

火焰合成 Cu 基催化剂在甲烷催化燃烧中的烧结行为

孟令泉^{1,2}, 陈欣¹, 徐祖伟¹, 赵海波¹

(1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074;

2. 华中科技大学中欧清洁与可再生能源学院, 武汉 430074)

摘要: 在高温催化燃烧中烧结对催化剂的活性影响巨大, 而火焰合成的纳米催化剂的烧结行为鲜有研究. 通过火焰喷雾热解合成了以 TiO₂、ZrO₂、SiO₂ 为载体的一系列 Cu 基负载型纳米催化剂, 并将所合成的纳米颗粒用于低浓度 CH₄ 催化燃烧以评价其性能. 对比反应前后催化剂的 BET、XRD 及 TEM 表征, 研究了不同催化剂材料在高温催化过程中晶相转变与烧结之间的竞争关系, 并发现了 CuO-ZrO₂ 的表面扩散主导以及 CuO-TiO₂ 的晶界扩散主导的烧结机制. 从催化燃烧测试分析发现, CuO-ZrO₂ 在 600 °C 对甲烷的催化转化率达到 90%, CuO-TiO₂ 由于其抗烧结性能较差在 800 °C 才达到 88% 转化率, 而 CuO-SiO₂ 反应性最差, 在 600 °C 只有 30% 转化率. 结果表明, ZrO₂ 负载型 Cu 基纳米催化剂活性较高兼具抗烧结性能.

关键词: 火焰喷雾热解; 催化燃烧; 甲烷; 烧结机制; 相变与烧结竞争

中图分类号: TK16

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2019)05-0414-09

Sintering Behaviors of Cu-Based Catalysts via Flame Spray Pyrolysis in Methane Catalytic Combustion

Meng Lingquan^{1,2}, Chen Xin¹, Xu Zuwei¹, Zhao Haibo¹

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. China-EU Institute for Clean and Renewable Energy, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The activity of catalysts is substantially influenced by their sintering behaviors during the high temperature catalytic combustion. However, few studies have focused on the sintering behaviors of nano-catalysts prepared by flame synthesis. In this paper, Cu-based catalysts with supports of TiO₂, ZrO₂ and SiO₂ were synthesized via flame spray pyrolysis (FSP), which were further applied to the catalytic combustion experiment of low-concentration CH₄. The characterizations by BET, XRD and TEM were also compared before and after the reaction to study the competition between the transformation of crystal-phase and particle sintering in different catalysts during the high-temperature catalysis. The sintering mechanism was revealed, in which CuO-ZrO₂ was dominated by surface diffusion while CuO-TiO₂ by crystal diffusion. The activity test showed that CuO-ZrO₂ obtained 90% CH₄ conversion at 600 °C. Due to the deficiency of anti-sintering, CuO-TiO₂ reached 88% conversion at 800 °C. The CH₄ conversion of 30% was achieved at 600 °C by inactive CuO-SiO₂. Results showed that the ZrO₂-supported Cu-based nano-catalysts demonstrated both good anti-sintering performance and higher activity for the CH₄ catalytic combustion.

收稿日期: 2019-01-17.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51606079).

作者简介: 孟令泉(1993—), 男, 硕士研究生, lq-meng@outlook.com.

通信作者: 赵海波, 男, 博士, 教授, klinsmannzhb@163.com.

Keywords: flame spray pyrolysis (FSP); catalytic combustion; methane; sintering mechanism; competition between phase transformation and sintering

煤层气在煤炭生产中被称为瓦斯,是一种有害气体,低浓度的甲烷聚集具有爆炸的危险,因此常常对煤矿生产构成安全威胁.除此之外,甲烷也是一种温室气体,其温室效应潜能值是 CO_2 的 25 倍^[1],并且气候变化中所关注的温室效应有超过 30% 比例是由于甲烷排放引起的^[2].高浓度甲烷的处理相对简单,而低浓度的甲烷则很难消除,因此在矿井、化工企业、污水处理厂等场所的低浓度甲烷净化消除受到有关企业的高度重视^[3].

通常甲烷催化燃烧反应温度一般较高,为 $350 \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[4],对于低浓度甲烷的净化处理,燃烧所产生的热量本身较少,一般不足以促使燃烧持续进行,因而外部热量的供给将成为甲烷持续净化消除的必要条件.对此,将反应维持在较低的温度下进行能够节省更多的能量输入,提高经济性,因而催化剂应具有较高的反应活性;同时高温催化燃烧过程中,为保证催化剂的使用寿命,抗烧结性能也显得极其重要.在贵金属催化剂中,Pt 和 Pb 因其性质稳定,反应性较好,常作为负载型催化剂中的活性物质对低浓度甲烷进行催化氧化^[5-8].但是贵金属储量有限、价格昂贵等客观因素限制了其大规模使用,采用廉价金属氧化物作为替代受到人们的重视.Cu 基氧化物是其中的代表,其催化温度低,一般能在 $550 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时实现对低浓度甲烷的高效转化^[9-11].但是 Cu 基氧化物的塔曼温度较低(CuO , $684 \text{ }^\circ\text{C}$; Cu_2O , $823 \text{ }^\circ\text{C}$),在高温甲烷催化降解中,高温常常会导致催化剂因发生烧结而失活.负载型金属氧化物催化剂被认为能够抑制高温烧结,主要是氧化物在载体上具有高分散度并且减弱了负载金属氧化物彼此之间的烧结与团聚.作为目前广泛使用的载体材料, TiO_2 、 ZrO_2 以及 SiO_2 常常通过各种方法来制备负载型铜基催化剂并对其性能进行研究.

火焰喷雾热解法能够实现一步快速合成纳米材料,在制备过程中前驱体在很短的时间内完成分解、成核、凝并、烧结、团聚以及淬火冷却等过程.相比于常规方法制备的纳米材料,火焰合成材料在高温反应过程中的烧结行为以及负载对于表面活性相的影响目前鲜有研究.已有的大量研究工作只着眼于材料抗烧结性能的比较,尚缺乏对其烧结机理的深入研究.本文采用火焰喷雾热解法制备了高负载 CuO 的纳米催化剂,通过一系列表征和测试,研究了不同负

载的催化剂在中高温 CH_4 催化燃烧反应中的反应性能及反应前后催化剂形貌结构的变化.进而分析了催化剂烧结可能的原因,并从制备角度指出了改进抗烧结性能的方向.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

纳米催化剂在商用实验室尺度的火焰喷雾热解合成器(NPS10, Tethis)上进行制备^[12].不同载体的 CuO 纳米催化剂按照以下工艺流程进行.一定量的三水硝酸铜(分析纯,国药集团化学试剂)作为铜源,溶解于无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂)中.然后,将一定量的载体前驱体,加入到硝酸铜的乙醇溶液中.不同载体 TiO_2 、 ZrO_2 及 SiO_2 所对应的前驱体分别为钛酸正丁酯(分析纯,国药集团化学试剂),硝酸锆(分析纯,国药集团化学试剂)和正硅酸乙酯(分析纯,国药集团化学试剂).对混合后的前驱体进行搅拌,以至充分混合.其中,载体前驱体的金属离子物质的量浓度控制在 0.5 mol/L .

如图 1 所示,前驱体溶液通过注射泵以可控的流率注入到反应器内,经过双流体雾化形成喷雾,被甲烷/氧气预混辅助火焰点燃^[13].其中的前驱体溶质开始氧化、分解,并在高温火焰中解离为原子状态,然后经历成核、碰撞凝并、烧结、冷凝等生长过程形成金属氧化物颗粒气溶胶^[14-15].当气溶胶到达温度较低的区域时,碰撞凝并的颗粒进一步形成团聚体,并在真空泵的辅助下通过反应器上方玻璃纤维处的过滤器进行收集^[16].将附着在过滤器上的一层纳米颗粒刮取下来便获得所制备的纳米催化剂.

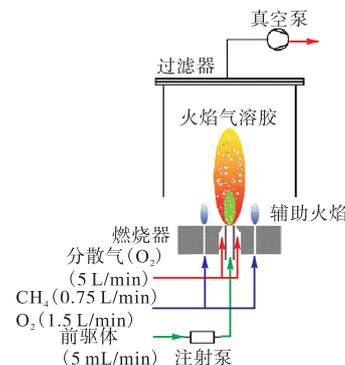


图 1 火焰喷雾热解实验装置

Fig.1 Preparation system using flame spray pyrolysis

在火焰合成参数设置中,支持火焰预混气由甲烷和氧气组成,流量分别为 0.75 L/min 和 1.5 L/min. 分散气采用氧气,流量设定为 5 L/min. 所制备的不同载体铜基催化剂为方便表述,以 20 CT、20 CZ 及 20 CS 分别命名 20% CuO 为负载, TiO₂、ZrO₂ 及 SiO₂ 为载体的铜基催化剂. 催化剂中 CuO 的质量分数按照公式 (1) 进行计算:

$$w_{\text{CuO}} = \frac{m_{\text{CuO}}}{m_{\text{CuO}} + m_{\text{Support}}} \quad (1)$$

式中 m_{CuO} 及 m_{Support} 代表目标合成催化剂的氧化铜质量及载体质量. 每 100 mL 前驱体混合液的配比如表 1 所示.

表 1 不同负载的 CuO 纳米催化剂的前驱体配置及火焰参数

Tab.1 Precursors configurations for CuO nano-catalysts with different supports and flame parameters

参数	数值
钛酸正丁酯/mL	17
正硅酸乙酯/mL	11
五水硝酸铜/mL	15
前驱体流量/(mL · min ⁻¹)	5
分散气流量(0.15 MPa)/(L · min ⁻¹)	5
甲烷预混气流量/(L · min ⁻¹)	0.75 (CH ₄); 1.5 (O ₂)

1.2 催化剂的制备

本文对新鲜样和反应后样品分别进行了表征. 为加以区分,命名新鲜样为 20 CZ-F、20 CS-F 和 20 CT-F. 反应后样品为 20 CZ-O、20 CS-O 和 20 CT-O. 催化剂的比表面积使用美国麦克提瑞公司制造的全自动物理吸附仪 (Micromeritics ASAP 2020) 进行测试,为脱除样品表面的水及杂质气体,在测试之前样品将在 120 °C 的真空干燥箱中放置 24 h. 测试在 -196 °C 下进行,催化剂的比表面积通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法测定. 催化剂的物相和晶形将通过比对标准 XRD 图谱进行确定,测试仪器为 X 射线衍射仪 (RU-200B diffractometer, $k = 0.154\ 06\ \text{nm}$). 催化剂实际的形貌和晶体状况采用日本 JEOL 公司的高分辨率透射电镜 (HRTEM, 2100 F) 进行观察,采用的电子的加速电压为 200 kV.

1.3 催化剂的活性表征

如图 2 所示,在线催化燃烧评价系统用于测试样品的催化燃烧性能. 其中甲烷体积分数为 1.5%,空速设定为 60 000 mL/(g · h). 实验系统如图 2,由配气柜、固定床反应器和气体检测器组成,混合气体的组分由 3 个质量流量控制器进行控制. 一定量的催化剂置于石英棉上,并装填在加热炉中部的石英反应器中,其堆积厚度约为 8 mm. 热电偶用于测量床层

温度,温度控制器用于控制加热炉和反应器的温度. 混合气体通过石英管上端进入反应器,经过催化剂床层后经由反应器中石英管的下端流出. 气体过滤及冷凝后,使用气相微色谱 (Synpec 3000 B-TCD) 进行组分含量的在线检测.

甲烷催化燃烧性能测试实验以 CH₄ 在实验温度下的转化率作为评价不同催化剂性能的指标,转化率 X_{CH_4} 按照公式 (2) 计算:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{\varphi_{\text{CH}_4, \text{in}} - \varphi_{\text{CH}_4, \text{out}}}{\varphi_{\text{CH}_4, \text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $\varphi_{\text{CH}_4, \text{in}}$ 及 $\varphi_{\text{CH}_4, \text{out}}$ 分别为甲烷在反应器进口端及出口端的气体体积分数.

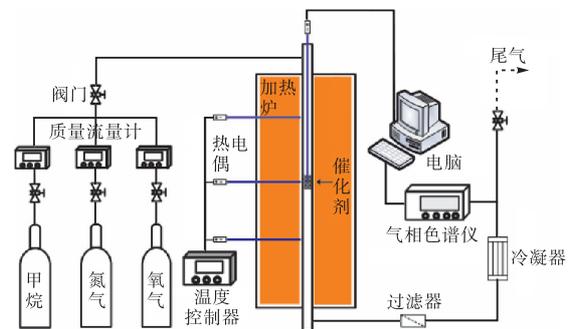


图 2 在线催化燃烧评价系统

Fig.2 Online evaluation system for catalytic combustion test

2 结果及分析

2.1 催化剂形貌

如图 3 所示,经过甲烷催化性能测试,催化剂粉体的颜色发生了改变. 不同载体的催化剂,其颜色变化不尽相同. 其中 20 CT 由反应前的黄褐色变为黑色, 20 CZ 由反应前的黄褐色变为褐色, 20 CS 由反应前的绿色变为墨绿色.

图 3 中为反应前后样品 BET 比表面积变化及其吸附脱附曲线. 发现催化剂都具有滞后环,即吸附曲线和脱附曲线不一致所产生的环状结构. 滞后环是由于孔隙结构的毛细冷凝造成的,因此通过对滞后环的形状来判别材料的孔隙特征. 图中的滞后环属于 H1 型^[17],此类型的纳米颗粒都具有球形结构,由于其堆积软团聚的影响才产生了以狭缝孔和堆积孔为主要形式的宏观孔隙结构,进而产生了吸附脱附等温线的分离. 此外,结合反应后 BET 测试的结果进行判断,发现反应后的样品粉体颗粒仍保持球形结构. 但是根据样品 20 CT 和 20 CZ 的滞后环变小以及比表面积减小的情况,表明了粉体中孔隙结构减少,高温对颗粒形貌产生了一定的影响变化. 不同载体

Cu 基催化剂在反应前后的物性数据见表 2。20 CT-O 的比表面积仅为 20 CT-F 的 35.5%，20 CZ-O 的比表面积仅为 20 CZ-F 的 55.1%。虽然两种样品粉体的比表面积在高温反应后都呈现出了下降趋势，但是二氧化钛载体的比表面积减少了新鲜样品比表面积约三分之二，暗示其反应前后形貌变化更大。

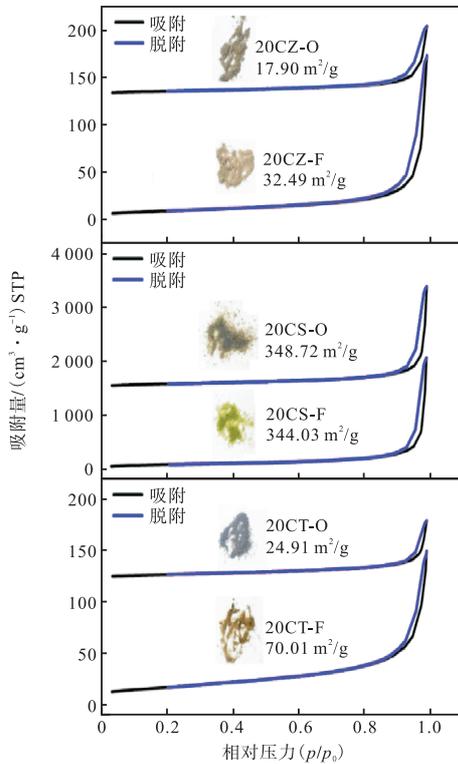


图 3 Cu 基催化剂反应前后的粉体形态及其氮气等温吸附脱附曲线

Fig.3 Photos before and after the reaction of Cu-based catalysts with different supports and their nitrogen isotherm adsorption desorption

表 2 不同载体 Cu 基催化剂在反应前后的物性数据

Tab.2 Physical parameters of Cu-based catalysts with different supports before and after reaction

样品	当量直径/nm ¹⁾	晶体粒径/nm ²⁾		物相比例/%			结晶度/%
20 CT-F	21.4	36 (A)	35 (R)	43.1 (A)	56.9 (R)	88 (A)	76 (R)
20 CT-O	51.2	56 (A)	50 (R)	35.0 (A)	65.0 (R)	93 (A)	88 (R)
20 CZ-F	30.8	60 (T)	31 (M)	48.9 (T)	51.1 (M)	86 (T)	88 (M)
20 CZ-O	55.9	43 (T)	31 (M)	35.4 (T)	64.6 (M)	89 (T)	88 (M)
20 CS-F	5.7	2.75	2.75	—	—	—	—
20 CS-O	5.7	2.71	2.71	—	—	—	—

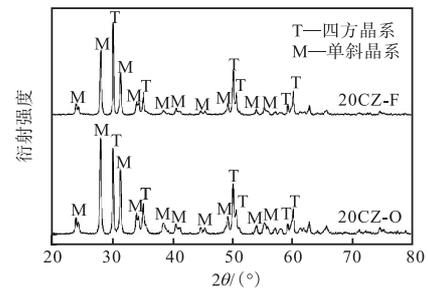
注: 1) 当量直径计算公式: $d_{BET} = 6 / (S_a \times \rho)$, 其中 S_a 为 BET 比表面积, ρ 为样品的加权密度; 2) 晶体粒径由谢乐公式计算; 表中, ZrO₂ (T—四方晶系, M—单斜晶系), TiO₂ (A—锐钛矿相, R—金红石相)。

通常情况下, 孔结构的堵塞、颗粒尺寸的增加、颗粒间的团聚都可能造成颗粒比表面积的下降。鉴于火焰喷雾热解法所制备的纳米颗粒基本为球形颗

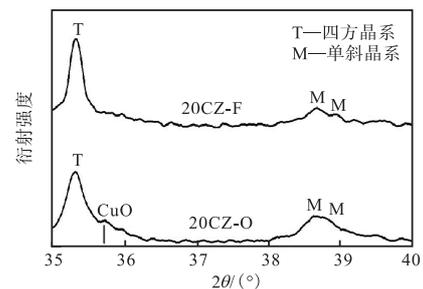
粒, 颗粒内部并不存在孔隙结构, 另外甲烷催化燃烧反应产物基本为二氧化碳, 一般并不会引起积碳等效应和孔堵塞。根据比表面积当量直径的计算, 新鲜样颗粒都呈现出较小的纳米尺寸, 在反应后样品的对比中, 20 CT 与 20 CZ 都发生了粒径增长, 其中主要原因是高温对颗粒形貌产生了影响。所以颗粒尺寸以及颗粒间团聚程度的增加可能是高温烧结引起的。分析发现, 以 SiO₂ 为载体的 20 CS 的比表面积在反应后仍和反应前比表面积相近, 甚至反应后 20 CS-O 的比表面积略高于反应前的 20 CS-F。类似于其他火焰合成的硅基负载的催化剂^[18], 20 CS 呈现较高的比表面积。

2.2 相变与烧结竞争分析

反应前后 20 CZ 催化剂的 X 射线衍射图谱如图 4 所展示, ZrO₂ 主要具有四方晶系 ($2\theta = 30.2^\circ$) 及单斜晶系 ($2\theta = 28.2^\circ$), 分别在图中以 T 和 M 表示。图谱 4(a) 中, 催化剂反应前后的衍射峰发生了变化。按照以上两种晶系标准图谱相对峰强的对比可以发现, 反应后单斜晶系的含量相对增加, 而四方晶系的含量相对减小。



(a) X 射线衍射图谱



(b) CuO 主峰处图谱

图 4 反应前后 CuO-ZrO₂ 纳米催化剂的 X 射线衍射图谱及 CuO 主峰处图谱

Fig.4 XRD patterns of CuO-ZrO₂ nano-catalysts before and after reaction and the main peaks of CuO

通过表 2 分析发现, 催化剂的结晶度在反应后只有略微提高, 颗粒的结晶度处于较低的水平, 是由于在高温喷雾热解过程中, 颗粒中形成了较多的不定形二氧化锆。二氧化锆载体的物相组成可根据经验公

式进行计算^[19]. 从计算结果中发现四方晶系的物相比例在反应前后下降了 13.5%. 通过对反应前后 XRD 图谱的进一步对比, 可以发现单斜系晶体衍射峰的峰型及峰宽并没有较大变化, 而相对强度有所增加. 而对于四方系晶体的衍射峰峰宽有所变大, 并且相对强度有所下降. 由晶体尺寸的计算结果可知, 反应前后样品中的单斜晶系晶体尺寸维持在 31 nm 左右, 而四方晶系晶体的尺寸则从 60 nm 减少了 17 nm, 变为 43 nm. 四方晶系晶体尺寸的减小主要是由于在 ZrO₂ 晶体上发生了晶相转变, 并且此过程是发生在原有颗粒上, 从而引起原有 ZrO₂ 晶体的尺寸变小^[20]. 另外根据 XRD 结果发现, 即使达到 600 °C 的反应温度, ZrO₂ 晶体仍未出现晶体生长以及明显的烧结现象, 展示出良好的抗烧结特性.

对比图 4(b)中 CuO 特征峰的区域 XRD 谱图, 合成的新鲜纳米颗粒中并没有发现明显的 CuO 晶体衍射信号. 说明催化剂颗粒中的氧化铜物种均以高分散或离散微晶的形式分散在 ZrO₂ 上. 在 600 °C 反应后的颗粒中, 也只发现较为微弱的 CuO 晶体衍射信号, 说明高温下 20 CZ 中 ZrO₂ 所负载的铜物种仍保持以高分散或离散微晶的形式存在. 根据实验结果可知, 二氧化锆抑制了载体烧结现象的发生, 另外由于良好的高温热稳定性, 也抑制了所负载的铜物种之间烧结现象的发生.

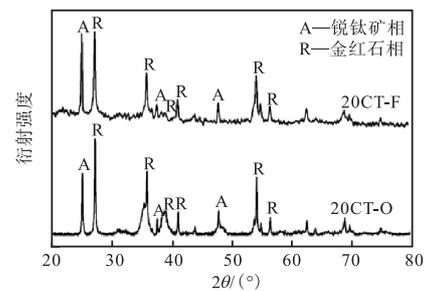
反应前后 20 CT 催化剂的 XRD 图谱如图 5 所示. 新鲜样 20 CT-F 结晶度较低, 与 20 CZ-F 类似, 可能是在合成过程中生成了不定形的二氧化钛. 经过高温反应后, 20 CT-O 的结晶度均相对有所提升, 锐钛矿相 ($2\theta = 25.3^\circ$, Anatase) 的结晶度从 88% 提高到了 93%, 相对增加了 5%, 金红石相 ($2\theta = 27.4^\circ$, Rutile) 的结晶度则由 76% 提高到了 88%, 相对增加了 12%, 两者结晶度的提升意味着高温反应环境中, 不定形的金属氧化物出现了晶相生长.

如图 5(a)所示, 在甲烷催化反应过程中, 由于高温环境, TiO₂ 也出现了晶相转变^[21], 根据物相分析, 反应后的 20 CT-O 的锐钛矿相二氧化钛比例相对减小, 与此相反, 金红石相二氧化钛的比例相对增加. 根据反应前后的晶相分析, 有 8.1% 的锐钛矿相二氧化钛转变为了金红石相二氧化钛.

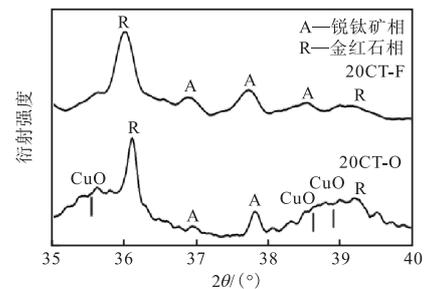
另外, 20 CT-O 的 XRD 图谱中的衍射峰峰宽变窄, 说明其晶体尺寸增长. 晶体尺寸增加的原因有晶体生长和颗粒之间的烧结. 在高温反应后, 锐钛矿相二氧化钛和金红石相二氧化钛的晶体尺寸分别相对增加了 56% 和 40%. 根据之前的探讨, 高温下不定形组分的晶体生长会造成颗粒晶体尺寸的增长, 但

20 CT-F 既保有较高结晶度, 且反应后结晶度变化有限, 因此不定形材料的重结晶难以使得晶体尺寸大幅度增长. 若没有发生烧结, 但发生了二氧化钛的晶相转变, 这种情况下锐钛矿相与金红石相的晶体尺寸变化趋势并不相同, 前者的晶体尺寸减小, 后者的晶体尺寸增大, 同图 4 中 ZrO₂ 的变化类似. 然而对于反应前后 20 CT 的对比, 两种晶体的尺寸都存在大幅增长, 说明高温反应过程中出现了 TiO₂ 载体的烧结.

图 5(b)是 CuO 特征峰的区域 XRD 谱图, 20 CT-F 纳米催化剂在其衍射峰图谱上并没有发现明显 CuO 的衍射信号, 说明氧化铜物种以高分散或离散微晶的形式分散在载体 TiO₂ 上. 但在经历过高温催化反应后, 较为明显的 CuO 特征峰出现. 说明颗粒上出现了团聚的 CuO 晶体, 导致其晶体尺寸增大, 因而产生较强的衍射信号, 可以推断 20 CT 催化剂中高分散 CuO 和离散微晶 CuO 在表面发生了烧结.



(a) X 射线衍射图谱



(b) CuO 主峰处图谱

图 5 反应前后 CuO-TiO₂ 纳米催化剂的 X 射线衍射图谱及 CuO 主峰处图谱

Fig.5 XRD patterns of CuO-TiO₂ nano-catalysts before and after reaction and the main peaks of CuO

图 6 为 20 CS 催化剂反应前后的 XRD 图谱, 其中 $2\theta = 21.9^\circ$ 处较宽的衍射峰是单斜系 SiO₂ 的衍射峰. 根据计算, 反应前后的颗粒的晶体尺寸基本维持在 2.7 nm, 只有 d_{BET} 的一半. 可能是由于合成过程中形成了较多的不定形非晶态玻璃体. 非晶态物质组成了 20 CS 纳米颗粒中的主要部分, 仅有一小部分 SiO₂ 形成了有序的晶体结构.

根据形貌表征结果, 石英玻璃 SiO₂ 在 600 °C 下

仍具有较好的热稳定性. 在甲烷高温催化反应后, 20 CS 的比表面积甚至略有提高. 比表面积的增大和晶体尺寸的减小可能由于部分不定形 SiO_2 在高温下的晶体生长.

CuO 特征峰的区域 XRD 谱图如图 6(b) 所示, 反应前后 20 CS 均未出现较强的铜物种晶体衍射信号, 其中蓝色线所标出的微弱隆起可能属于不定形 CuO 产生的衍射信号. CuO 本身与石英玻璃 SiO_2 之间具有良好的互溶性, 因此推测 CuO 几乎没有形成单独的晶体形态, 而是大部分溶解在了载体中形成了图 3 中绿色粉体的硅酸铜.

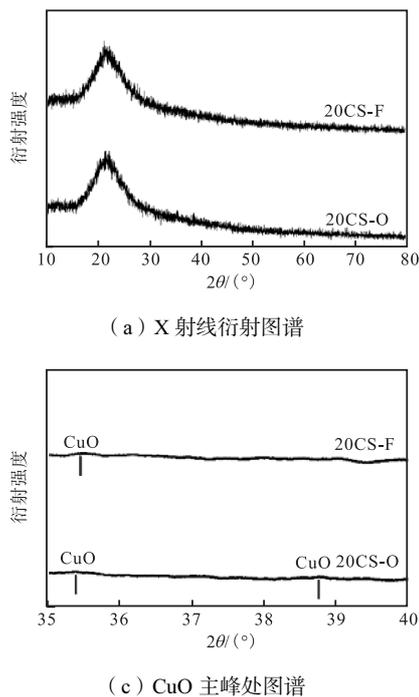


图 6 反应前后 CuO-SiO_2 纳米催化剂的 X 射线衍射图谱及 CuO 主峰处图谱

Fig.6 XRD patterns of CuO-SiO_2 nano-catalysts before and after reaction and the main peaks of CuO

以上 XRD 表征表明, ZrO_2 在高温反应中保持了良好的抗烧结性能, 晶相转变使得其晶粒尺寸减少, 减弱了烧结的影响; TiO_2 在高温中严重烧结, 晶相转变所带来的晶粒尺寸下降效应未能降低烧结的程度, 在反应前后颗粒与最终的晶体尺寸大幅增加. 以玻璃体为主要成分的 CuO-SiO_2 表现出较好的热稳定性, 在高温中的重新结晶过程反而增加了其比表面积.

2.3 烧结主导机制分析

图 7 是反应前后的 20 CZ 高分辨透射电镜图. 根据观察, 20 CZ-F 呈现出与 BET 分析中一致的软团聚形式颗粒团, 进一步观察颗粒形态发现, 大部分的颗粒呈现为球状和条状, 尺寸较为均匀, 基本分布在

30 nm 至 60 nm 的区间内. 纳米颗粒边缘表面出现了约为 2 nm 的非晶态层, 可能属于不定形的 CuO 及 ZrO_2 , 对应了 XRD 分析中 20 CZ 结晶度较低的结果.

反应后的催化剂样品在图 7(b) 中可以发现其尺寸均匀性变差, 表现为更多大小不均的颗粒, 并且出现颗粒间的团聚, 而颗粒之间的接触部分出现了不定形非晶态物质的黏连. 由于两个颗粒在发生黏连过程中出现了不均匀的原子空位, 这会产生应力作用促使黏结部分的原子沿晶界运动, 最后突破晶界发生融合^[22]. 但是晶体 ZrO_2 颗粒由于其表面具有较低的表面能, 未发生此种以晶界扩散为主导的融合^[23]. 然而以表面扩散为主导的颗粒融合仍发生在非晶体颗粒与晶体颗粒之间. 这主要是因为火焰喷雾热解过程中会产生具有较高表面能的不定形 ZrO_2 , 高表面能会使得表面突出部分的原子迁移, 进而造成颗粒表面平缓. 因此在高温反应之后, 虽然纳米颗粒晶体粒径没有增大, 但是其比表面积减小了.

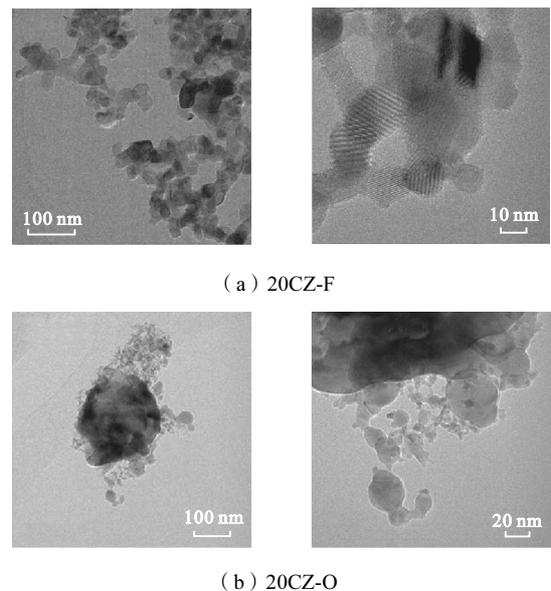


图 7 20 CZ 反应前后的高分辨透射电镜图
Fig.7 High-resolution TEM patterns of 20CZ

图中纳米颗粒表面的非晶态外层在反应后明显变薄, 这是由于非晶态 CuO 及 ZrO_2 在高温下重新结晶. 在图中纳米团簇里发现了较多尺寸小于 20 nm 的小颗粒以及一些尺寸在 50 nm 至 100 nm 之间的大颗粒. 小颗粒的形成可能是由于四方晶系 ZrO_2 晶体颗粒向单斜晶系 ZrO_2 晶体的晶相转变. 根据测得的晶面参数, 小颗粒晶体确实基本属于单斜晶系 ZrO_2 晶体.

与 20 CZ-F 相同, 20 CZ-O 中也没有直接发现 CuO 晶体, 但根据透射电镜图谱进一步分析后, 会发现疑似的 CuO 晶体分布在大颗粒的外层部分, 说明

ZrO₂ 表面出现了铜物种的聚集. 由此, 在经过 600 °C 的高温甲烷催化反应后, ZrO₂ 展现出较好的热稳定性, 对载体本身具有抗烧结的能力, 并且作为载体也抑制了表面铜物种间的相互烧结.

20 CT-F 及 20 CT-O 的高分辨透射电镜图如图 8 所示. 反应前晶粒尺寸均匀的颗粒在反应后出现了较为混乱的团聚颗粒结构. 与 20 CZ 反应前后变化相类似, 20 CT 上的非晶态层在高温反应之后基本消失, 说明 TiO₂ 表面非晶态物质同样也发生了重结晶. 图 8(b) 中, 可以观察到颗粒之间存在着晶界, 而高温的烧结一般会促使晶界的产生. 因此在电镜图中展现出区别于新鲜 20 CT 颗粒间的非紧密堆积聚集, 而出现了颗粒烧结后形成的较大颗粒.

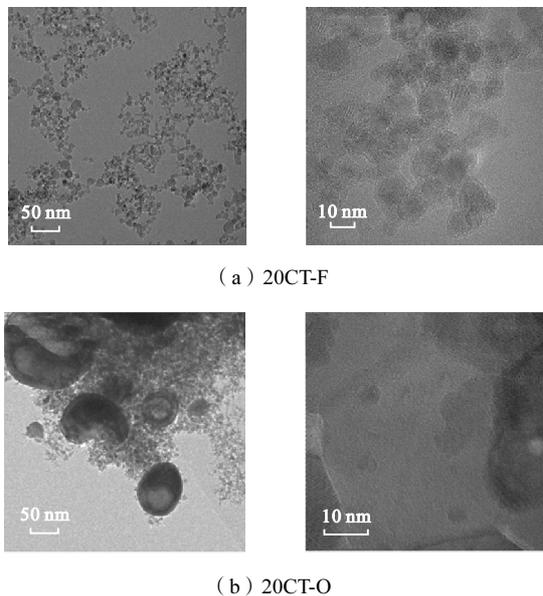


图 8 20 CT 反应前后的高分辨透射电镜图
Fig.8 High-resolution TEM patterns of 20 CT

对颗粒的晶面间距进行了测量, 并未发现小粒径锐钛矿相 TiO₂ 颗粒之间的烧结团聚, 而烧结现象主要发生在颗粒粒径较小的金红石相 TiO₂ 上, 因此可以认为在高温下小颗粒的锐钛矿相颗粒相对更稳定. 在对大颗粒之间的观察中, 并未发现烧结团聚, 仅存在大颗粒间的非紧密接触现象.

然而一般都认为金红石相 TiO₂ 的热稳定性优于锐钛矿相 TiO₂. 但本文中的现象在分子动力学模拟中得到了类似的结论, 在 Naicker 等^[24]相关的分子动力学模拟工作中发现, 小颗粒 TiO₂ 在具有较大比表面积的时候, 锐钛矿相二氧化钛比金红石相二氧化钛更加稳定. 金红石相颗粒相比于锐钛矿相颗粒具有更高的表面能占比, 因此具有高表面能的小颗粒金红石相 TiO₂ 更容易发生烧结. 随着小颗粒间烧结团聚, 其表面原子占总体颗粒原子的比例不断减小, 颗粒粒

径增大, 其表面能占颗粒总能量的比例也会趋于平稳. 此时表面能将不再诱导颗粒间烧结现象的产生, 因此大颗粒之间发生烧结现象较少. 除去载体的烧结现象, TiO₂ 大颗粒周围出现了较多的 CuO 晶体, 说明 CuO 晶体在 TiO₂ 表面烧结形成了富集的铜物种团簇. 由此, TiO₂ 之间在高温催化反应过程中容易出现烧结现象, 并且其所负载的 CuO 之间也会发生烧结现象.

2.4 CH₄ 催化燃烧结果分析

图 9 为不同载体负载 Cu 基催化剂对甲烷的催化燃烧的性能评价曲线. 其中反应温度低于 500 °C 时, 20 CZ 具有同 20 CT 相近且良好的催化转化能力. 对于甲烷催化燃烧, 常规方法制备的 Cu 基负载型纳米催化剂认为的其优化负载量为 8%^[25], 若对比 500 °C 之前的甲烷催化降解效果, 火焰合成法制备的负载型催化剂的反应活性优于常规方法合成的负载型催化剂. 然而在反应温度上升到 700 °C 之后, 20 CT 对甲烷氧化反应的转化率上升缓慢; 在 800 °C 时, 其转化率仅有 88%. 在 500 °C 之后, 20 CZ 展现出明显优于 20 CT 的反应活性, 其转化率仍随温度上升而进一步提高, 并且在 600 °C 时就具有低浓度甲烷 90% 以上的转化能力. 在 600 °C 之后, 20 CZ 对甲烷的转化效率上升较为缓慢, 在 800 °C 时只达到了 97% 的甲烷催化转化效率.

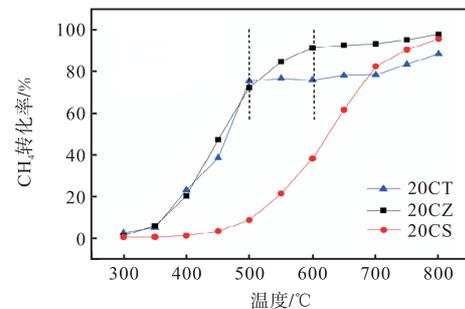


图 9 纳米催化剂对甲烷的催化燃烧性能测试结果
Fig.9 Test results of CH₄ catalytic combustion performance on nano-catalysts

相较于 20 CT 与 20 CZ, 20 CS 的催化反应性能相对较差, 较高的起始反应温度及其缓慢的转化率上升速率都说明其整体反应活性较差. 但当温度高于 700 °C 之后, 20 CS 的催化转化率却超过了在低温段活性较好的 20 CT, 这主要归功于石英玻璃 SiO₂ 高温下较好的热稳定性, 避免了所负载的 CuO 烧结.

为探究不同 Cu 基载体高温下烧结的影响, 催化剂性能测试采用升温及降温的两个过程进行评价. 由于 CuO 在达到 700 °C 之后会开始分解为 Cu₂O^[26], 故将性能评价的上限温度设定为 600 °C, 一

般低浓度甲烷催化燃烧在此温度下的铜基催化剂也具有较高的转化能力^[27]。根据图 10 中的测试结果,对比升温降温过程中性能曲线,发现所合成的铜基催化剂在 600 °C 之后的降温过程中均出现了一定程度的活性衰减。其中以 TiO₂ 为载体的催化活性衰减最大。在 500 °C 这一温度点时,催化转化率在升温过程中达到了 75%, 而到降温过程中转化率却只有 49%。20CZ 和 20CS 虽然也存在一定的反应性下降,但同 20CT 相比下降幅度较小。

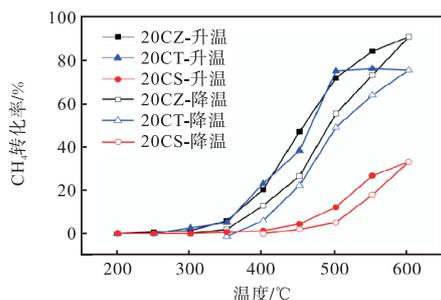


图 10 纳米催化剂对甲烷催化燃烧的升温 and 降温测试结果
Fig.10 Test results of temperature ramping and dropping in CH₄ catalytic combustion on nano-catalysts

结合之前催化剂的形貌表征结果,可以发现热烧结对催化剂反应性能产生了较为明显的影响。在高温反应区段内, TiO₂ 及 ZrO₂ 为载体的 Cu 基催化剂中会发生不同程度的晶相转变,新鲜样催化剂经过高温反应后其形貌与原来的物相组成发生了巨大变化。由晶相转变造成的颗粒不均匀及晶体结构混乱将致使颗粒中活性位点减少。另外甲烷高温反应中表面的高分散 CuO 将会发生烧结形成 CuO 团簇,而所形成的 CuO 团聚体的催化活性一般较差,相当于进一步减少了活性位点的数量。此外烧结及颗粒团聚将造成比表面积的减少,因而甲烷的反应区域会严重缩减。根据实验的结果来看,负载型催化剂的载体确实能够有效减缓和削弱烧结现象的发生,就本实验中 ZrO₂ 较好的抗烧结性能保持了所负载 CuO 晶体的形貌,并且维持了较高的反应活性,使其即使存在颗粒间黏结团聚的情况下仍能具有较高的甲烷转化效率。

对于火焰合成的纳米材料,由于在制备过程中在颗粒内部极易形成高浓度的固溶体,而固溶体中的离子对于晶体的晶相转变起着重要作用。对于不同的催化反应,晶向转变对反应的促进和抑制也是不同的,这要求选择合适的活性相负载量来控制固溶体浓度来控制晶向转变的过程。此外,火焰合成的纳米材料一般具有较高的表面能,在低温反应中,高表面能提高反应活性,而在高温反应中,高的表面能会诱

导烧结,因此适当控制火焰参数(如降低火焰温度,减小火焰速度等)来降低最终合成材料的表面能也有重要意义。

3 结 论

(1) ZrO₂ 颗粒之间会发生一定程度烧结,其主要形式为颗粒之间表面的不定形非晶态层粘连。这主要是由于 ZrO₂ 具有相对较低的表面能,从而致使颗粒晶体间的烧结融合现象较少。

(2) 根据表征测试结果发现,由于 ZrO₂ 具有较低表面能,不仅抑制了 ZrO₂ 颗粒之间的烧结,同时还抑制了表面负载 CuO 的烧结。使得 CuO 能够稳定负载于 ZrO₂ 表面上。TiO₂ 高温热稳定性较差,载体之间出现了明显的烧结现象,并且其表面出现了 CuO 大晶体聚集,表明颗粒表面上的铜物种也发生了烧结团聚现象。

(3) 高温反应过程中纳米催化剂的晶相转变和烧结影响了催化剂的形貌和结构,进而影响了催化剂的性能。从火焰合成的源头参数出发对这些影响因素进行控制,有利于催化剂性能的改进。

参考文献:

- [1] Setiawan A, Kennedy E M, Stockenhuber M. Development of combustion technology for methane emitted from coal-mine ventilation air systems[J]. *Energy Technol*, 2017, 5: 521-538.
- [2] Moss A. *Methane: Global Warming and Production by Animals*[M]. UK: Chalcombe Publications, 1993.
- [3] Lashof D, Ahuja D. Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming[J]. *Nature*, 1990, 344(6266): 529-531.
- [4] Ji Y, Yanbing G. Nanostructured perovskite oxides as promising substitutes of noble metals catalysts for catalytic combustion of methane[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29: 252-260.
- [5] Cargnello M, Delgado Jaen, Hernandez Garrido, et al. Exceptional activity for methane combustion over modular Pd@CeO₂ subunits on functionalized Al₂O₃[J]. *Science*, 2012, 337(6095): 713-717.
- [6] Deutschmann O, Maier L, Riedel U, et al. Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum[J]. *Catalysis Today*, 2000, 59(1-2): 141-150.
- [7] Colussi S, Gayen A, Farnesi C M, et al. Nanofaceted Pd/O sites in Pd/Ce surface superstructures: Enhanced activity in catalytic combustion of methane[J]. *Angew*

- wandte *Chemie International Edition*, 2009, 48(45): 8481-8484.
- [8] Widjaja H, Sekizawa K, Eguchi K, et al. Oxidation of methane over Pd/mixed oxides for catalytic combustion [J]. *Catalysis Today*, 1999, 47(1/2/3/4): 95-101.
- [9] Artizzu P, Garbowski E, Primet M, et al. Catalytic combustion of methane on aluminate-supported copper oxide [J]. *Catalysis Today*, 1999, 47(1/2/3/4): 83-93.
- [10] Hu W, Lan J, Guo Y, et al. Origin of efficient catalytic combustion of methane over $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$: Active low-coordination lattice oxygen and cooperation of multiple active sites[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(8): 5508-5519.
- [11] Geng H, Yang Z, Zhang L, et al. Effects of O_2/CH_4 ratio on methane catalytic combustion over Cu/g- Al_2O_3 particles[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(40): 18282-18290.
- [12] Bettini L G, Dozzi, M V, Foglia F D, et al. Mixed-phase nanocrystalline TiO_2 photocatalysts produced by flame spray pyrolysis[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 178: 226-232.
- [13] Koirala R, Pratsinis S E, Baiker A. Synthesis of catalytic materials in flames opportunities and challenges[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3053-3068.
- [14] Li S, Ren Y, Biswas P, et al. Flame aerosol synthesis of nanostructured materials and functional devices: Processing, modeling, and diagnostics[J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2016, 55: 1-59.
- [15] Kelesidis G A, Goudeli E, Pratsinis S E. Flame synthesis of functional nanostructured materials and devices: Surface growth and aggregation[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(1): 29-50.
- [16] Mädler L, Kammler H, Mueller R, et al. Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2002, 33(2): 369-389.
- [17] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity(Recommendations 1984) [J]. *Pure & Applied Chemistry*, 1982, 54(11): 2201-2218.
- [18] Rittler A, Deng L, Wlokas I, et al. Large eddy simulations of nanoparticle synthesis from flame spray pyrolysis[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(1): 1077-1087.
- [19] Toraya H, Yoshimura M, Somiya S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic tetragonal ZrO_2 system by X ray diffraction[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1984, 67(6): C-119-C-121.
- [20] Hanaor D A H, Sorrell C C. Review of the anatase to rutile phase transformation[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(4): 855-874.
- [21] Shannon R D, Pask J A. Kinetics of the anatase rutile transformation[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1965, 48(8): 391-398.
- [22] 桂进发, 张永亮, 赵海波. CuO 与负载间相互作用的密度泛函理论[J]. *燃烧科学与技术*, 2017, 23(2): 173-179.
Gui Jinfa, Zhang Yongliang, Zhao Haibo. Density functional theory calculation for CuO-support interactions in Cu-based oxygen carriers[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2017, 23(2): 173-179(in Chinese).
- [23] Zhao H, Zhang Y, Wei Y, et al. Understanding CuO-support interaction in Cu-based oxygen carriers at a microcosmic level[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(3): 4069-4077.
- [24] Naicker P K, Cummings P T, Zhang H, et al. Characterization of titanium dioxide nanoparticles using molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(32): 15243-15249.
- [25] Xu B, Dong L, Chen Y. Influence of CuO loading on dispersion and reduction behavior of CuO/TiO_2 (anatase) system[J]. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1998, 94(13): 1905-1909.
- [26] Wang P, Means N, Howard B H, et al. The reactivity of CuO oxygen carrier and coal in chemical-looping with oxygen uncoupled (CLOU) and in-situ gasification chemical-looping combustion (iG-CLC) [J]. *Fuel*, 2018, 217(1): 642-649.
- [27] Gonzalo A, Francisco G, Joaquin C, et al. Effect of copper species and the presence of reaction products on the activity of methane oxidation on supported CuO catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 77(3): 325-338.