

功能材料

导电氧化钼的制备及表征*

刘永强, 吴介达*, 李雄平

(同济大学 化学系, 上海 200092)

摘要 :用金属胍盐热分解法,以钼酸铵为原料,用草酸和胍作为添加剂制备了草酸钼酸胍复合盐,并以此为前驱物在氮气保护下,于760℃热分解制得低价态氧化钼粉末。测定了产品的钼、 NH_4^+ 的质量分数以及电阻率,并通过DSC-TGA、XRD以及BET比表面积测试等表征手段,考察了胍和草酸添加量,以及前驱物热分解时间和分解温度对产品性状的影响。结果表明,典型产品为 MoO_2 ,比表面积 $25.0\text{ m}^2/\text{g}$,体积电阻率为 $0.0477\ \Omega\cdot\text{cm}$,具有良好的导电性能,可以用作导电粉体材料。

关键词 :导电氧化钼;含胍钼盐;热分解

中图分类号 :O614.612;TQ136.12 文献标识码 :A 文章编号 :1003-5214(2004)S0-0072-03

Synthesis and Characterization of Electroconductive Molybdenum Oxides

LIU Yong-qiang, WU Jie-da*, LI Xiong-ping

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract :Using the approach of thermolysis of metal hydrazonium, a kind of low-valent molybdenum dioxide powder was prepared by sintering a special precursor at 760℃ under nitrogen atmosphere. The precursor was prepared by reaction of ammonium molybdate [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$] with oxalic acid and hydrazine. Effects of hydrazine or oxalate amount and calcination time and temperatures of the precursor on the compositions and electric properties of the product were investigated by determining the contents of molybdenum and ammonium ion and measuring the electric resistivity. DSC-TGA, XRD and BET specific surface area analyzer were applied to characterize the final sample. Experimental results indicate that the typical product is MoO_2 , BET specific surface area is $25.0\text{ m}^2/\text{g}$, and volumetric electric resistivity equals to $0.0477\ \Omega\cdot\text{cm}$. It can be used as conductive material for its outstanding electroconductivity.

Key words : electroconductive molybdenum dioxide; hydrazine containing molybdate; thermal decomposition

导电材料是功能材料中重要一员,作为导电材料成分之一的导电粉的品质对导电材料的性能起着重要的作用。传统的导电粉,主要是铜粉和碳黑,近年来掺杂的 SnO_2 作为导电粉的报道较多^[1~3]。它性质稳定,但导电性不很强。混合价或低价金属氧化物是一类较特殊的化合物,它们往往具有异常的光、电、磁、色等性能,在过去的工作中,作者发现它们往往有良好的导电性^[4~6]。本文通过制备混合价

氧化钼,测其性能(包括导电性),考察了它作为导电粉的应用前景。

目前,低价金属氧化物是采用在高温下于真空中用金属粉末还原高价金属氧化物,或在氢气气氛下用还原高价金属氧化物的方法制备^[7,8],制备条件较苛刻(温度高、时间长)。比较稳定的氧化钼的价态较丰富,有 MoO_3 、 Mo_4O_{11} 、 MoO_2 、 Mo_2O_3 、 MoO 等^[9]。除 MoO_3 外,其他的钼氧化物常用 N_2-H_2 混

* 收稿日期 2004-05-26

作者简介:刘永强(1978-),男,硕士研究生,师从吴介达教授,主要从事混合价及低价金属氧化物的研究,021-65982654-807, liuyongqiang555@sina.com。

合气体高温还原 MoO_3 来制备^[10-11],但侧重研究 MoO_3 还原机理,没有对产物的性质进行探讨。

金属胂盐(或含胂盐)热分解法是制备金属氧化物的方法之一。利用胂(或胂盐)的还原性、易热分解并在分解过程中释放大量的热和气体这一特性,在不同的气氛中热分解,可制出价态、粒度、电和磁性质各异的金属氧化物^[12-16]。本文在此基础上,研究了在 N_2 气氛下热分解含胂钼盐制备非高价的钼氧化物粉末。

1 实验

1.1 试剂与仪器

钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,市售,AR,草酸(AR),质量分数为80%的水合胂,氮气 $[\varphi(\text{N}_2) = 99.999\%$,上海运光工业气体供应公司],管式电阻炉(上海实验电炉厂),热重-差示扫描量热分析联用仪(SDT Q 600型,气氛为氮气气氛,升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),X射线衍射仪(日本理学 Rigaku D/MAX-II B型,采用Cu靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,用弯曲石墨晶体单色器滤波,工作电流20 mA,工作电压40 kV),全自动比表面积及孔隙分析仪(Tristar 3000型, MICROMERITICS INSTRUMENT CORP., USA)。

1.2 前驱物的制备

称取10 g钼酸铵于研钵中研细,再加入5 g草酸研磨均匀,用量筒量取5 mL水合胂,加到上述草酸钼酸铵的混合物中,搅拌。然后置于烘箱中于 $90 \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,研细,可得深灰色粉状前驱物。

1.3 导电氧化钼的制备

取适量前驱物于瓷舟中,置于石英管内,通氮气,待赶尽空气后置于管式炉内加热,逐步升温至 $760\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温30 min后,将石英管取出,并继续通氮气冷却至室温,即得导电氧化钼。

1.4 导电氮化钼中钼含量的测定方法

称0.1000 g左右的样品,滴加 HNO_3 溶解,加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及适量水中中和至 $\text{pH} \approx 7$,加适量 $\text{HAc} \sim \text{NaAc}$ 缓冲溶液($\text{pH} = 6$),加热至沸,滴加10滴PAR(4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚-钠盐)指示液,用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液滴定至粉红色,计算出Mo的质量分数。

1.5 导电氧化钼中 NH_4^+ 的质量分数的测定

以 $w(\text{NaOH}) = 10\%$ 的水溶液及过氧化氢水溶液溶解产物,蒸馏,并以盛有稀盐酸的比色管接收蒸馏液,中和,采用Nessler试剂比色法测定 NH_4^+ 的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 还原剂的选择

与钨氧化物相似,钼氧化物的导电性与Mo价态(或Mo/O比)有关,实验发现,Mo的价态越低(Mo/O比越大),导电性越好。草酸和水合胂都是还原剂,但实验表明,将草酸与水合胂联合使用,比单独使用草酸或胂更能使 Mo(VI) 还原。草酸的存在除了它有还原作用外,还能调节前驱物制备时的酸碱性。

2.2 前驱物的组成

实验结果表明,含胂钼盐的化学组成随制备条件的不同有所差异,在本实验中,元素分析其组成为 $w(\text{C}) = 14.22\%$; $w(\text{N}) = 17.39\%$; $w(\text{H}) = 4.17\%$; $w(\text{Mo}) = 21.03\%$ 。

2.3 前驱物的热分解曲线

前驱物的DSC-TGA曲线见图1。

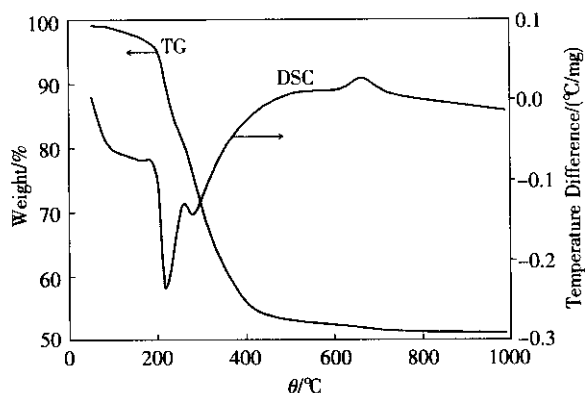


图1 前驱物的DSC-TGA曲线

Fig. 1 Curves of DSC and TGA of precursor

由TG曲线可知,前驱物从 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始分解,在 $200 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 分解加剧,到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 后基本完成。与此相应的DSC曲线在 $200 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个很大的放热峰,这主要由胂或胂盐热解所致,而在 $650 \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个小的吸热峰,则是由样品中尚有少量 NH_3 继续逸出所致,尽管之后也有 NH_3 逸出,但由于量小,变化不明显,DSC图未能反映出来。

2.4 前驱物配方对热分解产物的影响

控制一定的热分解温度和热分解时间,测定产品的钼含量、 NH_4^+ 的质量分数以及电阻率。实验表明,配方中草酸的量越大,则前驱物的自还原能力越强,钼的价态越低,即钼含量增大,同时, NH_4^+ 含量也有显著的升高,可能是前驱物的酸性增强及电荷补偿的综合作用所导致。另一方面,随着胂加入量的增加,产品的粒度越好,电阻率有减小趋势。

2.5 热分解温度对热分解产物组成的影响

固定热分解时间,在不同的温度下对同一前驱物进行实验,结果表明,热分解温度对产物的组成有一定的影响,热分解温度越高,钼含量越高, NH_4^+

质量分数越小。温度提高,变化趋势减缓,750 °C 后,钼含量和 NH_4^+ 质量分数无明显变化。

2.6 热分解时间对热分解产物组成的影响

保持一定的热分解温度,改变热分解时间,实验结果表明,随着热分解时间的延长,产物的 NH_4^+ 的质量分数基本不变,钼含量只略有升高,延长加热时间对产品的组成影响甚小。

2.7 导电氧化钼的性能测定

图 2 是本实验典型产品的 XRD 图谱,可看出,产物中含有 MoO_2 和 Mo_2C , Mo_2C 的主峰出现在 38° 位置,刚好被 MoO_2 的 4 号峰掩盖。

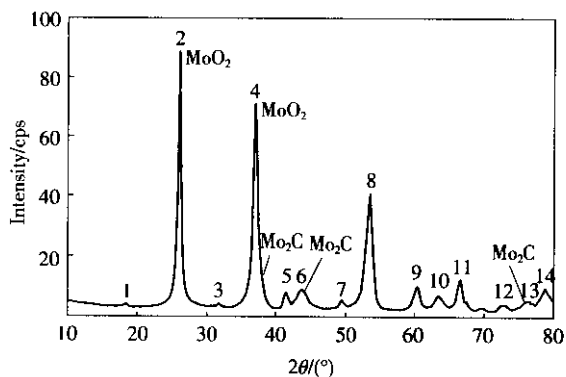


图 2 典型产品的粉末 XRD 图谱

Fig. 2 Powder XRD pattern from model product

用本文方法,测得典型产品的 $w(\text{Mo}) = 76.40\%$ 。结合图 2 可知,产品中含有大量的 MoO_2 和少量的 Mo_2C (MoO_2 中理论钼质量分数为 74.99%)。其中,胼热分解产生的瞬间高温使前驱物碳化应该是生成 Mo_2C 的主要原因。

用本文 NH_4^+ 质量分数的测定方法,测得典型产品的 $u(\text{NH}_4^+) = 2.136\%$ 。

用 BET 比表面积法测得典型产品的比表面积为 $25.0 \text{ m}^2/\text{g}$,体积电阻率为 $0.0477 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

3 结论

(1) 选用草酸和胼作为添加剂和钼酸铵作钼源,通过含胼钼盐为前驱物加热分解,可得到低价钼族氧化物。

(2) 本法制备的产物,具有较好的导电性能,可用作导电粉体材料。

(3) 本文提供的制备方法简单,条件控制范围较宽,易于推广,有潜在的工业价值。

参考文献:

- [1] 郭玉忠,王剑华,黄端安,等. 掺杂 SnO_2 透明导电薄膜电化学及光学性能研究[J]. 无机材料学报, 2002, 17(1): 131-137.
- [2] 张东,蔡庆瑞,李岚. SnO_2 导电粉的研制及性能[J]. 功能材料, 1992, 23(5): 290-297.
- [3] Terho Kololuoma, Ari H O, Kärkkäinen *et al.* Novel synthesis route to conductive antimony-doped tin dioxide and micro-fabrication method[J]. Thin Solid Films, 2002, 8: 128-131.
- [4] 吴介达,刘慧中,祝生祥,等. 含胼钼盐热分解制 V_2O_5 [J]. 高等学校化学学报, 1993, 14(3): 413-414.
- [5] 陆世鑫,王振华,吴介达,等. 混合价黑色氧化钨的制备及其性质初步研究[J]. 分析科学学报, 1999, 15(2): 132-134.
- [6] 吴介达,刘金库,黄忠良,等. 混合价钨氧化物的制备及其性质研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(16): 613-616.
- [7] A Polacsek, M Pekala, Z obuszko *et al.* Magnetic susceptibility and thermoelectric power of tungsten intermediary oxides[J]. J Phys, Condens Matter, 1994, 6: 7909-7919.
- [8] Eva Fredriksson, Jan-Otto Carlsson. Chemical vapour deposition of TiO and Ti_2O_3 from $\text{TiCl}_4/\text{H}_2/\text{CO}_2$ gas mixtures[J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 73: 160-169.
- [9] 顾翼东,谢高阳,宋沅,等. 无机化学丛书(第 8 卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [10] 尹周澜,唐杰雄,赵秦生,等. 钼酸铵和三氧化钼氢还原性质的研究[J]. 稀有金属, 1997, 21(5): 326-329.
- [11] Erwin Lalik, William I F David *et al.* Mechanisms of reduction of MoO_3 to MoO_2 reconciled[J]. J Phys Chem B, 2001, 105(38): 9153-9156.
- [12] 吴介达,杨光蓉,吕伟,等. 含胼钼盐热分解制细颗粒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. 同济大学学报, 1991, 19(3): 373-377.
- [13] 顾翼东,俞练民,吴介达,等. 内在还原法蓝色氧化钨的制备及性质[J]. 复旦大学学报, 1985, 24(2): 141-146.
- [14] 陆世鑫,吴介达,王振华,等. 大比表面积稀土氧化物及其制备[P]. CN 96 116 316. X.
- [15] 吴介达,陆世鑫,王振华,等. 大比表面积超细氧化钨制备方法[P]. CN 97 106 371. 1.
- [16] 吴介达,杨宇翔,陆世鑫,等. 大摇实密度氧化钨制备法研究[J]. 同济大学学报, 2001, 29(3): 334-337.