

双组分助催化剂瓦斯传感器催化元件的试验研究

王 莹^{1,2}, 童敏明^{1,2}, 邓玉娇^{1,2}

(1. 中国矿业大学 信息与电气工程学院, 江苏 徐州 221008; 2. 中国矿业大学 瓦斯及安全监测技术研究所, 江苏 徐州 221008)

摘要: 由于瓦斯传感器催化元件高温下载体易烧结, 活性下降及易中毒, 因此尝试用稀土元素对瓦斯传感器催化元件进行改性, 对掺杂稀土双组分催化剂的 $n\text{-Ce-Zr-Al}_2\text{O}_3$ 和普通纳米催化剂 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积、活性、稳定性进行试验, 试验结果表明, 掺杂 Ce-Zr 助催化剂的催化元件, 其反应活性明显增强, 在体积分数为 1% 的 CH_4 下其工作温度比普通催化元件降低约 40 °C, 反应的稳定性也明显增强。将此瓦斯催化元件接入测试模块进行误差测试, 试验证明, 体积分数为 1% ~ 5% 的 CH_4 下其最大测量误差约为 3%, 远小于国家标准, 完全符合瓦斯检测要求。

关键词: Ce-Zr; 双组分助催化剂; 瓦斯传感器; 催化元件

中图分类号: TN712.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2012)01-0107-04

Experiment Study on Catalytic Element of Double Group Co - Catalyst Gas Sensor

WANG Ying^{1,2}, TONG Min-ming^{1,2}, DENG Yu-jiao^{1,2}

(1. School of Information and Electrical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China;

2. Research Institute of Gas and Safety Monitoring and Measuring Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: Due to the easy firing of the catalytic elements in the gas sensor, the activity reduction and poisoning, the rare - earth elements were tried to modify the catalytic elements of the gas sensor. A test was conducted on the special surface area, activity and stability of the $n\text{-Ce-Zr-Al}_2\text{O}_3$ catalyst mixed with rare - earth double group components and the $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ common nano catalyst. The test results showed that the catalytic elements of the mixed Ce - Zr co - catalyst, the reaction activity was obviously improved, the working temperature of the methane with the volume fraction of 1% could be reduced by 40 °C than the common catalytic elements and the reaction stability was obviously improved. The gas catalytic elements was inserted into the test module for the error test. The test showed that under methane with volume fraction of 1% ~ 5%, the max measuring error was about 3%, far below than the national standard and was fully met with the gas detection requirements.

Key words: Ce - Zr; double group co - catalyst; gas sensor; catalytic elements

20 世纪 60 年代英国利用 Al_2O_3 负载贵金属催化剂的新型传感元件的发明, 使负载型瓦斯传感成为井下瓦斯监测最广泛的工具之一。这种瓦斯传感器主要的优点是工艺成熟, 成本较低, 结构简单坚固。但高温的催化条件和严苛的井下环境, 容易导致 Al_2O_3 载体颗粒和贵金属催化剂的烧结; 含硫气体和潮湿环境造成瓦斯传感器输出的衰减, 从而造成瓦斯传感器输出稳定性变化和使用寿命的缩

短。基于各种原理的瓦斯传感器也应用于煤矿, 但由于其各自的缺点, 没有大规模的应用^[1-3]。

近些年来, Ozawa、Hadi 和 Choudhary 等一些研究组^[4-6]相继发现, 一些稀土类元素, 如 CeO_2 、 La_2O_3 、 ZrO_2 的掺杂可以明显改善甲烷催化性能, 文献 [7-9] 针对纳米材料对催化元件性能的提升进行研究, 证明将瓦斯催化材料纳米化, 可大幅提升瓦斯传感器的稳定性。但大多数的研究都只集

收稿日期: 2011-10-11; 责任编辑: 赵 瑞

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (60910005)

作者简介: 王 莹 (1982—), 女, 安徽宿州人, 博士研究生。Tel: 15805200224, E-mail: wangyingcumt@126.com

网络出版时间: 2012-01-12 15:38; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20120112.1538.029.html>

引用格式: 王 莹, 童敏明, 邓玉娇. 双组分助催化剂瓦斯传感器催化元件的试验研究 [J]. 煤炭科学技术, 2012, 40 (1): 107-110.

中在单一助催化剂的改性作用，并且只集中在催化剂的研究，并没有针对成型瓦斯催化元件的研究，该课题在研究的基础上，进一步针对纳米 Ce-Zr 多助催化剂及载体的协同作用对瓦斯气体催化元件在活性、稳定性以及抗毒性方面的改进进行研究，并就纳米 Ce-Zr 多催化剂改性的催化元件普通 Pt-Pd/Al₂O₃ 制备的催化元件试验结果进行比较。

1 原理及方法

负载型瓦斯传感器的原理是通过在裸铂丝上涂覆 Al₂O₃ 载体和贵金属 Pd、Pt 催化剂制成敏感元件，如图 1a 所示，利用甲烷催化燃烧生成热使得由黑元件 R_b 和白元件 R_w 组成的平衡电桥输出电压发生变化，以此来检测甲烷的浓度，如图 1b 所示^[10]。

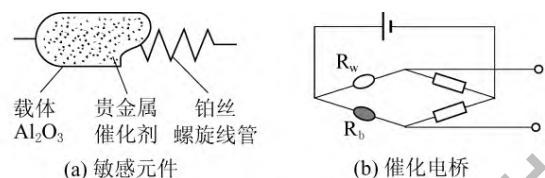


图 1 催化型瓦斯传感器

为了改进普通催化元件 Pt-Pd/Al₂O₃ 的稳定性和活性，引入了稀土元素作为助催化剂。CeO₂ 是一种独特的助催化剂，具有非常强的储氧和释放氧的能力，可提高贵金属催化剂的活性以及 Al₂O₃ 的机械强度^[11]。而 ZrO₂ 是非常稳定的稀土元素，可改善整个元件由于铈元素的加入带来的不稳定性。

该课题试图将 Ce-Zr 掺杂进敏感元件材料中，来提高催化瓦斯传感器整体的性能，通过对 2 种不同瓦斯传感器催化元件的对比，证明 Ce-Zr 的协同作用对瓦斯传感器活性和稳定性的改进作用。

2 试验

2.1 催化元件制备

该试验采用溶胶凝胶法制备纳米 Ce-Zr-Al₂O₃ 及纳米 Al₂O₃ 两种不同载体，将硝酸铝、硝酸亚铈和硝酸锆溶液以一定摩尔比混合， $n(\text{Ce}) : n(\text{Zr}) = 0.65 : 0.35$ ，硝酸锆由碳酸锆和硝酸反应生成。搅拌均匀后滴加氨水至 $\text{pH} > 9$ ，继续搅拌 3 h 后，室温下老化得湿凝胶。将得到的湿凝胶过滤，用蒸馏水洗涤，再用无水乙醇置换凝胶中的水，然后置于高压釜内，加入适量无水乙醇，以

100 °C/h 的加热速率升温至 260 °C，在高压釜内体系压力达 8 MPa 的乙醇超临界状态进行超临界干燥，待冷却后于 500 和 800 °C 焙烧 4 h，即可得到 n-Ce-Zr-Al₂O₃ 纳米粉末。

同样方法，在不掺杂 Ce-Zr 的情况下，制备纳米 Al₂O₃ 载体。分别测量载体在 500 和 1 000 °C 焙烧后的比表面积。

将制备的 2 种载体分别与黏合剂相混合，涂在一定圈数的铂丝螺旋圈上，在高温电炉中按一定的曲线进行烧结，制备成白元件（补偿元件），然后等体积浸渍 PdCl₂ 和 H₂PtCl₆·6H₂O 溶液，得到黑元件（催化元件）。常温干燥后进行还原处理，再进行干燥，老化，点焊。

对制备的黑白元件进行配对，封装，接为 6 组黑白元件（6 组中 3 组含有 Pt-Pd/Ce-Zr-Al₂O₃、3 组含有 Pt-Pd/Al₂O₃ 催化元件），分别命名为电桥 1、电桥 2、电桥 3、电桥 4、电桥 5 和电桥 6。

2.2 活性及稳定性试验

催化元件测试系统如图 2 所示，各种气样从管道输入，用高精度的恒压源给电桥加 3.0 V 恒压，以减小由于电压波动或衰减引起的误差，电桥输出用 AOIP 高精度数字万用表读取。



图 2 催化传感器试验装置

低温活性试验：首先将电桥在纯净空气下调节零点，然后取出冷却等待测试。将调好零点的 6 组电桥分别放入气室中，在电桥两端加电压，并通入体积分数为 1% 的 CH₄，元件表面温度逐渐上升，输出电压也随之上升，记录输出电压最大值时的温度（元件与瓦斯完全反应的温度）。元件表面温度逐渐上升，输出电压也随之上升，记录温度与输出的百分比。

稳定性试验：将这 6 组电桥在纯净空气中调节到零点，然后通入体积分数为 1% 的甲烷气体，测试其最大输出电压所对应的温度值并记录定为 100% 输出，考察含有 2 种不同载体的催化元件的输出衰减百分比。

3 结果及分析

3.1 2种载体比表面积结果比较与分析

样品的 BET 比表面积和孔结构测定采用 Coulter Omnisorp - 100CX 型物理化学仪。以高纯氮气作为样品的吸附气体, 由吸附数据求得 BET 比表面积, 用单点凝聚法求得孔结构数据。由表 1 可知: 500 °C 焙烧以后 2 种载体的比表面积基本差距不大, 1 000 °C 焙烧后, 各载体的比表面积大幅度减小, 而单纯的 n-Al₂O₃ 比掺杂铈锆助催化剂的纳米氧化铝 n-Ce-Zr-Al₂O₃ 载体下降约 14 m²/g。

表 1 不同温度下 2 种载体比表面积

载体	不同焙烧温度下的比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	
	500 °C	1 000 °C
n-Al ₂ O ₃	233.7	56.1
n-Ce-Zr-Al ₂ O ₃	239.5	72.3

3.2 活性试验结果

电桥 1—6 在体积分数为 1% 的 CH₄ 气体下催化燃烧, 其完全反应的临界温度分别为 443.6、433.3、438.4、407.8、399.3、386.1 °C。可知电桥 1—3 大于电桥 4—6, 这也就说明催化燃烧反应的工作温度, 载体 n-Ce-Zr-Al₂O₃ 小于 n-Al₂O₃。临界温度越低, 说明反应的活性越高, 结果表明, n-Ce-Zr-Al₂O₃ 具有比 n-Al₂O₃ 最强的活性。图 3 中不同电桥活性的对比也验证了此结论。

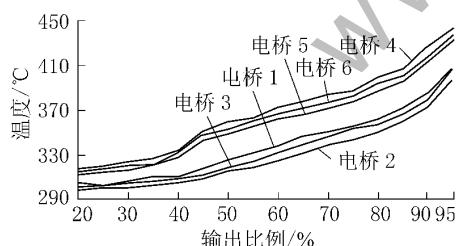


图 3 6 组电桥的活性对比

由于催化元件必须在 500、1 000 °C 高温下焙烧, 焙烧过程中纯纳米 Al₂O₃ 载体在高温下烧结, γ -Al₂O₃ 易转化为 α -Al₂O₃, 导致比表面积的减小和活性的迅速下降, 而 Ce 的加入可以抑制这种相变和比表面积的减小^[12]。但是 CeO₂ 在 800 °C 以上也是容易烧结的, 如果催化元件在 800 °C 以上进行煅烧, CeO₂ 就不可避免地会烧结, 从而 γ -Al₂O₃ 到 α -Al₂O₃ 的相变以及载体的比表面积的减小就不可避免。这就影响了

CeO₂ 作为活性助催化剂的使用。

将高稳定性的 ZrO₂ 插入 CeO₂ 晶格后形成铈锆复合氧化物, 结构如图 4 所示^[13]。这种氧化物可降低氧扩散的位阻, 限制相变和保持较大的比表面积, 增加 CeO₂ 中晶格氧的扩散速率和活性能力, 使 Ce-Zr-O 具有更高的储氧能力, 从而使得催化元件能够以更低的温度开始反应, 使得含有 n-Ce-Zr-Al₂O₃ 多组分载体的催化元件具有极高的活性。6 组电桥的活性对比如图 4 所示。

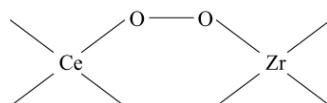


图 4 Ce-Zr-O 固溶体

3.3 稳定性试验结果

6 组电桥在体积分数为 1% 的 CH₄ 气氛中的稳定性比较如图 5 所示。从图 5 可以看出, 在 70 d 的工作时间内, 含 n-Ce-Zr-Al₂O₃ 的催化元件具有最好的稳定性, 而含纯 n-Al₂O₃ 的催化元件刚开始稳定性较好, 将 Zr 加入 Ce-Al₂O₃ 形成 Ce-Zr-Al₂O₃ 多组分载体, 能明显提高 CeO₂ 的储氧能力、晶格氧的扩散能力和热力学的稳定性, 阻碍 CeO₂ 的高温烧结, 从而使催化元件的稳定性能够得到很好的保持。

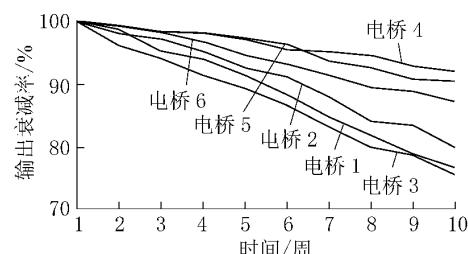


图 5 6 组电桥的稳定性比较

从上述活性及稳定性测试试验可看出, 添加 Ce 作为助催化剂, 其在活性方面对载体 Al₂O₃ 有很大改善, 但是其在高温稳定性方面却存在缺陷, 而添加 Zr 的催化剂的活性要小于添加 Ce 的助催化剂, 但是却具有很好的高温稳定性。在载体 Al₂O₃ 中以一定的比例同时添加 Ce 和 Zr 作为多组分的助催化剂, 由于 Ce-Zr 对催化剂的协同作用, 其活性与稳定性都得到了显著的提高。

4 催化型瓦斯传感器整体测试

催化型瓦斯传感器原理、整体结构如图 6 和图

7所示,催化元件与瓦斯反应产生的热造成电桥的不平衡,输出mV级的电压信号,经检测和处理电路对电压信号进行处理。4位数码管实时显示检测的甲烷浓度值,通过RS232串口将检测的浓度值传送给主控制器。

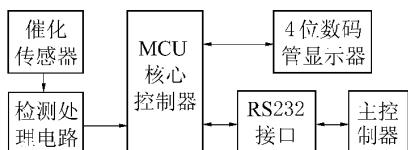


图6 瓦斯传感器原理

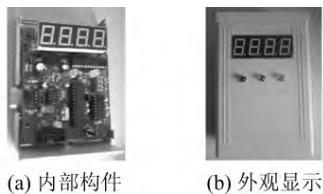


图7 甲烷检测模块

利用高精度计算机动态配气系统将高纯的甲烷气体和空气混合,配置成体积分数为1%~5%的空气-甲烷混合气体,并将检测模块的传感器探头放入各个组分气体中,稳定后观察检测模块数码显示输出。试验测试结果见表2。

表2 甲烷检测模块的测试数据及误差分析 %

气体体积分数	实测值	绝对误差	相对误差
1.01	1.02	0.01	1.3
2.03	2.07	0.04	2.1
2.98	3.04	0.06	1.9
4.02	4.13	0.11	2.7
5.04	5.20	0.16	3.2

5 结 论

以溶胶-凝胶法制备n-Al₂O₃、n-Ce-Zr-Al₂O₃两种纳米载体,并浸渍等体积的Pt、Pd溶液制成催化元件,对这2种纳米载体的活性和稳定性进行考察。试验结果表明,由Ce和Zr与Al₂O₃共同制备的载体,由于Zr的加入,明显地提高CeO₂的储氧能力,弥补了CeO₂高温容易烧结的不足,但又保留了CeO₂强活性的优点,其Ce-Zr的协同作用,阻碍了γ-Al₂O₃向α-Al₂O₃的相变,稳定了载体的比表面积,提高了瓦斯催化元件的活性与稳定性,保证了瓦斯传感器的灵敏度与稳定性,整体测试结果证明,含Ce-Zr改性催化元件的瓦斯

传感器,其最大测量误差约为3%,远小于国家标准,完全符合瓦斯检测要求,并在一定程度上延长了瓦斯的调校周期和整体寿命。

但是由于试验本身是在实验室理想条件下进行的,其气体环境都是理想状态下的。但瓦斯传感器井下的工作环境很复杂,瓦斯传感器还会受到湿度、粉尘、有毒气体及震动等的影响,造成误差的增大及催化元件稳定性的降低,该课题将在此基础上,模拟煤矿井下环境,对瓦斯传感器进行各方面测试与进一步改进。

参考文献:

- [1] 刘中奇,王汝琳.基于红外吸收原理的气体检测[J].煤炭科学技术,2005,33(1):65-68.
- [2] 宋元文,孙祖眉.可记忆智能甲烷检测仪的研制和工业试验[J].煤炭科学技术,2006,34(2):63-71.
- [3] 郭秀梅,李艳萍,姜深生,等.甲烷气体光纤传感系统的研究[J].煤炭科学技术,2009,37(5):72-74.
- [4] Ozawa M, Nishio Y. Thermal Stabilization of γ-Alumina with Modification of Lanthanum Through Homogeneous Precipitation [J]. Journal of Alloys Compounds, 2003, 374 (8): 397-400.
- [5] Choudhary T V, Banerjee S, Choudhary V R. Catalysts for Combustion of Methane and Lower Alkanes [J]. Appl Catal A, 2002, 234: 1-23.
- [6] Hadi A, Yaacob I I. Synthesis of PdO/CeO₂ Mixed Oxides Catalyst for Automotive Exhaust Emissions Control [J]. Catal Today, 2004, 96: 165-170.
- [7] 童敏明.催化传感器的研究与应用技术[M].徐州:中国矿业大学出版社,2002:1-2.
- [8] Ranga Rao G, Fornasiero P, Monte R Di. Reduction of NO over Partially Reduced Metal-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions [J]. Journal of Catalysis, 1996, 162 (1): 1-9.
- [9] 冯长根,张江山,王亚军.高分子凝胶法合成纳米铈锆氧化物固溶体及其热稳定性研究[J].北京理工大学学报,2005,25(1):82-86.
- [10] 张磊,刘源,白雪.大比表面积铈锆氧化物固溶体的制备[J].中国稀土学报,2002,20(S):99-103.
- [11] Shyu J Z, Weber W H, Gandhi H S. Surface Characterization of Alumina-Supported Ceria [J]. Journal of Physical Chemistry, 1988, 92: 4964-4970.
- [12] Shyu J Z, Weber W H, Gandhi H S. Surface Characterization of Alumina-Supported Ceria [J]. Journal of Chemical Physics, 1988, 92 (17): 4964-4970.
- [13] Daniela Terribile, Alessandro Trovarelli. Catalytic Combustion of Hydrocarbons with Mn and Cu-Doped Ceria-Zirconia Solid Solutions [J]. Catal Today, 1999, 47: 133-140.