用于将这些环境和生物有害组合物转化成较少或者非环境有害组合物,例如二氧化碳、水、氮气和氧气。催化转化器通常包含用含催化剂载体涂层 (washcoat) 涂覆的催化转化器芯。催化转化器的芯通常包含提供大表面积以负载催化剂的栅格阵列结构。载体涂层通常包含二氧化硅和氧化铝,其提供用于活性贵金属催化剂的甚至更大表面积。活性贵金属催化剂通常包含铂、钯和铑。也具有催化活性的其它金属也可用作催化剂,例如钪、铁、锰和镍。

[0008] 两类催化转化器通常是有效的,双效和三效催化转化器。三效催化转化器广泛用于汽油机上以降低烃、一氧化碳和氮氧化物的排放。借助活性催化剂,将一氧化碳和烃氧化并转化成二氧化碳,并将氮氧化物还原并转化成氮气,如以下等式中所示。



[0013] 传统上,三效催化转化器通过分别在一个容器中将氧化贵金属如铂或钯与氧化铝、水和其它组分混合而制备淤浆,并在第二容器中将还原贵金属如铑与氧化钪钼、水和其它组分混合而制备第二淤浆。淤浆通常称为氧化和还原载体涂料。将可以为圆柱形且具有栅格阵列结构的陶瓷整体制品 (ceramic monolith) 浸入载体涂料中的一种中以在陶瓷整体结构上形成第一催化层。在干燥和煅烧以后,将陶瓷整体制品浸入另一载体涂层中以在陶瓷整体制品上形成第二层。将包含两个载体涂层的陶瓷整体制品安装在催化转化器的壳中,将其与发动机连接以处理废气。

[0014] 通过传统方法制备的催化转化器遭遇问题。一个大问题是传统催化剂由于暴露在高温废气下,随时间过去而老化。在正常操作期间,典型汽油机催化转化器内的温度可达到 1,000 °F,或者在一些情况下甚至更高。这些高温赋予载体涂层中的贵金属纳米颗粒提高的迁移率—这导致这些颗粒更快地移动通过载体涂层。当贵金属纳米颗粒由于它们移动通过

载体涂层而彼此相遇时,它们可以以称为“老化”的现象烧结或聚结成较大的金属颗粒。该老化现象导致贵金属的有效反应性表面损失。因此,通过老化,催化转化器变得较无效,熄火温度(light-off temperature)开始提高,且排放水平开始提高。

[0015] 老化现象是在使用三效催化转化器的汽油机中比可使用双效催化转化器的柴油机中甚至更多的问题。这是因为汽油废气的废气温度高于柴油废气的温度。另外,三效催化转化器必须处理氧化和还原催化剂的老化。为对抗这些老化效应,催化转化器生产商可提高起初存在于催化转化器中的贵金属颗粒的量。然而,提高转化器中贵金属的量是昂贵且浪费的。

[0016] 因此,需要制备三效活性催化材料的更好材料和方法。

[0017] 概述

[0018] 描述了用于三效催化转化器中的涂覆基质。涂覆基质降低烦扰典型三效催化转化器的老化现象的速率。这容许使用这些基质的三效催化转化器的氧化和还原活性在暴露于汽油废气的高温环境下时保持稳定。

[0019] 如本文所述,催化活性氧化和还原颗粒的迁移率受限。这意指所述载体涂料混合物中的贵金属在它们老化时较不可能烧结或聚结成较大金属颗粒并且较不可能具有降低的催化活性。这些改进导致在催化转化器和车辆的寿命期间释放到环境中的污染降低和/或用于制备有效催化转化器的贵金属氧化和还原催化剂的量降低。

[0020] 用于三效催化转化器中的涂覆基质降低烃、一氧化碳和氮氧化物的排放。在某些实施方案中,涂覆基质可在转化烃、一氧化碳和氮氧化物中显示出与具有相同或更少 PGM 负载的现有商业涂覆基质相当或更好的性能。

[0021] 涂覆基质包含氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒。氧化催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的氧化复合纳米颗粒,且氧化复合纳米颗粒包含第一载体纳米颗粒和一种或多种氧化纳米颗粒。还原催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的还原复合纳米颗粒。还原复合纳米颗粒包含第二载体纳米颗粒和一种或多种还原纳米颗粒。氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒可有效用于将一氧化碳和烃氧化并将氮氧化物还原。氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒可在如本文所述相同或不同的载体涂层中。

[0022] 涂覆基质的一个实施方案包括包含结合在第一微米级载体颗粒上的氧化复合纳米颗粒的氧化催化活性颗粒,其中氧化复合纳米颗粒包含第一载体纳米颗粒和一种或多种氧化催化剂纳米颗粒,和包含结合在第二微米级载体颗粒上的还原复合纳米颗粒的还原催化活性颗粒,其中还原复合纳米颗粒包含第二载体纳米颗粒和一种或多种还原催化剂纳米颗粒。

[0023] 在一些实施方案中,涂覆基质包含至少 2 个载体涂层,其中氧化催化活性颗粒在一个载体涂层中,且还原催化活性颗粒在另一载体涂层中。在一些实施方案中,氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒在相同载体涂层中。

[0024] 在所述实施方案中的任一个中,氧化催化剂纳米颗粒可包含铂、钯或其混合物。在所述实施方案中的任一个中,氧化催化剂纳米颗粒可包含钯。在所述实施方案中的任一个中,第一载体纳米颗粒可包含氧化铝。在所述实施方案中的任一个中,第一微米级载体颗粒可包含氧化铝。在所述实施方案中的任一个中,可将第一微米级载体颗粒在约 700°C 至约 1200°C 的温度范围内预处理。在所述实施方案中的任一个中,还原催化剂纳米颗粒可包含

铈。在所述实施方案中的任一个中,第二载体纳米颗粒可包含氧化铈。在所述实施方案中的任一个中,第二微米级载体颗粒可包含氧化铈。在所述实施方案中的任一个中,载体纳米颗粒可具有 10nm 至 20nm 的平均直径。在所述实施方案中的任一个中,催化纳米颗粒可具有 0.5-5nm 的平均直径。

[0025] 所述实施方案中的任一个还可包含储氧组分。在这些实施方案中的一些中,储氧组分可以为氧化铈或氧化铈。

[0026] 所述实施方案中的任一个还可包含 NO_x 吸收剂组分,在一些实施方案中, NO_x 吸收剂可以为纳米级 BaO 或微米级 BaO。在一些实施方案中,纳米级 BaO 浸入微米级氧化铝颗粒中。在一些实施方案中, NO_x 吸收剂可以为纳米级 BaO 和微米级 BaO。在使用浸入微米级氧化铝颗粒中的纳米级 BaO 的一些实施方案中,纳米级 BaO 占约 10 重量%且氧化铝占约 90 重量%。在使用浸入微米级氧化铝颗粒中的纳米级 BaO 的一些实施方案中,浸入微米级氧化铝颗粒中的纳米级 BaO 的负载可为在最终基质上的约 5g/l 至约 40g/l、约 10g/l 至约 35g/l、约 10g/l 至约 20g/l,或者约 20g/l 至约 35g/l,或者约 16g/l,或者约 30g/l。在使用浸入微米级氧化铝颗粒中的纳米级 BaO 的一些实施方案中,浸入微米级氧化铝颗粒中的纳米级 BaO 的分子可为基质上 PGM 负载的约 5-20 倍、基质上 PGM 负载的约 8-16 倍或者基质上 PGM 负载的约 12-15 倍。在其中 1.1g/l PGM 载于基质上的一些实施方案中,浸入微米级氧化铝颗粒中的纳米级 BaO 可为在基质上的约 10g/l 至约 20g/l、约 14g/l 至约 18g/l,或者约 16g/l 负载。在其中 2.5g/l PGM 载于基质上的一些实施方案中,浸入微米级氧化铝颗粒中的纳米级 BaO 可为在基质上的约 20g/l 至约 40g/l、约 25g/l 至约 35g/l,或者约 30g/l 负载。

[0027] 在所述实施方案中的任一个中,基质可以包括堇青石或金属基质。在所述实施方案中的任一个中,基质可包括栅格阵列或箔结构。

[0028] 在涂覆基质的实施方案中的任一个中,涂覆基质可具有 4g/l 或更小的铂系金属负载和比通过湿化学方法沉积的具有相同铂系金属负载的基质的熄火温度低至少 5°C 的一氧化碳熄火温度。

[0029] 在涂覆基质的实施方案中的任一个中,涂覆基质可具有 4g/l 或更小的铂系金属负载和比通过湿化学方法沉积的具有相同铂系金属负载的基质的熄火温度低至少 5°C 的烃熄火温度。

[0030] 在涂覆基质的实施方案中的任一个中,涂覆基质可具有 4g/l 或更小的铂系金属负载和比通过湿化学方法沉积的具有相同铂系金属负载的基质的熄火温度低至少 5°C 的氮氧化物熄火温度。

[0031] 在涂覆基质的实施方案中的任一个中,涂覆基质可具有约 0.5g/l 至约 4.0g/l 的铂系金属负载。在涂覆基质的实施方案中的任一个中,涂覆基质可具有约 3.0g/l 至约 4.0g/l 的铂系金属负载。在涂覆基质的实施方案中的任一个中,涂覆基质可具有约 0.5g/l 至约 4.0g/l 的铂系金属负载,并且在车用催化转化器中操作 125,000 英里以后,涂覆基质具有比通过湿化学方法通过铂系金属沉积而制备且具有相同铂系金属负载的涂覆基质在车用催化转化器中操作 125,000 英里以后低至少 5°C 的一氧化碳熄火温度。在涂覆基质的实施方案中的任一个中,涂覆基质可具有约 3.0g/l 至约 4.0g/l 的铂系金属负载,并且在车用催化转化器中操作 125,000 英里以后,涂覆基质具有比通过湿化学方法通过铂系金属沉

积而制备且具有相同铂系金属负载的涂覆基质在车用催化转化器中操作 125,000 英里以后低至少 5°C 的一氧化碳熄火温度。

[0032] 在涂覆基质的实施方案中的任一个中,氧化催化活性颗粒与还原催化活性颗粒的比为 6:1-40:1。

[0033] 催化转化器可包含涂覆基质的实施方案中的任一个。废气处理系统可包含废气导管,和包含涂覆基质的实施方案中的任一个的催化转化器。车辆可包含含有涂覆基质的实施方案中的任一个的催化转化器。

[0034] 处理废气的方法可包括使涂覆基质的实施方案中的任一个的涂覆基质与废气接触。处理废气的方法可包括使涂覆基质的实施方案中的任一个的涂覆基质与废气接触,其中基质位于配置用于接收废气的催化转化器内。

[0035] 在一些实施方案中,形成涂覆基质的方法包括:a) 将基质用包含氧化催化活性颗粒的载体涂料组合物涂覆;其中氧化催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的氧化复合纳米颗粒,且氧化复合纳米颗粒包含第一载体纳米颗粒和一种或多种氧化催化剂纳米颗粒;和 b) 将基质用包含还原催化活性颗粒的载体涂料组合物涂覆;其中还原催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的还原复合纳米颗粒,且还原复合纳米颗粒包含第二载体纳米颗粒和一种或多种还原催化剂纳米颗粒。

[0036] 在一些实施方案中,形成涂覆基质的方法包括:a) 将基质用包含氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒的载体涂料组合物涂覆,其中氧化催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的氧化复合纳米颗粒,且氧化复合纳米颗粒包含第一载体纳米颗粒和一种或多种氧化催化剂纳米颗粒,并且还原催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的还原复合纳米颗粒,且还原复合纳米颗粒包含第二载体纳米颗粒和一种或多种还原催化纳米颗粒。

[0037] 在一些实施方案中,载体涂料组合物包含以下固体含量:25-75 重量%氧化催化活性颗粒,所述氧化催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合氧化纳米颗粒,且复合氧化纳米颗粒包含载体纳米颗粒和氧化催化纳米颗粒;5-50 重量%还原催化活性颗粒,所述还原催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合还原纳米颗粒,且复合还原纳米颗粒包含载体纳米颗粒和还原催化纳米颗粒;1-40 重量%微米级氧化铈锆;0.5-10 重量%勃姆石;和 1-25 重量%微米级 Al_2O_3 。

[0038] 对于本文所述所有方法、系统、组合物和装置,方法、系统、组合物和装置可包含所列组分或步骤,或者可“基本由”所列组分或步骤“组成”。当系统、组合物或装置描述为“基本由”所列组分“组成”时,该系统、组合物或装置包含所列组分,并且可包含不实质性影响系统、组合物或装置的性能的其它组分,但不包含除明确列出的那些组分外的实质性影响系统、组合物或装置的任何其它组分;或者不包含足以实质性地影响系统、组合物或装置的性能的浓度或量的额外组分。当方法描述为“基本由”所列步骤“组成”时,该方法由所列步骤组成,并且可包括不实质性影响方法的结果的其它步骤,但是方法不包括除明确列出的那些步骤外的实质性影响方法结果的任何其它步骤。

[0039] 本文所述系统、组合物、基质和方法,包括如本文所述的本发明任何实施方案,可单独使用或者可与其它系统、组合物、基质和方法组合使用。

[0040] 附图简述

[0041] 图 1 显示具有根据本公开内容的涂覆基质的催化转化器的图示,所述涂覆基质包

含在分开的载体涂层中的氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒。

[0042] 图 2 为阐述根据本公开内容的涂覆基质的制备方法的流程图,所述涂覆基质包含在分开的载体涂层中的氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒。

[0043] 图 3 显示具有根据本公开内容的涂覆基质的催化转化器的图示,所述涂覆基质包含在相同载体涂层中的氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒。

[0044] 图 4 为阐述根据本公开内容的涂覆基质的制备方法的流程图,所述涂覆基质包含在相同载体涂层中的氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒。

[0045] 详述

[0046] 描述了三效催化转化器,和通过将包含氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒的载体涂料结合而制备三效催化转化器的方法。还描述了复合纳米颗粒催化剂、载体涂料配制剂、涂覆基质和催化转化器,以及制备和使用这些复合纳米颗粒催化剂、载体涂料配制剂、涂覆基质和催化转化器的方法。所述三效催化转化器比依赖湿化学方法的典型三效催化转化器更稳定且更少老化。因此,较贱金属氧化和还原催化剂可用于这些三效催化转化器中。

[0047] 另外,所述基质、复合纳米颗粒催化剂和载体涂料淤浆在用于制备催化转化器时提供相对于现有催化剂和载体涂料配制剂提高的性能,容许制备具有与具有使用湿化学方法制备的催化剂的催化转化器相比降低的熄火温度、降低的排放和 / 或降低的铂系金属负载要求的催化转化器。所述涂覆基质包含一个或多个载体涂层,其中在暴露于来自汽油机的废气中遭遇的高温下时,催化活性氧化和催化活性还原颗粒的迁移率受限。由于该受限的迁移率,所述层中的贵金属较不可能烧结或凝结成较大的金属颗粒,并且在它们老化时催化活性的降低与常规三效催化转化器相比降低。这些改进导致在催化转化器的寿命期间释放到环境中的污染降低。另外,较贱金属氧化和还原催化剂可用于制备有效的催化转化器。

[0048] 复合纳米颗粒包含结合在一起以形成纳米上载纳米复合纳米颗粒的催化纳米颗粒和载体纳米颗粒。这些复合纳米颗粒然后结合在微米级载体颗粒上以形成微米级催化活性颗粒。这些复合纳米颗粒可例如在等离子体反应器中制备,使得产生一致且紧密结合的纳米上载纳米复合颗粒。这些复合颗粒然后可结合在微米级载体颗粒上以产生带有复合纳米颗粒的微米级催化活性颗粒,其可提供与催化转化器中所用先前催化剂如使用湿化学方法制备的催化剂相比更好的初始(发动机启动)性能、在整个催化剂寿命中更好的性能和 / 或在整个催化剂寿命中更小的性能降低。

[0049] 另外,三效催化转化器可包含在催化剂基质,例如催化转化器基质上的一个或多个载体涂层。在一些实施方案中,带有复合氧化纳米颗粒的微米颗粒和带有复合还原纳米颗粒的微米颗粒在相同的载体涂层中。在一些实施方案中,带有复合氧化纳米颗粒的微米颗粒和带有复合还原纳米颗粒的微米颗粒在分开的载体涂层中。当带有复合氧化纳米颗粒的微米颗粒和带有复合还原纳米颗粒的微米颗粒在分开的载体涂层中时,这两个层在基质上的顺序和位置可在不同的实施方案中变化,在其它实施方案中,其它载体涂料配制剂 / 层也可用于这些载体涂层上、下或者之间,例如可首先沉积于待涂覆基质上的角落填充载体涂层。在其它实施方案中,两个层可直接置于彼此上,即第一与第二载体涂层之间不存在中间层。所述载体涂料配制剂可包含与先前载体涂料配制剂相比较低的铂系金属量和 / 或

提供更好的性能,这些所述载体涂料配制剂使用带有复合纳米颗粒的微米级颗粒时特别如此。

[0050] 可通过使用流程图描述本公开内容的各个方面。通常,显示本公开内容的一个方面的单一情况。然而,如本领域技术人员所理解,本文所述协议、方法和程序可连续地重复或者根据需要通常重复,以满足本文所述要求。另外,预期某些方法步骤可以以流程图中所公开的那些的可选顺序进行。

[0051] 当数值在本文中使用时术语“约 (about)”或术语“约 (approximately)”表示时,应当理解包括所述值以及合理地接近所述值的值。例如,描述“约 50℃”表示 50℃ 本身以及接近 50℃ 的值的公开内容。因此,短语“约 X”包括值 X 本身的描述。如果表示范围,例如“约 50℃ 至 60℃”,则应当理解包括端点描述的值,且对于各个端点或两个端点,包括接近各个端点或两个端点的值;即“约 50℃ 至 60℃”相当于叙述“50℃ 至 60℃”和“约 50℃ 至约 60℃”。

[0052] “基本不存在任何铂系金属”意指存在以重量计少于约 5%、少于约 2%、少于约 1%、少于约 0.5%、少于约 0.1%、少于约 0.05%、少于约 0.025%,或者少于约 0.01% 的铂系金属。优选基本不存在任何铂系金属表示存在以重量计少于约 1% 的铂系金属。

[0053] 在各个实施方案中,“基本不含”具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分意指存在以重量计少于约 5%、少于约 2%、少于约 1%、少于约 0.5%、少于约 0.1%、少于约 0.05%、少于约 0.025%,或者少于约 0.01% 的具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分。优选,“基本不含”具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分表示存在以重量计少于约 1% 的具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分。

[0054] 应当指出,在制造期间,或者在操作(特别是经长时间)期间,存在于一个载体涂层中的少量材料可能扩散、迁移或者移动到其它载体涂层中。因此,术语“基本不存在”和“基本不含”不应当理解为绝对排除微小量的所提及的材料。

[0055] 在各个实施方案中,“基本各个”具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分意指存在以数目或重量计至少约 95%、至少约 98%、至少约 99%、至少约 99.5%、至少约 99.9%、至少约 99.95%、至少约 99.975%,或者至少约 99.99% 的具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分。优选“基本各个”具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分意指存在以数目或重量计至少约 99% 的具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分。

[0056] 本公开内容提供几个实施方案。预期来自任何实施方案的任何特征可与来自任何其它实施方案的任何特征组合。以这种方式,所公开特征的混杂构型在本发明的范围内。

[0057] 应当理解对组合物中相对重量百分数的提及设想组合物中所有组分的组合总重量百分数合计达 100。进一步理解可向上或向下调整一种或多种组分的相对重量百分数,使得组合物中组分的重量百分数组合至总计 100,条件是什么特定组分的重量百分数不在关于该组分所述范围的极限外。

[0058] 该公开内容指颗粒和粉末。这两个术语是相同的,除附加说明单数“粉末”指颗粒的集合外。本发明可适用于多种粉末和颗粒。术语“纳米颗粒”、“纳米尺寸颗粒”和“纳米级颗粒”通常由本领域技术人员理解包括直径为纳米级,通常约 0.5nm 至 500nm、约 1nm 至 500nm、约 1nm 至 100nm,或者约 1nm 至 50nm 的颗粒。优选,纳米颗粒具有小于 250nm 的平均粒度和 1-1,000,000 的纵横比。在一些实施方案中,纳米颗粒具有约 50nm 或更小、约 30nm

或更小,或者约 20nm 或更小的平均粒度。在其它实施方案中,纳米颗粒具有约 50nm 或更小、约 30nm 或更小,或者约 20nm 或更小的平均直径。定义为颗粒的最长尺寸除以颗粒的最短尺寸的颗粒的纵横比优选为 1-100,更优选 1-10,又更优选 1-2。“粒度”使用 ASTM(American Society for Testing and Materials) 标准(参见 ASTM E112-10) 测量。当计算颗粒的直径时,采取它的最长和最短尺寸的平均值;因此,具有长轴 20nm 和短轴 10nm 的卵形颗粒的直径为 15nm。颗粒群体的平均直径为单独颗粒的直径的平均值,并且可通过本领域技术人员已知的各种技术测量。

[0059] 在其它实施方案中,纳米颗粒具有约 50nm 或更小、约 30nm 或更小,或者约 20nm 或更小的粒度。在其它实施方案中,纳米颗粒具有约 50nm 或更小、约 30nm 或更小,或者约 20nm 或更小的直径。

[0060] 术语“微米颗粒”、“微米尺寸颗粒”、“微米级颗粒”、“微米颗粒”、“微米尺寸颗粒”和“微米级颗粒”通常理解包括直径为微米级,通常约 0.5 μm 至 1000 μm 、约 1 μm 至 1000 μm 、约 1 μm 至 100 μm ,或者约 1 μm 至 50 μm 的颗粒。另外,本公开内容中所用术语“铂系金属”(缩写“PGM”)指用于一起群集在周期表中的六种金属元素的集合性名称。六种铂系金属为钌、铑、钯、铱、铱和铂。

[0061] 复合纳米颗粒催化剂

[0062] 三效催化转化器可由两种不同类型的复合纳米颗粒形成。一类复合纳米颗粒为氧化复合纳米颗粒。另一类复合纳米颗粒为还原复合纳米颗粒。

[0063] 复合纳米颗粒催化剂可包含附着在载体纳米颗粒上的催化纳米颗粒以形成“纳米上载纳米”复合纳米颗粒。多个纳米上载纳米颗粒然后可结合在微米级载体颗粒上以形成复合微米/纳米颗粒,即带有复合纳米颗粒的微米颗粒。这些复合微米/纳米颗粒可用于如本文所述载体涂料配制剂和催化转化器中。与目前可得到的通过湿化学方法制备的商业催化转化器相比,这些颗粒的使用降低对铂系金属含量的要求和/或显著增强性能,特别是在降低的熄火温度方面。这对在通过汽油机产生的高温环境中起作用且包含氧化和还原催化活性颗粒的三效催化转化器而言是特别显著和惊人的。湿化学方法通常涉及使用铂系金属离子或金属盐的溶液,将其浸入载体(通常微米级颗粒)中,并还原成元素形式的铂系金属以用作催化剂。例如,可将氯铂酸 H_2PtCl_6 的溶液施涂于氧化铝微米颗粒上,其后干燥和煅烧,导致铂沉积在氧化铝上。通过湿化学方法沉积在金属氧化物载体如氧化铝和氧化铈上的铂系金属在高温,例如催化转化器中遭遇的温度下是可移动的。即,在用于汽油机的三效催化转化器的高温下,PGM 原子可在它们沉积于其上的表面上迁移并与其它 PGM 原子聚集在一起。当在高温下的暴露时间增加时,细碎部分的 PGM 结合成越来越大的铂系金属聚集体。该聚集体导致降低的催化剂表面积并使催化转化器的性能劣化。该现象称为催化转化器的“老化”。

[0064] 相反,复合铂系金属催化剂通过等离子体基方法制备。在一个实施方案中,铂系纳米级金属颗粒沉积于纳米级金属氧化物载体上,其具有比通过湿化学方法沉积的 PGM 低得多的迁移率。所得等离子体产生的催化剂以比湿化学产生的催化剂慢得多的速率老化。因此,使用等离子体产生的催化剂的催化转化器可较长时间地保持催化剂暴露于发动机排放的气体下的更大表面积,导致较好的排放性能。

[0065] 氧化复合纳米颗粒(氧化纳米上载纳米颗粒)

[0066] 如上所述,一类复合纳米颗粒为氧化复合纳米颗粒催化剂。氧化复合纳米颗粒可包含附着在第一载体纳米颗粒上的一个或多个氧化催化剂纳米颗粒以形成氧化“纳米上载纳米”复合纳米颗粒。铂(Pt)和钯(Pd)对烃气体和一氧化碳呈氧化性。在某些实施方案中,氧化纳米颗粒为铂。在其它实施方案中,氧化纳米颗粒为钯。适于氧化催化剂纳米颗粒的载体纳米颗粒包括但不限于纳米级氧化铝(氧化铝或 Al_2O_3)。

[0067] 各个氧化催化剂纳米颗粒可负载在第一载体纳米颗粒上。第一载体纳米颗粒可包含一个或多个氧化纳米颗粒。第一载体纳米颗粒上的氧化催化剂纳米颗粒可包括铂、钯或其混合物。在汽油排放发动机中涉及的高温下,钯和铂都是有效的氧化催化剂。因此,在一些实施方案中,氧化催化剂为单独的钯,其是目前更广泛得到且较便宜的。

[0068] 然而,在一些实施方案中,铂可单独或者与钯组合使用。例如,第一载体纳米颗粒可包含 2:1-40:1 钯:铂的混合物。

[0069] 还原复合纳米颗粒(还原纳米上载纳米颗粒)

[0070] 如上所述,另一类复合纳米颗粒为还原复合纳米颗粒催化剂。还原复合纳米颗粒可包含附着在第二载体纳米颗粒上的一个或多个还原催化剂纳米颗粒以形成还原“纳米上载纳米”复合纳米颗粒。铑(Rh)在富燃料条件下对氮氧化物呈还原性。在某些实施方案中,还原催化剂纳米颗粒为铑。第二载体可以与第一载体相同或不同。适于还原纳米颗粒的第二载体纳米颗粒包括但不限于纳米级氧化铈锆($\text{CeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$)。

[0071] 各个还原催化剂纳米颗粒可负载在第二载体纳米颗粒上。第二载体纳米颗粒可包含一个或多个还原催化剂纳米颗粒。铑与氧化铈锆的比和还原复合纳米颗粒催化剂的尺寸在下文中进一步讨论于描述通过等离子体基方法制备复合纳米颗粒和制备带有复合纳米颗粒的微米级载体颗粒的部分中。

[0072] 氧化钡纳米颗粒和微米颗粒

[0073] 氧化钡纳米颗粒可与如下文所述多孔微米载体组合,并且可包含在氧化载体涂层、还原载体涂层,或者氧化和还原载体涂层中。作为一个可选实施方案,微米级氧化钡颗粒可包含在氧化载体涂层、还原载体涂层,或者氧化和还原载体涂层中。在另一可选实施方案中,氧化钡纳米颗粒和氧化钡微米颗粒可包含在氧化载体涂层、还原载体涂层,或者氧化和还原载体涂层中。当氧化和还原颗粒在相同层中时,氧化钡纳米颗粒和/或氧化钡微米颗粒可包含在该组合层中。

[0074] 氧化钡为在发动机操作的贫燃时间期间结合并保持 NO_x 化合物,特别是 NO_2 ,和硫化物如 SO_x ,特别是 SO_2 的吸收剂。这些化合物然后在富发动机操作时间期间通过催化剂释放和还原。

[0075] 通过等离子体基方法制备复合纳米颗粒(“纳米上载纳米”颗粒或“NN”颗粒)

[0076] 氧化复合纳米颗粒催化剂和还原复合纳米颗粒催化剂通过等离子体基方法制备。这些颗粒具有许多与通过湿化学方法制备的催化剂相比有利的性能。例如,复合纳米颗粒催化剂中的贵金属在三效催化转化器的高温环境下比用于使用湿化学方法制备的典型商业三效催化转化器中的载体涂料混合物中的贵金属相对较不能移动。

[0077] 氧化复合纳米颗粒和还原复合纳米颗粒都可通过等离子体反应器方法形成。这些方法包括将铂系金属和载体材料供入等离子体枪中,在那里将材料气化。可使用等离子体枪如 US 2011/0143041 中公开的那些,并且可使用技术如 US 5,989,648、US 6,689,192、US

6, 755, 886 和 US 2005/0233380 中公开的那些产生等离子体。将工作气体如氩气供入等离子体枪中以产生等离子体；在一个实施方案中，氩气 / 氢气混合物 (10:2Ar/H₂ 的比) 可用作工作气体。

[0078] 可将一种或多种通常直径为约 1-6 μm 的金属颗粒形式的铂系金属 (例如铑、钯、铂或者任何比如 2:1-40:1 铂:钯重量计的铂/钯) 在载气流如氩气中作为流化粉末引入等离子体反应器中。金属氧化物, 通常约 15-25 μm 直径的粒度的氧化铝或氧化铈锆也在载气中作为流化粉末引入。然而, 可使用将材料引入反应器中的其它方法, 例如以液体淤浆引入。通常, 对于氧化复合纳米颗粒, 钯、铂或其混合物沉积在氧化铝上。通常, 对于还原复合纳米颗粒, 铑沉积在氧化铈锆上。

[0079] 对于氧化复合纳米颗粒的制备, 通常使用 1-45% 铂系金属和 55-99% 金属氧化物 (重量计) 的组合物。在另一实施方案中, 对于氧化复合纳米颗粒的制备, 使用 1-5% 铂系金属和 55-99% 金属氧化物 (重量计) 的组合物。可用于其中钯为氧化催化剂的氧化复合纳米颗粒的材料范围的实例为约 1-20% 钯:80-99% 氧化铝; 以及 5-20% 钯:80-95% 氧化铝。可用于其中铂为氧化催化剂的氧化复合纳米颗粒的材料范围的实例为约 35-45% 铂:55-65% 氧化铝。可用于其中铂和钯为氧化催化剂的氧化复合纳米颗粒的材料范围的实例为约 23.3% 至约 30% 铂、11.7-15% 钯和 55-65% 氧化铝。在某些实施方案中, 组合物包含约 26.7% 铂、13.3% 钯和 60% 氧化铝。

[0080] 可用于还原复合纳米颗粒的材料范围的实例为约 1% 至约 10% 铑和 90-99% 氧化铈锆。在某些实施方案中, 组合物包含约 5% 铑和 95% 氧化铈锆。

[0081] 在等离子体反应器中, 任何固体或液体材料快速地气化或转化成等离子体。可达到 20,000-30,000K 的温度的过热材料的动能确保所有组分的极彻底的混合物。

[0082] 然后使用这类方法如 US 2008/0277267 公开的湍流骤冷室将等离子体料流的过热材料快速骤冷。可将高流速如 2400-2600 升/分钟的氩气骤冷气体注入过热材料中。可将该材料在冷却管中进一步冷却, 收集并分析以确保材料合适的尺寸范围。

[0083] 上述等离子体制备方法产生非常均匀的复合纳米颗粒, 其中复合纳米颗粒包含结合在载体纳米颗粒上的催化纳米颗粒。催化纳米颗粒包含一种或多种铂系金属, 例如 Pd、Pt 或 Rh。在一些实施方案中, 催化纳米颗粒具有约 0.3nm 至约 10nm, 优选约 1nm 至约 5nm, 即约 3nm $\pm$ 2nm 的平均直径或平均粒度。在一些实施方案中, 包含金属氧化物如氧化铝或氧化铈锆的载体纳米颗粒具有约 20nm 或更小, 或者约 15nm 或更小, 或者约 10nm 至约 20nm, 即约 15nm $\pm$ 5nm, 或者约 10nm 至约 15nm, 即约 12.5nm $\pm$ 2.5nm 的平均直径。在一些实施方案中, 包含金属氧化物如氧化铝或氧化铈锆的载体纳米颗粒具有约 20nm 或更小, 或者约 15nm 或更小, 或者约 10nm 至约 20nm, 即约 15nm $\pm$ 5nm, 或者约 10nm 至约 15nm, 即约 12.5nm $\pm$ 2.5nm 的直径。当在还原条件下, 例如通过使用氩气/氢气工作气体制备的 Pd-氧化铝、Pt-氧化铝和 Pt/Pd-氧化铝复合纳米颗粒在 PGM 纳米颗粒结合的载体纳米颗粒上产生部分还原的氧化铝表面, 如 US 2011/0143915, 第 0014-0022 段所述。部分还原的氧化铝表面或 Al₂O_(3-x) (其中 x 大于 0 但小于 3) 抑制氧化铝表面上的铂系金属在高温下迁移。这又限制当颗粒暴露于长期升高的温度下时的铂系金属聚集。该聚集对于许多催化应用而言是不理想的, 因为它降低可用于反应的 PGM 催化剂的表面积。

[0084] 包含两种纳米颗粒 (催化或载体) 的复合纳米颗粒称为“纳米上载纳米”颗粒或

“NN”颗粒。

[0085] 制备带有复合纳米颗粒的微米级载体颗粒（“微米上载纳米上载纳米”颗粒或“NNm”TM颗粒）

[0086] 复合纳米颗粒（纳米上载纳米颗粒）可进一步结合在微米级载体颗粒上以产生为催化活性颗粒的复合微米 / 纳米颗粒，称为“微米上载纳米上载纳米”颗粒或“NNm”TM颗粒。因此，术语“微米上载纳米上载纳米颗粒”和“NNm”TM颗粒”（或“NNm 颗粒”）为同义的且在本文中互换地使用。即，“微米上载纳米上载纳米颗粒”在本文中也称为“NNm”TM颗粒”。“NNm”TM颗粒”不意欲将颗粒限于任何特定来源或专有来源。

[0087] 氧化催化活性颗粒包含氧化催化剂纳米颗粒（例如钯、铂或其混合物）和结合在微米级载体颗粒（例如微米级氧化铝或微米级氧化钨）上的纳米级金属氧化物（例如纳米级氧化铝或纳米级氧化钨）。还原催化活性颗粒包含还原催化剂纳米颗粒（例如铈）和结合在微米级载体颗粒（例如微米级氧化钨）上的纳米级金属氧化物（例如纳米级氧化钨）。

[0088] 微米级颗粒可具有约 1 μm 至约 100 μm ，例如约 1 μm 至约 10 μm 、约 3 μm 至约 7 μm ，或者约 4 μm 至约 6 μm 的平均尺寸。

[0089] 一般而言，微米上载纳米上载纳米颗粒通过将复合纳米颗粒（纳米上载纳米颗粒）悬浮于水中，将悬浮液的 pH 调整至约 2 至约 7、约 3 至约 5，或者约 4，将一种或多种表面活性剂加入悬浮液中（或者作为选择，在将复合纳米颗粒悬浮于水中以前将表面活性剂加入水中）以形成第一溶液的方法而制备。该方法包括将复合纳米颗粒悬浮液超声波处理，将悬浮液施涂于微米级金属氧化物颗粒上直至初始润湿点，由此将微米级颗粒用复合纳米颗粒和纳米级金属氧化物浸渍。

[0090] 在一些实施方案中，将微米级金属氧化物颗粒在高温下用气体预处理。微米级金属氧化物颗粒的预处理使微米上载纳米上载纳米颗粒经得起发动机的高温。不经预处理，微米上载纳米上载纳米颗粒在暴露于高温下使与预处理的微米上载纳米上载纳米颗粒相比更加可能改变相。在一些实施方案中，预处理包括微米级金属氧化物颗粒在温度，例如约 700°C 至约 1500°C；700°C 至约 1400°C；700°C 至约 1300°C；和 700°C 至约 1200°C 下的暴露。在一些实施方案中，预处理包括微米级金属氧化物颗粒在温度，例如约 700°C、1110°C、1120°C、1130°C、1140°C、1150°C、1155°C、1160°C、1165°C、1170°C、1175°C、1180°C、1190°C 和 1200°C 下的暴露。

[0091] 方法包括将用复合纳米颗粒和纳米级金属氧化物浸渍的微米级金属氧化物颗粒干燥，和将用复合纳米颗粒和纳米级金属氧化物浸渍的微米级金属氧化物颗粒煅烧。

[0092] 通常将复合纳米颗粒和纳米级金属氧化物悬浮于水中，并将悬浮液调整至约 2 至约 7，优选约 3 至约 5 的 pH，更优选约 4 的 pH（pH 用乙酸或其它有机酸调整）。可将分散剂和 / 或表面活性剂加入复合纳米颗粒和纳米级金属氧化物中。适用的表面活性剂包括 **Jeffsperser**[®] X3202（化学文摘登记号 68123-18-2，且描述为具有 2-（氯甲基）氧杂环丙烷、2-甲基氧杂环丙烷和氧杂环丙烷的 4,4'-（1-甲基亚乙基）双酚聚合物），来自 Huntsman 的 **Jeffsperser**[®] X3204 和 **Jeffsperser**[®] X3503 表面活性剂（JEFFSPERSE 为 Huntsman Corporation, The Woodlands, Texas, 美国的用作分散剂和稳定剂的化学

品的注册商标), 其为非离子聚合分散剂。其它合适的表面活性剂包括来自 Lubrizol 的 **Solsperse**[®] 24000 和 **Solsperse**[®] 46000 (SOLSPERSE 为 Lubrizol Corporation, Derbyshire, 英国的化学分散剂的注册商标)。优选 **Jeffspers**[®] X3202 表面活性剂, 化学文摘登记号 68123-18-2 (描述为具有 2-(氯甲基) 氧杂环丙烷、2-甲基氧杂环丙烷和氧杂环丙烷的 4, 4'-(1-甲基亚乙基) 双酚聚合物)。表面活性剂可以以例如约 0.5% 至约 5% 的范围加入, 其中约 2% 为典型的值。

[0093] 可将水性表面活性剂以及复合纳米颗粒和纳米级金属氧化物的混合物超声波处理以将复合纳米颗粒和纳米级金属氧化物分散。分散体中复合纳米颗粒和纳米级金属氧化物的量可以为约 2% 至约 15% (质量计)。

[0094] 制备用于氧化反应的催化剂的一般程序

[0095] 为制备氧化催化活性颗粒, 可将氧化复合纳米颗粒的分散体施用于可购自例如公司如 Rhodia 或 Sasol 的多孔微米级 Al_2O_3 上。可将多孔微米级 Al_2O_3 粉末用小百分数的镧 (约 2% 至约 4% La) 稳定化。适用的一种商业氧化铝粉末为 MI-386, 其可购自 Grace Davison 或 Rhodia。该粉末的可用表面, 通过大于 $0.28 \mu\text{m}$ 的孔径大小定义, 为约 $2.8 \text{m}^2/\text{g}$ 。所用复合纳米颗粒与所用微米级载体颗粒的比就 (复合纳米颗粒的重量):(微米载体颗粒的重量) 而言可以为约 3:100 至约 10:100、约 5:100 至约 8:100, 或者约 6.5:100。在一些实施方案中, 约 8g 复合纳米颗粒可与约 122g 载体微米颗粒一起使用。可将复合纳米颗粒的水分散体以小比例 (例如通过浸渍或其它方法施用于微米级粉末上直至初始润湿点, 产生如下文所述类似于湿砂的材料。

[0096] 在一些情况下, 纳米级氧化催化剂, 例如 Pd、Pt 或 Pt/Pd 的尺寸为约 1nm, 且纳米级 Al_2O_3 的尺寸为约 10nm。在一些情况下, 纳米级氧化催化剂的尺寸为约 1nm 或更小, 且纳米级 Al_2O_3 的尺寸为约 10nm 或更小。在一些情况下, Pd 用作氧化催化剂且纳米级 Pd: 纳米级 Al_2O_3 的重量比为约 5% : 95%。在一些情况下, 纳米级 Pd 的重量百分数为在纳米级 Al_2O_3 上约 20% 至约 40% 纳米级 Pd。在一些情况下, 纳米级 Pd 的重量百分数为在纳米级 Al_2O_3 上约 5% 至约 20% 纳米级 Pd。包含在纳米级 Al_2O_3 上的纳米级 Pd 的纳米上载纳米材料显示出深黑色。在一些情况下, Pt 用作氧化催化剂且纳米级 Pt: 纳米级 Al_2O_3 的重量比为约 40% : 60%。

[0097] 包含分散的纳米上载纳米材料的溶液可通过超声波处理方法将纳米上载纳米颗粒以 $\text{pH} \sim 4$ 分散于水中而制备。然后将 100g 微米级 MI386 Al_2O_3 放入混合机中, 并将 100g 的包含纳米上载纳米材料的分散体注入混合 Al_2O_3 中, 这称为初始润湿方法。

[0098] 接着将湿粉末在对流式烘箱中在 60°C 下干燥整夜直至它完全干燥。

[0099] 接着进行煅烧。将来自先前步骤的干粉末, 即微米级材料上载纳米材料在环境空气条件下在 550°C 下烘烤 2 小时。在煅烧期间, 表面活性剂烧掉, 且纳米材料胶结或固定在微米材料的表面上或微米材料的孔的表面上。纳米材料为何在煅烧期间可以更加永久地胶结或固定在微米材料上的一种解释是因为在煅烧期间形成氧-氧 (O-O) 键、氧化物-氧化物键或共价键。氧化物-氧化物键可在纳米材料 (纳米上载纳米与纳米上载纳米、纳米上载纳米与纳米级 Al_2O_3 以及纳米级 Al_2O_3 与纳米级 Al_2O_3) 之间、纳米材料与微米材料之间以及微米材料本身之间形成。氧化物-氧化物键形成有时称为固态反应。在该阶段中, 产生

的材料包含具有随机分布在表面上的纳米上载纳米和 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的微米颗粒基材料。

[0100] 氧化 NNm^{TM} 颗粒可包含 NNm^{TM} 颗粒总质量的约 0.5% 至约 5 重量% 钯, 或者在另一实施方案中约 1-3 重量%, 或者在另一实施方案中约 1.2-2.5 重量%。

[0101] 氧化 NNm^{TM} 颗粒可包含 NNm^{TM} 颗粒总质量的约 1% 至约 6 重量% 铂。

[0102] 制备用于还原反应的催化剂的一般程序

[0103] 为制备还原催化活性颗粒, 可将还原复合纳米颗粒的分散体施用于多孔微米级氧化铈锆上。优选的还原 PGM 为铈。

[0104] 然后可将用复合还原纳米颗粒和纳米级金属氧化物浸渍的微米级载体颗粒干燥 (例如在约 30°C 至约 95°C, 优选约 60°C 至约 70°C 下, 在大气压力下或者在降低的压力如约 1 帕斯卡至约 90,000 帕斯卡下)。在干燥以后, 然后可将颗粒煅烧 (在升高的温度, 例如 400°C 至约 700°C, 优选约 500°C 至约 600°C, 更优选约 540°C 至约 560°C, 仍更优选约 550°C 至约 560°C, 或者约 550°C 下; 在大气压力下或者在降低的压力如约 1 帕斯卡至约 90,000 帕斯卡下, 在环境气氛中或者在惰性气氛如氮气或氩气下) 以得到复合微米/纳米颗粒, 也称为微米上载纳米上载纳米颗粒或 NNm^{TM} 颗粒。干燥步骤可在煅烧步骤以前进行以在较高的煅烧温度下加热以前除去水; 这避免水的沸腾, 水的沸腾会破坏居于微米级载体的孔中的浸渍纳米颗粒。

[0105] 用于还原反应的催化剂可使用类似于制备用于氧化反应的催化剂的程序的程序制备。纳米上载纳米材料, 纳米级氧化铈锆上载纳米级 Rh 可使用上述方法得到和制备。在一些情况下, 纳米级 Rh 的尺寸为约 1nm, 且纳米级氧化铈锆的尺寸为约 10nm。在一些情况下, 纳米级 Rh 的尺寸为约 1nm 或更小且纳米级氧化铈锆的尺寸为约 10nm 或更小。在一些情况下, 纳米级 Rh: 纳米级氧化铈锆的重量比为约 5%:95%。在一些情况下, 纳米级 Rh 的重量比为在纳米级氧化铈锆上约 5% 至约 20% 纳米级 Rh。

[0106] 接着可进行煅烧。可将来自先前步骤的干粉末, 即微米级材料上载纳米材料在环境空气条件下在 550°C 下烘烤 2 小时。在煅烧期间, 表面活性剂蒸发, 且纳米材料胶结或固定在微米材料的表面上或微米材料的孔的表面上。在该阶段中, 产生的材料 (催化活性材料) 包含具有随机分布在表面上的纳米上载纳米 (纳米级氧化铈锆上载纳米级 Rh) 和纳米级氧化铈锆的微米颗粒基材料 (微米级氧化铈锆)。

[0107] 还原 NNm^{TM} 颗粒可包含 NNm^{TM} 颗粒总质量的约 0.1-1.0 重量% 铈, 或者在另一实施方案中约 0.2-0.5 重量%, 或者在另一实施方案中约 0.3 重量%。 NNm^{TM} 颗粒然后可用于涂覆基质的配制剂, 其中涂覆基质可用于催化转化器中。

[0108] NNm^{TM} 材料的制备实例描述于以下共有专利和专利申请中, 通过引用将其公开内容全部并入本文中: 美国专利公开 No. 2005/0233380、美国专利公开 No. 2006/0096393、美国专利申请 No. 12/151,810、美国专利申请 No. 12/152,084、美国专利申请 No. 12/151,809、美国专利 No. 7,905,942、美国专利申请 No. 12/152,111、美国专利公开 2008/0280756、美国专利公开 2008/0277270、美国专利申请 No. 12/001,643、美国专利申请 No. 12/474,081、美国专利申请 No. 12/001,602、美国专利申请 No. 12/001,644、美国专利申请 No. 12/962,518、美国专利申请 No. 12/962,473、美国专利申请 No. 12/962,490、美国专利申请 No. 12/969,264、美国专利申请 No. 12/962,508、美国专利申请 No. 12/965,745、美国专利申请 No. 12/969,503 和美国专利申请 No. 13/033,514、WO 2011/081834 (PCT/US2010/59763)

和 US 2011/0143915 (美国专利申请 No. 12/962, 473)。

[0109] 具有抑制的铂系金属迁移的 NNmTM颗粒

[0110] 包含带有复合纳米颗粒的氧化铝微米级载体颗粒且其中复合纳米颗粒在还原条件下制备的氧化 NNmTM颗粒对在催化转化器应用中的使用而言特别有利。催化纳米颗粒的铂系金属对载体纳米颗粒的部分还原 $\text{Al}_2\text{O}_{(3-x)}$ 表面具有比对微米级载体颗粒的 Al_2O_3 表面更大的亲合力。因此,在升高的温度下,结合在相邻 $\text{Al}_2\text{O}_{(3-x)}$ 载体纳米颗粒上的相邻 PGM 纳米颗粒较不可能在 Al_2O_3 微米级载体颗粒表面上迁移并聚集成较大的催化剂团块。由于催化剂的较大聚集具有较小的表面积,且较无效地作为催化剂,迁移和聚集的抑制提供关于 NNmTM颗粒的显著优点。相反,通过湿化学沉淀而沉积在氧化铝载体上的钯和铂颗粒证明较高的迁移率和迁移,形成催化剂的聚集并导致随时间降低的催化效力(即催化剂老化)。

[0111] 氧化钡颗粒

[0112] 氧化钡纳米颗粒和氧化钡微米颗粒可通过上文关于氧化和还原纳米上载纳米颗粒描述的等离子体基方法制备。可将氧化钡进料供入等离子体枪中,在那里将材料气化。

[0113] 在一些实施方案中,氧化钡纳米颗粒具有约 20nm 或更小,或者约 15nm 或更小,或者约 10nm 至约 20nm,即约 $15\text{nm} \pm 5\text{nm}$,或者约 10nm 至约 15nm,即约 $12.5\text{nm} \pm 2.5\text{nm}$ 的平均直径。在一些实施方案中,氧化钡纳米颗粒具有约 20nm 或更小,或者约 15nm 或更小,或者约 10nm 至约 20nm,即约 $15\text{nm} \pm 5\text{nm}$,或者约 10nm 至约 15nm,即约 $12.5\text{nm} \pm 2.5\text{nm}$ 的直径。

[0114] 在一些实施方案中,氧化钡微米颗粒具有约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 或更小,或者约 $8\text{ }\mu\text{m}$ 或更小,或者约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 或更小,或者约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 或更小,或者约 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 或更小,或者约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 或更小,或者约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 或更小的平均直径。在一些实施方案中,氧化钡微米颗粒具有约 $6\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $10\text{ }\mu\text{m}$,即约 $8\text{ }\mu\text{m} \pm 2\text{ }\mu\text{m}$,或者约 $7\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $9\text{ }\mu\text{m}$,即约 $8\text{ }\mu\text{m} \pm 1\text{ }\mu\text{m}$ 的平均直径。在一些实施方案中,氧化钡微米颗粒具有约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $2\text{ }\mu\text{m}$,即约 $1.25\text{ }\mu\text{m} \pm 0.75\text{ }\mu\text{m}$,或者约 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $1.5\text{ }\mu\text{m}$,即约 $1.25\text{ }\mu\text{m} \pm 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 的平均直径。

[0115] 氧化钡纳米颗粒可浸入微米级氧化铝载体中。浸渍这些载体的程序可类似于上文关于氧化复合纳米颗粒浸入微米级 Al_2O_3 载体中所述的方法。优选,氧化钡纳米颗粒通过将氧化钡纳米颗粒的分散体施用于关于氧化纳米颗粒所述多孔微米级 Al_2O_3 上而制备。多孔微米级 Al_2O_3 粉末可用小百分数的镧(约 2%至约 4% La) 稳定化。适用的一种商业氧化铝粉末为 MI-386。

[0116] 纳米级 BaO: 氧化铝比的示例范围包括作为重量百分数表示 1-20% BaO:80-99% 氧化铝微米载体;2-15% BaO:85-98% 氧化铝微米载体;5-12% BaO:88-95% 氧化铝微米载体;和约 10% BaO: 约 90% 氧化铝微米载体。在一个实施方案中,纳米 BaO 浸渍氧化铝包含 10 重量%或约 10 重量%纳米 BaO 和 90 重量%或约 90 重量%氧化铝。

[0117] 氧化钡微米颗粒通过在需要时将它们以所需量与其它固体成分一起加入载体涂料中而简单地使用。

[0118] 基质

[0119] 初始基质优选为显示良好热稳定性,包括耐热冲击性且所述载体涂层可以以稳定的方式固定于其上的催化转化器基质。合适的基质包括但不限于由堇青石或其它陶瓷材料形成的基质,和由金属形成的基质。基质可包含栅格阵列结构或卷箔结构,其提供大量通道

并产生高表面积。催化转化器中具有施涂的载体涂层的涂覆基质的高表面积提供对流过催化转化器的废气的有效处理。

[0120] 可以,但不需要将角落填充层或者缓冲层或粘附层如薄勃姆石层在施涂任何活性载体涂层以前施涂于基质上。使用三效载体涂层的用于汽油机的堇青石基质通常具有约 900 个通道每平方英寸 (cpsi),具有 2.5 密尔壁厚度。

[0121] 包含微米上载纳米上载纳米颗粒的载体涂层

[0122] 催化活性颗粒结合在载体颗粒上并可作为载体涂层的一部分施涂于催化转化器的基质上。催化活性颗粒对废气中的不同气体呈反应性。例如,包含铂或钯纳米颗粒的催化活性颗粒对烃气体和一氧化碳呈氧化性,且包含铈的催化活性颗粒对氮氧化物呈还原性。

[0123] 载体涂层可包含氧化纳米颗粒、还原纳米颗粒或氧化纳米颗粒和还原纳米颗粒。包含微米载体上载氧化纳米颗粒或微米载体上载还原纳米颗粒的载体涂层可用于涂覆基质,使得带有复合纳米颗粒的氧化催化活性颗粒和带有复合纳米颗粒的还原催化活性颗粒在基质上的分开载体涂层中。在可选实施方案中,包含微米载体上载氧化纳米颗粒和微米载体上载还原纳米颗粒的载体涂层可用于涂覆基质,使得带有复合纳米颗粒的氧化催化活性颗粒和带有复合纳米颗粒的还原催化活性颗粒在基质上的相同涂层中。

[0124] 载体涂层可包含对废气呈较小活性或呈惰性的材料。这类材料可作为反应性催化剂的载体并入或者用于提供贵金属的表面积。在一些实施方案中,含催化剂载体涂料组合物进一步包含“间隔剂”或“填料”颗粒,其中间隔剂颗粒可例如为陶瓷、金属氧化物或金属颗粒。在一些实施方案中,间隔剂颗粒可以为氧化铝或勃姆石。

[0125] 在某些实施方案中,载体涂层可包含储氧组分。储氧组分具有储氧能力,借助所述能力,催化剂可在废气为氧气过量状态(氧化气氛)时聚集氧基,并在废气为贫氧状态(还原气氛)时释放聚集的氧气。借助储氧组分,一氧化碳和烃可甚至在贫氧状态下有效地氧化成 CO_2 。材料如二氧化铈(CeO_2 ,也称为“二氧化铈”)和氧化铈锆($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$)可用作储氧组分。在一些实施方案中,微米级氧化铈锆作为储氧组分包含在载体涂层中。

[0126] 在某些实施方案中,载体涂层可包含吸收剂以结合 NO_x 和 SO_x 化合物。在一些实施方案中,与氧化铝载体一起使用的纳米氧化钡颗粒或微米级氧化钡颗粒作为吸收剂包含在载体涂层中。

[0127] 在以下描述中,载体涂料组合物的组分的百分数根据存在于载体涂料组合物中的固体的量提供,因为载体涂料组合物可以以含水悬浮液或者在一些情况下作为干粉末提供。催化剂层(或者含催化剂层)指在将它施涂于基质上,干燥并煅烧以后的含催化剂载体涂料组合物。本文提及的催化剂层包括包含氧化催化活性颗粒的层或者包含还原催化活性颗粒的层,或者包含氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒的载体涂层。

[0128] 下表 1 提供不同载体涂层构型的实施方案:

[0129] 表 1:载体涂层构型

[0130]

双层载体涂层构型-分开氧化和还原载体涂层	单层载体涂层构型-组合氧化和还原载体涂层
使用不具有 BaO 的氧化铝填料的双层载体涂层构型	使用不具有 BaO 的氧化铝填料的单层载体涂层构型
1a) 基质-氧化载体涂层-还原载体涂层(不具有 BaO 的 MI-386 氧化铝填料)	5) 基质-组合氧化/还原载体涂层(不具有 BaO 的 MI-386 氧化铝填料)
1b) 基质-还原载体涂层-氧化载体涂层(不具有 BaO 的 MI-386 氧化铝填料)	
使用带有纳米 BaO 的氧化铝填料的双层载体涂层构型	使用带有纳米 BaO 的氧化铝填料的单层载体涂层构型
2a) 基质-氧化载体涂层-还原载体涂层(带有纳米 BaO 的 MI-386 氧化铝填料)	6) 基质-组合氧化/还原载体涂层(带有纳米 BaO 的 MI-386 氧化铝填料)
2b) 基质-还原载体涂层-氧化载体涂层(带有纳米 BaO 的 MI-386 氧化铝填料)	
使用与氧化铝填料混合的微米 BaO 的双层载体涂层构型	使用与氧化铝填料混合的微米 BaO 的单层载体涂层构型
3a) 基质-氧化载体涂层-还原载体涂层(与 MI-386 氧化铝填料混合的微米 BaO)	7) 基质-组合氧化/还原载体涂层(与 MI-386 氧化铝填料混合的微米 BaO)
3b) 基质-还原载体涂层-氧化载体涂层(与 MI-386 氧化铝填料混合的微米 BaO)	
使用具有纳米 BaO 和混入的微米 BaO 的氧化铝填料的双层载体涂层构型	使用具有纳米 BaO 和微米 BaO 二者的氧化铝填料的单层载体涂层构型
4a) 基质-氧化载体涂层-还原载体涂层(混合微米 BaO 和/或带有纳米 BaO 的 MI-386 氧化铝填料)	8) 基质-组合氧化/还原载体涂层(混合微米 BaO 和带有纳米 BaO 的 MI-386 氧化铝填料)
4b) 基质-还原载体涂层-氧化载体涂层(混合微米 BaO 和/或带有纳米 BaO 的 MI-386 氧化铝填料)	

[0131] 双层载体涂层构型 - 分开氧化和还原载体涂层

[0132] 氧化载体涂层组分

[0133] 在一些实施方案中, 双层构型(表 1 中的构型 1a、1b、3a 和 3b) 中的氧化载体涂层包含, 基本由或者由氧化微米上载纳米上载纳米 (NNmTM) 颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和具有或不具有 BaO 的氧化铝填料颗粒(例如 MI-386) 组成。氧化载体涂层组分和还原载体涂层组分的组成可如下文所述而不管载体涂层沉积的顺序。

[0134] 在一些实施方案中, NNmTM颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 35% 至约 75 重量%。在一些实施方案中, NNmTM颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 45% 至约 65 重量%。在一些实施方案中, NNmTM颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 50% 至约 60 重量%。在一些实施方案中, NNmTM颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 55 重量%。优选氧化 NNmTM颗粒中的催化活性颗粒为 NNmTM颗粒中 1.5-2 重量%负载的钨。在另一实施方案中, 氧化 NNmTM颗粒中的催化活性颗粒为 NNmTM颗粒中 1.0-2 重量%负载的钨。钨、铂以及铂和钨 / 铂混合物也可以以前文所述负载使用。

[0135] 关于还原 NNmTM载体颗粒描述的微米级多孔氧化铈锆颗粒可用于氧化载体涂料

配制剂中的微米级多孔氧化铈锆组分。在一些实施方案中,微米级多孔氧化铈锆颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 5% 至约 25 重量%。在一些实施方案中,微米级多孔氧化铈锆颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 10% 至约 20 重量%。在一些实施方案中,微米级多孔氧化铈锆颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 12% 至约 17 重量%。在一些实施方案中,微米级多孔氧化铈锆颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 15 重量%。

[0136] 在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 0.5% 至约 10 重量%。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 1% 至约 7 重量%。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 2% 至约 5 重量%。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 3 重量%。

[0137] 在一些实施方案中,氧化铝填料颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 10% 至约 40 重量%。在一些实施方案中,氧化铝填料 / 密封剂颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料 / 密封剂颗粒的组分的约 20% 至约 35 重量%。在一些实施方案中,氧化铝填料 / 密封剂颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 25% 至约 30 重量%。在一些实施方案中,氧化铝填料颗粒构成 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 27 重量%。氧化铝填料颗粒可以为多孔镧稳定化氧化铝,例如 MI-386。在一些实施方案中,可使用不同的填料颗粒代替一些或所有氧化铝颗粒。

[0138] 在氧化载体涂层中,0-100% 的氧化铝填料颗粒可以为用纳米级 BaO 颗粒浸渍的氧化铝、与微米级 BaO 颗粒混合的氧化铝,或者用纳米级 BaO 颗粒浸渍和与微米级 BaO 颗粒混合的氧化铝。在一些实施方案中,可使用 1 重量% 至 100 重量%、20 重量% 至 80 重量% 或 30 重量% 至 60 重量% 微米级 BaO 代替非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,常规 MI-386 和 BaO 浸渍 MI-386 (用纳米级 BaO 颗粒浸渍) 的 50:50 混合物,或者 MI-386 和微米级 BaO 颗粒的 50:50 混合物,或者用纳米级 BaO 颗粒浸渍和与微米级 BaO 颗粒混合的 MI-386 的混合物可用于载体涂层的该组分。在一些实施方案中,氧化铝可包含 5-30% 纳米 BaO 浸渍氧化铝和 70-95% 非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,氧化铝可包含 5-20% 纳米 BaO 浸渍氧化铝和 80-95% 非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,氧化铝可包含 8-16% 纳米 BaO 浸渍氧化铝和 84-92% 非 BaO 浸渍氧化铝。在一个实施方案中,将 12% 或约 12% 纳米 BaO 浸渍氧化铝与 88% 或约 88% 的不具有浸渍 BaO 的氧化铝混合。在一个实施方案中,将 10% 或约 10% 纳米 BaO 浸渍氧化铝与 90% 或约 90% 的不具有浸渍 BaO 的氧化铝混合。

[0139] 在一些实施方案中,氧化铝可包含 5-30% 微米级 BaO 和 70-95% 非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,氧化铝可包含 5-20% 微米级 BaO 和 80-95% 非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,氧化铝可包含 8-16% 微米级 BaO 和 84-92% 非 BaO 浸渍氧化铝。在一个实施方案中,将 12% 或约 12% 微米级 BaO 与 88% 或约 88% 的不具有浸渍 BaO 的氧化铝混合。在一个实施方案中,将 10% 或约 10% 微米级 BaO 与 90% 或约 90% 的不具有浸渍 BaO 的氧化铝混合。

[0140] 关于纳米级 BaO-氧化铝比,即浸入氧化铝中的纳米 BaO 的量的范围包括作为重量百分数表示,1-20% BaO:80-99%氧化铝微米载体;2-15% BaO:85-98%氧化铝微米载体;5-12% BaO:88-95%氧化铝微米载体;和约 10% BaO 至约 90%氧化铝微米载体。在一个实施方案中,纳米 BaO 浸渍氧化铝包含 10 重量%或约 10 重量%纳米 BaO 和 90 重量%或约 90 重量%氧化铝。

[0141] 还原载体涂层组分

[0142] 在一些实施方案中,双层构型(表 1 中的构型 1a、1b、3a 和 3b)中的还原载体涂层包含,基本由,或者由还原微米上载纳米上载纳米(NNmTM)颗粒、勃姆石颗粒和具有或不具有 BaO 的氧化铝填料/密封剂颗粒(例如 MI-386)组成。

[0143] 在一些实施方案中,还原 NNmTM颗粒构成 NNmTM颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组合的约 40 重量%至约 95 重量%。在一些实施方案中,还原 NNmTM颗粒构成 NNmTM颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组合的约 50 重量%至约 95 重量%。在一些实施方案中,NNmTM颗粒构成 NNmTM颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组合的约 60 重量%至约 90 重量%。在一些实施方案中,NNmTM颗粒构成 NNmTM颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组合的约 75 重量%至约 85 重量%。在一些实施方案中,NNmTM颗粒构成 NNmTM颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组合的约 80 重量%。优选 NNmTM颗粒中的催化活性颗粒为在 NNmTM颗粒中约 0.3 重量%负载的铑,也可使用先前所述的其它负载。

[0144] 在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成 NNmTM颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组合的约 0.5 重量%至约 10 重量%。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成 NNmTM颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组合的约 1 重量%至约 7 重量%。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成 NNmTM颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组合的约 2 重量%至约 5 重量%。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成 NNmTM颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组合的约 3 重量%。

[0145] 在一些实施方案中,氧化铝填料颗粒构成 NNmTM颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组合的约 5 重量%至约 30 重量%。在一些实施方案中,氧化铝填料/密封剂颗粒构成 NNmTM颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组合的约 10 重量%至约 25 重量%。在一些实施方案中,氧化铝填料/密封剂颗粒构成 NNmTM颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组合的约 15 重量%至约 20 重量%。在一些实施方案中,氧化铝填料颗粒构成 NNmTM颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组合的约 17 重量%。氧化铝填料颗粒可以为多孔钨稳定化氧化铝,例如 MI-386。在一些实施方案中,可使用不同的填料颗粒代替一些或所有氧化铝颗粒。

[0146] 在还原载体涂层中,0-100%氧化铝填料颗粒可以为用纳米级 BaO 颗粒浸渍的氧化铝、与微米级 BaO 颗粒混合的氧化铝,或者用纳米级 BaO 颗粒浸渍和与微米级 BaO 颗粒混合的氧化铝。在一些实施方案中,可使用 1 重量%至 100 重量%、20 重量%至 80 重量%或 30 重量%至 60 重量%微米级 BaO 代替非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,常规 MI-386 和 BaO 浸渍 MI-386(用纳米级 BaO 颗粒浸渍)的 50:50 混合物、MI-386 和微米级 BaO 颗粒的 50:50 混合物或者用纳米级 BaO 颗粒浸渍和与微米级 BaO 颗粒混合的 MI-386 的混合物可用于载体涂层的该组分。在一些实施方案中,氧化铝可包含 5-30%纳米 BaO 浸渍氧化铝和 70-95%非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,氧化铝可包含 5-20%纳米 BaO 浸渍氧

化铝和 80-95% 非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,氧化铝可包含 8-16% 纳米 BaO 浸渍氧化铝和 84-92% 非 BaO 浸渍氧化铝。在一个实施方案中,将 12% 或约 12% 纳米 BaO 浸渍氧化铝与 88% 或约 88% 的不具有浸渍 BaO 的氧化铝混合。在一个实施方案中,将 10% 或约 10% 纳米 BaO 浸渍氧化铝与 90% 或约 90% 的不具有浸渍 BaO 的氧化铝混合。

[0147] 在一些实施方案中,氧化铝可包含 5-30% 微米级 BaO 和 70-95% 非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,氧化铝可包含 5-20% 微米级 BaO 和 80-95% 非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,氧化铝可包含 8-16% 微米级 BaO 和 84-92% 非 BaO 浸渍氧化铝。在一个实施方案中,将 12% 或约 12% 微米级 BaO 与 88% 或约 88% 的不具有浸渍 BaO 的氧化铝混合。在一个实施方案中,将 10% 或约 10% 微米级 BaO 与 90% 或约 90% 的不具有浸渍 BaO 的氧化铝混合。

[0148] 纳米级 BaO-氧化铝比,即浸入氧化铝中的纳米 BaO 的量的范围包括作为重量百分数表示,1-20% BaO:80-99% 氧化铝微米载体;2-15% BaO:85-98% 氧化铝微米载体;5-12% BaO:88-95% 氧化铝微米载体;和约 10% BaO 至约 90% 氧化铝微米载体。在一个实施方案中,纳米 BaO 浸渍氧化铝包含 10 重量%或约 10 重量%纳米 BaO 和 90 重量%或约 90 重量%氧化铝。

[0149] 单层载体涂层构型;组合载体涂层组分

[0150] 在一些实施方案中,单层构型(表 1 中的构型 2 和 4)中的组合载体涂层包含,基本由,或者由氧化微米上载纳米上载纳米(NNmTM)颗粒、还原微米上载纳米上载纳米(NNmTM)颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和具有或不具有 BaO 的氧化铝填料颗粒(例如 MI-386)组成。

[0151] 在一些实施方案中,氧化 NNmTM颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 25 重量%至约 75 重量%。在一些实施方案中,氧化 NNmTM颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 35 重量%至约 55 重量%。在一些实施方案中,氧化 NNmTM颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 40 重量%至约 50 重量%。在一些实施方案中,氧化 NNmTM颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 45 重量%。优选,氧化 NNmTM颗粒中的催化活性颗粒为在 NNmTM颗粒中 1.3-2.0 重量%负载的钯。钯、铂以及铂和钯/铂混合物也可以以前文所述负载使用。

[0152] 在一些实施方案中,还原 NNmTM颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 5 重量%至约 50 重量%。在一些实施方案中,还原 NNmTM颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 10 重量%至约 40 重量%。在一些实施方案中,还原 NNmTM颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 20 重量%至约 30 重量%。在一些实施方案中,还原 NNmTM颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 25 重量%。优选,还原 NNmTM颗粒中的催化活性颗粒为在还原 NNmTM颗粒中 0.3 重量%负载的铈。也可使用前文所述其它负载。

[0153] 关于还原 NNmTM载体颗粒描述的微米级多孔氧化铈锆颗粒也可用于组合载体涂料

配制剂中的微米级多孔氧化铈锆组分。在一些实施方案中,微米级多孔氧化铈锆颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 1 重量%至约 40 重量%。在一些实施方案中,微米级多孔氧化铈锆颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 5 重量%至约 30 重量%。在一些实施方案中,微米级多孔氧化铈锆颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 10 重量%至约 20 重量%。在一些实施方案中,微米级多孔氧化铈锆颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 15 重量%。

[0154] 在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 0.5 重量%至约 10 重量%。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 1 重量%至约 7 重量%。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 2 重量%至约 5 重量%。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 3 重量%。

[0155] 在一些实施方案中,氧化铝填料颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 1 重量%至约 25 重量%。在一些实施方案中,氧化铝填料颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 5 重量%至约 20 重量%。在一些实施方案中,氧化铝填料颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 10 重量%至约 15 重量%。在一些实施方案中,氧化铝填料颗粒构成氧化 NNmTM颗粒、还原 NNmTM颗粒、氧化铈锆颗粒、勃姆石颗粒和氧化铝填料颗粒的组分的约 12 重量%。氧化铝填料颗粒可以为多孔镧稳定化氧化铝,例如 MI-386。在一些实施方案中,可使用不同的填料颗粒代替一些或所有氧化铝颗粒。

[0156] 在组合载体涂层中,0-100%氧化铝填料颗粒可以为用纳米级 BaO 颗粒浸渍的氧化铝、与微米级 BaO 颗粒混合的氧化铝,或者用纳米级 BaO 颗粒浸渍和与微米级 BaO 颗粒混合的氧化铝。在一些实施方案中,可使用 1 重量%至 100 重量%、20 重量%至 80 重量%或 30 重量%至 60 重量%微米级 BaO 代替非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,常规 MI-386 和 BaO 浸渍 MI-386(用纳米级 BaO 颗粒浸渍)的 50:50 混合物、MI-386 和微米级 BaO 颗粒的 50:50 混合物,或者用纳米级 BaO 颗粒浸渍和与微米级 BaO 颗粒混合的 MI-386 的混合物可用于载体涂层的该组分。在一些实施方案中,氧化铝可包含 5-30%纳米 BaO 浸渍氧化铝和 70-95%非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,氧化铝可包含 5-20%纳米 BaO 浸渍氧化铝和 80-95%非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,氧化铝可包含 8-16%纳米 BaO 浸渍氧化铝和 84-92%非 BaO 浸渍氧化铝。在一个实施方案中,将 12%或约 12%纳米 BaO 浸渍氧化铝与 88%或约 88%的不具有浸渍 BaO 的氧化铝混合。在一个实施方案中,将 10%或约 10%纳米 BaO 浸渍氧化铝与 90%或约 90%的不具有浸渍 BaO 的氧化铝混合。

[0157] 在一些实施方案中,氧化铝可包含 5-30%微米级 BaO 和 70-95%非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,氧化铝可包含 5-20%微米级 BaO 和 80-95%非 BaO 浸渍氧化铝。在一些实施方案中,氧化铝可包含 8-16%微米级 BaO 和 84-92%非 BaO 浸渍氧化铝。在一个

实施方案中,将 12%或约 12%微米级 BaO 与 88%或约 88%的不具有浸渍 BaO 的氧化铝混合。在一个实施方案中,将 10%或约 10%微米级 BaO 与 90%或约 90%的不具有浸渍 BaO 的氧化铝混合。

[0158] 纳米级 BaO-氧化铝比,即浸入氧化铝中的纳米 BaO 的量的范围包括作为重量百分数表示,1-20% BaO:80-99%氧化铝微米载体;2-15% BaO:85-98%氧化铝微米载体;5%-12% BaO:88-95%氧化铝微米载体;和约 10% BaO 至约 90%氧化铝微米载体。在一个实施方案中,纳米 BaO 浸渍氧化铝包含 10 重量%或约 10 重量%纳米 BaO 和 90 重量%或约 90 重量%氧化铝。

[0159] 在一些实施方案中,在将基质用含催化剂载体涂料组合物涂覆以前,将含催化剂载体涂料组合物与水 and 酸如乙酸混合,由此形成含催化剂载体涂料组合物、水和酸的含水混合物。然后将含催化剂载体涂料组合物、水和酸的这一含水混合物施涂于基质上(其中基质可以已具有或不具有施涂于其上的其他载体涂层)。在一些实施方案中,在将它施涂于基质上以前将该含水混合物的 pH 调整至约 2 至约 7 的 pH 水平。在一些实施方案中,在将它施涂于基质上以前将该含水混合物的 pH 调整至约 4 的 pH 水平。在一些实施方案中,含水载体涂料的粘度通过与纤维素溶液、玉米淀粉或类似的增稠剂混合而调整。在一些实施方案中,将粘度调整至约 300cP 至约 1200cP 的值。

[0160] 在一些实施方案中,含有氧化催化剂,钨或铂的载体涂料组合物包含约 50g/l 至约 300g/l,例如约 150g/l 至约 250g/l、约 175g/l 至约 225g/l 或者约 185g/l 至约 210g/l 或约 200g/l 钨或铂的厚度。

[0161] 在一些实施方案中,含有还原催化剂,铈的载体涂料组合物包含 10g/l 至约 150g/l,例如约 50g/l 至约 120g/l、约 60g/l 至约 100g/l,或者约 70g/l 至约 90g/l,或者约 80g/l 铈的厚度。

[0162] 制备包含用于氧化反应的催化剂的载体涂层的方法:

[0163] 可将氧化微米上载纳米上载纳米催化活性材料(例如微米上载纳米上载纳米 Pd 或纳米 Pt)与 La 稳定化微米级 Al_2O_3 、勃姆石和水混合以形成载体涂料淤浆。在一些情况下,混合物包含约 55 重量%催化活性材料(不具有贵金属的纳米上载纳米和纳米级 Al_2O_3)、约 27 重量%微米级 Al_2O_3 、约 3 重量%勃姆石和 15%微米 CZ。在一些情况下,调整载体涂层以具有 4 或约 4 的 pH。

[0164] 用于制备包含用于还原反应的催化剂的载体涂层的程序

[0165] 将还原微米上载纳米上载纳米催化活性材料(例如 Rh)与微米级氧化铈锆、勃姆石和水混合以形成载体涂料淤浆。在一些情况下,混合物包含 80 重量%催化活性材料(例如微米 CZ 上载纳米 CZ 上载纳米铈)、3 重量%勃姆石和 17%MI 386 Al_2O_3 。在一些情况下,调整载体涂层以具有 4 或约 4 的 pH。

[0166] 具有氧化纳米颗粒和还原纳米颗粒的分开层的涂覆基质

[0167] 氧化和还原纳米颗粒可以在相同或不同的层中。优选氧化纳米颗粒与还原纳米颗粒的比为 2:1-100:1,为 3:1-70:1,或者为 6:1-40:1。

[0168] 不同层中的氧化和还原催化剂

[0169] 涂覆基质可包含含有氧化催化活性纳米颗粒的第一层载体涂层和含有还原催化活性纳米颗粒的第二层载体涂层。在某些实施方案中,氧化催化活性纳米颗粒不与还原催

化活性纳米颗粒反应。

[0170] 可将包含用于氧化的催化剂的载体涂层和包含用于还原的催化剂的载体涂层施涂于具有栅格阵列结构如蜂窝状结构的整体制品上。在一些情况下,载体涂层可形成在整体制品的通道中的层状结构。在一些情况下,可首先施涂包含用于氧化反应的催化剂的载体涂层。在一些情况下,可首先施涂包含用于还原反应的催化剂的载体涂层。载体涂层施涂于整体制品上可例如通过将整体制品浸入载体涂料淤浆中而实现。在将淤浆干燥以后,可将整体制品在烘箱中在 550℃ 下烘烤 1 小时。接着,可将整体制品浸入第二载体涂料淤浆中。在第二次浸渍的淤浆干燥以后,可将整体制品再次在烘箱中在 550℃ 下烘烤 1 小时。

[0171] 本领域技术人员能够使用典型方法或程序施涂根据上述程序制备的载体涂层以制备可用于各种领域中的催化转化器,例如用于柴油机和 / 或其它机动车辆的催化转化器。

[0172] 在相同层中的氧化和还原催化剂

[0173] 下面是用于制备包含在相同载体涂层中的氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒的涂覆基质的实验程序。将氧化和还原催化活性材料与微米级氧化铈锆、微米级氧化铝、勃姆石和水混合以形成载体涂料淤浆。在一些实施方案中,调整载体涂层以具有约 4 的 pH。

[0174] 包含用于氧化和还原反应的催化剂的载体涂层可以在一组单一程序中施涂于具有栅格阵列结构的整体制品上。载体涂层施涂于整体制品上可通过将整体制品浸入载体涂料淤浆中而实现。在将淤浆干燥以后,将整体制品在烘箱中在 550℃ 下烘烤 1 小时。

[0175] 本领域技术人员能够使用典型的方法或程序施涂根据上述程序制备的载体涂层以制备可用于各种领域中的催化转化器,例如用于柴油机和 / 或其它机动车辆的催化转化器。

[0176] 图 1 显示根据本公开内容的实施方案的催化转化器 100 的图示说明。催化转化器 100 可安装在机动车辆 102 中。机动车辆 102 包含发动机 104。发动机可以燃烧化石燃料、柴油或汽油并产生能量和废气。废气由催化转化器 100 处理。催化转化器 100 可包含栅格阵列结构 106。栅格阵列结构可涂有第一层载体涂层 108 和第二层载体涂层 150。载体涂层的第一层 108 和第二层 150 的位置是可互换的,使得在一些实施方案中,第一层可在第二层上,而在可选实施方案中,第二层可在第一层上。在某些实施方案中,第二层覆盖基质的至少一部分,且第一层覆盖第二层的至少一部分。在某些实施方案中,第一层覆盖基质的至少一部分,且第二层覆盖第一层的至少一部分。

[0177] 载体涂层 108、150 可包含不同的化学组合物。包含在载体涂层 108 中的组合物可对存在于废气中的不同于载体涂层 150 的组合物呈反应性的气体的气体呈反应性。在一些实施方案中,载体涂层 108 包含活性催化材料 120、氧化铈锆 122、勃姆石 126 和 / 或其它材料。活性催化材料 120 可包含微米级载体 110。纳米颗粒可固定在微米级载体 110 上以防止纳米材料的群集或烧结。纳米材料可包括氧化催化剂如 Pd 纳米颗粒 116、纳米级贵金属载体 118 如纳米级氧化铝和不具有任何连接在其上的活性催化材料的纳米级氧化铝 114。如图 1 所示,活性催化材料 120 可包含在纳米级 Al_2O_3 118 (例如纳米上载纳米或纳米上载纳米材料 130) 上的贵金属纳米颗粒 116。纳米上载纳米材料 130 随机分布于微米级 Al_2O_3 112 的表面上。

[0178] 在一些实施方案中,载体涂层 150 包含活性催化材料 152、微米级氧化铝 154、勃姆

石 156 和 / 或其它材料。活性催化材料 152 可包含微米级载体 160。纳米材料可固定在微米级载体 160 上以防止纳米材料的群集或烧结。纳米材料可包含还原催化剂如纳米级 Rh 纳米颗粒 162、纳米级贵金属载体 164 如纳米级氧化铈锆和不包含任何活性催化材料的纳米级氧化铈锆 166。

[0179] 图 2 为阐述根据本公开内容的实施方案的三效催化剂体系制备方法 500 的流程图。三效催化剂体系包含在基质上的分开载体涂层中的氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒。

[0180] 三效催化剂体系制备方法 500 可开始于步骤 502。在步骤 504 中制备用于氧化反应的催化剂。在步骤 506 中制备包含用于氧化反应的催化剂的第一载体涂料。在步骤 508 中制备用于还原反应的催化剂。在步骤 510 中制备包含用于还原反应的催化剂的第二载体涂料。在步骤 512 中将第一载体涂料或第二载体涂料施涂于基质上。在步骤 514 中将基质干燥。在步骤 516 中将载体涂层覆盖基质在烘箱中烘烤, 容许形成氧化物 - 氧化物键, 得到固定化纳米颗粒。在步骤 520 中将其它载体涂料施涂于基质上。在步骤 522 中将基质干燥。在步骤 524 中将包含在分开层中的氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒的载体涂层覆盖基质在烘箱中烘烤, 容许形成氧化物 - 氧化物键。方法 500 在步骤 526 中结束。在烘烤方法期间形成的氧化物 - 氧化物键牢固地保持在纳米颗粒上, 使得避免氧化纳米颗粒和 / 或还原纳米颗粒在高温下移动且彼此相遇并反应的机会。

[0181] 具有在相同层中的氧化纳米颗粒和还原纳米颗粒的涂覆基质

[0182] 在某些实施方案中, 涂覆基质包含含有氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒的载体涂层。在某些实施方案中, 氧化催化活性纳米颗粒不与还原催化活性纳米颗粒反应或结合, 尽管在相同层中。

[0183] 图 3 显示根据一些实施方案的催化转化器 100 的图示说明。催化转化器 100 可安装在机动车辆 102 中。机动车辆 102 包含发动机 104。发动机可以燃烧化石燃料、柴油或汽油并产生能量和废气。废气由催化转化器 100 处理。催化转化器 100 可包含栅格阵列结构 106。栅格阵列结构可涂有包含氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒的一层载体涂层 108。

[0184] 载体涂层 108 可包含不同的化学组合物。包含在载体涂层 108 中的不同组合物可对存在于废气中的不同气体呈反应性。在一些实施方案中, 载体涂层 108 包含氧化组合物 110 和还原组合物 112。在一些实施方案中, 载体涂层 108 还包含勃姆石 114、微米级氧化铈锆 116 和微米级氧化铝 120。

[0185] 活性催化材料 110 可包含微米级载体 122, 例如微米级氧化铝。纳米材料可固定在微米级载体 122 上以防止纳米材料的群集或烧结。纳米材料可包含贵金属, 例如 Pd 纳米颗粒 124, 纳米级贵金属载体 126, 例如纳米级氧化铝, 和不包含任何活性催化材料的纳米级氧化铝 128。如图 3 所示, 可将在纳米级 Al_2O_3 126 (纳米上载纳米材料 130) 上的贵金属纳米颗粒 124 与纳米级 Al_2O_3 128 混合以随机分布于形成活性催化材料 110 的微米级 Al_2O_3 122 的表面上。纳米级 Al_2O_3 128 可以为表面上不具有活性催化材料的氧化铝纳米颗粒。

[0186] 活性催化材料 112 可包含微米级载体 132, 例如微米级氧化铈锆。纳米材料可固定在微米级载体 132 上以防止纳米材料的群集或烧结。纳米材料可包含能够成为还原催化剂的贵金属, 例如 Rh 纳米颗粒 134, 纳米级贵金属载体 136, 例如纳米级氧化铈锆, 和表面上不

包含活性催化材料的纳米级氧化铈锆 138。如图 3 所示,可将纳米级氧化铈锆 136(纳米上载纳米材料)上的贵金属纳米颗粒 134 与纳米级氧化铈锆 138 混合以随机分布于微米级氧化铈锆 132 的表面上,形成活性催化材料 112。

[0187] 图 4 为阐述根据一些实施方案的三效催化体系制备方法 200 的流程图。与传统方法相比,在方法 200 中,具有包含在相同层中的氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒的三效催化体系通过使用“一次浸渍”方法制备。一次浸渍方法可用于通过进行一次浸渍程序一次而将包含氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒的混合物施涂于基质上。

[0188] 三效催化体系制备方法 200 可以以步骤 202 开始。在步骤 204 中制备氧化催化活性颗粒。在步骤 206 中制备还原催化活性颗粒。在步骤 208 中将氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒混合以形成三效催化材料。在步骤 210 中将水加入催化材料中以形成载体涂料淤浆。在步骤 212 中将基质浸入该淤浆中,容许三效催化材料保留在基质上。本领域技术人员理解任何方法能够用于将载体涂料淤浆施涂于基质上。例如,能够将载体涂层喷雾以使它保留在基质上。在步骤 214 中将载体涂层覆盖基质干燥。在步骤 216 中将基质在烘箱中烘烤。在步骤 218 中将基质安装在催化转化器中。在步骤 220 中形成具有包含在相同层中的氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒的三效催化转化器。方法 200 可以在步骤 222 中结束。在烘烤方法期间形成的氧化物-氧化物键牢固地保持在纳米颗粒上,使得避免氧化纳米颗粒和/或还原纳米颗粒在高温下移动且彼此相遇并反应的机会。

[0189] 排放系统、车辆和排放性能

[0190] 三效转化 (TWC) 催化剂用于大量领域中,包括处理来自内燃机如汽车、卡车和其它汽油燃烧发动机的废气料流。各政府设置了关于未燃烧烃、一氧化碳和氮氧化物污染物的排放标准并且是老式以及新车辆必须满足的。为满足这类标准,包含 TWC 催化剂的催化转化器位于内燃机的废气管线中。这类催化剂促进未燃烧烃和一氧化碳的废气料流中通过氧气氧化以及氮氧化物还原成氮气。

[0191] 在一些实施方案中,如本文所公开的涂覆基质位于配置以接收来自内燃机的废气的催化转化器内的一定位置上,例如内燃机的排放系统中。催化转化器可与来自汽油机的废气一起使用。催化转化器可安装在包含汽油机的车辆上。

[0192] 涂覆基质置于例如如图 1 和 3 所示的外壳中,所述外壳又置于汽油内燃机的排气系统(也称为废气处理系统)中。内燃机的废气系统接收由发动机通常至排气集管中的废气,并将废气输送至废气处理系统中。排放系统还可包含其它组件,例如氧传感器、HEGO(热废气氧)传感器、UEGO(通用废气氧)传感器、其它气体传感器和温度传感器。排气系统还可包含控制器,例如发动机控制装置(ECU)、微处理器或发动机管理计算机,其可调整车辆中的各种参数(燃料流速、燃料/空气比、燃料注射、发动机定时、阀定时等)以使到达废气处理系统的废气的组分最优化,以便管理释放到环境中的排放。

[0193] “处理”废气如来自汽油机的废气指在释放到环境中以前使废气行进通过排气系统(废气处理系统)。

[0194] 当用于催化转化器中时,用包含本文所公开的微米上载纳米上载纳米颗粒的载体涂料配制剂涂覆的基质提供与其它催化转化器相比明显的改进。涂覆基质可显示出在转化烃、一氧化碳和氮氧化物中与使用湿化学技术且具有相同或更少 PGM 负载的现有商业涂覆基质相当或更好的性能。

[0195] 在一些实施方案中,使用本文所公开的涂覆基质的催化转化器和废气处理系统显示出以下排放:3400mg/英里或更小的CO排放和400mg/英里或更小的NO_x排放;3400mg/英里或更小的CO排放和200mg/英里或更小的NO_x排放;或者1700mg/英里或更小的CO排放和200mg/英里或更小的NO_x排放。用作催化转化器基质的所公开涂覆基质可用于排放系统中以满足或超过这些标准。

[0196] 欧洲的排放极限汇总于URL europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/128186_en.htm上。至2009年9月止有效的Euro 5排放标准规定500mg/km CO排放、180mg/km NO_x排放和230mg/km HC(烃)+NO_x排放的极限。至2014年9月止确定执行的Euro 6排放标准规定500mg/km CO排放、80mg/km NO_x排放和170mg/km HC(烃)+NO_x排放的极限。所公开的催化转化器基质可用于排放系统中以满足或超过这些标准。

[0197] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且载有4.0g/1或更少的PGM的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的PGM负载的催化转化器低至少5℃的一氧化碳熄火温度。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且载有4.0g/1或更少的PGM的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的PGM负载的催化转化器低至少10℃的一氧化碳熄火温度。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且载有4.0g/1或更少的PGM的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的PGM负载的催化转化器低至少15℃的一氧化碳熄火温度。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约50,000km、约50,000英里、约75,000km、约75,000英里、约100,000km、约100,000英里、约125,000km、约125,000英里、约150,000km或约150,000英里以后证明上述性能标准中的任一个(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)。

[0198] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且载有4.0g/1或更少的PGM的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的PGM负载的催化转化器低至少5℃的烃熄火温度。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且载有4.0g/1或更少的PGM的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的PGM负载的催化转化器低至少10℃的烃熄火温度。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且载有4.0g/1或更少的PGM的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的PGM负载的催化转化器低至少15℃的烃熄火温度。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约50,000km、约50,000英里、约75,000km、约75,000英里、约100,000km、约100,000英里、约125,000km、约125,000英里、约150,000km或约150,000英里以后证明上述性能标准中的任一个(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)。

[0199] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且载有4.0g/1或更少的PGM的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的PGM负载的催化转化器低至少5℃的氮氧化物熄火温度。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且载有4.0g/1或更少的PGM的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的PGM负载的催化转化器低至少10℃的氮氧化物熄火温度。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且载有4.0g/1或更少的PGM的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的PGM负载的催化转化器低至少15℃的氮氧化物熄火温度。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约50,000km、约50,000英里、约75,000km、约75,000英里、约

100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0200] 在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且载有 3.0g/l 或更少的 PGM 的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的 PGM 负载的催化转化器低至少 5℃ 的一氧化碳熄火温度。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且载有 3.0g/l 或更少的 PGM 的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的 PGM 负载的催化转化器低至少 10℃ 的一氧化碳熄火温度。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且载有 3.0g/l 或更少的 PGM 的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的 PGM 负载的催化转化器低至少 15℃ 的一氧化碳熄火温度。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0201] 在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且载有 3.0g/l 或更少的 PGM 的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的 PGM 负载的催化转化器低至少 5℃ 的烃熄火温度。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且载有 3.0g/l 或更少的 PGM 的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的 PGM 负载的催化转化器低至少 10℃ 的烃熄火温度。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且载有 3.0g/l 或更少的 PGM 的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的 PGM 负载的催化转化器低至少 15℃ 的烃熄火温度。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0202] 在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且载有 3.0g/l 或更少的 PGM 的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的 PGM 负载的催化转化器低至少 5℃ 的氮氧化物熄火温度。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且载有 3.0g/l 或更少的 PGM 的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的 PGM 负载的催化转化器低至少 10℃ 的氮氧化物熄火温度。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且载有 3.0g/l 或更少的 PGM 的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似的 PGM 负载的催化转化器低至少 15℃ 的氮氧化物熄火温度。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0203] 在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器显示出在用湿化学方法制备的催化转化器的一氧化碳熄火温度的 $\pm 2^\circ\text{C}$ 内的一氧化碳熄火温度，同时用涂覆基质制备的催化转化器使用比用湿化学方法制备的催化转化器少约 30-40% 的催化剂。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约

75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明该性能（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0204] 在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器显示出在用湿化学方法制备的催化转化器的一氧化碳熄灯温度的 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 内的一氧化碳熄灯温度，同时用涂覆基质制备的催化转化器使用比用湿化学方法制备的催化转化器少约 30-40% 的催化剂。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明该性能（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0205] 在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器显示出在用湿化学方法制备的催化转化器的烃熄灯温度的 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 内的一氧化碳熄灯温度，同时用涂覆基质制备的催化转化器使用比用湿化学方法制备的催化转化器少约 30-40% 的催化剂。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明该性能（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0206] 在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器显示出在用湿化学方法制备的催化转化器的烃熄灯温度的 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 内的一氧化碳熄灯温度，同时用涂覆基质制备的催化转化器使用比用湿化学方法制备的催化转化器少约 30-40% 的催化剂。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明该性能（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0207] 在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器显示出在用湿化学方法制备的催化转化器的氮氧化物熄灯温度的 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 内的一氧化碳熄灯温度，同时用涂覆基质制备的催化转化器使用比用湿化学方法制备的催化转化器少约 30-40% 的催化剂。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明该性能（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0208] 在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器显示出在用湿化学方法制备的催化转化器的氮氧化物熄灯温度的 $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 内的一氧化碳熄灯温度，同时用涂覆基质制备的催化转化器使用比用湿化学方法制备的催化转化器少约 30-40% 的催化剂。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明该性能（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0209] 在一些实施方案中，用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转

化器符合美国 EPA 排放要求,同时使用与符合相同标准的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50%或者少至多约 50%的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,涂覆基质用于催化转化器中以满足或超过这些标准。排放要求可以为中间寿命要求或全寿命要求。所述要求可以为 TLEV 要求、LEV 要求或 ULEV 要求。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)。

[0210] 在一些实施方案中,用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA TLEV/LEV 中间寿命要求。在一些实施方案中,用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA TLEV/LEV 全寿命要求。在一些实施方案中,用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA ULEV 中间寿命要求。在一些实施方案中,用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA ULEV 全寿命要求。在一些实施方案中,涂覆基质用于催化转化器中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个。

[0211] 在一些实施方案中,用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA TLEV/LEV 中间寿命要求,同时使用与符合该标准的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50%或者少至多约 50%的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA TLEV/LEV 全寿命要求,同时使用与符合该标准的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50%或者少至多约 50%的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA ULEV 中间寿命要求,同时使用与符合该标准的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50%或者少至多约 50%的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA ULEV 全寿命要求,同时使用与符合该标准的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50%或者少至多约 50%的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA SULEV 中间寿命要求,同时使用与符合该标准的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50%或者少至多约 50%的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA SULEV 全寿命要求,同时使用与符合该标准的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50%或者少至多约 50%的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,涂覆基质用于催化转化器中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操

作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。在一些实施方案中，以上要求为关于轻型车辆的那些。在一些实施方案中，以上要求为关于轻型卡车的那些。在一些实施方案中，以上要求为关于中型车辆的那些。

[0212] 在一些实施方案中，用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 Euro 5 要求。在一些实施方案中，用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 Euro 6 要求。在一些实施方案中，涂覆基质用于催化转化器中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个。

[0213] 在一些实施方案中，用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 Euro 5 要求，同时使用于符合 Euro 5 要求的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50% 或者少至多约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中，涂覆基质用于催化转化器中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0214] 在一些实施方案中，用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 Euro 6 要求，同时使用与符合 Euro 6 要求的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50% 或者少至多约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中，涂覆基质用于催化转化器中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0215] 在一些实施方案中，用在汽油机或汽油车辆上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器显示出 4200mg/ 英里或更小的一氧化碳排放。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 3400mg/ 英里或更小的一氧化碳排放。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 2100mg/ 英里或更小的一氧化碳排放。在另一实施方案中，用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 1700mg/ 英里或更小的一氧化碳排放。在一些实施方案中，涂覆基质用于催化转化器中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个。

[0216] 在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转

化器显示出 500mg/km 或更小的一氧化碳排放。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 375mg/km 或更小的一氧化碳排放。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 250mg/km 或更小的一氧化碳排放。在一些实施方案中,涂覆基质用于催化转化器中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个。

[0217] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 180mg/km 或更小的 NO_x 排放。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 80mg/km 或更小的 NO_x 排放。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 40mg/km 或更小的 NO_x 排放。在一些实施方案中,涂覆基质用于催化转化器中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个。

[0218] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 230mg/km 或更小的 NO_x 加 HC 排放。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 170mg/km 或更小的 NO_x 加 HC 排放。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 85mg/km 或更小的 NO_x 加 HC 排放。在一些实施方案中,涂覆基质用于催化转化器中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个。

[0219] 在一些实施方案中,用涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 500mg/km 或更小的一氧化碳排放,同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50% 或者少至多约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 375mg/km 或更小的一氧化碳排放,同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50% 或者少至多约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 250mg/km 或更小的一氧化碳排放,同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50% 或者少至多约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,涂覆基质用于催化转化器中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、

约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0220] 在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 180mg/km 或更小的 NO_x 排放，同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50% 或者少至多约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 80mg/km 或更小的 NO_x 排放，同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50% 或者少至多约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 40mg/km 或更小的 NO_x 排放，同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50% 或者少至多约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中，涂覆基质用于催化转化器中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0221] 在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 230mg/km 或更小的 NO_x 加 HC 排放，同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50% 或者少至多约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 170mg/km 或更小的 NO_x 加 HC 排放，同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50% 或者少至多约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备且用在汽油机或汽油车辆上的催化转化器显示出 85mg/km 或更小的 NO_x 加 HC 排放，同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少至多约 30%、少至少约 40%、少至多约 40%、少至少约 50% 或者少至多约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中，涂覆基质用于催化转化器中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中，用本发明涂覆基质制备的催化转化器在操作约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里以后证明上述性能标准中的任一个（对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器）。

[0222] 在一些实施方案中，对于上述对比，将关于用本发明基质制备的催化转化器的铂系金属的节约（减少）与以下催化转化器对比：1) 用于所公开的应用（例如用于汽油机或汽油车辆上）的使用湿化学制备的市售催化转化器，或者 2) 使用最小量的铂系金属以实现所述性能标准的用湿化学制备的催化转化器。

[0223] 在一些实施方案中，对于上述对比，在测试以前将本发明涂覆基质和用于市售催

化转化器中的催化剂或者使用湿化学方法制备的催化剂老化（相同的量）。在一些实施方案中，将本发明涂覆基质和用于市售催化转化器中的催化剂基质或者使用湿化学方法制备的催化剂基质老化至约（或者至多约）50,000km、约（或者至多约）50,000 英里、约（或者至多约）75,000km、约（或者至多约）75,000 英里、约（或者至多约）100,000km、约（或者至多约）100,000 英里、约（或者至多约）125,000km、约（或者至多约）125,000 英里、约（或者至多约）150,000km 或约（或者至多约）150,000 英里。在一些实施方案中，对于上述对比，在测试以前将本发明涂覆基质和用于市售催化转化器中的催化剂基质或者使用湿化学方法制备的催化剂基质人工老化（相同的量）。在一些实施方案中，将它们通过加热至约 400℃、约 500℃、约 600℃、约 700℃、约 800℃、约 900℃、约 1000℃、约 1100℃或约 1200℃，保持约（或者至多约）4 小时、约（或者至多约）6 小时、约（或者至多约）8 小时、约（或者至多约）10 小时、约（或者至多约）12 小时、约（或者至多约）14 小时、约（或者至多约）16 小时、约（或者至多约）18 小时、约（或者至多约）20 小时、约（或者至多约）22 小时，或者约（或者至多约）24 小时或约（或者至多约）50 小时而人工老化。在一些实施方案中，将它们通过加热至约 800℃，保持约 16 小时而人工老化。在一个优选实施方案中，将它们通过加热至约 980℃，保持约 10 小时而人工老化。

[0224] 在一些实施方案中，对于上述对比，将关于用本发明基质制备的催化转化器的铂系金属的节约（减少）与以下催化转化器对比：1) 用于所公开的应用（例如用于汽油机或汽油车辆上）的使用湿化学制备的市售催化转化器，或者 2) 使用最小量的铂系金属以实现所述性能标准的用湿化学制备的催化转化器，并且在将本发明涂覆基质和用于市售催化剂中的催化基质或者使用湿化学用最小量的 PGM 以实现所述性能标准而制备的催化剂如上所述老化之后。

[0225] 在一些实施方案中，对于使用本发明涂覆基质的上述催化转化器，对于使用使用本发明涂覆基质的催化转化器的废气处理系统以及对于使用这些催化转化器和废气处理系统的车辆，催化转化器作为柴油氧化催化剂与柴油微粒过滤器一起使用，或者催化转化器作为柴油氧化催化剂与柴油微粒过滤器和选择性催化还原装置一起使用以满足或超过上述关于 CO 和 / 或 NO_x 和 / 或 HC 的标准。

[0226] 示例实施方案

[0227] 通过以下实施方案进一步描述本发明。如果合适且可行的话，各实施方案的特征可与任何其它实施方案组合。

[0228] 实施方案 1. 在一个实施方案中，本发明提供涂覆基质，所述涂覆基质包含：包含结合在第一微米级载体颗粒上的氧化复合纳米颗粒的氧化催化活性颗粒，其中氧化复合纳米颗粒包含第一载体纳米颗粒和一种或多种氧化催化剂纳米颗粒；和包含结合在第二微米级载体颗粒上的还原复合纳米颗粒的还原催化活性颗粒，其中还原复合纳米颗粒包含第二载体纳米颗粒和一种或多种还原催化剂纳米颗粒。

[0229] 实施方案 2. 在实施方案 1 的另一实施方案中，涂覆基质包含至少 2 个载体涂层，其中氧化催化活性颗粒在一个载体涂层中，且还原催化活性颗粒在另一载体涂层中。

[0230] 实施方案 3. 在实施方案 1 的另一实施方案中，氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒在相同载体涂层中。

[0231] 实施方案 4. 在实施方案 1、2 或 3 中任一项的另一实施方案中，氧化催化剂纳米颗

粒包含铂、钯或其混合物。

[0232] 实施方案 5. 在实施方案 1、2 或 3 中任一项的另一实施方案中,氧化催化剂纳米颗粒包含钯。

[0233] 实施方案 6. 在实施方案 1-5 中任一项的另一实施方案中,第一载体纳米颗粒包含氧化铝。

[0234] 实施方案 7. 在实施方案 1-6 中任一项的另一实施方案中,第一微米级载体颗粒包含氧化铝。

[0235] 实施方案 8. 在实施方案 1-7 中任一项的另一实施方案中,将第一微米级载体颗粒在约 700℃至约 1500℃的温度范围下预处理。

[0236] 实施方案 9. 在实施方案 1-8 中任一项的另一实施方案中,还原催化剂纳米颗粒包含铈。

[0237] 实施方案 10. 在实施方案 1-9 中任一项的另一实施方案中,第二载体纳米颗粒包含氧化铈。

[0238] 实施方案 11. 在实施方案 1-10 中任一项的另一实施方案中,第二微米级载体颗粒包含氧化铈。

[0239] 实施方案 12. 在实施方案 1-11 中任一项的另一实施方案中,载体纳米颗粒具有 10nm 至 20nm 的平均直径。

[0240] 实施方案 13. 在实施方案 1-12 中任一项的另一实施方案中,催化纳米颗粒具有 1-5nm 的平均直径。

[0241] 实施方案 14. 在实施方案 1-13 中任一项的另一实施方案中,该实施方案进一步包含储氧组分。

[0242] 实施方案 15. 在实施方案 14 的另一实施方案中,储氧组分为氧化铈或氧化铈。

[0243] 实施方案 16. 在实施方案 1-15 中任一项的另一实施方案中,该实施方案进一步包含 NO_x 吸收剂组分。

[0244] 实施方案 17. 在实施方案 16 的另一实施方案中,NO_x吸收剂为纳米级 BaO。

[0245] 实施方案 18. 在实施方案 16 的另一实施方案中,NO_x吸收剂为微米级 BaO。

[0246] 实施方案 19. 在实施方案 1-18 中任一项的另一实施方案中,基质包含堇青石。

[0247] 实施方案 20. 在实施方案 1-19 中任一项的另一实施方案中,基质包含栅格阵列结构。

[0248] 实施方案 21. 在实施方案 1-20 中任一项的另一实施方案中,涂覆基质具有 4g/1 或更小的铂系金属负载且具有的一氧化碳熄火温度比通过湿化学方法沉积的具有相同铂系金属负载的基质的熄火温度低至少 5℃。

[0249] 实施方案 22. 在实施方案 1-20 中任一项的另一实施方案中,涂覆基质具有 4g/1 或更小的铂系金属负载且具有的烃熄火温度比通过湿化学方法沉积的具有相同铂系金属负载的基质的熄火温度低至少 5℃。

[0250] 实施方案 23. 在实施方案 1-20 中任一项的另一实施方案中,涂覆基质具有 4g/1 或更小的铂系金属负载且具有的氮氧化物熄火温度比通过湿化学方法沉积的具有相同铂系金属负载的基质的熄火温度低至少 5℃。

[0251] 实施方案 24. 在实施方案 1-23 中任一项的另一实施方案中,涂覆基质具有约

0.5g/1 至约 4.0g/1 的铂系金属负载。

[0252] 实施方案 24A. 在实施方案 1-23 中任一项的另一实施方案中,涂覆基质具有约 3.0g/1 至约 4.0g/1 的铂系金属负载。

[0253] 实施方案 25. 在实施方案 1-24 中任一项的另一实施方案中,涂覆基质具有约 0.5g/1 至约 4.0g/1 的铂系金属负载,且在车用催化转化器中操作 125,000 英里以后,涂覆基质具有比通过湿化学方法通过铂系金属沉积而制备且具有相同铂系金属负载的涂覆基质在车用催化转化器中操作 125,000 英里以后低至少 5℃的一氧化碳熄火温度。

[0254] 实施方案 25A. 在实施方案 1-24 中任一项的另一实施方案中,涂覆基质具有约 3.0g/1 至约 4.0g/1 的铂系金属负载,且在车用催化转化器中操作 125,000 英里以后,涂覆基质具有比通过湿化学方法通过铂系金属沉积而制备且具有相同铂系金属负载的涂覆基质在车用催化转化器中操作 125,000 英里以后低至少 5℃的一氧化碳熄火温度。

[0255] 实施方案 26. 在实施方案 1-25 中任一项的另一实施方案中,氧化催化活性颗粒与还原催化活性颗粒的比为 6:1-40:1。

[0256] 实施方案 27. 包含实施方案 1-26 中任一项的涂覆基质的催化转化器。

[0257] 实施方案 28. 废气处理系统,其包含废气导管和包含如实施方案 1-26 中任一项的涂覆基质的催化转化器。

[0258] 实施方案 29. 包含根据实施方案 27 的催化转化器的车辆。

[0259] 实施方案 30. 处理废气的方法,其包括使如实施方案 1-26 中任一项的涂覆基质与废气接触。

[0260] 实施方案 31. 处理废气的方法,其包括使如实施方案 1-26 中任一项的涂覆基质与废气接触,其中基质位于配置以接收废气的催化转化器内。

[0261] 实施方案 32. 在另一实施方案中,本发明提供形成涂覆基质的方法,所述方法包括:a)使基质与包含氧化催化活性颗粒的载体涂料组合物接触;其中氧化催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的氧化复合纳米颗粒,且氧化复合纳米颗粒包含第一载体纳米颗粒和一种或多种氧化催化剂纳米颗粒;和 b)将基质用包含还原催化活性颗粒的载体涂料组合物涂覆;其中还原催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的还原复合纳米颗粒,且还原复合纳米颗粒包含第二载体纳米颗粒和一种或多种还原催化剂纳米颗粒。

[0262] 实施方案 33. 在另一实施方案中,本发明提供形成涂覆基质的方法,所述方法包括:a)将基质用包含氧化催化活性颗粒和还原催化活性颗粒的载体涂料组合物涂覆;其中氧化催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的氧化复合纳米颗粒,且氧化复合纳米颗粒包含第一载体纳米颗粒和一种或多种氧化催化剂纳米颗粒;并且还原催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的还原复合纳米颗粒,且还原复合纳米颗粒包含第二载体纳米颗粒和一种或多种还原催化剂纳米颗粒。

[0263] 实施方案 34. 在另一实施方案中,本发明提供包含以下固体分含量的载体涂料组合物:25-75 重量%氧化催化活性颗粒,所述氧化催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合氧化纳米颗粒,且复合氧化纳米颗粒包含载体纳米颗粒和氧化催化纳米颗粒;5-50 重量%还原催化活性颗粒,所述还原催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合还原纳米颗粒,且复合还原纳米颗粒包含载体纳米颗粒和还原催化纳米颗粒;1-40 重量%微米级氧化铈锆;0.5-10 重量%勃姆石;和 1-25 重量%微米级 Al_2O_3 。

[0264] 实验部分

[0265] 催化转化器性能与市售催化转化器的对比

[0266] 下表阐述与具有使用湿化学方法制备的基质的市售催化转化器相比,其中涂覆基质根据本发明一个实施方案制备的催化转化器中涂覆基质的性能。将涂覆基质人工老化并测试。

[0267] 表 2:在相同 PGM 负载下 SDC 催化剂与市售催化转化器对比

[0268]

催化转化器	PGM 负载(g/l)	CO-T ₅₀ 新鲜	CO-T ₅₀ 老化	HC-T ₅₀ 新鲜	HC-T ₅₀ 老化	NO-T ₅₀ 新鲜	NO-T ₅₀ 老化
市售-对比例 1	2.1(14:1)	164	224	172	227	165	220
实施例 2	2.1(14:1)	180	203	181	206	182	207

[0269] 在表 2 中,进行对催化剂的研究以对比包含根据本发明一个实施方案制备的涂覆基质的催化转化器与市售催化转化器。催化转化器包含相同的 PGM 负载。比显示 PGM 负载且表示钯与铑的比。测量一氧化碳 (CO)、烃 (HC) 和氮氧化物 (NO) 的熄灯温度 (T₅₀) 并显示于上文中。基于表 2 中的结果,包含根据本发明制备的实施例 2 的涂覆基质的催化转化器显示出比具有相同 PGM 负载的对比例 1 的市售催化转化器明显更好的性能,包括老化以后较低的熄灯温度。

[0270] 表 3:SDC 催化剂与市售催化转化器对比

[0271]

催化转化器	PGM 负载(g/l)	CO-T ₅₀ 新鲜	CO-T ₅₀ 老化	HC-T ₅₀ 新鲜	HC-T ₅₀ 老化	NO-T ₅₀ 新鲜	NO-T ₅₀ 老化
市售-对比例 3	2.1(14:1)	164	224	172	227	165	220
实施例 4	1.3(14:1)	200	222	201	225	203	222

[0272] 在表 3 中,进行对催化剂的研究以对比包含根据本发明一个实施方案制备的涂覆基质的催化转化器与市售催化转化器。为包含根据本发明一个实施方案制备的涂覆基质的催化转化器的实施例 4 包含比对比例 3 的市售催化转化器更低的 PGM 负载。显示 PGM 负载的比表示钯与铑的比。测量一氧化碳 (CO)、烃 (HC) 和氮氧化物 (NO) 的熄灯温度 (T₅₀) 并显示于上文中。基于表 3 中的结果,根据本发明一个实施方案制备的实施例 4 的催化转化器显示出与具有较高 PGM 负载的对比例 3 的市售催化转化器相比类似的性能。这显示所公开的催化转化器降低关于铂系金属的需求。

[0273] 本文所述催化转化器性能与市售催化转化器对比

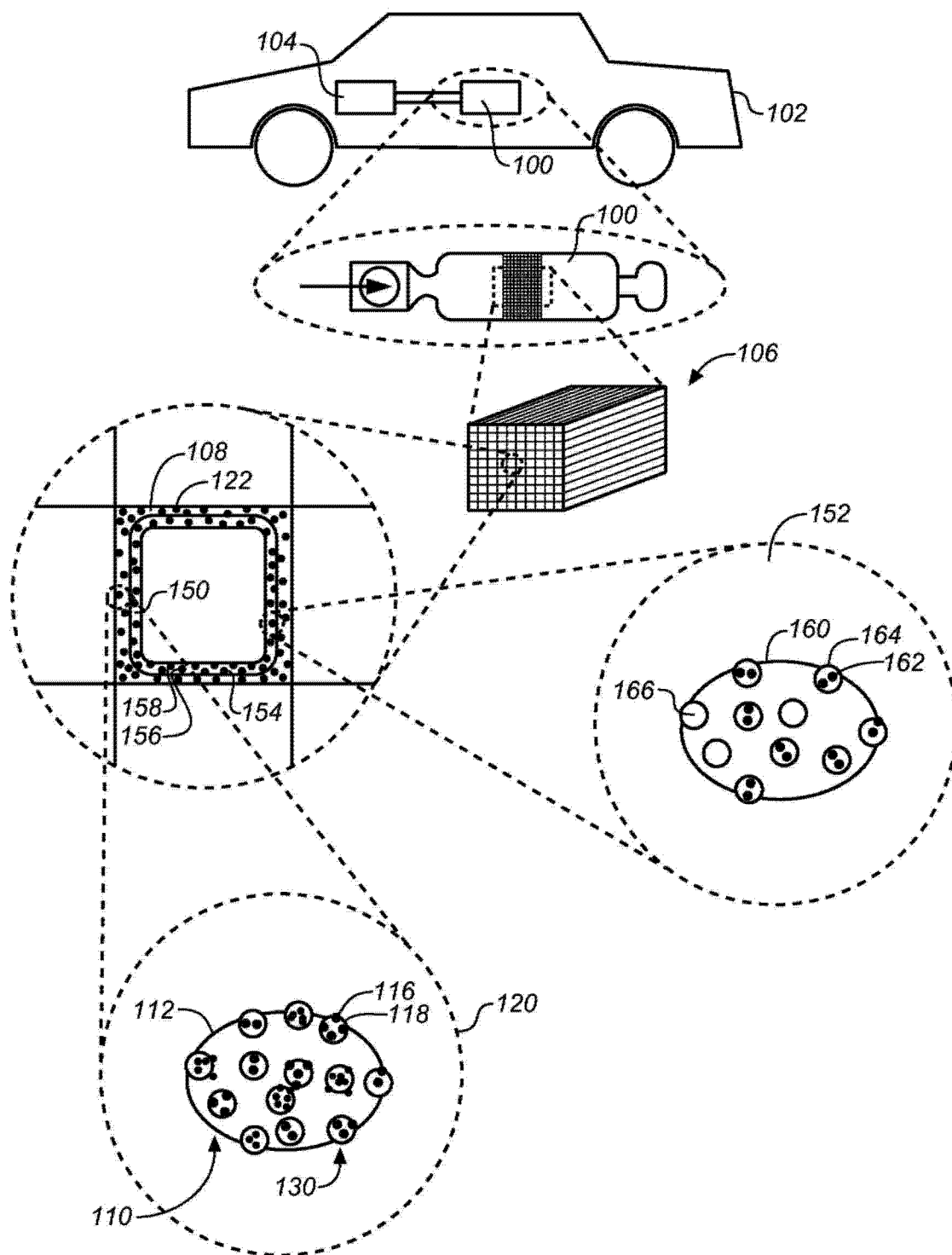
[0274] 表 4 显示根据本发明制备的催化剂 (“SDC 材料催化剂”) 相对于具有使用湿化学方法制备的基质的市售催化转化器 (“市售 TWC 催化剂”或“市售催化剂”) 的某些性能对比。将涂覆基质人工老化并以如上所述方式测试。根据本发明制备的催化剂证明较低的一氧化碳 (CO) (低 36℃)、烃 (HC) (低 40℃) 和氧化一氮 (NO) (低 11℃) 熄灯温度 (50% 转化温度)。根据本发明制备的催化剂证明还显示出为借助湿化学方法制备的催化转化器的储氧能力约 2.2 倍的储氧能力。

[0275] 表 4:SDC 催化剂与市售催化转化器对比:熄灯温度、储氧能力

[0276]

	PGM 负载	老化 CO-T ₅₀ 熄火温度℃	老化 HC-T ₅₀ 熄火温度℃	老化 NO-T ₅₀ 熄火温度℃	储氧能力
市售 TWC 催 化剂	100%	x℃	y℃	z℃	1
SDC 材料 催化剂	66% (市售催化剂)	x℃-36℃	y℃-40℃	z℃-11℃	2.2x 市售 催化剂

[0277] 以下描述提出以使本领域技术人员能够制备和使用本发明,并提供在本申请及其要求的上下文中。对所述实施方案的各种改进是本领域技术人员容易了解的,且本文中的一般原理可应用于其它实施方案。因此,本发明不意欲限于所示实施方案,而是根据符合本文所述原理和特征的最宽范围。最后,通过引用将本申请中提及的专利和出版物的全部公开内容并入本文中。



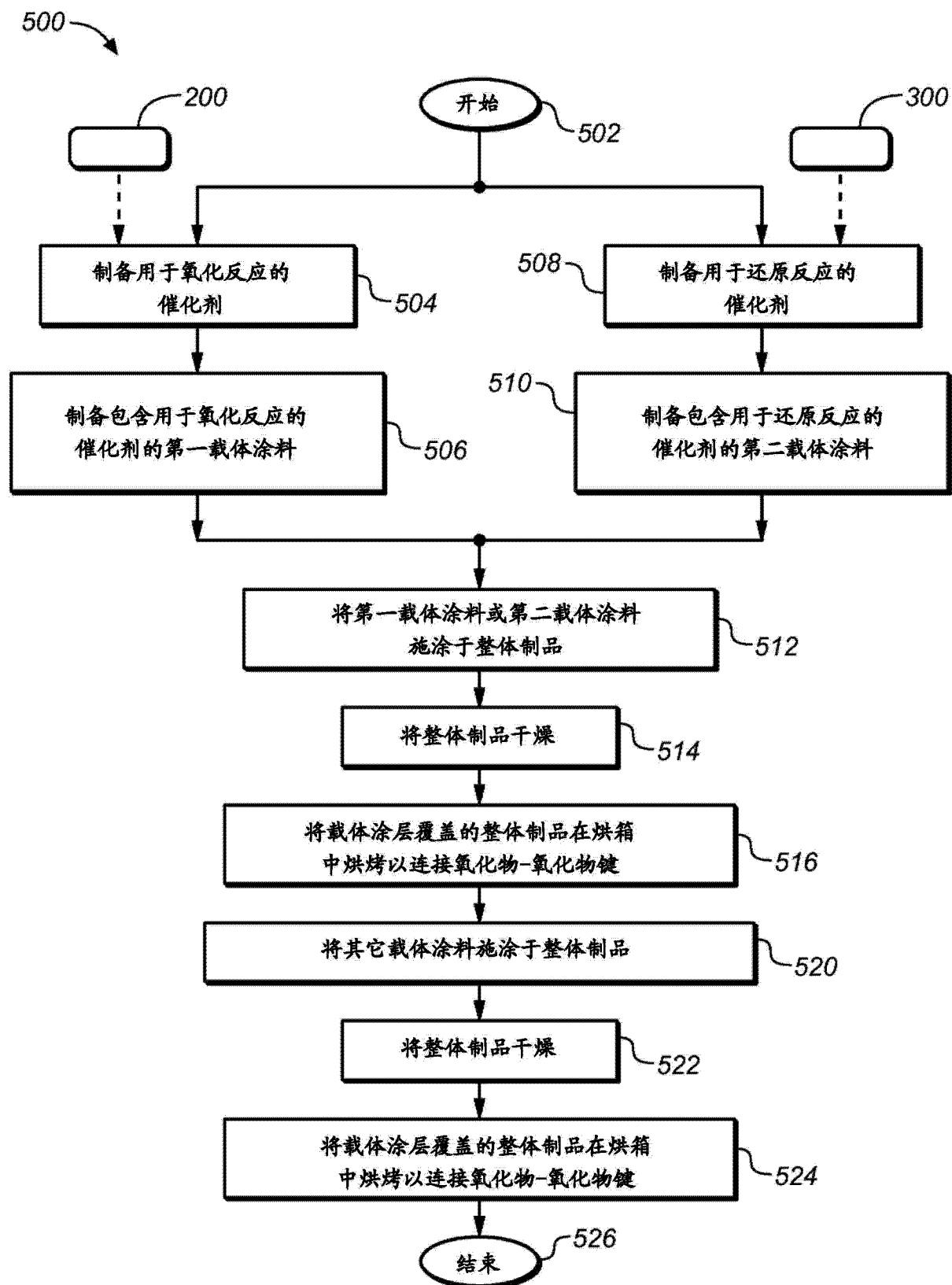


图 2

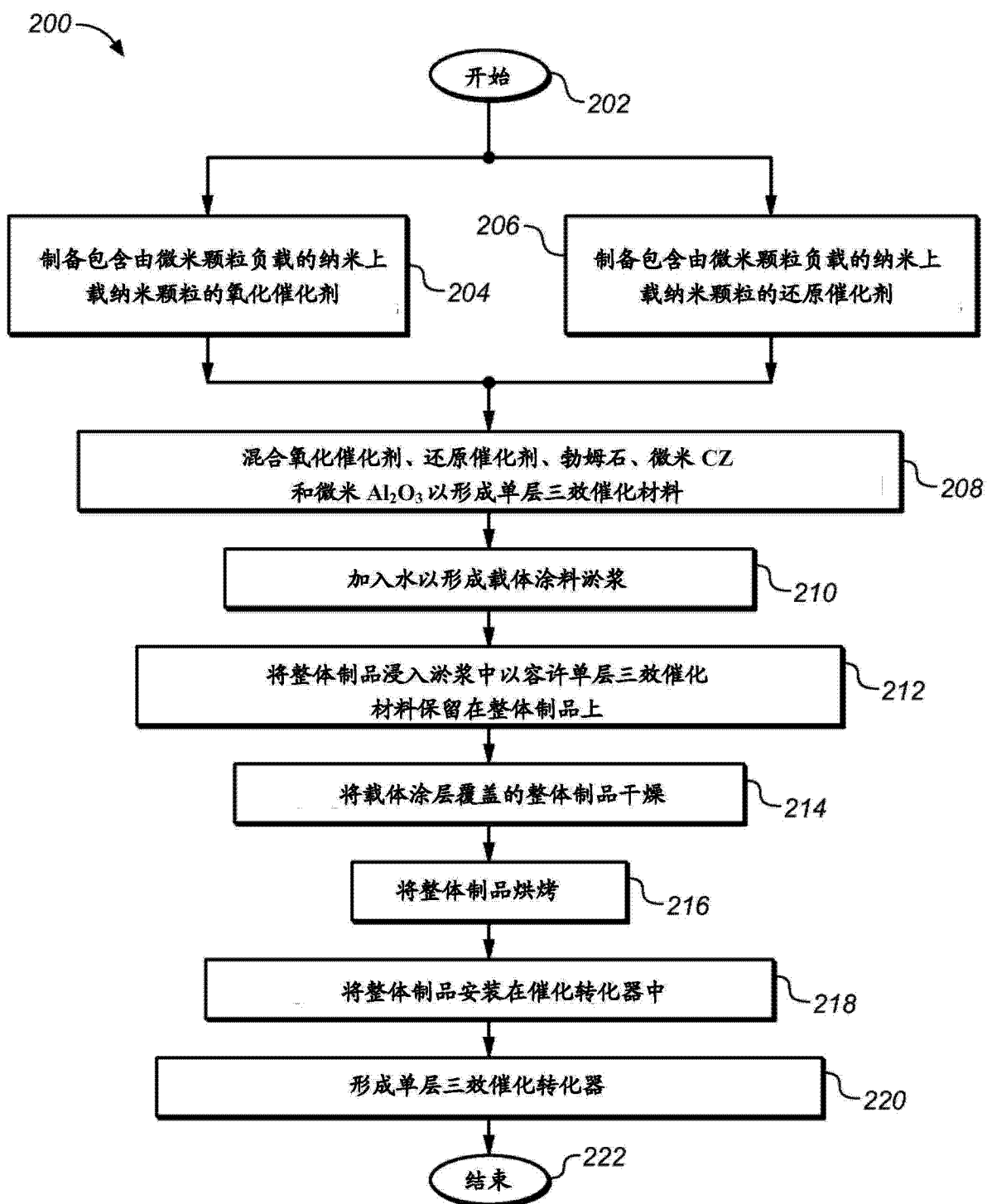


图 4