

贵金属三效催化剂性能模拟评价方法研究现状

覃庆高¹, 王成雄^{1,2*}, 郭 律¹, 吴炳贤², 荣杨佳², 赵云昆^{1,2}

(1. 昆明贵研催化剂有限责任公司 贵金属催化技术与应用国家地方联合工程实验室, 昆明 650106;

2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 贵金属三效催化剂主要应用于汽油车、压缩天然气车、混合动力车等车型的尾气催化净化, 其装车排放及耐久性能的评价是实现高效催化剂研发与应用的关键。基于对近 20 年来 40 余篇文献的分析, 综述了三效催化剂空燃比特性、起燃特性、储/放氧性能、稳定性的实验室模拟评价方法研究现状, 分析了不同模拟评价方法的优势和不足, 阐述了模拟评价性能与催化剂装车性能之间的关联性, 展望了模拟评价方法研究的重点方向。

关键词: 汽车尾气; 三效催化剂; 反应活性; 稳定性; 模拟评价

中图分类号: O652; TQ426.96 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)02-0081-07

Research status of performance simulation evaluation methods for precious metal-based three-way catalysts

QIN Qing-gao¹, WANG Cheng-xiong^{1,2*}, GUO Lü¹, WU Bing-xian², RONG Yang-jia², ZHAO Yun-kun^{1,2}

(1. State-Local Joint Engineering Laboratory of Precious Metal Catalytic Technology and Application, Kunming Sino-platinum Metals Catalysts Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Precious metal-based three-way catalysts are mainly used for catalytic purification of tail gas from gasoline vehicles, compressed natural gas vehicles, hybrid vehicles and so on. The evaluation of its loading emission and durability is the key to realize the research and development (R&D) of high-efficient catalysts. Based on the analysis of more than 40 literatures in the past 20 years, this work reviewed the research status of laboratory simulation evaluation methods for air-fuel ratio characteristics, light-off characteristics, oxygen storage/release performance and the stability of three-way catalysts. The advantages and disadvantages of different simulated evaluation methods were analyzed, and the correlation between the simulation evaluation performance of a catalyst and its vehicle emission performance was also elaborated. Finally, the key research directions of the simulated evaluation methods were prospected.

Key words: automobile exhaust; three-way catalyst; reactive activity; stability; simulated evaluation

贵金属三效催化剂以 Pt、Pd、Rh 为关键活性组分, Al₂O₃、ZrO₂、La₂O₃、CeO₂ 等金属氧化物为活性组分担载材料, 实现将 CO、NO_x、HC 等三种汽车污染物同时催化转化为无害的 CO₂、H₂O、N₂, 主要应用于汽油车、压缩天然气车、混合动力车的

尾气治理^[1-5]。在三效催化反应过程中, NO_x 污染物也会转化为 N₂O、NH₃ 等副产物^[6-10], 高 N₂ 选择性的 NO_x 高效净化问题备受瞩目。欧 6 排放标准率先提出 NH₃ 的排放体积浓度限值为 10×10⁻⁶, 美国车辆排放法规首次提出 N₂O 排放控制要求, 我国第 VI

收稿日期: 2021-08-30

基金项目: 云南省基础研究专项(202101AT070237); 移动源污染排放控制技术国家工程实验室开放基金(NELMS2019C01); 云南省高层次人才选拔专项(202205AC160086); 云南省重大科技专项(202002AB080001-1、202102AB080007)

第一作者: 覃庆高, 男, 工程师。研究方向: 催化剂表征与评价。E-mail: qinggao.qin@spm-catalyst.com

*通信作者: 王成雄, 男, 硕士, 高级工程师。研究方向: 贵金属环境催化材料。E-mail: wangchengxiong@ipm.com.cn

阶段排放法规也分别对重型天然气车、轻型汽油车提出了 NH_3 、 N_2O 二次污染物限值要求^[11-13]。在关注三效催化反应活性、催化剂稳定性的同时,还需要关注三效催化反应产物的选择性。

整车排放测试、催化剂耐久性试验能够非常直观地评估贵金属三效催化剂性能,但其高昂的试验成本限制了在催化剂开发过程中的实际应用。为了便于研究开发,研究者利用发动机台架、多功能催化活性评价装置等相关设备测定催化剂的空燃比特性、起燃特性、储/放氧性能、抗老化性能等关键指标^[14-19]。空燃比特性主要反映 CO 、 NO_x 、 HC 在不同空燃比条件下的转化能力^[14];起燃特性是对贵金属三效催化剂低温反应活性的特征描述,通常将转化率达到 50% 时的催化剂入口温度定义为催化剂起燃温度^[15];储氧性能反映的是催化剂对瞬态空燃比波动的适应能力,包括总储氧能力、动态储/放氧能力等^[19]。贵金属三效催化剂抗老化性能的模拟评价通常借助热老化、水热老化、发动机台架老化等快速老化技术,并结合其空燃比特性、起燃特性、储/放氧性能测试结果进行综合评估^[2, 17, 20]。韩国浦项科技大学 Nam 研究团队^[21]通过对不同老化催化剂进行起燃特性测定,建立了单 Pd 三效催化剂的活性函数。

目前,尚未建立行业公认的空燃比特性、起燃特性、储/放氧性能、抗老化性能模拟评价的统一标准和规范,不同研究团队所采用的模拟评价条件及方法、数值计算方法等均存在一定的差异。为此,本文综述了贵金属三效催化剂的空燃比特性、起燃特性、储/放氧性能、抗老化性能模拟评价方法的研究现状,分析不同方法之间的差异性结果,为进一步规范催化剂性能模拟评价方法、建立模拟评价性能与整车排放性能之间关联性提供思路,助力高性能贵金属三效催化剂的快速研发与实际应用。

1 空燃比特性

1.1 空燃比

理论空燃比 $((\text{A}/\text{F})_{\text{stoich}})$ 是 HC 燃料完全燃烧(如反应(I)所示)所需的空气质量与实际消耗 HC 燃料质量的比值,根据燃烧反应式, $(\text{A}/\text{F})_{\text{stoich}}$ 可按公式(1)进行计算^[22]。对于汽油燃料,可以认为介于 C_7H_{13} 和 C_7H_{14} 之间^[23],其 x/y 值可按公式(2)计算得到 $x/y=0.52$, $(\text{A}/\text{F})_{\text{stoich}} \approx 14.64$;对于压缩天然气(CH_4)燃料, $x/y=0.25$, $(\text{A}/\text{F})_{\text{stoich}} \approx 17.21$ 。氧过量系数 λ 被

定义为实际空燃比 (A/F) 与理论空燃比 $((\text{A}/\text{F})_{\text{stoich}})$ 的比值,可按公式(3)计算获得^[22]。



$$(\text{A}/\text{F})_{\text{stoich}} = 28.9(100/21)(x+y/4)/(12x+y) \\ = 34.41[4(x/y)+1]/[12(x/y)+1] \quad (1)$$

$$x/y = (1/2)(7/13+7/14) = 0.52 \quad (2)$$

$$\lambda = (\text{A}/\text{F})/(\text{A}/\text{F})_{\text{stoich}} \quad (3)$$

对于汽车发动机本身,按公式(1)~(3)很容易确定氧过量系数 λ 。然而对于模拟反应配气,除了 HC 氧化, CO 氧化也需要消耗部分氧原子,而 NO 能够提供 CO 、 HC 氧化所需的氧原子,公式(1)~(3)并不适用于计算模拟配气的 λ 值。因此,可以根据在模拟配气中可供氧原子和 CO 、 HC 完全氧化所需氧原子的气相组分体积百分浓度(φ_x)进行计算(如公式(4)所示)^[24],也可以采用经验公式(5)进行计算^[25],通过两种计算方法得到的 λ 值的对比结果列于表 1。

$$\lambda^a = (\varphi_{\text{NO}} + 2\varphi_{\text{O}_2} + 2\varphi_{\text{CO}_2} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}} + \varphi_{\text{CO}}) / \\ (2\varphi_{\text{CO}} + 2\varphi_{\text{CO}_2} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}} + 10\varphi_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9\varphi_{\text{C}_3\text{H}_6} + \varphi_{\text{H}_2}) \quad (4)$$

$$\lambda^b = 1 / \{1 + 0.02545[\varphi_{\text{CO}} + \varphi_{\text{H}_2} + 3n\varphi_{\text{C}_n\text{H}_{2n}} + \\ (3n+1)\varphi_{\text{C}_n\text{H}_{(2n+2)}} - 2\varphi_{\text{O}_2} - \varphi_{\text{NO}}]\} \quad (5)$$

表 1 对模拟反应配气采用不同方法计算得到的 λ 值^[24-25]

Tab.1 Different λ results obtained by different calculation methods for the same simulated mixed gas

其他配气	序号	$\text{O}_2/10^{-6}$	λ_1^a	λ_1^b
	1	0.50	0.958	0.966
$\varphi_{\text{CO}}=1.6\%$	2	0.80	0.976	0.981
$\varphi_{\text{C}_3\text{H}_6}=250 \times 10^{-6}$	3	1.00	0.989	0.991
$\varphi_{\text{C}_3\text{H}_8}=250 \times 10^{-6}$	4	1.15	0.998	0.998
$\varphi_{\text{H}_2}=0.4\%$	5	1.19	1.000	1.000
$\varphi_{\text{NO}}=1000 \times 10^{-6}$	6	1.25	1.004	1.003
$\varphi_{\text{CO}_2}=9.35\%$	7	1.50	1.019	1.016
$\varphi_{\text{H}_2\text{O}}=10\%$	8	2.00	1.050	1.043
	9	2.50	1.080	1.072

从表 1 可以看出,与公式(4)相比,根据经验公式(5)计算得到的 λ 值更收敛于 1.000,表明采用公式(4)计算更容易区分不同催化剂的空燃比特性差异。然而,采用公式(4)并不适用于含有 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_5H_{12} 等组分的模拟配气条件,缺乏普适性。

1.2 转化率与空燃比工作窗口

在汽车三效催化反应中,除了氧化反应(I),还会发生 CO 氧化反应(II)、 NO 还原反应(III)~(V)、水煤气转化反应(VI)、蒸汽重整反应(VII)等一系列化

学反应,其可能的汽车三效反应网络如图1所示^[22]。本文作者团队^[26-27]的前期研究结果表明,在催化材料表面羟基的介导作用下,CO还原NO反应也会生成NH₃副产物;NH₃在高温下也会被氧化成NO₂副产物。

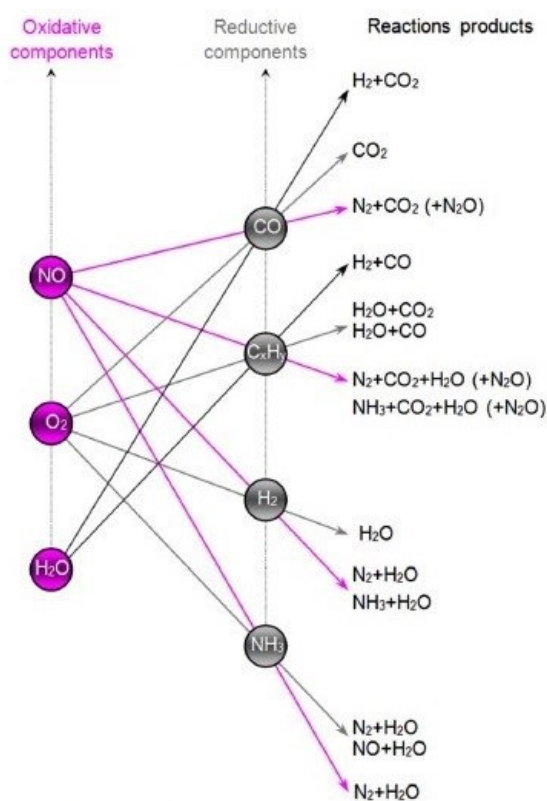
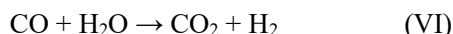
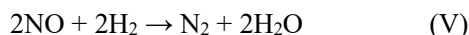
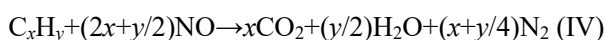
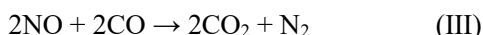


图1 可能的汽车三效催化反应网络^[10]

Fig.1 Possible automotive three-way catalytic reactions network

由图1可知,汽车三效催化反应网络是错综复杂的,为了便于描述CO、NO_x、HC等汽车污染物的净化效果,引入“转化率”的概念,即在一定反应条件下,催化剂进出口CO、NO_x、HC浓度变化的百分数,按式(6)进行计算^[18]:

$$\chi_i = (\varphi_{i(\text{in})} - \varphi_{i(\text{out})}) / \varphi_{i(\text{in})} \times 100\% \quad (6)$$

式中, χ_i 为气体污染物 i 的转化率, $\varphi_{i(\text{in})}$ 、 $\varphi_{i(\text{out})}$ 分别代表催化剂入口、出口处气体污染物 i 的体积浓度。

俄罗斯伯斯科夫催化研究所 Vedyagin 等人^[2]按照表1所示的CO、C₃H₆、C₃H₈、H₂、NO、CO₂和H₂O组分浓度进行模拟配气,通过变化O₂配气浓度调变模拟反应配气的 λ 值,在气体体积空速为70000 h⁻¹、反应温度为500°C条件进行稳态空燃比扫描试验,绘制了如图2所示的“ λ - χ_i ”关系曲线图,并将CO、NO_x、HC转化率均不低于80%的 λ 区间定义为三效催化剂空燃比工作窗口(图2阴影区域)。

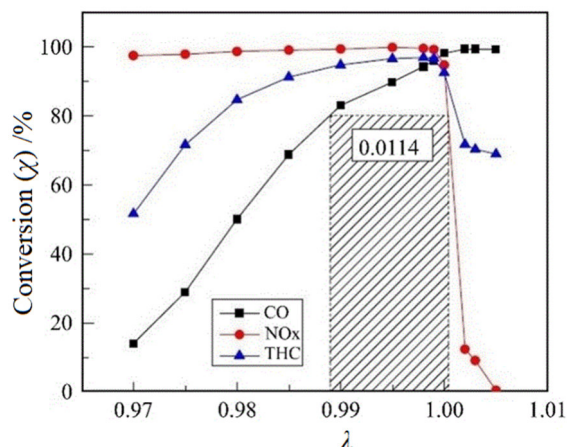


图2 整体式三效催化剂的空燃比工作窗口^[2]

Fig.2 Air-to-fuel ratio operation window of the monolith three-way catalyst

1.3 产物收率和选择性

从图1中可以看出,NH₃和N₂O是催化NO还原反应的典型副产物,也是当前最新排放法规所关注和限制的二次污染物。为了模拟评价三效催化反应的NH₃产物生成特性,昆明贵研催化剂有限责任公司发明了测定三效催化材料氨产物生成性能的方法,提出NH₃产物收率和选择性的计算方法,指出影响NH₃产物生成的关键因素为三效催化剂的入口空燃比条件^[28-29]。对于N₂O副产物,也可以通过类似的方法获得产物收率和选择性指标^[30-31]。

2 起燃特性

与医药、化工催化剂不同的是,对于三效催化剂而言,除了反应物转化率和产物选择性(或收率)指标,起燃特性也是衡量催化剂反应活性的关键指标,通常以转化率达到50%、90%时的特征反应温度 T_{50} 、 T_{90} 进行量化评估, T_{50} 、 T_{90} 值越低,表示催化剂反应活性越高^[17]。在一定的模拟配气和气体体积空速条件下,通过单点稳态或程序升温技术测定

CO、NO_x、HC 在不同温度下的转化率, 绘制“温度-转化率”曲线, 采用内插法计算 CO、NO_x、HC 污

染物的 T_{50} 、 T_{90} 值^[2, 18]。表 2 列出了不同研究团队采用的起燃性能测试条件。

表 2 不同研究团队采用的起燃性能测试条件

Tab.2 Different test conditions for light-off characteristics adopted by different research teams

序号	CO/%	C ₃ H ₆ /10 ⁻⁶	C ₃ H ₈ /10 ⁻⁶	CH ₄ /10 ⁻⁶	φ H ₂ /10 ⁻⁶	NO/10 ⁻⁶	CO ₂ /%	H ₂ O/%	O ₂ /10 ⁻⁶	λ^a	空速/h ⁻¹	测试 模式	升温速率/ (°C/min)	文献
1	1.60	250	250	0	4000	1000	9.35	10	11500	0.998	70000	瞬态	20	[2]
2	0.66	0	515	0	2200	2100	0	10	5300	0.996	10676	瞬态	8	[6]
3	1.50	333	167	0	5000	1000	14	10	11500	0.998	60000	瞬态	10	[18]
4	1.00	500	0	0	3000	500	10	10	10000	1.008	50000	稳态	0	[21]
5	1.80	1000	0	0	6000	1500	5	5	15100	0.997	75000	稳态	0	[33]
6	1.60	167	333	0	2300	1000	0	0	10000	0.995	300000	稳态	0	[34]
7	0.30	500	0	0	0	500	8	8	3420	0.999	60000	瞬态	30	[35]
8	0.70	0	0	400	800	500	10	6	2100	0.990	50000	瞬态	2	[36]
9	0.46	0	0	1000	0	950	10	10	3118	0.996	50000	稳态	0	[5]
10	0.38	0	0	740	0	760	10	10	3000	1.000	38000	稳态	0	[37]
11	0.10	0	0	750	0	0	12	12	50000	1.323	80000	稳态	0	[32]
12	0.48	0	0	1000	0	960	10	10	3920	1.000	50400	稳态	0	[38]

从表 2 可见, 模拟反应配气中含有 CO、NO、H₂、CO₂、H₂O 组分, 配制 C₃H₆、C₃H₈ 组分模拟汽油车、混合动力车的典型 HC 污染物, 或配制 CH₄ 组分模拟压缩天然气车的 HC 污染物。模拟反应配气的 λ 值通常不超过 1.0, 这是因为起燃特性主要反映的是三效催化剂在车辆启动初期排气温度持续增加过程中的污染物转化能力变化, 而汽车冷启动的 90 s 内排气组分 λ 值通常不会超过 1.0^[18, 31]。当然, 待测催化剂应用于稀燃发动机时, 模拟反应配气的 λ 值会大于 1.0^[32]。

起燃特性的测定通常包含瞬态和稳态两种测试模式。其中, 瞬态测试是在一定升温速率的程序升温条件下实时检测气体组分浓度并计算转化率, 与催化剂实际应用环境契合度相对较高, 但很难达到实车运行的升温速率; 而稳态测试条件下是在每个特定反应温度下达到平衡条件并测定气体组分浓度, 从而计算转化率、绘制“温度-转化率”曲线, 实验可重复性较高, 但结果只能反映催化剂本身活性, 不能很好体现三效催化反应应用特性^[2, 5, 33, 36]。在两种不同测定模式下获得的特征反应温度通常会存在较大的差异。总体而言, 目前国内外不同研究团队所采用的模拟反应配气条件、模拟评测空速条件、测试模式及升温速率、气体组分浓度分析方法、反应温度测定位置等均存在较大的差异, 缺乏统一的测试规范。

3 储/放氧性能

3.1 总储氧能力

总储氧能力(TOSC)是在一定温度条件下衡量可参与氧化反应的催化剂氧物种数量的关键性指标, 已报道的测试方法包括探针分子程序升温还原法、热重法、H₂ 脉冲法、反应气氛循环切变法等方法^[18-19]。其中, 反应气氛循环切变法是最切合三效催化剂应用实际的 TOSC 测试方法, 通入氧化性气氛($\lambda > 1.0$)进行存储氧气一定时间达到平衡后, 瞬间切换成还原性气氛($\lambda < 1.0$)至达到平衡状态, 通过多次往复切换, 并根据气体体积空速(S_V)、氧化/还原气氛的氧浓度或氧过量系数差值($\Delta\lambda$)、氧化/还原气氛持续时间差(Δt)、实际装填催化剂体积(V_{cat})计算得到 TOSC 值, 如式(7)^[39]:

$$TOSC = 0.07712 \times \Delta\lambda \times \Delta t \times S_V \quad (7)$$

昆明贵研催化剂有限责任公司发明了分别基于发动机台架和模拟反应配气的汽车三效催化剂 TOSC 测试方法^[39-40]。通过发动机排气控制实现 λ 值从 0.96 到 1.06 之间进行切换, 每隔 20 s 切换一次, 根据催化剂前后端的氧传感器测定 $\Delta\lambda$ 和 Δt 。该方法能够模拟汽车三效催化剂实际应用的反应气氛, 但测试成本高、实验可重复性差。借助模拟配气系统分别配制 CO、O₂、CO₂、H₂O 体积浓度分别

为0.8%、0.8%、10%、10%的氧化气氛和CO、CO₂、H₂O体积浓度分别为0.8%、10%、10%的还原气氛，通过对催化剂后端的氧气浓度曲线进行积分获得TOSC值^[40]，该方法能够快速、准确测定三效催化剂的TOSC，但模拟配气条件与实际应用环境存在较大的差异。

然而，采用反应气氛循环切变法可实现的测试温度通常不超过650℃，无法实现对三效催化剂实际运行温度的全覆盖。塞浦路斯大学Efstathiou^[41]研究团队采用H₂脉冲法测定了在550℃~850℃范围内的储氧能力(OSC)，从而揭示P、P-Ca、P-Zn中毒导致的OSC失效机制。

3.2 动态储氧能力

TOSC是在热力学平衡条件下进行测定的，与三效催化剂实际应用的空燃比瞬态工况特点存在较大的差异，这意味着TOSC只能反映催化剂本身的固有特性，却很不易体现出三效催化剂对空燃比瞬态工况的适应能力。为此，有研究者提出能够反映氧释放速率的动力学参数，即动态储氧能力(DOSC)，其测试方法主要包括热重法、氧同位素交换示踪法、原位测定法等^[19]。然而，这些测试方法忽略了汽车尾气CO₂、H₂O组分的影响，其测试条件与催化剂实际应用环境存在极大的差异。

4 三效催化剂稳定性评估

4.1 发动机台架老化

为了解决催化剂装车耐久性试验周期长、成本高的突出问题，国外研究者^[42-43]建立了行业通用的发动机断油循环快速老化方法，在发动机当量燃烧条件下运行60s、断油运行5s周期性切变，催化剂入口温度为760℃，空速为6000 h⁻¹的条件下老化62.5h，相当于催化剂装车行驶5万千米。该方法主要模拟的是汽车在高速行驶条件下瞬间减速断油导致的三效催化剂床层高温和氧化气氛所产生的催化剂劣化作用^[43]。美国通用汽车公司提出了快速老化效果比断油循环老化更高的多段模式快速老化(ARL-102)方法^[42]，该方法兼有高温、氧化和空燃比交替冲击的效果，老化条件的空燃比控制规范，在发动机理论空燃比、加浓状态(A/F=13.2)、偏稀状态(A/F=15.0)、过稀状态(A/F=16.5)分别运行40、6、10和4s，并进行往复周期性循环。

随着法规排放限值的不断降低，三效催化剂的安装位置更加靠近发动机，以此来实现催化剂的快速起燃，但同时也导致了三效催化剂的实际运行温

度急剧增加。此外，随着排放法规的不断升级，催化剂耐久性里程也随着不断增加。为了继续发挥发动机台架老化的快速评价催化剂寿命的优势，进一步提高老化温度已成为必然选择^[17]。当前，通常使用的发动机台架老化温度为875℃。

4.2 实验室模拟老化

随着燃油品质的提高和燃油硫含量的降低，高温烧结导致材料结构变化成为三效催化剂失活的关键原因^[44]。快速、便捷、廉价的静置空气热老化、水热老化被广泛应用于评估催化剂的热稳定性，其中，静置空气老化是在马弗炉中实现的，只考虑高温作用；水热老化则是在特制的水热老化炉中实现的，一定含量的水蒸气和氧气会与催化剂充分接触，模拟汽车尾气高温、高湿、氧化性气氛所产生的催化剂劣化作用。中自环保科技股份有限公司基于发动机台架老化，发明了实验室模拟配气的氧化/还原切换气氛快速老化方法，在模拟老化气氛含有O₂、CO和H₂O组分，且O₂与CO的比例为1:2^[20]。马自达汽车株式会社Kawabata等^[45]认为三效催化剂在温度为1000℃、含有2% O₂和10% H₂O的气氛中老化24h，相当于催化剂装车行驶8万千米，其快速老化效果优于发动机台架老化。

5 结语

模拟配气的空燃比计算可以按经验公式进行计算，转化率≥80%时的空燃比区间适合于间接考察催化剂在瞬态工况下的净化能力。NH₃、N₂O产物选择性指标应当在今后三效催化剂研发过程中加以关注。三效催化剂空燃比特性、起燃特性、储/放氧性能与装车排放性能之间的内在关联性欠缺，对催化剂开发工作的指导性不足，这将是未来的重要研究方向。总储氧能力测试方法相对成熟，但动态储氧能力的测试方法有待进一步完善，当前测试条件偏离实际较多，仍需要研发更多具有实用性的测试方法。发动机台架老化、水热老化是考察三效催化剂稳定及其寿命的重要评价手段，但与装车耐久性之间的关联性研究还需进一步深入和细化。

参考文献：

- [1] JING Y, WANG G, TING K W, et al. Roles of the basic metals La, Ba, and Sr as additives in Al₂O₃-supported Pd-based three-way catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2021, 400: 387-396.
- [2] VEDYAGIN A A, KENZHIN R M, TASHLANOV M Y, et al. Effect of La addition on the performance of three-way

- catalysts containing palladium and rhodium[J]. *Topics in Catalysis*, 2020, 63: 152-165.
- [3] GIULIANO M, RICCHIARDI G, VALSANIA M C, et al. Characterization of vehicle and laboratory aged commercial three way catalyst: A morphological and functional correlation between real and simulated ageing[J]. *International Journal of Automotive Technology*, 2021, 22(1): 131-139.
- [4] QUIROS D C, SMITH J, THIRUVENGADAM A, et al. Greenhouse gas emissions from heavy-duty natural gas, hybrid, and conventional diesel on-road trucks during freight transport[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 168: 36-45.
- [5] LIU X, CHEN J, ZHANG G, et al. Tuning the interactions among Ce, Pd and Rh over Ce-modified Pd-Rh three-way catalyst for exhaust treatment of natural gas vehicles[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105570.
- [6] MEJÍA-CENTENO I, CASTILLO S, FUENTES G A. Enhanced emissions of NH_3 , N_2O and H_2 from a Pd-only TWC and supported Pd model catalysts: Light-off and sulfur level studies[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 119/120: 234-240.
- [7] 姚丽鹏, 王成雄, 谭建伟, 等. 热老化对 Pd/ Al_2O_3 选择性催化 NH_3 反应性能的影响(英)[J]. *贵金属*, 2020, 41(1): 1-9.
- YAO L P, WANG C X, TAN J W, et al. Effect of thermal ageing of Pd/ Al_2O_3 catalyst on the selectivity of NH_3 formation[J]. *Precious Metals*, 2020, 42(1): 1-9.
- [8] ASOKAN C, YANG Y, DANG A, et al. Low-temperature ammonia production during NO reduction by CO is due to atomically dispersed rhodium active sites[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10: 5217-5222.
- [9] WANG C, ZHENG T, LU J, et al. Three-way catalytic reactions on Rh-based catalyst: Effect of Rh/ceria interfaces [J]. *Applied Catalysis: A General*, 2017, 544: 30-39.
- [10] MEJÍA-CENTENO I, MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ A, FUENTES G A. Effect of low-sulfur fuels upon NH_3 and N_2O emission during operation of commercial three-way catalytic converters[J]. *Topics in Catalysis*, 2007, 42/43: 381-385.
- [11] 郑婷婷, 王国栋, 顾绍晶, 等. 汽车尾气净化三效催化剂中 N_2O 和 NH_3 的生成及控制研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(6): 2399-2410.
- ZHENG T T, WANG G D, GU S J, et al. Research progress on the formation and control of N_2O and NH_3 in automotive three-way catalyst[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(6): 2399-2410.
- [12] GONG H, GE Y, WANG J, et al. Light-duty vehicle emissions control: A brief introduction to the China 6 emissions standard[J]. *Johnson Matthey Technology Review*, 2017, 61(4): 269-278.
- [13] VOJTÍŠEK-LOM M, BERÁNEK V, KLÍR V, et al. On-road and laboratory emissions of NO, NO_2 , NH_3 , N_2O and CH_4 from late-model EU light utility vehicles: Comparison of diesel and CNG[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616/617: 774-784.
- [14] 郭家秀, 袁书华, 龚茂初, 等. 低贵金属 Pt-Rh 型三效催化剂空燃比性能的研究[J]. *化学学报*, 2007, 65(10): 937.
- GUO J X, YUAN S H, GONG M C, et al. Study of air/fuel ratio performance of low-precious metal Pt-Rh three-way catalysts[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(10): 937.
- [15] GETSOIAN A, THEIS J R, PAXTON W A, et al. Remarkable improvement in low temperature performance of model three-way catalysts through solution atomic layer deposition[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2: 614-622.
- [16] 程景兰, 杨冬霞, 夏文正, 等. 老化温度对汽车临界催化剂性能的影响初探[J]. *贵金属*, 2019, 40(4): 11-15.
- CHENG J L, YANG D X, XIA W Z, et al. Effect of aging temperature on the performance of automotive critical catalysts[J]. *Precious Metals*, 2019, 40(4): 11-15.
- [17] HANEDA M, NAKAMURA Y, YAMADA T, et al. Comprehensive study of light-off performance and surface property of engine-aged Pd-based three-way catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11: 912-922.
- [18] 全国化学标准化技术委员会化工催化剂分技术委员会. 汽车尾气三效催化剂性能试验方法: GB/T 34248-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- SAC/TC 63/SC 10. Test method for performance of three-way catalyst for automobile exhaust: GB/T 34248-2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [19] LI P, CHEN X, LI Y, et al. A review on oxygen storage capacity of CeO_2 -based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control[J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 90-115.
- [20] 李大成, 陈山虎, 王金凤, 等. 一种催化剂的快速老化方法: 201711073006.1[P]. 2018-03-06.
- LI D C, CHEN S H, WANG J F, et al. A rapid aging method of catalyst: 201711073006.1[P]. 2018-03-06.
- [21] KANG S B, KWON H J, NAM I S, et al. Activity function for describing alteration of three-way catalyst performance over palladium-only three-way catalysts by catalyst mileage[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50: 5499-5509.
- [22] YENTEKAKIS I V, KONSOLAKIS M. Three-way catalysis[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2015.
- [23] HEGEDUS L L, GUMBLETON J J. Catalysts, computers and cars: a growing symbiosis[J]. *Chemtech*, 1980, 10: 630.
- [24] 蒋文斌, 陈蓓艳, 罗珍, 等. 汽车尾气净化催化实验

- 室模拟评价装置及评价方法[J]. 石油学报(石油加工), 2001, 17(S1): 16-20.
- JIANG W B, CHEN B Y, LUO Z, et al. Laboratory unit and method for automotive catalyst evaluation[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2001, 17(S1): 16-20.
- [25] 杜君臣, 徐立峰, 郭律, 等. 一种三效催化剂性能的小样评价方法: 202010816637.3[P]. 2020-11-24.
- DU J C, XU L F, GUO L, et al. A small sample evaluation method for the performance of three-way catalyst: 2020 10816637.3[P]. 2020-11-24.
- [26] WANG C, XIA W, ZHAO Y. New insight into hydroxyl-mediated NH_3 formation on the Rh-CeO₂ catalyst surface during catalytic reduction of NO by CO[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(8): 1399-1405.
- [27] WANG C, REN D, HARLE G, et al. Ammonia removal in selective catalytic oxidation: Influence of catalyst structure on the nitrogen selectivity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125782.
- [28] 王成雄, 赵云昆, 郑婷婷, 等. 一种测定三效催化材料氨产物生成性能的方法: 201711202209.6[P]. 2018-07-27.
- WANG C X, ZHAO Y K, ZHENG T T, et al. A method for determining the formation performance of ammonia products of three-way catalytic materials: 201711202209.6 [P]. 2018-07-27.
- [29] WANG C, TAN J, HARLE G, et al. Ammonia formation over Pd/Rh three-way catalysts during lean-to-rich fluctuations: The effect of the catalyst aging, exhaust temperature, Lambda, and duration in rich conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53: 12621.
- [30] REN D, WANG C, YANG D, et al. Rh/CeO₂+Pt/Ba/Mn/Al₂O₃ model NSR catalysts: Effect of Rh/Pt weight ratio[J]. *Catalysis Communications*, 2021, 156: 106322.
- [31] BOGARRA M, HERREROS J M, HERGUETA C, et al. Influence of three-way catalyst on gaseous and particulate matter emissions during gasoline direct injection engine cold-start[J]. *Johnson Matthey Technology Review*, 2017, 61(4): 329-341.
- [32] LIU H, ZHAO B, CHEN Y, et al. Rare earths (Ce, Y, Pr) modified Pd/La₂O₃-ZrO₂-Al₂O₃ catalysts used in lean-burn natural gas fueled vehicles[J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(11): 1077-1082.
- [33] DIGIULIO C D, PIHL J A, PARKS II J E, et al. Passive-ammonia selective catalytic reduction (SCR): Understanding NH_3 formation over close-coupled three way catalysts (TWC)[J]. *Catalysis Today*, 2014, 231: 33-45.
- [34] LI L, ZHANG N, HUANG X, et al. Hydrothermal stability of core-shell Pd@Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ catalyst for automobile three-way reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8: 3222-3231.
- [35] ZHENG T, LU B, HARLE G, et al. A comparative study of Rh-only, Pd-only and Pd/Rh catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 602: 117649.
- [36] KLINGSTEDT F, HARHU H, NEYESTANAK A K, et al. Barium promoted palladium catalysts for the emission control of natural gas driven vehicles and biofuel combustion systems[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 206: 248-262.
- [37] LI Y, ZHANG X, LONG E, et al. Influence of CeO₂ and La₂O₃ on properties of palladium catalysts used for emission control of natural gas vehicles[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2009, 18: 415-420.
- [38] CHEN J, HU W, HUANG F, et al. P promotion on the performance of Pd-based catalyst for emission control of natural gas driven vehicles[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 91: 323-331.
- [39] 吴乐刚, 计永波, 杨冬霞, 等. 汽车排气催化剂储氧量测试方法: 200910094770.6[P]. 2010-01-06.
- WU L G, JI Y B, YANG D X, et al. Test method for oxygen storage of automobile exhaust catalyst: 200910094770.6 [P]. 2010-01-06.
- [40] 王成雄, 赵云昆, 夏文正, 等. 一种测定汽车尾气净化三效催化剂储氧量的方法: 201710350186.7[P]. 2017-09-19.
- WANG C X, ZHAO Y K, XIA W Z, et al. A method for measuring oxygen storage of three-way catalyst for automobile exhaust purification: 201710350186.7[P]. 2017-09-19.
- [41] CHRISTOU S Y, ÁLVAREZ-GALVÁN M C, FIERRO J L G, et al. Suppression of the oxygen storage and release kinetics in Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ induced by P, Ca and Zn chemical poisoning[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106: 103-113.
- [42] 王建昕, 肖建华, 庄人隽. 用快速老化方法评价国产三效催化剂性能[J]. *汽车工程*, 1999, 21(5): 280-284.
- WANG J X, XIAO J H, ZHUANG R J. Performance evaluation of domestic three-way catalysts by accelerated aging test[J]. *Automotive Engineering*, 1999, 21(5): 280-284.
- [43] 王建昕, 宁海洋, 李俊, 等. 评价汽车催化剂寿命的多段模式快速老化方法[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2000, 40(5): 107-110.
- WANG J X, NING H Y, LI J, et al. Multi-stage rapid aging mode for durability evaluation of automotive catalysts[J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 2000, 40(5): 107-110.
- [44] HE J, WANG C, ZHENG T, et al. Thermally induced deactivation and the corresponding strategies for improving durability in automotive three-way catalysts[J]. *Johnson Matthey Technology Review*, 2016, 60(3): 196-203.
- [45] KAWABATA H, KODA Y, SUMIDA H, et al. Self-regeneration of three-way catalyst rhodium supported on La-containing ZrO₂ in an oxidative atmosphere[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4: 697-707.