

含花状 CeO_2 涂层氧化铝多孔陶瓷的制备及燃烧特性

韩易滔¹, 梁 雄¹, 李亚伟¹, 潘丽萍¹, 李江涛², 杜建国³, Sung-Soo RYU⁴

(1. 武汉科技大学, 先进耐火材料全国重点实验室, 高温材料与炉衬技术国家地方联合工程研究中心, 武汉 430081;

2. 中科院理化技术研究所, 北京 430064; 3. 佛山仙湖实验室, 国家能源氢能及氨氢融合新能源技术重点实验室,

广东 佛山 528216; 4. 韩国陶瓷工程技术研究所, 韩国 利川 17303)

摘 要: 多孔介质燃烧具有燃烧效率高、污染物排放低和清洁利用低热值燃料的特点, 对当前高温工业的节能降碳意义重大。针对高温多孔介质燃烧用氧化铝多孔陶瓷表面辐射效率低的问题, 首先采用低温共沉淀法制备具有特殊花状结构的氧化铈(CeO_2)粉末, 再结合浆料喷涂工艺在氧化铝多孔陶瓷表面形成高辐射、高催化活性的 CeO_2 涂层。结果表明: 以 NH_4HCO_3 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过共沉淀法和 500°C 热处理能分别制备出具有花瓣结构的花状 CeO_2 前体和花状 CeO_2 。与普通 CeO_2 相比, 花状 CeO_2 具有更大的比表面积、更高的表面活性氧比例。所制备的花状 CeO_2 涂层因具有发达的花瓣孔隙和微孔结构, 能将红外发射率由 0.52 提升至 0.71。相比于负载普通 CeO_2 涂层的多孔陶瓷燃烧器, 负载花状 CeO_2 涂层多孔陶瓷燃烧器表面温度最高提升至 1032.6°C , 加热速率由 $32.38^\circ\text{C}/\text{min}$ 提升到 $41.81^\circ\text{C}/\text{min}$, CO 排放仅为 $4.58\text{ mg}/\text{m}^3$, NO_x 排放低至 $0.19\text{ mg}/\text{m}^3$, 贫燃极限拓宽至 3.5%(体积分数)。

关键词: 氧化铝多孔陶瓷; 花状氧化铈涂层; 红外辐射; 燃烧特性

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2539-11

网络出版时间: 2025-08-12



多孔介质燃烧是燃气与助燃空气在具有三维网状结构的多孔介质材料内的燃烧。由于多孔介质燃烧器内存在热量自回流, 能对预混气体进行预加热^[1], 进而在多孔介质内发生“过焓燃烧”, 具有燃烧效率高、污染物排放低和辐射能力强^[2-3]的优点, 对当前全球范围内的“碳达峰、碳中和”目标的实现意义重大。

多孔介质材料作为多孔介质燃烧器的核心部件, 不仅要承受燃料燃烧产生的高温, 而且还要承受烟气中的水蒸气和过剩氧气对介质材料的腐蚀。在众多无机非金属材料中, 氧化铝网状多孔陶瓷因耐温性高、抗湿氧化腐蚀性强, 而被广泛应用于高温多孔介质燃烧器用介质材料。通常, 多孔介质燃烧器 80% 以上的热量是通过介质材料的表面辐射传热。然而, 氧化铝因自身的热辐射系数低(约为 0.3), 将会大幅降低燃烧器的加热效率。因而, 如何提高氧化铝多孔陶瓷的表面红外发射率是强化氧化铝多

孔介质燃烧器辐射传热的关键。

目前, 科研工作者主要通过材料表面构筑红外辐射涂层的途径来实现材料的强化辐射。例如, 万方豪等^[4]利用原位反应烧结技术在多孔陶瓷表面构筑堇青石涂层, 利用堇青石的高红外发射率将多孔介质燃烧器的表面温度提高约 140°C ; Wu 等^[5]采用喷涂工艺将 Ca/Cr 掺杂铝酸钡浆料涂覆于多孔介质的骨架表面, 能将介质材料的红外发射率提高至 0.9 以上, 同时燃烧器的升温速率由 $26.8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升高至 $43.0^\circ\text{C}/\text{min}$; Wang 等^[6-7]以 TiO_2/NiO 掺杂并制备 MgCr_2O_4 尖晶石涂料, 通过提高 MgCr_2O_4 尖晶石的高温近红外发射率, 强化高温窑炉的辐射传热效率。

但上述红外辐射涂料均是基于提高红外涂料的高温辐射系数来达到加热效率提高的目的, 并未考虑低热值燃料在多孔介质燃烧器内的燃烧稳定性。为提高多孔介质燃烧器的稳定性和燃烧效率, 通

收稿日期: 2025-01-20。 修订日期: 2025-02-27。

基金项目: 国家自然科学基金(U22A20127); 湖北省重点研发计划项目(2023BCB100)。

第一作者: 韩易滔(1998-), 男, 硕士研究生。

通信作者: 梁 雄(1987-), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2025-01-20. Revised date: 2025-02-27.

First author: HAN Yitao (1998-), male, Master Candidate.

E-mail: yitao_han@foxmail.com

Correspondent author: LIANG Xiong (1987-), male, Ph.D., Associate Researcher.

E-mail: liangxiong@wust.edu.cn

常会在多孔介质材料表面涂覆催化剂^[8-9]。网状多孔陶瓷由于其高度多孔的结构赋予其较大的表面积,也为负载催化剂提供了结构基础^[10]。氧化铈(CeO_2)因其可逆的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化还原循环和高表面氧迁移率,能促进甲烷的催化氧化,受到广泛关注。Fiuk 等^[11]合成了一系列用于低浓度甲烷的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 二元催化剂,观察到 Mn 和 Ce 之间存在协同效应, CeO_2 可以为催化反应提供丰富的氧空位。Li 等^[12]制备了用于 CH_4 燃烧和 CO 氧化的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ 催化剂,发现 CeO_2 的晶格畸变导致的晶格氧的迁移率变化提高了催化剂的催化活性。但是,与红外辐射涂料相较, CeO_2 的本征红外发射率不高,将其作为催化剂涂覆于多孔介质表面,势必会降低多孔介质燃烧器的高温辐射能力从而影响多孔介质燃烧器的加热效率。有研究表明,红外发射率同材料表面的形态也紧密相关^[13-14],表面更粗糙的材料相比于表面光滑材料具备更高的红外发射率,通过调控材料形态以增加涂层的表面粗糙度是提高材料红外发射率的有效途径。

本工作首先利用共沉淀法制备特殊花状 CeO_2

作为催化剂,并构筑含花状 CeO_2 涂层的氧化铝多孔陶瓷,借助 CeO_2 涂层独特的花状结构强化涂层表面的辐射传热和催化性能,达到强化多孔介质燃烧器辐射能力和提高燃烧器加热效率的目的。

1 实验

1.1 花状 CeO_2 粉末的制备

图 1 为花状 CeO_2 粉末的制备过程。由图 1 可见,将 0.3 mol 的 NH_4HCO_3 (AR, 麦克林)和 0.1 mol 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 麦克林)分别与 1 L 去离子水在 0 °C 条件下混合均匀,制备溶液。随后将 NH_4HCO_3 溶液缓慢倒入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中。调整磁力搅拌机的转速为 300 r/min,放入温度保持在 0~5 °C 的冰水浴中搅拌 90 min,继续以冰水浴条件下静置老化处理 5 h,过滤取沉淀。将所制得的沉淀置于 110 °C 烘箱中干燥 12 h 得到白色粉末,命名为花状 CeO_2 前体;最后将制得的粉末以 2 °C/min 升温至 500 °C^[13],保温 2 h 制得淡黄色粉末,即为花状 CeO_2 。

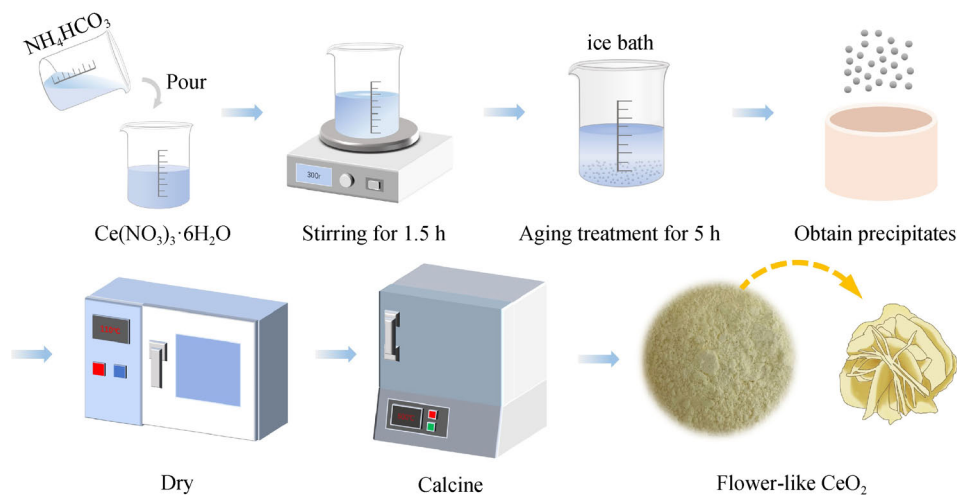


图 1 花状 CeO_2 粉末的制备过程

Fig. 1 Preparation process of flower-like CeO_2 powder

1.2 含涂层多孔陶瓷制备

以聚氨酯海绵(10 PPI, 50 mm×50 mm×20 mm, 德国费姆公司)为模板,以 80%(质量分数)板状刚玉细粉(<45 μm , 浙江自立氧化铝材料科技有限公司)、20% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉(<1.2 μm , 河南特耐工程材料股份有限公司)为主要原料,添加去离子水,经过机械搅拌 60 min 制得氧化铝浆料。采用有机泡沫浸渍法制备氧化铝多孔陶瓷,将聚氨酯海绵模板浸入氧化铝浆料中,通过对辊挤压模板除去多余浆料,并先后

在 110、1300 °C 干燥和预烧后,制得氧化铝多孔陶瓷预形体。随后以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉和去离子水为原料,经行星磨机球磨 3 h 制备浸渍浆料。利用上述浸渍浆料,将所制备的氧化铝多孔陶瓷预形体经真空浸渍处理 10 min,取出试样并经 110 °C 干燥后,再于 1500 °C 烧结制得氧化铝多孔陶瓷。

将制得的花状 CeO_2 前体、花状 CeO_2 粉末和市售的普通 CeO_2 粉末(5 μm , 上海肖晃纳米科技有限公司)分别与铝溶胶、去离子水按一定比例配料并搅

拌均匀后, 使用空气喷涂工艺喷涂至氧化铝多孔陶瓷骨架表面, 最后经过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理制得含 CeO_2 涂层的多孔陶瓷试样。根据涂层对试样进行命名, 含普通 CeO_2 涂层的试样命名为 CCA, 含花状 CeO_2 涂层的试样命名为 FCA, 含花状 CeO_2 前体涂层的试样命名为 PFCA。

1.3 样品表征

用 Nova 400 NanoSEM 型场发射扫描电子显微镜观察普通 CeO_2 、花状 CeO_2 、花状 CeO_2 前体的形貌和 CCA、FCA、PFCA 的表面与界面特征。用 XPert Pro 型 X 射线衍射仪检测普通 CeO_2 和花状 CeO_2 的物相组成, 测试条件: 管电压 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。用 Shimadzu/Krayos AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪分析普通

CeO_2 和花状 CeO_2 的表面元素价态。用 Quantachrome Autosorb IQ 型 BET 测试仪对以上 2 种 CeO_2 粉末的比表面积进行测定。用 Thermo Scientific Nicolet iS50 型红外测试仪测试制备的 3 种 CeO_2 涂层的红外发射率。用多孔介质燃烧平台评估不同 CeO_2 涂层对氧化铝多孔陶瓷的燃烧特性和贫燃极限的影响(见图 2)。用 Fluke TiX 1060 型红外热像仪测试试样在燃烧过程中的表面温度。用 Testo 350 型烟气分析仪分析试样在燃烧过程中的烟气成分。将装有 50 ml 纯净水的烧杯放置于多孔介质燃烧的正上方, 监测水温随时间的变化, 测定燃烧器的加热速率。用 ETM 10501 型万能试验机测量网状多孔陶瓷的耐压强度, 加载速率为 0.5 mm/min , 取 5 个试样得平均值。

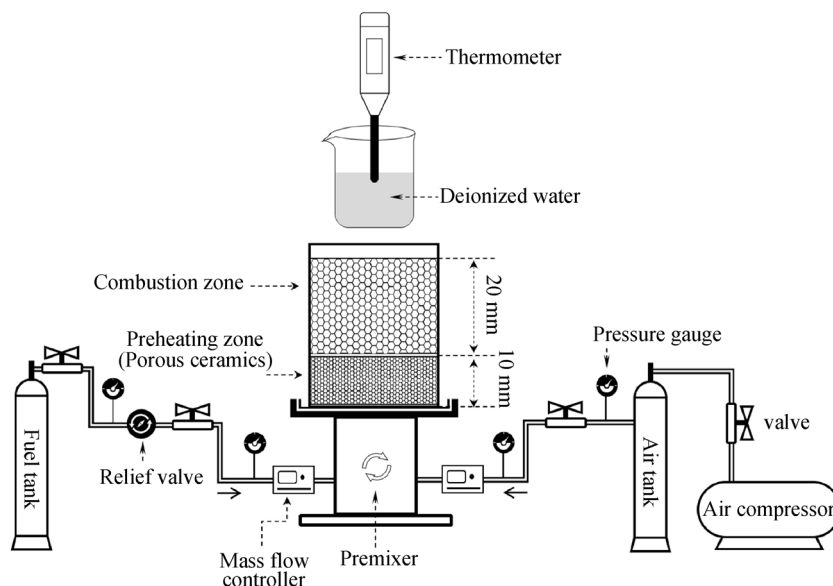


图 2 多孔介质燃烧平台示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the porous media combustion platform

2 结果和讨论

2.1 花状 CeO_2 粉末

2.1.1 物相分析 为分析合成的花状 CeO_2 与普通市售 CeO_2 的物相组成差异, 对 3 种粉末进行 XRD 分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 普通 CeO_2 和花状 CeO_2 粉末中均只能探测到 CeO_2 相; 但是, 花状 CeO_2 的衍射峰与普通 CeO_2 存在明显差异。对比二者的衍射峰可以发现, 相比于普通 CeO_2 , 花状 CeO_2 的衍射峰半高宽较大, 根据 Scherrer 公式:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

式中: D 为晶粒尺寸 nm ; K 为 Scherrer 常数; λ 为 X 射线波长 nm ; β 为衍射峰的半高宽 rad ; θ 为衍

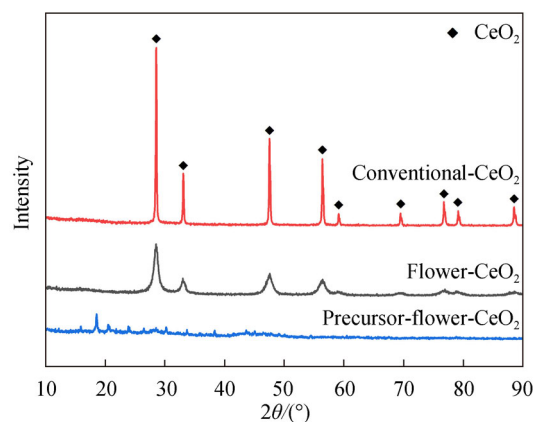
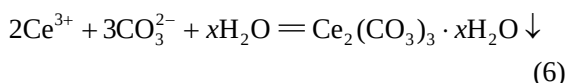
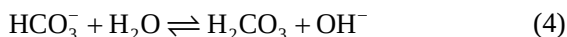
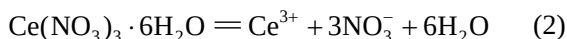


图 3 花状 CeO_2 前体、花状 CeO_2 和普通 CeO_2 XRD 对比
Fig. 3 XRD patterns of flower-like CeO_2 precursor, flower-like CeO_2 , and conventional CeO_2

射角, (°)。β 增加, 证明 D 变小, 说明花状 CeO₂ 晶粒相比于普通 CeO₂ 更小, 这与 SEM 结果一致。未经热处理、通过共沉淀反应获得的花状 CeO₂ 前体粉末显示出未知相。从 Dai 等^[15]的研究工作可知, 花状 CeO₂ 前体是在低温条件下共沉淀反应形成的一种结晶度较差的碳酸铈水合物(Ce₂(CO₃)₃·xH₂O), 其共沉淀反应如下:



2.1.2 显微结构 图 4 为 CeO₂ 粉末的显微结构 SEM 照片。由图 4 可以看出, 普通 CeO₂ 呈颗粒状, 粒径约为 10~20 μm, 且存在一定的团聚现象, 花状

CeO₂ 前体花瓣结晶形态完整, 花瓣相互交织并构成了外观呈球形的“花朵”, 并且花瓣间存在大量孔径不一的孔隙。另外, 共沉淀反应后形成的单个花状 CeO₂ 前体粉末的直径约 5 μm, 其表面的花瓣厚度约 30~60 nm。对花状 CeO₂ 前体进行 500 °C 热处理, 所制得的花状 CeO₂ 的花瓣形态未发生坍塌, 仍表现出完整的球形“花朵”。

图 5 为花状 CeO₂ 前体的形成机理。由图 5 可见, 将 NH₄HCO₃ 滴加至 Ce(NO₃)₃·6H₂O 的过程中, 通过各自溶液电离产生的 CO₃²⁻和 Ce³⁺[反应式(2)~反应式(5)]发生沉淀反应形成碳酸铈水合物[反应式(6)]。在过量的 NO₃⁻作用下加速了成核进程^[16], 较低的反应温度和过饱和度有利于碳酸铈水合物颗粒聚集^[15], 每个核在各自方向上单独生长, 形成单片状碳酸铈水合物“花瓣”, 最终自组装形成花状结构, 在低温条件下的静置老化过程得以让花状结构生长成型。

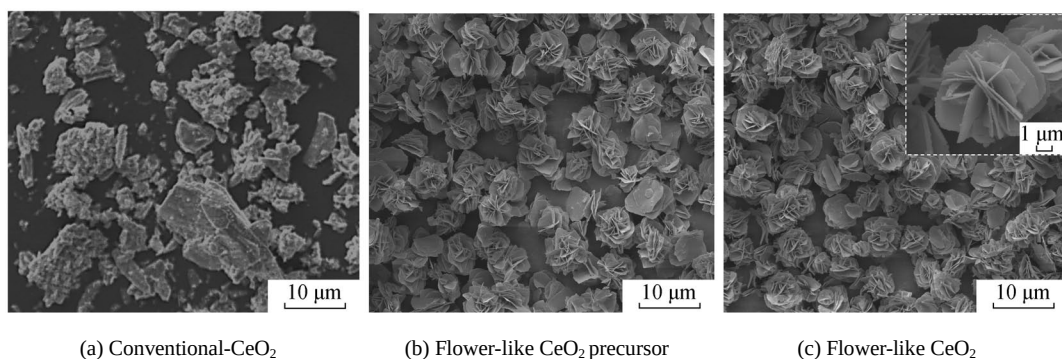


图 4 CeO₂ 粉末的显微结构 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of CeO₂ powder

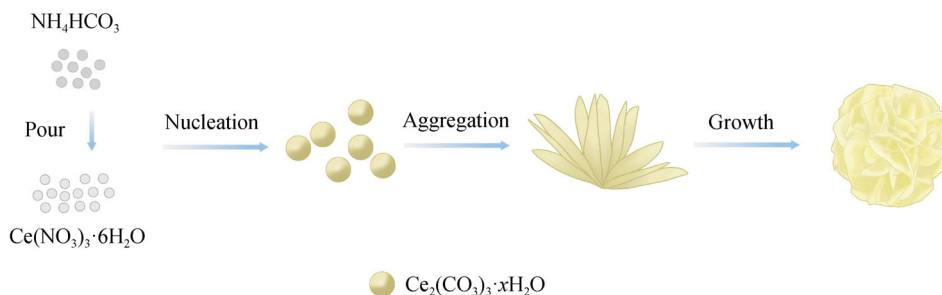


图 5 花状 CeO₂ 前体形成机理

Fig. 5 Schematic illustration of the formation mechanism of flower-like CeO₂ precursor

2.1.3 比表面积分析 对 2 种 CeO₂ 粉末进行 BET 测试分析, 发现花状 CeO₂ 的比表面积为 87.982 m²/g, 而普通 CeO₂ 的比表面积仅为 3.777 m²/g。结合显微结构分析, 与普通 CeO₂ 简单颗粒状结构相比, 花状结构是一种更复杂的三维立体结构, 在微观层面上拥有更多的暴露表面。此外, 花状 CeO₂ 由大量花瓣交织而成, 其表面具有丰富的孔隙, 这

些特性使得花状结构具备更高的比表面积。

2.1.4 XPS 分析 图 6 为普通 CeO₂ 和花状 CeO₂ 的 XPS 结果。由图 6 可见, 对于 CeO₂, 其 Ce 3d 光谱可以拟合为 8 个峰, 其中: 904.0、879.0、913.4、895.0、897.5、885.6 eV 的峰归属于 Ce⁴⁺, Ce³⁺对应的峰分别为 880.5、899.0 eV。普通 CeO₂ 粉末中三价铈与四价铈原子比(Ce³⁺/Ce⁴⁺)比值为 31.5%, 而花

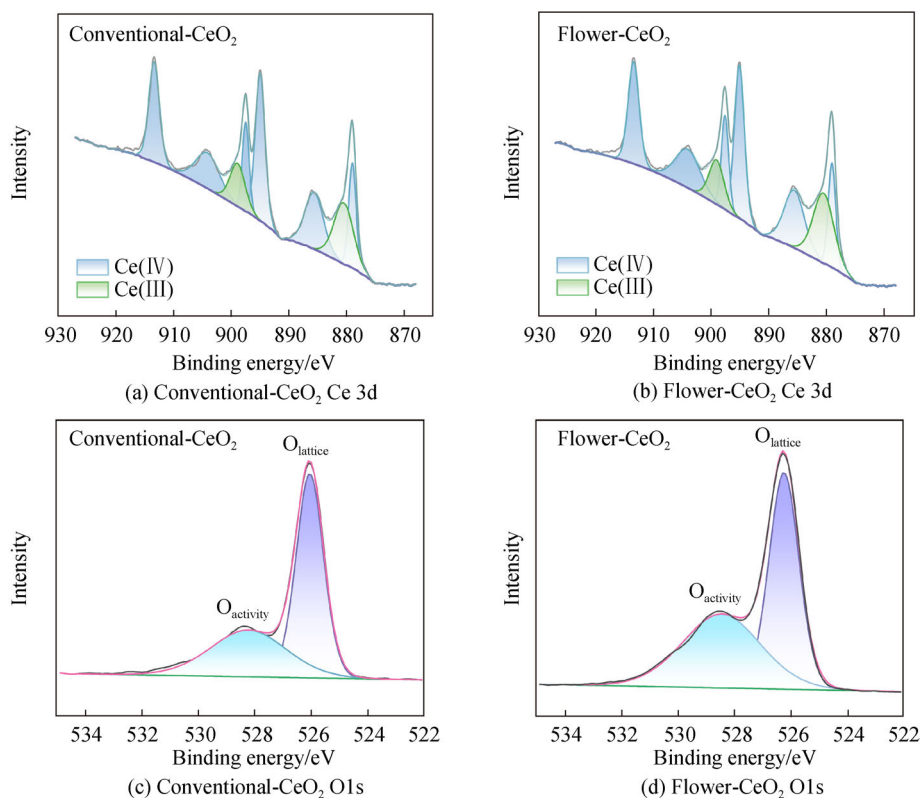


图 6 普通 CeO_2 和花状 CeO_2 的 XPS 谱
Fig. 6 XPS spectra of conventional CeO_2 powder and flower-like CeO_2 powder

状 CeO_2 粉末中三价铈与四价铈原子比($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$)比值为 34.0%。可见,相较于普通 CeO_2 ,花状 CeO_2 表面存在更丰富的 Ce^{3+} 。 Ce^{3+} 的存在表明,在 CeO_2 化合物中存在氧空位以保持电荷中性^[17-18]。花状 CeO_2 表面存在更丰富的 Ce^{3+} ,说明其电荷的不平衡,这将导致 CeO_2 表面缺陷的增多及不饱和键的增加,进而促进氧空位及表面活性氧的生成^[19-20],并且,高 $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$ 比值能加速氧化还原反应循环^[21]。由图 6c、图 6d 可见,高结合能处的峰为表面活性氧,低结合能处的峰为晶格氧^[22]。通过对峰面积的测量并计算表面活性氧的摩尔比 $O_{\text{active}}/(O_{\text{active}}+O_{\text{lattice}})$,普通 CeO_2 的 $O_{\text{active}}/(O_{\text{active}}+O_{\text{lattice}})$ 摩尔比为 38.76%,花状 CeO_2 的 $O_{\text{active}}/(O_{\text{active}}+O_{\text{lattice}})$ 摩尔比为 47.04%。可见,花状 CeO_2 表面存在更多活性氧。

2.2 含花状 CeO_2 涂层的氧化铝多孔陶瓷

2.2.1 氧化铝多孔陶瓷的物理性能分析 表 1 为氧化铝多孔陶瓷的物理性能。由表 1 可以看出,氧化铝多孔陶瓷具有较低的体积密度(0.52 g/cm^3)和较高的孔隙率(86.9%)。结合氧化铝多孔陶瓷的宏观照片可知(见图 7),氧化铝多孔陶瓷具有无序的三维网状通孔结构,其孔筋相互交接并形成贯通孔,能为

甲烷和空气提供充足的燃烧空间,进而达到“浸没燃烧”^[8]。虽然氧化铝多孔陶瓷具有极高的孔隙率,但是其仍表现出较优异的常温耐压强度,可达 1.55 MPa。对比图 7 中的宏观照片,涂覆普通 CeO_2 涂层和花状 CeO_2 涂层前后试样的结构形态与氧化铝多孔陶瓷表现一致,并且涂层能均匀涂覆于氧化铝骨架表面,无明显的堵孔现象。

表 1 氧化铝多孔陶瓷的物理性能

Table 1 Physical properties of alumina porous ceramics			
Physical properties	Bulk density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Porosity/%	Cold compressive strength/MPa
Alumina porous ceramics	0.52 ± 0.01	86.9	1.55 ± 0.06

2.2.2 含花状 CeO_2 涂层的孔筋显微结构分析 图 8 为含不同 CeO_2 涂层的氧化铝多孔陶瓷显微结构图。由图 8 可见,3 种不同 CeO_2 涂层与氧化铝骨架紧密结合,表明采用浆料喷涂结合热处理工艺能成功在氧化铝多孔陶瓷表面形成 CeO_2 涂层。同时,对比不同 CeO_2 涂层可以发现,普通 CeO_2 涂层厚度不均(最厚约 $12.4 \mu\text{m}$),花状 CeO_2 涂层的厚度明显增加(约 $26.4 \mu\text{m}$),而花状 CeO_2 前体的涂层与花状 CeO_2 涂层的厚度变化不大,约 $29.1 \mu\text{m}$ (见图 8a~图 8c)。

由于在涂层制备过程中所有试样的质量控制恒定,与普通 CeO_2 涂层相比,花状 CeO_2 具备更厚的涂层,表明花状 CeO_2 更为疏松。对氧化铝多孔陶瓷孔筋的表面形貌进行分析,发现普通 CeO_2 涂层表面较为致密,颗粒分布不规则,且观察到 CeO_2 存在团聚现象(见图 8d~图 8g)。在花状 CeO_2 涂层中,能观

察到表面粗糙的花状 CeO_2 呈疏松态连接,并形成了大量的微孔(见图 8e);对表面涂层进一步放大,可见大量花瓣存在于涂层内,但仍有少量花瓣发生了坍塌(见图 8h)。对于含花状 CeO_2 前体的涂层中,涂层表面微孔孔径显著降低(见图 8f),并且绝大部分花状 CeO_2 中的花瓣依然保存完整(见图 8i)。

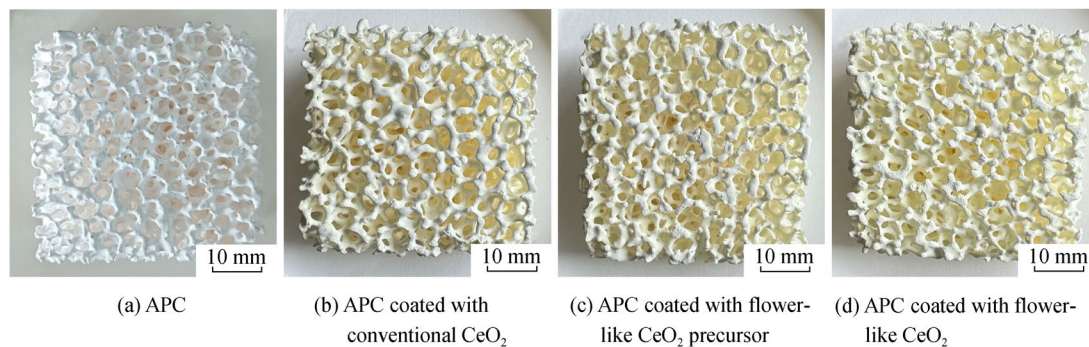


图 7 氧化铝多孔陶瓷(APC)与含 CeO_2 涂层的氧化铝多孔陶瓷宏观图片

Fig. 7 Macrographs of alumina porous ceramics(APC) and alumina porous ceramics coated with CeO_2

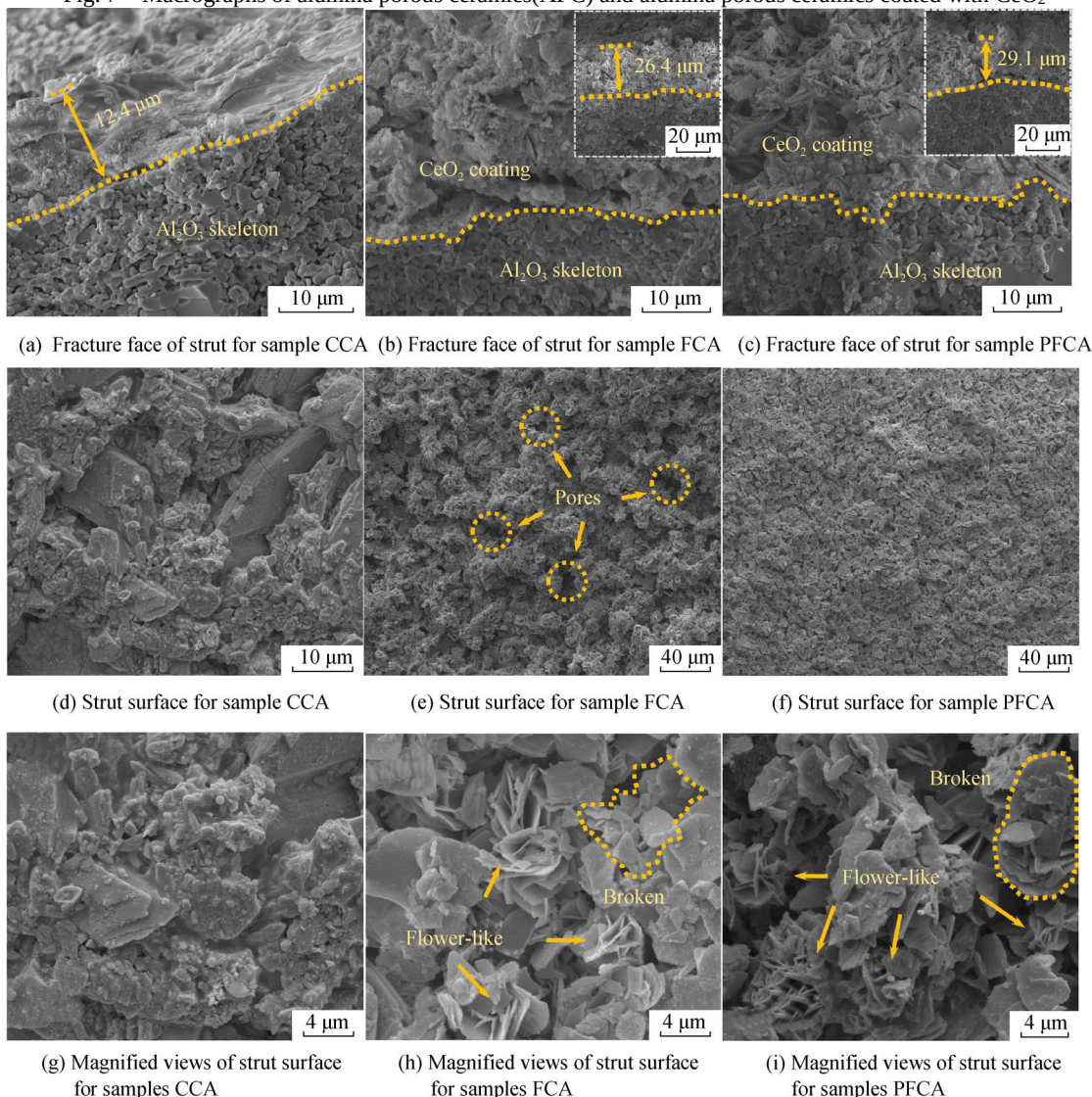


图 8 含 CeO_2 涂层的氧化铝多孔陶瓷表面显微结构 SEM 照片

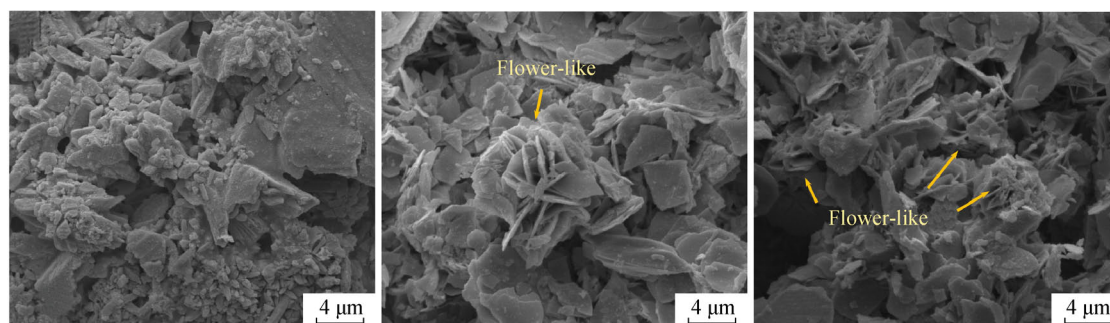
Fig. 8 Surface SEM images of alumina porous ceramics coated with CeO_2

图 9 为含不同 CeO_2 涂层的氧化铝多孔陶瓷燃烧试验后的表面显微结构 SEM 照片。由图 9 可见, 在含普通 CeO_2 涂层中, CeO_2 颗粒未发生烧结, 但能观察到更多的孔, 这与燃烧过程中涂层浆料中铝溶胶结合剂发生了脱水有关(见图 9a)。对于含花状 CeO_2 涂层和花状 CeO_2 前体的涂层(见图 9b、图 9c), 均观察到具有花瓣结构的 CeO_2 , 但是在花状 CeO_2 涂层中花状结构保存更为完整; 而在花状 CeO_2 前体中出现了一定程度的塌陷, 这是因为花状 CeO_2 前体在热处理过程中的结晶水脱除和 CO_3^{2-} 的分解造成, 结晶水的脱除、 CO_3^{2-} 分解为 CO_2 气体并逸出会导致材料内部形成孔隙, 导致结构变得疏松。同时, 气体逸出过程也会破坏原有的花状形貌。

2.3 燃烧性能

2.3.1 贫燃极限与污染物排放分析 为进一步研究花状 CeO_2 涂层对氧化铝多孔陶瓷燃烧性能的影响, 利用多孔介质燃烧平台分析不同试样的贫燃极限和烟气成分。图 10 为多孔陶瓷燃烧器燃烧性

能。由图 10a 可以看出, 花状结构 CeO_2 涂层能拓宽氧化铝多孔介质燃烧器的贫燃极限。对于含普通 CeO_2 涂层的氧化铝多孔陶瓷, 甲烷在其内部能稳定燃烧的浓度范围为 3.8%~8.0%(体积分数), 而负载花状 CeO_2 涂层和花状 CeO_2 前体涂层的试样, 均能将甲烷稳定燃烧的最低浓度拓宽至 3.5%, 这是因为花状 CeO_2 表面活性氧含量更高(见图 6), 可以直接参与甲烷的燃烧催化过程, 提高了多孔陶瓷的催化活性, 从而拓宽了多孔陶瓷的贫燃极限。由图 10b、图 10c 可以看出, 含普通 CeO_2 涂层的氧化铝多孔介质燃烧器的 CO 排放量为 35.49 mg/m^3 ; 而含花状 CeO_2 涂层的燃烧器的烟气中 CO 排放量分别降低到 11.45 mg/m^3 和 4.58 mg/m^3 , 这一现象表明花状 CeO_2 涂层能促进氧化铝多孔陶瓷内 CH_4 与空气的氧化还原反应, 达到催化燃烧的目的。此外, 花状 CeO_2 涂层还能进一步降低燃烧器内 NO_x 的生成, 将烟气中 NO_x 排放量由 4.33 mg/m^3 降低至 0.19 mg/m^3 。



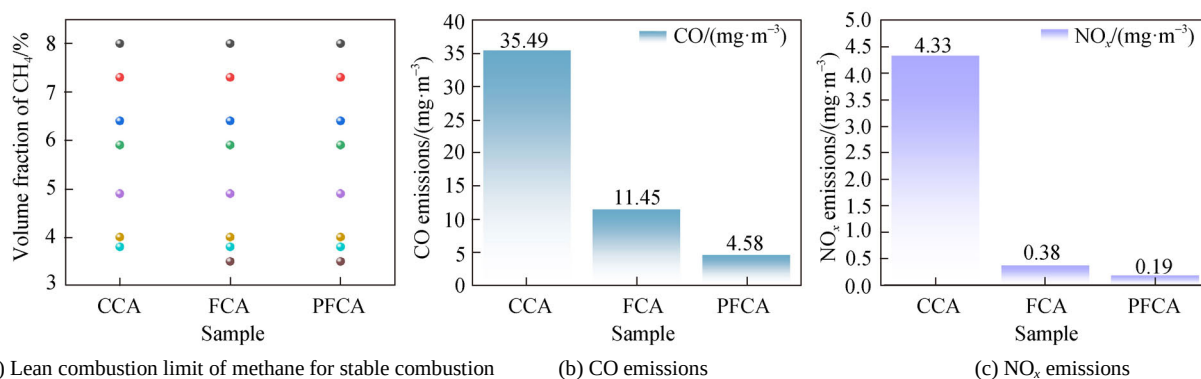
(a) Strut surface for sample CCA

(b) Strut surface for sample FCA

(c) Strut surface for sample PFCA

图 9 含 CeO_2 涂层的氧化铝多孔陶瓷燃烧试验后显微结构 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of alumina porous ceramics coated with CeO_2 following combustion test



(a) Lean combustion limit of methane for stable combustion

(b) CO emissions

(c) NO_x emissions

图 10 多孔陶瓷燃烧器燃烧性能

Fig. 10 Combustion performance of porous burner

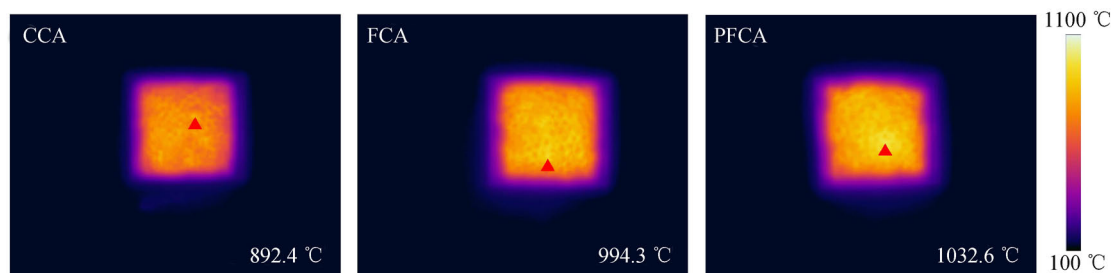
2.3.2 表面温度与加热速率分析 图 11 为 CCA、FCA、PFCA 燃烧表面温度和加热效率。由图 11a 可见, 3 种氧化铝多孔介质燃烧器的表面温

度分布均匀, 无明显温度高点。其中, 含普通 CeO_2 涂层的燃烧器最高表面温度为 892.4°C ; 含花状 CeO_2 涂层的最高温度显著增加至 994.3°C ; 而含花

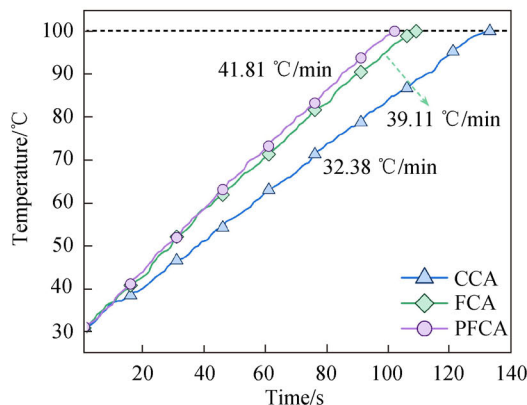
状 CeO_2 前体涂层的最高温度达到最高, 约 1032.6°C 。花状 CeO_2 涂层对氧化铝多孔介质燃烧器表面温度的提高主要与其表面涂层的红外发射率有关。

图 12 为普通 CeO_2 、花状 CeO_2 涂层及其前体涂层的红外发射率和平均红外发射率。由图 12 可见, 花状 CeO_2 涂层的红外发射率为 0.67, 明显高于普通 CeO_2 涂层, 而花状 CeO_2 前体的红外发射率最高, 为 0.71。涂层表面红外发射率的提高, 能强化多孔陶瓷空隙内的辐射传热, 进而促进燃烧器整体温度

的升高。涂层的红外发射率也直接影响着氧化铝多孔介质燃烧器的加热速率。由图 11b 可以看出, 含普通 CeO_2 涂层多孔介质燃烧器的加热速率为 $32.38^\circ\text{C}/\text{min}$; 含花状 CeO_2 涂层的燃烧器的加热速率提升至 $39.11^\circ\text{C}/\text{min}$; 含花状 CeO_2 前体涂层明显提高至 $41.81^\circ\text{C}/\text{min}$ 。由于花状 CeO_2 涂层及其前体涂层的红外发射率与普通 CeO_2 涂层相较, 有较大的提升幅度, 氧化铝多孔陶瓷表面高的红外发射率能增强燃烧器的表面辐射传热, 进而加快燃烧器的加热速率。



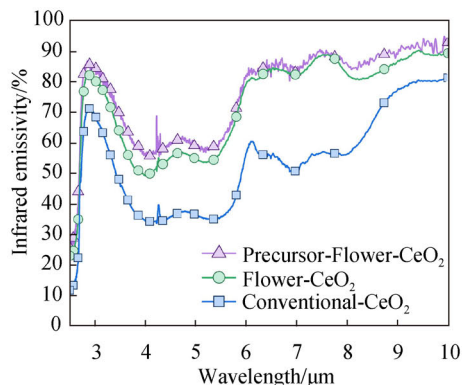
(a) Combustion surface temperature of CCA, FCA, and PFCA samples



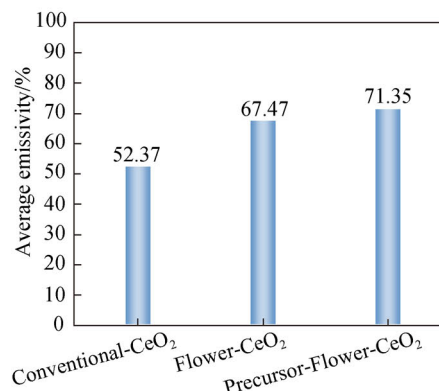
(b) Heating efficiency of CCA, FCA, and PFCA samples

图 11 CCA、FCA、PFCA 燃烧表面温度和加热效率

Fig. 11 Combustion surface temperature and heating efficiency of CCA, FCA, and PFCA samples



(a) Infrared emissivity of conventional CeO_2 coating, flower-like CeO_2 coating, and flower-like CeO_2 precursor coating



(b) Average infrared emissivity of conventional CeO_2 coating, flower-like CeO_2 coating, and flower-like CeO_2 precursor coating

图 12 普通 CeO_2 、花状 CeO_2 涂层及其前体涂层的红外发射率和平均红外发射率

Fig. 12 Infrared emissivity and average infrared emissivity of conventional CeO_2 coating, flower-like CeO_2 coating, and flower-like CeO_2 precursor coating

2.4 讨论

根据花状 CeO_2 粉末及其涂层的显微形貌, 可绘制出如图 13 所示的红外发射强化机理图。图 13 为花状 CeO_2 涂层的红外发射率增强机理。由图 13 可见, 当红外波从热源侧到达涂层时, 一部分红外波被 CeO_2 涂层吸收, 其余的红外波会被反射回来, 入射的红外波在多次吸收和反射过程中逐渐消耗, 大部分红外波被涂层吸收^[13]。根据 kirchhoff 定律, 物体的吸收率和发射率在不透明物体的热平衡中数

值相等^[23]。与普通 CeO_2 涂层相比, 花状 CeO_2 涂层因花状 CeO_2 粉末内存在大量花瓣堆叠形成的孔隙 (见图 4b), 这种发达的孔隙结构能促进红外波在花瓣孔隙中经历了多次反射和吸收, 从而提高了红外发射率^[24]。花状 CeO_2 前体不仅存在 CeO_2 花瓣, 而且还能在高温热处理过程中因 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的分解并释放 H_2O 、 CO_2 等气体, 并产生微孔, 这些微孔为红外波提供了更多反射和吸收路径^[25-26], 进而表现出更高的红外发射率。

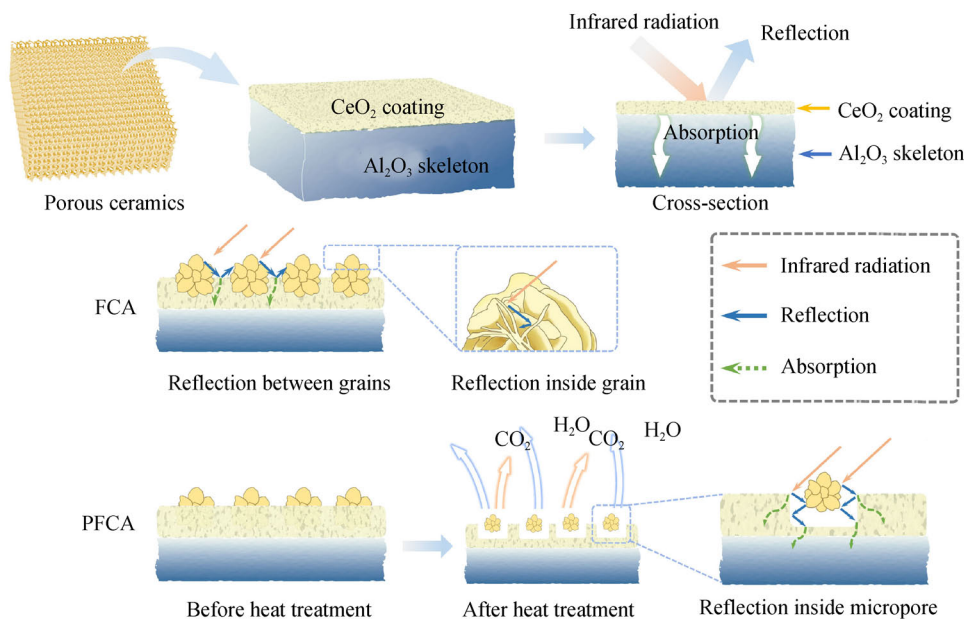


图 13 花状 CeO_2 涂层的红外发射率增强机理

Fig. 13 Mechanism of enhanced infrared emissivity in flower-like CeO_2 coating

氧化铝多孔介质燃烧器的燃烧性能与花状 CeO_2 涂层密切相关。首先, 花状 CeO_2 因具有更高的比表面积和活性氧比例, 能促进甲烷在多孔介质燃烧器内的吸附与催化氧化, 加快甲烷与氧气的反应, 进而降低烟气中的 CO 含量及拓宽甲烷稳定燃烧的贫燃极限; 其次, 与普通 CeO_2 相比, 花状 CeO_2 利用其自身发达的孔隙结构强化红外波的反射与吸收, 进而显著提高了涂层的红外发射率。高的红外发射率能增强氧化铝多孔陶瓷内的热量传递, 强化燃烧器表面的辐射换热, 使得含花状 CeO_2 涂层的氧化铝多孔陶瓷具有更高的表面温度及加热效率。

3 结论

采用低温共沉淀法制备具有特殊花状结构的 CeO_2 粉末, 利用浆料喷涂工艺将 CeO_2 粉末涂覆于氧化铝多孔陶瓷表面, 研究了花状 CeO_2 对氧化铝多孔介质燃烧器的燃烧性能的影响, 得到如下结论:

1) 以 NH_4HCO_3 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过共沉淀法能制备出具有花瓣结构的 CeO_2 前体, 经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后得到与前体花瓣形貌一致的花状 CeO_2 。与普通 CeO_2 粉末相比, 花状 CeO_2 的比表面积由 $3.777\text{ m}^2/\text{g}$ 增加至 $87.982\text{ m}^2/\text{g}$, 活性氧比例由 38.76% 提升至 47.04% 。

2) 在氧化铝多孔陶瓷表面形成花状 CeO_2 涂层, 涂层与氧化铝骨架间具备较好的界面特性。花状 CeO_2 涂层凭借其发达的花瓣间孔隙和 CeO_2 前体分解形成的微孔, 能显著将涂层的红外发射率由 0.52 提高至 0.71 , 进而使得氧化铝多孔介质燃烧器的表面温度提高了 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 、加热效率由 $32.38\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 提升到 $41.81\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

3) 花状 CeO_2 涂层因具有高比表面积和活性氧比例, 能促进甲烷在氧化铝多孔陶瓷内的燃烧, 使得甲烷稳定燃烧的最低浓度拓宽至 3.5% , 烟气中 CO 排放量由 $35.49\text{ mg}/\text{m}^3$ 降至 $4.58\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

参考文献:

- [1] LIANG X, LI Y W, HE Z, et al. Design of three-layered struts in SiC reticulated porous ceramics for porous burner[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(7): 8571–8576.
- [2] YANG L, CAO Y Q, JIA Z X, et al. Properties and mechanisms of low concentration methane catalytic combustion in porous media supported with transition metal oxides[J]. *Appl Energy*, 2023, 350: 121811.
- [3] ZHANG Y H, LIANG X, LI Y W, et al. Preparation of silicon carbide reticulated porous ceramics with enhanced thermal shock resistance and high combustion efficiency[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(21): 44383–44390.
- [4] 万方豪, 李亚伟, 梁雄, 等. 含堇青石涂层碳化硅网状多孔陶瓷的制备及燃烧特性[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(6): 1685–1693.
WAN Fanghao, LI Yawei, LIANG Xiong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(6): 1685–1693.
- [5] WU Z, LIANG X, LI Y W, et al. The preparation of SiC reticulated porous ceramics with enhanced infrared radiation via microporous Ca/Cr doped LaAlO₃ coating[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(14): 116675.
- [6] WANG G Y, SANG S B, WANG Q H, et al. Novel TiO₂-doped MgCr₂O₄ with high infrared radiation property and low Cr⁶⁺ formation for high-temperature furnaces energy-saving[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(16): 116811.
- [7] WANG G Y, SANG S B, WANG Q H, et al. Infrared radiation property and enhancement mechanism of MgCr₂O₄ doped with NiO prepared at different temperature[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(1): 9–19.
- [8] CAO Y Q, LIU F, SONG C, et al. A novel Fe₂O₃/Al₂O₃ porous media catalyst prepared by ultrasonic-assisted impregnation for low-concentration methane catalytic combustion[J]. *Chem Eng J*, 2024, 480: 148285.
- [9] NAMAZI M, NAYEBI M, ISAZADEH A, et al. Experimental and numerical study of catalytic combustion and pore-scale numerical study of mass diffusion in high porosity fibrous porous media[J]. *Energy*, 2022, 238: 121831.
- [10] LI X, WAN Y M, TAO M Y, et al. Controllable preparation and multifunctional application of high-strength porous anorthite ceramics[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(2): 1566–1573.
- [11] FIUK M M, ADAMSKI A. Activity of MnO_x-CeO₂ catalysts in combustion of low concentrated methane[J]. *Catal Today*, 2015, 257: 131–135.
- [12] LI D Y, LI K Z, XU R D, et al. Enhanced CH₄ and CO oxidation over Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} hybrid catalysts by tuning the lattice distortion and the state of surface iron species[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(21): 19227–19241.
- [13] HAN R F, TARIQ N U H, LIU H S, et al. Development of high infrared emissivity porous ceramic coating using pre-synthesized flower-like CeO₂ powder for high temperature applications[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(1): 1340–1348.
- [14] ZHANG B, XU G Y, LIU C Y, et al. Low infrared emissivity of the Cr₃₉Ni₇C/inorganic silicate coatings with excellent heat-resistant[J]. *Infrared Phys Technol*, 2018, 92: 234–239.
- [15] DAI Q G, BAI S X, LI H, et al. Template-free and non-hydrothermal synthesis of CeO₂ nanosheets via a facile aqueous-phase precipitation route with catalytic oxidation properties[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(42): 9817–9827.
- [16] GUO T C, XU G Y, TAN S J, et al. Controllable synthesis of ZnO with different morphologies and their morphology-dependent infrared emissivity in high temperature conditions[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 804: 503–510.
- [17] WANG X X, SHI Y, LI S J, et al. Promotional synergistic effect of Cu and Nb doping on a novel Cu/Ti-Nb ternary oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 220: 234–250.
- [18] MI R L, LI D, HU Z, et al. Morphology effects of CeO₂ nanomaterials on the catalytic combustion of toluene: A combined kinetics and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy study[J]. *ACS Catal*, 2021, 11(13): 7876–7889.
- [19] ZHANG Y B, WANG X, MAO Y L, et al. Revealing the reaction regularity of Mn-CeO_{2-x} catalyst system in catalytic filter for low-temperature NH₃-SCR[J]. *J Ind Eng Chem*, 2024, 136: 222–228.
- [20] SHEN Q, ZHANG L Y, SUN N N, et al. Hollow MnO_x-CeO₂ mixed oxides as highly efficient catalysts in NO oxidation[J]. *Chem Eng J*, 2017, 322: 46–55.
- [21] WU X M, YU X L, HUANG Z W, et al. MnO_x-decorated VO_x/CeO₂ catalysts with preferentially exposed {110} facets for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 268: 118419.
- [22] YANG Q, DU L Y, WANG X, et al. CO oxidation over Au/ZrLa-doped CeO₂ catalysts: Synergistic effect of zirconium and lanthanum[J]. *Chin J Catal*, 2016, 37(8): 1331–1339.
- [23] ZHU M, CHEN J, RAN N, et al. High infrared emissivity of SiC-AlN ceramics at room temperature[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(10): 3528–3534.
- [24] ZHANG H P, WANG C, WANG Y M, et al. Evaluation on the microstructure and thermal infrared emissivity of Ca²⁺-doped ytterbium chromate coating deposited by saucer-shaped porous feedstocks for high-temperature thermal protection[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 608: 155210.
- [25] ZENG X, LIU Z Y, TONG X, et al. Preparation and infrared emissivity of metal borides (metal=V, Mo, Fe) and MnO₂ Co-doped NiCr₂O₄ coatings[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(4): 5581–5589.
- [26] DING S Y, MAO J W, ZENG X, et al. Enhanced infrared emission property of NiCr spinel coating doped with MnO₂ and rare-earth oxides[J]. *Surf Coat Technol*, 2018, 344: 418–422.

Preparation and Combustion Characteristics of Alumina Porous Ceramics Coated with Flower-Like CeO₂

HAN Yitao¹, LIANG Xiong¹, LI Yawei¹, PAN Liping¹, LI Jiangtao², DU Jianguo³, Sung-Soo RYU⁴

(1. State Key Laboratory of Advanced Refractories, National-provincial Joint Engineering Research Center of High Temperature Materials and Lining Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS, Beijing 430064, China; 3. National Energy Key Laboratory for New Hydrogen–Ammonia Energy Technologies, Foshan Xianhu Laboratory, Foshan 528200, Guangdong, China;
4. Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon, 17303, Republic of Korea)

Extended Abstract

Introduction Porous medium combustion has high efficiency, low pollutant emissions, and effective utilization of low-calorific-value fuels, which is crucial for energy conservation and carbon reduction in high-temperature industries. As a core component of porous medium burners, the porous medium material must withstand the high temperatures generated by fuel combustion and the corrosive effects of water vapor and excess oxygen in flue gases. Among various inorganic nonmetallic materials, Alumina porous ceramics are widely used as dielectric materials in high-temperature porous medium burners due to their excellent thermal stability and resistance to wet oxidation and corrosion. However, the relatively low thermal radiation coefficient (i.e., approximately 0.3) of alumina significantly reduces the heating efficiency of the burner. Therefore, enhancing the surface infrared emissivity of alumina porous ceramics is critical to improving the radiative heat transfer performance of alumina porous ceramic burners. While enhancing material radiation primarily involves constructing infrared radiation coatings on material surfaces, these methods often overlook the combustion stability of low-calorific-value fuels in porous medium burners. This study was to address this issue by firstly preparing flower-like CeO₂ catalysts *via* coprecipitation and subsequently developing alumina porous ceramics coated with flower-like CeO₂. The unique flower-like structure of the CeO₂ coating could enhance both radiative heat transfer and catalytic performance, thereby improving the overall radiation capability and heating efficiency of the porous medium burner.

Methods To address the issue of low radiation efficiency on the surface of alumina porous ceramics used in high-temperature porous media combustion, this study adopted a systematic approach. NH₄HCO₃ and Ce(NO₃)₃·6H₂O were utilized as raw materials to synthesize flower-like CeO₂ precursor *via* a low-temperature co-precipitation method. These precursors were subsequently transformed into flower-like CeO₂ through heat treatment at 500 °C. Alumina porous ceramics were fabricated by an organic foam impregnation technique. Alumina porous ceramic preforms were obtained after heat-treatment at 1300 °C. Subsequently, α -Al₂O₃ powder and deionized water were mixed to prepare an impregnating slurry, which was applied to the preforms *via* vacuum impregnation. After drying, these preforms underwent further heat-treatment at 1500 °C to finalize the alumina porous ceramics. Commercially available ordinary CeO₂, synthesized flower-like CeO₂ powder, and flower-like CeO₂ precursor powder were sprayed onto the surfaces of the alumina porous ceramic skeletons. After heat-treatment at 500 °C, three distinct CeO₂ samples CCA, FCA, and PFCA were produced. The effect of the flower-like CeO₂ coating on the combustion characteristics, lower flammability limit, and combustion temperature of alumina porous ceramics were evaluated by a porous media combustion platform, complemented by infrared thermal imaging (Fluke TiX 1060) and flue gas analysis (Testo 350). In addition, the surface element valence, specific surface area, and microstructure of the three types of CeO₂ were also characterized to elucidate the advantages of flower-like CeO₂ over ordinary CeO₂. Furthermore, the enhancement mechanism of infrared emissivity for flower-like CeO₂ was investigated.

Results and discussion Flower-like CeO₂ precursor and flower-like CeO₂ are synthesized with NH₄HCO₃ and Ce(NO₃)₃·6H₂O as raw materials through a coprecipitation method and a subsequent heat-treatment at 500 °C. Compared to conventional CeO₂, flower-like CeO₂ exhibits a significantly larger specific surface area and a higher proportion of surface reactive oxygen species. The prepared flower-like CeO₂ coating enhances infrared emissivity from 0.52 to 0.71 due to its well-developed petal and microporous structure. When applied to porous ceramic burners, this coating increases the surface temperature to 1032.6 °C and the heating rate from 32.38 °C/min to 41.81 °C/min, and reduces CO emissions to only 4.58 mg/m³. In addition, NO_x emissions are lowered to as low as 0.19 mg/m³, and the lean fuel limit is extended to 3.5% (in volume fraction).

Conclusions The alumina porous ceramics with flower-like CeO₂ coatings were fabricated. The interface between the coating and the alumina skeleton exhibited the superior characteristics. The unique morphology of the flower-like CeO₂ coating, characterized by well-developed inter-petal pores and micropores formed during the decomposition of CeO₂ precursor, could enhance the infrared emissivity of the coating. This improvement in emissivity led to increased surface temperature and heating efficiency of the alumina porous media burner. The flower-like CeO₂ coating had a high specific surface area and a significant proportion of reactive oxygen species, which facilitated methane combustion within the alumina porous ceramics. Consequently, this could broaden the range for stable methane combustion and substantially reduce CO emissions in the flue gas.

Keywords alumina porous ceramics; flower-like ceria coating; infrared radiation; combustion characteristics