

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, 1 3, 2011 Химический журнал Армении

УДК 536.46:546.77:546.261

СИНТЕЗ КАРБИДА МОЛИБДЕНА
МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ СВС

А. Р. ЗУРНАЧЯН¹, Х. В. МАНУКЯН^{1,2}, С. Л. ХАРАТЯН^{1,2} И Р. А. МНАЦАКАНЯН¹

¹ Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2

² Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1

Факс: (374-10) 28-16-34 Email: A_Zurnachyan@yahoo.com

Поступило 10 VI 2011

Модифицированным методом СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) получен субмикронный порошок-карбид молибдена. Исследовалась ($\text{MoO}_3\text{-}3\text{Mg}\cdot\text{xH}_2\text{O}$) (NaCl система в режиме горения. Окись молибдена, полученная из пероксокомплекса оксида молибдена, и хлорид натрия использовались в качестве источника молибдена и теплового разбавителя, соответственно. Изучено влияние количества NaCl на температуру и скорость горения, а также на фазовый состав и микроструктуру продуктов. Измельченные и промытые продукты подвергались рентгенофазовому и электронно-микроскопическому анализу, в результате чего было показано, что образуется фаза $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ с гексагональной структурой с достаточно узким распределением размера частиц (~55% частиц с дисперсностью 0,15-0,25 μ). Удельная поверхность образцов составляла от 1 до 3 $\text{м}^2/\text{г}$.

Рис. 7, табл. 1, библиограф. ссылки 25.

Благодаря высокой температуре плавления, химической стойкости, высокой твердости, высокой прочности и коррозионной стойкости [1,2] карбиды переходных металлов широко применяются в различных областях – в технологии твердых покрытий, деталях высокопроизводительных передач станков, ювелирных изделиях. Карбид молибдена применяется в качестве катализатора, заменяющего благородные металлы (Pt , Pd и Ir) в реакциях гидрообессеривания, гидрообескислороживания, гидродеазотирования, изомеризации, в сухом риформинге метана, в качестве анодного катализатора для микробных топливных элементов, катализатора для разложения гидразина, в регуляторах малых двигателей космических ракет [3-10].

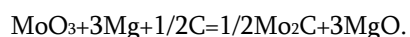
Для синтеза карбида молибдена применяются разные методы [11,12]: (а) карботермическое восстановление трехокси молибдена графитом в инертной среде, (б) электрохимический синтез, (в) плавка с графитом, (г) термическое разложение комплексов молибдена, (д) восстановление оксида с помощью метан-водородной смеси или других источников углерода [2,13]. Важнейшей особенностью этих процессов является то, что активность углерода, находящегося в органической молекуле, термодинамически более благоприятна для синтеза. Известно, что для гетерогенных катализаторов желательны иметь высокие значения удельной поверхности. В работах [14,15] восстанавливали оксиды вольфрама и молибдена с развитой поверхностью метан-кислородной смесью в режиме программированного нагрева. В результате были получены карбиды с развитой удельной поверхностью. Метод термосинтеза [16], реакции в растворах [17] и фотохимический синтез из металлического молибдена и графита [18] тоже применяются для синтеза карбидов.

Ранее в работах [19,20] нами был описан модифицированный метод СВС для синтеза карбидов вольфрама. Суть предложенного метода заключается в предварительной пропитке угля (в частности, марки "Vulcan XC-72R") растворимыми пероксокомплексами вольфрама, что увеличивает контакт между молекулами пероксокомплекса с поверхностными атомами угля. Это улучшает однородность исходной смеси и ускоряет протекание реакции горения.

В представленной работе описан синтез карбида молибдена модифицированным методом СВС.

Экспериментальная часть

Материалы и методы. Молибденовый порошок (ТУ 48-19-00-80, Владикавказ, Россия, размер частиц <15 μ) осторожно растворяли в 25% растворе перекиси водорода. Известно, что молибден и вольфрам хорошо растворяются в перекиси водорода [21], в результате получают водорастворимые пероксокомплексы оксида молибдена и вольфрама (ПОМ и ПОВ). После полного растворения молибдена в раствор ПОМ добавляли углерод Vulcan XC-72R. Полученную смесь высушивали, затем подвергали термообработке при 250-300 $^{\circ}$ C в течение 4 ч. В результате разложения пероксокомплекса оксида молибдена (ПОМ) получается система MoO₃/C, которую подвергали дальнейшему магниитермическому восстановлению. В исследовании оксид молибдена, магний и углерод смешиваются в пропорции для получения Mo₂C по следующей реакции:



В качестве теплового разбавителя в смесь MoO₃-3Mg-C добавлялся хлорид натрия [20,22], и смесь перемешивалась 0.5 ч в фарфоровой ступке. Приготовленные цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 50-70 мм помещались в лабораторный реактор постоянного давления. Реактор вакуумировался и наполнялся аргоном при давлении 2 МПа (99.7% чистоты, содержание кислорода менее 0.15%). В экспериментах были использованы: порошок молибдена (размер частиц <15 μ), углерод Vulcan XC-72R (производитель «Cabot

Corporation») с удельной поверхностью $250 \text{ м}^2/\text{г}$, магний (МПФ-3, Россия, размер частиц 150-300), хлорид натрия (размер частиц $<20 \text{ м}$), 50% перекись водорода “ч.д.а.”

Температура горения ($T_{\text{г}}$) и скорость распространения волны горения ($U_{\text{г}}$) были измерены с помощью вольфрам-рениевых термопар диаметром 0,1 мм. Термопары были расположены в середине образца на расстоянии 15-20 мм друг от друга. Стандартная ошибка измерений для $T_{\text{г}}$ и $U_{\text{г}}$ были $\pm 20^\circ\text{C}$ и 10%, соответственно.

После дробления полученные продукты промывались 10% соляной кислотой, затем деионизированной водой для удаления MgO и NaCl. Фазовый состав образцов исследовался с помощью дифрактометра “ДРОН-3.0” с CuK α (излучением ($\lambda = 0.15406 \text{ нм}$)). Данные рентгенофазового анализа сравнены с данными JCPDS-ISDD. Микроструктура и размер частиц образцов исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) “LEO EVO 60” («Carl Zeiss», Germany). Удельная поверхность образцов измерялась на установке “Газометр-1” с помощью адсорбции азота методом БЭТ.

Результаты и обсуждение

Термодинамический анализ системы MoO $_3$ -Mg-C. Термодинамический анализ позволяет оценить значение адиабатической температуры горения ($T_{\text{ад}}$) и равновесный состав продуктов горения. Анализ MoO $_3$ (3Mg)C проводился с использованием программного пакета «ISMAN Thermo», разработанного для многокомпонентных гетерофазных систем [23]. Расчет равновесных концентраций и $T_{\text{ад}}$ основан на минимизации свободной энергии Гиббса системы с учетом энергий всех возможных компонентов. Расчет термодинамических параметров системы MoO $_3$ (3Mg)C проводился для изобарно-изотермических условий. Результаты анализа показали, что в зависимости от соотношения Mg : C в системе и температуры процесса возможными конечными продуктами являются фазы Mo $_2$ C, Mo $_3$ C $_2$ или их смеси. Как видно из рис. 1, в системе MoO $_3$ – 3Mg – 0.5C термодинамически стабильной фазой является Mo $_2$ C в интервале 1400 – 2500 $^\circ\text{C}$. При температурах выше 2500 $^\circ\text{C}$ равновесными продуктами являются свободный молибден, моноокись углерода (количество двуокиси углерода незначительно), окись магния и пары магния. В системе MoO $_3$ – 3Mg – C (рис. 2) в температурном интервале 700 – 2500 $^\circ\text{C}$ стабильна фаза Mo $_3$ C $_2$, а при температурах ниже 700 и выше 2500 $^\circ\text{C}$ стабильна фаза Mo $_2$ C.

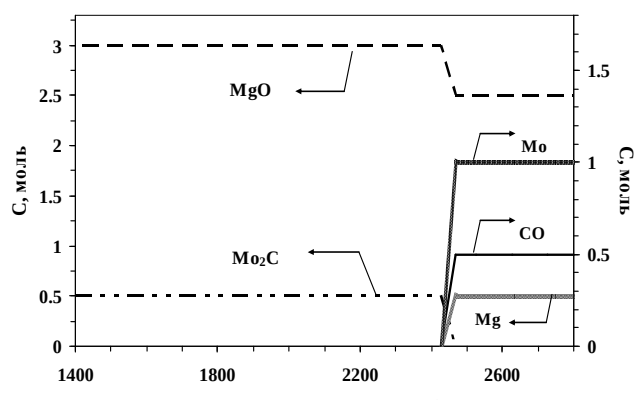


Рис. 1. Термодинамическое равновесие в системе $\text{MoO}_3\text{-Mg-0.5C}$ в изобарно-изотермических условиях.

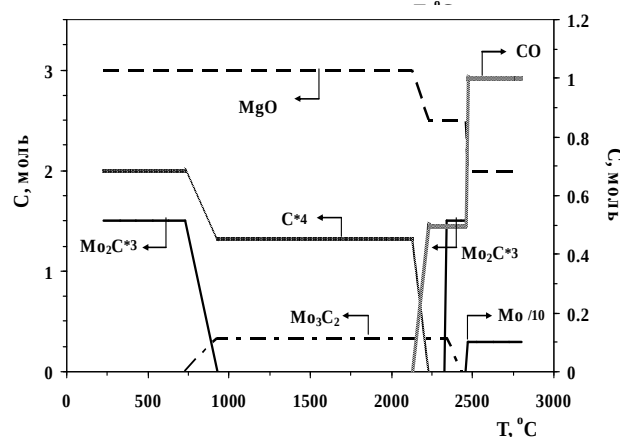


Рис. 2. Термодинамическое равновесие в системе $\text{MoO}_3\text{-Mg-C}$ в изобарно-изотермических условиях.

Влияние температуры и содержания углерода на фазовый состав продуктов. Были исследованы закономерности горения системы $\text{MoO}_3\text{-3Mg-C}$ в зависимости от содержания углерода. Поскольку соотношение Mo:C в фазах Mo_2C , Mo_3C_2 равно 2:1, 1.5:1, соответственно, то эксперименты проводились с разными количествами углерода. В начале исследовалась система $\text{MoO}_3\text{-3Mg-0.5C}$, продуктом которой является фаза Mo_2C . Экспериментальные исследования показали, что горение смеси $\text{MoO}_3\text{-3Mg-0.5C}$ протекает достаточно бурно с превышением температуры за 2500°C и разбрызгиванием продуктов реакции. В качестве теплового разбавителя для управления температурой горения использовался хлорид натрия [22] в различных соотношениях с исходной смесью. В случае добавления соли в системе до 90 масс. % (процент соли рассчитан от массы смеси $\text{MoO}_3\text{-3Mg+0.5C}$) температуру горения можно понизить до 2000°C . Рентгенофазовый анализ показал, что во всех случаях, независимо от количества хлорида натрия, конечными продуктами являются гексагональный $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ (35—0787 JCPDS) и свободный молибден (42-1120 JCPDS) (рис. 3). Это означает, что количество углерода недостаточно для полной карбидизации, и часть его расходуется на восстановление MoO_3 [24].

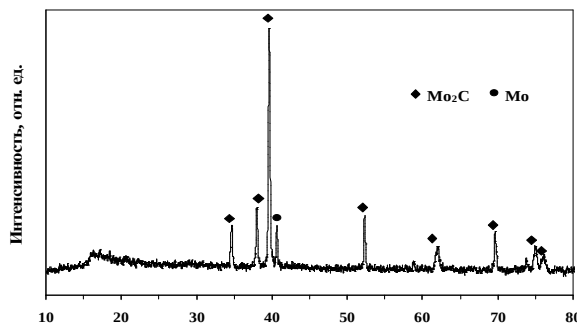


Рис. 3. Дифрактограмма продукта горения смеси (MoO₃ + 3Mg + 0.5C) + NaCl (90 масс.%).

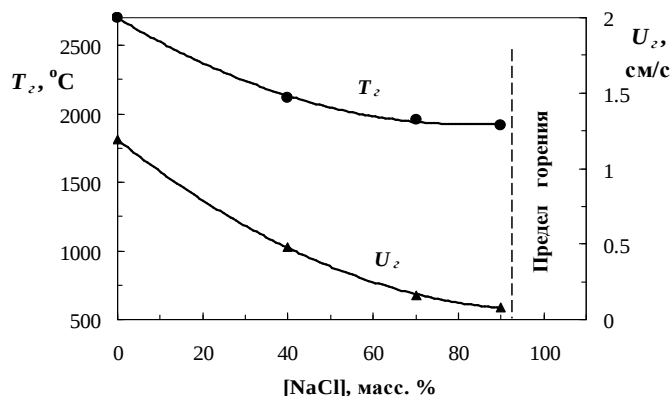


Рис. 4. Зависимость температуры (T_z) и скорости (U_z) горения от содержания хлорида натрия для смеси (MoO₃ + 3Mg + 0.5C) + n%NaCl.

Исследование горения смеси MoO₃-3Mg-C показало, что при 90% содержании NaCl происходит снижение температуры горения до 1900°C и скорости горения с 2 до 0.08 см/с по сравнению с MoO₃-3Mg-0.5C. На рис. 4 показаны зависимости температуры горения и скорости распространения волны горения от содержания хлорида натрия. Рентгенофазовый анализ показал, что существенное влияние на фазовый состав продуктов оказывают количество углерода и температура процесса. При отсутствии NaCl продукты реакции MoO₃(3Mg(C) содержат в основном металлический молибден и небольшое количество α-Mo₂C (рис. 5а). Постепенное увеличение содержания соли в исходной смеси приводит к уменьшению, а затем к исчезновению дифракционных линий металлического молибдена. Когда в исходной смеси количество соли достигает 40%, конечный продукт содержит исключительно фазу α-Mo₂C с гексагональной структурой (рис. 5б). Дальнейшее повышение содержания соли до 90% не влияло на фазовый состав продуктов (рис. 5в,г).

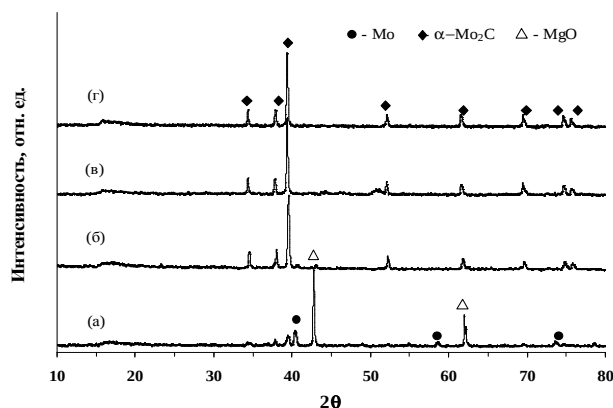


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов горения, полученных из смеси $(\text{MoO}_3+3\text{Mg}+\text{C}) + n\%\text{NaCl}$ в зависимости от содержания хлорида натрия в исходной смеси: (а) – без хлорида натрия, (б) – 40, (в) – 70, (г) – 90%.

Исследования с помощью СЭМ (рис. 6а,б) показали, что температура горения значительно влияет и на микроструктуру частиц продуктов. Как видно из рис. 6а, при содержании 40% соли ($T_{\text{г}}=2120^\circ\text{C}$) частицы карбида во время синтеза частично спекаются и отдельные частицы четко не видны. При содержании 90% соли ($T_{\text{г}}=1900^\circ\text{C}$) частицы имеют сферическую форму с размером $0.1-0.5\ \mu$ (рис. 6б). На рис. 7 приведено распределение размера частиц, рассчитанное из рис. 6 для образца с 90% содержанием NaCl в исходной смеси. Как видно из графика, распределение по размеру частиц достаточно узкое ($\sim 55\%$ частиц с дисперсностью $0,15-0,25\ \mu$). Для этого образца получена максимальная удельная поверхность – $3\ \text{м}^2/\text{г}$ (табл.), измеренная с помощью адсорбции азота. Этот же результат был получен с помощью формулы [25]

$$d = 6 \cdot 10^4 / S \cdot \rho,$$

где d – средний размер частиц, μ ; S (удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$; ρ – удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$.

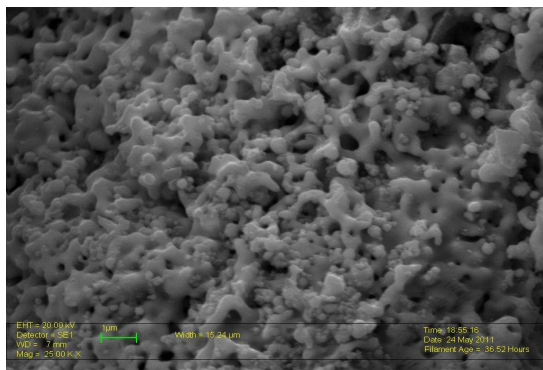


Рис. 6а. Микроструктура карбида молибдена Mo_2C , полученного после кислотной обработки продукта горения смеси $(\text{MoO}_3+3\text{Mg}+\text{C})+[40\ \text{масс. \%}] \text{NaCl}$.

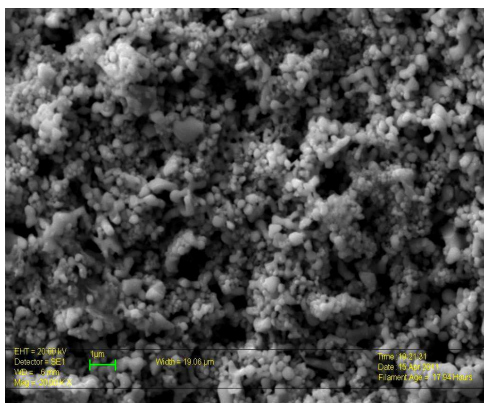


Рис. 66. Микроструктура карбида молибдена Mo_2C , полученного после кислотной обработки продукта горения смеси $(\text{MoO}_3+3\text{Mg}+\text{C})+[90 \text{ масс. \%}] \text{NaCl}$.

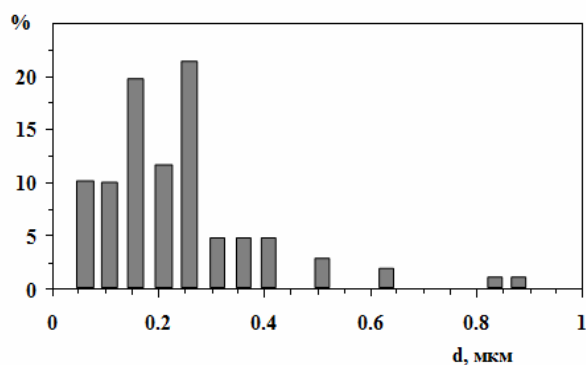


Рис. 7. Распределение размера частиц Mo_2C для образца с 90% содержанием NaCl в исходной смеси.

Таблица

Зависимость температуры горения (T_r), удельной поверхности продуктов ($S_{уд}$) и полуширины линии ($\Delta\lambda_{1/2}$) рентгеновского отражения от содержания NaCl

$(\text{MoO}_3+3\text{Mg}+\text{C})+n\% \text{NaCl}$			
$n, \%$	$T_r, ^\circ\text{C}$	$S_{уд}, \text{M}^2/\text{г}$	$\Delta\lambda_{1/2} (2\theta = 39.4)$
0	>2500	—	0,4
40	2120	0.6	0.2
70	1950	2.7	0.2
90	1900	3.0	0.2

В таблице приведены полуширины ($\Delta\lambda_{1/2}$) линии рентгеновского отражения при $2\theta = 39, 4^\circ$. Видно, что в отсутствие соли, когда температура горения была максимальная, полуширина в два раза больше, чем у образцов с более низкой температурой горения. Это можно объяснить наличием более дефектной структуры у этого образца по сравнению с остальными тремя [25].

Таким образом, в результате исследования показано, что продуктом горения смеси $\text{MoO}_3\text{-}3\text{Mg-C}$ является фаза $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ с гексагональной структурой. В качестве источника

молибдена применялась окись молибдена, полученная из растворенного пероксокомплекса оксида молибдена. Рентгенофазовый анализ показал, что количество углерода и температура процесса играют важную роль в формировании фазового состава продуктов и их удельной поверхности. Максимальная удельная поверхность ($3 \text{ м}^2/\text{г}$, была получена при 90% содержании NaCl. СЭМ анализ показал, что частицы продуктов имеют сферическую форму с размером частиц $0.1-0.5 \text{ м}$. Распределение размера частиц для образца с 90% содержанием NaCl в исходной смеси достаточно узкое ($\sim 55\%$ частиц с дисперсностью $0.15-0.25 \text{ м}$).

Авторы выражают благодарность “Cabot Corporation” за безвозмездное предоставление углерода Vulcan XC 72R.

ՍՈՒԼԻԲՆԵՆԻ ԿԱՐԲԻԴԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ՍՈՂԻՖԻԿԱՅՎԱԾ ԲԻՍ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ա. Ռ. ԶՈՒՆԱԶՅԱՆ, Խ. Վ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ և Ռ. Ա. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ

Մոդիֆիկացված ԲԻՍ (բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզ) մեթոդով ստացվել է սուբմիկրոնային հատիկայնությամբ մոլիբդենի կարբիդ: Այս մեթոդի էությունը կայանում է հետևյալում. ջրում լուծելի մոլիբդենի օքսիդի պերօքսոկոմպլեքսը (ՄՕՊ) նախապես նստեցվում է ածխածնի վրա, հետո ստացված համակարգը ենթարկվում է ջերմային մշակման: ՄՕՊ-ի քայքայման արգասիք հանդիսացող մոլիբդենի օքսիդը այրման ռեժիմում վերականգնվում է մագնեզիումով: Ուսումնասիրվել են $(\text{MoO}_3\text{-}3\text{Mg-xC-NaCl})$ համակարգի այրման օրինաչափությունները, արգասիքների ֆազային բաղադրությունն ու միկրոկառուցվածքը՝ կախված պրոցեսի ջերմաստիճանից և խառնուրդում ածխածնի քանակից: Որպես ջերմային նոսրացուցիչ օգտագործվել է նատրիումի քլորիդը: Ռեակցիայի արգասիքները մանրացնելուց և լվանալուց հետո ենթարկվել են ռենտգենաֆազային և միկրոկառուցվածքային անալիզների, որոնց արդյունքում ցույց է տրվել, որ ստացվող արգասիքն իրենից ներկայացնում է հեքսագոնալ կառուցվածքով $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, որի հատիկների չափսը կազմում է $0.1-0.5 \text{ մկմ}$ (հատիկների $\sim 55\%$ -ն ունի $0.15-0.25 \text{ մկմ}$ չափս): Ստացած կարբիդի տեսակարար մակերեսը, կախված էլային խառնուրդում աղի քանակից, փոփոխվում է $1-3 \text{ մ}^2/\text{գ}$ տիրույթում:

SYNTHESIS OF MOLYBDENUM CARBIDE BY MODIFIED SHS METHOD

A. R. ZURNACHYAN^{1,2}, Kh. V. MANUKYAN^{1,2},
S. L. KHARATYAN^{1,2} and R. A. MNATSAKANYAN¹

¹ A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics, NAS RA
5/2, Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia

² Yerevan State University

1, Manoukian Str., Yerevan, 0025, Armenia

Fax: (374-10) 28-16-34 Email: A_Zurnachyan@yahoo.com

Modified SHS (self-propagating high-temperature synthesis) method was used for obtaining submicron molybdenum carbide. The method includes impregnation of molybdenum oxide from molybdenum containing solutions on the carbon black and the further carbidization under the combustion mode. $(\text{MoO}_3\text{-}3\text{Mg-xC})\text{-NaCl}$ system was investigated by combustion regime. Molybdenum oxide, obtained by decomposition of peroxo-complex of molybdenum oxide, and sodium

chloride were used as source of molybdenum and thermal diluent, respectively. The influence of combustion temperature and carbon amount on the phase composition and microstructure of combustion products were studied. Crushed and washed products were subjected to XRD and SEM analysis, which showed that hexagonal α -Mo₂C phase is formed with a fairly narrow particle size distribution (~55% of particles 0,15-0,25 μ dispersion). Samples specific surface areas ranged from 1 to 3 m²/g.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Oyama S.T. // Catalysis Today, 1992, v.15, p.179.
- [2] Wang X.H., Hao H. L., Zhang M.H., Li W., Tao K.Y. // J. Sol. State Chem., 2006, v.179, p.538.
- [3] Dhandapani B., Clair T.St., Oyama S.T. // Appl. Catal. A: General, 1998, v.168, p.219.
- [4] Manoli J.M., Da Costa P., Brun M., Vrinat M., Maugé F., Potvin C. // J. Catal., 2004, v.221, p.365.
- [5] Li S., Lee J.S., Hyeon T., Suslick K.S. // Appl. Catal. A: General, 1999, v.184, p.1.
- [6] Keller V., Weher P., Garin F., Ducros R., Maire G. // J. Catal., 1995, v.153, p.9.
- [7] York A.P.E., Claridge J.B., Brungs A J. // Chem. Commun., 1997, v.1, p.39.
- [8] Zeng L., Zhang L., Li W., Zhao S., Lei J., Zhou Z. // Biosensors and Bioelectronics, 2010, v.25, p.2696.
- [9] Cho S. J., Lee J., Lee Y.S., Kim D.P. // Catal. Lett., 2006, v.109, p.181.
- [10] Chen X., Zhang T., Zheng M., Xia L., Li T., Wu W., Wang X., Li C. // Ind. Eng. Chem. Res., 2004, v.43, p.6040.
- [11] Anselmi-Tamburini U., Maglia F., Spinolo G., Munir Z.A. // Sci. Technol., 2000, p.1.
- [12] Nguyen T.H., Nguyen T.V., Lee Y. J., Safinski T., Adesina A.A. // Mater. Res. Bull., 2005, v.40, p.149.
- [13] Zhu Q., Chen Q., Yang X., Ke D. // Mater. Lett., 2007, v.61, p.5173.
- [14] Volpe L., Boudart M. // J. Sol. State Chem., 1985, v.59, p.348.
- [15] Schlatter J.C., Oyama S.T., Metcalfe J.E., Lambert J.M. // J. Ind. Eng. Chem. Res., 1988, v.27, p.1648.
- [16] Li Y., Fan Y., Chen Y. // J. Sol. State Chem., 2003, v.170, p.135.
- [17] Zeng D., Hampden-Smith M. // J. Chem. Mater., 1993, v.5, p.681.
- [18] Rosa L.G., Fernandes J.C., Amaral P.M. // Int. J. Refractory Met. Hard Mater., 1999, v.17, p.351.
- [19] Kirakosyan Kh.G., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L., Mnatsakanyan R.A. // Mater. Chem. Phys., 2008, v.110, p.454.
- [20] Manukyan Kh.V., Zurnachyan A.R., Kharatyan S.L., Mnatsakanyan R.A. // Int. J. SHS, 2011, v.20, No.1, p.1.
- [21] Dickman M.H., Pope M.T. // Chem. Rev., 1994, v.94, p.569.
- [22] Nersisyan H.H., Lee J. H., Won C. W. // J. Mater. Res., 2002, v.17, №11, p.2859.
- [23] Shiryaev A.A. // Int. J. SHS, 1995, v.4, №3, p.351.
- [24] Aydinyan S.V., Gumruyan Zh., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L. // Mater. Sci. Eng. B, 2010, v.172, p.267.
- [25] Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М., Мир, 1978, с. 369.