

文章编号: 1000-324X(2007)03-0504-05

碳化钼的制备与表征

靳广洲¹, 樊秀菊¹, 孙桂大¹, 高俊斌¹, 朱建华²

(1. 北京石油化工学院 化工系, 北京 102617; 2. 中国石油大学 化工学院, 北京 102249)

摘要: 以 MoO_3 为前体, CH_4/H_2 为还原碳化气, 经程序升温还原碳化反应制备了 Mo_2C 样品, 并用 TG-DTA、XRD、BET、SEM、XPS 进行了表征. 结果表明, MoO_3 在 CH_4/H_2 气氛中的还原碳化历程为 $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{MoO}_x\text{C}_y \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$, 适宜的还原碳化温度为 675°C . 实验条件下制得的碳化钼晶相为 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, 表面呈现出形状规整、大小相对均一的片状颗粒, 平均粒径约 $3.9\mu\text{m}$. 碳化钼表面有两种不同价态的钼原子, 分别归属于 Mo-C 物种的 Mo^{2+} 和 Mo-O 物种的 $\text{Mo}^{\delta+}$, 以前者为主; 碳物种由四种不同价态的碳原子组成, 分别归属于 C-Mo、C-C、C-H 和 C-O 物种, 以前者为主. 随还原碳化反应温度的升高, 制备的碳化钼颗粒增大, 比表面积下降, C-C 物种和 C-H 物种增加, 表面积炭增多. 由于积炭的覆盖和保护作用, 碳化钼表面的 Mo 原子主要以 Mo^{2+} 的 Mo-C 物种存在, 只有少部分被氧化钝化.

关键词: 氧化钼; 碳化钼; 制备; 表征

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Preparation and Characterization of Molybdenum Carbides

JIN Guang-Zhou¹, FAN Xiu-Ju¹, SUN Gui-Da¹, GAO Jun-Bin¹, ZHU Jian-Hua²

(1. Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petro-Chemical Technology, Beijing 102617, China;

2. Faculty of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Molybdenum carbide, prepared by temperature-programmed reaction (TPR), using CH_4/H_2 gas mixture to carburize molybdenum trioxide, was characterized by TG-DTA, XRD, BET, SEM and XPS techniques. The results indicate that molybdenum carbide can be prepared by the pathway of $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{MoO}_x\text{C}_y \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$ in CH_4/H_2 mixture to carburize molybdenum trioxide by TPR, and the proper carburizing temperature is about 675°C . The phase of molybdenum carbide is $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, the particles with the dimension of about $3.9\mu\text{m}$ are orderly and uniform. It is found that the XPS spectra of $\text{Mo}3d$ included two peaks, one is due to Mo-C identified to Mo^{2+} which is the dominant species and the other is due to Mo-O identified to $\text{Mo}^{\delta+}$. The four peaks of $\text{C}1s$ spectra are corresponding to C-Mo, C-C, C-H and C-O species respectively, and the C-Mo is the dominant species. The particle size of Mo_2C is aggrandized, the BET area decreased, and free carbon of the surface increased with the increase of carburizing temperature, furthermore the Mo atoms on the surface are mainly in the form of Mo-C identified to Mo^{2+} , and only a small part is passivated by oxygen, because of the cover and protection of free carbon.

Key words molybdenum trioxide; molybdenum carbide; preparation; characterization

1 引言

近年来, 过渡金属碳化物因其独特的电子结构和优良的催化性能而成为新型无机催化材料研究领域的一个热点^[1], 正在引起国内外学者的广泛关注. 过渡金属碳化物是碳进入过渡金属的晶格形成

的一族具有金属性质的间充型化合物^[2], 具有特殊的物理、化学性质和表面结构. 其对于烃类脱氢、氢解和异构化反应的催化活性, 可与贵金属铂、钨相媲美, 被称为“类铂催化剂”. 研究表明, 此类材料对于油品的加氢精制、脱硫、脱氮同样具有很好

收稿日期: 2006-06-16, 收到修改稿日期: 2006-11-25

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (G2000048003)

作者简介: 靳广洲 (1964-), 男, 博士, 副教授. E-mail: jinguangzhou@bipt.edu.cn

的催化活性和选择性, 是一种很有希望的催化新材料^[3-6]. 然而, 对其制备过程中适宜的还原碳化条件还存在争论, 其形貌及表面原子分布状态的认识还有待深入.

本工作借助原位 TG-DTA 技术探索了 MoO_3 在 CH_4/H_2 气氛中的还原碳化历程, 确定了其适宜的还原碳化温度. 以 MoO_3 为前体, 在 CH_4/H_2 气氛中采用自制的还原碳化实验装置制备了碳化钼, 用 XRD、SEM、XPS 技术对其晶相结构、形貌及表面元素的价态分布进行了表征和分析, 为探索碳化钼适宜的制备方法和条件及深入揭示碳化钼的催化反应机理提供了可供参考的基础实验数据.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

钼酸铵: 分析纯, 北京化工厂; 高纯 CH_4 : 99.995%, 四川天科股份有限公司泸州分公司气体厂; 高纯 H_2 : 99.995%, 北京南亚气体制造有限公司.

还原碳化实验装置 (自制): 由双气路还原碳化及钝化气体质量流量控制系统, 十段可编程程序升温控制系统, 还原碳化炉及石英碳化反应器等组成.

2.2 碳化钼制备

实验用氧化钼由钼酸铵于马弗炉中 550°C 焙烧 4h 制得; 碳化钼由相应的氧化物前驱体经压片、筛分后置于自制的还原碳化实验装置中, 在体积空速为 $6 \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 的 CH_4/H_2 气氛中程序升温至给定温度, 恒温 3h, 快速冷却至室温, 用含 1% O_2 的 N_2 气流室温钝化 3h 制得.

2.3 碳化钼表征

XRD 用荷兰 Philips X'Pert X 射线衍射仪进行表征, 测试条件: $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 40kV, 40mA, 超能探测器, Ni 滤波, 狭缝 1° , 步宽 0.0337° , 扫描角度 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$.

比表面积测定在美国 Quantachrome 公司生产的 AUTOSORB-1MP 物理吸附仪上进行, 采用液氮温度下 N_2 吸附方法.

SEM 测试在日本电子株式会社 JSM-35C 扫描电镜仪上进行, SEI 电压 25kV, 电流 10^{-11}A .

XPS 表征在英国 Kratos Axis Ultra 能谱仪上进行, $\text{AlK}\alpha$ 靶, 功率为 225W, 以污染碳峰的 $\text{C}1s(284.8\text{eV})$ 为定标标准.

2.4 TG-DTA 实验

TG-DTA 实验在 Seiko Extra 6200 型 TG-DTA 联用仪上进行, 通过分析还原碳化过程中样品失重率和热量的变化, 考察 MoO_3 在 CH_4/H_2 气氛中程

序升温还原碳化的规律和反应途径, 推测其可能的还原碳化历程和适宜的还原碳化温度.

3 结果和讨论

3.1 氧化钼在 CH_4/H_2 中的 TG-DTA 行为

据文献报道^[7-9], 在程序升温条件下的局部规整反应可在 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 的温度范围内合成 Mo_2C . 由于碳化温度对制备的碳化钼表面性质和反应性能影响较大, 故适宜的碳化温度是制备高性能碳化钼的必备条件. 本工作采用 TG-DTA 技术对 MoO_3 在 CH_4/H_2 气氛中程序升温还原碳化的反应历程进行了考察, 探索了其适宜的程序升温还原碳化温度, 结果见图 1.

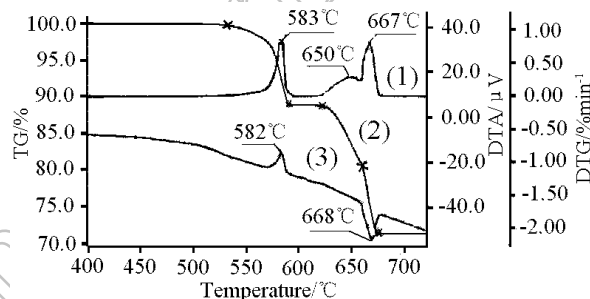


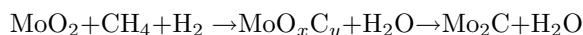
图 1 MoO_3 在 CH_4/H_2 中的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of MoO_3 in CH_4/H_2 mixture (1) DTG; (2) TG; (3) DTA

由图 1 可以看出, 在 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率条件下, MoO_3 在 CH_4/H_2 气氛中程序升温还原碳化的失重区间共有三段: 第一段失重起点始于 531°C , 最初是一个比较缓慢的失重过程, 达到 570°C 后才开始快速失重, 至 590°C 结束, DTG 曲线显示最大失重速率位于 583°C . 从 DTA 曲线上可以看出, 该过程是一个放热过程, 还原失重率达到 11.0%, 接近于 $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ 的 11.1% 的理论失重率, 据此推测该段应为 $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ 的还原失重过程. 在此还原过程中形成的 MoO_2 可稳定存在于 $590 \sim 622^\circ\text{C}$ 的温度范围内而不与 CH_4/H_2 混合气反应; 第二段失重起点为 622°C , 至 660°C 出现一个新的拐点, 最大失重速率位于 650°C , 对应的 DTA 曲线显示为一个缓慢的吸热过程, 累计失重率达到 19.8%, 小于 $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}$ 的理论失重率 22.2%, 表明此过程并未将 MoO_2 完全还原至 MoO , 可能有 MoO_xC_y 生成; 在 $660 \sim 675^\circ\text{C}$ 为第三段失重过程, 最大失重速率位于 667°C , 之后保持恒重, 表明生成了稳定物质, DTA 曲线表现为一个较强的吸热过程, 累计失重率为 28.8%, 接近于 $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$ 的理论失重率 29.1%, 表明该过程应为 $\text{MoO}_x\text{C}_y \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$.

通过对上述 TG-DTA 曲线的分析可知, 在 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率条件下, MoO_3 在 CH_4/H_2

气氛中程序升温还原碳化可以转化为 Mo_2C , 其适宜的反应温度为 675°C 左右, 其反应历程为 $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{MoO}_x\text{C}_y \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$, 在还原气氛下, 高价的钼氧化物首先转化为低价的钼氧化物, 然后进一步还原碳化化为碳化钼. 其中, 如下式所示的还原碳化反应过程:



被认为是 C、O 经“局部规整反应”发生的同晶取代过程, 采用较低的升温速率有利于局部规整反应的发生, 可获得高比表面积的金屬碳化钼.

3.2 Mo_2C 样品的 XRD 表征

用钼酸铵经 550°C 焙烧制得的 MoO_3 为前驱体, 在自制的还原碳化实验装置中, 于 CH_4/H_2 气氛中程序升温至给定温度, 制得实验用碳化钼样品, 对其进行的 XRD 表征结果见图 2.

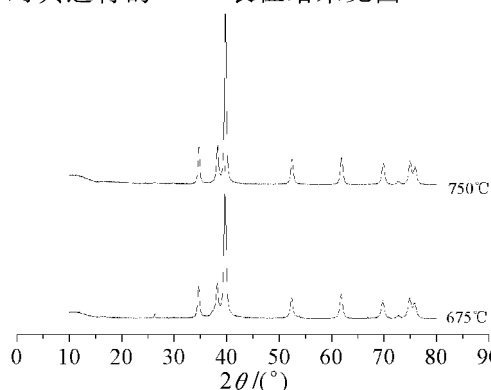


图2 不同还原碳化温度制备的碳化钼样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of molybdenum carbide prepared by carburizing at different temperatures

由图 2 结果可以看出, MoO_3 在 CH_4/H_2 气氛中程序升温至 675°C 制备的碳化钼样品的 XRD 谱图中, 其 2θ 角在 34.47° 、 38.06° 、 39.54° 、 52.29° 、 61.76° 、 69.77° 、 74.90° 和 75.85° 处出现的晶体衍射峰, 分别归属于 Mo_2C 的 (021)、(200)、(121)、(221)、(023)、(321)、(223) 和 (104) 衍射, 表现为典型 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 的 XRD 特征谱^[10], 表明在此实验条件下即可制得碳化钼的纯晶相. 采用 BET 法测定其比表面积为 $10.79\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 与其前驱体 MoO_3 相比提高了 2.71 倍, 可见程序升温条件下的局部规整还原碳化反应有利于提高制得的碳化钼的比表面积; 与 675°C 制备的碳化钼相比, MoO_3 在 CH_4/H_2 气氛中程序升温至 750°C 制得的碳化钼样品的 XRD 谱图中, 晶体衍射峰位置相同, 特征衍射峰强度有所增强, 表明 750°C 还原碳化温度下亦能制得碳化钼的纯晶相. BET 法测定结果显示, 750°C 还原碳化温度下制得的碳化钼比表面积为 $8.46\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 相比于 675°C 制备的碳化钼比表面积下降了 21.69%, 表明还原碳化温度对制得的碳化钼样品的比表面积影响较大^[12].

3.3 MoO_3 和 Mo_2C 的形貌

图 3 为 MoO_3 和 Mo_2C 样品的扫描电镜照片, 可以看出实验用氧化钼颗粒形状不规则, 大小不均一, 平均粒径约 $3.5\mu\text{m}$; 而经 CH_4/H_2 气氛中程序升温至 675°C 还原碳化反应后制得的碳化钼呈现出形状规整、大小相对均一的片状颗粒, 其平均粒径约 $3.9\mu\text{m}$; 750°C 还原碳化反应后制得的碳化钼的平均粒径约 $5.0\mu\text{m}$, 晶粒明显增大.

3.4 Mo_2C 样品的 XPS 分析

用 XPS 测定了制备的 Mo_2C 样品的表面原子组成, 675°C 和 750°C 还原碳化温度下制备样品的 $\text{O}1s$ 、 $\text{C}1s$ 和 $\text{Mo}3d$ 解析谱见图 4 和 5. 由 XPS 表征结果计算得到的碳化钼表面原子组成见表 1.

由表 1 可以看出, 675°C 还原碳化温度下制备的碳化钼样品表面, Mo、C 和 O 的相对含量分别为 30.73%、32.27% 和 37.00%, 其中的 O 是碳化钼样品在钝化过程中形成的. 样品表面 Mo/C 原子比为 0.95, 小于 Mo_2C 的理论原子比 2, 说明样品表面有多余的碳存在; Mo/O 原子比为 0.83, 说明样品表面仅有部分 Mo 原子在钝化过程中与 O 形成了表面 Mo-O 物种; 与 675°C 还原碳化温度下制备的碳化钼相比, 750°C 制备的碳化钼中 Mo 含量相差不大, C 含量由 32.27% 增至 60.89%, Mo/C 原子比由 0.95 降至 0.49, 表明随还原碳化温度的升高, 制备的碳化钼样品表面碳含量明显增多; O 含量由 37.00% 降至 8.87%, 降幅明显, Mo/O 原子比由 0.83 增至 3.41, 说明样品表面 Mo 原子在钝化过程中与 O 形成的表面 Mo-O 物种明显减少.

为深入揭示碳化钼表面 Mo、C、O 的价态分布, 对图 4、图 5 XPS 谱进行了解析, 结果列于表 2 中.

表 2 中的结合能数据以污染碳峰 $\text{C}1s(284.8\text{eV})$ 为定标标准. 可以看出, 675°C 还原碳化温度下制备的碳化钼样品表面, $\text{Mo}3d_{5/2}$ 解析谱由位于 228.5 和 232.6eV 两种价态组成, 前者对应于 Mo^{2+} , 相对含量为 51.40%, 归属于 Mo-C 物种; 后者介于 $\text{Mo}^{5+}(232.1\text{eV})$ 和 $\text{Mo}^{6+}(233.4\text{eV})$ 价态之间, 更靠近于 Mo^{5+} 价态, 记为 $\text{Mo}^{\delta+}(5 \leq \delta^+ \leq 6)$, 归属于 Mo-O 物种, 其相对含量为 48.60%, 是碳化钼制备过程中引入微量 O_2 进行表面钝化形成的. $\text{C}1s$ 解析谱由位于 283.4、284.8、285.9 和 287.5eV 四种价态组成. 其中 283.4eV 的碳峰归属于 C-Mo 物种^[10], 相对含量达到了 52.06%, 为主要物种; 284.8eV 的碳峰归属于 C-C 物种, 相对含量为 29.98%, 为碳化钼在还原碳化过程中有机烃类分解产生的积炭, 归属于石墨碳, 而位于 285.9eV 碳峰应归属于 C-H 物种, 可能是还原碳化过程中有机烃类分解脱氢不完全的积炭产物, 这二种物种的 C 存在会堵塞碳化钼

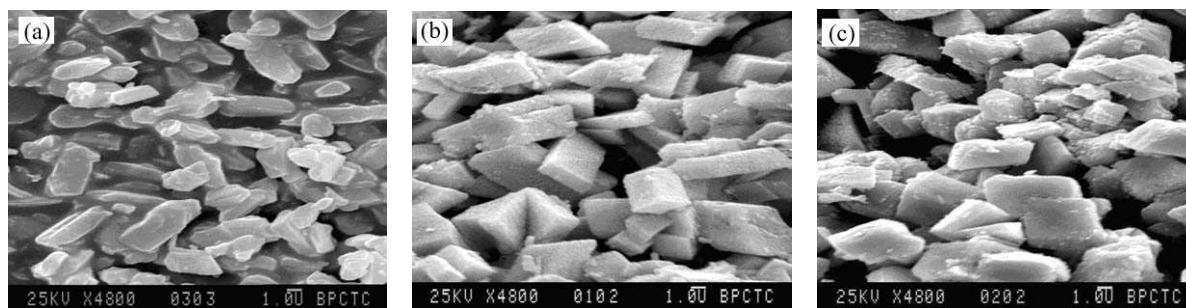
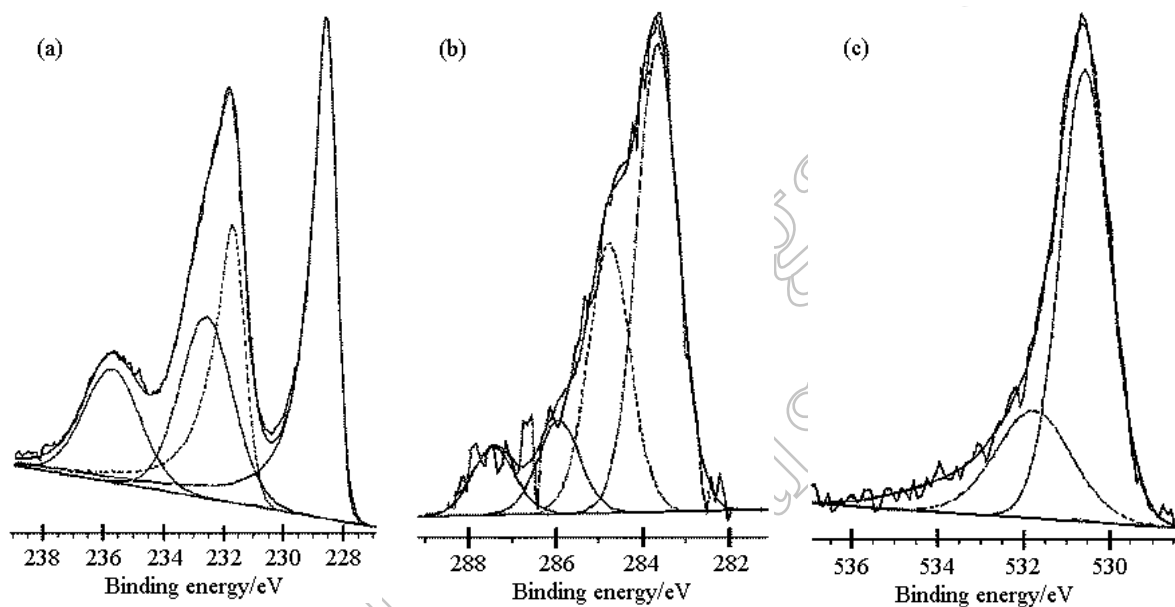
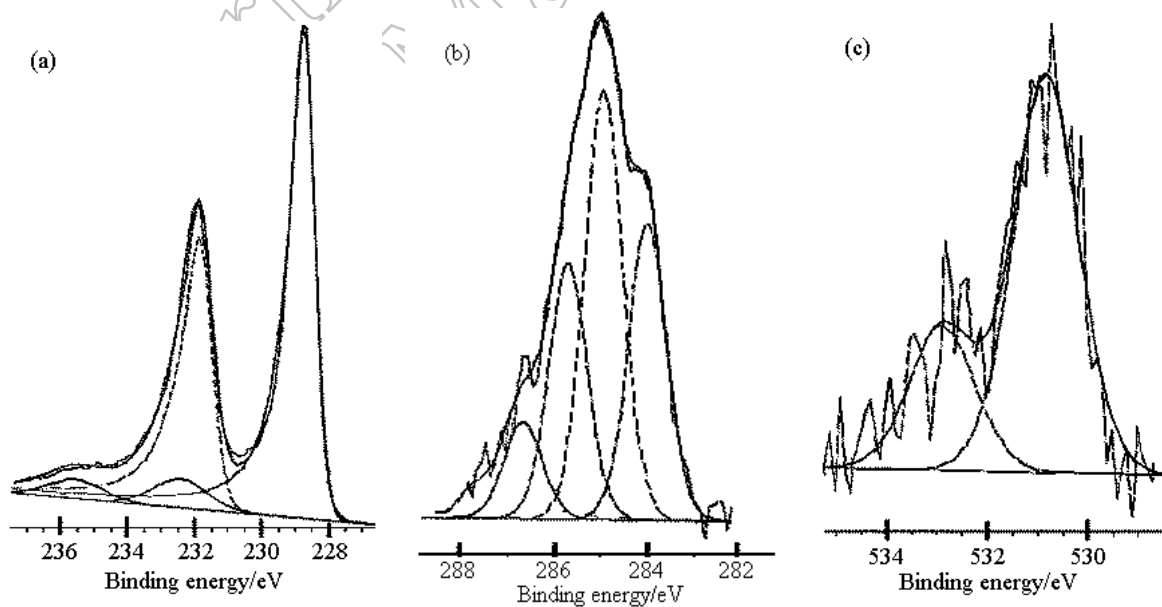
图 3 MoO_3 和 Mo_2C 的 SEM 照片Fig. 3 SEM images of MoO_3 and Mo_2C (a) MoO_3 ; (b) Mo_2C carburized at 675°C ; (c) Mo_2C carburized at 750°C 图 4 675°C 还原碳化制备碳化钼样品的 XPS 谱图Fig. 4 XPS spectra of Mo_2C carburized at 675°C (a) $\text{Mo}3d$; (b) $\text{C}1s$; (c) $\text{O}1s$ 图 5 750°C 还原碳化制备碳化钼样品的 XPS 谱图Fig. 5 XPS spectra of Mo_2C catalyst carburized at 750°C (a) $\text{Mo}3d$; (b) $\text{C}1s$; (c) $\text{O}1s$

表 1 Mo₂C 样品的表面原子组成
Table 1 Atom composition of Mo₂C

Sample	Atom content/%			Atomic ratio		
	Mo	C	O	Mo/C	Mo/O	C/O
Mo ₂ C-675°C	30.73	32.27	37.00	0.95	0.83	0.87
Mo ₂ C-750°C	30.24	60.89	8.87	0.49	3.41	6.86

表 2 Mo₂C 样品的 XPS 分析结果
Table 2 XPS results of Mo₂C

Sample	Mo3d _{5/2} B.E./eV (Content/%)	C1s B.E./eV (Content/%)	O1s B.E./eV (Content/%)
Mo ₂ C-675°C	228.5(51.40)	283.4(52.06)	285.9(10.37)
	232.6(48.60)	284.8(29.98)	287.5(7.59)
Mo ₂ C-750°C	228.5(87.36)	283.6(27.52)	285.8(23.74)
	232.6(12.64)	284.8(39.72)	286.5(9.02)

样品的孔道, 影响其催化性能, 应当设法减少其生成. 287.5eV 的碳峰应归属于 C-O 物种^[11], 是碳化钼在钝化过程中形成的. O1s 解析谱由位于 530.6 和 531.8eV 两种价态组成, 前者归属于 Mo-O 物种, 相对含量为 73.46%, 表明碳化钼样品的制备过程中, 裸露于表面的钼原子易被微量氧化; 位于 531.8eV 的表面 O 应归属于 C-O 物种, 相对含量仅 26.54%. 相对于易被钝化的表面 Mo 原子而言, 碳化钼表面的 C 原子具有更高的稳定性, 不易被氧化.

与 675°C 制备的碳化钼相比, 750°C 还原碳化温度下制备的碳化钼样品表面, C 含量的增多主要由位于 284.8eV 的 C-C 物种和 285.8eV 的 C-H 物种含量的增加所引起, 可见随碳化钼制备过程中还原碳化温度的升高, 有机烃类分解产生的积炭量明显增多. 由于积炭的覆盖和保护作用, 使得碳化钼表面可被钝化的 Mo 原子数减少, 从而导致表面 Mo-C 物种含量增大, Mo-O 物种含量明显减少, 表明碳化钼样品表面的 Mo 原子主要以 Mo²⁺ 的 Mo-C 物种存在, 只有少部分被氧化.

4 结论

MoO₃ 在 CH₄/H₂ 气氛中进行程序升温还原碳化反应, 可以转化为 Mo₂C, 其反应历程可表示为 MoO₃ → MoO₂ → MoO_xC_y → Mo₂C, 适宜的反应温度应在 675°C 左右; XRD 表征碳化产物晶相为 β-Mo₂C, 样品表面呈现出形状规整、大小相对均一的片状颗粒, 平均粒径约 3.9μm; XPS 分析结果显示, 碳化钼样品表面 Mo/C 比为 0.95, 小于 Mo₂C 的理论原子比 2, 说明样品表面有多余的碳存在; Mo/O 原子比为 0.83, 说明样品表面仅有部分 Mo

原子在钝化过程中与 O 形成了表面 Mo-O 物种; 碳化钼表面钼原子有两种不同的价态, 分别是归属于 Mo-C 物种的 Mo²⁺ 和 Mo-O 物种的 Mo^{δ+}, 以前者为主; 碳原子由四种不同价态的物种组成, 分别归属于 C-Mo、C-C、C-H 和 C-O 物种, 以前者为主. 随还原碳化反应温度的升高, 制备的碳化钼晶粒增大, 比表面积下降, 表面积炭增多. 由于积炭的覆盖和保护作用, 碳化钼表面可被钝化的 Mo 原子数减少, 导致 Mo 原子主要以 Mo²⁺ 的 Mo-C 物种存在, 只有少部分被氧化.

参考文献

- [1] Leclercq L, Provost M, Pastor H, *et al.* *J. Catal.*, 1989, **117** (2): 384-395.
- [2] Oyama S T. *Catal. Today*, 1992, **15**: 179-200.
- [3] Choi J G, Brenner J R, Thompson L T. *J. Catal.*, 1995, **154** (1): 33-40.
- [4] Li S Z, Lee J S, Hyeon T, *et al.* *Appl. Catal. A: Gen.*, 1999, **184** (1): 1-9.
- [5] McCrea K R, Logan J W, Tarbuck T L, *et al.* *J. Catal.*, 1997, **171** (1): 255-267.
- [6] Dhandapani B, Clair T S, Oyama S T. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1998, **168** (2): 219-228.
- [7] Moreno C C, Alvarez M A, Carrasco M F, *et al.* *Langmuir*, 2001, **17**: 1752-1756.
- [8] Moene R, Makkee M, Moulijn J A. *Appl. Catal. A -Gen.*, 1998, **167** (2): 321-330.
- [9] Xiao T C, Wang H T, Da J W, *et al.* *J. Catal.*, 2002, **211** (1): 183-191.
- [10] Oshikawa K, Nagai M, Omi S. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**: 9124-9131.
- [11] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, *et al.* *Pekin-Elmer Corporation*, 1979. 38-39.
- [12] 靳广洲, 朱建华, 俱虎良, 等. *化工学报*, 2006, **57** (4): 799-804.