

• 研究论文 •

介孔 MgAl_2O_4 涂层整体式氢气燃烧催化剂的制备与表征

张存满^{*,a,b} 张 靖^{a,b} 官振华^b 马建新^{*,a,b}

(^a 同济大学汽车学院 上海 201804)

(^b 同济大学新能源汽车工程中心 上海 201804)

摘要 以广义酸-碱对理论为依据,报道了一种仅利用纯无机碱和盐为原料在蜂窝陶瓷载体上制备介孔 MgAl_2O_4 涂层的方法,并通过原位酸碱反应对涂层进行 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 修饰和 Pt 的负载,成功制备出具有高催化活性的整体式氢气燃烧催化剂.通过扫描电子显微镜(SEM),X射线衍射仪(XRD)以及 N_2 吸/脱附分析表征了催化剂的微观结构.结果表明复合涂层不仅具有均匀的微晶结构,而且具有高的比表面积($>250 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和大的孔容($0.32 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$).氢气催化燃烧反应结果显示,制备的整体式催化剂具有很高的催化活性,可以在室温下快速起燃,并且氢气的初始转化率达到 95%以上.

关键词 氢气催化燃烧;整体式催化剂;酸-碱理论; MgAl_2O_4 ;铈锆固溶体

Synthesis and Characterization of H_2 Combustion Monolithic Catalyst Based on Mesoporous MgAl_2O_4 Spinel Coating

Zhang, Cunman^{*,a,b} Zhang, Jing^{a,b} Gong, Zhenhua^b Ma, Jianxin^{*,a,b}

(^a School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804)

(^b Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 201804)

Abstract A novel method to prepare mesoporous MgAl_2O_4 coating on the honeycomb cordierite ceramics from only inorganic salt and alkali by the generalized Lewis acid-base theory was reported. The Pt-based monolithic catalysts were prepared successfully after $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ modified and Pt loaded by *in-situ* acid-alkali reaction. The samples were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and N_2 -sorption. The results showed that the coating had uniform microcrystal structure as well as high surface area ($>250 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and large pore volume ($0.32 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). The investigations of H_2 catalytic combustion showed these monolithic catalysts could fastly start up even at room temperature, and H_2 initial conversion could reach more than 95%.

Keywords hydrogen catalytic combustion; monolithic catalyst; acid-alkali theory; porous MgAl_2O_4 ; ceria-zirconia solid solution

氢能由于清洁、高效和可持续等特点,被视为 21 世纪最具发展潜力的能源载体之一^[1,2],特别是与燃料电池技术的结合使用被认为是最完美的能源利用系统应用方式.燃料电池汽车技术的快速发展极大地推动了氢能技术的发展.然而由于供给燃料电池的氢燃料并不

能被完全利用,不可避免地将产生氢气的排放.目前研发和示范的燃料电池汽车,氢燃料的利用率一般低于 95%,其余则被作为尾气排放到大气中.此外,在氢的制备、储存和输运等环节也存在不同程度的泄漏.一方面,氢的泄漏和排放易于引起易燃、易爆混合物的形成,

* E-mail: zhangcunman@tongji.edu.cn; jxma@tongji.edu.cn; Tel: 0086-021-69583850

Received September 18, 2011; revised November 7, 2011; accepted December 22, 2011.

Project supported by the National High Technology Research and Development Program (No. 2006AA11A187).

国家高新技术研究与发展技术(No. 2006AA11A187)资助项目.

带来安全隐患;另一方面,氢气的泄漏和排放可能对大气环境产生不利影响. Tromp 等^[3]认为泄漏和排放的氢气会进入大气层中的同温层,并与氧发生反应生成水,结果导致同温层大气湿度增加;同时由于大气层十分寒冷,生成的水会在同温层中形成大量“冰云”,从而影响大气环境.

催化燃烧技术被认为是解决氢气泄露和排放最有优势的技术,不仅安全高效,而且对于低浓度的氢/空混合气体更具有独特优势,已被用于研究解决核电站氢气的安全处理^[4]和燃料电池的尾气净化处理^[5~7].

蜂窝状的整体式催化剂不仅易于成型,而且催化床层的气阻很小,特别适合大空速下的催化反应,已被广泛应用于汽车尾气净化器. 对于整体式催化剂而言,载体涂层的结构和化学性质直接决定催化剂的性能和稳定性. MgAl_2O_4 涂层粘结强度高、热稳定性好,作为催化剂载体被广泛应用于烷烃类的脱氢反应^[8]和甲烷的氧化过程中^[9,10]. Yoon 等^[11]合成了 $\text{Ni/MgO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用于水蒸气与 CO_2 联合重整甲烷的反应中. Zhang^[12]用热液法合成了比表面积高达 $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的介孔纳米 MgAl_2O_4 晶体,作为 Co 催化剂的载体在乙烷氧化脱氢反应中表现出良好的活性. 铈锆氧化物固溶体是一种常用的催化剂助剂,不仅有助于贵金属催化剂的均匀分散,提高催化剂抗高温烧结性,而且可以有效提高催化剂的储氧能力和催化效率^[13,14].

本文以纯硝酸铝和氢氧化镁为原料,根据广义酸碱理论形成复合水溶胶,结合提拉成膜和热处理工艺,在堇青石蜂窝陶瓷上制备了介孔 MgAl_2O_4 尖晶石涂层,以原位酸碱反应原理进行了铈锆氧化物修饰和 Pt 催化剂的负载,最终制备出整体式催化剂,并研究了该催化剂上氢气的低温催化燃烧性能.

1 实验

1.1 催化剂的制备

1.1.1 多孔镁铝氧化物涂层制备

按照一定物质的量比分别称取 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 在室温下逐一加入到去离子水中,保持适度搅拌直到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 完全溶解(典型的 Mg/Al 比 0.5 的溶胶制备过程:称取 25.53 g 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 60 mL 去离子水中,并称取 1.98 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 加入到溶液中,在室温下适度搅拌直到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 完全溶解,即完成了初始溶胶的配制). 然后将清洗干净的干燥堇青石蜂窝陶瓷载体浸入到溶胶中,并以一定速度提拉. 提拉好的试样在室温下静置 20 min 后置入烘箱干燥, 60°C 干燥 4 h 后,再 110°C 干燥 8 h,最后经过 500°C 焙烧 2 h 后,在

蜂窝陶瓷载体上制得多孔镁铝氧化物涂层. 涂层的厚度与溶胶的浓度、粘度、提拉速度以及提拉次数有关. 在本文制得的试样中,镁铝氧化物涂层约占堇青石载体质量的 10 wt%(涂层质量计算方法:在提拉涂覆之前,每一个堇青石载体试块都经过清洗和烘干,然后称重计为 m_0 ;每个载体试块在多次提拉涂覆、干燥、焙烧之后,称重记为 m_1 ;则涂层质量分数% = $(m_1 - m_0)/m_0 \times 100\%$. 根据多次涂覆增重经验,本文采用 20 cm/min 的提拉速度成膜,烘干焙烧后,再重复涂覆两次,得到的涂层质量约为堇青石载体质量的 10 wt%.

由于在蜂窝陶瓷载体上不能直接对涂层进行 XRD 测试,因此本文采用表面经过处理的石英玻璃片替代蜂窝陶瓷作为载体,按照同样的工艺制备 XRD 测试样品涂层.

1.1.2 铈锆固溶体($\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$)修饰

将 0.2 mol/L 的硝酸铈和硝酸锆溶液按照 Ce/Zr 物质的量比(1:1, 3:2, 3:1)的比例配制成均匀混合溶液,然后采用等体积浸渍法将负载 MgAl_2O_4 涂层的堇青石蜂窝陶瓷载体浸入到混合溶液中,浸渍 2 h 后取出, 60°C 干燥 2 h 后, 110°C 干燥 8 h,最后在 500°C 焙烧 2 h 后制得 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 修饰的多孔镁铝氧化物涂层载体 ($\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$). 在本文制得的试样中, $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 修饰层约占 MgAl_2O_4 涂层质量的 10 wt%. (修饰层质量计算方法与镁铝氧化物涂层计算方法相同,通过对修饰前后的涂层/载体试样块称重然后计算. 注意:修饰层的负载量与初始硝酸盐混合溶液的浓度、配比、体积以及浸渍时间有关.)

1.1.3 Pt 催化剂负载

按照 Pt 的负载量占复合涂层质量的 1 wt% 计算,配制 0.002 mol/L 的氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液,然后将上述制得的多孔复合涂层载体等体积浸渍到该浓度的氯铂酸溶液中,室温下静置过夜,然后 110°C 干燥 4 h,在 H_2 气氛中于 300°C 下还原 2 h,得到 Pt 负载的系列整体式催化剂.

1.2 催化剂的结构表征

试样的形貌采用日本电子 JSM-6700F 扫描电子显微镜(SEM)和日本电子 JEOL2010CX 透射电镜(TEM)表征. 透射电镜测试样制备方法:采用石英玻璃载片代替堇青石蜂窝陶瓷载体,保证其它工艺不变的情况下,在石英玻璃片上涂覆镁铝氧化物涂层. 在透射电镜测试前,将石英玻璃片上的部分涂层刮下,并超声分散在乙醇溶液中,然后滴加到透射电镜测试用碳膜上,待乙醇挥发完全,即完成制样;试样的显微晶相结构采用日本理学 D/max-2550 型 X 射线衍射仪(XRD)测定,测试条

件: 铜靶(40 kV, 100 mA), 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$. 测试方法: 采用石英玻璃载片代替堇青石蜂窝陶瓷载体, 保证其它工艺不变的情况下, 在石英玻璃片上涂覆镁铝氧化物涂层, 直接采用此样品进行 XRD 测定; 比表面积及孔结构采用 Micromeritics 公司的 ASAP2020 分析仪在液氮温度下(-196°C)测定, 比表面积采用 BET 方程计算, 孔径分布按照 BJH 方法计算. 测试方法: 将负载涂层、修饰层或催化剂后的堇青石蜂窝陶瓷载体分别截取一段, 并压碎后全部装入石英测试样品管, 复合体总质量取 $1.0\sim 1.5\text{ g}$. 脱气预处理后, 再准确称重, 记下总质量 $m_{\text{总}}$. 由于堇青石蜂窝陶瓷载体的比表面积一般在 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$, 与多孔涂层的高比表面积相比, 载体的影响可以忽略, 因此在测试分析软件中输入样品的质量 = 涂层质量分数% $\times m_{\text{总}}$.

1.3 氢气催化燃烧性能评价

催化反应在固定床不锈钢反应器中进行, 反应器内径 20 mm , 整体式催化剂样品($20\text{ mm}\times 100\text{ mm}$)直接装入反应器. 氢气和空气按照一定比例分别通过质量流量计(Alicat)计量后混合, 混合气从反应器的底部通入, 反应过程床层温度的变化通过镍铬热电偶、数显温控仪和 PCI 数据采集卡实时测量和记录, 反应前后氢气浓度由 Agilent 6890 气相色谱仪的 TCD 检测器分析. 氢气的转化率由以下公式计算:

$$X(\%) = \frac{F_{\text{in}} \cdot C_{\text{in}} - F_{\text{out}} \cdot C_{\text{out}}}{F_{\text{in}} \cdot C_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 $X(\%)$ 表示反应物转化率, F_{in} , F_{out} , C_{in} 和 C_{out} 分别表示气体进、出口流量及氢气的进、出口浓度.

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征及形成机理分析

本文以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为原料, 以去离子水为溶剂, 逐步发生水解、溶解及酸碱反应, 形成 Mg-Al-OH 溶胶. 然后通过提拉法成膜、干燥以及焙烧脱水、结晶等过程, 最后在堇青石陶瓷表面形成多孔镁铝氧化物涂层. 两种反应物的物质的量比不仅影响溶液的酸碱反应环境, 而且还会影响最终复合氧化物的微观结构.

图 1 给出了不同配比的镁铝复合氧化物的 N_2 吸/脱附等温线和孔径分布. 对于 Mg/Al 比为 0.5 和 0.75 的试样, 其 N_2 吸/脱附等温线均具有典型的 IV 型等温线特征, 在相对压力为 $0.4\sim 0.7$ 的区域吸附/脱附量具有明显的增大和减少, 并且伴随吸脱附回滞环. 表明此两试样具有孔径分布较窄的介孔结构特征. $\text{Mg/Al}=0.5$ 的试样

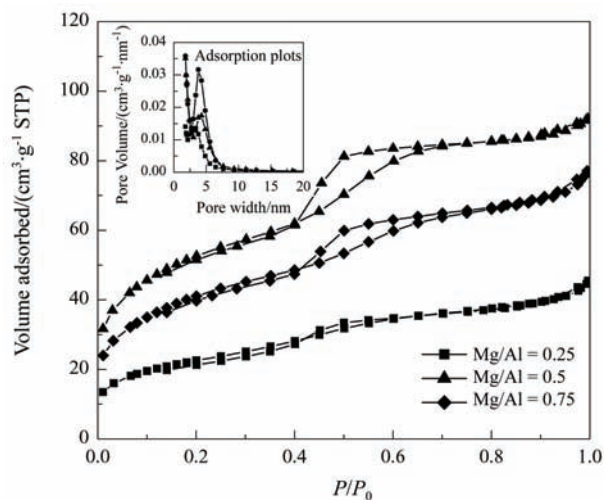


图 1 不同配比镁铝复合氧化物的 N_2 吸/脱附等温线和孔径分布

Figure 1 N_2 -sorption isotherms and pore size distribution of Mg-Al oxides with different Mg/Al ratio

具有最大的吸附容量, 其 BET 比表面积达到了 $181\text{ m}^2/\text{g}$, 而对于 $\text{Mg/Al}=0.25$ 的试样, 吸附容量和比表面积都比较小. 根据 BJH 方法采用吸附分支计算的孔径分布曲线也表明该类型材料的介孔主要分布在 $2\sim 7\text{ nm}$ 范围内. 图 2 是 $\text{Mg/Al}=0.5$ 试样的 TEM 照片, 从照片上清晰可见较为均匀的介孔存在于镁铝复合氧化物的颗粒内. 与通过模板合成的有序介孔材料不同, 该类涂层材料的孔道是无序的, 而且孔径分布也较宽. 这主要是由于本文仅采用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纯无机原料, 通过广义酸碱反应形成复合溶胶和凝胶, 最后通过焙烧而形成多孔复合氧化物. 成孔的根本原因是干凝胶在焙烧过程中伴随的脱水、晶格收缩及晶粒生长过程而形成的, 成孔具有随机性, 且孔径分布较宽, 而且镁铝尖晶石的结晶过程可能对介孔结构的形成起到了很重要的作用.

图 3 给出了 Mg/Al 比为 0.5 试样的 SEM 照片, 从图 3(a)中可以清楚地发现, 涂层中已经形成了大量的均匀微晶, 且晶界清晰可见. 从图 4(b)中可以看出, Mg/Al 复合氧化物涂层均匀地结合在堇青石载体表面上. 由于涂层材料与载体材料的组成和性质相似, 该涂层与载体表面结合非常牢固, 不易脱落, 这对应用而言非常重要.

图 4 给出了三种不同 Mg/Al 比复合氧化物的 XRD 图谱. 从图中可以清楚看出, 不同 Mg/Al 比试样的 XRD 峰形差异明显. 对于 Mg/Al 比为 0.5 的试样, 在 $2\theta=36.47^\circ, 44.76^\circ, 65.23^\circ$ 处出现了明显的镁铝尖晶石结构衍射峰, 这表明复合物经过 500°C 焙烧后已形成了镁铝尖晶石(MgAl_2O_4); 对于 Mg/Al 为 0.75 的试样, 除了具有镁铝尖晶石结构衍射峰外, 在 $2\theta=42.86^\circ, 62.26^\circ$ 时出现了明显的 MgO 衍射特征峰, 表明除了形成大量镁

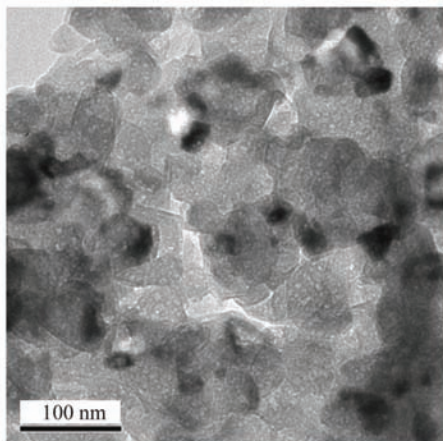


图2 Mg/Al=0.5 镁铝氧化物涂层试样的 TEM 照片

Figure 2 TEM image of Mg-Al oxides coating with Mg/Al=0.5

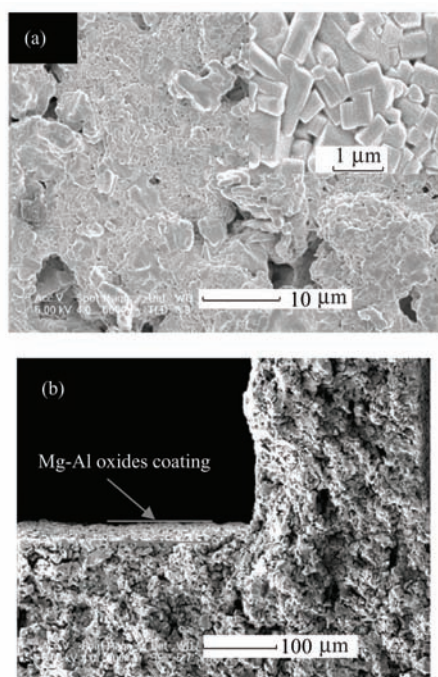


图3 (a) Mg/Al 比为 0.5 的复合氧化物涂层表面的 SEM 照片, (b) Mg/Al 比为 0.5 的复合氧化物涂层与载体截面的 SEM 照片
Figure 3 (a) SEM image of Mg-Al oxides coating with Mg/Al=0.5, (b) SEM section image of the Mg/Al oxides coating with Mg/Al=0.5 on ceramic support

铝尖晶石晶粒外,还生成了少量 MgO 晶粒.这是由于镁铝尖晶石的 Mg/Al 理论物质的量比为 0.5,干凝胶中过量的 Mg-OH 在焙烧的过程中相互之间直接缩合脱水生成 MgO ;而对于 Mg/Al 为 0.25 的试样,则没有发现有镁铝尖晶石的生成,复合物主要以无定形态存在.不同镁铝比的复合物干凝胶的 TG-DSC 分析表明(见 supporting information),不同镁铝比的凝胶,其热分解过程差异明显,与上述分析结果一致.

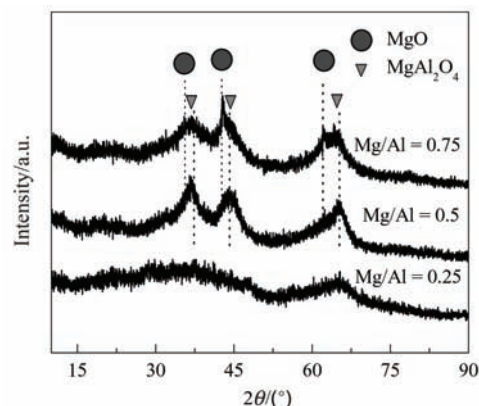


图4 不同 Mg/Al 比复合氧化物的 XRD 图谱

Figure 4 XRD patterns of different Mg/Al ratio oxides

根据图 3(a)可以知道,形成的镁铝尖晶石尽管较为细小,但绝大部分的晶粒粒径也达到 $1\ \mu\text{m}$ 以上,根据经验,此类材料的 XRD 图谱的衍射峰应该较强.但图 4 试样图谱中镁铝尖晶石的衍射峰却很弱,而且明显宽化,这是为什么呢?如果镁铝尖晶石晶粒内存在大量介孔,那么微小孔洞的存在就会限制微区内镁铝尖晶石相的生长,从而使镁铝尖晶石呈现纳米微晶的电子衍射特征(衍射峰宽化,强度降低).由于孔洞的分散性,并不能完全阻止镁铝尖晶石晶粒的生长,使得在更大区域内,却仍然呈现镁铝尖晶石晶体有序性生长,直至长成形状规则的微米级晶粒,这样就可能解释上述现象.实际上, N_2 吸/脱附分析和 TEM 表征结果已经表明,镁铝复合氧化物的颗粒上确实存在大量较为均匀的介孔,因此,衍射峰宽化和晶粒形貌的不一致正好从另一个侧面证实晶粒内存在大量介孔.

综上所述,以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为原料,根据广义酸-碱对理论制备的多孔镁铝复合氧化物,以 Mg/Al 比为 0.5 最佳,不仅有利于形成尖晶石的晶体结构,更重要的是还有利于均匀多孔结构的形成.因此在后续的整体式催化剂制备中均采用此配比制备的 MgAl_2O_4 涂层作为载体层.

作为催化氧化用催化剂的载体层,其储氧能力对于催化性能将产生重要影响.铈锆固溶体($\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$)具有优良的储氧能力,本文利用浸渍的方法对多孔的 MgAl_2O_4 涂层进行 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 修饰.图 5 给出了不同铈锆物质的量比 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 修饰 MgAl_2O_4 试样的 N_2 吸/脱附等温线和孔径分布曲线.从图上可以清楚看出,修饰前后等温线发生了很大的变化,所有修饰后的试样单位吸附容量都得到了很大的提高,对应的比表面积也得到大幅提高(见表 1).与此同时,修饰前 MgAl_2O_4 试样的介孔分布也被宽化,平均孔径变大,这与传统氧化物表面沉积改性物后,比表面积和孔容都有所减小的现象正好

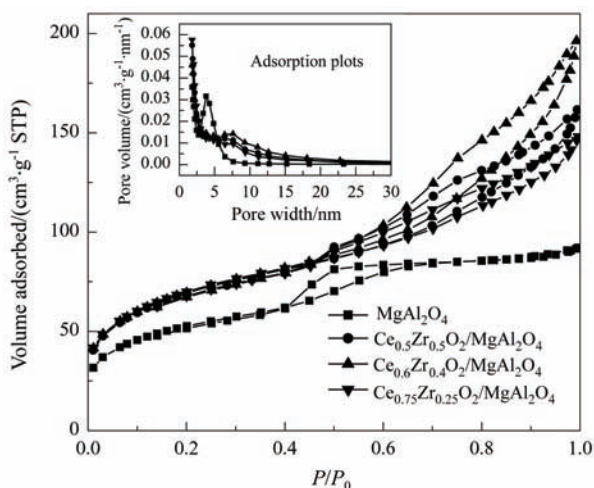


图5 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 修饰 MgAl_2O_4 试样的 N_2 吸/脱附等温线和孔径分布

Figure 5 N_2 -sorption isotherms and pore size distribution of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ modified MgAl_2O_4 samples

相反. 这是因为 MgAl_2O_4 是一种固体碱性氧化物, 而其与酸性溶液接触的时候, 就会发生原位酸碱反应. 本文使用的铈锆前驱体是硝酸铈和硝酸锆, 是两种强酸弱碱盐, 在水溶液中呈现较强的酸性. 因此当多孔的 MgAl_2O_4 涂层浸渍到硝酸铈/锆的酸性溶液中时, 在 MgAl_2O_4 的表面将发生原位酸碱反应. 在 Ce^{2+} , Zr^{4+} 离子吸附在 MgAl_2O_4 多孔表面的同时, 部分 $\text{Mg-Al-O}(\text{OH})$ 骨架溶解到酸性溶液中, 产生二次造孔过程, 从而影响 MgAl_2O_4 涂层的表面积和孔结构. 此外, 不同铈锆物质的量比对涂层的微结构产生的影响也有差别, 试样 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 形成孔的吸附容量更大一些(见表1), 可能更有利于催化反应.

表1 试样的比表面积及孔结构^a

Table 1 Surface area and pore structure of the samples

Sample	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{pore}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{pore}}/$ nm
MgAl_2O_4	181	0.15	3.1
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	251	0.23	3.7
$\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	251	0.27	4.4
$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	252	0.22	3.4
$\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	221	0.29	5.2
$\text{Pt}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	217	0.32	6.0
$\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	202	0.26	5.2

^a S_{BET} , $p/p_0=0.01 \sim 0.30$, BET specific surface area; V_{pore} , adsorbed volume at $p/p_0=0.95$; D_{pore} , pore diameter calculated using BJH method according to adsorption branches.

图6是不同铈锆物质的量比修饰的 MgAl_2O_4 试样的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 铈锆氧化物修饰后, 对应

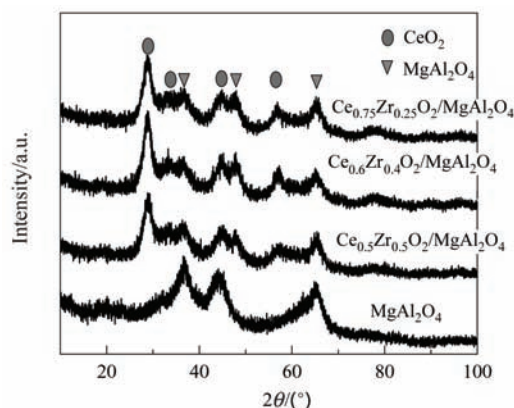


图6 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 修饰 MgAl_2O_4 试样的 XRD 图谱

Figure 6 XRD patterns of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ modified MgAl_2O_4 samples

于镁铝尖晶石的衍射峰强度明显降低. 尽管 10% $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 覆盖在 MgAl_2O_4 的表面可能会影响衍射峰强度, 但更重要的原因应该是浸渍过程中, 原位酸碱反应导致的部分尖晶石结构遭到破坏(对应于二次成孔过程)而引起的, 这与孔结构的测试结果是一致的. 此外, 铈锆氧化物修饰试样的图谱也清晰地显示出铈锆固溶体的衍射峰. 萤石型立方结构 CeO_2 的特征衍射峰应该分别对应于 $2\theta=28.39^\circ$, 33.03° , 47.43° , 56.25° , 但由于晶格中 Zr^{4+} 的引入, 图中对应于 CeO_2 的特征衍射峰分别位移到 $2\theta=28.76^\circ$, 33.22° , 47.80° , 56.72° . 这种位移是由于 Zr^{4+} 取代 Ce^{3+} 而引起的晶格畸变造成的, 结合各试样图谱中均未检测到 ZrO_2 的特征衍射峰, 可以充分说明不同铈锆配比的氧化物均形成了固溶体结构. 仔细比较图谱可以发现, 试样 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 不仅对应的尖晶石衍射峰强度更低, 而且铈锆固溶体的衍射峰更强一些, 这表明铈锆比为 3:2 时修饰的试样不仅有利于大孔的形成, 而且更有利于铈锆固溶体形成.

图7是 Pt 负载 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 修饰 MgAl_2O_4 试样的 N_2 吸/脱附等温线和孔径分布曲线. 从图中可以看到, 与图4结果相比, Pt 负载后试样的吸附容量增大, 而比表面积有不同程度的减小(见表1). 造成这一结果的原因与前述铈锆氧化物修饰的相同. 本文使用的 Pt 源是 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 其水溶液呈现较强酸性, 在浸渍负载过程中氯铂酸与固体碱性物 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 表面发生原位酸碱反应, 在 Pt^{6+} 离子吸附在固体多孔表面的同时, 少部分无机骨架溶解到酸性溶液中, 产生三次造孔, 但由于部分小孔的坍塌和 Pt 的负载, 导致总比表面有所下降. 此外, 利用此方法进行催化剂 Pt 负载, Pt 可能高度分散在多孔载体上, XRD 图谱上未能看到金属 Pt 的衍射峰(见 supporting information).

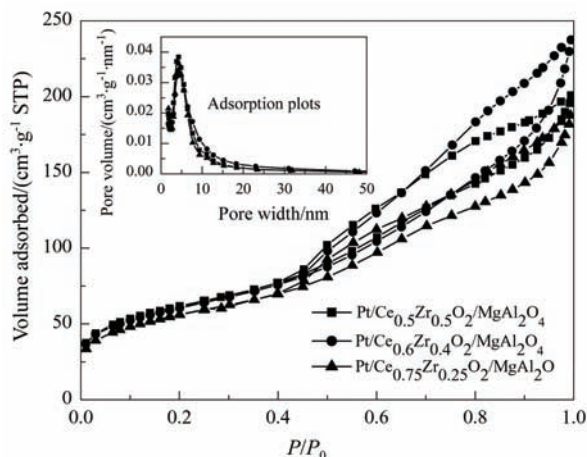


图7 Pt负载 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 试样的 N_2 吸/脱附等温线和孔径分布

Figure 7 N_2 -sorption isotherms and pore size distribution of $\text{Pt}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ samples

2.2 氢气催化燃烧性能评价

$\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 修饰的介孔 MgAl_2O_4 涂层整体式催化剂的氢气催化燃烧性能如图8所示。反应的起始环境温度为室温(25°C)，反应的空速为 17500 h^{-1} ，反应的混合气组成为： H_2 (4%)， O_2 (21%)和 N_2 (75%)。由于氢气催化燃烧反应伴随着强放热过程，从图8(a)中可清楚看出，五种催化剂的反应床层温度都快速上升，特别是对于 $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 试样，在2 min中内床层温度就能达到 170°C 以上，这表明，这些催化剂都能在室温条件下快速起燃。

图8(b)表明了这些催化剂都均有比较高的催化活性，特别是对于 $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 试样，即使在反应初始阶段，氢气的转化率就能达到98%。总体上所有经过 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体修饰的催化剂，其催化活性都得到显著提高，而 Ce/Zr 物质的量对催化剂性能也具有明显的影响。这主要是由于 Ce/Zr 物质的量比的不同不仅影响催化剂涂层的微观结构(如前所述)，而且对于晶格中 O^{2-} 的储存和传输可能也会产生影响。综合本文对催化剂微观结构和催化性能的研究，认为 Ce/Zr 物质的量比为3:2的铈锆固溶体修饰具有最好的综合性能。

3 结论

本文仅利用价格低廉的纯无机碱和盐为原料，根据广义酸-碱对理论，成功在蜂窝陶瓷上制备出具有介孔结构特征的镁铝尖晶石涂层，并且利用硝酸铈和硝酸锆作为前驱体，通过简单的浸渍过程将铈锆固溶体均匀负载于镁铝尖晶石涂层上，在提高涂层储氧能力的同时，利用原位酸碱反应有效提高涂层的比表面积和孔容。铈

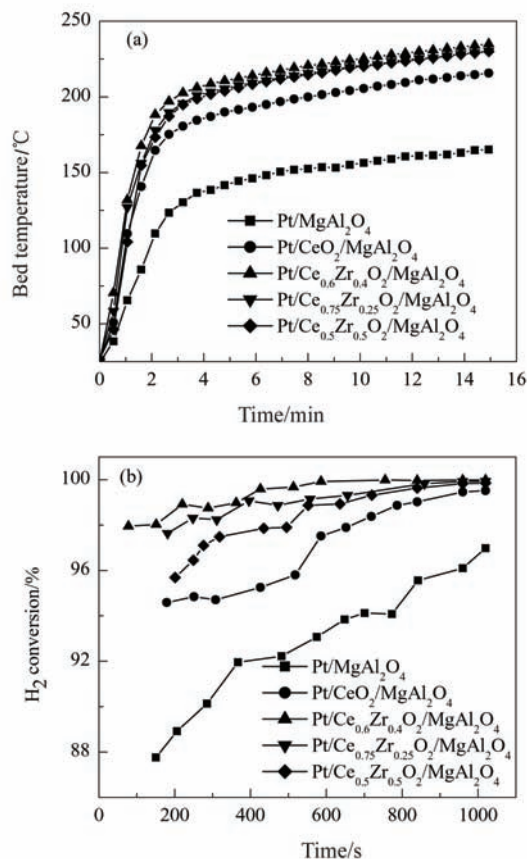


图8 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 修饰介孔 MgAl_2O_4 涂层整体式催化剂室温条件下的氢气催化燃烧性能: (a)催化床层温度; (b)氢气转化率

Figure 8 Hydrogen catalytic performance of monolithic catalysts based on $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ modified mesoporous MgAl_2O_4 coating at the room temperature: (a) Reaction bed temperature; (b) hydrogen conversion

锆的物质的量比不仅影响涂层的孔结构，而且对催化剂性能也有较大影响，研究结果表明， Ce/Zr 比为3:2时，制备的催化剂具有最好的性能，在室温初始反应条件下，能够快速起燃，氢气初始转化率达到98%。以氯铂酸为Pt源，通过原位酸碱反应负载Pt，不仅使负载的Pt颗粒分散均匀，而且还能够增大多孔涂层的吸附孔容。该类催化剂在氢气的低温催化燃烧中显示出很高的催化活性，有望应用于未来燃料电池汽车尾气排放的净化系统。

References

- Dunn, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, 27, 235.
- Elam, C. C.; Padro, C. E. G.; Sandrock, G.; Luzzi, A.; Lindblad, P.; Hagen, E. F. *Int. J. Hydrogen Energy* **2003**, 28, 601.
- Tromp, T. K.; Shia, R. L.; Allen, M.; Eiler, J. M.; Yung, Y. L. *Science* **2003**, 300, 1740.

- 4 Morfin, F.; Sabroux, J. P.; Renouprez, A. *Appl. Catal. B-Environ.* **2004**, 47, 47.
- 5 Deshpande, P. A.; Madras, G. *Appl. Catal. B-Environ.* **2010**, 100, 481.
- 6 Wang, Y.; Zhou, Z.; Yang, W.; Zhou, J.; Liu, J.; Wang, Z.; Cen, K. *Energ. Convers. Manage.* **2010**, 51, 1127.
- 7 Gong, Z. H.; Zhang, C. M.; Xiao, F. X.; Gao, X.; Ma, J. X. *Nature Gas Chemical Industry* **2008**, 33, 1 (in Chinese).
(宫振华, 张存满, 肖方峰, 高鑫, 马建新, 天然气化工, **2008**, 33, 1.)
- 8 Evans, O. R.; Bell, A. T.; Tilley, T. D. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 111, 534.
- 9 Basile, F.; Fornasari, G.; Rosetti, V.; Trifiro, E.; Vaccari, A. *Catal. Today* **2004**, 293, 91.
- 10 Alvara, E. N.; Rezaei, M. *Scr. Mater.* **2009**, 61, 212.
- 11 Koo, K. Y.; Roh, H. S.; Jung, U. H.; Seo, D. J.; Seo, Y. S.; Yoon, W. L. *Catal. Today* **2009**, 46, 166.
- 12 Zhang, X. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 116, 415.
- 13 Li, S. L.; Chen, G. W.; Sun, J. L.; Li, H. Q. *Chin. J. Catal.* **2002**, 23, 341 (in Chinese).
(李淑莲, 陈光文, 孙继良, 李恒强, 催化学报, **2002**, 23, 341.)
- 14 Zhao, M.; Shen, M.; Wang, J. *J. Catal.* **2007**, 248, 258.

(A1109181 Zhao, X.)