

低温液相合成路线制备六方相 MoO₃ 纳米棒

杨保俊,周阿洋,柴多里,王磊,周涛

(合肥工业大学化工学院可控化学与材料化工安徽省重点实验室,安徽 合肥 230009)

摘要:以钼酸钠为原料,通过简单的液相脱水反应,首次在常压、较低温度下大规模合成了介稳的六方相 MoO₃ 纳米棒。用 x-射线衍射,透射电子显微镜、场发射扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜等对所制备的样品进行表征。结果表明,所制备的样品为纯的六方相 MoO₃ 纳米棒,直径约 100~400 nm,长度可达几个微米,纳米棒沿着六方相 MoO₃(101)面的法线方向生长。同时,实验结果表明,所制备的 MoO₃ 样品对亚甲基蓝溶液表现出良好的光催化降解性能,实验条件下,最大脱色率可达到 94.7%。

关键词:纳米棒;三氧化钼;光催化降解;亚甲基蓝

中图分类号:TB321 文献标识码:A 文章编号:1006-2602(2009)02-0029-04

SYNTHESIS OF MoO₃ NANORODS VIA A SOLUTION APPROACH AT A LOW TEMPERATURE

YANG Bao-jun, ZHOU A-yang, CHAI Duo-li, WANG Lei, ZHOU Tao,

(Anhui Key Laboratory of Controllable Chemistry Reaction & Material Chemical Engineering,
School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China)

Abstract: The hexagonal MoO₃ nanorods have been successfully synthesized on a large scale for the first time via a simple solution approach under mild synthesis conditions. The material was investigated by a variety of techniques, including x-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), field emission scanning electron microscopy (SEM), and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The results indicated that the prepared samples were hexagonal MoO₃ nanorods with diameters and lengths in the range of 100~400 nm and 1~6 μm respectively. HRTEM image reveals that the nanotube was of single crystal and growth direction along the normal of (101) direction. In addition, the properties of the as-synthesized nanorods were investigated as photo-catalyst in degradation of methyleneblue. The result shows that the decoloration-rate can reach to 94.7% under our experiments.

Key words: nanorods; molybdenum trioxide; photocatalytic decoloration; methyleneblue

非均相光催化氧化法对去除环境中的许多污染物有明显的效果,在水和大气污染治理中有着广泛的应用范围。与必需紫外光照射^[1]的 TiO₂ 光催化降解不同,三氧化钼(MoO₃)作为一种 N 型(电子导电型)半导体材料,在日光照射下能够光催化降解有机污染物,因此在光催化领域有良好的应用前景。

由于纳米材料(特别是一维纳米材料)在诸如电子学、光电子学以及存储设备等领域的未来科技进步中起着重要的作用^[2],其合成技术正越来越多地引起科学家的兴趣^[3]。特别是一维过渡金属氧化物纳米材料,因其具有特殊的光学、磁学和电子特性而备受瞩目^[4]。三氧化钼具有电致变色^[5-6]、光

致变色^[7]、光催化降解^[8]以及气敏特性^[9]等,因此在合成敏感元件、光催化剂、快离子导体以及潜在的电池电极等许多功能材料方面具有特殊的用途。三氧化钼以 3 种常见的物相存在:正交相、六方相和单斜相。其中,正交相为热力学稳定相,六方相和单斜相为热力学介稳相。相对于稳定的正交相 MoO₃,热力学介稳的六方相 MoO₃ 较难制备。

目前,国内外关于 MoO₃ 合成的报导主要是水热合成法。如 Greta R Patzke 等^[10]以 MoO₃·2H₂O 和 CH₃COOH 为原料,水热条件下 180 °C 恒温 7 天得到正交相三氧化钼纳米棒;王文帝等^[11]通过调控硝酸浓度,以钼酸铵为原料,180 °C 水热合成了正交相 MoO₃ 纳米纤维;宋继梅等^[12]对正交相 MoO₃ 450 °C 煅烧 3 h 制得了六方相 MoO₃ 纳米棒;任引哲等^[13]以钼酸铵和醋酸为原料,调节反应体系 pH 为 3.5,室温静置 24 h,首先制备出纤维状的

收稿日期:2008-12-09

基金项目:合肥工业大学中青年科技创新群体培养计划资助项目(103-037016)

作者简介:杨保俊(1970-),男,博士,教授。研究方向:无机功能材料。

$(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_3\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 再将其加热分解, 使纤维状的酸式多钼酸铵脱水得到纳米三氧化钼粒子。Shinichi Komaba 等^[14] 以钼酸锂为原料, 经盐酸酸化, 在 120 °C 下水热反应 24 h 制备出正交相纳米三氧化钼针状纤维。

本文以钼酸钠为原料, 首次在常压、80 °C 条件下, 通过简单的液相反应大规模合成了六方相三氧化钼纳米棒, 并对其光催化降解有机染料亚甲基蓝的性能进行了初步研究。

1 实验方法

本实验中所用试剂均从上海化学试剂公司购得, 使用前未经任何纯化处理。

1.1 样品的制备

称取 1 g 分析纯 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于 100 mL 蒸馏水中, 磁力搅拌下于 80 °C 滴加 20 mL 37% (质量分数) 浓硝酸, 保温酸化反应 1.5 h, 所生成的白色沉淀经抽滤、去离子水和无水乙醇分别洗涤数次后, 置于 60 °C 真空干燥箱干燥 4 h 后, 所得淡蓝色粉末样品待测。

1.2 结构表征

用日本理学电机公司 D/max- γ B 型 x-射线衍射仪 (CuK α 靶, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)、Hitachi 公司的 H-800 透射电镜和日本 JEOL 公司 JSM-6700F 型扫描电镜分析样品的结构并观察其形貌; 用日本 JEOL-2010 型高分辨透射电子显微镜考查样品的结构特征。

1.3 光催化降解亚甲基蓝实验

称取 0.03 g 所制备的 MoO_3 样品加入到 300 mL 浓度为 20 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 室温 (约 27 °C)、磁力搅拌下, 太阳光照射确定时间后, 用移液管移取 10 mL 亚甲基蓝溶液, 采用分光光度法测定亚甲基蓝溶液的吸光度 A。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 样品的 x-射线衍射 (XRD) 分析

图 1 为所制备样品典型的 XRD 图, 图中所有衍射峰均可指标化为六方晶型的 MoO_3 , 计算所得的晶胞参数为 $a = 1.052 \text{ nm}$, $c = 1.486 \text{ nm}$, 这与文献值 $a = 0.053 \text{ nm}$, $c = 1.487 \text{ nm}$ (JCPDS21-0569) 吻合得很好。图中没有观察到明显杂质衍射峰, 表明实验条件下所制备的样品为纯的六方晶型的 MoO_3 。

2.1.2 样品的 TEM 和 SEM 表征

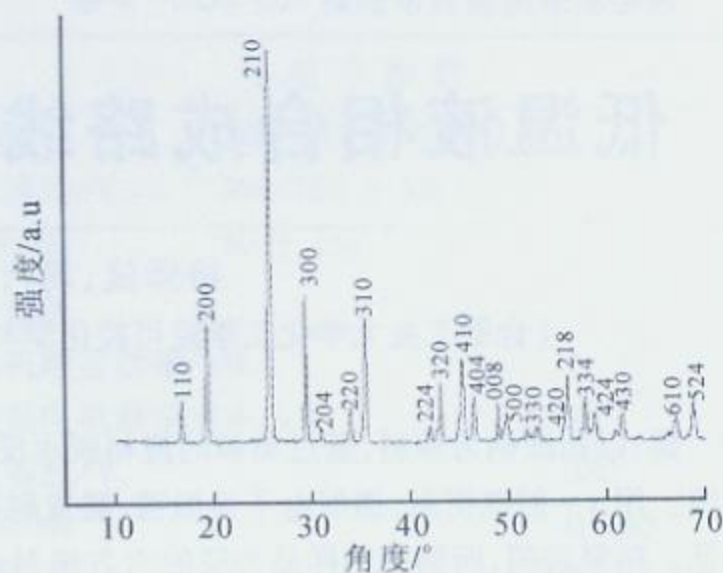


图 1 所制备样品的 XRD 图

图 2a 为所制备样品的 TEM 图, 由图中可以看出, 所制备的样品呈现为棒状, 棒的直径约为 50 ~ 200 nm, 长度可达数十微米。电子衍射图 (图 2a 插图) 中清晰而高度对称的衍射斑点表明所制备的纳米棒为单晶。

SEM 图 (见图 2b、2c) 显示: 所制备的样品主要呈现长度不等的棒状, 另有少量的颗粒, 其中还观察到长度约为 20 μm 的长棒 (见图 2c)。

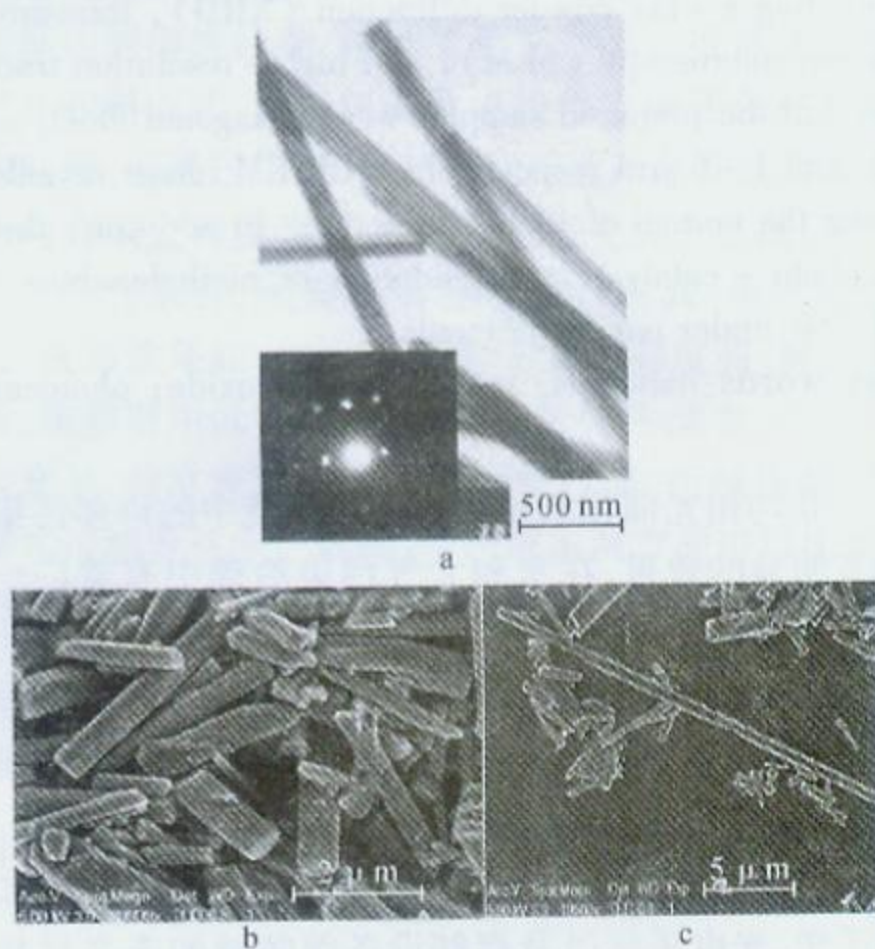


图 2 MoO_3 纳米棒的 TEM (a) 及 SEM (b、c) 图

2.1.3 样品的高分辨透射电镜 (HRTEM) 图

图 3b 为图 3a 中方框所示部位的高分辨透射电镜图, 图中清晰的晶格条纹进一步表明所制备的纳米棒为单晶。经计算, 图中相邻的晶格条纹间距为 0.474 nm, 约等于六方晶型 MoO_3 (110) 面的晶面间距 (0.475 nm)。表明棒的生长方向与 (110) 面的法线方向垂直。

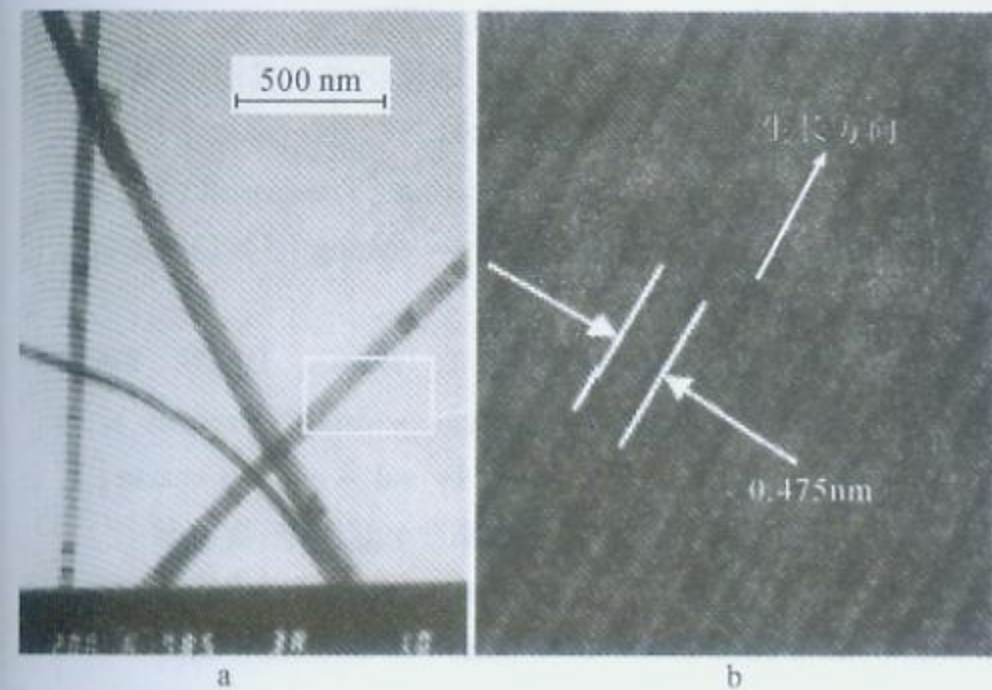


图3 MoO₃ 纳米棒的 TEM 图(a)和 HRTEM 图(b)

实验条件下,钼酸钠与硝酸反应生成三氧化钼的反应过程可简单地表述为以下两个步骤:1)钼酸钠与硝酸反应生成氧化钼的水合物(MoO₃·xH₂O);2)所生成的水合物脱水得到六方相 MoO₃。

其对应的化学反应方程式可简单表述如下:

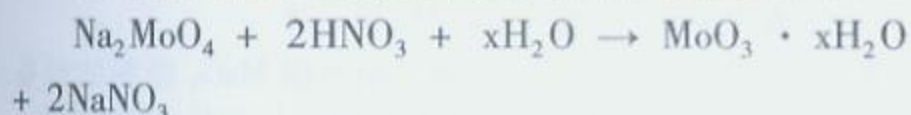


图4为反应温度在80℃下不同反应时间所制备样品的XRD图,从图中可以看出:当反应时间为40 min、60 min时(图4中样品1和样品2),XRD检测显示:样品为MoO₃·0.5H₂O和MoO₃·0.55H₂O的混合物;当反应时间延长到80 min时(图4中样品3),XRD检测显示样品为纯相的MoO₃·0.5H₂O;样品3脱水后得到样品4,XRD检测显示样品4为纯的六方相MoO₃(图4中样品4)。

由以上条件实验可以得出以下结论:反应是由氧化钼水合物(MoO₃·xH₂O)逐步脱水得到纯的六方相MoO₃。

此外,实验中发现:不同酸的加入,对所制备MoO₃纳米棒的形貌有较大影响。在pH值相同的条件下,用盐酸代替硝酸与钼酸钠反应时,所制得的MoO₃纳米棒的直径较大,均在500 nm以上(见图5a);以草酸为反应物所制得的MoO₃样品呈现棒状和块状,棒的直径约为1500 nm(见图5b)。

2.1.4 光催化反应的性能初探

以亚甲基蓝溶液的脱色率表征MoO₃的光催化性能。脱色率 $D = [(A_0 - A) / A_0] \times 100\%$,其中A₀为亚甲基蓝原始溶液的吸光度。在日光照射下亚甲基蓝溶液脱色率随时间的变化关系如图6所

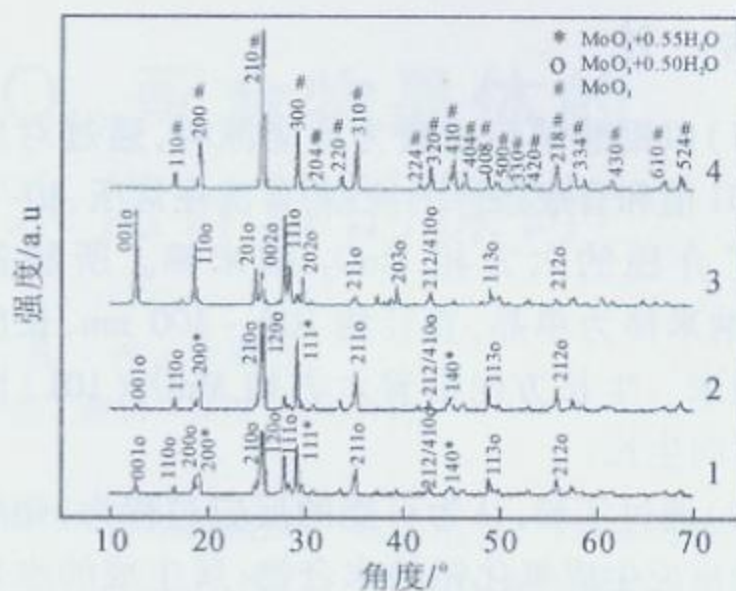
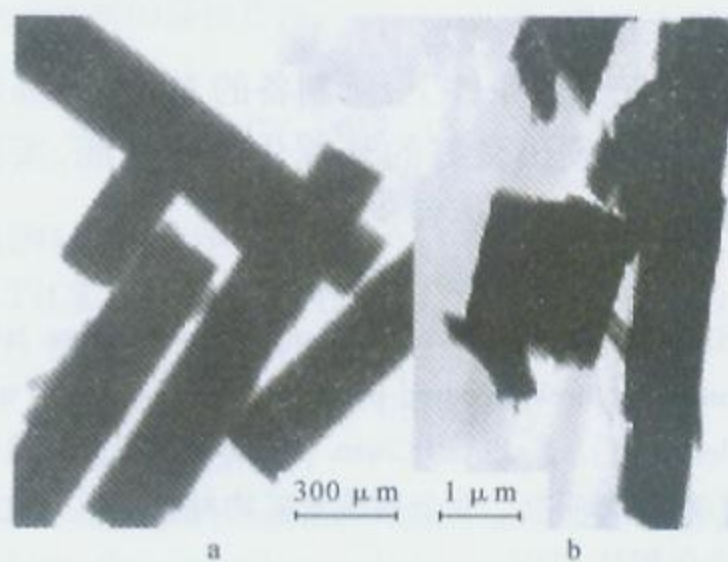


图4 不同反应时间所制备样品的XRD图



5 盐酸(a)和草酸(b)作为反应物所制得的MoO₃样品的TEM图

示。从图中可以看出,在起始阶段,亚甲基蓝的脱色率随时间的增加而增大,随着时间的延长,脱色率增大速率减慢,220 min后,脱色率基本稳定在 $D = 94.7\%$ 。

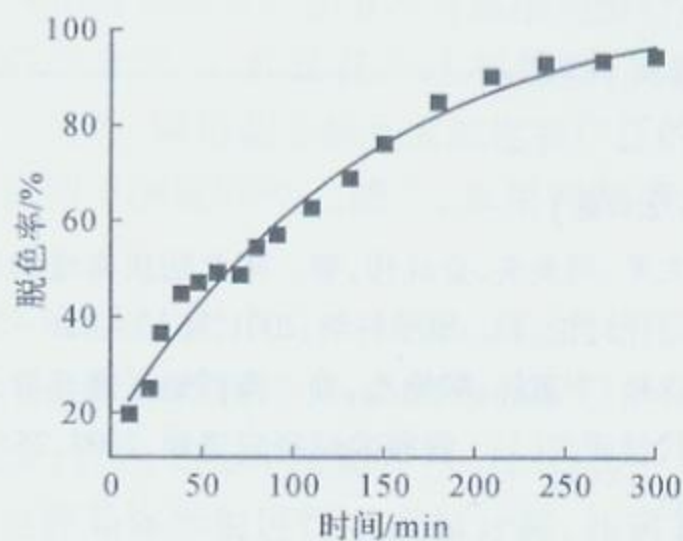


图6 亚甲基蓝溶液的脱色率随时间变化关系曲线

同时,实验中发现,在不光照的条件下,所制备的MoO₃样品对亚甲基蓝溶液也有一定的脱色能力,300 min后,亚甲基蓝的脱色率为60.7%。这可能是由于所制备的MoO₃样品对亚甲基蓝的吸附作用所引起的^[15]。

3 结 论

(1)以钼酸钠与硝酸为反应原料,通过对反应体系 pH 值和合成条件的控制,首次在常压、80 ℃下合成了介稳的六方相 MoO₃ 纳米棒。所制备的 MoO₃ 纳米棒为单晶,直径约 100 ~ 400 nm,长度可达几微米。生长方向沿着六方相 MoO₃ (101) 面的法线方向生长。

(2)通过实验,认为可能的反应过程为:钼酸钠与硝酸反应生成氧化钼的水合物,所生成的水合物进一步脱水得到六方相 MoO₃。

(3)不同酸的加入对所制备的 MoO₃ 纳米棒的形貌有较大的影响。

(4)日光光照条件下,所制备的 MoO₃ 样品对亚甲基蓝溶液表现出良好的光催化降解性能,实验条件下,最大脱色率可达到 94.7%。

参考文献

- [1] R. Q. Song, A. W. Xu, B. Deng, . Molybdenum trioxide nanostructures prepared by thermal oxidization of molybdenum[J]. J. Phys. Chem. B, 2005,109,22758.
- [2] 曹明礼,曹明贺. 非金属纳米矿物材料[M]. 化学工业出版社,2005.
- [3] 倪星元,沈 军,张志华. 纳米材料的理化特性与应用[M]. 化学工业出版社,2006.
- [4] 李静谊,斯琴高娃,刘丽娜. TiO₂/膨润土光催化降解有机污染物[J]. 物理化学学报,2007,23 (01): 16 - 20.
- [5] Z. T. Liu, S. Yao, P. Sun. Preparation and characterization of highly dispersed nanocrystalline rutile powders [J]. Mater. Lett,2007,61, 2798.
- [6] 苏勉曾,谢高阳,申泮文. 固体化学及其应用[M]. 上海:复旦大学出版社,1989.
- [7] N. Nogishi, T. Iyoda, K. Fujishima, Transparent . TiO₂ thin films were prepared by dip - coating [J]. Chem. Lett, 1995,24, 841.
- [8] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, D. W. Bahnemann. Preparation and photo - catalytic activity of Fe TiO₂ thin films prepared by sol - gel dip coating [J] . Chem. Rev,1995,95, 69.
- [9] P. V. Kamat, J. H. Fedle, Nanoparticles and Nanostructured Films[M]. Wiley - VCH, New York.
- [10] Greta R Patzke, et al. One - step synthesis of submicrometer fibers of MoO₃[J]. J. Chem. Mater,2004,16 (6): 1126 - 1134.
- [11] 王文帝,徐化云,刘金华. MoO₃ 纳米纤维电极材料的水热合成和化学表征[J]. 功能材料,2006,37(3): 434 - 436,439.
- [12] 宋继梅,胡 媛,宋 娟,郑化桂. 水溶液中相转化制备六方相三氧化钼及其电化学嵌锂性质[J]. 安徽大学学报,2007,31(2):76 - 78.
- [13] 任引哲,王建英,王玉湘. 纳米级 MoO₃ 微粉的制备与性质[J]. 化学通报,2002,65(1):47 - 49.
- [14] Shinichi Komaba, Naoaki Kumagai, Rumiko Kumagai. Molybdenum oxides synthesized by hydrothermal treatment of A₂MoO₄ (A = Li ,Na , K) and electrochemical lithium intercalation into the oxides [J] . J. Solid State Ionics, 2002,152 - 153: 319 - 326.
- [15] 邓凡政,梁娟妮,戈 霞. MoO₃ 对染料光催化降解性能研究[J]. 稀有金属,2008,22(3):312 - 316.

(上接第 23 页)

- [5] 赵太平,周美夫,金成伟,等. 华北陆块南缘熊耳群形成时代讨论[J]. 地质科学,2001,36(3):326 - 334.
- [6] 任富根,李惠民,殷艳杰,等. 豫西地区熊耳群的地质年代学研究[J]. 前寒武纪研究进展,2002,25(1):41 - 47.
- [7] 河南省地质局. 1:500000 河南省地质图. 1981,31 - 34.
- [8] 卢欣祥,于在平,冯有利,等. 东秦岭深源浅成型花岗岩的成矿作用及地质构造背景[J]. 矿床地质. 2002,21(2):168 - 178.
- [9] 王长明,邓 军,张寿庭. 河南熊耳山地区花山花岗岩与金矿化的关系[J]. 现代地质,2006,20(2):315 - 321.
- [10] 马红义,黄超勇,巴安民,等. 汝阳县南部钼多金属矿床成矿规律及找矿标志[J]. 地质与勘探,2006,42(5): 17 - 22.
- [11] 王宪伟,陈少伟,王佩刚,等. 河南省嵩县大西沟矿区钼矿普查阶段性总结[R]. 2008.
- [12] 温森坡,李怀乾,李耀辉,等. 河南省嵩县纸房矿区钼矿普查报告[R]. 2006.
- [13] 肖荣阁,刘敬党,费红彩,等. 岩石矿床地球化学[M]. 地震出版社. 2008.