

# 汽车中报废尾气催化剂的性质及失效原因

孙士强, 靳晨曦, 贺文智, 李光明, 朱昊辰, 黄菊文

(同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要:** 由于缺乏对废尾气催化剂的全面表征, 导致对其物理化学性质及失效原因的了解不完全, 影响其中铂族金属的回收。为此, 对报废尾气催化剂进行了化学组成和物相、表面元素、微观形貌、粒度、比表面积和热稳定性等一系列性质表征分析, 得出其失效原因主要包括铂族金属硫化及磷化中毒、催化剂表面积碳吸附、铂族金属氧化、烧结团聚及铂族金属在载体内的包裹、比表面积和总孔体积缩小等。

**关键词:** 固体废物; 三元催化剂; 铂族金属; 分析表征; 失效原因

中图分类号: X799. 3

文献标志码: A

## Analysis on Properties and Failure Causes of Waste Exhaust Catalysts in Automobiles

SUN Shiqiang, JIN Chenxi, HE Wenzhi, LI Guangming, ZHU Haochen, HUANG Juwen

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** There is a lack of comprehensive characterization of waste exhaust catalysts, resulting in an incomplete understanding of their physicochemical properties and causes of failures, which affects the recovery of platinum group metals from them. To this end, in this paper, a series of properties such as chemical composition and phases, surface elements, microscopic morphology, particle size, specific surface area and thermal stability were characterized and analyzed for waste exhaust catalysts. It is concluded that the failure causes mainly include sulfide and phosphide poisoning of platinum group metals, carbon adsorption on the catalyst surface, oxidation of platinum group metals, sintering agglomeration and packaging of platinum group metals in the substrate, reduction of specific surface area and total

pore volume, etc.

**Key words:** solid waste; three-way catalyst; platinum group metal; analysis and characterization; failure cause

铂族金属(PGMs), 尤其是铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh), 因其独特的物理化学性能, 如催化活性等, 被广泛应用于汽车催化剂行业<sup>[1]</sup>。2020年汽车催化剂行业对Pt、Pd、Rh的需求占到了总需求的65%以上<sup>[2]</sup>。目前, 全球98%的燃油汽车都装有三元催化器<sup>[3]</sup>, 随着汽车尾气排放标准的不断提高, 未来该比例将会达到100%, 这也将导致对PGMs的需求持续增加。近年来, 汽车工业的迅速发展使得中国成为全球最大的PGMs消费国, 年需求量超过150 t, 约占全球总需求量的30%~35%<sup>[4]</sup>。但全球PGMs矿产资源稀缺, 分布很不均匀, 99%以上集中在南非、俄罗斯、赞比亚和美国<sup>[5]</sup>。而我国已探明的PGMs储量仅为400 t, 占全球总储量的0.58%<sup>[6]</sup>, 面临着严峻的供应风险。目前, 中国正逐步进入汽车报废的高峰期, 这也将导致报废催化剂的数量越来越多。按照平均每辆车含有2 g PGMs来计算, 2020年中国报废汽车产生的PGMs约为37 t, 其中Pt占15.0%~50.0%, Pd占10.0%~40.0%, Rh占2.5%~5.0%。根据贵金属Pt、Pd、Rh近30天的平均价格, 2020年从废汽车尾气催化剂中回收PGMs将形成百亿元以上的产业链, 具有显著的经济效益<sup>[7]</sup>。

另一方面, 汽车尾气催化剂在使用过程中会吸附一些重金属(如Pb、Cr等)、有机物等有害物质, 会对环境造成严重影响, 因此被列为危险废物<sup>[8]</sup>。同时, 废汽车尾气催化剂中PGMs品位非常高, 而且杂质含量很少<sup>[9]</sup>, 与从原矿中提取PGMs相比, 从废汽

收稿日期: 2022-04-05

基金项目: 上海市“科技创新行动计划”专项(21DZ1209700)

第一作者: 孙士强(1990—), 男, 博士生, 主要研究方向为固体废弃物处理与资源化。

E-mail: 2010402@tongji.edu.com

通信作者: 贺文智(1964—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为电子废弃物处理与资源化。

E-mail: hithwz@163.com



论文  
拓展  
介绍

车尾气催化剂中回收PGMs可有效降低能耗和有害气体的排放<sup>[10]</sup>,因此,从废汽车尾气催化剂中提取PGMs受到越来越多的关注。

废汽车尾气催化剂中PGMs的回收主要采用火法冶金和湿法冶金两种技术<sup>[11]</sup>。无论使用哪种回收技术,在回收前都需要对废催化剂进行一定的物理或化学预处理<sup>[12]</sup>,如细磨、焙烧、还原等<sup>[13]</sup>。汽车尾气催化剂在使用过程中,会发生一系列的物理和化学变化,使其失效<sup>[14]</sup>,目前针对其回收技术的研究较多,但缺乏对废汽车尾气催化剂的全面表征,导致对其物理化学性质及失效原因的了解不完全,影响PGMs的回收。因此,本文对报废汽车尾气催化剂进行了化学组成和物相、粒度、表面元素、微观形貌、比表面积和热稳定性等一系列性质表征,对其主要的失效原因进行了分析,以期为其预处理方法的选择提供一定的指导,提高PGMs的回收率。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

报废汽车尾气催化剂由鑫广再生资源(上海)有限公司提供,首先将样品通过万能粉碎机粉碎约20 s,得到的粉末样品采用环锥法在滤纸上进行多次充分混匀,再通过烘箱烘干12 h后用以分析表征。

### 1.2 表 征 方 法

采用X射线荧光光谱仪(XRF,瑞士赛默飞世尔科技 ARL Advant'X Intellipower™ 3600X)和电感耦合等离子体发射光谱仪(安捷伦 ICP-OES 5110)分析废汽车尾气催化剂的化学组成,借助德国元素分析系统公司的Vario ELIII有机元素分析仪分析其中的C、N、S元素的含量。ICP-OES测试前,为使实验样品消解完全,将样品加入含有HCl和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的聚四氟乙烯压力消解罐中,然后放入200℃的马弗炉中溶解12 h<sup>[15]</sup>。考虑到实验样品的不均匀性,对样品通过四分法进行多次取样分析,实验结果取平均值,以此保证测量结果的准确性。采用荷兰PANalytical公司的PANalytical X'Pert PRO X射线衍射仪分析样品的物相组成。采用瑞士赛默飞世尔科技的K-Alpha X射线光电子能谱对贵金属元素的化学状态进行了表征。采用扫描电子显微镜(SEM,捷克TESCAN MIRA4)和原子力显微镜(AFM,美国Bruker Dimension Icon)对样品进行了微观形貌分析。借助表面积和孔隙率分析仪(美国Micromeritics ASAP 2460)和激光粒度分析仪(英国

Mastersizer 2000)对样品分别进行了比表面积和粒度分析,最后采用同步热分析仪(TG-DSC,德国耐驰STA 449 F3)对样品进行了热行为分析。

## 2 结 果 与 分 析

### 2.1 化学组成和物相分析

目前市场上较为常用的多为蜂窝状三元催化剂,主要由载体、涂层和活性组分3部分组成。载体多为陶瓷堇青石,主要成分为2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>或2FeO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub><sup>[13]</sup>。在催化剂的制作中,为增大载体的比表面积,会在载体表面涂敷一层高比表面积的涂层(多选用γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),同时会在涂层中加入如ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>等助剂,以增强催化剂的性能<sup>[16]</sup>,贵金属Pt、Pd和Rh作为活性组分高度分散在涂层中。本实验所用废汽车尾气催化剂的化学组成和物相分析结果如表1、表2和图1所示。可以看出,该催化剂的主要组成成分为镁质堇青石载体(Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>),氧化铝涂层和氧化铈、氧化钛等辅助剂,其中镁质堇青石载体和氧化铝涂层的总质量分数高达97.74%,这与其他文献结果相一致<sup>[17]</sup>。此外,XRF还检测到了少量的含S和P的化合物,而这些元素在新鲜的汽车尾气催化剂中是不存在的<sup>[18]</sup>,这主要是因为汽油或柴油中含有少量的硫及磷元素,在尾气催化转化器的高温使用过程中会转化为相应的络合物,吸附在汽车催化剂中,这是导致其中毒失效的重要原因之一<sup>[19]</sup>。Chang等对硫中毒失效催化剂的结构研究表明,硫中毒过程中催化剂活性的损失是由于H<sub>2</sub>S的吸附、硫中毒引起的Pt团聚,以及不溶于酸和王水的PtS的形成<sup>[20]</sup>。通过元素分析仪也检测到了少量C元素,这同样不存在于新鲜的汽车尾气催化剂中<sup>[18]</sup>。C元素的存在主要是由于汽油或柴油的不充分燃烧产生的积碳附着在汽车催化剂表面,甚至堵塞孔道,阻碍涂层中的PGMs与汽车尾气之间的接触,严重降低催化效率,这也是造成其失效的另一重要原因<sup>[21]</sup>。另一方面,该催化剂中贵金属Pt和Pd的总含量接近2 000 g·t<sup>-1</sup>,远远高于其在经过矿石分选富集的精矿中的品位,因此,废汽车尾气催化剂是极具开采价值的“城市矿产”资源。

### 2.2 表面分析

由于X射线衍射仪检测限较高,并不能确定PGMs在废汽车催化剂中的赋存状态,但PGMs具有极强的耐高温特性和化学惰性,即使在失效后也大多保持金属单质的形式。尽管致密的金属铂在任

表 1 废汽车催化剂 XRF 分析结果

Tab. 1 XRF analysis results of waste automobile catalysts

成分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CeO <sub>2</sub>	NiO	PtO <sub>2</sub>	其他
质量分数/%	73.67	20.33	3.74	0.52	0.87	0.25	0.06	0.09	0.04	0.17	0.26

表 2 废汽车催化剂元素分析及 PGMs 质量分数分析结果

Tab. 2 Results of elemental analysis and PGMs content analysis of waste automobile catalysts

元素	C	N	S	Pt	Pd
质量分数/%	0.472	0.026	0.307	958*	1 030*

注:\*表示单位为 g·t<sup>-1</sup>

何温度下都不会被空气氧化,也不会失去表面的金属光泽,但其细粉在高温高压条件下能与氧发生作用,形成黑色粉状物 PtO 和 PtO<sub>2</sub>。而钯粉也会在 800~840 °C 下与氧气发生反应,转化为 PdO 或 PdO<sub>2</sub><sup>[22]</sup>。普遍认为,PdO 对于 HC 催化燃烧的活性大于金属态的钯,金属钯会在 300~400 °C 时被氧化成 PdO,从而激活催化活性,而 PdO 在 800 °C 以上会分解成 Pd,使催化剂活性降低。在新鲜的汽车催化剂中,贵金属 Pt、Pd 通常以金属单质或合金形式高度分散在氧化铝涂层中,可有效抑制 PdO 的分解,提高催化剂的热稳定性<sup>[23]</sup>。为了更清楚地了解废汽车催化剂表面元素 Pt、Pd 的化学状态,对废汽车催化剂表面进行了 X 射线光电子能谱分析,结果如图 2 所示。从图 2a 中可以看出,废汽车催化剂表面元素

主要为 Al、Si、C、O、S,这与 XRF 的结果一致,进一步证明了废汽车催化剂表面存在积碳及性质稳定的含硫化合物,不仅使其污染中毒,也会严重影响后续回收过程中 PGMs 的浸出。从图 2b 和 2c 可以看出,汽车催化剂在使用过程中,由于汽车尾气温度较高,小部分 Pt、Pd 发生了氧化反应,分别转化为 PtO<sub>2</sub>、PdO<sub>2</sub>,降低汽车催化剂对有害尾气的催化转化效率,是造成其失效的一个次要因素。

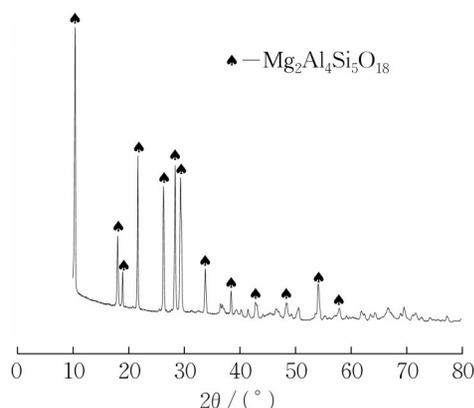


图 1 废汽车催化剂 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction of waste automobile catalysts

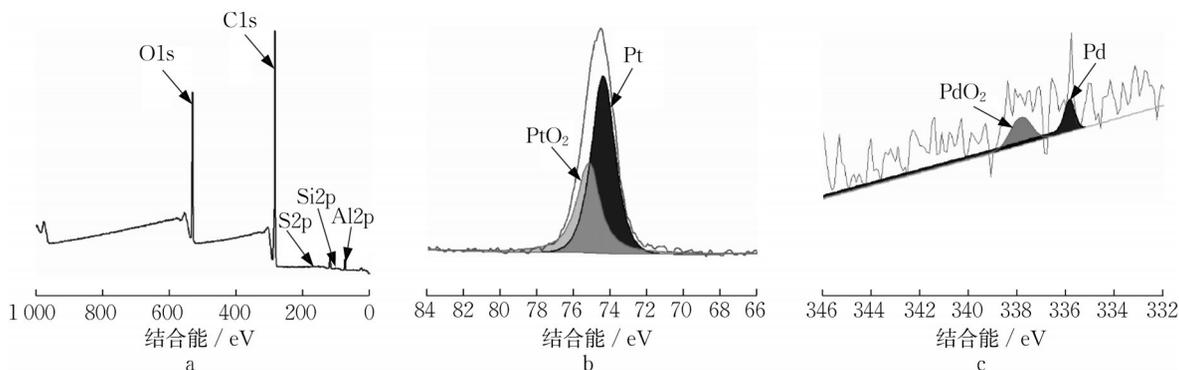


图 2 废汽车催化剂 X 射线光电子能谱分析

Fig. 2 X-ray photoelectron spectroscopy analysis of waste automobile catalysts

### 2.3 微观形貌分析

图 3 为废汽车催化剂的 SEM 图。从图 3 可以看出,电子显微镜下观察到的大块的较暗的材料主要为堇青石载体,而表面附着的较亮的颗粒主要为含有贵金属及辅助剂的氧化铝涂层,其中含辅助剂的氧化铝涂层主要是为了补偿硅铝酸盐载体比表面积

小的缺陷,同时提高催化剂的活性和寿命<sup>[24]</sup>。从图 3b 中可以看到废汽车催化剂的高度不均匀性,一部分 PGMs 颗粒附着在铝硅酸盐载体的表面,一部分被包裹在载体内部。从图 3a~3c 中均可以清晰地观察到废汽车催化剂表面存在明显的烧结团聚现象,尤其在图 3c 中,还能观察到团聚体在载体内的包裹

现象,这是因为汽车尾气催化剂在高温使用过程中,涂层中的PGMs颗粒会通过热扩散作用向载体内层渗透,导致部分颗粒被烧结包裹,或者载体表面釉化, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为非常难溶的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,造成PGMs的包裹<sup>[25-26]</sup>。图4为废汽车催化剂的AFM图,更清晰地展现了其载体表面的形貌特征。从图4中可以明显看出载体表面的氧化铝涂层,辅助剂及贵金属活性组分呈球形结构不均匀地分散在载体表面,单

个颗粒A的直径约为60 nm,高度为4 nm。同时,涂层表面还存在明显的团聚体B,其直径约为500 nm,高度约为16 nm,这与SEM观察到的现象一致,进一步证明了废汽车催化剂的烧结团聚现象。催化剂表面的烧结团聚及对PGMs的包裹现象均会严重影响其中的贵金属颗粒与汽车尾气的接触,降低其对有害尾气的催化转化效率,是导致其失效的另一个重要原因。

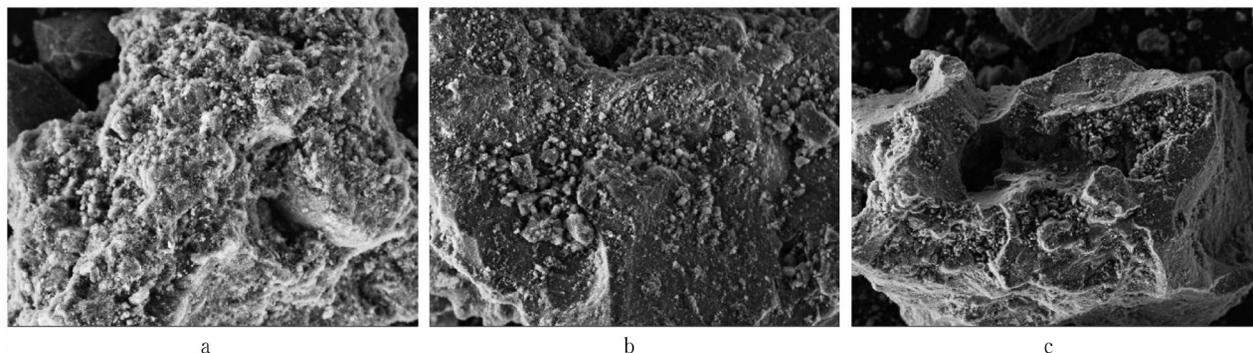


图3 废汽车催化剂 SEM图

Fig. 3 SEM of waste automobile catalysts

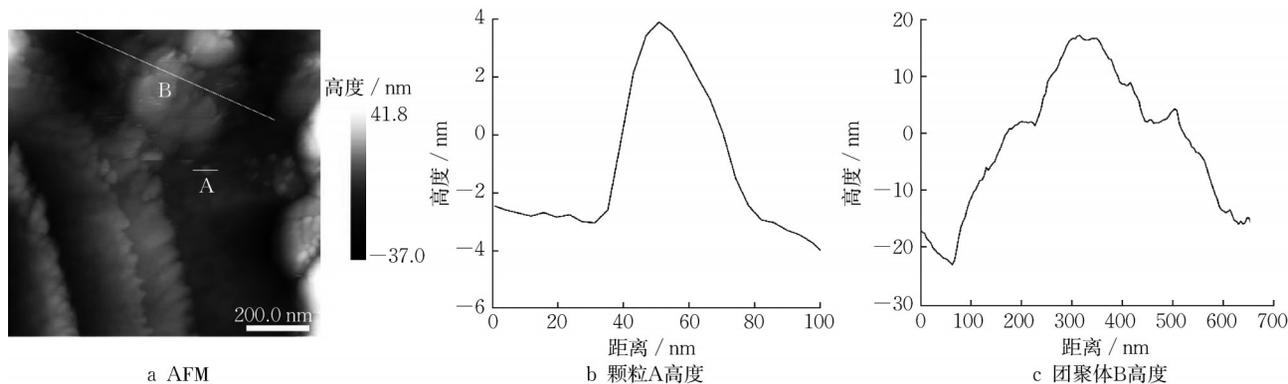


图4 废汽车催化剂AFM形貌及高度图

Fig. 4 AFM morphology and height of waste automobile catalysts

#### 2.4 比表面积和粒度分析

废汽车尾气催化剂的氮气吸附-脱附曲线如图5所示。根据国际纯粹与应用化学联合会(1994)对吸附等温线的现代分类,该样品的吸附等温线为Ⅲ型,为多层吸附,属于介孔材料<sup>[27]</sup>。从图5可以看出,当相对压力接近1时,气体吸附量并不能达到饱和。该样品的比表面积为 $36.5483\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均孔径为 $11.9563\text{ nm}$ ;当相对压力为 $0.9929$ 时,小于 $271.6\text{ nm}$ 的孔的总孔体积为 $0.1238\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。可以看出,该样品的比表面积与其他废汽车尾气催化剂存在较大差异<sup>[12,28]</sup>,这可能是由于该样品为柴油汽车尾气催化剂,其尾气排放温度相对较低,通常小于

$800\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[29]</sup>,导致其比表面积变化相对较小。有研究表明,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下工作 $12\text{ h}$ 及以上的汽车催化剂样品比表面积损失高达 $50\%$ ,且孔体积减小,孔径增大,随着温度从 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ,催化剂的比表面积和其他结构性能几乎全部丧失<sup>[30]</sup>。相关数据表明,新鲜汽车催化剂的比表面积一般在 $100\sim 150\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 或更大<sup>[23,31]</sup>。与新鲜汽车催化剂相比,该样品的比表面积和孔径体积都明显缩小,这是因为汽车催化剂在高温工作时出现孔结构的坍塌和高温团聚现象,导致孔密度降低,这与电子显微镜下观察到的烧结团聚现象一致<sup>[31]</sup>。比表面积和总孔体积的缩小严重削弱了催化剂与汽车尾气之间的相互作用<sup>[32]</sup>,

这也是其失效的一个重要原因。

废汽车尾气催化剂的粒度对后续的湿法冶金工艺有较为明显的影响,当样品粒度处于一个较高的范围之内时,会明显延长其溶解时间。因此,本研究对接收到的样品进行了粉碎预处理,并对粉碎后的样品经过 200 目筛分,然后对样品的粒度分布情况进行了分析,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,经过筛分后的样品粒度分布较为均匀,其体积平均粒径为  $24.026 \mu\text{m}$ ,中值粒径为  $18.452 \mu\text{m}$ ,90% 的颗粒粒径小于  $54.738 \mu\text{m}$ 。这种均匀的粒度分布已经可以满足湿法冶金工艺的要求,不仅保证了 PGMs 的充分分离,同时可以提高其浸出效率。

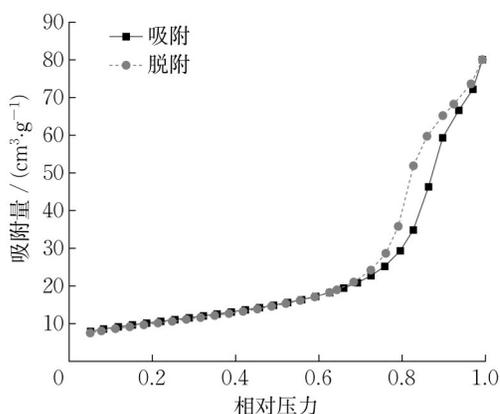


图 5 废汽车催化剂氮气吸附-脱附曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption of waste automobile catalysts

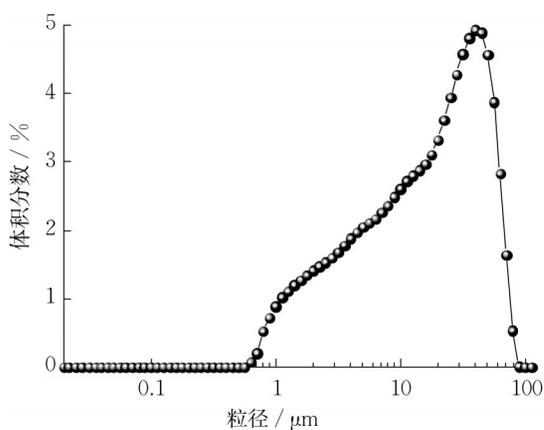


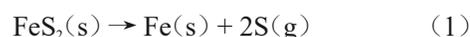
图 6 废汽车催化剂粒度分布曲线

Fig. 6 Particle size distribution of waste automobile catalyst

## 2.5 热行为分析

对废汽车尾气催化剂的热行为分析,可以获得其表面吸附的积碳等有机物的热解规律,为后续提取工艺中预处理方法的选择提供一定参考。本实验

利用 TG-DSC 研究了废汽车催化剂在空气气氛下的热化学行为,测试温度范围为室温至  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,选取的升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,得到的 TG-DSC 曲线如图 7 所示。可以看出,废汽车催化剂在  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  下仍然较为稳定,没有发生明显的分解行为,最终质量剩余 95.23%,这是由于汽车尾气催化剂长期在高温下工作,必须保证足够的热稳定性。在空气气氛下,该废汽车催化剂的质量变化主要分为 3 个阶段。从室温到  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ,样品质量不断下降,质量损失率为 2.23%,DSC 曲线同时产生了一个吸热峰,这主要是由废汽车催化剂中吸附的结合水的蒸发导致的。当温度从  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  升高到  $665 \text{ }^\circ\text{C}$  时,样品质量下降趋势减缓,质量损失率为 0.94%,几乎一直处于放热反应中,主要原因是废汽车催化剂中吸附的积碳等有机物的氧化分解及  $\text{P}_2\text{O}_5$  的升华<sup>[33]</sup>。当温度超过  $665 \text{ }^\circ\text{C}$  后,样品质量下降的速率较上一阶段增加,质量损失率约为 1.60%,并出现了新的吸热反应,这部分失重可归因于一些金属元素的分解。正如上文提到的含硫化合物在汽车催化剂表面的沉积是其中毒失效的一个重要原因。大多数金属硫化物会在  $700\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$  的温度范围内分解和升华,如  $\text{FeS}_2$  和  $\text{MgS}$ ,主要的反应式为<sup>[12]</sup>



同时,部分 PGMs 氧化物如 PdO 也会自  $820 \text{ }^\circ\text{C}$  起开始分解为 Pd 与  $\text{O}_2$ ,当温度高于  $870 \text{ }^\circ\text{C}$  时,完全分解为单质钯<sup>[22]</sup>,导致样品质量略有下降。由此看来,废汽车尾气催化剂的热行为分析对于其中 PGMs 提取工艺的优化和浸出渣的后续处理具有重要意义。

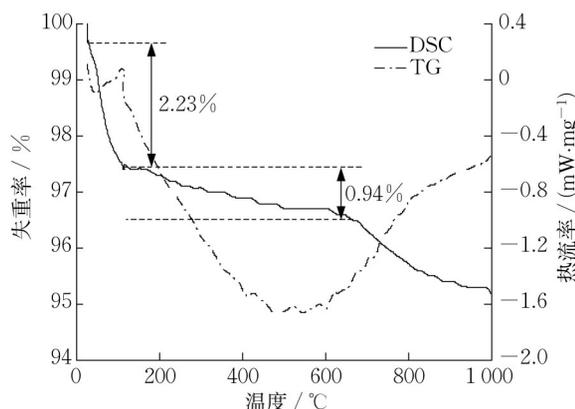


图 7 废汽车催化剂热重曲线

Fig. 7 Thermogravimetric curve of waste automobile catalysts

## 2.6 结果讨论

通过对该废尾气催化剂的表征分析,得知其失效原因是多方面的,具体包括PGMs硫化及磷化中毒、催化剂表面积碳吸附、PGMs氧化、烧结团聚及PGMs的包裹、比表面积和总孔体积缩小等。而这些物理化学性质的变化均会严重影响废尾气催化剂中PGMs的提取效率:①PGMs的硫化或磷化反应会使部分铂族金属单质转化为性质更加稳定的化合物,进而增加了PGMs提取的难度。②催化剂表面吸附的积碳等有机物会影响其中目的金属颗粒与药剂的相互作用以及颗粒之间的解离度来降低PGMs的溶解分离效率。③PGM氧化物 $\text{PtO}_2$ 、 $\text{PdO}_2$ 的性质极其稳定,几乎都不溶于强酸,甚至不溶于水,这将为废汽车催化剂中PGMs的浸出增加一定难度<sup>[34-35]</sup>。有研究表明,除一水合二氧化铂外,其他水合二氧化铂均易溶于盐酸,当温度高于 $870^\circ\text{C}$ 时,氧化钯也会完全分解成单质钯<sup>[22]</sup>。因此,为了提高废催化剂中PGMs的浸出率,需要同时关注金属单质和金属氧化物的回收。④废汽车催化剂表面发生的烧结团聚及对PGMs的包裹现象,进一步增加了物料的硬度和不溶性,加大了PGMs回收的难度。对此,需有针对性地采取一些预处理方法降低这些因素对PGM浸出率的影响。例如,可以通过添加某些化合物(如碳酸锂<sup>[36]</sup>、硫酸氢钠<sup>[37]</sup>等)与废尾气催化剂协同焙烧,既可以分解其表面吸附的积碳及含硫和磷的络合物,又可以将PGM及其氧化物转化为更易溶的复合氧化物,同时打开催化剂载体对PGM的包裹;也可以通过化学还原<sup>[38]</sup>或高温气体<sup>[39]</sup>还原等方式将PGM氧化物转化为相对易溶的金属单质;还可以通过加压碱浸<sup>[40]</sup>的方式破坏废尾气催化剂的烧结团聚体,打开载体对PGMs的包裹,使PGMs充分暴露出来。

## 3 结论

对某报废汽车尾气催化剂的化学组成和物相、表面元素、微观形貌、粒度、比表面积和热稳定性等性质进行了分析表征,主要结论如下:

(1) 该废汽车催化剂中存在含S和P的化合物,同时有积碳附着,导致该催化剂中毒失效。另外,其中贵金属Pt和Pd的总含量接近 $2\,000\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ ,极具回收价值。

(2) 部分Pt、Pd发生氧化反应,分别转化为难溶的 $\text{PtO}_2$ 和 $\text{PdO}_2$ ,不仅使汽车催化剂失效,还会给其

浸出增加一定难度。

(3) 该废汽车催化剂不仅发生了严重的烧结团聚反应,而且造成了PGMs在氧化铝涂层及载体内的包裹,一方面使汽车催化剂失效,另一方面也会影响后续PGMs的提取。

(4) 该废汽车催化剂的比表面积和总孔体积大幅缩小,也是其失效的一个重要原因。为了使PGM充分解离,同时提高其浸出效率,需保证一定的粒度范围。

(5) 废汽车催化剂热化学性质稳定,没有明显的热分解行为,这也使得废汽车催化剂湿法冶金工艺中的预处理条件更为苛刻。

(6) 通过对汽车催化剂失效原因的全面分析,认为需在湿法冶金前有针对性地采取一定的预处理方法,消除含S和P的化合物及积碳等的污染,破坏其烧结团聚现象,打开载体对PGMs的包裹,以提高废汽车催化剂中PGMs的提取效率,并同时关注金属单质和金属氧化物的回收。

### 作者贡献声明:

孙士强:负责材料表征分析及论文初稿的撰写。

靳晨曦:负责论文初稿的整体修改及论文的格式、排版。

贺文智:负责论文总体设计,提出需求与思路,统筹论文写作与修改。

李光明:负责论文中表征方法的设计和引导。

朱昊辰:负责论文中部分表征结果的分析指导。

黄菊文:对论文提出修改建议。

### 参考文献:

- [1] DONG H, ZHAO J, CHEN J, *et al.* Recovery of platinum group metals from spent catalysts: a review [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 145: 108.
- [2] Johnson Matthey. Johnson Matthey PGM market report May 2020[R]. London: Johnson Matthey, 2020.
- [3] RZELEWSKA M, REGEL-ROSOCKA M. Wastes generated by automotive industry - spent automotive catalysts [J]. *Physical Sciences Reviews*, 2018, 3(8): 20180021.
- [4] 丁云集, 张深根. 废催化剂中铂族金属回收现状与研究进展 [J]. *工程科学学报*, 2020, 42(3): 257.  
DING Yunji, ZHANG Shengen. Current status and research progress in the recovery of platinum group metals from spent catalysts [J]. *Journal of Engineering Science*, 2020, 42(3): 257.
- [5] USGS. Mineral commodity summaries 2021 [R]//Mineral Commodity Summaries. Reston: USGS, 2021.
- [6] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告2020[M]. 北京: 地质出版社, 2020.  
Ministry of Natural Resources, People's Republic of China.

- China mineral resources report 2020 [M]. Beijing: Geological Press, 2020.
- [7] SUN S, JIN C, HE W, *et al.* A review on management of waste three-way catalysts and strategies for recovery of platinum group metals from them [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 305: 114383.
- [8] LIU C, SUN S, ZHU X, *et al.* Metals smelting-collection method for recycling of platinum group metals from waste catalysts: a mini review [J]. *Waste Management & Research*, 2021, 39(1): 43.
- [9] JIMENEZ DE ABERASTURI D, PINEDO R, RUIZ DE LARRAMENDI I, *et al.* Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(6): 505.
- [10] SAIDANI M, KENDALL A, YANNOU B, *et al.* Closing the loop on platinum from catalytic converters: contributions from material flow analysis and circularity indicators [J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2019, 23(5): 1143.
- [11] TRINH H B, LEE J, SUH Y, *et al.* A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: towards the development of sustainable metallurgy [J]. *Waste Management*, 2020, 114: 148.
- [12] WEI X, LIU C, CAO H, *et al.* Understanding the features of PGMs in spent ternary automobile catalysts for development of cleaner recovery technology [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 239: 118031.
- [13] 薛虎,董海刚,赵家春,等.从失效汽车尾气催化剂中回收铂族金属研究进展[J].*贵金属*, 2019, 40(3): 76.
- XUE Hu, DONG Haigang, ZHAO Jiachun, *et al.* Research progress in the recovery of platinum group metals from failed automotive exhaust catalysts [J]. *Precious Metals*, 2019, 40(3): 76.
- [14] BARTHOLOMEW C H. Mechanisms of catalyst deactivation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 212(1/2): 17.
- [15] 方卫,赵云昆,马媛,等.汽车催化剂中铂钯铑的一种分离富集测定方法: CN101666751B [P]. 2011-04-27.
- FANG Wei, ZHAO Yunkun, MA Yuan, *et al.* A method for the separation and enrichment of platinum, palladium and rhodium in automotive catalysts: CN101666751B [P]. 2011-04-27.
- [16] LI G, WANG Q, ZHAO B, *et al.* Effect of iron doping into CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> on the properties and catalytic behaviour of Pd-only three-way catalyst for automotive emission control [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 911.
- [17] DING Y, ZHENG H, ZHANG S, *et al.* Highly efficient recovery of platinum, palladium, and rhodium from spent automotive catalysts via iron melting collection [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 155: 104644.
- [18] 赵同新,崔会杰,胡晓春.汽车尾气催化剂的结构及其活性贵金属和稀土元素的表征[J].*汽车零部件*, 2019(8): 62.
- ZHAO Tongxin, CUI Huijie, HU Xiaochun. Analysis of compositional structure and characterization of active precious metals and rare earth elements in automobile exhaust catalyst [J]. *Automobile Parts*, 2019(8): 62.
- [19] MORCALI M H. A new approach to recover platinum-group metals from spent catalytic converters via iron matte [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 159: 104891.
- [20] CHANG J R, CHANG S L, LIN T B.  $\gamma$ -alumina-supported Pt catalysts for aromatics reduction: a structural investigation of sulfur poisoning catalyst deactivation [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 169(1): 338.
- [21] KUMAR M S, EYSSLER A, HUG P, *et al.* Elucidation of structure-activity relationships of model three way catalysts for the combustion of methane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94(1/2): 77.
- [22] 周全法,周品,王玲玲.贵金属深加工及其应用[M].北京:化学工业出版社, 2015.
- ZHOU Quanfa, ZHOU Pin, WANG Lingling. Deep processing and application of precious metals [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.
- [23] 顾永万,江彩义,潘再富,等.Pd-Rh/AlCeZrO<sub>x</sub>催化剂的制备及性能评价研究[J].*贵金属*, 2018, 39(1): 1.
- GU Yongwan, JIANG Caiyi, PAN Zaifu, *et al.* Study on preparation and performance evaluation of Pd-Rh/AlCeZrO<sub>x</sub> catalyst [J]. *Precious Metals*, 2018, 39(1): 1.
- [24] WONG A P, KYRIAKIDOU E A, TOOPS T J, *et al.* The catalytic behavior of precisely synthesized Pt-Pd bimetallic catalysts for use as diesel oxidation catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2016, 267: 145.
- [25] BALLE P, BOCKHORN H, GEIGER B, *et al.* A novel laboratory bench for practical evaluation of catalysts useful for simultaneous conversion of NO<sub>x</sub> and soot in diesel exhaust [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2006, 45(12): 1065.
- [26] 李权,余建民,沙娇,等.“双湿法”从汽车失效催化剂中回收铂族金属及有价金属[J].*贵金属*, 2015, 36(3): 1.
- LI Quan, YU Jianmin, SHA Jiao, *et al.* Recovery of platinum group metals and valuable metals from spent automotive catalysts by double hydrometallurgical method [J]. *Precious Metals*, 2015, 36(3): 1.
- [27] 何余生,李忠,奚红霞,等.气固吸附等温线的研究进展[J].*离子交换与吸附*, 2004(4): 376.
- HE Yusheng, LI Zhong, XI Hongxia, *et al.* Advances in the study of gas-solid adsorption isotherms [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2004(4): 376.
- [28] BAHALOO-HOREH N, MOUSAVI S M. Comprehensive characterization and environmental risk assessment of end-of-life automotive catalytic converters to arrange a sustainable roadmap for future recycling practices [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123186.
- [29] 陈政旭. Pt/SiO<sub>2</sub>催化剂的制备及在柴油车尾气NO催化氧化

- 反应中的纳米尺寸效应[D].南充:西华师范大学,2021.
- CHEN Zhengxu. Preparation of Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst and its nano-size effect in the catalytic oxidation of NO in diesel vehicle exhaust[D]. Nanchong: China West Normal University,2021.
- [30] FERNANDES D M, SCOFIELD C F, NETO A A, *et al.* Thermal deactivation of Pt/Rh commercial automotive catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010,160(1): 85.
- [31] FERNANDES D M, SCOFIELD C F, NETO A A, *et al.* The influence of temperature on the deactivation of commercial Pd/Rh automotive catalysts [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2009,87(5): 315.
- [32] BIRGERSSON H, ERIKSSON L, BOUTONNET M, *et al.* Thermal gas treatment to regenerate spent automotive three-way exhaust gas catalysts (TWC) [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004,54(3): 193.
- [33] 杜天宙. 热流场温度和粉尘对焦油二次反应及积碳的影响[D].太原:太原理工大学,2020.
- DU Tianzhou. Effect of hot flow field temperature and dust on tar secondary reactions and carbon build-up [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology,2020.
- [34] FORZATTI P, LIETTI L. Catalyst deactivation[J]. *Catalysis Today*, 1999,52(2/3): 165.
- [35] ZHENG Q, FARRAUTO R, DEEBA M, *et al.* Part I : a comparative thermal aging study on the regenerability of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/CexOy-ZrO<sub>2</sub> as model catalysts for automotive three way catalysts[J]. *Catalysts*, 2015,5(4): 1770.
- [36] KUZUHARA S, OTA M, KASUYA R. Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts using lithium salts and hydrochloric acid [J]. *Materials*, 2021, 14: 6483.
- [37] 万婧, 余建民, 毕向光, 等. 汽车失效催化剂预处理方法研究[J]. *有色金属(冶炼)*, 2015(4):28.
- WAN Jing, YU Jianmin, BI Xiangguang, *et al.* Study on pretreatment methods of failure automobile catalyst [J]. *Non-Ferrous Metals (Smelting)*, 2015(4):28.
- [38] UPADHYAY A K, LEE J C, KIM E Y, *et al.* Leaching of platinum group metals (PGMs) from spent automotive catalyst using electro-generated chlorine in HCl solution [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013,88:1991.
- [39] CHEN S, SHEN S, CHENG Y, *et al.* Effect of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO pretreatments on leaching Rh from spent auto-catalysts with acidic sodium chlorate solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 144/145: 69.
- [40] 黄昆, 陈景, 陈奕然, 等. 加压碱浸处理-氰化浸出法回收汽车废催化剂中的贵金属[J]. *中国有色金属学报*, 2006(2):363.
- HUANG Kun, CHEN Jing, CHEN Yiran, *et al.* Recovery of precious metals from automobile waste catalyst by pressure alkaline leaching and cyanidation leaching [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*,2006(2):363.