

新型纳米碳/碳化钼的制备及应用研究

王 会¹ 张 娜¹ 高 娜¹ 赵瑞花^{1,2} 杜建平^{1,3*}

(1.太原理工大学化学化工学院,太原 030024;2.山西昆明烟草有限责任公司,太原 030012;
3.气体能源高效清洁利用山西省重点实验室,太原 030024)

摘 要 碳化钼具有类铂的催化性能,因而纳米碳/碳化钼作为催化剂在许多催化反应、能源和环境领域具有潜在的应用价值。对近年来制备新型纳米碳与碳化钼的方法、在催化等领域的应用研究进行了综述和总结,并展望了在传感领域的应用前景。

关键词 纳米碳,碳化钼,制备方法,应用前景

Research on preparation and application of novel carbon/molybdenum carbide

Wang Hui¹ Zhang Na¹ Gao Na¹ Zhao Ruihua^{1,2} Du Jianping^{1,3}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024;2.Shanxi Kunming Tobacco Co.,Ltd.,Taiyuan 030012;
3.Shanxi Key Laboratory of Gas Energy Efficient and Clean Utilization,Taiyuan 030024)

Abstract Nanocarbon-molybdenum carbide has potential application in the fields of catalysis, energy and environments due to its platinum-like properties.The preparation methods reported recently and application in catalysis were reviewed and summarized,and the sensing applications were forecasted.

Key words nanocarbon,molybdenum carbide,preparation,application prospect

碳化钼是由碳原子和金属钼原子构成的间充型化合物,具有硬度大、熔点高、优良的导电、导热性能及类似贵金属铂的催化性能^[1],但是因其比表面积小,在催化领域的应用受到限制。为了充分发挥其类铂的催化性能,一般将碳化物与高比表面积的材料进行复合,如将碳化钼颗粒分散在碳纳米管上^[2]。由于碳材料特殊的结构特点及耐酸碱性和高比表面积的优点,常用作碳化钼的载体材料。

笔者综述了纳米碳/碳化钼新型材料的制备方法以及在能源、环境等领域的应用,为继续深入探索提供参考与帮助。

1 新型纳米碳与碳化钼的制备

1.1 制备方法

碳/碳化钼的传统制备方法主要有程序升温还原碳化的方法。即在较高的温度下通入烷烃或与氢气的混合气体进行碳化处理,即可得到碳/碳化钼。

李晓芸课题组^[3]利用不同的碳源,如炭黑、碳纳米管和活性炭,在氢气气氛条件下,通过高温还原碳化得到了不同的碳载碳化钼。传统方法合成的碳/碳化钼,其颗粒尺寸较大,合成过程中需氢气或烷烃气体高温条件下还原碳化,条件要求较苛刻。为此,研究人员致力于不同合成方法的研究。早在 1996 年,Hyeon 等^[4]利用超声的方法制得多孔碳/碳化钼。超声辅助的方法主要是通过两步完成,首先将钼源和碳源的溶液在超声的条件下处理;其次,将得到的前驱物在一定的温度下碳化处理得到碳/碳化钼^[5]。微波辅助制备碳化钼也是有效的方法。以钼酸铵为钼源,溶解后加入异丙醇和炭黑,干燥后,在 300℃氮气条件下热处理得到氧化钼和碳的前驱体,然后利用微波辅助处理得到碳/碳化钼^[6]。溶胶-凝胶法也可以用来制备碳化钼,这种方法较为简单。即先形成溶胶后,通过干燥得到凝胶,然后在一定温度碳化得到产品。如,利用钼源和活性炭混合,加入乙醇

基金项目:国家自然科学基金(51572185);山西省基础研究计划项目(2014011016-4)

作者简介:王会(1992-),女,硕士,研究方向为纳米复合材料制备及应用。

联系人:杜建平(1973-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事能源、环境纳米材料制备及应用研究。

形成溶胶,在 700~900℃ 碳化得到碳/碳化钼^[7]。赵立红等^[8]以柠檬酸和钼酸铵为原料,在其水溶液中加入乙二醇形成溶胶,再烘干得到干凝胶,然后在 650~700℃ 碳化得到碳/碳化钼。除以上方法外,通过有机无机杂化的方法合成碳/碳化钼是一种新的思路,这种方法容易调控产物的结构和形貌,即利用钼源与有机物作为反应物,得到前驱体,然后在惰性气氛下热处理得到碳/碳化钼^[9]。这种方法可通过调整有机物种类、与钼源的配合比及碳化温度,制备不同的碳/碳化钼。Wu 等^[10]以有机-无机杂化的方法得到碳化钼,即通过构建金属与有机物的框架结构,在 800℃ 的碳化温度条件下,借助有机金属骨架材料的结构特点,合成多孔八面体碳/碳化钼材料。Liu 等^[11-12]以钼源和苯胺或己二胺作为反应物得到前驱体,然后在不同温度下碳化制得碳/碳化钼。

1.2 新型纳米碳与碳化钼的复合

新型结构纳米碳与传统碳材料相比,具有特殊的表面和孔结构特点。因此,合成独特结构和形貌的纳米碳与碳化钼成为重要的研究内容。近年来,研究人员通过各种方法制备了石墨烯和碳化钼的复合材料。Li 等^[13]采用一锅法合成石墨烯负载碳化钼的方法,即利用金属氧酸盐、吡咯和石墨烯为原料,先得到前驱体,再经 900℃ 碳化,得到均匀分散在石墨烯表面的碳化钼;Gao 等^[14]将合成的石墨烯纳米带和葡萄糖、钼酸铵为初始原料,经 180℃ 水热反应后,再在惰性气氛条件下 900℃ 碳化,得到石墨烯纳米带状碳/碳化钼。通过钼酸铵、苯胺和氧化石墨烯混合研磨后,在 750℃ 的惰气条件下直接热处理得到石墨烯负载的碳化钼。本课题组^[15]以环己烷为碳源、钼酸铵为原料,在 583℃ 反应后,得到洋葱碳与碳化钼的复合物。Du 等^[16]利用一步热处理的方法制备得到富氮纳米碳与碳化钼的复合材料。以生物质纤维素、钼酸铵为原料通过溶胶-凝胶法合成了三维纳米纤维状碳封装的碳化钼。Liu 等^[17-18]以葡萄糖为碳源、钼酸铵为原料经 180℃ 水热反应后,再经程序升温至 900℃ 碳化,得到核-壳多孔石墨碳/碳化钼。Li 等^[19]同样以葡萄糖为碳源、钼酸铵为钼源,超声雾化后,在 850℃ 的氢气与氮气的混合气氛下还原碳化,得到直径约 1 μm 的中空碳微球负载的碳化钼。Lv 等^[20]通过有机物聚合,再碳化得到一定形貌的纳米碳载碳化钼。Chen 等^[21]以磷钼酸为钼源,吡咯为单体,反应后生成高分子聚合物,经 800℃ 高温碳化分解得到石榴形状的碳/

碳化钼。

2 新型纳米碳/碳化钼在催化领域的应用

2.1 催化加氢反应

碳/碳化钼作为加氢催化剂,可将某些含氧化合物转换成不饱和和碳氢化合物^[22],也用于一氧化碳加氢生成混合醇类反应中^[23-24]。在一氧化碳加氢生成甲烷的反应中,以碳/碳化钼为催化剂,其表面有更为稳定的吸收氢原子的活性位点,反应活化能明显降低,从而使选择性提高^[25]。研究人员发现以碳/碳化钼为催化剂时,在较低温度下,二氧化碳可加氢转换成甲烷和甲醇^[26-27]。曹丹艳等^[28]将碳/碳化钼纳米颗粒作为催化剂用于玉米油的催化加氢中,表现出较高的转化率和选择性。碳/碳化钼作为松子油加氢降解的催化剂,具有低温稳定性高的优点,可快速分解生物油^[29]。Liu 等^[30]以碳/碳化钼为催化剂在低温环境下对草酸二甲酯进行加氢反应,乙醇的产率可达到 70.8%。Quiroz 等^[31]以碳/碳化钼为乙酰丙酸加氢催化剂,γ-戊内酯的转化率提高到 90% 以上。在硝基苯加氢反应中,碳/碳化钼与碳/镍催化剂相比,碳/碳化钼催化剂在较低温度下对氨基苯酚转化率在 50% 以上,说明具有较高的加氢催化活性^[32]。可见,碳/碳化钼在加氢反应中具有好的催化性能。

2.2 催化脱氢反应

在催化脱氢反应中,纳米碳/碳化钼作为催化剂的研究也得到关注。本课题组将碳/碳化钼用于环己烷脱氢中,研究发现,分散在洋葱碳上的碳化钼表现出较高的催化活性^[15]。在丙烷脱氢生成丙烯的反应中,相比其他催化剂,碳/碳化钼表现出较高的高温稳定性,从而使催化性能显著提高^[33];在苯甲醇脱氢制苯甲醛的反应中,碳/碳化钼显示了较好的催化性能,反应 6 h 其转化率达到 100%^[34]。申文杰等^[35]采用碳/碳化钼催化苯甲醇脱氢制苯甲醛,无副产物产生,原子利用率及反应转化率均较高。由此可见,碳/碳化钼作为脱氢催化剂,具有成本低、稳定性和反应活性高的优点,在催化反应中有潜在的应用前景。

3 新型纳米碳/碳化钼在光电催化中的应用

近年来光电催化材料的研发一直是研究的热点,在许多反应中,贵金属是性能优异的催化剂,但是成本较高。因此,开发具有类铂催化性能的新材料是当前的前沿课题。在电解水反应中,碳化钼作

为催化剂已经显示了较好的性能。Liao 等^[36]以纳米多孔碳化钼为电催化剂,在 200mV 的超电势下,电流密度迅速升高至 60mA/cm²,是迄今为止在酸性环境下,电催化性能最佳的非贵金属催化剂。Chen 等^[37]研究了碳化钼在 pH 为 0 和 14 的环境下的电催化性能,表明在析氢反应中有应用潜力。在光催化反应中,Gyula 等^[38-39]报道了碳化钼在光催化作用下,有效地将甲酸分解成 CO₂ 和 H₂,说明碳/碳化钼具有较好的性能。

4 新型纳米碳/碳化钼在其他领域的应用

纳米碳/碳化钼由于比表面积大、纳米碳孔结构可控,具有较好的应用前景。Lin 等报道了以 Pt(或 Au)修饰的碳化钼双功能催化剂用于低温甲醇水液相重整制氢^[40-41],在氢能领域显示了广阔的应用前景。除此之外,纳米碳/碳化钼作为传感材料,在医药等领域可用于检测药物分子。研究结果表明,碳化钼不仅可以捕捉、固定抗-甲胎蛋白分子,而且还能检测浓度为 3pg/mL 的甲胎蛋白分子信号^[42]。碳化钼作为检测 DNA 的传感器材料,并且具有较高的选择性^[43]。碳化钼也可用于成功检测核酸分子,未来可将其作为检测生物学分子的探针用于检测 DNA 序列。在气敏领域,本课题组正致力于合成新型纳米碳/碳化钼的复合材料,探索在检测有害挥发性有机物方面的应用,期望在环境领域得到新的应用。

5 结论与展望

新型纳米碳/碳化钼的制备方法已经不局限于传统的程序升温,文献报道了许多简单有效的新方法,为进一步研究制备新型纳米碳/碳化钼提供了依据;当前新型纳米碳/碳化钼的应用研究主要集中在催化加氢脱氢等领域,随着研究的深入,纳米碳/碳化钼将在光电催化、环境领域等得到应用。

参考文献

- [1] Levy R B, Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis[J]. Science, 1973, 181: 547-549.
- [2] Matsumoto T, Nagashima Y, Yamazaki T, et al. Fuel cell anode composed of Mo₂C catalyst and carbon nanotube electrodes[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2006, 9(3): A160-A162.
- [3] 李晓芸, 马丁, 包信和. 不同炭载体上碳化钼催化剂的合成[J]. 催化学报, 2008, 29(9): 884-888.
- [4] Hyeon T, Fang M M, Suslick K S. Nanostructured molybdenum carbide: sonochemical synthesis and catalytic properties[J]. Journal of The American Chemical Society, 1996, 118(23): 5492-5493.
- [5] Hassan A, Paganin V A, Carreras A, et al. Molybdenum carbide-based electrocatalysts for CO tolerance in proton exchange membrane fuel cell anodes[J]. Electrochimica Acta, 2014, 142: 307-316.
- [6] Mnatsakanyan R, Zhurnachyan A R, Matyshak V A, et al. Microwave-assisted synthesis of carbon-supported carbides catalysts for hydrous hydrazine decomposition[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016, 96: 115-120.
- [7] Biedunkiewicz A, Figiel P, Krawczyk M, et al. Simultaneous synthesis of molybdenum carbides and titanium carbides by sol-gel method[J]. Journal Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 113: 253-258.
- [8] 赵立红, 闫捷, 魏灵朝, 等. 纳米碳化钼复合物的制备及其 CO 加氢反应性能[J]. 化工新材料, 2015, 43(4): 194-199.
- [9] Wan C, Knight N A, Leonard B M. Crystal structure and morphology control of molybdenum carbide nanomaterials synthesized from an amine-metal oxide composite[J]. Chem Commun, 2013, 49(88): 10409-10411.
- [10] Wu H B, Xiao B Y, Yu L, et al. Porous molybdenum carbide nano-octahedrons synthesized via confined carburization in metal-organic frameworks for efficient hydrogen production[J]. Nature Communications, 2014, 6: 1-8.
- [11] Liu C C, Lin M G, Jiang D, et al. Preparation of promoted molybdenum carbides nanowire for CO hydrogenation[J]. Catal Lett, 2014, 144: 567-573.
- [12] Ma Y F, Guan G Q, Phanthon P, et al. Steam reforming of methanol for hydrogen production over nanostructured wire-like molybdenum carbide catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 33(39): 18803-18811.
- [13] Li J S, Yu W, Liu C H, et al. Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution[J]. Nature Communications, 2016, 7: 11204-11212.
- [14] Gao W, Shi Y Q, Zhang Y F, et al. Molybdenum carbide anchored on graphene nanoribbons as highly efficient all-pH hydrogen evolution reaction electrocatalyst[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(12): 6313-6321.
- [15] Li X X, Ci S Q, Jia J C, et al. Graphene loading molybdenum carbide/oxide hybrids as advanced electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(46): 21246-21250.
- [16] Du J P, Wu J T, Guo T Y, et al. Catalytic performance of Mo₂C supported on onion-like carbon for dehydrogenation of cyclohexane[J]. RSC Advances, 2014, 4: 53950-53953.
- [17] Liu Y P, Yu G T, Li G D, et al. Coupling Mo₂C with nitrogen-rich nanocarbon leads to efficient hydrogen evolution electrocatalytic sites[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(37): 10752-10757.
- [18] Wu Z Y, Hu B C, Wu P, et al. Mo₂C nanoparticles embedded

- within bacterial cellulose-derived 3D N-doped carbon nanofiber networks for efficient hydrogen evolution[J]. *NPG Asia Materials*, 2016, 8:1-8.
- [19] Li R, Shahbazi A, Wang L J, et al. Graphite encapsulated molybdenum carbide core/shell nanocomposite for highly selective conversion of guaiacol to phenolic compounds in methanol[J]. *Applied Catalysis A General*, 2016, 528:123-130.
- [20] Lv C C, Wang J, Huang Q L, et al. Facile synthesis of hollow carbon microspheres embedded with molybdenum carbide nanoparticles as an efficient electrocatalyst for hydrogen generation[J]. *RSC Advances*, 2016, 79:75870-75874.
- [21] Chen Y Y, Zhang Y, Jiang W J, et al. Pomegranate-like N, P-doped Mo₂C@C nanospheres as highly active electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(9): 8851-8860.
- [22] Huang Y, Gong Q F, Song X N, et al. Mo₂C nanoparticles dispersed on hierarchical carbon microflowers for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(12): 11337-11343.
- [23] Ren H, Yu W T, Saliccioli M, et al. Selective hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenate to unsaturated hydrocarbons using molybdenum carbide catalysts[J]. *Chemistry and Sustainable Chemistry*, 2013, 6(5):798-801.
- [24] Chai S H, Schwartz V, Howe J Y, et al. Graphitic mesoporous carbon-supported molybdenum carbides for catalytic hydrogenation of carbon monoxide to mixed alcohols[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 170:141-149.
- [25] Liu C C, Lin M G, Fang K G, et al. Preparation of nanostructured molybdenum carbides for CO hydrogenation[J]. *RSC Advances*, 2014(40):20948-20954.
- [26] Qi K Z, Wang G C, Zheng W J. A first-principles study of CO hydrogenation into methane on molybdenum carbides catalyst[J]. *Surface Science*, 2013, 614:53-63.
- [27] Posada-Perez S, Vines F, Ramirez P J, et al. The bending machine: CO₂ activation and hydrogenation on δ -Mo₂C(001) surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014(28): 14912-14921.
- [28] 曹丹艳, 陈平, 楼辉, 等. 多壁碳纳米管负载的碳化钼催化剂在玉米油加氢脱氧反应中的应用[J]. *浙江大学学报*, 2015, 42(6):637-643.
- [29] Choi J S, Zacher A H, Wang H M, et al. Molybdenum carbides, active and in situ regenerable catalysts in hydroprocessing of fast pyrolysis bio-oil[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(6): 5016-5026.
- [30] Liu Y T, Ding J, Sun J Q, et al. Molybdenum carbide as an efficient catalyst for low-temperature hydrogenation of dimethyl oxalate[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(28):5030-5032.
- [31] Quiroz J, Mai E F, da Silva V T. Synthesis of nanostructured molybdenum carbide as catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone[J]. *Topics in Catalysis*, 2016, 59(2/4):148-158.
- [32] Wang T, Dong Z, Cai W M, et al. An efficient hydrogenation catalyst in sulfuric acid for the conversion of nitrobenzene to *p*-aminophenol: N-doped carbon with encapsulated molybdenum carbide[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(70): 10672-10675.
- [33] Frank B, Cotter T P, Schuster M E, et al. Carbon dynamics on the molybdenum carbide surface during catalytic propane dehydrogenation[J]. *Chemistry European Journal*, 2013, 50(19):16938-16945.
- [34] Li Z C, Chen C H, Zhan E S, et al. Crystal-phase control of molybdenum carbide nanobelts for dehydrogenation of benzyl alcohol[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(34): 4469-4471.
- [35] 申文杰, 李忠成, 陈春晖, 等. 碳化钼纳米带在苯甲醇脱氢制苯甲醛反应中的应用; 中国, 10060109.4[P], 2015-08-26.
- [36] Liao L, Wang S N, Xiao J J, et al. A nanoporous molybdenum carbide nanowires as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Energy Environmental Science*, 2014(1):387-392.
- [37] Chen W F, Muckerman J T, Fujita E. Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts[J]. *Chemical Communications*, 2013(79): 8896-8909.
- [38] Gyula H, Tamas B, Erika V, et al. Photocatalytic decomposition of formic acid on the Mo₂C-containing catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 2015, 145:875-880.
- [39] Sljukic B, Santors D M F, Vujkovic M, et al. Molybdenum carbide nanoparticles on carbon nanotubes and carbon xerogel: low-cost cathodes for hydrogen production by alkaline water electrolysis[J]. *Chemistry and Sustainable Chemistry*, 2016, 10(9):1200-1208.
- [40] Lin L L, Zhou W, Gao R, et al. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts[J]. *Nature*, 2017, 544:80-83.
- [41] Yao S Y, Zhang X, Zhou W, et al. Atomic-layered Au clusters on α -MoC as catalysts for the low-temperature water-gas[J]. *Science*, 2017, 357:389-393.
- [42] Zhai Q F, Zhang X W, Li J, et al. Molybdenum carbide nanotubes: a novel multifunctional material for label-free electrochemical immunosensing[J]. *Nanoscale*, 2016(33): 15303-15308.
- [43] Xing Z C, Wang L, Sun X P, et al. Nanoporous molybdenum carbide nanowires: a novel sensing platform for DNA detection[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015(36): 7173-7176.

收稿日期:2017-05-09

修稿日期:2018-06-09