



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112028041 A

(43) 申请公布日 2020.12.04

(21) 申请号 202010914002.7

(22) 申请日 2020.09.03

(71) 申请人 中国科学院地球化学研究所  
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 刘庆友 么志伟 崔延昭 岑凌

(74) 专利代理机构 北京盛询知识产权代理有限公司 11901

代理人 方亚兵

(51) Int. Cl.

C01B 25/08 (2006.01)

B01J 27/19 (2006.01)

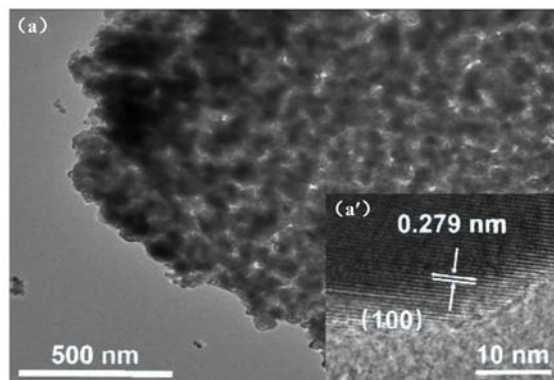
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种MoP的碳热还原制备方法、产品及应用

(57) 摘要

本发明涉及催化剂技术领域,具体涉及一种MoP的碳热还原制备方法、产品及应用,制备方法包括取磷源、钼源分别配制成水溶液后混合均匀,加入葡萄糖溶液,再次混匀后恒温烘干,产物研磨得粉状物;所得粉状物500℃焙烧后冷却得前驱体;将所得前驱体氩气气氛下900℃焙烧后,在室温下通入1%O<sub>2</sub>/Ar的混合气流钝化,得目标产物MoP。与传统H<sub>2</sub>-TPR磷化物制备方法比较,以葡萄糖为碳源的碳热还原法产生的气态产物主要是CO<sub>x</sub>,能够大大降低H<sub>2</sub>O在气态产物中的分压,避免了MoP发生水热烧结现象,增加了MoP的分散度。另外,该碳热还原法不受反应空速和升温速率的影响,操作更加简单,节省成本,有利于工业化生产。



1. 一种MoP的碳热还原制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 取磷源、钼源分别配制成水溶液后混合均匀,加入葡萄糖溶液,再次混匀后恒温烘干,产物研磨得粉状物;

(2) 步骤(1)所得粉状物500℃焙烧后冷却得前驱体;

(3) 将步骤(2)所得前驱体氩气气氛下900℃焙烧后通入O<sub>2</sub>/Ar的混合气流钝化,得目标产物MoP。

2. 根据权利要求1所述的MoP的碳热还原制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,磷源为磷酸氢二胺,钼源为钼酸铵,混合溶液中钼磷碳摩尔比为1:1:(16~24)。

3. 根据权利要求1所述的MoP的碳热还原制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,恒温烘干条件为110℃恒温。

4. 根据权利要求1所述的MoP的碳热还原制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,500℃焙烧3h后冷却降至室温。

5. 根据权利要求1所述的MoP的碳热还原制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,将步骤(2)所得前驱体在30ml/min氩气流环境下以10℃/min的速率从室温加热至900℃,保温1小时,继续通Ar气并冷却至室温,然后通入1%O<sub>2</sub>/Ar的混合气流钝化2小时,得目标产物MoP。

6. 一种根据权利要求1-5任一项所述的MoP的碳热还原制备方法所制备的MoP产品。

7. 一种根据权利要求6所述的MoP作为催化剂的应用。

## 一种MoP的碳热还原制备方法、产品及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂技术领域,具体涉及一种MoP的碳热还原制备方法、产品及应用。

### 背景技术

[0002] 在光子学,磁学,催化等众多领域,过渡金属磷化物都有广泛应用。过渡金属磷化物,具有与贵金属类似的结构,使其具有相似的特性,在NO还原、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>分解和加氢处理等反应中都具有高的催化活性,随着研究的深入,越来越引起更多关注与研究。因此其过渡金属磷化物的合成方法成为了在各个领域广泛使用过渡金属磷化物的关键。然而目前的制备方法中,大多数反应需要高温高压,有些需要涉及有毒物质,还有的在操作方面相对比较复杂且困难。因此,寻求一种绿色简单便捷的合成路线是非常有必要的。

### 发明内容

[0003] 为解决上述技术问题,本发明提供一种利用葡萄糖为碳源,经过热处理过程,合成过渡金属磷化钼的制备方法,实现绿色简单便捷的合成磷化钼的技术目的。

[0004] 一种MoP的碳热还原制备方法,包括以下步骤:

[0005] (1) 取磷源、钼源分别配制成水溶液后混合均匀,加入葡萄糖溶液,再次混匀后恒温烘干,产物研磨得粉状物;

[0006] (2) 步骤(1)所得粉状物空气氛围500℃焙烧后冷却得前驱体;由于混合液体烘干后的样品含有多种组分如硝酸根等和大量的水,通过低温焙烧除去不参与碳热反应的物种;

[0007] (3) 将步骤(2)所得前驱体氩气气氛下900℃焙烧后通入O<sub>2</sub>/Ar的混合气流钝化,得目标产物MoP。新鲜过渡金属磷化物具有较强的亲氧性,直接暴露空气易发生强烈的表面氧化反应,甚至发生燃烧导致体相氧化。通过稀薄含氧气体钝化后,能保证在空气中其结构稳定性。

[0008] 进一步地,所述步骤(1)中,磷源为磷酸氢二胺,钼源为钼酸铵,混合溶液中钼磷碳摩尔比为1:1:(16~24)。

[0009] 进一步地,所述步骤(1)中,恒温烘干条件为110℃恒温。

[0010] 进一步地,所述步骤(2)中,500℃焙烧3h后冷却降至室温。

[0011] 进一步地,所述步骤(3)中,将步骤(2)所得前驱体在30ml/min氩气流环境下以10℃/min的速率从室温加热至900℃,保温1小时,继续通Ar气并冷却至室温,然后通入1%O<sub>2</sub>/Ar(氩气气氛氧气占比1%)的混合气流钝化2小时,得目标产物MoP。

[0012] 本发明还提供上述的MoP的碳热还原制备方法所制备的MoP产品。

[0013] 本发明还提供上述的MoP作为催化剂的应用。

[0014] 与现有技术相比本发明具有以下有益效果:

[0015] 本发明采用葡萄糖高温碳化法合成了高度分散的MoP纳米粒子。钼源溶液,磷源溶

液和葡萄糖溶液的混合物经过干燥、焙烧和高温碳化制得MoP产物。与传统H<sub>2</sub>-TPR磷化物制备方法比较,以葡萄糖为碳源的碳热还原法中,反应产物中除了H<sub>2</sub>O以外,还有大量的CO<sub>x</sub>,从而能够降低H<sub>2</sub>O在气态产物中的分压,避免了MoP发生水热烧结现象,增加了MoP的分散度。同时固体还原剂代替气体还原剂可以减少气体扩散效应的影响。相比在H<sub>2</sub>氛围下,操作更加简单,节省成本。另外,该碳热还原法不受反应空速和升温速率的影响,操作更加简单,节省成本,有利于工业化生产。

### 附图说明

- [0016] 图1为本发明实施例制备的不同钼磷碳摩尔比下Mo/P-900的XRD图谱;
- [0017] 图2为本发明实施例不同温度下制得的Mo/P磷化物的XRD图谱;
- [0018] 图3为本发明实施例当摩尔比为Mo:P:C=1:1:16时制备的Mo/P-900磷化物P 2p XPS谱图;
- [0019] 图4为本发明实施例当摩尔比为Mo:P:C=1:1:16时制备的Mo/P-900磷化物Mo 3dXPS谱图;
- [0020] 图5为本发明实施例当摩尔比为Mo:P:C=1:1:16时制备的Mo/P-900磷化物O 1s XPS谱图;
- [0021] 图6为本发明实施例当摩尔比为Mo:P:C=1:1:16时制备的Mo/P-900透射电镜图像;
- [0022] 图7为本发明实施例传统方法获得的MoP/H<sub>2</sub>产物的透射电镜图像;
- [0023] 图8为本发明实施例当摩尔比为Mo:P:C=1:1:16时制备的Mo/P-900和样品MoP/H<sub>2</sub>的CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>重整催化活性图。

### 具体实施方式

- [0024] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。
- [0025] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。
- [0026] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与本发明相关的技术和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。
- [0027] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本申请说明书和实施例仅是示例性的。
- [0028] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即

意指包含但不限于。

#### [0029] 实施例1

[0030] MoP具体制备如下：(1) 电子天平称量钼酸铵  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1.7655g、磷酸氢二胺  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  1.3206g和葡萄糖  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O})$  1.3211g样品(钼磷碳摩尔比Mo:P:C=1:1:4)；

[0031] (2) 加入适量去离子水配成溶液，并分别置于磁力搅拌器上搅拌15min。待钼酸铵  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、磷酸氢二胺  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶解完全后，将两种水溶液混合，搅拌均匀，倒入葡萄糖溶液并用磁力搅拌器搅拌均匀，在恒温干燥箱中110℃加热12~16个小时左右烘干；

[0032] (3) 用研钵研磨成细粉状，然后在马弗炉500℃焙烧3h，焙烧后冷却降至室温，得到Mo/P-500的前驱物；

[0033] (4) 将Mo/P-500前驱物放入石英管反应器中，在氩气流(30ml/min)环境下，以10℃/min的速率从室温加热至900℃，保温1小时，继续通Ar气并冷却至室温，然后通入1%O<sub>2</sub>/Ar的混合气流钝化催化剂2个小时，制得磷化物Mo/P-900。

#### [0034] 实施例2

[0035] 同实施例1，区别在于，钼磷碳摩尔比分别为Mo:P:C=1:1:16和Mo:P:C=1:1:24。

#### [0036] 效果验证1

[0037] 对实施例1-2当钼磷碳摩尔比分别为Mo:P:C=1:1:4、Mo:P:C=1:1:16和Mo:P:C=1:1:24时所制备的磷化物Mo/P-900进行XRD分析；结果见图1；

[0038] 如图1所示。当磷化物Mo/P-900的Mo:P:C=1:1:4时，出现了很多的衍射峰，分别归属于MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、MoPO<sub>4</sub>和MoO<sub>2</sub>。在2θ分别为19.3°、22.3°、24.9°、27.4°、31.8°、37.4°、39.2°、51.3°、56.6°、60.4°处出现的特征衍射峰，对照标准卡片PDF-00-039-0026，属于MoPO<sub>4</sub>的(111)、(200)、(210)、(211)、(220)、(311)、(222)、(420)、(422)、(333)晶面；在2θ分别为25.2°、28.8°、29.1°、38.7°、41.3°、47.1°处出现的特征衍射峰，对照标准卡片PDF-01-085-1080，属于MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的(101)、(200)、(111)、(211)、(220)、(112)晶面；在2θ分别为25.9°、37.1°、41.5°、53.9°处出现的特征衍射峰，对照标准卡片PDF-01-078-1069，属于MoO<sub>2</sub>的(011)、(002)、(021)、(211)晶面。当磷化物Mo/P-900的Mo:P:C=1:1:16时，除了MoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、MoPO<sub>4</sub>和MoO<sub>2</sub>三相，图谱上还出现了MoP相的特征衍射峰。当磷化物Mo:P:C=1:1:24时，X射线衍射图上在2θ为27.9°、32.0°、42.9°、57.0°、64.7°、67.4°、74.0°和85.5°处出现了MoP晶体衍射峰，对照标准卡片PDF-03-065-6487，分别归属于MoP的(001)、(100)、(101)、(111)、(200)、(201)和(112)晶面。图谱中MoP衍射峰峰型尖锐，峰宽较窄，并没有发现其他杂质峰，例如钼的氧化物、钼磷酸盐或其他磷化钼，因此可以确定制得的MoP结晶度较好，为纯的MoP。在MoP制备过程中，P会发生损失。但MoP的形成机理与Ni<sub>2</sub>P(Ni<sub>3</sub>P→Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>→Ni<sub>2</sub>P)不同，MoP是有磷酸钼直接被还原而得，并没有中间产物的生成。并且由于损失的P的量较少，不能够生成Mo<sub>3</sub>P。因此，Mo:P摩尔比为1:1即可。

#### [0039] 实施例3

[0040] 同实施例1，区别在于，Mo:P:C=1:1:24；步骤(4)在Ar气氛下，以10℃/min的速率从室温加热至600℃、700℃、800℃，所得到的样品分别记作Mo/P-600、Mo/P-700和Mo/P-800。

## [0041] 效果验证2

[0042] 对实施例3制备的产品进行XRD图谱分析,见图2;可以看出,刚开始谱图并没有显示可识别的峰,Mo/P-600,Mo/P-700在这两个温度下碳化分解后产物逐渐出现少量衍射峰,当温度提高到800℃,可以看到Mo/P-800的X射线衍射图上MoP晶体衍射峰,在 $2\theta$ 为 $32.0^\circ$ 、 $42.9^\circ$ 、 $57.1^\circ$ 晶体衍射峰,对应于MoP的(100)、(101)和(110)晶面。但同时图中出现了更多的 $\text{MoPO}_4$ 衍射峰峰型(在 $2\theta$ 分别为 $20.6^\circ$ 、 $25.2^\circ$ 、 $28.8^\circ$ 、 $35.7^\circ$ 、 $38.7^\circ$ 、 $41.3^\circ$ 、 $42.0^\circ$ 、 $44.6^\circ$ 、 $46.4^\circ$ 、 $46.6^\circ$ 、 $49.0^\circ$ 、 $51.3^\circ$ 、 $54.0^\circ$ 、 $57.9^\circ$ 、 $59.8^\circ$ 、 $64.4^\circ$ 、 $65.9^\circ$ 、 $67.7^\circ$ 处出现的特征衍射峰,分别对应于(001)、(101)、(200)、(201)、(211)、(220)、(002)、(102)、(310)、(221)、(301)、(131)、(122)、(231)、(400)、(312)、(411)、(240)晶面。上述不同温度下制得的磷化物的碳化产物XRD图谱分析说明,温度影响磷化钼的合成,随着温度的升高逐渐出现磷化物衍射峰,直到800℃时形成少量MoP衍射峰和大量 $\text{MoPO}_4$ 衍射峰,说明只有温度达到900℃才能合成出纯相的MoP(见图1)。

## [0043] 效果验证3

[0044] 为进一步证实MoP磷化物的形成,我们对Mo:P:C=1:1:16时制备的Mo/P-900样品进行了XPS分析。图3-图5显示其磷化物的P 2p、Mo 3d、O 1s区域的XPS光谱。利用曲线拟合分析,表1列出了Mo 3d<sub>5/2</sub>、P 2p<sub>3/2</sub>和O1s的结合能。由于制备好的金属磷化物通常在暴露于空气之前会被钝化,因此样品的表面区域主要是氧化态物种和与磷化物物种。从图3的XPS光谱中,在129.6~129.9eV和133.3~133.5eV处分别观察到两个P 2p峰,归属于磷化物物种( $\text{P}^{\delta-}$ )和氧化物物种( $\text{P}^{5+}$ )可以确定有Mo的磷化物产生。图4显示Mo 3d<sub>5/2</sub>在228.3、229.0和232.6eV处有三个明显的峰,分别对应MoP的 $\text{Mo}^{\delta+}$ 物种、 $\text{Mo}^{4+}$ 和 $\text{Mo}^{6+}$ 。图5显示O1s在533.1~533.3eV和531.4~531.9eV处有两个明显峰,分别对应的是P-O-P和 $\text{PO}_x$ 。图3到图5的XPS光谱图上没有出现属于MoO(530.2eV)的峰值,因此可以确定诱导钝化的氧化物物种是金属磷酸盐而非金属氧化物。

## [0045] 表1

结合能(eV)					
Mo 3d <sub>5/2</sub>		P 2p <sub>3/2</sub>		O 1s	
Mo <sup>δ+</sup>	Mo <sup>4+</sup> /Mo <sup>6+</sup>	P <sup>δ-</sup>	P <sup>5+</sup>	P-O-P	-PO <sub>x</sub>
228.3	229.0/232.6	129.6	133.5	533.1	531.4

## [0047] 效果验证4

[0048] 利用透射电镜分别对以葡萄糖为碳源制备的摩尔比为Mo:P:C=1:1:16的MoP/葡萄糖样品Mo/P-900和传统的氢气还原方法获得的样品MoP/H<sub>2</sub>产物(按照MoP的化学计量比(Mo:P=1:1)将钼酸铵与磷酸氢二铵溶液混合,经过干燥和焙烧得到前驱物。在氢气气氛(150ml/min)下,将此前驱物(2g)先在55min内升到300℃,后以1℃/min的速率升至最终温度(650℃),并在此温度下保持2h,在H<sub>2</sub>气氛下降至室温后,通入1%O<sub>2</sub>/Ar混合气将表面钝化,即可得到MoP催化剂)进行形貌表征(图6-7)。从图6(a)MoP/葡萄糖样品的透射电镜图像能够看到尺寸范围为10~50nm大小的颗粒分布良好。图6a'显示了与MoP/葡萄糖样品相对应的晶面。图中晶格条纹之间的间距是0.279nm,与MoP(卡号03-065-6487)的(100)晶面对应,这与前面的XRD表征结果是一致的。对于传统H<sub>2</sub>还原方法制备的MoP/H<sub>2</sub>产物,其TEM图像

(图7(a))能够看到尺寸范围为40~500nm大小的颗粒,但其形貌与前者制备的过渡金属磷化物不一样,颗粒多呈现聚集形态。图7(a')显示了与MoP/H<sub>2</sub>样品相对应的晶面,晶格条纹之间的间距也是0.279nm,同样与MoP(卡号03-065-6487)的(100)晶面对应。总结来说,以葡萄糖为碳源制备的Mo/P-900和传统氢气还原制备的MoP/H<sub>2</sub>产物晶格形貌一样,且金属磷化物颗粒都是纳米级的。但是,以葡萄糖为碳源制备的MoP比氢气还原制备的MoP具有更好的分散性,颗粒也更小。

#### [0049] 效果验证5

[0050] 为了检验以葡萄糖为碳源制备的Mo/P-900的催化活性,并将其与传统氢气还原制备的MoP的催化活性进行对比,开展两种方法下制备的摩尔比为Mo:P:C=1:1:16的Mo/P-900和传统的氢气还原方法获得的样品MoP/H<sub>2</sub>产物在甲烷二氧化碳重整反应的催化效果。称量上述两种磷化钼样品各0.3g,置于反应气质量空速为6000mL/(g·h),体积比CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar=2.5/2.5/5的混合气环境下,半小时进样反应一次,反应一个小时。催化活性实验结果如图8所示,实验结果表明:以葡萄糖为碳源制备的过渡金属磷化钼对甲烷二氧化碳重整反应具有很好的催化活性,跟传统氢气还原制备的过渡金属磷化钼相比,其在甲烷的转化率、二氧化碳的转化率和氢气的选择性上都要好很多。

[0051] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

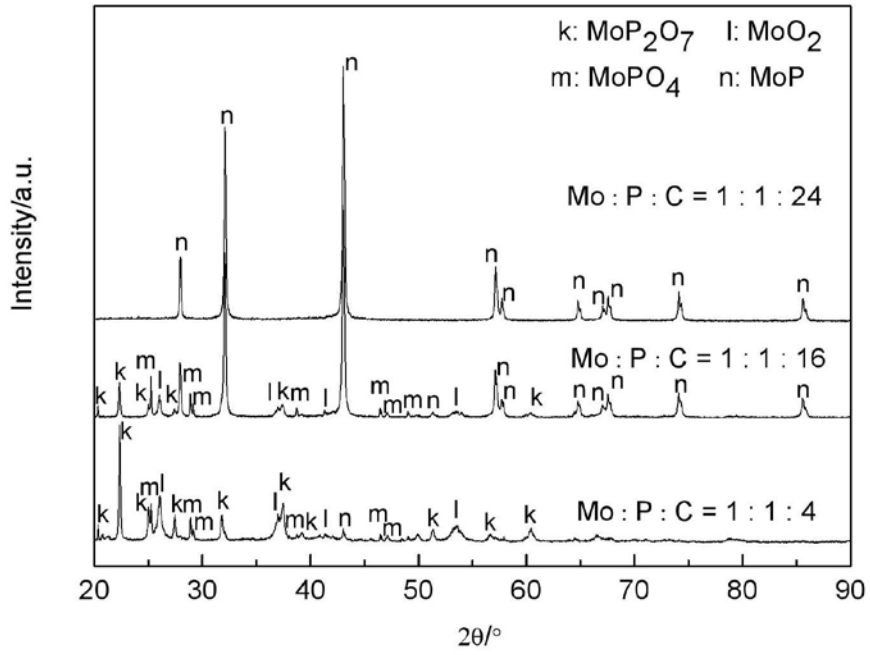


图1

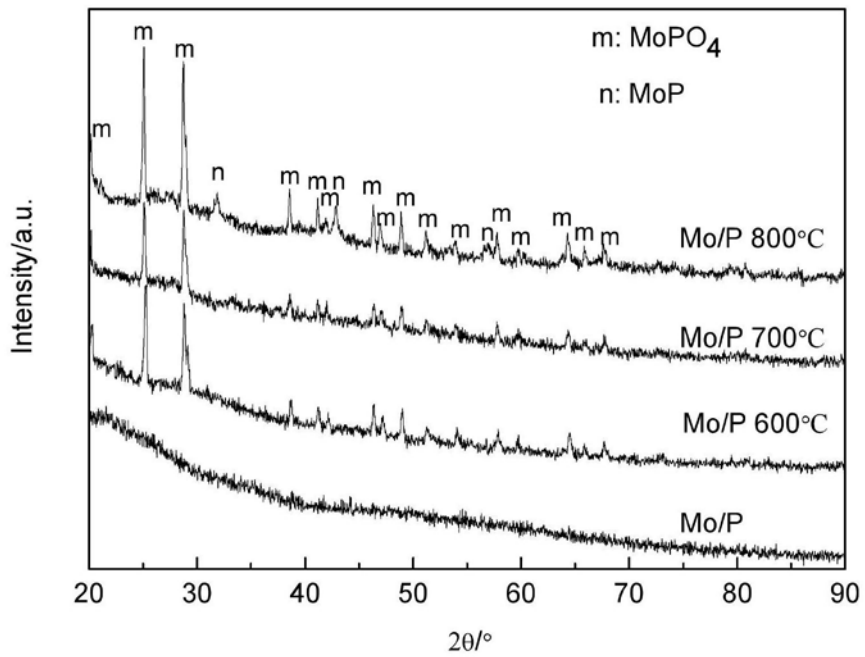


图2



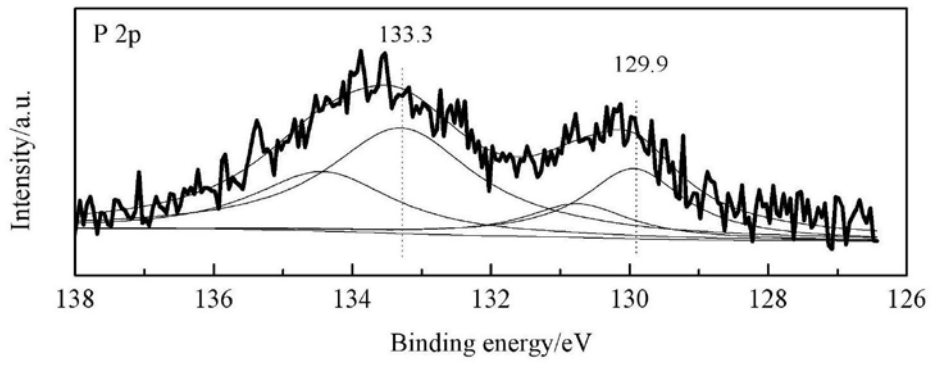


图3

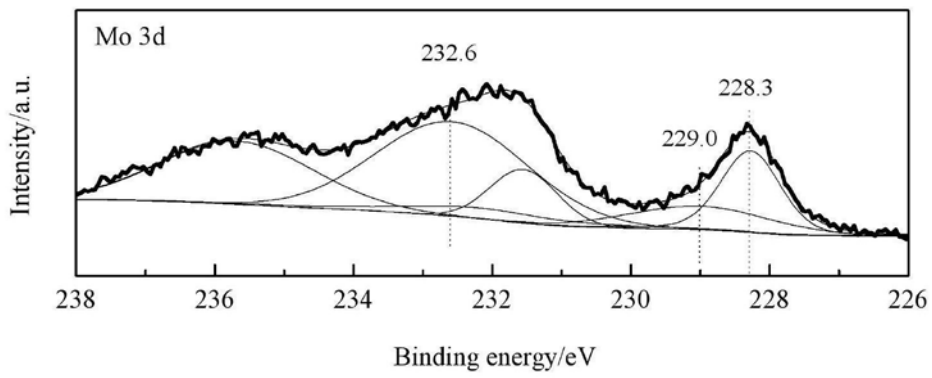


图4

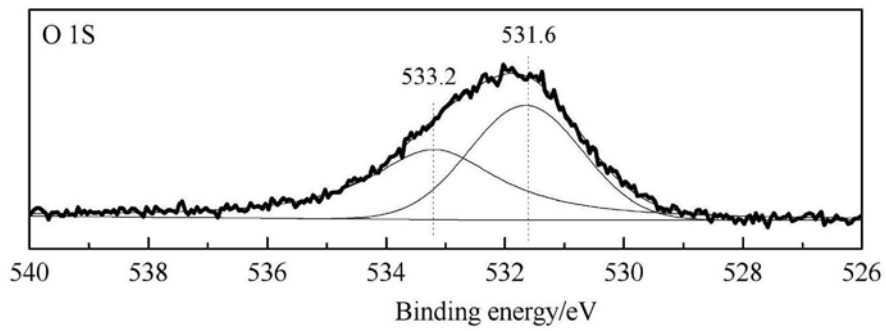


图5

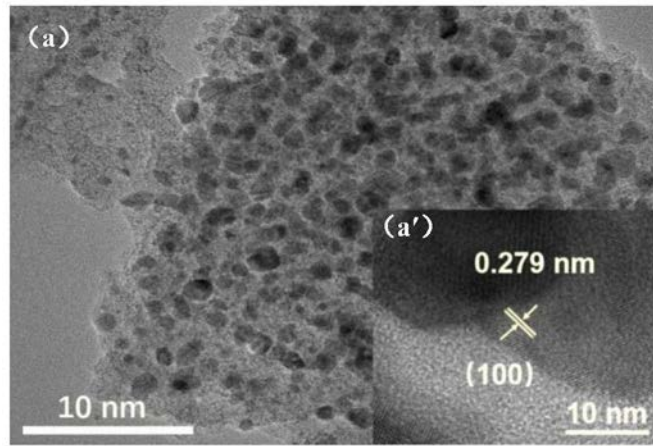


图6

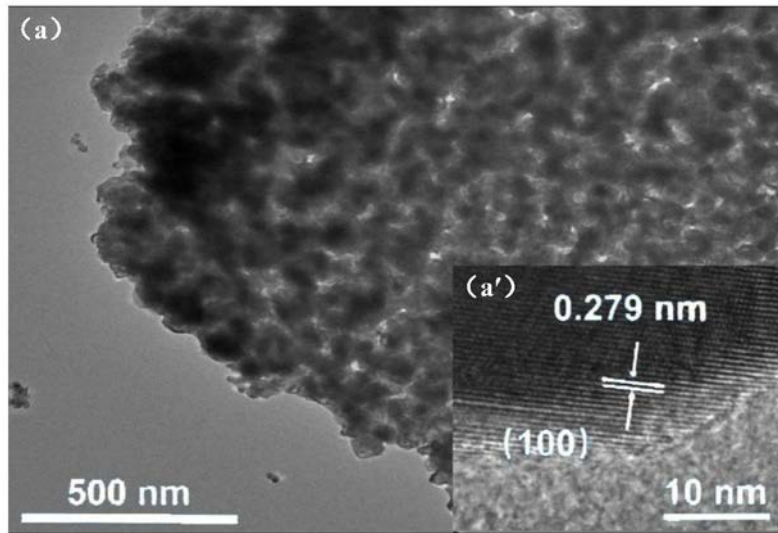


图7

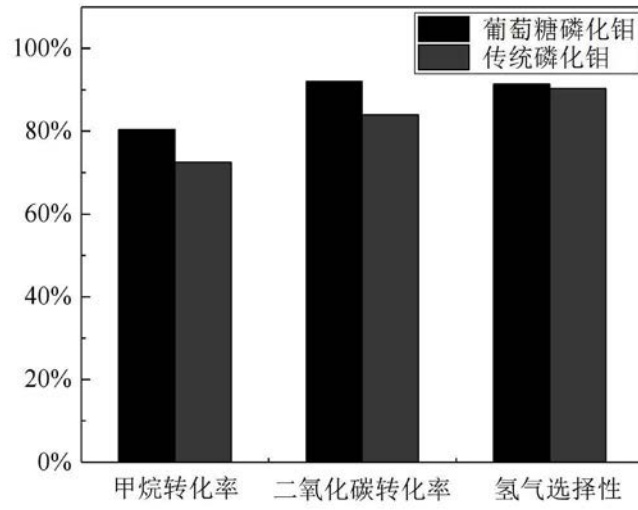


图8