

文章编号: 1000-324X(2008)03-0636-05

可控尺寸和形貌的多钼酸聚集体和 MoO_3 粉体的制备

管自生, 张 玉, 卢延军

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要: 钼酸铵在醋酸和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 调节下分别与硝酸和盐酸反应制备了多钼酸聚集体. 结果表明, 钼酸铵的浓度、醋酸和 CTAB 对多钼酸聚集体及其烧结后形成 MoO_3 粉体的形貌和尺寸有影响. 较高浓度的钼酸铵分别在醋酸和 CTAB 调节下与硝酸反应均可制备直径为 $1\sim 2\mu\text{m}$, 长为数十微米的细长晶须, 经过 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 烧结后则相应变为纳米级片状和颗粒状 $\alpha\text{-MoO}_3$ 粉体; 低浓度的钼酸铵在 CTAB 调节下与盐酸反应可制备不规则的晶体棒, 经过烧结后得到颗粒状 $\alpha\text{-MoO}_3$ 粉体.

关 键 词: 多钼酸; 聚集体; MoO_3 ; 醋酸; 十六烷基三甲基溴化铵

中图分类号: TQ031 **文献标识码:** A

Preparation of Molybdic Acid Aggregates and Molybdenum Trioxide Powder with Controllable Size and Morphology

GUAN Zi-Sheng, ZHANG Yu, LU Yan-Jun

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Molybdic acid aggregates were prepared by the reaction of ammonium molybdate with HNO_3 and HCl in a coexisting HAc or cetyl-trimethyl ammonium bromide (CTAB) solution, respectively. The results indicate that the size and morphology of as-prepared molybdic acid aggregates and annealed products- $\alpha\text{-MoO}_3$ powder were affected by the concentration of ammonium molybdate, HAc and CTAB. The molybdic acid aggregates with diameter of $1\sim 2\mu\text{m}$ and length of several decades-micron can be obtained by the reaction of higher-concentration ammonium molybdate with HNO_3 in a coexisting HAc or CTAB solution, respectively. After the as-prepared molybdic acid aggregates are annealed at $500\sim 600^\circ\text{C}$ for 3h, the nanometer-scaled lamellate and sub-micrometer MoO_3 powder are prepared. In addition, irregular molybdic acid aggregates rods are achieved by the reaction of lower-concentration ammonium molybdate with HCl in a coexisting CTAB solution.

Key words: molybdic acid; aggregates; MoO_3 ; HAc ; cetyl-trimethyl ammonium bromide

1 引言

MoO_3 具有特殊的结构和优异的化学特性, 在大尺寸显示元件、光学智能窗、气敏材料、催化材料、高能量二次锂电池阴极材料等方面具有广泛的应用前景^[1-5].

MoO_3 的制备根据对其结构、尺寸和形貌的需要有多种方法, 主要有固相煅烧法^[6]、升华法^[7]及液相法^[8,9]. 其中, 液相法能制备可控尺寸和形

貌的材料, 可合成低维 MoO_3 超微粉、薄膜、纳米线、纳米棒、纳米盘及分枝状结构聚集体等^[10-12], 成为近年来一个研究热点. 液相法制备 MoO_3 粉体多是用可溶解的多钼酸盐在有表面活性剂的情况下酸化水解制备多钼酸, 然后烧结制备所需的粉体. 该方法可以通过选择试剂和控制反应条件制备出多种形貌、尺寸和结构的 MoO_3 , 与煅烧法和升华法相比具有耗能低、易操作、效率高的优点. 体

收稿日期: 2007-05-15, 收到修改稿日期: 2007-07-03

基金项目: 国家自然科学基金 (20573055); 江苏省高校自然科学基金 (04JB430039)

作者简介: 管自生 (1968-), 男, 博士, 副教授. E-mail: zishengguan@163.com

系的各种参数如试剂浓度、酸的种类、表面活性剂种类及用量都对样品形貌和尺寸有很大影响, 但这方面的研究较少. 本工作采用钼酸铵和不同的酸反应, 通过控制钼酸铵的浓度、酸的种类以及加入表面活性剂制备了不同尺寸和形态的多钼酸聚集体, 然后研究了多钼酸聚集体煅烧研磨处理后形成的 MoO_3 的形貌、尺寸和结构, 讨论了影响多钼酸聚集体及其形成的 MoO_3 粉体的主要因素.

2 实验部分

2.1 实验试剂与测试仪器

四水合钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR, 焦碱集团化学试剂厂); CTAB (上海凌峰化学试剂有限公司); 冰醋酸 (AR, 上海凌峰化学试剂有限公司); 无水乙醇 (AR, 上海久亿化学试剂有限公司); 浓硝酸 (AR, 上海化学试剂有限公司). XRD 分析在热电公司的 APL XTRA 型 X 射线衍射仪上进行 (Cu 靶, 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$ 、电压 35kV、电流 35mA), 表面形貌分析用 JEOL 公司的 JSM-5900 型扫描电子显微镜观察.

2.2 多钼酸聚集体和 MoO_3 粉体的制备

方法 1: 称取 10g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 用 20mL 去离子水溶解配制成 0.4mol/L 的钼酸铵溶液, 用 HAc 调节 $\text{pH}=3.5$, 再用 HNO_3 调节至 $\text{pH}=1$ 左右, 即有大量白色沉淀生成, 将沉淀静置、洗涤并在 60°C 烘干, 同时取部分多钼酸聚集体在马佛炉中 600°C 热处理 3h 后再用玛瑙研钵研磨 30min 备用.

方法 2: 称取 2.5g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 加入 20mL 去离子水配制成 0.1mol/L 的钼酸铵溶液, 在磁搅拌器剧烈搅拌下缓慢滴加 4mL 1mol/L 的 HNO_3 溶液, 并将适量溶解 0.10g CTAB 的水溶液快速加入上述溶液中, 溶液后立即产生大量白色沉淀. 将沉淀静置、洗涤并离心分离, 取沉淀物放在红外灯下烘干, 然后放入烘箱中 150°C 烘 3h, 取一部分做中间产物检测, 其余放入炉中于 500°C 灼烧 3h, 将制得的产物用玛瑙研钵充分研磨 30min 后备用.

方法 3: 在 10mL 的 0.01mol/L 的钼酸铵溶液中, 滴加 2mL 36.5% 的 HCl 溶液, 滴定的过程中采用快速搅拌慢速滴定的方法, 在滴定结束后一次性快速加入溶解 0.05g CTAB 的水溶液. 将生成的沉

淀物静置、洗涤并用离心机分离, 烘干后取部分多钼酸聚集体在 600°C 灼烧 3h, 将煅烧好的产物放在玛瑙研钵中研磨 30min 备用.

3 结果和讨论

3.1 多钼酸聚集体及对应的 MoO_3 粉体

钼酸铵溶于水生成钼酸根, 溶液酸度不同形成的酸根离子不同, 在高酸度下, 钼酸根与 H^+ 反应生成钼酸, 然后聚集生长成多钼酸, 通常需要加入表面活性剂等有机分子控制其生长, 否则会生长成长径比很小的晶体棒, 因此通过加入醋酸和 CTAB 作为生长控制剂分别与硝酸和盐酸反应制备多钼酸聚集体. 根据方法 1, 钼酸根在 HAc 调节到 $\text{pH}=3.5$ 时没有沉淀生成, 用硝酸调到 $\text{pH}=1$ 时便迅速生成了大量的细长晶须 (见图 1(a)), 晶须长度约 $20\mu\text{m}$, 直径约 $2\mu\text{m}$, 图 1(b) 为细长多钼酸聚集体晶须经过 600°C 煅烧 3h 并研磨 30min 后得到的 MoO_3 粉体的扫描电镜图像, 由图 1(b) 中可以看出煅烧研磨后 MoO_3 粉体呈大小不一的片状结构, 其厚度大约在 80nm.

图 2(a) 为根据方法 2 在 CTAB 表面活性剂存在下钼酸铵与硝酸反应制备的多钼酸聚集体的扫描电镜图像, 结果表明, 多钼酸聚集体仍为细长晶须, 其长度约为 $30\sim 40\mu\text{m}$, 直径约为 $1\sim 2\mu\text{m}$, 与方法 1 制备的多钼酸晶须相比, 其长度变长, 细小晶须数量变多. 图 2(b) 为多钼酸晶须经热处理研磨后得到的粉体, 直径约为 $0.5\mu\text{m}$, 与图 1(b) 相比, 所得 MoO_3 粉体不规则, 晶界比较模糊, 可能由更小的颗粒软团聚在一起引起的.

除了表面活性剂等有机分子对钼酸生长有影响外, 钼酸根的浓度也是一个重要因素, 按照方法 3, 0.01mol/L 低浓度钼酸铵与盐酸反应刚开始并无沉淀生成, 只有在加入一定浓度 CTAB 后才逐渐有大量的多钼酸聚集体生成. 图 3(a) 为 0.01mol/L 低浓度钼酸铵与盐酸-CTAB 体系反应制备的多钼酸聚集体的扫描电镜图像, 结果表明, 多钼酸聚集体为不规则的棒状, 与前述两种方法制备的多钼酸聚集体相比, 直径明显变大且不规整, 经过 600°C 烧结 3h 后, 棒状晶须经热处理并研磨后得到的 MoO_3 微粉直径约为 100nm (见图 3(b)). 与图 1(b) 和图 2(b) 相比, 所得 MoO_3 颗粒更加不规则, 晶界面更模糊, 可能也是由更小的颗粒团聚而成.

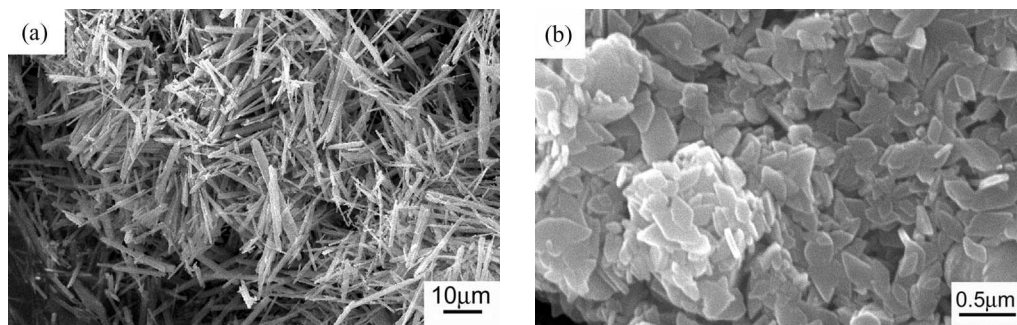


图 1 钼酸铵与醋酸-硝酸体系制备的多钼酸聚集体及其 600°C 烧结 3h 后的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of the molybdic acid aggregates prepared by the reaction of ammonium molybdate with HAc-HNO₃ (a) and MoO₃ powder after annealed at 600°C for 3h (b)

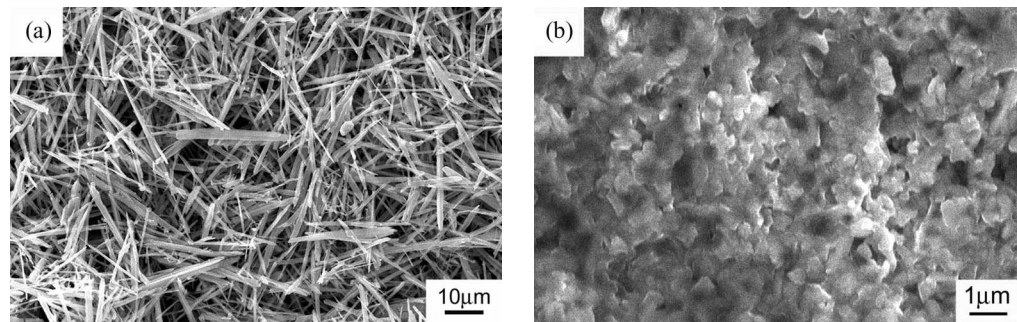


图 2 钼酸铵与硝酸-CTAB 体系反应制备的多钼酸聚集体及其 500°C 烧结 3h 后的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of the as-prepared molybdic acid aggregates by the reaction of ammonium molybdate with HNO₃ in a coexisting CTAB solution (a), and MoO₃ powder after annealed at 500°C for 3h (b)

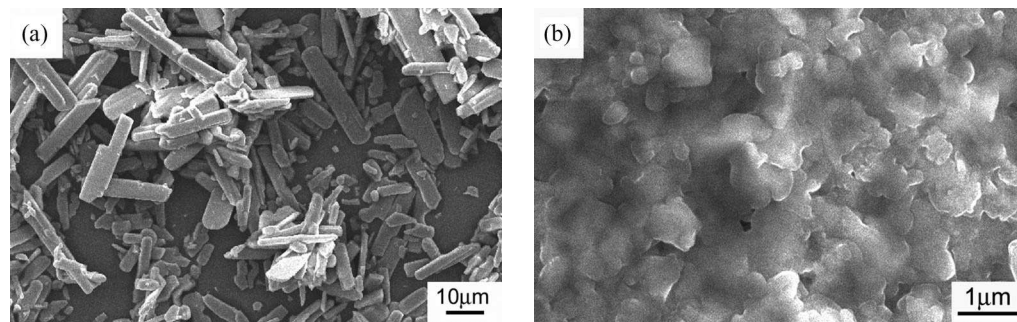


图 3 钼酸铵与盐酸-CTAB 体系制备的多钼酸聚集体及其 600°C 烧结 3h 后的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of the as-prepared molybdic acid aggregates by the reaction of ammonium molybdate with HCl in a coexisting CTAB solution (a), and MoO₃ powder after annealed at 600°C for 3h (b)

MoO₃ 主要有三种基本结构^[13]: 第一种为叠层式结构, 由 MoO₆ 八面体单元通过共边和共角相互连接成瓦楞型的片状结构, 属于正交晶系, 通常称作 α-MoO₃, 是热力学稳定结构; 第二种为链式结构, 是一种扭曲的三维 ReO₃ 结构, 该结构基本上为共角八面晶体, 属于单斜晶系, 通常称作 β-MoO₃, 是一种热力学亚稳结构; 第三种为六方晶型 MoO₃, 或称为 hex-MoO₃, 其中 MoO₆ 八面体形成 Z 字形的链, 这些 Z 字形的链沿着 C 轴方向通过共角连接, 在 Mo 原子位置出现空位形成隧道结构, 是 α-MoO₃ 的一种变体, 高温下会向 α-MoO₃ 晶型转变. 通常液相反应制备的多钼酸为六方晶

型结构, 其典型的 XRD 晶体结构如图 4(a) 所示, 在多钼酸中, 水主要以层间水和结合水的形式存在, 根据 Nazri 等人^[14] 对 H₂MoO₄ 的脱水研究, 发现脱水温度对 MoO₃ 有重要影响, MoO₃ 的晶型转变也依赖于温度, 在不同的温度段会产生不同的晶相. H₂MoO₄ 在 180°C 左右脱去层间水; 达到 216°C 时, 会有约 1/3 的结晶水被脱掉, 形成 MoO₃-2/3H₂O, H₂MoO₄ 的晶体结构不会发生变化; 当温度在 216~345 °C 之间, 脱掉剩余的 2/3 的结合水, H₂MoO₄ 结构同时发生明显的变化, 转变成单斜型 β-MoO₃ 晶体结构, 是一种亚稳态相; 继续升温至 450°C, β-MoO₃ 开始向 α-MoO₃ 晶体结构

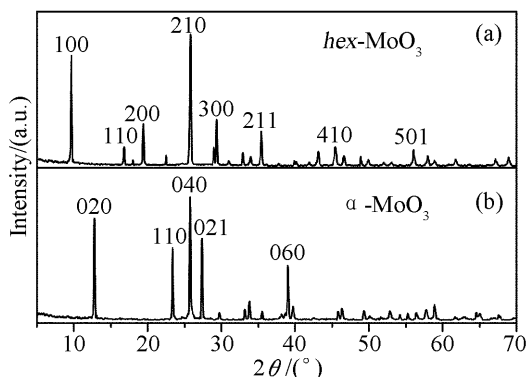


图 4 钼酸铵和硝酸-CTAB 体系制备的多钼酸聚集体系及其 500°C 烧结 3h 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the as-prepared molybdenic acid aggregates by the reaction of ammonium molybdate with HNO_3 in a coexisting CTAB solution (a), and MoO_3 after annealed at 500°C for 3h (b)

转变, 大约在 500°C 结束, 形成热力学稳定结构的 $\alpha\text{-MoO}_3$. 因此, 实验在对刚制备的多钼酸进行干燥处理的过程中, 为使制得的样品保持原有的组成和晶体结构, 干燥温度都控制在 180°C 以内, 刚制备的多钼酸为六方晶型结构, 而 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 热处理后为 $\alpha\text{-MoO}_3$ 型晶体结构. 典型的多钼酸六方晶型结构及其烧结后的 XRD 图谱如图 4 所示, 图 4(a) 为在 CTAB 表面活性剂下钼酸铵和硝酸反应制备的多钼酸聚集体的 XRD 图谱, 其结构为六方晶型, 图 4(b) 为 500°C 烧结 3h 后 MoO_3 微粉的 XRD 图谱, 其结构为 $\alpha\text{-MoO}_3$ 型.

3.2 影响多钼酸聚集体和三氧化钼微粉形貌及粒径的因素

钼酸铵在醋酸和 CTAB 调节下与硝酸和盐酸反应制备的多钼酸聚集体系尺寸和形貌不同, 导致烧结后形成的 MoO_3 粉体粒径和形貌也不同, 综合考虑影响聚集体系尺寸和形貌的因素主要有以下几个方面.

3.2.1 酸度的影响

酸度对样品的影响是重要的, 郑汝丽等人^[15]的研究结果表明, 不同酸度形成的钼酸根离子不同, 如实验方法 1 中, 钼酸根在 HAc 调节到 $\text{pH}=3.5$ 时没有沉淀生成, 用硝酸调到 $\text{pH}=1$ 时便迅速生成了大量的细长晶须 (见图 1(a)); 钼酸根只与醋酸反应生成多钼酸晶须很困难, 但与硝酸在 $\text{pH}=3.5$ 时反应经过数天后可生成数十微米的规则晶体棒, 与硝酸在 $\text{pH}=1$ 时反应可立即生成大量的尺寸不均匀的多钼酸聚集体系.

3.2.2 表面活性剂和其它离子对多钼酸生长影响

液相法制备纳米粉体过程中存在的最大问题是粉体的团聚, 主要是由于颗粒之间的范德华力和库仑力所致, 采用表面活性剂对纳米粉体表面进行修饰来控制晶体的生长和消除团聚是目前应用较广泛的方法^[12,16], 在方法 1 和 2 中, 醋酸分子、 NO_3^- 、 Cl^- 和 CTAB 表面活性剂在多钼酸反应生长过程中吸附在晶核上, 从而可影响晶粒的生长和团聚. 另外, 不同的晶面吸附醋酸、 NO_3^- 、 Cl^- 及 CTAB 分子不同, 从而可控制多钼酸晶粒定向生长, 形成细长晶须或者直径较大的晶体棒. 醋酸和 CTAB 分子尺寸比较大, 吸附在晶粒表面空间位阻较大, 可能更有利于细长晶须的生长.

3.2.3 钼酸铵浓度的影响

在没有醋酸和 CTAB 分子存在时, $0.1\sim 0.2\text{mol/L}$ 的钼酸铵与硝酸反应, 可制得微米量级较粗的晶体棒, 在 0.01mol/L 较小浓度钼酸铵与硝酸反应时, 开始无沉淀生成, 长时间放置后, 可生成尺寸较大的晶须, 热处理后制备的 MoO_3 粒径也比较大. 如实验方法 3 中在浓度较稀的钼酸铵溶液中快速滴加盐酸后没有沉淀生成, 在加入 CTAB 分子后才逐渐生成多钼酸沉淀, 与方法 2 相比, 生成较粗的棒状多钼酸聚集体系. 但在有醋酸根情况下, 即使 0.4mol/L 的钼酸铵, 也可以生成细长晶须. 这主要是由于在低浓度时, 开始形成的晶核少, 晶核生长缓慢, 最后形成尺寸较大的晶体; 而在高浓度下, 将先生成大量的晶核, 若没有其它分子或者离子对晶核生长的调控, 晶核生长将各异, 所以形成多钼酸聚集体系无规则, 在有醋酸根等离子或者分子存在时, 这些离子或分子将吸附在晶核表面, 调节了晶核的生长, 从而可得到大量细长晶须. 不同晶面吸附离子或分子的种类数量不同, 这可能影响其热分解不同, 从而产生不同尺寸和形貌的 MoO_3 粉体.

4 结论

钼酸铵在醋酸和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 调节下与硝酸和盐酸反应可制备形貌和尺寸可控的多钼酸聚集体系和 MoO_3 粉体, 其中较高浓度钼酸铵在醋酸和 CTAB 调节下与硝酸反应都可制备细长微晶须, 经过烧结后可制备纳米级片状或颗粒状的 $\alpha\text{-MoO}_3$ 粉体; 低浓度的钼酸铵在 CTAB 调节下与盐酸反应可制备不规则的晶体棒, 经过烧结后变为颗粒状的 $\alpha\text{-MoO}_3$ 粉体. 醋酸和 CTAB 表面活性剂有利于多钼酸形成细长晶须, 并

影响其烧结后所得 α - MoO_3 粉体的形貌和尺寸.

参考文献

- [1] Yao J N, Ashimoto K H, Fujishima A. *Nature*, 1992, **355** (6361): 624–626.
- [2] Patil R S, Uplane M D, Patil P S. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252** (23): 8050–8056.
- [3] Kouta H, Ichiro M, Norimitsu M, *et al.* *Chem. Mater.*, 2005, **17** (2): 349–354.
- [4] Martins R L, Baldanza M A S, Souza M M V M, *et al.* *Appl. Catal. A-Gen.* 2007, **318** (20): 207–212.
- [5] 章俞之, 快素兰, 黄银松, 等. 物理化学学报, 2001, **17** (1): 79–82.
- [6] 尹周澜. 物理化学学报, 1996, **12** (2): 181–184.
- [7] 秦文峰. 微波能在钼化学品中的应用研究. 昆明: 昆明理工大学硕士论文, 2004.
- [8] 任引哲, 王建英, 王玉湘. 化学通报, 2002, **65** (1): 47–49.
- [9] Lou X W, Zeng H C. *Chem. Mater.*, 2002, **14** (11): 4781–4789.
- [10] Wei X M, Zeng H C. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107** (12): 2619–2622.
- [11] Krishnan C V, Chen J, Burger C, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110** (41): 20182–20188.
- [12] Guan Z S, Zhang Y, Zhang Q, *et al.* *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **302** (1): 113–122.
- [13] Muraoka Y, Grenier J C, Pouchard M. *Solid State Sci.*, 1999, **1** (2-3): 133–148.
- [14] Nazri G A, Julien C. *Solid State Ionics.*, 1995, **80** (3-4): 271–275.
- [15] 郑汝骊, 王恩波. 化学通报, 1984, **47** (9): 12–16.
- [16] Hagerman P J, LaDuca R L Jr, Koo H J, *et al.* *Inorg. Chem.*, 2000, **39** (19): 4311–4317.