

不同炭载体上碳化钼催化剂的合成

李晓芸, 马 丁, 包信和

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023)

摘要: 在三种不同炭材料上用程序升温还原法成功制备了负载型 Mo_2C 催化剂, 并用 X 射线衍射和程序升温还原-质谱检测了合成过程中 Mo_2C 的形成历程. 结果显示, 炭材料的性质及合成条件均对 Mo_2C 的形成温度及合成过程有着显著的影响. 以纯氢为反应气体时, 石墨化程度较高的炭黑载体上钼物种可被还原为金属 Mo, 再与碳物种直接碳化生成 Mo_2C ; 在碳纳米管载体上 Mo_2C 的生成温度较炭黑上低; 在活性炭载体上钼物种只被还原到较低的氧化态, 之后与碳反应生成 Mo_2C . 当氢气不足或在惰性气氛下, 炭载体在高于 700 °C 时还原钼物种并使之发生碳化生成 Mo_2C .

关键词: 碳化钼; 碳纳米管; 炭黑; 活性炭; 负载型催化剂; 程序升温还原; 氢; 碳热还原法

中图分类号: O643 文献标识码: A

Synthesis of Molybdenum Carbide Catalysts over Different Carbon Supports

LI Xiaoyun, MA Ding, BAO Xinhe*

(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: Molybdenum carbide catalysts were successfully prepared using three types of carbon materials as supports and carbon sources (carburizers) by the hydrogen or carbothermal reduction method. The results of X-ray diffraction and temperature-programmed reduction-mass spectroscopy showed that the nature of the carbon materials and synthetic conditions influenced the formation of molybdenum carbide. The molybdenum species could be reduced to metallic molybdenum over the graphitic carbon (carbon black) material in hydrogen atmosphere, and then the metallic molybdenum was carbonized directly by carbon to molybdenum carbide. The formation temperature for molybdenum carbide over carbon nanotubes was lower than that over carbon black. Under the condition of hydrogen insufficiency or inert gas, the molybdenum species was reduced and carbonized by carbon to molybdenum carbide at above 700 °C.

Key words: molybdenum carbide; carbon nanotube; carbon black; activated carbon; supported catalyst; temperature-programmed reduction; hydrogen; carbothermal reduction method

碳化钼催化剂作为一类新型催化材料已引起人们的广泛关注, 它在许多反应(例如加氢精制^[1~4]、烃类的选择异构化^[5~7]和甲烷转化制合成气^[8]等)中表现出接近甚至超过贵金属的良好催化性能^[9~11]. 制备碳化钼催化剂最常用的方法是程序升温反应法. 在程序升温反应过程中钼物种经历极

其复杂的过程, 不同的碳源、反应气的性质和升温速率等都会直接影响碳化钼的结构、结晶状况、形貌以及催化性能等^[12~14]. Bouchy 等^[15]在制备 HZSM-5 负载碳化钼催化剂过程中分别以 CH_4 和 $\text{H}_2\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 为反应气时制得了六方密堆积的 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 和面心立方结构的 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$, 后者在甲烷无氧芳构化反应中

收稿日期: 2008-01-31.

联系人: 包信和. Tel: (0411)84379127; Fax: (0411)84694447; E-mail: xhbao@dicp.ac.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(90206036); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2005CB221405).

具有较高的活性和苯选择性,以及较好的反应稳定性. Li等^[16]发现,以CO-H₂为反应气时碳化钼的结晶度较高,而以CH₄-H₂为反应气时碳化钼的结晶度较低.这是由于CO的还原性比CH₄强. Xiao等^[17]以不同的烷烃为碳源合成碳化钼,发现烷烃越长,则碳化温度越低,并且所得样品的比表面积和晶型各不相同.直接以炭材料为碳源合成碳化钼的研究也有报道^[18~22],但对合成过程中钼物种所经历的反应还不很清楚. Li等^[23]在多壁碳纳米管上制备碳化钼时检测到了金属Mo的生成.

为了考察负载型碳化钼催化剂在不同合成条件下钼物种的变化,本文选定了3种不同性质的炭材料(多壁碳纳米管(CNT)、炭黑(CB)、椰壳活性炭(AC))作为载体制备了碳化钼催化剂,并通过XRD和TPR-MS表征手段对碳化钼的形成历程进行了分析.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂载体为CNT(成都有机化学所),CB(Alfa Aesar)和AC(北京光华木材厂).采用浸渍法制备催化剂.将适量的钼酸铵(AR,国药集团上海化学试剂公司)溶解在一定体积的去离子水中,然后逐滴加入到载体中并不断搅动,Mo与载体的质量比为1/5.所得样品在室温下放置15 h后在60℃下烘干.然后将100 mg上述样品在H₂或He(100 ml/min)中程序升温碳化(在80 min内升至340℃,然后以1℃/min的速率分别升至500,580,630和700℃,并在相应温度下保持1 h,降至室温,通入1%O₂-99%He(20 ml/min)钝化),即制得负载型钼基催化剂Mo/CNT,Mo/CB和Mo/AC.

1.2 催化剂的表征

载体样品的比表面积、孔体积和孔径分布用N₂吸附方法在美国Quantachrome Autosorb-1型物理吸附分析仪上测定.样品预先在120℃下抽空处理15 h.催化剂的XRD谱采用日本Rigaku D/max- γ b型X射线衍射仪测定.石墨单色器,Cu K _{α} 靶($\lambda=0.15418$ nm),管电压40 kV,管电流250 mA,扫描速率5°/min.程序升温实验在以四级杆质谱(OmniSTAR)为检测器的原位反应装置上进行.将50 mg样品装入U形管中,室温下在H₂,He或5% H₂-95%He(50 ml/min)中吹扫1 h以获得稳定的基线.升温范围20~960℃,升温速率5℃/min.

2 结果与讨论

2.1 H₂气氛下负载型钼基催化剂的物相

为了研究负载型钼基催化剂的合成历程,我们选定了4个温度(500,580,630和700℃)进行考察.图1为不同负载型钼基催化剂在不同温度下H₂处理后的XRD谱.可以看出,500℃处理后的Mo/CNT和Mo/CB催化剂在 $2\theta=40.50^\circ$ 处出现金属Mo的衍射峰.Mo/CNT催化剂在580℃时出现 β -Mo₂C的特征衍射峰($2\theta=39.39^\circ, 37.97^\circ, 34.35^\circ$),表明已经成功制备出Mo₂C催化剂;随着温度的进一步提高, β -Mo₂C的衍射峰逐渐增强,表明温度的升高使Mo₂C粒子发生了聚集.在Mo/CB催化剂上,580℃时钼物种仍以金属Mo的形式存在;当温度为630℃时可以看到金属Mo和Mo₂C同时存在,说明在此温度下由金属Mo向Mo₂C转变,直到700℃时金属Mo的衍射峰消失,完全转变为 β -Mo₂C.对于Mo/AC催化剂,在630℃以下基本观察不到钼物种的衍射峰;经700℃处理后,催化剂表面出现 β -Mo₂C的特征衍射峰.

因此,CNT和CB两种炭载体上的钼物种是由金属Mo转变成Mo₂C的(在CNT载体上580℃时即可生成Mo₂C,在CB载体上需要700℃才能完全生成Mo₂C).由于AC载体具有极大的比表面积和孔体积,Mo物种的分散较好,XRD谱无法表证出Mo物种的变化历程.

2.2 H₂气氛下钼基催化剂的质谱分析结果

图2为纯H₂气氛下不同负载型钼基催化剂的TPR-MS谱.可以看出,各样品在70~180℃间均有一个弱而较宽的H₂O峰,对应于钼氧阴离子分解生成MoO₃和H₂O的反应;在350~520℃间各样品均有大量的H₂O脱附,对应于MoO₃与H₂的还原反应.以含水草酸钙(CaC₂O₄·H₂O)为基准物,以失水反应和分解反应分别对质谱上H₂O和CO峰进行定量.结果显示,Mo/CNT催化剂在350~520℃间的H₂O峰面积最大,并且与MoO₃完全还原为金属Mo时生成的H₂O量基本相当,说明CNT载体上的MoO₃基本被还原完全.Mo/CB催化剂除在350~520℃间的H₂O峰外,随后又出现一脱附峰(约600℃).这两个脱附峰的面积之和与MoO₃完全还原为金属Mo时生成的H₂O量相当,说明在CB载体上MoO₃被还原的温度较高.对于Mo/AC催化剂,H₂O的脱附峰面积较小,表明MoO₃并未被

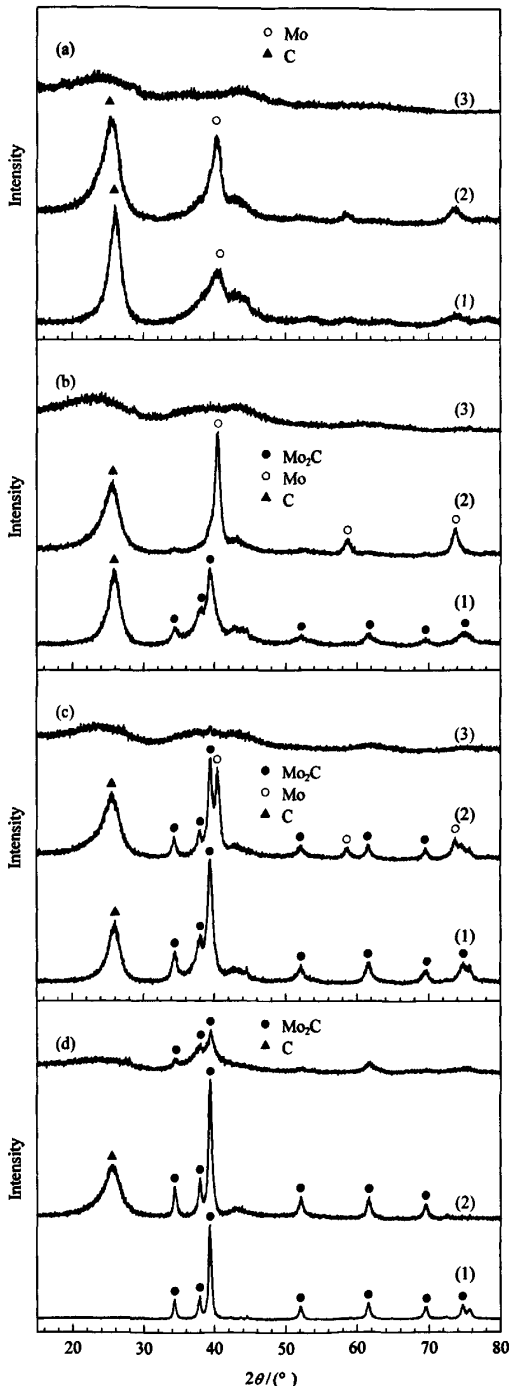


图 1 不同负载型钼基催化剂在不同温度下 H_2 处理后的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of various Mo-based catalysts treated by H_2 at different temperatures
(a) 500 °C, (b) 580 °C, (c) 630 °C, (d) 700 °C
(1) Mo/CNT, (2) Mo/CB, (3) Mo/AC
(CNT — carbon nanotube, CB — carbon black, AC — activated carbon.)

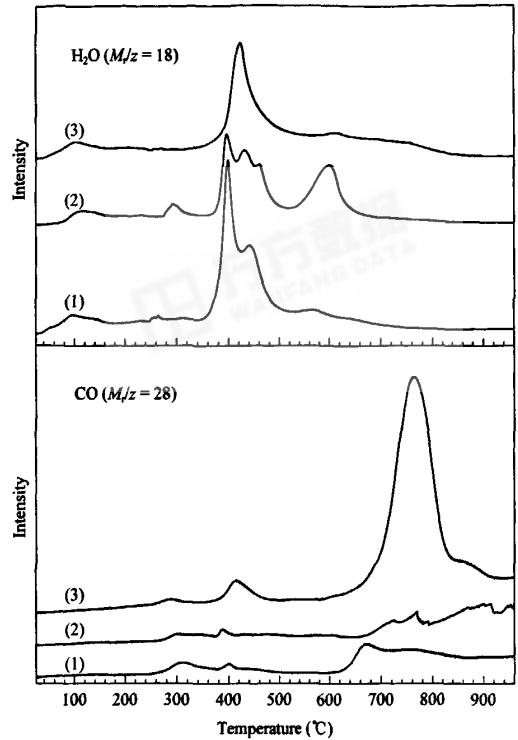


图 2 纯 H_2 气氛下不同负载型钼基催化剂的 TPR-MS 谱

Fig 2 TPR-MS profiles of various supported Mo-based catalysts in H_2 flow

(1) Mo/CNT, (2) Mo/CB, (3) Mo/AC

完全还原而是处于较低的氧化态. 还可以看出, Mo/AC 催化剂上有一强 CO 脱附峰 (约 760 °C). 结合 H_2O 的脱附谱, 可以推断在 AC 载体上发生的碳化反应为 $MoO_x + C \rightarrow Mo_2C + CO$. 因为在此之前 AC 上的 MoO_3 仅被还原到低价态的 MoO_x . 在 CNT 和 CB 载体上, 碳化过程为 $Mo + C \rightarrow Mo_2C$. 图中少量的 CO 来自碳物种与催化剂粒子表面少量含氧钼物种的反应.

由钼氧化物制备碳化钼必需用到还原剂和碳化剂: 还原剂一般为 H_2 , 碳化剂可以选择 CH_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} , CO 或其他含碳材料. 升温过程中 H_2 和碳化剂发生分解产生活泼氢和活泼碳物种共同作用于钼氧化物, 影响反应历程. 以烷烃或 CO 作为碳化剂合成碳化钼时, 一般观察不到金属 Mo 生成^[16]. 这是因为在 H_2 气氛下当 MoO_3 被部分还原为 MoO_x 时, 碳物种渗透进钼氧化物的晶格中, 抑制了 MoO_x 的继续还原. 本文中碳化剂材料的不同是引起碳化钼合成过程的差别的主要原因. 首先, 虽然各样品上的 MoO_3 还原均发生在 350~520 °C 间,

但其还原程度各不相同. 并且 CNT 载体上在 580 °C 时生成 Mo₂C, CB 载体上需在 700 °C 时完全生成 Mo₂C, 说明 CNT 上产生的活性炭物种较 CB 上的更活泼, 能够在更低的温度下渗透进金属 Mo 的晶格中形成 Mo₂C. 与 CNT 或 CB 载体相比, AC 载体不仅在比表面积和孔体积上差别很大, 而且碳的形态也有很大差别. 前两者在 2θ = 25.3° 处均有较强的衍射峰, 归属于石墨(002)晶面; 后者在此处为一弱的宽包, 即石墨化程度较低, 以无定形碳为主(参见图 1). 在 AC 载体上, MoO₃ 只被 H₂ 还原到 MoO_x, 随后在 600~900 °C 间 MoO_x 被碳还原并逐步碳化.

2.3 He 气氛下钼基催化剂的质谱分析结果

碳元素不仅可以作为碳化剂, 也是一种良好的还原剂, 经常用于冶金工业中. 以碳作为还原剂和碳化剂, 在惰性气氛下也是制备碳化物的重要方法之一^[24]. 图 3 为 He 气氛下不同负载型钼基催化剂的 TPR-MS 谱. 可以看出, 碳与钼物种的反应发生在 700 °C 以上, 负载型 Mo/CNT, Mo/CB 和 Mo/AC 催化剂分别在 716, 795 和 770 °C 处各有一强 CO 脱附峰.

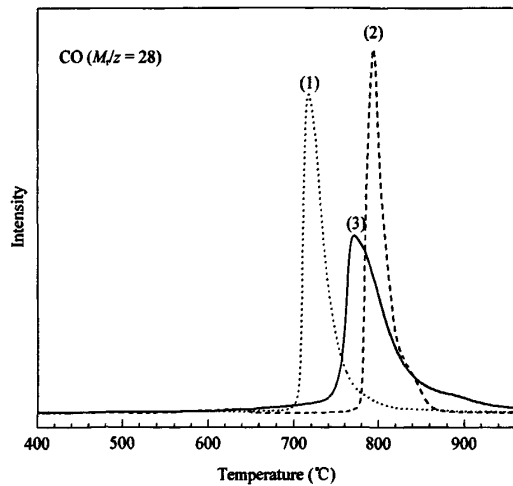


图 3 He 气氛下不同负载型钼基催化剂的 TPR-MS 谱
Fig 3 TPR-MS profiles of various Mo-based catalysts in He flow
(1) Mo/CNT, (2) Mo/CB, (3) Mo/AC

图 4 为不同负载型钼基催化剂在不同温度下 He 处理后的 XRD 谱. 可以看出, 反应发生之前催化剂上钼物种主要以 MoO₂ 形式存在; 与碳反应之后, 在 Mo/CNT 上 750 °C 转化为 Mo₂C, 在 Mo/CB 和 Mo/AC 上 800 °C 转化为 Mo₂C.

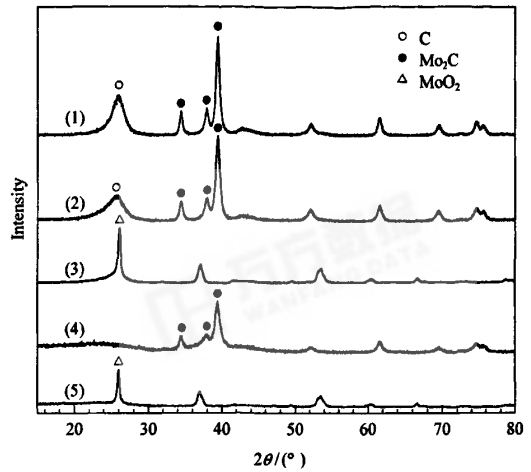


图 4 不同负载型钼基催化剂在不同温度下 He 处理后的 XRD 谱

Fig 4 XRD patterns of various supported Mo-based catalysts treated by He at different temperatures
(1) Mo/CNT, 750 °C; (2) Mo/CB, 800 °C; (3) Mo/CB, 750 °C; (4) Mo/AC, 800 °C; (5) Mo/AC, 750 °C

图 5 为 5% H₂-95% He 气氛下不同负载型钼基催化剂的 TPR-MS 谱. 可以看出, Mo/CNT 和 Mo/CB 催化剂在 H₂ 含量相对较低时碳化钼的生成历

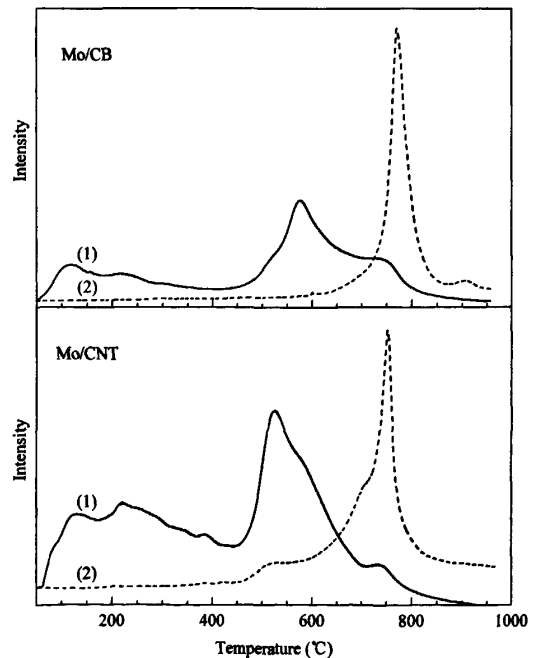


图 5 5% H₂-95% He 气氛下不同负载型钼基催化剂的 TPR-MS 谱

Fig 5 TPR-MS profiles of various supported Mo-based catalysts in 5% H₂-95% He mixed gas
(1) H₂O, (2) CO

程与纯 H₂ 时有所不同. 在 450~700 °C 间可观察到 H₂ 的消耗和 H₂O 的生成峰, 对 H₂O 峰面积定量可发现钼物种处于较低的氧化价态. 在 680~900 °C 间有强的 CO 脱附峰, 说明未被完全还原的钼物种是与碳发生反应.

在一定温度下反应能否发生的关键是该反应的吉布斯自由能 ΔG^0 的大小. 通过比较金属-金属氧化物, C-CO 和 H₂-H₂O 的 $\Delta G^0 \sim T$ 曲线(图略)可知, H₂-H₂O 的 $\Delta G^0 \sim T$ 曲线向上倾斜, 斜率为正; C-CO 的 $\Delta G^0 \sim T$ 曲线向下倾斜, 斜率为负. 两曲线交点温度为 703 °C. 这说明在 700 °C 以下 H₂ 比 C 的还原能力强, 而在 700 °C 以上则 C 比 H₂ 的还原能力强. 因此, 在我们的合成体系中, 低于 700 °C 时 H₂ 是主要还原剂, 在 H₂ 含量较低的情况下钼物种不能被完全还原为金属 Mo; 当温度高于 700 °C 时, H₂ 的还原能力被抑制, 主要是碳在起还原作用, 并同时发生碳化生成 Mo₂C.

3 结论

以不同的炭材料为载体和碳化剂, 应用程序升温还原法成功制备了负载型 Mo₂C 催化剂. Mo₂C 的生成温度及反应历程与炭材料的性质及合成条件等密切相关. 在纯 H₂ 条件下, 石墨化程度较好的炭黑载体上钼物种被还原为金属 Mo 后再与碳物种发生碳化生成 Mo₂C, 在多壁碳纳米管载体上生成 Mo₂C 的温度较炭黑上低; 在活性炭载体上钼物种被还原到较低的氧化态, 之后与碳反应生成 Mo₂C. 当 H₂ 含量不足或在惰性气氛时, 炭载体在高于 700 °C 时还原钼物种并同时发生碳化生成 Mo₂C.

参 考 文 献

- Sajkowski D J, Oyama S T. *Appl Catal A*, 1996, **134**(2): 339
- Aegerter P A, Quigley W W C, Simpson G J, Ziegler D D, Logan J W, McCrea K R, Glazier S, Bussell M E. *J Catal*, 1996, **164**(1): 109
- McCrea K R, Logan J W, Tarbuck T L, Heiser J L, Bussell M E. *J Catal*, 1997, **171**(1): 255
- Dhandapani B, St Clair T, Oyama S T. *Appl Catal A*, 1998, **168**(2): 219
- Ribeiro F H, Boudart M, Dallabetta R A, Iglesia E. *J Catal*, 1991, **130**(2): 498
- Neylon M K, Choi S, Kwon H, Curry K E, Thompson L T. *Appl Catal A*, 1999, **183**(2): 253
- Bouchy C, Pham-Huu C, Heinrich B, Chaumont C, Ledoux M J. *J Catal*, 2000, **190**(1): 92
- Brungs A J, York A P E, Claridge J B, Marquez-Alvarez C, Green M L H. *Catal Lett*, 2000, **70**(3/4): 117
- Levy R B, Boudart M. *Science*, 1973, **181**(4099): 547
- Oyama S T. *Catal Today*, 1992, **15**(2): 179
- Chen J G. *Chem Rev*, 1996, **96**(4): 1477
- 朱全力, 赵旭涛, 赵振兴, 马红江, 邓友全. 催化学报 (Zhu Q L, Zhao X T, Zhao Zh X, Ma H J, Deng Y Q. *Chin J Catal*), 2005, **26**(12): 1047
- 靳广洲, 朱建华, 樊秀菊, 孙桂大, 高俊斌. 催化学报 (Jin G Zh, Zhu J H, Fan X J, Sun G D, Gao J B. *Chin J Catal*), 2006, **27**(10): 899
- 王小慧, 张明慧, 李伟, 王澜, 陶克毅. 分子催化 (Wang X H, Zhang M H, Li W, Wang L, Tao K Y. *J Mol Catal (China)*), 2006, **20**(3): 267
- Bouchy C, Schmidt I, Anderson J R, Jacobsen C J H, Derouane E G, Hamid S B D A. *J Mol Catal A*, 2000, **163**(1/2): 283
- Li S Z, Kim W B, Lee J S. *Chem Mater*, 1998, **10**(7): 1853
- Xiao T C, York A P E, Coleman K S, Claridge J B, Sloan J, Charnock J, Green M L H. *J Mater Chem*, 2001, **11**(12): 3094
- Mordenti D, Brodzki D, Djega-Mariadassou G. *J Solid State Chem*, 1998, **141**(1): 114
- Liang Ch H, Ying P L, Li C. *Chem Mater*, 2002, **14**(7): 3148
- Ledoux M J, Pham-Huu C. *CATTECH*, 2001, **5**(4): 226
- Sayag C, Benkhaled M, Suppan S, Trawczynski J, Djega-Mariadassou G. *Appl Catal A*, 2004, **275**(1/2): 15
- Park H, Kim M H, Hwang Y K, Chang J S, Kwon Y U. *Chem Lett*, 2005, **34**(2): 222
- Li X Y, Ma D, Chen L M, Bao X H. *Catal Lett*, 2007, **116**(1/2): 63
- Bokhonov B, Borisova Y, Korchagin M. *Carbon*, 2004, **42**(10): 2067