

High Performance Methane Sensors Based on Pd/SBA-15 Composite Prepared by Homogeneous Deposition-Precipitation Method*

MA Jinming, WANG Weinan, LI Xiaowei, LIU Yinping, ZHAO Jing, DU Yu, LU Geyu*

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: In order to improve the sensitive properties of catalytic combustion type methane sensor, the sensing material with different amounts of Pd were synthesized by homogeneous deposition-precipitation (HDP) method via using mesoporous SBA-15 as supports. The mesoporous structure and composition of Pd/SBA-15 were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and nitrogen adsorption/desorption. The sensors based on Pd/SBA-15 exhibit much higher sensitivities to methane, compared to those using conventional Pd/ γ -Al₂O₃. It is believed that the excellent gas sensing properties of them were derived from their high surface area, small and uniform Pd particle size, and spongy structure, which lead to highly effective surface reaction between target gas and surface active sites in Pd/SBA-15.

Key words: methane sensor; mesoporous; HDP method; high sensitivity

EEACC: 7230 doi:10.3969/j.issn.1004-1699.2011.11.002

均匀沉淀法制备高性能催化燃烧式甲烷传感器*

马金鸣, 王魏男, 李小伟, 刘银萍, 赵靖, 杜宇, 卢革宇*

(吉林大学电子科学与工程学院集成光电子国家重点实验室吉林大学实验区, 长春 130012)

摘要: 为了提高催化燃烧式甲烷传感器的性能, 以介孔 SBA-15 作为载体, 采用均匀沉淀法制备具有不同 Pd 负载量的敏感材料。通过 XRD 和氮气吸脱附表征材料的组成及结构, 并以该材料构筑敏感元件, 研究其气敏特性。与传统浸渍法合成的 Pd/ γ -Al₂O₃ 相比, Pd/SBA-15 对于甲烷具有更加出色的敏感特性, 这主要源于其高比表面积、小而均一的 Pd 颗粒以及多孔结构使 Pd/SBA-15 上的活性位点与甲烷气体之间产生高效的界面反应。

关键词: 甲烷传感器; 介孔; 均匀沉淀法; 高灵敏度

中图分类号: TP212

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2011)11-1522-04

甲烷是一种广泛应用于工业和民用的天然气。因在空气中极易爆炸的特点, 对其检测和监控是十分必要的, 特别是最近频发的矿井事故, 使甲烷传感器的研究越来越受到社会的关注^[1-2]。对于甲烷传感器的要求主要有 (1) 低温活性 (2) 高灵敏度 (3) 高温稳定性 (4) 低成本等^[3]。众所周知, 金属氧化物基传感器对于氧化性气体以及爆炸性气体具有良好的敏感特性^[4-5], 但对于甲烷的检测却存在一些问题, 例如高温下不稳定及较低的灵敏度^[6]。Pd 催化剂由于具有良好的低温活性、独特的温度自控能力、抗硫中毒能力以及较高的灵敏度而在催化燃烧型甲烷传感器中广泛应用^[7-8]。

γ -Al₂O₃ 是一种在催化燃烧式甲烷传感器中使

用最广泛的载体材料^[9]。但是由于 γ -Al₂O₃ 上的 Pd 粒子在高温下容易发生聚集, 降低了催化活性, 进而导致催化剂的劣化。如果我们在 Pd 粒子之间构建类似于“墙”的结构, 就会阻隔催化剂的劣化聚集。介孔材料是当前具有广泛应用前景的一类新材料, 在分离提纯、生物材料、化学合成及传感器件、超轻结构材料等许多领域有着潜在的用途^[10]。介孔材料具有高比表面积、较高的热稳定性和均一的孔道结构。如果我们选取介孔材料作为催化剂的载体, Pd 粒子就能被有效地限制在孔道中, 以防止催化剂的聚集。除此之外, 介孔的高比表面积及多孔结构大大增强了催化剂活性位点与甲烷分子之间的反应, 有利于灵敏度的提高。

项目来源: 青年科学基金项目; 高等学校博士点专项科研基金项目 (21001051)

收稿日期: 2011-05-23 修改日期: 2011-08-02

均匀沉淀法是一种新型纳米粒子的制备技术,通过化学反应缓慢释放沉淀剂,进而控制颗粒的生长速度,获得粒度均一、致密、纯度高的纳米粒子。在这里我们以介孔 SBA-15 为载体,通过均匀沉淀法负载催化剂 Pd 制作催化燃烧式甲烷传感器^[11-12]。与传统浸渍法合成的 Pd/ γ -Al₂O₃ 器件相比,Pd/SBA-15 器件对于甲烷表现出更加出色的敏感特性。

1 实验部分

1.1 SBA-15 的制备

将 2 g P123(EO₂₀PO₇₀EO₂₀)加入到 60 mL 的盐酸溶液中,40 °C 的水浴中搅拌至完全溶解,加入 4.25 g 的 TEOS(C₈H₂₀O₄Si)后连续搅拌 24 h;将上述混合物转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,100 °C 下晶化 24 h;自然冷却后,抽滤、洗涤、烘干,最后 600 °C 下烧结 4 h,除去表面活性剂。

1.2 Pd/SBA-15 的制备

采用均匀沉淀法负载催化剂 Pd;80 °C 水浴条件下,将 2 g SBA-15 加入稀硝酸溶液中(PH=1~2);缓慢滴入一定量的 Pd(NO₃)₂ 溶液,进行冷凝回流;搅拌 1 h 后向混合物中滴加体积比为 1:20 的氨水调节 PH 值;当溶液的 PH 达到 5~6 时加入 2 g 尿素,搅拌 4 h 使氢氧化钯缓慢、充分沉淀^[13];用去离子水洗涤、分离、干燥,最后 290 °C 下通入氢气还原 2 h,催化剂钯的负载量分别 2wt%、5wt%、10wt% 和 15wt%。

1.3 产物的表征

样品的物相和孔结构采用德国公司生产的 Bruker Advance D8 型 X 射线衍射仪进行测定,Cu/K α 靶材,管流和管压分别为 30 mA 和 40 kV。采用美国 Gemini XII 物理吸附仪测定样品在 77 K 的 N₂ 吸附-脱附等温线,比表面积以 BET 法计算,孔体积和孔径分布采用 BJH 方程计算。

1.4 元件的制作与气敏性能的测试

催化燃烧式甲烷传感器敏感元件的制作流程如图 1,参考元件和敏感元件制作过程相同,只是将敏感材料换成不掺杂催化剂的载体材料。



图 1 催化燃烧式甲烷传感器敏感元件的制作流程

如图 2 所示,R₁、R₂ 为阻值相同的两个固定电阻,R_s 为敏感元件,主体材料是 Pd/SBA-15(或 γ -Al₂O₃);R_r 为参考元件,主体材料是 SBA-15(或 γ -

Al₂O₃)。当空气中含有甲烷时,Pd 催化甲烷燃烧,反应产生的燃烧热使 R_s 电阻增大,电压表 V 示数发生变化。甲烷浓度越高,V 变化越大。故可根据 V 的变化估算甲烷浓度,从而达到检测甲烷的目的。在静态测试系统中,元件对浓度 10 000 ppm 的甲烷进行测试,记录输出电压,并把输出电压的变化量定义为灵敏度。

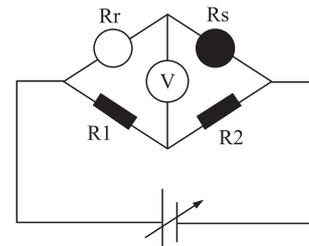
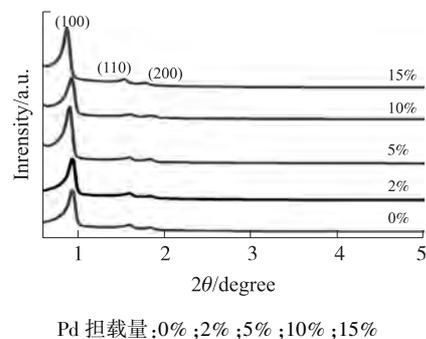


图 2 催化燃烧甲烷传感器性质测试原理图

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

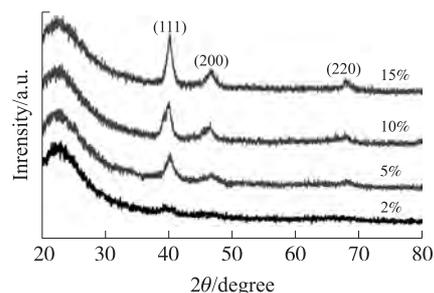
图 3 显示的是载体 SBA-15 及不同催化剂负载量 Pd/SBA-15 的小角 XRD 谱图,在 $2\theta = 0.88^\circ$ 、 1.61° 和 1.85° 附近均展现出三个明显的衍射峰,分别与二维六方晶系(100)、(110)、(200)面的衍射峰的位置相符,这说明负载催化剂 Pd 后,材料仍保持着有序的六方介孔结构。



Pd 负载量:0%;2%;5%;10%;15%

图 3 Pd/SBA-15 小角 XRD 谱图

图 4 显示的是不同催化剂负载量 Pd/SBA-15 的广角 XRD 图。四个样品的衍射峰的位置基本重合,在 $2\theta = 24^\circ$ 附近出现一个宽化的衍射峰,与不定形的



Pd 负载量:2%;5%;10%;15%

图 4 Pd/SBA-15 广角 XRD 谱图

SiO₂ 骨架结构有关。而在 $2\theta = 40.08^\circ, 46.59^\circ, 68.12^\circ$ 处的三个衍射峰分别对应金属 Pd 的 (111)、(200) 和 (220) 面上的衍射峰。值得注意的是,随着 Pd 负载量的增加,Pd 的衍射峰逐渐增强,半峰宽变窄,这说明金属的颗粒逐渐变大,产物的晶化程度也提高了。根据 Scherrer 公式,计算出负载量为 2%、5%、10% 和 15% 时,Pd 粒子尺寸分别为 5.3 nm、8.5 nm、9.7 nm 和 15.6 nm。其中负载量为 2% 及 5% 材料中的 Pd 粒子位于 SBA-15 孔道中(SBA-15 的平均孔径为 9 nm),而负载量为 10% 及 15% 材料中的部分 Pd 颗粒团聚在一起附着在 SBA-15 的外表面上。

2.2 N₂ 吸脱附分析

图 5 展示的是不同催化剂负载量 Pd/SBA-15 的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布图。如图(a)所示,所有样品的等温线在相对压力(P/P_0)为 0.5 ~ 0.8 之间均显示出氮气吸附量的突变。从曲线的形状和特征来看,Pd 负载后样品的曲线均呈现出第 IV 类型的吸附等温线,这说明 Pd/SBA-15 具有典型的介孔结构。孔径分布曲线(图 b)显示出随着 Pd 负载量的增加,材料孔径从大约 9 nm 逐渐减小到了 6 nm,并且孔径分布曲线变矮,变宽,进而证明孔径逐渐变小,孔道的均一性变差,这可能是由于大量的催化剂 Pd 进入介孔孔道,部分破坏了载体原有规整的孔道结构。与此同时,随和催化剂负载量的增加,样品的比表面积也显著下降(见表 1),尽管如此,Pd/SBA-15 仍具有比传统方法制备的 Pd/ γ -Al₂O₃ 大得多的比表面积。

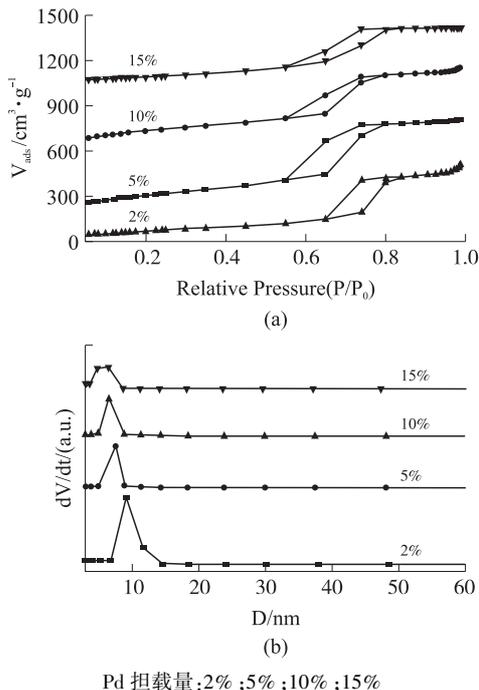


图 5 Pd/SBA-15 的 N₂ 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

表 1 Pd/SBA-15 和 Pd/ γ -Al₂O₃ 的比表面积

载体/负载方法	不同负载量的比表面积/(m ² ·g ⁻¹)			
	2%	5%	10%	15%
SBA-15/均匀沉淀法	399.8	373.3	261.1	225.3
γ -Al ₂ O ₃ /浸渍法	182.1	170.6	164.8	157.4

2.3 气敏特性分析

图 6 显示以 Pd/SBA-15 为敏感材料制作的器件对于 10 000 ppm 甲烷的灵敏度随着不同催化剂负载量的变化曲线。其中当 Pd 负载量为 5% 时,器件的灵敏度最高(32 mv)。这是因为与 Pd 负载量为 10% 和 15% 的 Pd/SBA-15 相比,Pd 负载量为 5% 的材料比表面积大,介孔结构规整,Pd 颗粒小,且分散均匀,抑制了粒子的团聚^[14]。与此同时,与 Pd 负载量为 2% 的材料相比,该材料含有更多活性的 Pd 催化剂,因此 Pd 负载量为 5% 的器件对于 10 000 ppm 的甲烷显示出最好的灵敏度。图中也显示了传统 Pd/ γ -Al₂O₃ 基传感器对于 10 000 ppm 甲烷的灵敏度随着不同催化剂负载量的变化曲线。其中器件的灵敏度随着催化剂含量的增加而提高。这是因为大量的催化剂可以补偿在反应过程中催化剂劣化导致的活性降低。但是由于载体 γ -Al₂O₃ 不能很好地限制 Pd 粒子的聚集,因此,Pd 负载量为 15% 的 Pd/ γ -Al₂O₃ 基器件也仅仅显示出 21 eV 的灵敏度。

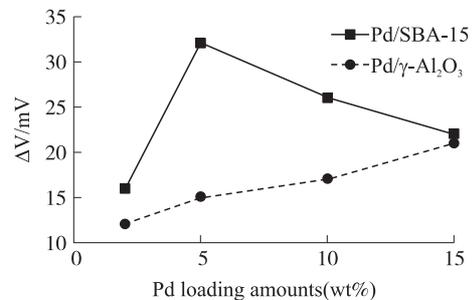


图 6 Pd/SBA-15 和 Pd/ γ -Al₂O₃ 基器件对于 10 000 ppm 甲烷的灵敏度随载 Pd 量变化曲线

3 总结

从选择催化剂载体和改良负载催化剂方法两方面,对接触燃烧式甲烷传感器进行改进而提高其灵敏度。以具有大比表面积的 SBA-15 为催化剂的载体,采用均匀沉淀法把不同含量的 Pd 负载到 SBA-15 中。以合成的 Pd/SBA-15 构筑敏感元件,研究其气敏特性。与传统浸渍法合成的 Pd/ γ -Al₂O₃ 相比,Pd/SBA-15 对于甲烷气体显示出更高的灵敏度及更低的催化剂使用量。这主要源于其高比表面积、小而均一的 Pd 颗粒最大程度地增加了 Pd/SBA-15 上的活性位点,其介孔结构不但很好地限制了

Pd 的聚集和劣化也促进了甲烷分子的渗透,大大提高了催化剂与甲烷气体之间的界面反应效率。

参考文献:

- [1] 陈俊英,林辉. 甲烷检测技术的研究现状[J]. 现代仪器,2007(5):1-3.
- [2] 黄强. 微型甲烷检测报警仪的研制[J]. 西安矿业学院学报,1997,17(3):250-253.
- [3] Wang Y, Tong M M, Zhang D, et al. Improving the Performance of Catalytic Combustion Type Methane Gas Sensors Using Nanostructure Elements Doped with Rare Earth Cocatalysts[J]. Sensors,2011,11(1):19-31.
- [4] Ivanovskaya M, Kotsikau D, Faglia G, et al. Gas-Sensitive Properties of Thin Film Heterojunction Structures Based on Fe_2O_3 - In_2O_3 Nanocomposites[J]. Sensors And Actuators B-Chemical,2003,93(1):422-430.
- [5] Gao T, Wang T H. Synthesis and Properties of Multipod-Shaped ZnO Nanorods for Gas-Sensor Applications[J]. Applied Physics A-Materials Science & Processing,2005,80(7):1451-1454.
- [6] Colussi S, Trovarelli A, Vesselli E, et al. Structure and Morphology of Pd/ Al_2O_3 and Pd/ CeO_2 / Al_2O_3 Combustion Catalysts in Pd-PdO Transformation Hysteresis[J]. Applied Catalysis A-General,2010,390(1-2):1-10.
- [7] Tacchino S, Vella L D, Specchia S. Catalytic Combustion of CH_4 and H_2 into Micro-Monoliths[J]. Catalysis Today,157(1-4):440-445.
- [8] Specchia S, Palmisano P, Finocchio E, et al. Catalytic Activity and Long-Term Stability of Palladium Oxide Catalysts for Natural Gas Combustion: Pd Supported on LaMnO_3 - ZrO_2 [J]. Applied Catalysis B-Environmental,2009,92(3-4):285-293.
- [9] Gao D N, Wang S, Liu Y, et al. Methane Combustion over Pd/ Al_2O_3 Catalyst: Effect of Calcination Temperature[J]. Chinese Journal of Catalysis,2010,31(11):1363-1368.
- [10] 陈岗庆,李奠础,李瑞丰. 介孔材料合成的研究[J]. 山西化工,2006,26(4):69-71.
- [11] Yin Fengxiang, Ji Shengfu, Wu Pingyi, et al. Deactivation Behavior of Pd-Based SBA-15 Mesoporous Silica Catalysts for the Catalytic Combustion of Methane[J]. Journal of Catalysis,2008,257:108-116.
- [12] Chen L F, Guo P J, Zhu L J, et al. Preparation of Cu/SBA-15 Catalysts by Different Methods for the Hydrogenolysis of Dimethyl Maleate to 1,4-Butanediol[J]. Applied Catalysis A-General,2009,356(2):129-136.
- [13] Zhao T J, Kvande, Yu Y D, et al. Synthesis of Platelet Carbon Nanofiber/Carbon Felt Composite on in Situ Generated Ni-Cu Nanoparticles[J]. Journal of Physical Chemistry,2011,115(4):1123-1133.
- [14] Ravat V, Aghalayam P. Effect of Noble Metals Deposition on the Catalytic Activity of MAPO-5 Catalysts for the Reduction of NO by CO[J]. Applied Catalysis A-General,2010,389(1-2):9-18.



马金鸣(1986-),男,2009年7月于吉林大学获得学士学位,现为吉林大学电子科学与工程学院硕士研究生,主要研究方向为催化燃烧甲烷传感器, majm09@mails.jlu.edu.cn;



卢革宇(1963-),男,教授、博士生导师,2006年度国家杰出青年科学基金获得者、首届唐敖庆特聘教授、吉林大学学术委员会委员、信息学部学术委员会主任委员,吉林大学电子科学与工程学院学术委员会主任委员, lugy@jlu.edu.cn。