

分形理论在催化剂研究中的应用

余鼎声^{*}, 薛 蓉, 徐日炜

(北京化工大学新型高分子制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要:介绍了分形和分形维数在催化剂研究中的应用。概述了催化剂研究中常用的分形维数测定方法, 包括盒子维法、散射强度法和吸附法。从四个方面分析了近年来催化剂分形研究的方向和进展: 分形维数与催化剂评定和筛选, 催化剂分形孔结构, 分形与反应动力学, 模型建立。从分形维数的测量、催化剂分形生长模型以及多重分形研究三个方面对分形在催化剂方面的应用进行了评价和展望。

关键词:分形; 分形维数; 催化剂

20 世纪 70 年代中期, Mandelbrot 首次提出分形概念, 最初表述为^[1]: 分形是 Hausdorff 维数严格大于其拓扑维数的集合。后来补充定义强调了具有自相似性质的集合为分形。根据这一概念, 表面的不规则性可以用分形维数 D 来表示, $D=2$, 说明表面是极其光滑的, 随表面粗糙度的增加, $D=3$ 表明表面粗糙度达到了极限, 即表面在分子水平上不规则程度到了极限。从分形的几何意义看, 当分形维数处于 $1\sim 2$ 之间时, 表征的是不规则的线或带孔的面; 当分形维数处于 $2\sim 3$ 之间时, 表征粗糙的面或带孔的立体。

对于非均相催化剂来说, 聚合物次级粒子能够精确复制母体催化剂的形状^[2], 如果催化剂有孔洞, 生成的聚合物粒子也会有孔洞^[3], 这被称作复制现象^[4]。不仅如此, 催化剂的活性对聚合物的转化率、产率、分子量、堆积密度等方面有着决定性的影响, 而且催化剂形态在很大程度上决定着它的活性, 所以研究催化剂的形态非常重要。

以往对催化剂的研究中, 一般将催化剂表面当作光滑平面来研究, 即把它当作二维表面处理。现在的研究逐渐认识到, 由于在催化剂表面有许多凹凸、破褶和缺陷, 不是简单的二维表面, 催化剂的表面粗糙形态对它的特性产生不可忽视的影响, 而且这种形态在统计学意义上存在一定规律性。

1983 年, 化学家 Pfeifer 和 Avnir^[5] 首次将分形概念引入催化剂领域。如图 1 所示, 对同一种多孔的沸石分子筛, 一定温度下对不同摩尔体积气体的饱和吸附量是不同的, 但吸附量与气体摩尔体积的对数满足图 1 所示关系, 直线的斜率为 1.95 ± 0.01 , 他们认为这是催化剂的分形特征。

Avnir 和 Pfeifer^[6] 对三十多种天然或人造的固体材料表面在吸附过程中所表现出来的分形特征进行了大量的开拓性研究, 为在分形理论的基础上重新认识和研究多相催化剂表面的几何结构指出了一条可行的途径。

1 分形和分形维数

分形是自然几何抽象, 是用变化尺度观测和处理一定层次的自然形态的几何语言。Falconer^[7] 认为, 分形具有一些典型的特征: (1) 具有精细的结构, 即在任意小的尺度下总有复杂的细节; (2) 具有不规则性, 即整体与局部不能用传统的几何来描述; (3) 通常具有自相似性, 这种自相似性可以是近似的或是统计意义下的; (4) 在某种意义下的分形维数一般大于其拓扑维数; (5) 在大多数情况下, 以非常简单的方法确定, 可能由迭代过程产生。

基金项目: 中国石油化工有限公司资助(x504024);

作者简介: 余鼎声(1941—), 男, 教授, 主要从事材料合成与表征研究。

^{*} 通讯联系人, yuds@mail.buct.edu.cn

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

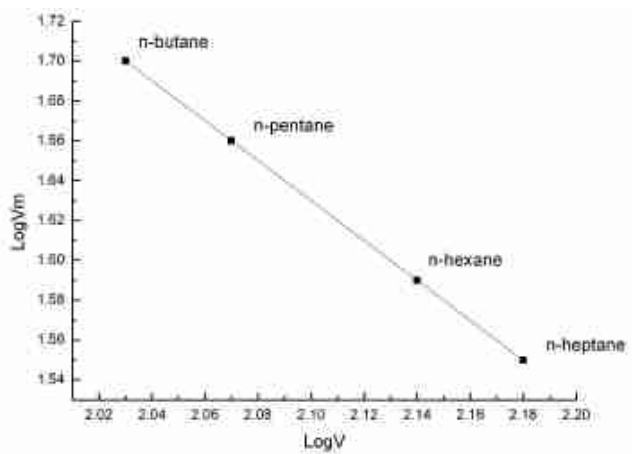


图 1 沸石分子筛对 50℃下不同摩尔体积(cm^3) 气体的饱和吸附量
Figure 1 Faujasite : saturation volume of adsorbed gas, $V_m(\text{cm}^3 \text{ at STP/g})$, as function
of molar volume $v(\text{cm}^3 \text{ at } 50^\circ\text{C})$ of liquid adsorbate

像催化剂这样的物质外表特征极其复杂无规的事物内部都包藏着规律性的内部特征,即自仿射性、标度不变性或自相似性^[9],这是分形特征。无论分形的起源或构造方法如何,所有的分形都可以通过一个特征数,即分形维数,来表征其不平度、复杂性或卷积度。

欧几里德几何维数 D 的形式为:

$$N_r \propto r^{-D}$$

(1)

用小几何体以某种方式密集覆盖要研究的对象, N_r 为小几何体的数目, r 为小几何体的线尺度。 D 是分数的几何图形,就是我们所说的分形, D 称为分形维数,简称分维数。

分维数作为分形实体的一个重要的特征量,不是一个固定不变的数,而是有赖于观测角度和测量方法的变化。在催化剂分形形态研究中主要研究表面分维数,测量的方法也有很多,比较常用且实施方法简单的有以下几种:

1.1 基于电子显微技术的盒子维法

分形图形必然满足自相似分形维数的幂率形式,即式(1),盒子维法就是根据这个原理设计的,所测定的分维数称为盒子维数。

盒子维法测定原理取截面演示如图 2 所示,用网格(立方盒子)覆盖所测平面图形(立体图形),得出与图形边缘或轮廓相交的格子数(盒子数)作为纵坐标,以网格(盒子)的边长作为横坐标,做双对数图,求出斜率,它的绝对值即上式中的 D 。

盒子维法在催化剂测试中一般采用一下两种形式:

(1) 图像灰度法^[8~12] 国内研究催化剂的分维数时,大都采用以下公式:

$$D = \frac{\lg \sum_{i=0}^{255} \sum_{j=0}^{255} B_{ij}}{\lg 255}$$

(2)

先利用扫描电子显微镜拍摄催化剂表面,得到数字图像,压缩或截取成 $256 \times 256 \text{bits}$ 的图像。将图像灰度级数 256 作为第三维信息,取标度 $\epsilon = 256$,建立 $256 \times 256 \times 256 \text{bits}$ 立方盒子,统计覆盖的盒子数和每个 ϵ 所含灰度的级数 B_{ij} , i, j 分别为计算灰度的格子所在的行与列,按照以上公式将图像灰度累积计算分维值。

(2) 网格法^[13~17] 网格法是国际上通常使用的盒子维法,它也采用了扫描电镜照片进行分析,首先采用编辑程序将图片变成黑白二值图像,再用不同边长的网格去覆盖要测的结构,计算包含有图像的格子数作为纵坐标值,然后以格子边长尺寸作为横坐标作双对数坐标图,用最小二乘法算出曲线斜率的绝对值,即分维数,所用公式如下:

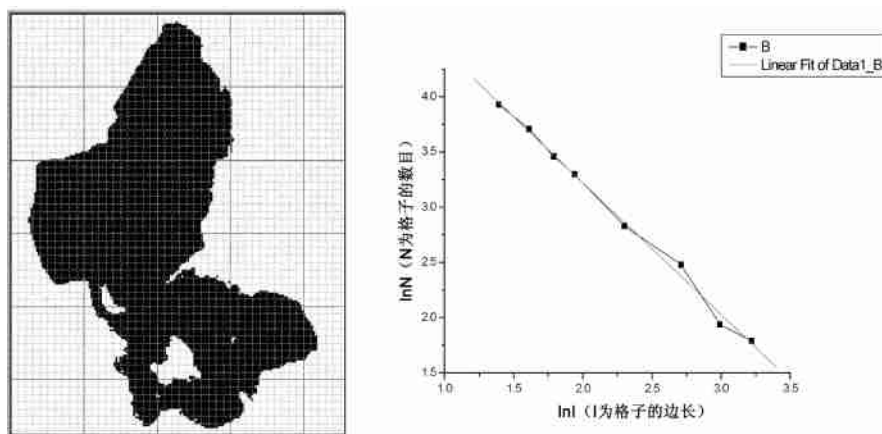


图 2 盒子维法测定方法示意图

Figure 2 Sketch map of box-counting method of fractal dimension

$$D_c = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{[\log 1/n(r)]}{\log r} = - \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\log n(r)}{\log r} \quad (3)$$

式中, r 为所取格子的边长。 $n(r)$ 为格子边长为 r 时包含图像的格子数。

(3) 盒子维法的其它推理、应用及改进 以上两种方法在实施过程中存在着对催化剂照片要求高, 二值化转变随意性较高, 误差较大等缺点。针对这些弊端, 科学工作者在使用的时候做了很多改进。

假定催化剂及其聚合物的表面为二维分形布朗运动所形成的曲面, 采用描述自然界分形现象最有用的分形模型——分形布朗运动模型, 它将自然界存在的粗糙表面看成是随机“行走”的结果。从图象处理角度, 将扫描到计算机内的催化剂或聚合物的电镜照片灰度信息看成是随机“行走”形成的强度图, 然后利用分形布朗模型来分析、计算表面分维值。霍超等^[14]将催化剂表面作为无轨生成的布朗曲面, 认为它的高低变化符合正态分布, 将公式法中的灰度进行最小二乘线性回归参数估计进行分析, 确定分维数。

催化剂图像随机纹理也表现了表面的分型特征, 从纹理模型中抽取熵特征是识别催化剂活性的有效度量。王积分, 段世铎等^[19], 在算法中加入优化措施, 对盒子边长的选取进行优化, 引入了国际上比较常用的 Gang 算法和 Niru 算法对催化剂的纹理进行分析, 确定分维数。

Foroutan pour 等^[20]以 Koch 曲线、Koch 海岸线、Koch 盒子和十字树为例, 详细介绍了盒子维法图像准备、软件设计原理、盒子尺寸选取等方面, 并证明了盒子维法测量维数的可靠性。Konrad^[21]认为图像的维数是由整个物体最复杂的区域所决定的, 维数必须在有限放大范围内测量, 并且以此为依据发展了不依赖于 $\log \log$ 曲线的扩展计盒方法(XCM), 从数学角度改进了盒子维法。余鼎声等^[22]综合改进了图像灰度法和网格法, 首先对图像进行二值化处理, 采用改进的 Otsu 方法确定阈值, 从而提取图像纹理边界; 然后再用网格法对图像进行处理, 作图得出图像的维数, 并对分维数可信度进行分析。

1.2 散射强度法^[23, 24]

根据所研究物质的特征长度, 选用可见光, X 射线以及中子射线, 通过散射实验求被测质点或质点群的分维数。设粒子的回转半径为 R , X 射线或中子射线的波长为 λ , 散射角为 θ , 定义散射向量 q 为:

$$q = 4\pi \lambda^{-1} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4)$$

当表面电子密度变化不是连续的, 且 $qR \gg 1$ 时,

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad (5)$$

由各个散射角下的散射光强 $I(q)$ 即可求得 α , 而 α 与所测体系的分维数 D 有密切关系。对于光滑表面, $\alpha=4$, 这就是著名的 Porod 定律, 而对于三维材料 $\alpha=6-D$ 。 D 是表面分维, 且 $2 \leq D \leq 3$ 。

1.3 吸附法

气体液体吸附通常是用来测定多孔物质比表面积和孔参数的, 在分形领域中也用来测定分形维数。催化剂表面常常用其表面积进行标度, 多数情况下是在单层饱和吸附假设的基础上, 用吸附质的横

截面积 σ 换算出来。

$$A = \sigma V_m L / (22400 W)$$

W 是催化剂的质量, V_m 是单层饱和吸附时吸附质气体标准状况下的体积, 通常用 BET 公式测定。如图所示, 吸附质气体的体积不同, 测定的表面积是不同的。

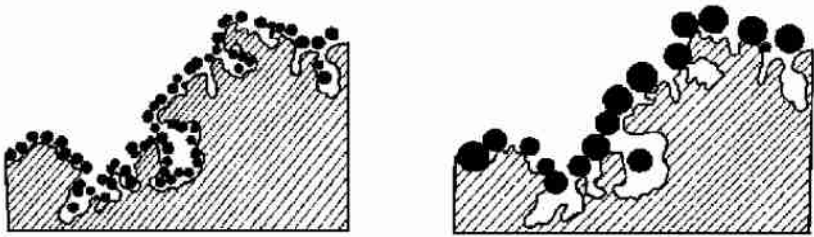


图 3 分子大小不同的吸附剂在相同表面结构的催化剂表面的吸附
Figure 3 Molecular adsorption of different size at the same surface structure catalyst

吸附法测量分维数的方法原理主要有以下几种:

(1) 不同界面吸附质对同一催化剂的吸附 其原理是用一组分子截面积 σ 不同的物质作为探针分子, 测量这些探针分子在表面上的单层吸附量 N_m 。容量维数 D_c 与 σ 、 N_m 用式(6)进行关联。

$$N_m \propto \sigma^{-D_c/b} \tag{6}$$

将式(6)两边取对数, $\ln N_m$ 与 $\ln \sigma$ 成直线关系, 由直线的斜率可以求出 D_c 。因为 D_c 是表面的全貌特征, 它是基于吸附分子在局部表面的探测, 而不是指任何一个点的特性。 D_c 通过与一个固定的形状相比较, 测量了表面的粗糙度, 但结果不依赖于选定的标准。因此, 吸附分子只须属于一个系列, 其中线性程度与有效截面积之比相等即可, 而不一定非是球形的, 这被称为各向异性系列。王亚权等^[23] 用一系列 $C_5 \sim C_8$ 探针分子测催化剂表面的分形维数 D_c 。

(2) 相同吸附质对不同大小催化剂的吸附^[24] 同一种吸附质在不同颗粒大小的催化剂上吸附, 其变化率可用下式表示:

$$N = C \cdot R^{D_f-3} \tag{7}$$

(7) 式两边取对数得:

$$\lg N = \lg C + (D_f - 3) \lg R \tag{8}$$

只要以一种吸附质分子对颗粒半径不同的催化剂试样进行测定, 以 $\lg N$ 对 $\lg R$ 作图, 由斜率也可以求出催化剂表面的分维。

(3) 多分子层法^[27] 用改进的 BET 模型扩展到催化剂分形表面, 通过测定催化剂对某吸附质的吸附等温线求得分维数。

2 催化剂分形结构研究与应用

2.1 分形维数与催化剂评定、筛选

催化剂的性能评价和筛选是催化研究和开发规划不可缺少的部分。估量一个催化剂的价值时, 活性是判断其性能好坏的重要标志之一。催化剂活性不仅取决于催化剂的化学结构, 而且受催化剂宏观形态的影响, 可以用分形维数相关联。

找出统计意义下的自相似结构或体系, 测出分形维数, 接下来的工作就是将分维数和体系的制备和性能联系起来, 从而改善体系的制备和性能。影响活性的因素主要有活性组分、助剂、载体、结构缺陷、有效表面、孔结构等。针对这些因素, 对催化剂表面分维与其特性之间的关系进行关联, 可以为催化剂设计、评定和筛选提供有利的理论支持。

西安交通大学的贺拥军等^[28] 用均匀沉淀法制备了超细 CeO_2/ZnO 催化剂, 对催化剂的 SEM 照片用盒子维法测定分维数, 分析了分维数与催化活性的关系。结果显示, 在一定范围内, 分维数越大则催化活性

越高,但选择性并无规律性变化。认为分维数可以真实的表征催化剂表面的几何特征,而不能全面反映其它表面特征。

霍超等^[8]采用 SEM,结合计算机技术,对钛镁负载型聚乙烯催化剂(包括负载型茂金属催化剂)及其聚合物表面形态进行了系统的研究。发现亚微观表面具有分形特征,可用分形参数表面分维值加以表征。探讨了催化剂制备条件对表面分形形态及其聚合活性的影响,以及聚合条件对聚合物粒子表面形态演化过程的影响。结果表明,分维值作为负载型催化剂及其聚合物表面形态结构的重要表征参量之一,是真实有效的,在催化剂的筛选和聚合条件的优化等过程中,可作为重要的评判指标之一,对进一步的实验方向有鲜明的指导意义。

李春虎等^[29]用分形几何描述催化剂的表面形貌,用盒子维模型测定了不同制备方法和载体所制备的催化剂表面分维数。结果表明,催化剂表面具有自相似性,分维值在 2.57~2.67 之间。制备方法和不同载体对分维数都有一定的影响。王延吉等^[30]研究了催化剂表面分形维数的分布,采用正态分布函数通过极大似然估计法估算维数的均值和方差。并研究了碱性催化剂、载体和助催化剂对分维数的影响,从几何因素对反应性能的影响方面进行了讨论。纪红兵等^[8]用盒子维法测量了分维数,考察了表面分形维数与催化剂筛选、催化剂制备方法、稀土元素添加量和催化剂反应前后的处理等之间的关系。Farin 和 Avnir^[31]曾在文献中尝试将有构反应和负载的金属催化剂的分形特性联系起来。

任何催化活性表面的减少都会导致产率和效率的相应降低。Saffarian 等^[32]利用分形技术对 Pt 和 Pt-Au 合金表面积进行估算,对合金的隧道扫描显微镜进行分析,用来衡量表面皱褶,并用氧化甲醇动力学方法加以论证。Phillips 等^[33]研究了在非均相扩散限制反应体系中,分形负载保持转化率不变的情况下,随活性表面的减少,催化剂负载也极大的减少的情况。研究结果对化学活性表面最佳设计提供了不同于往常的条件环境,可以极大的减少非均相化学品、生物反应器、传感器和燃料电池电极。

2.2 催化剂分形孔结构

催化剂常常是多孔的,由微小晶粒凝集而成,内部含有许许多多大小不等的微孔,微孔的孔壁构成巨大的表面积,为催化反应提供了广阔的场地,孔结构和形态不仅对反应速率有密切关系,还直接影响到反应的选择性。不同成分的催化反应中分子的扩散是通过孔网络、孔壁的碎裂以及壁表面活性点上的反应,孔的拓扑和形态影响分子运动和活性点,因此研究孔的分形形态对改进催化剂、提高产率和选择性有非常重要的意义。

测量分形孔结构一般使用物理方法。王桂荣等^[34]采用压汞法测量孔尺寸,提出了利用分形几何确定多孔介质孔尺寸分布的方法,消除了屏蔽的影响,得到的孔尺寸更宽,平均孔径变大。构造网络模型,模拟压汞过程,比平行孔更接近真实值。王亚权等^[25]采用 n -C5~C8 作为探针分子,用吸附法测定维数,根据吸附曲线的类型确定催化剂孔的类型。认为纳米粒子催化性能高的主要原因是表面光滑无孔,分维数等于 2,所有活性中心都与反应物接触,反应速度明显提高。Rigby 和 Gladden^[35]运用 MRI、NMR 和 PGSE 等先进手段在不同长度尺度下研究了非均相催化剂的孔结构及其传递特性之间的关系。

Coppens 等^[36,37]提出了分形孔模型。这个模型采用基础研究和标度研究的方法,对孔空间及分形孔的拓扑、表面形态都进行了研究,引入了表面有效因子描述催化剂表面活性点上的反应,建立了传统和负载型的 Ziegler-Natta 催化剂公式,对催化剂的设计^[38]也进行了讨论。

Blacher 等^[39]将分形分析应用于不同浓度的 Pd Ag/SiO₂ 催化剂体系,比较分析了氮吸附、汞吸附和小角 X 射线衍射分形方法以及各自应用条件。实验表明 Pd Ag/SiO₂ 干凝胶有非常开放的自相似孔结构与超临界状态下的干燥气凝胶相比,微观结构可以通过调节银含量获得。

Sheintuch^[40]分析了三种孔分形几何结构:简单孔结构树、混合层次孔结构树和整齐孔分形催化剂,分析了分形图线渐近线变化和影响因素。

2.3 分形与反应动力学

催化剂粒子的大小、形状和构造,不仅能控制聚合物的形态,而且能控制聚合反应动力学行为;相反,反应动力学行为又影响聚合物形态。因此,分形作为粗糙表面的有效表征因素,在很大程度上影响着催

化反应动力学。

Larraz^[41] 用分形理论研究了 Clause 催化剂, 建立了反应器模型, 讨论并修正了有效因子, 描述了 Clause 反应特征。用氮吸附方法测定分形维数, 发现维数对 H₂S 含量相等的微反应器行为有极大影响, 但对催化剂失活无明显影响。

Park 等^[42] 提出一种生成分形表面的方法, 并模拟了 5 种表面, 用 Monte Carlo 方法建立 ZGB 模型模拟 CO 和 O, 发现模型维数越高, CO 氧化反应效率越高, 以及动力学相转变点 CO 分压更高。

Pascal 等^[43] 提出一种具有完美分形特征的活性触媒, 发现一级反应中新的扩散规律, 它的优点在于考虑到失活的催化剂, 通过调节分形反应条件和设计参数, 将失活降低到最低点。

Coppens^[44] 采用小角和广角 X 射线进行实验, 研究了催化剂分形形态, 讨论了分形表面粗糙度在 Knudsen 扩散中的作用, 得出了 Knudsen 扩散的数学表达式, 由 Monto Carlo 模拟得出了分子停留时间分布和分形孔表面扩散和反应等式, 指出修饰催化剂表面形态在提高反应转变和选择性中的重大意义。

2.4 模型建立

分形是一个数学概念, 容易用计算机进行模拟, 利用这一特点, 对分形结构的催化剂各种形态和特性进行计算机模拟就成为研究催化剂制备、结构形态和反应特性的有力手段。最具有典型意义的模型有:

(1) 粒子聚集模型 主要是扩散置限聚集(DLA)模型, DLA 模型是分形理论中最为人们所重视的生长模型之一, 由 Witten 和 Sander^[45] 在 1981 年提出。

DLA 模型中的“突变基元”可以表述为: 在二维平面中央放置一个固定的粒子, 也称“种子”粒子, 以它为圆心, r_a 为半径作一释放圆, 再以 $r_b(r_b \gg r_a)$ 为半径作一个吸收圆。从释放圆上随机选择一点释放一个粒子, 使它按某种规则随机行走, 当它到达种子粒子的最邻近点时, 则被种子“凝聚”, 当它运动到吸收圆时则被吸收而消失。这一程序完结后, 从释放圆上继续释放粒子行走, 从而使圆心的种子不断生长, 如图 2 所示。

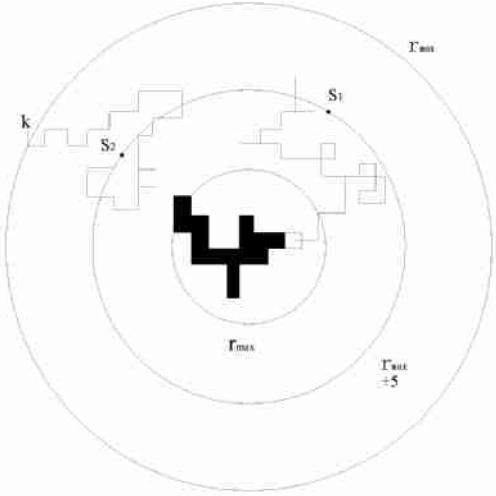


图 4 二维点阵 DLA 的 Monte Carlo 模拟

Figure 4 Monte Carlo simulation of DLA on 2-dimension lattice

(2) 集团 集团聚集(CCA)模型^[46] 按照 DLA 模型, 随机行走的单个粒子一旦和不动的种子碰撞, 则被捕获而不再运动。如果不存在种子, 任意的两个粒子一旦碰撞就会牢牢的黏贴在一起, 不再分开。典型的情况是, 已黏结在一起的双粒子凝聚体可进一步扩散并通过黏结其它的凝聚体形成较大的分形聚集体。这样随着时间的延长, 聚集体的平均尺寸不断增大。经过足够长的时间后, 该系统的全部微粒就形成一个大的聚集体, 这就是集团凝聚模型, 如图 3 所示。

这种生长模型对各种物理、化学作用交错进行的复杂凝聚过程是比较成功的模式, 大体可以分为三类: 扩散受限集团 集团凝聚、弹道集团 集团凝聚、反应受限集团 集团凝聚。

近几年, 除了这些经典模型, 许多新的、改进的催化剂分形生长模型也不断被提出。

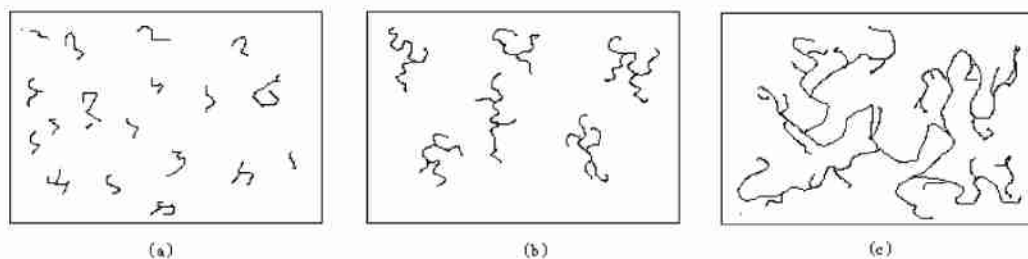


图 5 集团凝聚生长的模拟

Figure 5 Simulation of cluster aggregation and growth

Rigby^[47] 用 Monte Carlo 模拟等二维催化模型, 并且提出一种更接近真实材料的簇簇聚集和海绵状三维模型, 并将实验数据输入, 发现模型孔隙率和质量分形维数对多孔材料性能有非常重要的影响。Andrade 等^[48] 模拟和研究了催化剂表面活性点的分布, 采用局部、全部和粗糙度指数用于分析三种不同的表面, 用简单的盒子维法计算活性原子分布特性。霍超^[48] 在研究 Ziegler-Natta 催化剂制备条件对分形维数影响趋势的基础上, 提出了聚合分形生长模型 (PFGM), 将系统宏观现象和微观机制有机的联系起来。Gutfraind 和 Sheintuch^[49] 用简单的比例关系预测了多孔分形物体上的扩散和反应行为, 并用一个分形子集描述其活性分布。Phillips 等^[33] 从分形康托棒集出发, 演示分析了催化剂分形结构的形成, 在非均相扩散限制条件下分析质量传导形式, 并通过实验建立了活性表面形成模型。Giona 等^[50] 通过输入/输出重整和格林函数对图像中的离散现象进行分析, 对分形多孔催化剂的一级反应有效性因子展开回归分析, 并详细的讨论了优先分岔分形中有效系数对 Thiele 系数的影响范围。最后在综合考虑两种分形图形基础上, 建立了一个具有复杂拓扑结构的孔网络模型。

3 展望

现在研究中对催化剂形态学表征, 多用粒子形状、颗粒大小及分布、微观和亚微观结构、孔隙率、堆密度等参数, 也有涉及结晶形态、结晶动力学以及分子量、分子量分布和序列结构进行表征。载体类别、制造工艺、各种组分含量对催化剂形态及活性的影响也见诸报道。在此基础上建立的大量经验方程对于个别催化剂表面反应特征可以适用, 但没有形成系统的理论, 欧几里德几何学和微积分学对此无法作出圆满地解释。这样分形的引入无疑就成为研究催化剂的一条新思路。

应该说催化剂中的分形研究正处于起步阶段, 但已有的研究结果显示出它在预测和解释复杂构型催化剂性能方面的巨大潜力。从分形的概念出发, 有以下几个方面值得思考:

(1) 催化剂分形维数的测量 在测定分形维数方面前人已做了大量工作, 存在的问题主要有两个, 一是现有的应用于催化剂的具体方法还有待改进, 不同角度测量维数的方法都存在一定的误差, 比如基于电子显微技术的各类方法都不同程度上受到拍摄条件的影响。如何尽可能消除这些因素的影响获得更加客观的维数结果, 或者采用其它途径避免这些影响已成为催化剂分形研究的一个方向。第二是关于分形维数测量的改进, 从数学理论方面的论述较多, 但是和实际尤其是催化剂方面的联系比较少, 如何将这些理论辅助计算机手段应用到物理和化学方面也是值得考虑的问题。

(2) 催化剂分形生长模型 催化剂分形生长研究也不同程度的存在理论研究比实验研究超前的情况。针对各种不同催化剂和不同制备过程同类催化剂, 存在不同的生成机制, 采用实验手段研究这些物理化学过程, 抽象成为催化剂分形生长模型, 将成为催化剂设计的有效工具。

(3) 催化剂多重分形研究 分形维数虽然可用来定量描述材料形态中出现的复杂的自相似图形, 但一个简单的分维数常常不足以描述自相似图形的丰富内涵, 例如, 它难以区分许多分形结构分布的不均匀程度, 因此需要引入多重分形, 即以分数维的谱对复杂的图形结构进行定量的描述。引入多重分形概念对表面形态复杂化分布进行表征, 已经成为多相催化剂研究的一个新方向。

参考文献:

- [1] Mandelbrot B B. Fractal: Form, Chance and Dimension, San Francisco: Freeman, 1977.
- [2] Kashiwa N, Yoshitake J. Polym Bull, 1988, 12: 19~24.
- [3] Muñoz Escalona A, Hernandez J G, Gallardo J A. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 1187.
- [4] Galli P, Luciani L, Cecchi G. Angew Macromol Chem, 1981, 94: 63.
- [5] Pfeifer P, Avnir D. J Chem Phys, 1983, 79(7): 3558~3565.
- [6] Avnir D, Pfeifer P. Nature, 1984, 308: 261~263.
- [7] Falconer K. Fractal Geometry: Mathematical Foundations and Applications. New York: John Wiley & Sons, 1990.
- [8] 纪红兵, 林维明. 化工学报, 1997, 48(4): 453~456.
- [9] 贺拥军, 杨伯伦, 潘海敏, 等. 石油化工, 2003, 32(1): 9~13.
- [10] 李春虎, 赵九生, 王大祥, 等. 太原工业大学学报, 1997, 28(3): 78~86.
- [11] 段世铎, 林强, 王积分, 等. 高等学校化学学报, 1992, 13(10): 1299~1301.
- [12] 霍超, 任晓红, 宗迎伟, 等. 石油化工, 1999, 28: 820.
- [13] Dominique B, Michel J. Comput Geosci, 1999, 25: 1059~1071.
- [14] Kruger A. Comput Phys Commun, 1999, 98: 224~234.
- [15] Stephane B, Patrice H, Louis C. Physica A, 1998, 252: 23~34.
- [16] Martinez-Lopez F, Cabrerizo-Vilchez M A, Hidalgo-Alvarez R. Physica A, 2001, 298: 387~399.
- [17] Ajay K B, Jibitesh M. Pattern Recogn Lett, 2001, 22: 631~637.
- [18] 霍超. 聚烯烃催化剂的制备及其分形形态与性能研究. 浙江大学, 1999.
- [19] 王积分, 阎炜, 段世铎, 等. 中国图像图形学报, 1996, 1(3): 215~221.
- [20] Foroutan-pour K, Dutileul P, Smith D L. Appl Math and Comput, 1999, 105: 195~210.
- [21] Konrad S. Physica A, 1996, 233: 1~18.
- [22] 薛蓉, 杨世峰, 余鼎声, 等. 石油化工, 2006, 35(5).
- [23] Coppens M O. Coll Surf A, 2001, 187: 257~265.
- [24] Coppens M O. Catal Today, 1999, 53: 225~243.
- [25] 王亚权. 燃料化学学报, 1999, 27(2): 155~157.
- [26] 刘亮, 唐晓东. 工业催化, 2004, 12(2): 8~11.
- [27] 马正飞, 金叶铃, 刘艳, 等. Nature, 1984, 308(5956): 3566~3571.
- [28] 贺拥军, 杨伯伦, 潘海敏, 等. 石油化工, 2003, 32(1): 9~13.
- [29] 李春虎, 赵九生, 王大祥, 等. 太原工业大学学报, 1997, 28(3).
- [30] 王延吉, 张继炎, 张鑒. 化工学报, 1998, 49(3): 329~334.
- [31] Farin D, Avnir D. Proc 9th Intern Cong Catalysis, Beijing: Press of Haichao 1988: 998.
- [32] Saffarian H M, Srinivasan R, Chu D, et al. Electrochim Acta, 1998, 44: 1447~1454.
- [33] Phillips C, Abderrahim B R, Ambari A, et al. Chem Eng Sci, 2003, 58: 2403~2408.
- [34] 王桂荣, 王富民, 辛峰, 等. 石油学报, 2002, 3: 86~91.
- [35] Rigby S P, Gladden L F. Chem Eng Sci, 1996, 50(10): 2263.
- [36] Coppens M O, Froment G F. Chem Eng Sci, 1995, 50(6): 1013~1026.
- [37] Coppens M O, Froment G F. Chem. Eng. Sci., 1995, 50(6): 1027~1039.
- [38] Coppens M O, Froment G F. J Chem Eng, 1996, 64: 69~76.
- [39] Blacher S, Heinrichs B, Sahouli B, et al. J Coll Interf Sci, 2000, 226: 123~130.
- [40] Sheintuch M. Chem Eng Sci, 2000, 55: 615~624.
- [41] Larraz R. J Chem Eng, 2002, 86: 309~317.
- [42] Park H, Kim H, Lee S. Surf Sci, 1997, 380: 514~521.
- [43] Pascal M, Michel P, Jacques V. Chem Eng Sci, 1996, 51(10): 2293~2302.
- [44] Coppens M O. Catal Today, 1999, 53: 225~243.
- [45] Witten T A, Sander L M. Phys Rev Lett, 1981, 47(19): 1400.
- [46] 杨展如. 分形物理学. 上海: 上海科技教育出版社, 1996: 209.
- [47] Sean P, Rigby L, Gladden F. J Catal, 1998, 180: 44~50.
- [48] Andrade R F S, Cajueiro D O, Ferreira C S. Physica A, 2001, 295: 323~332.
- [49] Gutfraind R, Sheintuch M. Chem Eng Sci, (a) 1992, 47(9-11): 2787; (b) 1992, 47(17/18): 4425.

[50] Giona M, Schwalm W A, Adrover A. Chem Eng Sci, 1996, 51(10): 2273 ~ 2282.

The Application of Fractal Theory in the Catalysts Research

YU Ding-sheng, XUE Rong, XU Ri wei

(*The Key Laboratory of Preparation and Processing of Novel Polymer of Beijing City, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

Abstract: Fractal and fractal dimension theories applied on catalysts were introduced in this paper. Three methods, including box counting, scattering and absorption measurements were common in the research of catalysts. The development of fractal catalysts study in recent years was analyzed from four aspects: selection and assessment of catalysts, fractal pore structure, reaction dynamics and mathematics model. Prospect of fractal theory application on catalysts was predicted from the measurement of fractal dimension, catalysts fractal growth model and multifractal reaseach.

Key words: Fractal; Fractal Dimension; Catalyst