

核电站氢催化氧化催化剂研究进展

孙 振^{1,2}, 韩兴博², 姜 迪², 刘 阳², 钱 渊², 吕丽君^{2*}

(1. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200090; 2. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要: 核电站发生严重事故时, 会产生大量氢气, 需要进行处理, 而氢气催化氧化技术是一种较好的处理方式可用于核电站的氢气处理, 其关键是依靠氢氧化合催化剂得以实现. 我们综述了催化剂的活性成分、载体和制备方法, 以及催化剂的改性方法对催化性能的影响. 目前催化剂的改性研究主要集中于对金属粒子的尺寸和分散性的改善, 尽可能利用载体表面的金属粒子以获得高的催化剂活性. 同时, 催化反应容易受到“有毒”物质干扰, 可以通过活性成分合金化、改变负载在载体表面的金属粒子形貌(如核壳结构)等方式改善, 从而达到提升催化活性的目的.

关键词: 催化剂; 氢氧化合; 贵金属; 疏水性; 催化活性

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.03.009

在美国三里岛和日本福岛发生核电站事故后, 安全壳的氢安全问题受到人们的广泛关注, 核事故发生时产生的氢气来源于金属(主要是锆)与水蒸气反应、水的辐射分解、金属腐蚀反应、熔融堆芯与混凝土的相互作用等^[1-2], 严重事故中, 短时间所产生的大量氢气主要来源于锆与水蒸气的反应. 因此, 有必要对产生的氢气进行快速、高效的处理, 世界各国的原子能组织都在集中精力开发用于氢气处理的装置^[3]. 相关文献中也报道了几种方法用于限制核反应堆安全壳中的氢气浓度, 例如电热塞控制燃烧、注入惰性气体、稀释排气以及催化复合等. 这些方法在实现和操作方面都有其固有的优点, 同时也存在不足之处^[4-5]. 例如, 电热塞方法适用于在正常反应堆运行条件下去除其产生的少量氢气, 但无法处理突然释放在安全壳中的大量氢气. 注入惰性气体(如 CO₂ 或 N₂)会严重限制人员对安全壳的可及性, 并且会增加安全壳压力. 对于稀释排气方法, 则需要对密闭气氛进行适当的监测, 如果在没有过滤的情况下排放, 则可能导致放射性物质失控释放.

氢气催化氧化技术具有催化燃烧效率高、污染少、更容易在远低于火焰燃烧器的温度下发生反应、安全系数高等优势, 被认为是目前最有效的技

术之一, 可用于核电站消氢^[6]. 核事故期间, 氢气瞬时排放量很大, 消氢反应器需要长时间保持高效率的催化. 因此, 消氢反应器中的催化剂应满足一系列要求, 包括室温即可完成催化、催化效率高、对 CO、CO₂、碘及水蒸气等物质具有高的耐受性等^[7]. 目前研究人员在催化剂的活性成分、载体和制备方法, 以及催化剂的改性方法等方面进行了大量研究, 极大提升了催化剂的催化性能, 推动了催化剂应用于核电站氢催化氧化的进程.

1 催化剂的组成

1.1 催化剂的活性成分

催化剂的活性成分一般为金属(Cu、Au、Pd、Pt 等), 其可为反应提供活性点位, 如: 廉价金属 Cu 在中间温度具有一定的活性, 所以需要预热才可以反应. Shinde 等^[8]合成了 Cu 离子取代型催化剂, 所有化合物均对 H₂ 的催化燃烧显示出高活性, 催化剂的活性由大到小依次排列为(如图 1 所示): Sn_{0.95}Cu_{0.05}O_{2-δ} > Ce_{0.95}Cu_{0.05}O_{2-δ} > Al_{1.95}Cu_{0.05}O_{3-δ} > Zr_{0.95}Cu_{0.05}O_{2-δ}. 研究发现, Cu 取代的 SnO₂ 催化剂在 320 °C 时表现出最高的活性, H₂ 转化率为 98%, 而 Cu 取代的 ZrO₂ 在 480 °C 时 H₂ 转化率也可以达到 98%. Au 基催化剂在惰性气体中或丙烷存在下均

收稿日期: 2020-11-30; 修回日期: 2021-01-20.

基金项目: 中国科学院青年创新促进会(No.2019263)(Youth Innovation Promotion Association(No.2019263)).

作者简介: 孙振(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为疏水催化剂, E-mail: sunzhen@sinap.ac.cn (Zhen Sun(1994-), Male, Master student, Research subject: hydrophobic catalyst, E-mail: sunzhen@sinap.ac.cn).

* 通讯联系人, E-mail: lvlijun@sinap.ac.cn.

对氢氧化合反应具有活性。100 ℃时，催化剂对氢氧化合具有活性，到140 ℃时能实现H₂完全转化^[9]。

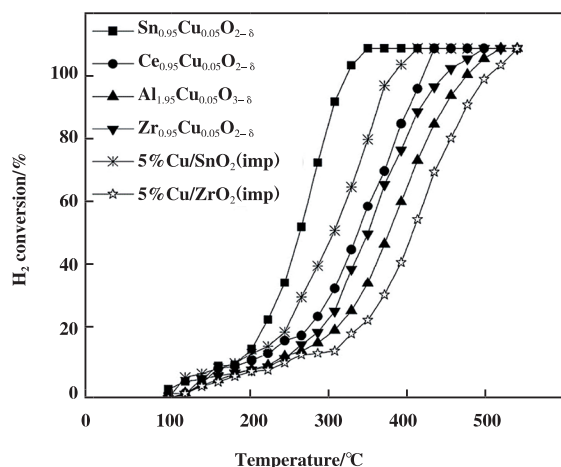


图1 Cu离子取代催化剂H₂转化率随温度的变化

Fig.1 Variation of H₂ conversion with temperature over Cu substituted catalysts

与其他金属相比，贵金属Pt和Pd表面容易吸附反应物，其化学吸附处于不强也不弱的中间强度，有利于形成中间状态的“活性化合物”，使其在低温条件下就对氢气有较高的催化活性，常被选择作为催化剂的活性成分^[10-11]。He等^[12]制备了Pd/Al₂O₃催化剂用于核电站废气的氢氧复合研究。结果表明，Pd/Al₂O₃催化剂具有良好的催化效果，放大试验下所得数据与实验室数据吻合良好，H₂的转化率高于98.3%。张存满等^[13]利用介孔陶瓷涂层制备整体式Pt基催化剂(Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂/MgAl₂O₄/堇青石)，其在室温初始反应条件下，能够快速起燃，氢气初始转化率就可以达到98%。

表1给出了几种典型的催化剂。由表可知，负载Pt、Pd贵金属的催化剂在低温下具有优良的性能，通过合金化、加疏水涂层和形成核壳结构等方式可以提升催化剂的性能。目前，催化剂主要以Pt、

表1 催化剂在不同条件下的H₂转化率

Table 1 H₂ conversion rate of the catalyst under various conditions

Catalyst	Preparation method	Metal loading	H ₂ conversion rate/%	Reaction conditions		Reference	
Pt/Al ₂ O ₃	wet impregnation method	0.43%	83	2.5% H ₂ 15 piodine vapor	50 °C	[14]	
			89		350 °C		
			0		50 °C		
			80		350 °C		
Pd/Al ₂ O ₃	wet impregnation method	2%	96.7	0.5% H ₂ ; T= 60 °C, t=60 min	[15]		
Li-Pd/ Al ₂ O ₃		Li-Pd molar ratios 0.7	7.5				
Cs-Pd/ Al ₂ O ₃		Cs-Pd molar ratios 0.7	1.3				
Pt-Pd/Al ₂ O ₃		Pt 0.36% Pd0.58%	77.4 70.9 77.4 77.4				
Pd-Pt(1 : 2)/ SiO ₂	micro-emulsion method	2% (Pd-Pt molar ratios 1 : 2)	68	2% H ₂ , ~98% air; T= 25 °C; t=120 min	under dry conditions relative humidity of 90% with 50 × 10 ⁻⁶ CO in the feed gas with 0.5% CO ₂ in the feed gas	[16]	
Pd-Pt(1 : 1)/SiO ₂		2% (Pd-Pt molar ratios 1 : 1)	76				
Pd-Pt(2 : 1)/ SiO ₂		2% (Pd-Pt molar ratios 2 : 1)	92				
Pd/Al ₂ O ₃		0.98%	58.8 37.6 2.5				
Pd@CeO ₂ /Al ₂ O ₃	self-assembly and grafting methods	0.95%	65.3	2% H ₂ , ~98% air; T= 25 °C; t=180 min;	under dry conditions relative humidity of 90% with 20 × 10 ⁻⁶ iodine vapor in the feed gas	[18]	
			56.4				
			—				
			76.0				
Pd@CeO ₂ /Al ₂ O ₃ hydrophobic coating		0.95%	76.4 34.5		under dry conditions relative humidity of 90% with 20 × 10 ⁻⁶ iodine vapor in the feed gas		

Note: The concentration of all gases are volume percentage.

Pd 或者 Pt-Pd 合金作为活性主体, 其他金属难以满足低温下氢氧复合的要求. 如: Pd/Al₂O₃ 在室温、0.5% 的 H₂ 含量条件下对气氛中的氢气具有 96.7% 的转化率; Pt/Al₂O₃ 在室温、2.5% 的 H₂ 含量条件下对气氛中的氢气具有 83% 的转化率; Pd-Pt(2:1)/SiO₂ 在室温、8.6% 的 H₂ 含量条件下对气氛中的氢气具有 92% 的转化率. 以上数据表明, Pd、Pt 催化剂的性能可以满足室温氢氧复合的基本要求, 但 Pd、Pt 的价格较为昂贵, 影响其使用的经济性, 降低贵金属用量和用廉价金属替代贵金属将是未来重点研究方向之一.

1.2 催化剂的载体

氢氧化合催化剂通常由活性成分和载体组成, 其中载体应具有高的比表面积、良好的机械强度和热稳定性以及高的化学惰性. 常用的载体包括: Al₂O₃、SiO₂、活性碳以及 TiO₂ 等. Arzac 等^[19] 比较了不同载体负载的催化剂的催化活性, 并对催化剂耐久性进行了分析. 研究表明, 实验条件下不同载体负载的活性由大到小依次为: SiC ≥ SiO₂ > TiO₂ >> Al₂O₃. 常温下, 未经还原处理的 TiO₂ 和 Al₂O₃ 负载的催化剂没有催化活性, SiO₂ 和 SiC 负载的催化剂 H₂ 转化率分别为 9% 和 11%, 而经过改性的 SiC 负载的催化剂具有 92% 的 H₂ 转化率. 经过还原预处理后, 除改性后的 SiC 载体外, 其余载体负载的催化剂活性相对于未还原的催化剂均有所提高. 同时对 0.5% Pt/TiO₂ 和 0.5% Pt/SiC 进行循环稳定性测试, 发现 Pt/SiC 催化剂具有较高的耐久性, 使用后催化活性仍能保持 90% 以上的转化率.

SiC 作为催化剂的载体具有较好的催化性能^[20], 这是由于它具有相对高的比表面积、导热性. 不过, 研究发现 SiC 具有惰性且疏水的表面, 严重影响活性组分在载体表面吸附和负载, 为了增加活性相在 SiC 载体上的分散性, 需要对载体加以改性, 可以通过在酸性介质中引入亲水性表面 Si—O 基团的方法改善载体对活性成分的吸附. 结果显示, 引入亲水性表面 Si—O 基团后, SiC 载体表面对金属离子吸附更具反应性, 能更好地分散活性相.

载体的亲水和疏水性质会对催化剂的性能产生影响, 催化剂在制备过程中需要载体具有一定的亲水性, 而在使用过程中又需要载体具有较好的疏水性. 如氧化铝载体, 由于其表面羟基的存在而具有一定的亲水性^[21], 有利于活性成分的负载, 但在使用过程中催化剂载体表面附着的水分子层会抑制

催化活性. Xiao 等^[22] 比较了一系列载体的疏水性, 同时研究了催化剂在潮湿环境下, 在不同疏水性载体上的催化性能. 研究发现, 载体疏水性由大到小依次为(如图 2 所示): sil-S>sil>> SiO₂-500> SiO₂> Al₂O₃. Pt/Al₂O₃ 和 Pt/SiO₂ 催化剂的性能在潮湿环境中下降较为明显. 这是因为水分子大量积聚在催化剂表面引起催化剂暂时性“中毒”. 与之相比, 疏水性载体制备的催化剂 Pt/sil 和 Pt/sil-S 在潮湿条件下, 具有稳定的催化性能.

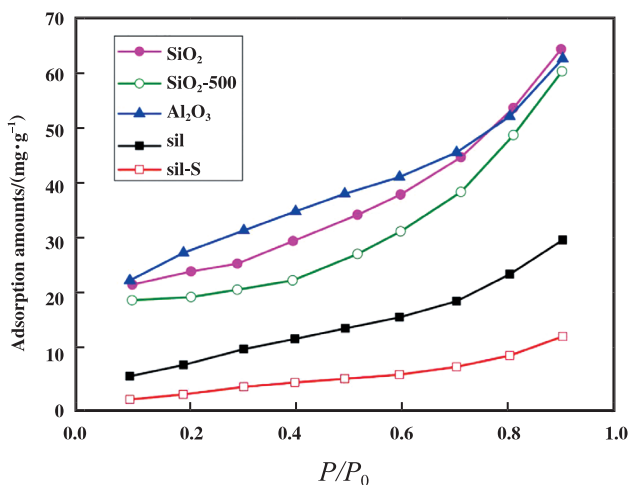


图2 载体 sil, sil-S, Al₂O₃, SiO₂ 和 SiO₂-500 在 25 °C 下的水蒸气吸附等温线

(其中 SiO₂ 和 SiO₂-500 分别在 200 和 500 °C 下热处理)

Fig. 2 Water vapor adsorption isotherms for sil, sil-S, Al₂O₃, SiO₂ and SiO₂-500 at 25 °C

(SiO₂ and SiO₂-500 are subject to thermal treatment at 200 and 500 °C respectively)

综上所述, 催化剂的活性成分分布在载体的表面, 载体与金属粒子间的相互作用影响其表面的分散, 载体的选择多种多样, 应基于催化剂的用途、载体的性质、载体与活性成分的相互作用等综合考虑, 总的目的是尽量减少活性成分的用量且能得到高的催化活性. 目前研究主要集中于对载体进行疏水改性, 发现疏水改性的载体具有极佳的性能, 如采用 sil, sil-S 等载体的催化剂. 这些催化剂性能的优化主要是由于载体表面的疏水涂层导致的, 然而疏水的有机涂层在高温环境下易分解, 而催化剂在氢氧复合过程中会有大量热释放, 所以需要进一步开发具有耐高温的疏水剂, 提升催化剂的稳定性.

2 催化剂的制备方法

对于氢氧复合催化剂, 可以通过不同的制备方法调整活性成分的组成与结构从而提升催化剂的性能. 浸渍法是制备消氢催化剂的最简单、最普遍的方法^[15,23-24], 使用该方法制备的贵金属催化剂, 具有活性组分的利用率高、用量少、容易操作等优点. Sanap 等^[25]通过浸渍法制备 Pt/ 堇青石催化剂, 得到的贵金属纳米粒子的粒径在 7~11 nm 之间, 催化剂氢气浓度在 1.5%~7% 范围内表现出优良的性能. 在传统浸渍法的基础上, 将浸渍液酸化或碱化使载体表面带电荷^[26], 增强金属与载体之间的相互作用, 可以极大改善活性成分在载体表面的分散性. Miller 等^[27]用浸渍法制备了 Pt/SiO₂ 催化剂, 分析了制备方法、负载量和煅烧温度对金属粒度的影响. 研究表明, pH 不仅决定了载体吸附的 Pt 量, 而且影响了催化剂的粒径大小. 碱性环境下, 铂氢阳离子与载体强静电吸附结合, 在 100 °C 温度下获

得了最高的分散度, 之后随着煅烧温度的升高, Pt 分散度呈线性下降. 由此可知, 通过选择合适的制备方法和煅烧温度, 可以制备出纳米尺寸的金属粒子催化剂, 从而提升催化效果, 降低贵金属使用量.

此外, 研究人员还进行了新制备方法的探索, 包括: 磁控溅射法、溶液燃烧法和原子层沉积法等, 其主要目的是在保证高的催化效率的同时, 实现低的贵金属负载量. Giarratano 等^[28]研究发现, 用磁控溅射法制备的 Pt-Cu 薄膜能获得富含贵金属组分的纳米多孔材料. 同时, 还探究了该催化剂在室温下的催化性能, 方法如图 3 所示. 结果表明, 磁控溅射法制备的纳米多孔材料, 其表面比内部含 Pt 量更多. 用 He 作为溅射气体制备的多孔 Pt-Cu 样品在脱合金时获得的催化剂活性最高. 此外, 磁控溅射法制备的低 Pt 含量的催化剂在室温下具有较高的转化率与耐久性, 可用于室温的消氢处理.

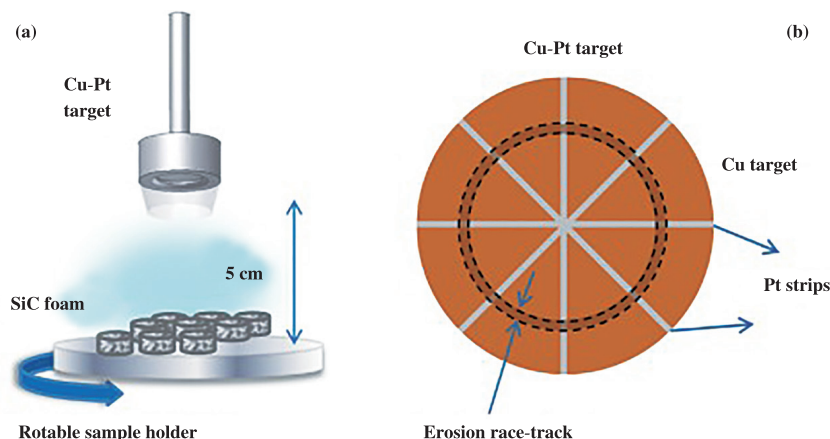


图3 实验方案(a)磁控溅射沉积的几何形状和(b)Cu靶上的Pt条带分布

Fig.3 Schemes representing (a) the MS deposition geometry and (b) the Pt strips distribution on the Cu target

溶液燃烧技术能用于合成贵金属离子取代型催化剂, Deshpande 等^[29]研究了使用该方法制备的取代型催化剂的性能, 研究表明, 由 Pt 和 Pd 取代 TiO₂ 制备的催化剂具有较高活性, 且与 Pt 和 Pd 取代 ZrO₂ 相比, 取代 TiO₂ 的催化剂活性更高. 在 100 °C 的温度下, 用 TiO₂ 负载的催化剂可实现氢气完全转化.

催化剂的制备方法影响金属粒子在载体表面的负载状态, 使用新技术、新仪器或新方法可以一定程度上提高催化剂的活性, 但往往因操作复杂或成本太高导致这些技术在经济上不可行. 鉴于以上因

素, 对于消氢催化剂利用静电吸附对传统的浸渍法加以改进, 在工业上和研究中会更简单高效.

3 催化剂的改性

催化剂的性能主要取决于其化学组成及其均匀分布, 氢气的催化氧化为结构不敏感反应, 因此催化剂的活性与表面几何结构无关, 其更多依赖活性成分的组成与含量. Pt、Pd 贵金属具有优异的催化性能, 出于催化剂的经济性考虑, 更多的是提高活性成分的分散以提高催化剂的活性^[30]. 在催化剂的实际应用中, 气氛中存在的“有毒”物质与反应物

产生的竞争吸附会严重影响催化剂的活性,甚至会使催化剂完全失活^[31-32]。因此,催化剂的改性可以分为两大类,一类为提高催化剂的分散度,以提高催化剂的活性;另一类是降低“有毒”物质对催化剂的影响。

3.1 催化剂的活性改性

催化剂主要依靠金属表面活性位点实现氢氧复合催化,所以,为提高催化剂的利用率,通常将催化剂的活性成分均匀负载在载体表面。在催化剂的制备过程中,活性前体的类型和组成,载体的表面性质和浸渍方法以及催化剂的煅烧和还原均会影响活性成分分散的均匀程度^[33-34],使活性成分负载不均匀,金属粒子大小可以从单原子粒子到亚纳米团簇不等,而这种不均匀性不仅降低了金属原子的有效利用,同时也影响了催化剂的选择性。

通过载体的改性增强金属与载体间的相互作用,可实现活性成分更均匀的负载。Jones 等^[35]使用二氧化铈对氧化铝进行改性研究,高温条件下负载的铂原子被二氧化铈捕获,并可以在氧化物表面形成 Pt—O—Ce 键,从而抑制 Pt 颗粒的烧结,最终形成了高活性催化剂。Mei 等^[36]研究了 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂中金属-载体相互作用关系,发现 γ -Al₂O₃ (100) 面上的配位不饱和和五配位 Al³⁺ 位点 (Alp) 可以在热力学和动力学上抑制 Pt 的烧结,这是因为 Alp 位点与原子 Pt 或 Pt 氧化物之间具有强相互作用。所以通过优化 γ -Al₂O₃ 上 Alp 位点的数量,可以更容易地保持催化剂活性成分的高分散性。

采用新的制备方法也可以提升活性成分在载体表面的分散度。Giarratano 等^[28]用磁控溅射法制备的 Pt-Cu 薄膜,提高了 Pt 在催化剂表面的分散度,获得了富含贵金属组分的纳米多孔材料,低 Pt 含量的催化剂在室温下具有较高的转化率与耐久性。表面金属均匀分布有利于载体表面金属活性位点的利用,因此在未来的研究中,可以通过制备高分散的催化剂来实现高的催化效率。单原子催化剂 (SAC, Single-atom catalyst) 在金属粒子尺寸和载体分散等方面更有优势^[37-39],能使活性成分更均匀地分布在载体上,可以显著增加催化剂的分散性与利用率,从而提供更多的反应位点。

3.2 催化剂的抗毒化性能改性

核电站中氢气的催化氧化易受到 CO、CO₂、碘及水蒸气等“有毒”物质干扰,如表 1 所示,Pt、Pd 贵金属催化剂具有良好的氢氧复合性能,但均会在

“有毒”物质的干扰下出现不同程度的催化性能下降的现象。因此,对于具有多种催化用途的贵金属,应尽量避免被催化物质与杂质产生竞争吸附而引起的催化剂“中毒”问题^[40]。通过活性成分合金化、催化剂表面添加疏水涂层以及核壳结构等方式能减轻“有毒”物质对催化剂的干扰,提升催化剂的抗毒化性能。例如,水蒸气是催化氧化中最常遇到的杂质,水分子既是催化反应的产物也是反应的抑制剂,可以通过调节催化剂的成分或添加疏水涂层来改善催化剂的“中毒”失活问题。

活性成分合金化改性是较为常用的提升抗毒化性能的方法,Lalik 等^[17]制备了二氧化硅和氧化铝负载的 Pd、Pt 和 Pd-Pt 合金化催化剂,探究了在氢氧重组反应中不同催化剂对水的抗性,并采用了密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 模拟计算单金属 (Pd、Pt)、双金属 Pd-Pt 与水的相互作用。研究发现 Pd 团簇与 H₂O 的结合均弱于 Pt,由此得知 Pt 的亲水性高于 Pd。与单金属相比,Pd-Pt 双金属催化剂与 H₂O 的活性/失活行为与双金属颗粒的表面 Pd/Pt 组成相关,由此模拟结果得到,富含 Pd 的双金属催化剂更适于实际应用。实验研究表明,潮湿环境下富含 Pd 的合金化 Pd-Pt (2 : 1)/SiO₂ 催化剂表现出了最优的催化性能,达到了 99.1% H₂ 转化率,这与理论模拟结果相一致。Lalik 等^[41]还用二氧化硅和氧化铝载体负载了不同比例的双金属 Pd-Au 催化剂,水分子-紧密堆积的金属表面的结合能如表 2 所示,结合能按以下顺序增加^[42]: Au < Ag < Cu < Pd < Pt < Ru < Rh。考虑到催化剂表面的水对催化剂活性的消极影响,使用相对疏水的 Au 原子对催化剂表面的金属粒子进行修饰,发现修饰后的催化剂表现出更优的催化性能。

Yan 等^[18]通过自组装以及十三氟辛基三乙氧基硅烷 (FAS, 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltriethoxy silane) 接枝制备了超疏水 Pd @ CeO₂/Al₂O₃ 催化剂,并研究了该催化剂的抗毒化性能。研究发现,催化剂具有优良的耐水性,抗碘毒化能力以及抗烧结能力。改性的催化剂涂层具有超疏水性,能够有效降低水中毒。Pd@CeO₂/Al₂O₃ 的二氧化铈壳使得碘蒸气分子很难进入 Pd 纳米颗粒的催化剂核,因此,Pd@CeO₂/Al₂O₃ 的二氧化铈壳充当了催化剂的保护层,降低了碘蒸气等“毒性”物质对催化剂活性的影响。800 °C 下煅烧 10 h 后,接枝的 Pd@CeO₂/Al₂O₃ 的 H₂ 转化率在反应 10 min 时达到了 80.6%,

表2 吸附能(Eads)和H₂O在金属表面位置(顶部)优化的结构参数Table 2 Adsorption energies (Eads) and optimized structural parameters for H₂O at its equilibrium (atop) site on several metal surfaces

Surface	Eads/eV	O-metal /nm	O—H /nm	Δ metal*/nm	Δ oxy*/nm	$\Theta^*/(^{\circ})$	$\alpha^*/(^{\circ})$	Eads ₂ */eV
Ru 0001	0.38	0.229	0.098	-0.001	0.030	106	6	0.12
Rh 111	0.42	0.231	0.098	0.006	0.006	106	9	0.15
Pd 111	0.33	0.228	0.098	0.003	0.018	105	7	0.17
Pt 111	0.35	0.236	0.098	0.003	0.029	106	7	0.09
Cu 111	0.24	0.225	0.098	0.007	0.003	106	15	0.19
Ag 111	0.18	0.278	0.097	0.004	0.029	105	9	0.14
Au 111	0.13	0.302	0.097	0.003	0.006	105	13	0.11

Note: Δ metal is the vertical displacement of the atop site metal atom from the other three surface layer metal atoms. Δ Oxy is the lateral displacement of O from the precise atop site. Θ is the HOH angle and α is the H₂O-surface tilt angle. Also given are the adsorption energies of H₂O at the nextmost stable site on each surface (Eads₂).

高于煅烧前的78.0%,表明接枝的Pd@CeO₂/Al₂O₃具有较好的稳定性。

于伟^[43]制备了氧化铝负载的Pd、Pt和Pd-Pt催化剂用于核反应堆中氢气的催化燃烧,并测试了催化剂对碘和水蒸汽的敏感程度。实验发现,与单金属催化剂相比,Pt-Pd/Al₂O₃催化剂表现出优异的抗水中毒能力,此外,Pd-Pt合金催化剂还具有良好的抗碘中毒能力。当反应温度超过125℃时,Pd-Pt催化剂保持近100%氢气转化率。DFT模拟研究了Pd、Pt和Pd-Pt与碘的相互作用,发现碘共吸附显著弱化了H₂和O₂在贵金属活性中心上的吸附能力,Pt-Pd合金催化剂受碘中毒的影响最小。

目前关于催化剂的改性研究主要集中于催化剂的活性以及催化剂的失活问题。开发具有优异的活性、选择性和稳定性的高性能催化剂是学术界和工业界永恒的课题。氢气催化氧化用的催化剂的改性主要从两个方面入手,一方面是提高催化剂表面活性成分的分散度,例如,相比传统的浸渍法,可以进一步利于静电吸附提高催化剂活性成分的分散度及利用率;使用新的制备方法如溶液燃烧,磁控溅射,原子层沉积等制备高分散的催化剂。另一方面是着重考虑“有毒”物质对催化剂的影响,提高催化剂对杂质的抗毒化能力,利用Pt、Pd等金属对“有毒”物质敏感度不同,制备Pt-Pd双金属催化剂;也可以考虑在催化剂表面加涂层或制备核壳结构以提高对杂质的抗性。

4 结语

氢氧化合催化剂通常为负载型金属催化剂,催化燃烧效率高、污染少、更容易在远低于火焰燃烧器的温度下发生反应。研究人员做了大量工作以更好地理解催化剂制备-结构/组成-性能中的重要关系,目的是开发具有低负载量、高催化效率的催化剂。由于贵金属催化剂优良的性能,目前研究氢气催化氧化更多的是基于Pt和Pd制得的催化剂,更适用于氢气的催化氧化,但起主要催化作用的贵金属因其昂贵的价格限制了催化剂的广泛应用。催化剂的改性重点仍是高分散活性与抗中毒失活性能,活性成分、载体以及催化剂的表面形貌等方面仍是具有吸引力的改进方向。近些年利用静电吸附原理在催化剂制备方面取得一系列发展,基于活性成分与载体调节浸渍溶液pH,等量的活性成分得到更高的利用率和分散度,为制备低Pt或Pd含量的高分散性催化剂奠定了良好的基础。

参考文献:

- [1] Yanez J, Kuznetsov M, Souto-Iglesias A. An analysis of the hydrogen explosion in the Fukushima-Daiichi accident[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2015, **40**(25): 8261-8280.
- [2] Bachellerie E, Arnould F, Auglaire M, et al. Generic approach for designing and implementing a passive autocatalytic recombiner PAR-system in nuclear power plant containments[J]. *Nucl Eng Des*, 2003, **221**(1/3):

- 151–165.
- [3] Sahin S, Sarwar M S. Hydrogen hazard and mitigation analysis in PWR containment[J]. *Ann Nucl Energy*, 2013, **58**: 132–140.
- [4] Heck R, Kelber G, Schmidt K, *et al.* Hydrogen reduction following severe accidents using the dual recombiner-igniter concept[J]. *Nucl Eng Des*, 1995, **157**(3): 311–319.
- [5] Haruta M, Sano H. Catalytic combustion of hydrogen—Its role in hydrogen utilization system and screening of catalyst materials[J]. *Int J Hydrog Energy*, 1981, **6**(6): 601–608.
- [6] Jo S, Jin J, Kwon S. The preparation of a metal foam support of Pt/Al₂O₃ for combustion of hydrogen[J]. *Catal Today*, 2010, **155**(1/2): 45–50.
- [7] Sanap K K, Varma S, Dalavi D, *et al.* Variation in noble metal morphology and its impact on functioning of hydrogen mitigation catalyst[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2011, **36**(17): 10455–10467.
- [8] Shinde V M, Madras G. Kinetic studies of ionic substituted copper catalysts for catalytic hydrogen combustion[J]. *Catal Today*, 2012, **198**(1): 270–279.
- [9] Dyrbeck H, Hammer N, Ronning M, *et al.* Catalytic oxidation of hydrogen over Au/TiO₂ catalysts[J]. *Top Catal*, 2007, **45**(1/4): 21–24.
- [10] Lu Wen-ting(卢雯婷), Chen Jing-chao(陈敬超), Fen Jing(冯 晶), *et al.* Research progress of noble metal catalyst application(贵金属催化剂的应用研究进展)[J]. *Rare Met Mater Eng*(稀有金属材料与工程), 2012, **41**(01): 184–188.
- [11] Gorodetskii V V, Sametova A A, Matveev A V, *et al.* From single crystals to supported nanoparticles in experimental and theoretical studies of H₂ oxidation over platinum metals (Pt, Pd): Intermediates, surface waves and spillover[J]. *Catal Today*, 2009, **144**(3/4): 219–234.
- [12] He A D, Ye M L, Tang Z H, *et al.* Recombination of hydrogen and oxygen in the technical gaseous waste of nuclear power plants[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1998, **230**(1/2): 253–255.
- [13] Zhang Cun-mang(张存满), Zhang Jing(张靖), Gong Zhen-hua(宫振华), *et al.* Synthesis and characterization of H₂ combustion monolithic catalyst based on mesoporous MgAl₂O₄ spin coating(介孔 MgAl₂O₄ 涂层整体式氢气燃烧催化剂的制备与表征)[J]. *Acta Chim Sin*(化学学报), 2012, **70**(04): 385–391.
- [14] Palinko I. Deactivation of Pt/Al₂O₃ in the catalytic combustion of hydrogen with air under iodine flow[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1999, **126**(20): 415–418.
- [15] Lalik E, Drelinkiewicz A, Kosydar R, *et al.* Activity and deactivation of Pd/Al₂O₃ catalysts in hydrogen and oxygen recombination reaction; A role of alkali (Li, Cs) dopant[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2015, **40**(46): 16127–16136.
- [16] Yu W, Yu X H, Tu S T, *et al.* Superhydrophobic Pt-Pd/Al₂O₃ catalyst coating for hydrogen mitigation system of nuclear power plant[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, **42**(21): 14829–14840.
- [17] Lalik E, Kosydar R, Tokarz-Sobieraj R, *et al.* Humidity induced deactivation of Al₂O₃ and SiO₂ supported Pd, Pt, Pd-Pt catalysts in H₂+O₂ recombination reaction: The catalytic, microcalorimetric and DFT studies[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2015, **501**: 27–40.
- [18] Yan P J, Xiao J Y, Yu W, *et al.* Superhydrophobic Pd@CeO₂/Al₂O₃ catalyst coating for hydrogen mitigation systems in nuclear power plants[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, **44**(39): 21746–21758.
- [19] Arzac G M, Montes O, Fernandez A. Pt-impregnated catalysts on powdery SiC and other commercial supports for the combustion of hydrogen under oxidant conditions[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **201**: 391–399.
- [20] Jiao Y L, Ou X, Zhang J, *et al.* Structured ZSM-5 coated SiC foam catalysts for process intensification in catalytic cracking of n-hexane[J]. *React Chem Eng*, 2019, **4**(2): 427–435.
- [21] Ballinger T H, Yates J T. IR spectroscopic detection of Lewis acid sites on alumina using adsorbed carbon monoxide. Correlation with aluminum-hydroxyl group removal[J]. *Langmuir*, 1991, **7**(12): 3041–3045.
- [22] Xiao C, Yang Y, Zhou X, *et al.* Humidity-tolerant H₂-O₂ recombination platinum catalyst for mitigating hydrogen using silicalite-1 as support[J]. *Micro Mes Mater*, 2019, **279**: 395–399.
- [23] Zhang Hong-jian(张红见), Hu Shi-lin(胡石林), Wu Quan-feng(吴全锋). Preparation of hydrophobic catalyst for hydrogen-oxygen recombination(氢氧复合疏水催化剂的制备)[J]. *J Nucl Radiochem*(核化学与放射化学), 2003, **2003**(03): 146–150.
- [24] Tsoncheva T, Gallo A, Scotti N, *et al.* Optimization of the preparation procedure of cobalt modified silicas as catalysts in methanol decomposition[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2012, **417/418**: 209–219.

- [25] Sanap K K, Varma S, Waghmode S B, *et al.* Supported Pt nanoparticles for the hydrogen mitigation application [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2014, **39**(27): 15142–15155.
- [26] Zhu X R, Cho H R, Pasupong M, *et al.* Charge-enhanced dry impregnation: A simple way to improve the preparation of supported metal catalysts[J]. *ACS Catal*, 2013, **3**(4): 625–630.
- [27] Miller J T, Schreier M, Kropf A J, *et al.* A fundamental study of platinum tetraammine impregnation of silica: 2. The effect of method of preparation, loading, and calcination temperature on (reduced) particle size[J]. *J Catal*, 2004, **225**(1): 203–212.
- [28] Giarratano F, Arzac G M, Godinho V, *et al.* Nanoporous Pt-based catalysts prepared by chemical dealloying of magnetron-sputtered Pt-Cu thin films for the catalytic combustion of hydrogen[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **235**: 168–176.
- [29] Deshpande P A, Madras G. Noble metal ionic sites for catalytic hydrogen combustion: Spectroscopic insights[J]. *PhysChemChemPhys*, 2011, **13**(2): 708–718.
- [30] Bruix A, Lykhach Y, Matolinova I, *et al.* Maximum noble-metal efficiency in catalytic materials: Atomically dispersed surface platinum[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **53**(39): 10525–10530.
- [31] Im H J, Park K M, Yeon J W. Investigation of the iodine species on platinum catalyst used as hydrogen oxidation [J]. *Int J Energy Res*, 2020, **44**(10): 8221–8228.
- [32] Morfin F, Sabroux J C, Renouprez A. Catalytic combustion of hydrogen for mitigating hydrogen risk in case of a severe accident in a nuclear power plant: Study of catalysts poisoning in a representative atmosphere[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2004, **47**(1): 47–58.
- [33] Hu L J, Boateng K A, Hill J M. Sol-gel synthesis of Pt/Al₂O₃ catalysts: Effect of Pt precursor and calcination procedure on Pt dispersion[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, **259**(1/2): 51–60.
- [34] Goscińska J, Fiedorow R, Wawrzynczak A, *et al.* The effect of zirconium and niobium oxidic species on platinum dispersion in 1% Pt/Nb, Zr-containing MCM-41[J]. *Catal Today*, 2009, **142**(3/4): 298–302.
- [35] Jones J, Xiong H F, Delariva A T, *et al.* Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping[J]. *Science*, 2016, **353**(6295): 150–154.
- [36] Mei D H, Kwak J H, Hu J Z, *et al.* Unique role of anchoring penta-coordinated Al³⁺ sites in the sintering of γ -Al₂O₃-supported Pt catalysts[J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, **1**(18): 2688–2691.
- [37] Wang H, Liu J X, Allard L F, *et al.* Surpassing the single-atom catalytic activity limit through paired Pt-O-Pt ensemble built from isolated Pt1 atoms[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**(1): 3808.
- [38] Zhang H, Liu G, Shi L, *et al.* Single-atom catalysts: Emerging multifunctional materials in heterogeneous catalysis[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, **8**(1): 1701343.
- [39] Liu Y, Zhang L, Willis B G, *et al.* Importance of particle size and distribution in achieving high-activity, high-stability oxygen reduction catalysts[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(3): 1560–1567.
- [40] Santiago-Rodriguez Y, Herron J A, Curet-Arana M C, *et al.* Atomic and molecular adsorption on Au(111) [J]. *Surf Sci*, 2014, **627**: 57–69.
- [41] Lalik E, Drelinkiewicz A, Kosydar R, *et al.* A role of Au-content in performance of Pd-Au/SiO₂ and Pd-Au/Al₂O₃ catalyst in the hydrogen and oxygen recombination reaction. The microcalorimetric and DFT studies[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2016, **517**: 196–210.
- [42] Michaelides A, Ranea V, Deandres P, *et al.* General model for water monomer adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, **90**(21): 216102.
- [43] Yu Wei(于伟). Superhydrophobic catalyst coating for hydrogen mitigation and superhydrophobic ceramic membrane contactor(超疏水消氢催化剂涂层及膜反应器的研究)[D]. Shanghai(上海): East China University of Science and Technology(华东理工大学), 2017.

Research Progress of H₂-O₂ Recombination Catalyst in Nuclear Power Plant

SUN Zhen^{1,2}, HAN Xing-bo², JIANG Di², LIU Yang², QIAN Yuan², LU Li-jun²

(1. *School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200090, China;* 2. *Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

Abstract : When a serious accident occurs in the nuclear power plant, hydrogen is extensively produced, which needs to be well controlled. Hydrogen catalytic oxidation technology is an effective method to handle with the hydrogen leak, and the key factor relies on the catalyst. This article briefly describes the active component, carrier, preparation methods of the catalyst, as well as the impact of modification methods on the catalytic performance. The current modification research mainly focuses on improving the size and dispersibility of metal particles, and using metal particles on the surface of the carrier as much as possible. On the other hand, since that the catalytic reaction is easily interfered by “toxic” substances, the activity can be improved by alloying active component and changing the morphology of the metal particles (such as core-shell structure) supported on the surface of carrier.

Key words : catalyst; hydrogen and oxygen recombination; noble metal; superhydrophobic; catalytic activity