

MoO₃ 在多孔 γ -Al₂O₃ 中固熔分散的研究*

康婷霞 毕翱翔 朱俊[†]

(武汉大学物理系, 武汉 430072)

(2010年5月11日收到; 2010年9月13日收到修改稿)

用 MoO₃ 与多孔 γ -Al₂O₃ 载体以机械混合法制备了一系列 MoO₃/ γ -Al₂O₃ 样品. 用扫描电子显微镜、X 射线衍射、X 射线光电子能谱分析、综合热分析(TG/DTA)和正电子湮没谱学研究了 MoO₃ 加载于 γ -Al₂O₃ 后固熔分散过程. 分别测量了不同含量的 MoO₃/ γ -Al₂O₃ 经不同温度与不同时间烘烤后, 以及采用逐步加载方式所得样品的正电子寿命谱. 实验结果揭示了 MoO₃ 的热扩散过程: 表现为 MoO₃ 逐步向载体的外表面、二次孔以及微孔中扩散; 采用逐次加载方式能使 MoO₃ 更有效地在 γ -Al₂O₃ 载体中分散; 研磨对 MoO₃ 的热扩散过程有影响.

关键词: 正电子湮没谱学, 三氧化钼, 分散, 逐次加载

PACS: 78.70.Bj, 68.35.Fx

1. 引言

活性金属组分在多孔材料中的分散一直是人们感兴趣的问题, 为此已建立了许多物理模型来研究多孔材料^[1]及活性组分在其中的分散过程^[2,3]. 由于有很强的应用价值及不溶于水等性质, MoO₃ 常被用于研究其在多孔载体中的分散. 其中, 最简单的加载方法是将 MoO₃ 粉体与多孔载体 γ -Al₂O₃ 直接机械混合, 再通过热分散, 可在远低于 MoO₃ 熔点温度下实现活性物种钼的分散. 这是由于分散后体系的熵明显增加, 而且钼在多孔表面生成新键, 其强度与未分散时相当, 结果导致体系的总自由能下降. 有文献指出, 在 MoO₃/ γ -Al₂O₃ 样品中, MoO₃ 是以单层分散于载体的内表面上, 并有部分生成 Al₂(MoO₄)₃^[4,5]; 其单层分散的阈值为 0.24 g/g^[6] (相当于 MoO₃ 含量为 19.35%); 还有人用 X 射线衍射(XRD)、激光拉曼光谱法测定 MoO₃ 在 γ -Al₂O₃ 中的分散容量^[7,8]; 也有人用正电子湮没谱学研究 Mo/Al₂O₃ 催化剂的内表面状态^[9,10].

目前有很多手段可以表征金属活性物种在多孔材料中的分散, 如 XRD、X 射线光电子能谱(XPS)分析、扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(IR)等. 正电子湮没谱学也常被用于多孔材料孔径及孔内表

面状态的研究^[11,12], 并从理论上研究正电子在多孔材料中的寿命^[13,14]. 本文采用机械混合法将 MoO₃ 微晶粉体加载于多孔 γ -Al₂O₃ 中, 研究了 MoO₃ 在多孔载体 γ -Al₂O₃ 中的固熔分散过程, 用 SEM, XRD, XPS, 综合热分析技术(TG/DTA)和正电子湮没寿命谱学来研究烘烤温度、MoO₃ 含量、烘烤时间以及不同的加载方式对 MoO₃ 在 γ -Al₂O₃ 中固熔分散过程的影响.

2. 实验方法

2.1. 样品制备

将 MoO₃ 微晶粉体与多孔 γ -Al₂O₃ 原粉以不同的质量比通过机械混合得到 MoO₃/ γ -Al₂O₃ 样品, 并分别将 γ -Al₂O₃ 原粉与 MoO₃/ γ -Al₂O₃ 粉末经碾磨压片形成直径为 10 mm 的薄片. 再将样品分为 5 组: A 组, 将 γ -Al₂O₃ 原粉及 MoO₃/ γ -Al₂O₃ (10%, 以 MoO₃ 质量计) 样品分别经 100—600 °C 下烘烤 1 h; B 组, 将 MoO₃/ γ -Al₂O₃ (10%) 分别经 500 °C 烘烤 1—4 h; C 组, 分别将含量为 1.0%, 3.0%, 5.0%, 8.0%, 10%, 15%, 20% 的 MoO₃/ γ -Al₂O₃ 经 500 °C 烘烤 1 h; D 组, 将含量为 3.0%, 6.3%, 9.0%, 14.3%, 18.2% 的 MoO₃/ γ -Al₂O₃ 分别经 500 °C 烘烤

* 国家自然科学基金(批准号:10675093)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zhuj@whu.edu.cn

1 h, 2 h, 3 h, 5 h, 6 h; E 组, 首先配成含量为 3.0% 的 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 经 500 °C 烘烤 1 h 的样品, 然后, 依次再添加一定量的 MoO_3 , 并再经研磨混合及 500 °C 烘烤 1 h, 逐次配成 MoO_3 含量为 6.3%, 9.2%, 11.6%, 14.8%, 19.4% 的 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 共 6 种样品.

2.2. 实验测量

测量中采用 FEI Nova NanoSEM 630 型 SEM, 样品为表面喷铂的粉末样, 观察样品的形貌, 并采用能量色散谱 (EDS) 测量样品不同位置的 Mo 含量. 采用德国 BRUKER AXS 公司生产的 D8 ADVANCE 型 XRD 仪, Cu 阳极, 40 kV/40 mA, 扫描速度为 4°/min. 采用英国 KROTOS 公司生产的 800SIMS 型 XPS 仪, 分辨率为 0.9 eV/ 10^4 , 信背比为 30:1. 热分析采用德国耐驰公司生产的 Thermal Analyzer 型综合热分析仪, 测量样品的热重 (TG) 和差热分析 (DTA) 性质, 温度范围从室温到 800 °C, 升温速度为 10 °C/

min, 氩气保护. 所有正电子寿命谱测量均在室温真空 (1.5 Pa) 下进行, 且保持测量参数不变, 每个谱的计数为 1.5×10^6 .

3. 结果与讨论

实验中的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由抚顺石油化工研究院提供, 是由假一水氧化铝脱水制得. 其孔主要有两种形式: 微孔 (平均孔径约为 0.9 nm) 与二次孔 (平均孔径为 7.7 nm), 比表面积为 183 m^2/g . 在一定的条件下, 金属离子能通过活性中心与载体发生相互作用, 从而影响金属离子在载体内表面上分散.

3.1. SEM 实验结果

图 1 为纯 MoO_3 与 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10%) 原样及经不同温度烘烤后样品的 SEM 形貌图. 由图 1 可以知道纯 MoO_3 的表面非常光滑, 呈典型的微晶形貌; 对于研磨后未烘烤的样品, MoO_3 在电子显微镜

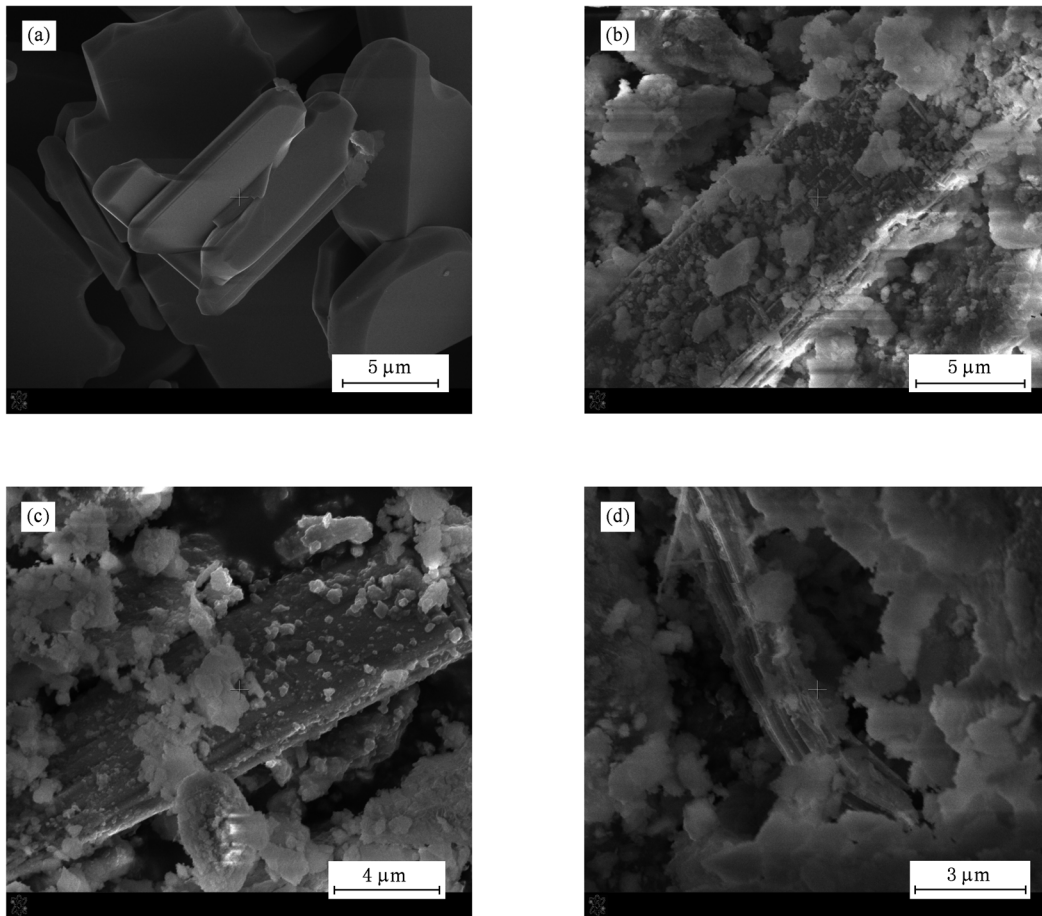


图 1 纯 MoO_3 与 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10%) 样品的 SEM 形貌图 (a) 纯 MoO_3 ; (b) 研磨后未烘烤; (c) 经 300 °C 烘烤后; (d) 经 600 °C 烘烤后

下很容易找到,且表面不再光滑,这是因为研磨导致了 MoO₃ 表面非晶化;对于 300 °C 烘烤后的样品,表面非晶化的 MoO₃ 开始分散,因此电子显微镜下的 MoO₃ 再次变得光滑;样品经 600 °C 烘烤后,绝大部分的 MoO₃ 已经分散到了样品中,在电子显微镜下很难找到 MoO₃ 晶体,所剩的 MoO₃ 呈典型的微晶形貌. 显然,样品经过研磨后,表面的 MoO₃ 非晶化,这些非晶化的 MoO₃ 更容易热分散,即研磨对于 MoO₃ 在 γ -Al₂O₃ 上的热分散起着一定的作用.

3.2. XRD 实验结果

在 XRD 实验中, Al₂(MoO₄)₃ 的特征峰 ($2\theta = 23.50^\circ$) 表现得极不明显,这可能是由于 MoO₃ 在载体中主要表现为单层分散所致. 图 2 为 MoO₃/ γ -Al₂O₃ (10%) 经不同温度烘烤 1 h 后 MoO₃ 的特征峰 ($2\theta = 27.34^\circ$) 面积与半峰全宽随烘烤温度的关系. 由图 2 可知,当烘烤温度在 400 °C 以下,峰面积保持不变,峰宽也保持不变,说明 MoO₃ 晶粒含量不变,晶粒的大小未发生显著变化. 当烘烤温度达到 400 °C 以上,随着烘烤温度的上升,峰的面积逐渐下降,而峰宽逐渐增大,表明 MoO₃ 晶粒数量逐渐减少,晶粒大小也在减小,即只有在高于 400 °C 的温度烘烤下,MoO₃ 的分散才明显地表现出来;烘烤温度越高,这种分散越明显. 显然,经 500 °C 烘烤 1 h 后,虽有大部分的 MoO₃ 扩散于载体之中,但还有相当一部分 MoO₃ 微晶存在,这样我们就可以用不同的方式来表征 500 °C 的烘烤对其扩散的影响.

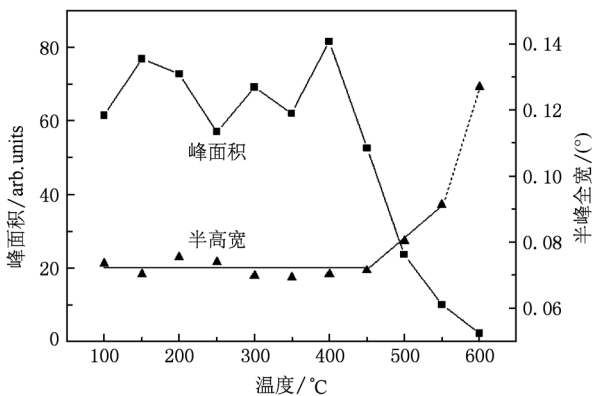


图 2 MoO₃/ γ -Al₂O₃ (10%) 烘烤后 MoO₃ 特征峰面积与半峰全宽随烘烤温度的变化

图 3 为不同含量的 MoO₃/ γ -Al₂O₃ 样品经过 500 °C 烘烤 1 h 后的 XRD 特征峰 ($2\theta = 27.34^\circ$) 半高宽. 当 MoO₃ 含量小于 8% 时, XRD 谱中 MoO₃ 特征

峰不明显. 当 MoO₃ 含量大于 8% 时,特征峰的半峰全宽逐渐减小. 这表明研磨使样品外表面出现了非晶化. 随着含量的增多,各 MoO₃ 微晶之间的相互热扩散增多. 换言之,随着含量的增多,高温退火使得原非晶区有所晶化,原微晶区略有增大,表现为特征峰的半峰全宽随含量的增加而略有下降. 这也说明研磨对于 MoO₃ 的热分散有影响.

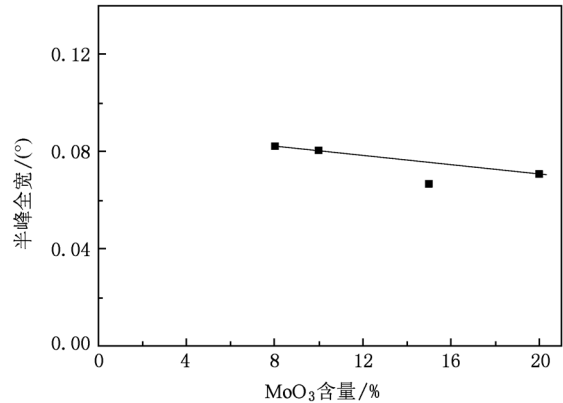


图 3 MoO₃/ γ -Al₂O₃ 经 500 °C 烘烤后的 XRD 特征半峰全宽随含量的变化

3.3. XPS 实验结果

图 4 为 MoO₃/ γ -Al₂O₃ (10%) 样品分别经不同温度烘烤后的 XPS 谱中钼峰与氧峰的强度比 (I_{Mo}/I_O) 与铝峰与氧峰的强度比 (I_{Al}/I_O) 随烘烤温度的变化. 由图 4 可知,经低温烘烤后, I_{Mo}/I_O 很小,即 Mo 峰强度很小,几乎被淹没在其背景噪声中,表明低于 400 °C 的烘烤还不能使 MoO₃ 明显分散;随着烘烤温度的升高, Mo 峰明显增高,这是由于高于 400

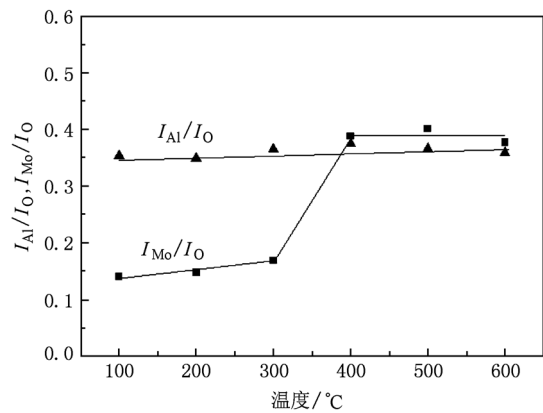


图 4 MoO₃/ γ -Al₂O₃ (10%) 样品的 XPS 谱中 I_{Mo}/I_O 与 I_{Al}/I_O 随烘烤温度的变化

℃的烘烤后,就可使 Mo 在外表面明显地分散. 从 $I_{Al}/I_0 = 0.37$, 且几乎不随烘烤温度变化可知, 由于铝原子较小, 铝原子主要处于氧原子间隙之中, 而 Mo 原子也主要处于氧原子间隙之中, 所以, Mo 离子的单层分散不会直接影响到 I_{Al}/I_0 的值. 从热分散后的 $I_{Mo}/I_0 = 0.4$, 略大于 I_{Al}/I_0 值, 表明 MoO_3 在外表面已均匀地单层分散.

3.4. 热分析结果

实验分别测量了 $\gamma-Al_2O_3$ 载体原粉、 $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ (10%) 原样及 $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ (10%) 经 500 ℃ 烘烤后的 DTA 和 TG, 结果如图 5 所示. 3 种样品在 DTA 图中 87 ℃ 左右都有一个明显的吸热峰, 同时在 TG 图中明显下降, 说明样品在 87 ℃ 左右脱去物理吸附水. 从纯 $\gamma-Al_2O_3$ 载体看, 整个热失重过程可分为脱去物理吸附水 (小于 150 ℃) 与脱去 (由表面活性羟基与质子酸结合而形成的) 化学吸附水 (大于 150 ℃) 两部分, 其中, 脱去化学吸附水

可以分为 3 段: 脱去表面化学吸附水 (150—350 ℃), 脱去体内化学吸附水 (350—600 ℃), 及脱去骨架上的化学吸附水 (600—800 ℃); 3 段失重分别为 5.1%, 4.4%, 1.4%. 对于 $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ (10%) 原样, 脱去化学吸附水也可以分为类似的 3 段, 3 段失重分别为 9.6%, 9.0%, 1.4%. 在 250—300 ℃ 有一个明显的放热峰, 这是由于 Mo 离子取代 $\gamma-Al_2O_3$ 活性表面上的质子酸, 加速了脱去化学吸附水. 在 350—500 ℃ 有一个吸热峰, 从样品失重 9.0% 可知, 这是 $\gamma-Al_2O_3$ 脱去其体内化学吸附水所致. 对于 $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ (10%) 烘烤后的样品却没有这两个峰, 与纯载体的相似, 3 段失重分别为 4.2%, 2.0%, 0.9%, 这表明 Mo 离子取代了质子酸后不仅使表面化学吸附水减少, 而且使体内的化学吸附水减少. 3 种样品在 600—800 ℃ 内脱附量相当, 且有放热出现, 表明高温烘烤会脱去体内骨架上的化学吸附水, 导致孔坍塌, 形成 α 相.

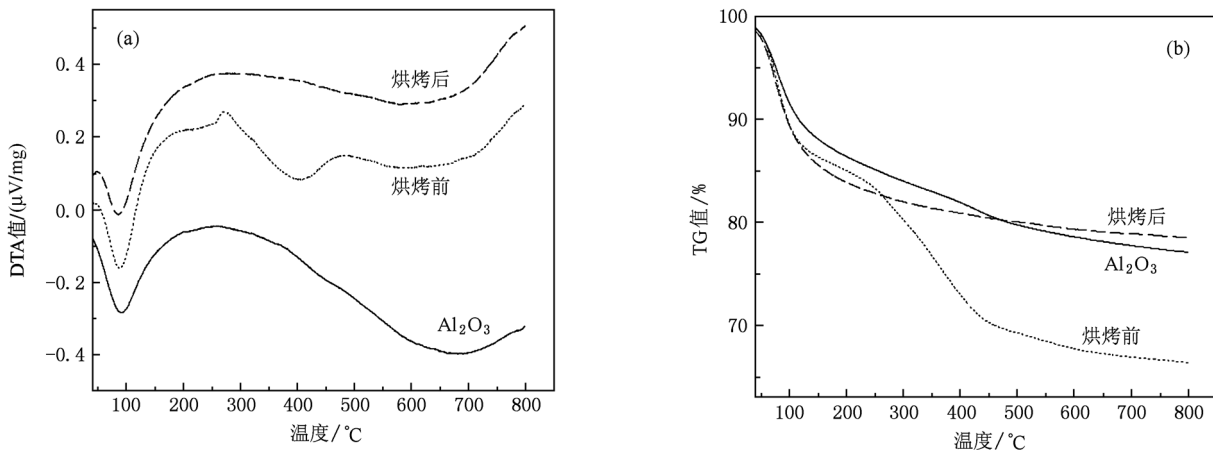


图 5 $\gamma-Al_2O_3$, $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ (10%) 原样和经 500 ℃ 烘烤 1 h 后的 DTA 和 TG (a) DTA 图; (b) TG 图

3.5. 正电子湮没谱学结果

正电子是电子的反粒子. 当高能正电子由放射源射向样品后, 在几个皮秒内热化. 热化后的正电子除了能与电子直接发生湮没或形成仲正电子素 (p-Ps) 后再湮没产生 γ 光子 (其寿命都不超过 0.5 ns) 外, 还有一部分正电子能与表面价电子形成正正电子素 (o-Ps, 其本征寿命为 142 ns). 由于载体表面存在着猝灭效应, 因此可以利用 o-Ps 的寿命及相应的强度对材料微结构的敏感变化来研究其结构性质^[15].

所测样品的正电子寿命谱用 PATFIT 程序拟

合. 在 $\gamma-Al_2O_3$ 载体中存在 4 个寿命分量^[16]. τ_1 对应着正电子在体相中的湮没和 p-Ps 的湮没, τ_2 对应着正电子在孔中的自由湮没, 长寿命分量 τ_3 和 τ_4 分别为 o-Ps 在 $\gamma-Al_2O_3$ 微孔和二次孔中的湮没寿命.

3.5.1. 烘烤温度对分散的影响

图 6 为纯 $\gamma-Al_2O_3$ 和 $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ (10%) 的 τ_4, I_4 及 τ_3, I_3 随烘烤温度的变化. 由图 6 可知, 对于纯 $\gamma-Al_2O_3$ 样品而言, 从 100 ℃ 至 600 ℃, τ_4 基本不变, I_4 先升高后保持不变. 这是因为在低于 600 ℃ 烘烤下, $\gamma-Al_2O_3$ 的二次孔结构基本不变, 随着烘烤温度的增加, $\gamma-Al_2O_3$ 脱去化学吸附水的数量增多, 使

得载体表面的铝氧八面体所带负电显现,而这对正电子有吸引作用,从而使生成 o-Ps 的数量增加,导致 I_4 上升. 当温度高于 350 °C 时, γ -Al₂O₃ 基本脱去了表面化学吸附水, I_4 保持不变;同时载体的二次孔

径不变,使得 τ_4 不变. 同样,对于微孔, τ_3 和 I_3 的变化也可得类似的结果. 上述结果表明,低于 350 °C 烘烤主要脱去表面化学吸附水,而高于 350 °C 烘烤主要脱去体相中的化学吸附水.

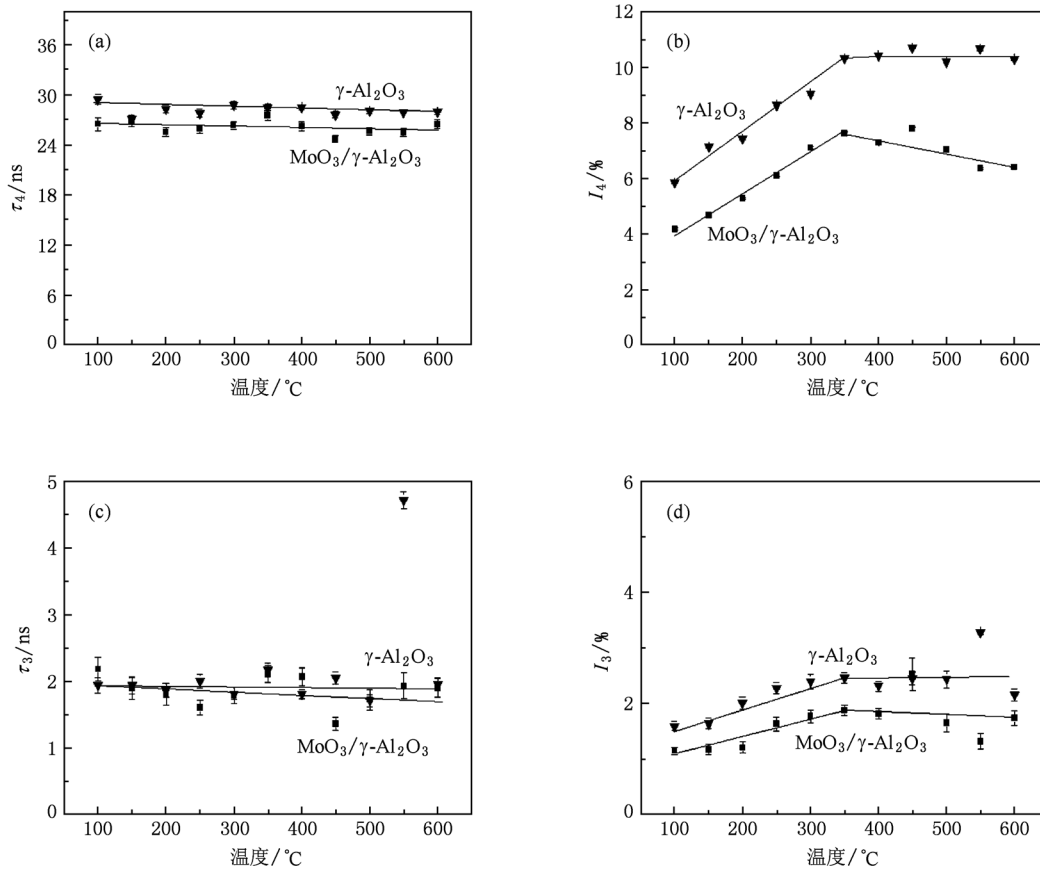


图6 纯 γ -Al₂O₃ 和 MoO₃/ γ -Al₂O₃ (10%) 的 τ_4, I_4 及 τ_3, I_3 随烘烤温度的变化 (a) τ_4 ; (b) I_4 ; (c) τ_3 ; (d) I_3

MoO₃/ γ -Al₂O₃ (10%) 经 100 °C 烘烤,仅脱去物理吸附水, MoO₃ 不能发生扩散,因而,其二次孔中的 τ_4 与纯 γ -Al₂O₃ 载体的基本相同;同时,由于 MoO₃ 表面的氧离子会吸引一部分正电子直接湮没,表现为 I_4 比纯 γ -Al₂O₃ 载体的低. 在烘烤过程中, Mo 离子获得了热能,由表面向内扩散. 随着烘烤温度升高,越来越多的 MoO₃ 在二次孔中扩散,使二次孔径略有减小,表现为 τ_4 随烘烤温度的增加略有减小;同样, Mo 离子在扩散中以取代质子酸的形式与载体相互作用,减弱了二次孔内铝氧八面体所带的负电,使得 I_4 的变化与纯 γ -Al₂O₃ 载体相比速度减缓. 当烘烤温度从 100 °C 上升到 350 °C 时, $\Delta I_4 = I_4^{\text{pure}} - I_4^{(10\%)}$ 略有增加,表明在低温烘烤时仍有少量的 Mo 离子扩散;当烘烤温度在 350—600 °C 时, ΔI_4 明显增加,表现为有大量的 Mo 离子扩散. 同样,随

着烘烤温度的改变, τ_3, I_3 也发生与 τ_4, I_4 类似的变化,然而, $\Delta I_3 = I_3^{\text{pure}} - I_3^{(10\%)}$ 的变化明显低于 ΔI_4 , 说明 MoO₃ 在载体二次孔中分散的同时只有少量 MoO₃ 向载体的微孔中分散. 这个结果显然与以上所述的热分析结果是一致的, Mo 离子在低于 350 °C 烘烤下就基本上能完成与载体表面相互作用过程,高于 350 °C 烘烤下 Mo 离子的分散就明显地改变了载体内表面状态.

3.5.2. 烘烤时间对分散的影响

图 7 为 MoO₃/ γ -Al₂O₃ (10%) 样品的 τ_4, I_4 及 τ_3, I_3 随烘烤时间的变化. 由图 7 可以看出, MoO₃/ γ -Al₂O₃ (10%) 经 500 °C 烘烤 1 h 增加到 4 h 时, τ_4 只有微小的变化, I_4 随着烘烤时间的增加而下降. 这说明从 MoO₃ 微晶到 MoO₃ 均匀分散于载体的二次孔中是需要一定时间的. 同样, τ_3 和 I_3 的变化表明

MoO₃ 在微孔的分散过程与其在二次孔中类似,只

不过是相应的扩散量要少些.

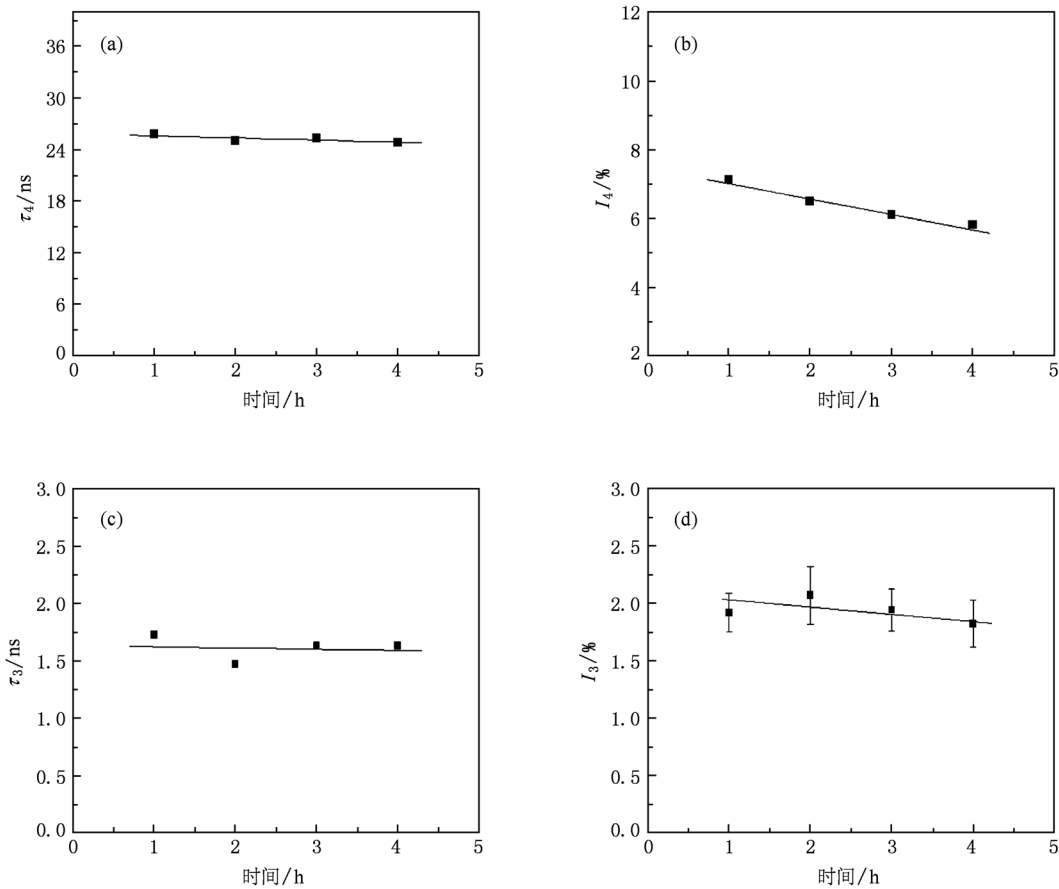


图7 MoO₃/γ-Al₂O₃ (10%) 的 τ₄, I₄ 及 τ₃, I₃ 随烘烤时间的变化 (a) τ₄, (b) I₄, (c) τ₃, (d) I₃

3.5.3. MoO₃ 含量对分散的影响

图8为 MoO₃/γ-Al₂O₃ 经 500 °C 烘烤 1 h 后的 τ₄, I₄ 及 τ₃, I₃ 随 MoO₃ 含量的变化. 由图8可知, τ₄ 随含量的增加而呈线性减少, 表明 MoO₃ 近似均匀地在二次孔中扩散; I₄ 先线性减少至 15%, 然后不变, 表明在低于 15% 时为单层分散, 高于 15% 为多层分散; τ₃ 与 I₃ 随着的含量增加而略有减少, 也表明只有少量的 MoO₃ 进入了微孔.

3.5.4. 不同加载方式对分散的影响

从图7和图8可以知道, MoO₃ 经 500 °C 烘烤后在载体中的扩散程度与含量及烘烤时间有关. 为了进一步分析其扩散与含量及烘烤时间的关系, 我们又分别测量了不同含量经不同时间烘烤后的 MoO₃/γ-Al₂O₃ 样品(D组样品), 其 τ₄ 与 I₄ 值列于表1.

B, C, D 这3组样品都是一次混合形成所需 MoO₃/γ-Al₂O₃ 样品, 之后经 500 °C 烘烤不同时间制得的. 将3组数据进行完全二次拟合, 得到 τ_{4C} 与 I_{4C} 的拟合表达式为

$$\tau_{4C} = 28.80 - 18.72m - 0.92t - 6.06mt + 35.74m^2 + 0.28t^2, \quad (1a)$$

$$I_{4C} = 9.90 - 37.22m - 0.16t - 3.96mt + 105.82m^2 + 0.084t^2, \quad (1b)$$

其中 m 表示 MoO₃ 含量在样品中的百分比, t 表示烘烤时间, 以小时为单位.

显然, 在 τ_{4C} 与 I_{4C} 的拟合表达式中, m 与 t 的一次项为负, 而二次项为正, 表明在 MoO₃ 的分散过程中, 开始扩散较明显, 随着时间的增加而减慢, 最后达到均匀, 这一点与文献[17]中所提出的扩散动力学方程一致. 对于低含量而言, 扩散相对较明显; 相反, 对于高含量而言, 由于 MoO₃ 微晶之间的相互扩散, 使得扩散到载体中的 MoO₃ 相对有效量变少. 这一点与 SEM 及 XRD 的结果一致, 它表明在描述上述扩散过程中不能只用单点源扩散方程所描述, 而应该用有源连续性方程来描述. 同时, 拟合表达式还表明, MoO₃ 在分散过程中 m 和 t 是彼此相关的, 高含量短时间烘烤与低含量长时间烘烤相当; 其交

叉项 mt 为负也说明了高含量长时间烘烤更有利于分散.

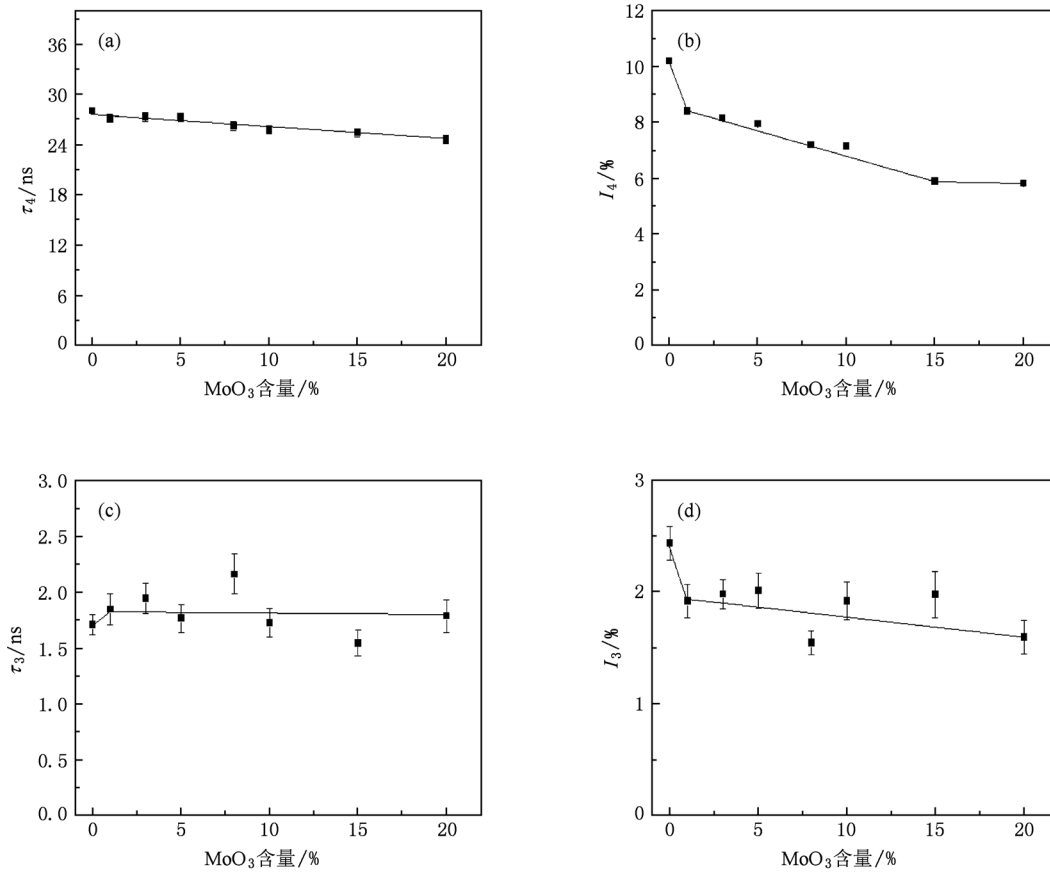


图8 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 τ_4, I_4 及 τ_3, I_3 随 MoO_3 含量的变化 (a) τ_4 , (b) I_4 , (c) τ_3 , (d) I_3

表1 不同含量的 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品经 500 °C 烘烤后 τ_4 和 I_4 的值

MoO_3 含量/%	烘烤时间/h	τ_4/ns	$I_4/\%$
3.0	1	27.4	8.2
6.3	2	27.0	7.6
9.0	3	25.2	6.6
14.3	5	26.1	6.2
18.2	6	24.1	4.0

为了进一步揭示 MoO_3 含量对扩散的影响,我们利用逐次小量地增加其含量与烘烤,并分别测量其 τ_{4E} 与 I_{4E} (E 组样品),其结果列于表2.表2 中的烘烤时间为形成样品的总烘烤时间.作为对比,表2 还列出了用一次加载方式所得的拟合表达式计算得到的相应 τ_{4C} 和 I_{4C} 值.

与由拟合表达式计算所得 τ_{4C} 和 I_{4C} 对比可知,E 组样品得到的 τ_{4E} 和 I_{4E} 值变化比较明显,即随着样品中 MoO_3 含量的增加及烘烤时间的加长, τ_{4E} 和 I_{4E} 值下降更快.这一变化表明, MoO_3 在载体中的扩散

与样品的加载方式有关,采用逐次加载的方式,更有利于 MoO_3 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体中的分散.

表2 E 组样品的 τ_{4E} 与 I_{4E} 结果以及根据拟合表达式计算得到的 τ_{4C} 和 I_{4C} 值

MoO_3 含量/%	烘烤时间/h	τ_{4E}/ns	$I_{4E}/\%$	τ_{4C}/ns	$I_{4C}/\%$
3.0	1	27.4	8.2	27.4	8.7
6.3	2	21.4	6.9	26.3	7.5
9.2	3	20.4	5.6	25.5	6.6
11.6	4	20.8	4.4	25.1	5.9
14.8	5	18.3	3.7	24.7	5.1
19.4	6	19.6	2.8	24.0	4.1

总之,对于 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固-固分散体系,单层分散过程对于载体表面是一级反应,其速率常数不仅与两相的性质、配比以及分散温度和时间有关,还与加载方式有关.

4. 结 论

用机械混合法得到的样品,随烘烤温度的增

加, MoO_3 能以固溶方式逐渐分散到多孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体中, 并以取代质子酸的方式与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 发生相互作用. 实验结果揭示了 MoO_3 微晶在多孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体中分散的微观过程; 我们可以用经验公式来描述烘烤时间与含量对 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤后 MoO_3 热分散的影响, 其中含量与烘烤时间之间具有明显的关联. 碾

磨对于 MoO_3 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的分散起着积极作用; $500\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤就可明显地观察到 MoO_3 的扩散, 其扩散过程为首先在外表面扩散上, 其次在二次孔中扩散, 再次在微孔中扩散; 长时间烘烤及高含量有利于 MoO_3 在其中的分散; 采用逐次加载方式, MoO_3 能更有效地在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体中分散.

- [1] Čapek P, Hejtmánek V, Brabec L, Zikánová A, Kočířik M 2007 *Chem. Eng. Sci.* **62** 5117
- [2] Kočí P, Štěpánek F, Kubíček M, Marek M 2007 *Chem. Eng. Sci.* **62** 5380
- [3] Dong L, Chen Y 2000 *Chin. J. Inorg. Chem.* **16** 250 (in Chinese) [董林、陈懿 2000 无机化学学报 **16** 250]
- [4] Xu X P, Zhao B Y, Xie Y C, Tang Y Q, Yang X C 1992 *Chin. J. Catal.* **13** 97 (in Chinese) [徐献平、赵璧英、谢有畅、唐有祺、杨先春 1992 催化学报 **13** 97]
- [5] Liu Y J, Xie Y C, Ming J, Liu J, Tang Y Q 1982 *Chin. J. Catal.* **3** 262 (in Chinese) [刘英骏、谢有畅、明晶、刘军、唐有祺 1982 催化学报 **3** 262]
- [6] Xiao F S, Zheng S, Sun J M, Yu R B, Qiu S L, Xu R R 1998 *J. Catal.* **176** 474
- [7] Zhang Y H, Xu Y D, Shi Y Z 1987 *Chin. J. Catal.* **8** 27 (in Chinese) [张谊华、徐奕德、石映祯 1987 催化学报 **8** 27]
- [8] Liu Y J, Xie Y H, Li C 1984 *Chin. J. Catal.* **5** 234 (in Chinese) [刘英骏、谢有畅、李册 1984 催化学报 **5** 234]
- [9] Zhang H J, Wang D, Chen Z Q, Wang S J, Xu Y M, Luo X H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7333 (in Chinese) [张宏俊、王栋、陈志权、王少阶、徐友明、罗锡辉 2008 物理学报 **57** 7333]
- [10] Luo X H, He J H 2003 *Acta Petrol. Sin.* **19** 1 (in Chinese) [罗锡辉、何金海 2003 石油学报 **19** 1]
- [11] Zhu J, Wang L L, Ma L, Wang S J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2929 (in Chinese) [朱俊、王莉莉、马莉、王少阶 2003 物理学报 **52** 2929]
- [12] Kobayashi Y, Ito K, Oka T, Hirata K 2007 *Radiat. Phys. Chem.* **76** 224
- [13] Dong X J, Hu Y F, Wu Y Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 013601
- [14] Chen X L, Xi C Y, Ye B J, Weng H M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6695 (in Chinese) [陈祥磊、郗传英、叶邦角、翁惠民 2007 物理学报 **56** 6695]
- [15] Lu T, Yu W Z, Zhou H Y, Zhu G H, Wang X F, Wang C 2001 *Chin. Phys.* **10** 145
- [16] Zhu J, Wang S J, Luo X H 2003 *Radiat. Phys. Chem.* **68** 541
- [17] Guo H Y, Wang Z X, Liu Y J, Gao L, Fang G, Tang Y Q 1990 *J. Mol. Catal.* **4** 188 (in Chinese) [郭洪猷、王作新、刘英骏、高岚、方刚、唐有祺 1990 分子催化 **4** 188]

Solid state dispersions of MoO₃ into porous γ -Al₂O₃ *

Kang Ting-Xia Bi Ao-Xiang Zhu Jun[†]

(Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(Received 11 May 2010; revised manuscript received 13 September 2010)

Abstract

A series of the MoO₃/ γ -Al₂O₃ samples is prepared by mechanically mixing MoO₃ with γ -Al₂O₃ powder. The solid state dispersion of the MoO₃ in to the porous γ -Al₂O₃ is studied by SEM, XRD, XPS, TG/DTA, and positron annihilation spectroscopy. The positron annihilation lifetime spectra of the MoO₃/ γ -Al₂O₃ are measured as a function of the mass ratio of MoO₃, heating temperature, heating time and in a way that the MoO₃ is loaded gradually, separately. The experimental results show the process of the thermal dispersion of the MoO₃ into the γ -Al₂O₃ support. It is shown that the MoO₃ disperses into the outer surface first, and then into the secondary pores and the micro pores. The gradual Loading can make MoO₃ effectively dispersed into γ -Al₂O₃. Grinding can also affect the thermal dispersion process.

Keywords: positron annihilation spectroscopy, molybdenum trioxide, dispersion, loading gradually

PACS: 78.70.Bj, 68.35.Fx

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10675093).

[†] Corresponding author. E-mail: zhuj@whu.edu.cn