



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102936044 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 20

(21) 申请号 201210458083. X

(22) 申请日 2012. 11. 14

(71) 申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园 1 号

(72) 发明人 曹丽云 马凤兰 黄剑锋 郝巍
吴建鹏 费杰 卢靖 李翠艳

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 陆万寿

(51) Int. Cl.

C01G 39/02 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种水热法制备六方棒状的 MoO_3 微米晶的方法

(57) 摘要

一种水热法制备六方棒状的 MoO_3 微米晶的方法, 将钼酸铵加入到去离子水中得溶液 A; 配制二甲基酰胺溶液 B; 将溶液 A、溶液 B 与分析纯的二氧杂环乙烷混合得溶液 D; 将溶液 D 倒入水热釜中, 将其放入电热恒温鼓风干燥箱中反应, 反应结束后自然冷却到室温; 打开水热釜, 取出产物用去离子水洗涤并离心分离, 再用无水乙醇洗涤并离心分离, 依次采用去离子水和无水乙醇重复洗涤后于电热真空干燥箱内干燥获得六方棒状的 MoO_3 微米晶。由于本发明制备六方棒状 MoO_3 微米晶所需温度范围较宽, 所以使六方相 MoO_3 的合成条件扩大, 便于六方相 MoO_3 的制备; 所得六方棒状的 MoO_3 微米晶晶粒发育完整、纯度较高、结晶性较好且分布均匀。

1. 一种水热法制备六方棒状的 MoO_3 微米晶的方法,其特征在于:

1) 将分析纯钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 加入到去离子水中搅拌制得浓度为 $0.005 \sim 0.05\text{mol/L}$ 的钼酸铵溶液;

2) 采用 HNO_3 溶液调节钼酸铵溶液的 pH 值为 $1.0 \sim 4.0$ 得溶液 A;

3) 配制浓度为 $0.01 \sim 0.05\text{mol/L}$ 的二甲基酰胺溶液 B;

将溶液 A、溶液 B 与分析纯二氧杂环乙烷溶液 C 按 $100:(4-6):(2-5)$ 的体积比混合,在 $25 \sim 40^\circ\text{C}$ 下搅拌 12-24h 得到溶液 D;

4) 将溶液 D 倒入水热釜中,填充度控制在 $50 \sim 70\%$,然后密封水热釜,将其放入电热恒温鼓风干燥箱中,控制水热温度为 $120 \sim 280^\circ\text{C}$,反应 $12 \sim 36$ 小时,反应结束后自然冷却到室温;

5) 打开水热釜,取出产物用去离子水洗涤并离心分离,再用无水乙醇洗涤并离心分离,依次采用去离子水和无水乙醇重复洗涤 $4 \sim 6$ 次后置于 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 的电热真空干燥箱内干燥获得六方棒状的 MoO_3 微米晶。

一种水热法制备六方棒状的 MoO_3 微米晶的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 MoO_3 微米晶的制备方法,特别涉及一种水热法制备六方棒状的 MoO_3 微米晶的方法。

背景技术

[0002] MoO_3 是一种淡黄色粉末,易潮解,不溶于水,易溶于氨水、强碱和强酸。 MoO_3 具有电致变色、光致变色、光催化降解以及气敏特性等、在显示设备、传感器、智能视窗以及电池电极等许多功能材料方面具有广阔的应用前景。 MoO_3 有三种晶型:稳态的正交相 MoO_3 ($\alpha\text{-MoO}_3$)、亚稳态的单斜相 MoO_3 ($\beta\text{-MoO}_3$)和亚稳态的六方相 MoO_3 ($h\text{-MoO}_3$)。其中, $h\text{-MoO}_3$ 是三氧化钼的一种介稳相,比 $\alpha\text{-MoO}_3$ 具有更新、更优越的物理化学活性。寻找介稳相三氧化钼简单、有效、快速的合成方法,探索 MoO_3 在光催化方面的理论和应用都将更加有实际意义。

[0003] 关于六方相 MoO_3 报道很少,1995年 Whittingham 等 [Guo J D, Zavzlij P, Whittingham M S. Metastable hexagonal molybdates: hydrothermal preparation structure and reactivity [J]. Solid. State. Chem, 1995, 117: 323 - 332.] 报道了含正一价离子的 $h\text{-MoO}_3$; 2005年和2007年,郑化桂教授 [Song J M, Wang X, Ni X M, et al. Preparation of hexagonal -MoO_3 and electrochemical properties of lithium intercalation into the oxide [J]. Mater. Res. Bul, 2005, 40: 1751 - 1756. Song J M, Ni X M, Gao L S, et al. Synthesis of metastable $h\text{-MoO}_3$ by Simple Chemical Precipitation [J]. Mater. Chem. Phy, 2007, 102: 245-248.] 在 Komaba 的基础上改进了合成方法,成功的制备了 $h\text{-MoO}_3$; Chu Xiangfeng 等 [Chu X F, Liang S M, Sun W Q, Zhang W B, et al. Trimethylamine sensing properties of sensors based on MoO_3 microrods [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 148: 399 - 403.] 用钼酸铵、尿素和氢氧化钠为原料合成了 $h\text{-MoO}_3$ 微米棒,其作为传感器具有很好的气敏性; 2009年 S. R. Dhage 等 [S. R. Dhage, M. S. Hassan, O. -Bong Yang, Low temperature fabrication of hexagon shaped $h\text{-MoO}_3$ nanorods and its phase transformation [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114: 511-514] 将钼酸铵,尿素,十二烷基硫酸钠在 70°C 下用超声探头的方法合成了六方相 $h\text{-MoO}_3$ 纳米棒。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种设备简单,容易控制,且合成温度宽,所用原料简单,成本低的水热法制备六方棒状的 MoO_3 微米晶的方法。按本发明的制备方法制成的六方棒状 MoO_3 微米晶纯度高,结晶均匀性较高。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 1) 将分析纯钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 加入到去离子水中搅拌制得浓度为 $0.005 \sim 0.05\text{mol/L}$ 的钼酸铵溶液;

- [0007] 2) 采用 HNO_3 溶液调节钼酸铵溶液的 pH 值为 1.0 ~ 4.0 得溶液 A ;
- [0008] 3) 配制浓度为 0.01 ~ 0.05mol/L 的二甲基酰胺溶液 B ;
- [0009] 将溶液 A、溶液 B 与分析纯二氧杂环乙烷溶液 C 按 100 : (4-6) : (2-5) 的体积比混合, 在 25 ~ 40°C 下搅拌 12-24h 得到溶液 D ;
- [0010] 4) 将溶液 D 倒入水热釜中, 填充度控制在 50 ~ 70%, 然后密封水热釜, 将其放入电热恒温鼓风干燥箱中, 控制水热温度为 120 ~ 280°C, 反应 12 ~ 36 小时, 反应结束后自然冷却到室温 ;
- [0011] 5) 打开水热釜, 取出产物用去离子水洗涤并离心分离, 再用无水乙醇洗涤并离心分离, 依次采用去离子水和无水乙醇重复洗涤 4 ~ 6 次后置于 60 ~ 80°C 的电热真空干燥箱内干燥获得六方棒状的 MoO_3 微米晶。
- [0012] 有益的效果 :
- [0013] 1) 由于本发明制备六方棒状 MoO_3 微米晶所需温度范围较宽, 所以使六方相 MoO_3 的合成条件扩大, 便于六方相 MoO_3 的制备 ;
- [0014] 2) 所得六方棒状的 MoO_3 微米晶晶粒发育完整、纯度较高、结晶性较好且分布均匀。
- [0015] 3) 由于在水热釜中一次完成, 不需要后期热处理, 工艺设备简单 ; 可以使用较便宜的原料, 且产率较高, 反应周期短, 成本低 ;
- [0016] 4) 所制备的六方棒状微米晶表现出一定的取向生长趋势, 且具有良好的光催化活性。

附图说明

[0017] 图 1 为本发明制备六方棒状结构 MoO_3 的 SEM 图谱。

具体实施方式

- [0018] 实施例 1 :
- [0019] 1) 将分析纯钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 加入到去离子水中搅拌制得浓度为 0.005mol/L 的钼酸铵溶液 ;
- [0020] 2) 采用 HNO_3 溶液调节钼酸铵溶液的 pH 值为 1.0 得溶液 A ;
- [0021] 3) 配制浓度为 0.01mol/L 的二甲基酰胺溶液 B ;
- [0022] 将溶液 A、溶液 B 与分析纯二氧杂环乙烷溶液 C 按 100 : 4 : 2 的体积比混合, 在 25°C 下搅拌 12-24h 得到溶液 D ;
- [0023] 4) 将溶液 D 倒入水热釜中, 填充度控制在 50%, 然后密封水热釜, 将其放入电热恒温鼓风干燥箱中, 控制水热温度为 120°C, 反应 36 小时, 反应结束后自然冷却到室温 ;
- [0024] 5) 打开水热釜, 取出产物用去离子水洗涤并离心分离, 再用无水乙醇洗涤并离心分离, 依次采用去离子水和无水乙醇重复洗涤 4 ~ 6 次后置于 60°C 的电热真空干燥箱内干燥获得六方棒状的 MoO_3 微米晶。
- [0025] 实施例 2 :
- [0026] 1) 将分析纯钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 加入到去离子水中搅拌制得浓度为 0.01mol/L 的钼酸铵溶液 ;
- [0027] 2) 采用 HNO_3 溶液调节钼酸铵溶液的 pH 值为 2.0 得溶液 A ;

[0028] 3) 配制浓度为 0.02mol/L 的二甲基酰胺溶液 B;

[0029] 将溶液 A、溶液 B 与分析纯二氧杂环乙烷溶液 C 按 100 :5 :3 的体积比混合, 在 30°C 下搅拌 12-24h 得到溶液 D;

[0030] 4) 将溶液 D 倒入水热釜中, 填充度控制在 55%, 然后密封水热釜, 将其放入电热恒温鼓风干燥箱中, 控制水热温度为 160°C, 反应 30 小时, 反应结束后自然冷却到室温;

[0031] 5) 打开水热釜, 取出产物用去离子水洗涤并离心分离, 再用无水乙醇洗涤并离心分离, 依次采用去离子水和无水乙醇重复洗涤 4 ~ 6 次后置于 80°C 的电热真空干燥箱内干燥获得六方棒状的 MoO₃ 微米晶。

[0032] 实施例 3:

[0033] 1) 将分析纯钼酸铵 ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O) 加入到去离子水中搅拌制得浓度为 0.04mol/L 的钼酸铵溶液;

[0034] 2) 采用 HNO₃ 溶液调节钼酸铵溶液的 pH 值为 2.5 得溶液 A;

[0035] 3) 配制浓度为 0.03mol/L 的二甲基酰胺溶液 B;

[0036] 将溶液 A、溶液 B 与分析纯二氧杂环乙烷溶液 C 按 100 :6 :4 的体积比混合, 在 30°C 下搅拌 12-24h 得到溶液 D;

[0037] 4) 将溶液 D 倒入水热釜中, 填充度控制在 60%, 然后密封水热釜, 将其放入电热恒温鼓风干燥箱中, 控制水热温度为 180°C, 反应 20 小时, 反应结束后自然冷却到室温;

[0038] 5) 打开水热釜, 取出产物用去离子水洗涤并离心分离, 再用无水乙醇洗涤并离心分离, 依次采用去离子水和无水乙醇重复洗涤 4 ~ 6 次后置于 70°C 的电热真空干燥箱内干燥获得六方棒状的 MoO₃ 微米晶。

[0039] 实施例 4:

[0040] 1) 将分析纯钼酸铵 ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O) 加入到去离子水中搅拌制得浓度为 0.05mol/L 的钼酸铵溶液;

[0041] 2) 采用 HNO₃ 溶液调节钼酸铵溶液的 pH 值为 4.0 得溶液 A;

[0042] 3) 配制浓度为 0.05mol/L 的二甲基酰胺溶液 B;

[0043] 将溶液 A、溶液 B 与分析纯二氧杂环乙烷溶液 C 按 100 :6 :5 的体积比混合, 在 40°C 下搅拌 12-24h 得到溶液 D;

[0044] 4) 将溶液 D 倒入水热釜中, 填充度控制在 70%, 然后密封水热釜, 将其放入电热恒温鼓风干燥箱中, 控制水热温度为 280°C, 反应 12 小时, 反应结束后自然冷却到室温;

[0045] 5) 打开水热釜, 取出产物用去离子水洗涤并离心分离, 再用无水乙醇洗涤并离心分离, 依次采用去离子水和无水乙醇重复洗涤 4 ~ 6 次后置于 80°C 的电热真空干燥箱内干燥获得六方棒状的 MoO₃ 微米晶。

[0046] 从图 1 中可看出, 本发明制备的 MoO₃ 呈六方棒状结构, 其直径约为 1 ~ 6 μm, 尺寸大小分布均匀, 形貌规则。

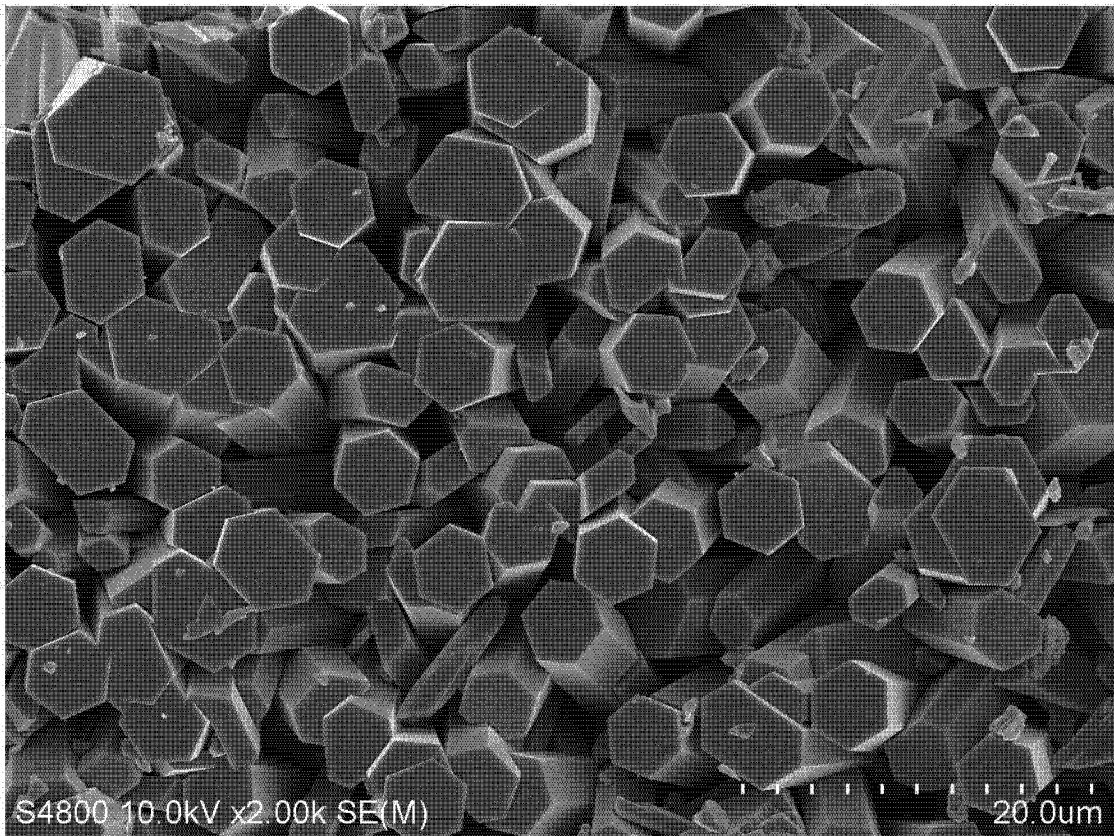


图 1