

MoO₃ 纳米纤维的制备及其氢还原特性研究

赵 鹏¹, 王跃峰¹, 李 晶², 周新文²

(1. 长安大学, 陕西 西安 710054)

(2. 金堆城铝业股份有限公司, 陕西 西安 710075)

摘 要: 以仲钼酸铵和硝酸为原料通过水热法在 170 °C 下恒温 40 h 获得直径为 50~100 nm、长度大于 20 μm 的 MoO₃ 纳米纤维。在 450~650 °C 的不同温度下对所合成的 MoO₃ 纳米纤维进行氢气还原, 利用 XRD 和 FSEM 对还原样品进行表征。结果发现, MoO₃ 纳米纤维在 450 °C 的还原温度下有 MoO₂ 形成, 在 600 °C 的温度下被完全还原成粒度为 0.1~2 μm 的 Mo 粉。在还原过程中, 大部分 MoO₃ 纳米纤维形状不具有继承性, 而处于自由空间的小部分单根 MoO₃ 纳米纤维可以转化成针状 Mo 颗粒。

关键词: MoO₃ 纳米纤维; 水热合成; 氢气还原

中图分类号: TB44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1818-04

近年来, 一维纳米材料的研究逐步成为纳米结构材料研究中的重要领域之一, 这是由于一维纳米材料的许多性质和其对应的块体材料有着很大的区别^[1~3]。一维纳米材料包括碳元素、金属、半导体合金、氧化物、氢氧化物等等, 而在层状过渡金属氧化物和卤化物中, V₂O₅、WO₃、MoO₃、MoS₂ 和 WS₂ 等一维纳米材料近年来得到了广泛的研究^[4~9]。

人们之所以将这些过渡金属氧化物或卤化物制备成一维纳米材料, 是因为这类一维纳米材料在工业上具有潜在的重要应用价值。例如, MoO₃ 广泛应用于工业催化剂、显示装置、传感器、智能窗、润滑以及电池电极等领域, 而将一维 MoO₃ 纳米材料代替 MoO₃ 用于这些传统的应用领域引起了人们的研究兴趣^[10~13]。

最早制备 MoO₃ 一维纳米的方法是用碳纳米管为模板, 在 600 °C 下获得管状或棒状 MoO₃ 一维纳米材料^[14]。而后, 报道了相对简单的水热合成 MoO₃ 纳米带或纳米棒的方法^[15]。之后报道了利用 MoO₃ 一维纳米材料为原料制备 MoS₂ 纳米棒的方法, 这种方法突出的特点是使用了 MoO₃ 一维纳米材料为固体原料, 和以前的气相法制备 MoS₂ 一维纳米材料相比, 工艺更加简单^[16]。

利用 MoO₃ 制备金属钼粉的方法在传统的钼冶金工业中得到了广泛的应用^[17], 但是如何获得微观形貌各向异性的钼粉却是较困难的。显然, 利用 MoO₃ 一

维纳米材料制备微观结构各向异性的钼粉是合理的工艺, 然而利用 MoO₃ 一维纳米材料制备钼粉的研究却少有报道, 和传统的 MoO₃ 被还原成钼粉相比, MoO₃ 一维纳米材料的还原特性有何不同, 是本工作研究的主要问题。

1 实 验

实验中所用仪器与设备: 水热装置以聚四氟乙烯作为内衬材料, 外套为不锈钢材料圆柱体压力容器, 有效容积 200 mL; SX₂-6-12 氢气管式炉, 前景炉业设备有限公司; JSM-6700F 日立场发射扫描显微镜, 日本电子株式会社(JEOL); D/max-2400 型 X 射线衍射分析仪, 日本理学; JEM-3010 型高分辨透射电子显微镜, 日本电子公司。

量取仲钼酸铵饱和溶液 25 mL 倒入烧杯中, 加入 25 mL 的 HNO₃(2.2 mol/L)充分搅拌, 将其置于高压反应釜中, 封闭后放入恒温箱中, 设置温度为 170 °C, 时间为 40 h。恒温结束后, 让反应釜自然冷却, 将样品用去离子水洗涤后在 60 °C 下恒温干燥 6 h 备用。

将水热法合成的 MoO₃ 纳米纤维称量 5 g, 置于钼舟中, 在金属钼粉管式还原炉内于不同的温度下通入氢气进行还原试验。在样品冷却出炉时将样品在隔绝空气下用煤油浸泡, 防止样品在空气中氧化燃烧。还原处理后的样品通过 SEM, FSEM, XRD 等仪器进行

收稿日期: 2009-02-07

基金项目: 国家自然科学基金(50472028)

作者简介: 赵 鹏, 男, 1967 年生, 博士, 教授, 长安大学应用材料研究所, 陕西 西安 710054, 电话: 029-82337340, E-mail: zyzhaop@chd.edu.cn

表征。

2 结果与讨论

2.1 MoO₃ 纳米纤维的合成与表征

图 1 为在 170 °C 水热处理 40 h 后获得的 MoO₃ 纳米纤维的 XRD 图谱。从中可以看出, MoO₃ 纳米纤维具有正交结构, (020)、(040)、(060) 衍射峰具有周期性增强的现象, 其它衍射峰衍射强度则相对较低, 揭示了 MoO₃ 具有一维优先生长的结构特点。

利用 HRTEM 对 MoO₃ 纳米纤维进行了表征, 结果见图 2a。从图中可以看到, MoO₃ 纳米纤维长度都大于 20 μm, 直径小于 200 nm, 大多数纤维直径在 50~100 nm 的范围内。从透射电镜的投影来看, 纤维呈非圆形截面, 应为矩形截面。同时发现本工艺合成的 MoO₃ 纳米纤维很多情况下为双晶生长, 甚至还有搭接生长的现象。

图 2b 为图 2a 中双晶纤维结合紧密处的晶格像, 从中可以看出晶体沿 [001] 生长, 根据正交相 MoO₃ 的晶格常数, $a=0.3966$ nm, $b=1.3858$ nm, $c=0.3693$ nm 可知, 垂直 [001] 观测到的平面方向为 [010], 图片中的晶格数据正好为 b 值的 1/2, 即 0.6924 nm, 非常接近标准值 0.6929 nm。

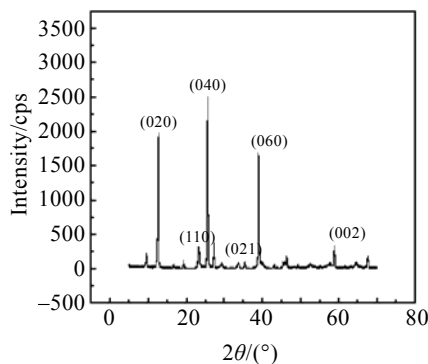


图 1 MoO₃ 纳米纤维的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of MoO₃ nanofiber

2.2 MoO₃ 纳米纤维还原试验

为了考察 MoO₃ 纳米纤维的还原过程, 将纳米 MoO₃ 在不同温度下还原 2 h。还原后的样品 XRD 图谱见图 3。从中可以看出, 在 450 °C 的温度下, 样品中已经有 MoO₂ 生成, 在 530 °C 的温度下就出现了钼的极少量衍射峰, 而在 580 °C 的温度下, 样品中已经含有较多的钼, 在 600 °C 氢气还原处理, MoO₃ 纳米纤维已经全部转化为钼粉。

和传统钼粉还原不同的是, MoO₃ 纳米纤维还原成钼粉的温度明显降低了, 也就是通常在 900~1100 °C

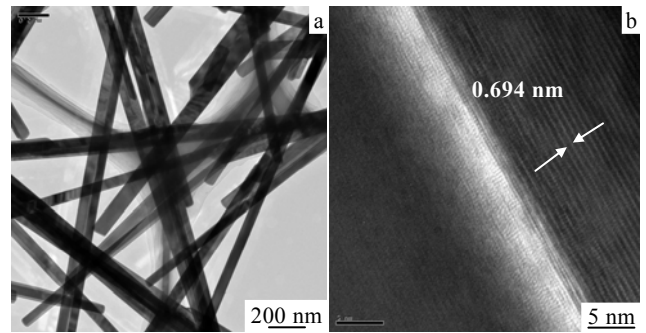


图 2 MoO₃ 纳米纤维电子显微镜照片

Fig.2 The EM images of MoO₃ nanofiber: (a) TEM and (b) HRTEM

的钼粉还原温度降低到 600 °C, 显然这是 MoO₃ 纳米纤维较传统的 MoO₃ 粉具有较小的颗粒尺寸和较大的表面积的原因。

图 4 为在 530 °C 下还原 MoO₃ 纳米纤维后的 FSEM 照片。对照图 2 可以看出, MoO₃ 纳米纤维的形貌发生了很大变化, 原来所具有的纤维状结构受到了

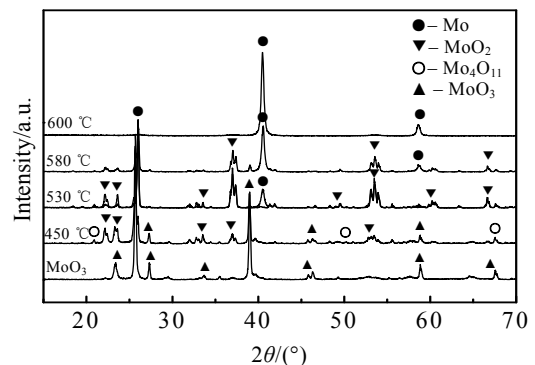


图 3 MoO₃ 纳米纤维在不同温度下氢气还原后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns after reducing MoO₃ nanofibers at different temperatures in H₂

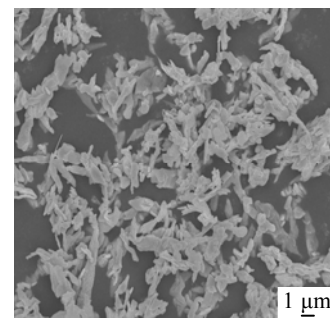


图 4 MoO₃ 纳米纤维在 530 °C 还原 2 h 的 FSEM 照片

Fig.4 FSEM image of MoO₃ nanofiber reduced at 530 °C for 2 h

破坏, 不再具备纤维状特征, 大部分纤维变成不规则的片状 MoO_2 晶体, 但仍然具有一定的长宽比, 个别纤维保留了一定规则形状, 大部分 MoO_2 晶粒长度在 $5 \mu\text{m}$ 以下, 宽度为 $100\sim 300 \text{ nm}$ 。

图 5 为 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 下还原制得的钼粉的 FSEM 照片。从中可以看出, 大部分金属粉体颗粒呈不规则形状, 没有变成传统钼粉球形颗粒的形貌, 主要是还原温度较低造成的。通过对图 5a 中的白圈部分放大后, 发现针状的钼粉颗粒 (图 5b), 部分保留了 MoO_3 的纤维形状。分析针状金属形成的原因, 可以初步确定为: 在 MoO_3 纤维被还原的过程中, 这根纤维没有与其他纤维接触, 处于悬空状态, 所以虽然还原过程中晶体结构发生变化, 但是 MoO_3 纤维在变为钼的过程中, 较好保留了原来的基本形状, 没有和其他颗粒融合形成新的钼颗粒。

将水洗后抽滤、干燥, 最后获得像纸张一样的 MoO_3 片, 不进行研碎处理, 直接进行氢气还原, 获得的钼粉 SEM 照片见图 6。从中可以看出部分处于悬空状态的钼颗粒呈现针状结构。

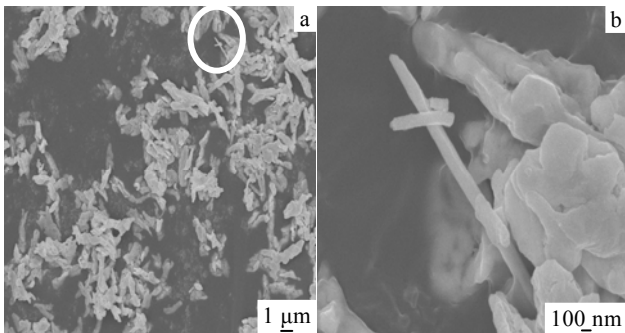


图 5 在 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 还原 2 h 得到的钼粉 FSEM 照片

Fig.5 FSEM images of MoO_3 nanofiber reduced at $650 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h (Fig.5b is enlargement of white circle in Fig.5a)

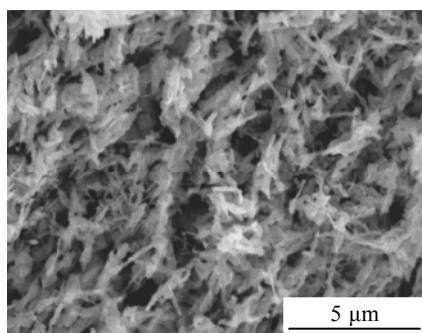


图 6 MoO_3 纤维还原获得的针状钼粉的 SEM 照片

Fig.6 SEM image of needle-like Mo powder after reducing MoO_3 nanofibers

3 结 论

1) MoO_3 纳米纤维的氢气还原机制和传统的 MoO 还原机制一致, 但由于 MoO_3 晶体尺寸较小, 导致 MoO_3 还原成钼粉的温度大幅下降, 最低还原温度为 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2) 在 MoO_3 还原成 MoO_2 的过程中, 由于 MoO_3 晶体尺寸较小, 导致 MoO_2 在成核和晶体生长过程中部分保留 MoO_3 晶体的形貌, 出现各向异性 MoO_2 晶体形貌。

3) 在受限或自由空间等条件下, MoO_3 纳米纤维可还原成针状纳米钼粉。

参考文献 References

- [1] Romo Herrera J M, Terrones M, Terrones H *et al.* *Nano Letters*[J], 2007, 7(3): 570
- [2] Dmitruk N, Barlas T, Kotova N *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2007, 27(5~8): 1141
- [3] Shabaev A, Efros A L. *Nano Letters*[J], 2004, 4(10): 1821
- [4] Markus N, Frank K, Hans Joachim M. *J Mater Chem*[J], 2001, 11: 1941
- [5] Xiong W L, Hua C Z. *J Am Chem Soc*[J], 2003, 125: 2697
- [6] Tenne R, Homyonfer M, Feldman Y. *Chem Mater*[J], 1998, 10: 3225
- [7] Margulis L, Salitra G, Tenne R *et al.* *Nature*[J], 1993, 365: 113
- [8] Feldman Y, Wasserman E, Srolovitz D J *et al.* *Science*[J], 1995, 267: 222
- [9] Tenne R. *Nature Nanotechnology*[J], 2006(1): 103
- [10] Zhao D W, Sun X W, Jiang C Y *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2008, 93(8): 83 305
- [11] Kim Youn Su, Ahn Hyo Jin, Shim Hee Sang *et al.* *Electrochemical and Solid-State Letters*[J], 2007, 10(8): 180
- [12] Ghorai T K, Dhak D, Biswas S K *et al.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*[J], 2007, 273(1~2): 224
- [13] Dillon A C, Mahan A H, Deshpande R *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(5): 794
- [14] Ajayan P M, Stephan O, Redlich P *et al.* *Nature*[J], 1995, 375: 564
- [15] Li Xiaolin, Liu Junfeng, Li Yadong. *Appl Phys Lett*[J], 2002, 81(25): 4832
- [16] Lou Xiongwen, Zeng Huachun. *Chem Mater*[J], 2002, 14: 4781
- [17] Thorsten Ressler, Julia Wienold, Rolf E Jentoft. *Solid State Ionics*[J], 2001, 141~142: 243

Preparation and Hydrogen Reduction Property of MoO₃ Nanofibers

Zhao Peng¹, Wang Yuefeng¹, Li Jing², Zhou Xinwen²

(1. Chang'an University, Xi'an 710054, China)

(2. Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: MoO₃ nanofibers with 50~100 nm diameter and larger than 20 μm length were prepared at 170 °C constant temperature for 40 h using (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O and nitric acid as starting materials through hydrothermal process. Then the hydrogen reduction tests of the prepared MoO₃ nanofiber were carried out at different temperatures within 450~650 °C. The samples prepared by hydrogen reduction tests were characterized by XRD and FSEM. The results indicated that MoO₃ nanofibers began to change into MoO₂ at 450 °C, and could be completely reduced to Mo powder with 0.1~2 μm particle size at 600 °C. During the reduction process, the original fiber-like morphology of most MoO₃ nanofibers was not well-retained; but in some cases, the fiber-like morphology of a small part of single MoO₃ nanofibers in free space could be retained, and changed into needle-like Mo particles.

Key words: MoO₃ nano-fiber; hydrothermal synthesis; hydrogen reduction

Biography: Zhao Peng, Ph. D., Professor, Applied Materials Laboratory, Chang'an University, Xi'an 710054, P. R. China, Tel: 0086-29-82337340, E-mail: zyzhaop@chd.edu.cn