

CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ 水煤气变换活性及其表面形貌网络特征分析

张兆春, 张毅超, 章启贤

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 以 $\phi 3$ mm Al₂O₃ 作为主载体, 采用浸渍与焙烧工艺, 制备水煤气低温变换催化剂: CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃. 利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、Raman 散射光谱分别对催化剂的化学组成、表面形貌以及表面元素键合状态进行表征; 对催化剂的水煤气变换反应 (WGS) 活性进行测试. 在对催化剂表面形貌进行数据挖掘的基础上, 利用复杂网络方法对催化剂的表面形貌进行网络建模, 并对其网络拓扑参数和同步性进行了计算. 计算结果表明, CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ 表面形貌网络度分布具有幂律分布特征; 在催化 WGS 以后, 催化剂表面形貌网络同步性有所增强.

关键词: 氧化铜; 氧化锌; 二氧化铈; 三氧化二铝; 复杂网络

中图分类号: O643

文献标识码: A

Catalytic Activity of Water Gas Shift and Characteristic Analysis of Complex Network from Surface Morphology of CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃

ZHANG Zhao-Chun, ZHANG Yi-Chao, ZHANG Qi-Xian

(School of Materials Science and Technology, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The supported catalyst of water gas shift reaction (WGS) at low temperature, CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃, was prepared using spherical alumina ($\phi 3$ mm) and the incipient wetness technique for impregnation. The X-ray diffraction (XRD), Raman scattering spectroscopy and scanning electron microscope (SEM) were employed to characterize the chemical composition, bonded state of surface elements and surface morphology of CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃. The catalytic activity of CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ in WGS at low temperature was measured. On the basis of the network constructed from the surface morphology of CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃, the topological structure parameters and network synchronism were calculated. Results of the calculations show that the node connectivity of the surface morphology network follow a power-law distribution, and that the network synchronism is increased after CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ catalyzes WGS at low temperature.

Key words: CuO; ZnO; CeO₂; Al₂O₃; complex network

铜铈基负载型催化剂对低温水煤气变换反应 (WGS) 和一氧化碳选择性氧化反应皆具有较高的催化活性和选择性^[1-6]. 相关研究表明, 这种特性与 CuO-CeO₂ 界面产生的协同氧化还原性质有关^[7-9]; 除此以外, 不同的催化剂制造工艺致使催化剂产品的表面结构产生差异, 进而对其催化活性和选择性产生一定的影响. 实际上, 负载型催化剂的表面结构是极其复杂的^[10]. 仅就表面存在形态而言, 催化组分常以薄层、分散粒子或“岛”的形式存在于载体表面; 再者, 催化剂表面组分既存在弛豫、重构和台阶等表面结构变化, 也存在其表面化学成分发生改变等一系列物理和

化学现象.

基于负载型催化剂表面形貌可以构建表面形貌复杂网络. 若将催化剂表面的某些化学单元聚集体视为网络节点, 而将存在于化学单元聚集体之间的相互作用视为连接边, 在此基础上, 应用复杂网络理论与方法可以对负载型催化剂表面形貌网络的拓扑与动力学特征进行系统性研究, 从而可为研究负载型催化剂表面结构与其物理性质 (如: Raman 散射) 或化学性质 (如: 催化活性以及催化选择性) 之间的关系提供一条崭新的思路. 基于这种考虑, 本研究报道利用复杂网络方法对水煤气低温变换反应催化剂 (CuO + ZnO/

CeO₂/Al₂O₃) 的表面形貌网络进行拓扑与同步性研究。

1 实验

1.1 CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ 制备

采用等量固液浸渍法,分两步制备 CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ 负载型催化剂。

① CeO₂/Al₂O₃ 球型载体

称取21.3 g Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 晶体,溶于 30mL 去离子水中;再称取 50g φ3mm Al₂O₃,在 Ce(NO₃)₃ 溶液中浸渍处理。待溶液几近消失后,将浸渍 Al₂O₃ 球放入烘箱中干燥 4h(80℃);再将 Al₂O₃ 球放入马弗炉焙烧处理 4h(550℃),炉冷至室温即可。

② CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ 球型催化剂

称取7.2g Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 和9.0 g Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 晶体,共溶于 30mL 去离子水中;将 30g CeO₂/Al₂O₃ 球型载体于 Cu(NO₃)₂ + Zn(NO₃)₂ 溶液中进行浸渍处理。以下制备步骤同①。

1.2 CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂表征

XRD 测试在 D/max-rC X 射线衍射仪上进行。主要测试条件:Cu 靶,1.5418Å;工作电压和工作电流分别为 40kV 和 200mA;扫描速度为 0.05°/s;扫描范围为 2θ = 10° ~ 100°。

Raman 散射光谱测试在法国 Dilor 公司 LabRam-1B 型显微 Raman 光谱仪上进行。主要测试条件:测试温度为 25℃;He-Ne 激光器 632.81nm 谱线;辐照在样品上的激光光束直径约为 1μm;输出功率为 1.5mW;谱线结果由计算机累计采集输出。

CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂表面形貌表征在 HITACHI S-570 扫描电子显微镜上进行。主要测试条件:加速电压为 30kV;分辨率为 10nm。

1.3 水煤气低温变换反应

WGS 装置主要由供气、微计量泵供水、汽化与混合、催化反应、冷凝与气-液分离、气相色谱分析等系统组成。实验共分三个阶段进行。① 加热。整套装置通入 N₂,流量为 30mL/min。炉温在 60min 内由室温升至 230℃。待炉温达到 180℃ 时,将 N₂ 切换为还原气体。② 催化剂还原。选用 H₂ + N₂ 作为还原气体,H₂ 含量(vol%):~15%;还原气体总流量:85mL/min;还原温度:180~232℃;还原时间:210min。③ 水煤气变换。催化剂质量:5.0 g;原料气成分与组成(vol%):H₂—79.50%,CO—1.88%,CO₂—13.31%,N₂—其余;水蒸气配比:H₂O(g):CO = 16:1;变换温度:210℃;干气空速:640 h⁻¹(常压)。

2 结果与讨论

2.1 CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ 物相分析

图 1 为 CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ 在催化 WGS 以前和以后两种样品的 XRD 图谱。经过与粉末衍射卡片(JCPDS)进行对比可知,在催化 WGS 以前,CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ 的主要化学组成为:CeO₂、CuO、ZnAl₂O₄ 和 Al₂O₃;在催化 WGS 以后,主要化学组成为:CeO₂、Cu、ZnAl₂O₄ 和 Al₂O₃。由此可知,在催化 WGS 以后,CuO 物相消失,出现了单质 Cu 物相。显然,这是在还原阶段 CuO 被 H₂ 还原为 Cu 而直接导致的结果。

2.2 CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ 催化活性

在 CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ 催化水煤气低温变换过程中,变换装置出口气中 CO 体积百分含量与变换反应时间的关系曲线如图 2 所示。由图 2 可知,在变换反应进行约 140min 以前,CO 体积百分含量产生波动;而在变换反应进行约 140min 以后,CO 体积百分含量基本保持不变。经计算,最终 CO 的平均体积百分含量为 0.6%,CO 变换率为 67.1%。

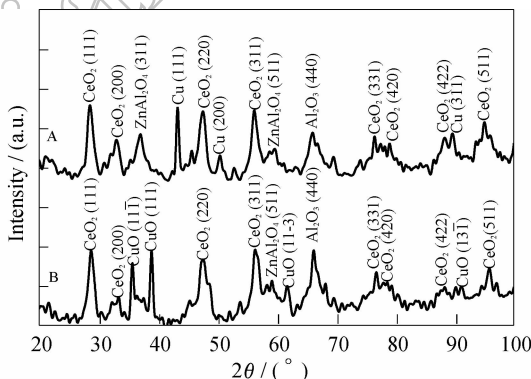


图 1 CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃

(A) After catalyzing WGS; (B) Before catalyzing WGS

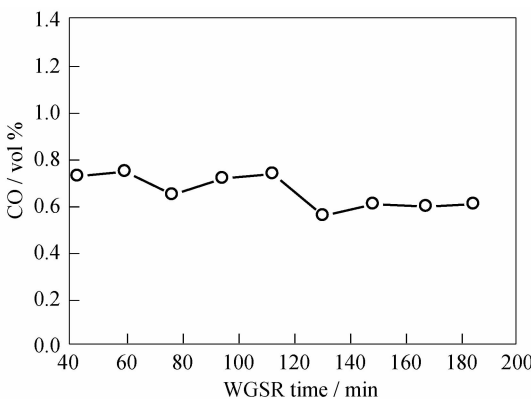


图 2 CO 体积百分含量与变换反应时间的关系

Fig. 2 Relationship of volume percentage of CO and WGS time

2.3 CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ Raman 散射光谱

图3为CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃在催化WGS以前及以后两种样品的Raman散射光谱.两种样品是在完全相同的条件下进行Raman光谱测试的.通过对比可知,除了在催化WGS以后测试系统背景信号与催化剂主散射峰的强度普遍增强外,没有观察到其它较为明显的差异.

由图1可知,在CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃的四种氧化物中,CeO₂具有最大的总衍射峰累计强度.与此相符的是,在CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃的Raman散射光谱中,两种样品都只有一个主散射峰,分别位于460.8 cm⁻¹(谱A)和463.4 cm⁻¹(谱B).这是具有典型萤石晶体结构材料的散射峰,据此可以将图3中的主散射峰归属为CeO₂的F_{2g}振动模式.与CeO₂的F_{2g}振动模式相比,其它组分的活性Raman振动模式强度非常小.

2.4 CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃ 表面形貌网络

在催化WGS以前和以后的催化剂中,各随机选取4个样品,进行SEM表面形貌表征,结果见图4.其中,B1、B2、B3和B6分别表示催化WGS以前催化剂样品随机选取区域的表面形貌;A1、A5、A6和A7分别表示催化WGS以后催化剂样品随机选取区域

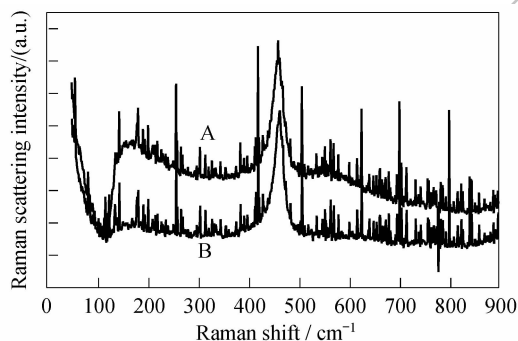


图3 CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃的Raman散射光谱
Fig. 3 Raman scattering spectra from CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃
(A) After catalyzing WGS; (B) Before catalyzing WGS

的表面形貌.

将图4所示的每一张SEM图片中具有同色、同灰度的像素定义为网络节点,存在于该像素周围的最近邻像素被认为以一条连接边与该像素相连.在网络构建过程中,考虑到SEM图片数据挖掘的可操作性,采取了对SEM图片中的最高层且具有一定溶差的同灰度层进行剥离的方式,即:顶端切片方式;另一方面,为了适应SEM图片处理的需要,对图片尺寸也进行了相应的调整,由此构建的8张完整像素网络如图5所示.网络的节点数(*N*)分别为:(B1)1811,(B2)1088,(B3)1220,(B6)917;(A1)648,(A5)1145,(A6)725,(A7)871.网络的连接边数分别为:(B1)13950,(B2)7800,(B3)8756,(B6)6560;(A1)4488,(A5)8094,(A6)5136,(A7)6056.根据图片放大倍数,可以确定催化剂表面形貌网络每一个像素的面积为450Å × 450Å,该面积意味着每一个像素对应约7000个紧密排列的CeO₂晶胞.

基于上述催化剂表面形貌网络,主要从度分布和同步性两个方面对网络进行拓扑特征和动力学分析.

2.4.1 度分布

图6表示CuO + ZnO/CeO₂/Al₂O₃在催化WGS以前和以后的表面形貌网络度分布“*P(k) ~ k*”.

由图6可见,在催化WGS前后,两种样品表面形貌网络的度分布皆具有非均匀的特点,即:大多数节点的连通度为8.具有非均匀度分布特征表明催化剂表面形貌网络与随机网络和小世界网络^[11]皆有所不同,因为催化剂表面形貌网络具有*k*条边的节点概率分布,不具有Poisson分布特征.在某种程度上,催化剂表面形貌网络更加类似于晶格排列那样的规则网络,两者的差异主要体现在催化剂表面形貌网络具有许多外边界节点或由于网络“镂空”而产生较多的内边界节点,内、外边界节点的连通度皆小于8.另一方面,若将催化剂在催化WGS前后的度分布进行对

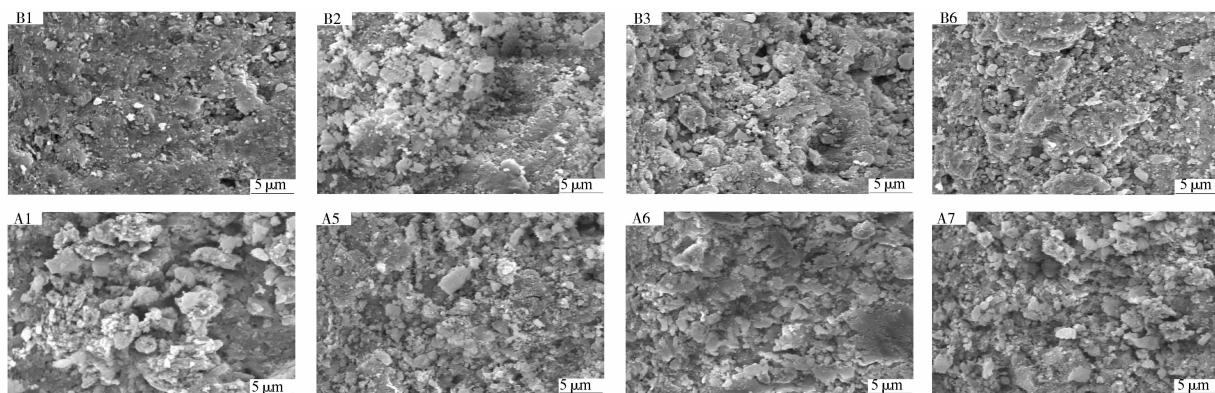


图4 催化WGS前后催化剂样品表面SEM图像

Fig. 4 SEM images for catalysts before and after catalyzing WGS
B1 ~ B3, B6: Before catalyzing WGS; A1, A5 ~ A7: After catalyzing WGS

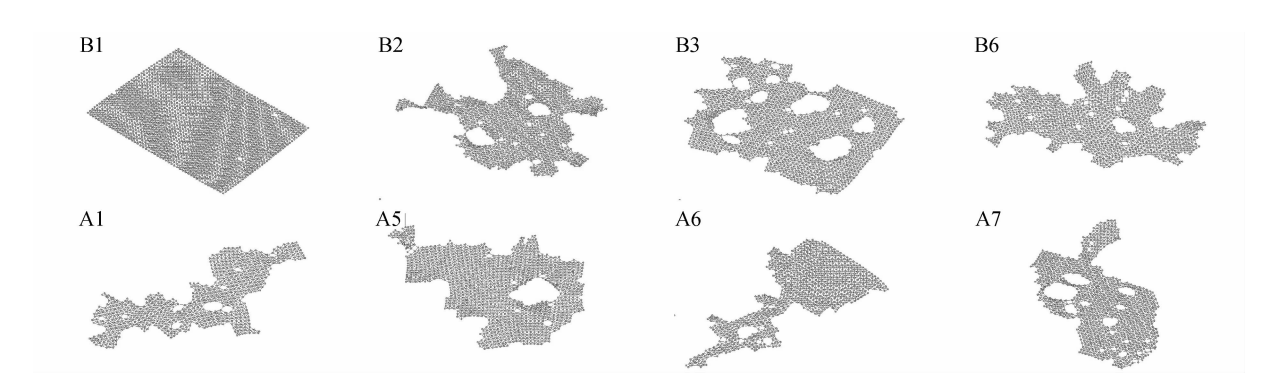


图 5 催化剂表面形貌像素网络示意图

Fig. 5 Schematic diagrams of pixel network from surface morphology of catalysts

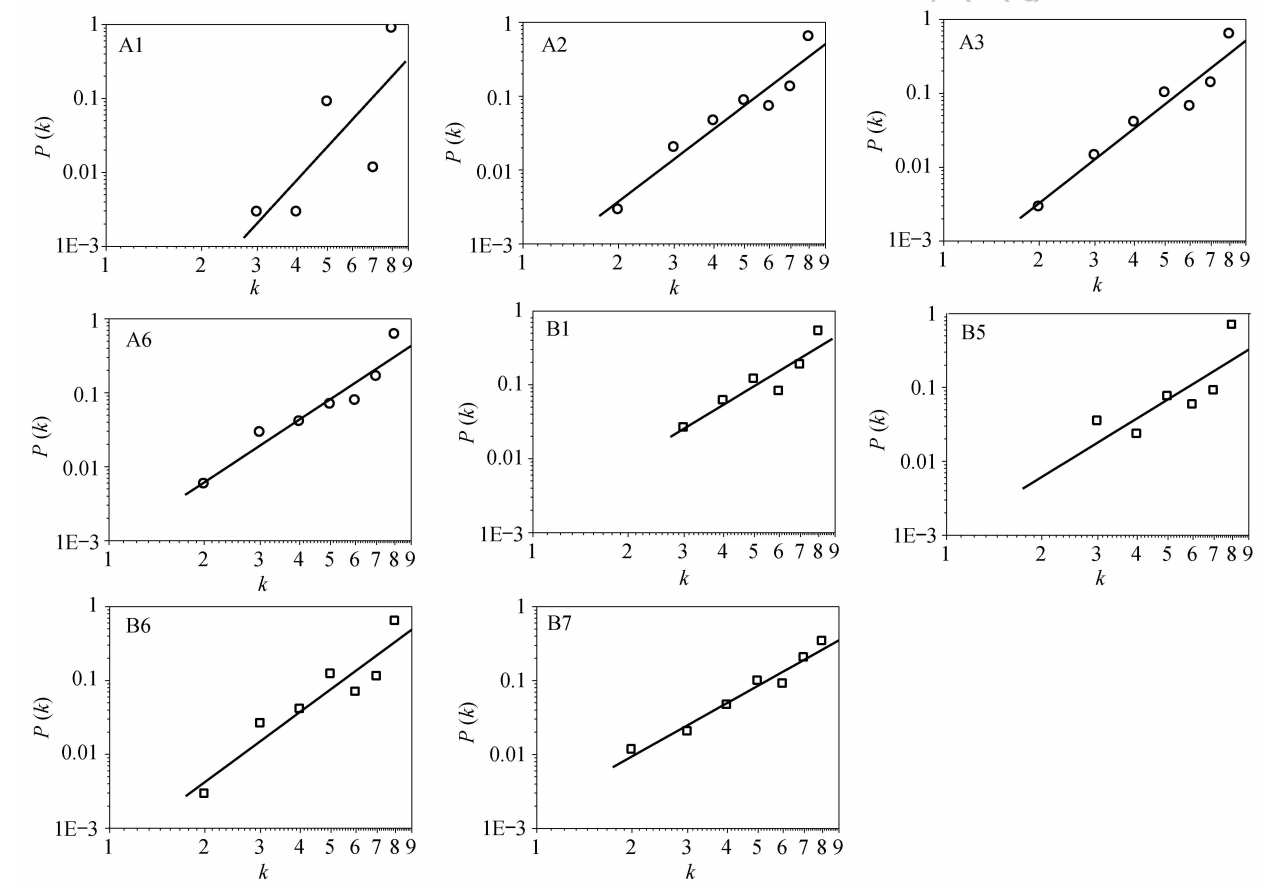


图 6 催化剂表面形貌网络度分布(双对数)

Fig. 6 Degree distribution of surface topography networks of catalysts (double logarithmic scale)

比可知,在催化 WGS_R 以后,4 种样品表面形貌网络 $k=8$ 的概率平均值为 0.596;而在催化 WGS_R 以前,4 种样品表面形貌网络 $k=8$ 的概率平均值为 0.694. 该结果表明,在经历了 H₂ 还原与水煤气变换以后,催化剂样品表面结构的密堆积程度有所降低.

主催化剂组分 CuO 的晶体结构属于 Fm3m 点群,晶胞体积为 79.92 Å³. 经 H₂ 还原后,所得单质 Cu 的晶体结构属于 C2/c 点群,晶胞体积为 47.24 Å³. 在催化 WGS_R 以后,主催化剂化学组成和晶体结构的变化将直接导致催化剂表面结构的晶胞体积减少约 42%,催

化剂表面部分微区可能出现“坍塌”或“萎缩”,表面最顶层结构密堆积程度降低,最终导致在催化 WGS_R 以后催化剂表面形貌网络 $k=8$ 的概率有所下降.

由图 6 可知,8 个样品的表面形貌网络节点与其它 k 个节点连接的概率 $P(k)$ 按一幂函数规律递增,即服从 $P(k) \sim k^\gamma$ 结果,催化剂表面形貌网络已显露出标度特征. 其中,在催化 WGS_R 以前 4 个样品的 γ 平均值为 3.5,在催化 WGS_R 以后 4 个样品的 γ 平均值为 2.7. 需要说明的是,催化剂表面形貌网络标度特征与 BA 无标度网络^[12]的标度特征有所不同. BA 网

络的概率按一幂函数规律衰减,服从 $P(k) \sim k^{-\gamma}$ 结果,网络体现出“增长”和“择优连接”两个主要特征.与之相比,催化剂表面形貌网络具有完全相反的特征,即:绝大多数节点的连通度相对较高($k=8$),而少量节点的连通度相对较低($k<8$).

2.4.2 同步性

描述由 N 个相同节点构成的连续时间耗散耦合动态网络第 i 个节点(振子)的状态方程为:

$$\dot{x}_i = F(x_i) + \sigma \sum_{j=1}^N G_{ij} H(x_j)$$

其中, $\dot{x}_i = F(x_i)$ 代表独立振子的动力学方程, σ 是耦合强度,耦合矩阵 $G(N \times N)$ 定义为 $G_{ii} = -k_i$, 如果节点 i 和 j 相连,则 $G_{ij} = 1$, 否则, $G_{ij} = 0$, $H(\cdot)$ 为各个节点状态变量之间的内部耦合函数. G_{ij} 的特征值比 γ (非零最大特征值与最小特征值比) 定量描述了网络的同步能力^[13]. γ 值越小,网络同步能力越强.通过比较拉普拉斯矩阵 G 的特征值比,可以得到 8 个催化剂样品表面形貌网络的 γ 值分别为: (B1) 8.7368, (B2) 11.2769, (B3) 11.3621, (B6) 11.1566; (A1) 10.3120, (A5) 8.8660, (A6) 9.3513, (A7) 8.6280. 由此可知,在催化 WGSR 以后, $\text{CuO} + \text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面形貌网络的同步性较催化 WGSR 以前有所增强.

网络同步性增强特征表明,在催化 WGSR 以后, $\text{CuO} + \text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在受到某种激光辐照时将吸收更多的光子.实际上,材料网络的同步性差异是导致材料 Raman 散射物理增强效应也出现差异的一个普遍原因^[14]. 由图 3 可以看出,在催化 WGSR 以后, $\text{CuO} + \text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统背景信号与催化剂表面 CeO_2 主散射峰强度得到普遍增强,该测试结果与上述网络同步性分析结果相一致.

3 结论

以模拟经过中温变换后的水煤气作为原料气,在水蒸气配比 ($\text{H}_2\text{O}(\text{g}) : \text{CO}$) 为 16:1, 变换温度为 210°C , 干气空速为 640h^{-1} 的条件下,采用 $\text{CuO} +$

$\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂,进行常压低温水煤气变换反应. CO 由最初的 1.88% 下降为 0.60%, 即 CO 变换率为 67.1%.

应用复杂网络方法,在对催化剂表面形貌 SEM 图片进行顶端切片的基础上,构建了催化剂表面形貌网络,并分别对催化剂在催化 WGSR 以前与以后网络的度分布和同步性进行分析.结果表明,催化剂表面形貌网络的度分布具有幂律分布特征;在催化 WGSR 以后,催化剂表面形貌网络的同步性有所增强.同步性增强结果与催化剂 Raman 散射强度在催化 WGSR 后增强结果相一致.

参考文献:

- [1] Yahiro H, Murawaki K, Saiki K, et al. *Catal. Today*, 2007, **126** (3-4): 436-440.
- [2] Moretti E, Lenarda M, Storaro L, et al. *Appl. Catal. B*, 2008, **335** (1): 46-55.
- [3] Luo M F, Song Y P, Lu J Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111** (34): 12686-12692.
- [4] Gamarra D, Munuera G, Hungria A B, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111** (29): 11026-11038.
- [5] Tabakova T, Idakiev V, Papavasiliou J, et al. *Catal. Commun.*, 2007, **8** (1): 101-106.
- [6] Martínez-Arias A, Gamarra D, Fernández-García M, et al. *J. Catal.*, 2006, **240** (1): 1-7.
- [7] Liu Y, Fu Q, Stephanopoulos M F. *Catal. Today*, 2004, **93-95**: 241-246.
- [8] Martínez-Arias A, Fernández-García M, Gálvez O, et al. *J. Catal.*, 2000, **195** (1): 207-216.
- [9] Kim D H, Cha J E. *Catal. Lett.*, 2003, **86** (1/3): 107-112.
- [10] 彭少方, 张昭. 线性和非线性非平衡态热力学进展和应用. 北京: 化学工业出版社, 2006: 124-129.
- [11] Watts D J, Strogatz S H. *Nature*, 1998, **393** (4): 440-442.
- [12] Barabási A L, Albert R. *Science*, 1999, **286** (5439): 509-512.
- [13] 汪小帆, 李翔, 陈关荣. 复杂网络理论及其应用. 北京: 清华大学出版社, 2006: 194-199.
- [14] Zhang Yichao, Zhang Zhaochun, Guan Jihong. *J. Phys. A: Math. Theor.*, 2007, **40** (4): 12365-12375.