

水热合成 MoO_3 纳米带的生长机理研究

祁琰媛¹ 陈文*² 麦立强² 胡彬² 戴英²

(¹ 武汉理工大学材料研究与测试中心, 武汉 430070)

(² 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要: 以离子交换法制备的氧化钼溶胶为前驱体, 在水热条件下制备了单晶 MoO_3 纳米带, 对样品进行了 XRD、SEM 和 TEM 分析。通过考察水热反应温度和时间对产物结构和形貌的影响, 结合材料热力学和动力学理论, 探讨了 MoO_3 纳米带在水热条件下的生长机理。离子交换法制备的溶胶在水热条件下首先转变为热力学亚稳相 h- MoO_3 六角柱, 随着温度的升高和时间的延长, h- MoO_3 按照溶解-重结晶过程转变为稳定相 o- MoO_3 纳米带。

关键词: 水热法; MoO_3 ; 纳米带; 生长机理

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1895-06

Growth Mechanism of MoO_3 Nanobelts under Hydrothermal Condition

Qi Yan-Yuan¹ CHEN Wen*² MAI Li-Qiang² HU Bin² DAI Ying²

(¹Center for Materials Research and Analysis, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(²Institute of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: Molybdenum trioxide nanobelts were been synthesized by using stable MoO_3 sols as precursor under hydrothermal condition. The structure and morphology of the samples were characterized by XRD, SEM and TEM. The growth mechanism of the MoO_3 nanobelts was investigated by studying the influence of hydrothermal temperature and reaction time on the structure and morphology of the products. The MoO_3 sols obtained by ion exchange method were firstly transformed into metastable h- MoO_3 microrods, and subsequently stable orthorhombic MoO_3 nanobelts were formed with the reaction temperature and time.

Key words: hydrothermal method; MoO_3 ; nanobelt; growth mechanism

1984 年, 德国萨尔大学的 Gleiter 教授成功地用惰性气体凝聚法制得纯物质的纳米微粒^[1], 宣告了纳米材料的诞生。之后随着碳纳米管的发现, 世界范围内掀起了研究一维纳米结构材料的热潮。一维纳米材料包括纳米管、纳米线、纳米棒、纳米带, 因其特殊的物理化学性能和可作为量子器件的潜在优势而得到越来越多的关注^[2]。哈佛大学著名科学家 Lieber 教授认为, “一维体系是可用于有效光电传输的最小维度结构, 因此可能成为实现纳米器件集成与功能

化的关键”^[3]。

但是为了研究纳米科学和应用纳米科学的研究成果, 首先要能按照人们的意愿在纳米尺度的世界中自由地剪裁、安排材料, 从而组装成具有特定功能的产品, 这就需要探索一维纳米材料的生长机理, 从理论上进一步推动纳米材料的发展。

正交相 MoO_3 是由畸变的 $[\text{MoO}_6]$ 八面体在一个方向上共边相连, 在另一个方向上共顶点相连形成一个二维无限伸展的平面层, 层与层之间通过弱的

收稿日期: 2007-06-25。收修改稿日期: 2007-09-27。

国家自然科学基金资助项目(No. 50672071, 50672072)。

* 通讯联系人。E-mail: chenw@whut.edu.cn

第一作者: 祁琰媛, 女, 28 岁, 博士; 研究方向: 纳米功能材料。

范德华力结合,这种独特的层状结构使其在催化剂、锂离子电池阴极材料、电化学显色材料等方面具有潜在而广泛的应用。

本工作以正交相 MoO_3 为研究对象,采用稳定的氧化钼溶胶为前驱体在水热条件下合成 MoO_3 纳米带,通过研究反应温度和时间对产物结构与形貌的影响,探讨了 MoO_3 纳米带的生长机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,分析纯,上海化学试剂厂);无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);交换树脂采用上海化学试剂厂生产的颗粒度为0.3~1.2 mm的阳离子732型离子交换树脂。

X-射线粉末衍射(XRD)测试采用美国Panalytical公司的X-pert Pro型X射线衍射仪。采用Cu K 辐射,靶电压40 kV,靶电流40 mA,石墨单色器滤波,波长0.154 06 nm,扫描范围 $5\sim 70^\circ$;采用日本电子株式会社生产的JSM-5610LV型扫描电子显微镜(加速电压30 kV)和JEOL-2010型高分辨透射电子显微镜(加速电压200 kV)对样品进行形貌分析。

1.2 MoO_3 溶胶的制备

采用简单的离子交换法制备稳定、均一的氧化钼溶胶。配制一定浓度的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 溶液($0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),注入经过处理的离子交换柱内,静置1 h,使其交换充分,然后缓慢放出交换柱内的液体(pH值=1~2),颜色为淡蓝色,静置一周后形成淡蓝色 MoO_3 溶胶。

1.3 MoO_3 纳米带的制备

将制备好的溶胶移入容量为50 mL内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,填充度为70%,反应釜在60、100、140和180 的温度下反应一定时间(1~4 h)后,自然冷却至室温,将所得沉淀分别用乙醇和去离子水洗涤数次,最后在80 下干燥8 h,得到最终淡蓝色粉末状产物。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对产物结构与形貌的影响

图1为蓝色的氧化钼溶胶在不同水热反应温度下(反应温度分别为60、100、140和180)反应4 d产物的XRD图。由图可见,反应温度很低时(60),产物的XRD图中各衍射峰归属为六方相

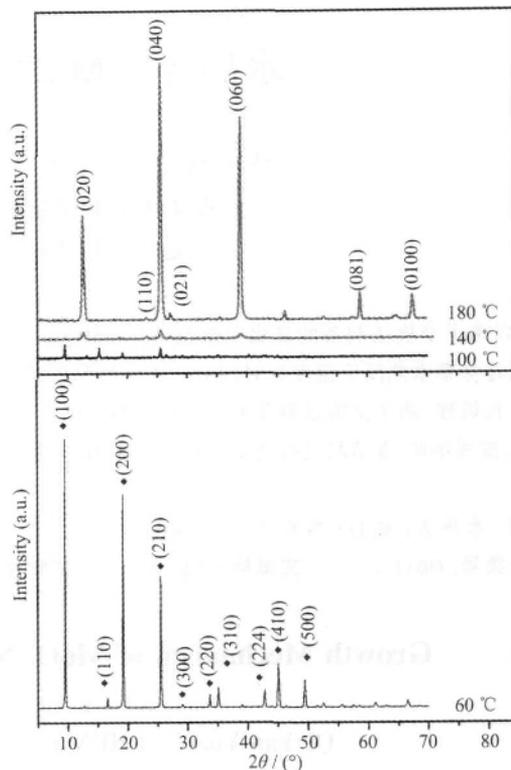


图1 不同反应温度下反应4 d产物的XRD图

Fig.1 XRD patterns of the products prepared at different reaction temperatures for 4 d

MoO_3 (h- MoO_3)(PDF卡号:21-0569);当温度升高到100 时,正交相 MoO_3 (- MoO_3)开始出现,六方相 MoO_3 的衍射峰逐渐减弱,而正交相 MoO_3 的衍射峰则越来越强;当温度为140 时,产物已经全部为- MoO_3 ;继续升高水热反应温度至180, - MoO_3 的衍射峰强度明显增强,同时,(020)、(040)、(060)和(0100)衍射峰的相对强度大,说明产物的择优生长趋势随着温度的升高而逐渐明显。

利用SEM观察不同温度下水热产物的形貌。从图2的SEM图中可以看到:当反应温度为60 时,产物基本上为六角微米柱,随着温度的增加六角柱逐渐减少,而一维纳米结构则相应地增多;当温度升高至140 时,六角柱已经消失,产物全部转化为纳米带;180 时,纳米带的形貌达到最好。为了更准确地分析其生长过程,将60 下反应4 d的六方 MoO_3 继续升温至180 并保温4 d后,产物由六角柱转变成形貌良好的- MoO_3 纳米带(见图3)。

由上可知,水热温度较低时, MoO_3 溶胶首先转变成亚稳六方相 MoO_3 (h- MoO_3)六角微米柱;当反应温度升高时,稳定的- MoO_3 纳米带出现,且其形貌逐渐完整。

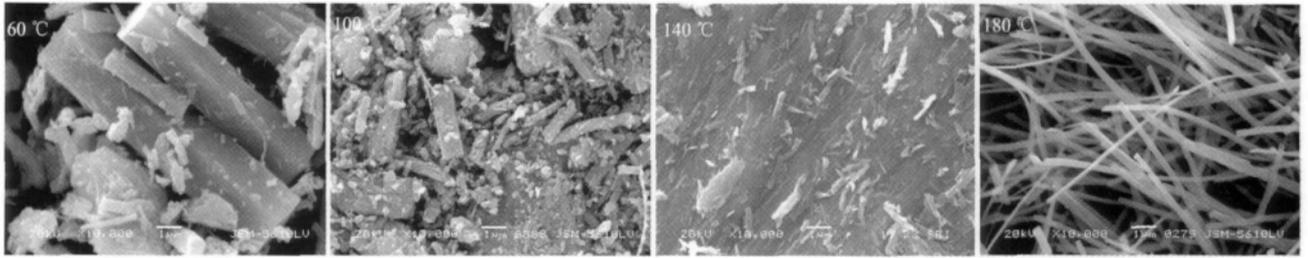


图 2 不同反应温度下反应 4 d 的产物的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of the products prepared at different reaction temperatures for 4 d

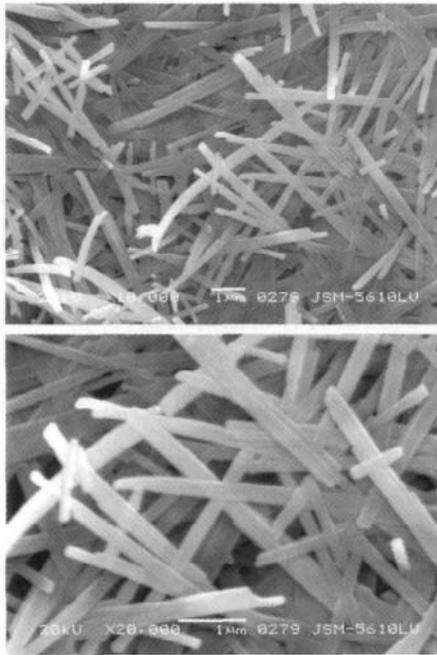


图 3 六方 MoO₃ 在 180 °C 下反应 4 d 产物的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of the products prepared at 180 °C for 4 d from h-MoO₃

2.2 反应时间对产物结构与形貌的影响

以蓝色的氧化钼溶胶为水热前驱体, 分别在 180 °C 反应 1 h、2 h、3 h 和 4 h, 产物的 XRD 图如图 4 所示。溶胶反应 1 h 后, 产物为六方相和正交相 MoO₃ 的混合物; 反应 3 h 后亚稳六方相的衍射峰已经全部消失, 而正交相 MoO₃ 的衍射峰则逐渐增强。值得一提的是, 反应 4 h 后产物的择优取向趋势已

经非常明显。

图 5 为产物的 SEM 图像, 显示了水热产物的形貌随反应时间的变化。与 XRD 结果一致, 在反应的初始阶段, 首先形成了 MoO₃ 六角微米柱(反应 1 h); 随着反应的进行, 六角柱开始在其端部发生消融形成纺锤型结构(反应 2 h); 继续延长反应时间时, 六角柱完全消失而转变成稳定的正交相 MoO₃ 纳米带(反应 3 h); 反应 4 h 后, 形貌良好的纳米带已经完全形成。

上述结果说明, MoO₃ 溶胶在较低的温度和较短的反应时间进行水热反应, 首先生成的产物为 h-MoO₃, 但 h-MoO₃ 在该水热环境下是不稳定的, 随着反应温度的升高和时间的延长, 它会经历溶解-重结晶过程, 进而逐渐转变为稳定相 o-MoO₃ 纳米带。

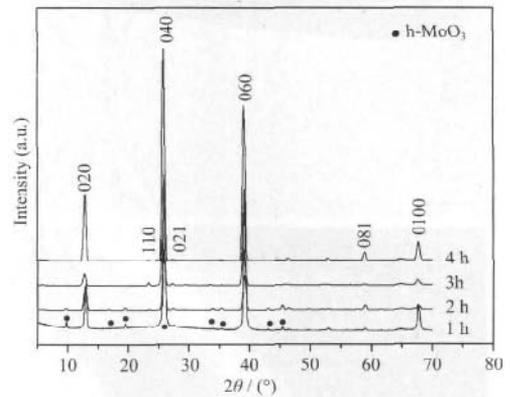


图 4 不同反应时间(180 °C)的水热产物的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of the products prepared at different reaction time at 180 °C

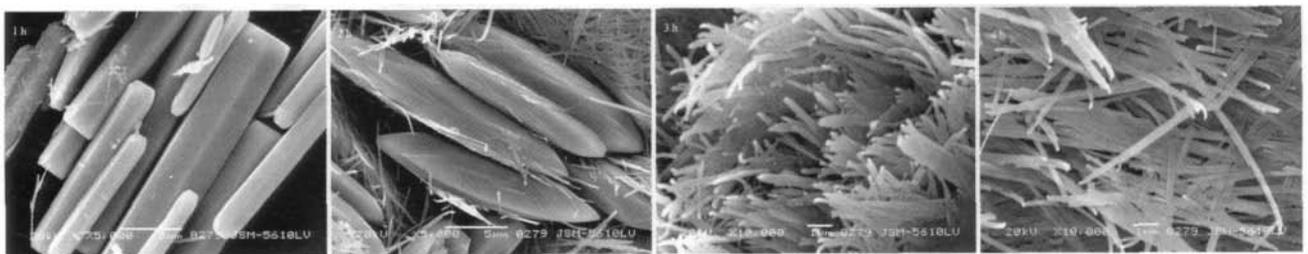


图 5 不同反应时间(180 °C)的水热产物的 SEM 图像

Fig.5 SEM images of the products prepared at different reaction times at 180 °C

图 6 为溶胶在 180 °C 下水热反应 2 h 和 4 h 产物的 TEM 图像。由图可见,溶胶在反应 2 h 后,六方柱的两端发生消融形成一种“梭”状结构,同时部分形貌良好的纳米带已经形成;当反应时间为 4 h 时,单根纳米带表面已经非常光滑均匀,没有任何缺陷且结晶完整。图中的插图分别为对应纳米带的选区电子衍射图 (SAED) 和高分辨图像 (HRTEM),在 SAED 中可以看出纳米带为单晶结构且与正交相 MoO_3 符合很好,进一步证明纳米带为正交相 MoO_3 ,其中 $[001]$ 方向平行于纳米带的轴向。同时在 HRTEM 中可以清楚地看到三氧化钼的晶格条纹像,相邻晶面间距约为 0.2 nm,对应于 $-\text{MoO}_3$ 结构中的 (200) 晶面之间的距离,对纳米带的其他选区进行研究也得到同样的结果。结合 HRTEM、SAED 和前面的 XRD 结果,说明纳米带是沿着 $[001]$ 方向(即 c 轴)生长的。

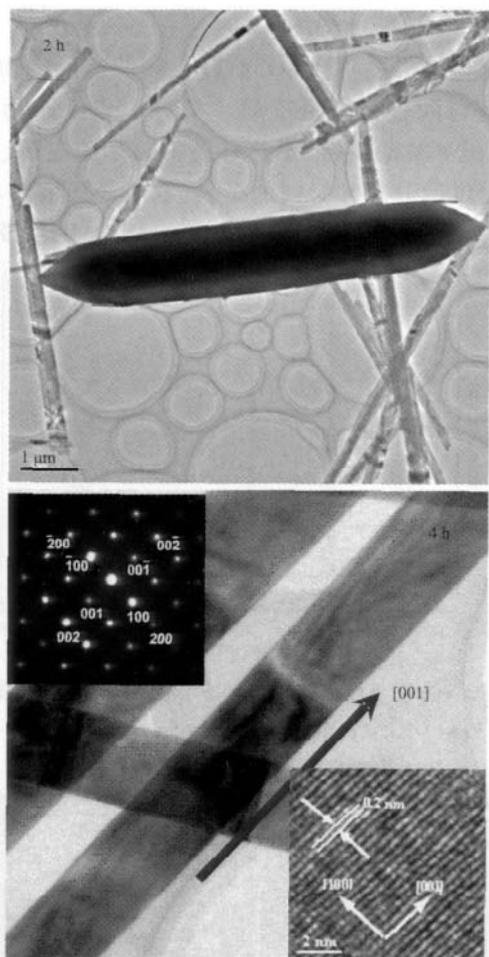
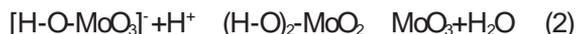


图 6 在 180 °C 反应 2 h 和 4 h 产物的 TEM 图像和选区电子衍射花样

Fig.6 TEM images and SAED pattern of products at 180 °C for 2 h and 4 h

2.3 MoO_3 纳米带的形成机理

稳定均一的 MoO_3 溶胶在水热条件下转变成 MoO_3 的过程可以认为是 H^+ 亲电加成,然后再脱水的反应, MoO_3 溶胶可以看作 $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,即 H_2MoO_4 ,那么反应式可如下表示:



从上面的实验结果中知道, MoO_3 溶胶在不同的水热条件下得到 2 种不同的晶相,即六方相 MoO_3 和正交相 MoO_3 。下面从热力学方面讨论这两种晶相的稳定性。

在 MoO_3 溶胶中存在生长基元 $[\text{MoO}_6]$ 八面体(如图 7(a))。 $[\text{MoO}_6]$ 八面体既可两两共棱相连(如图 7(b)),也可共顶点相连(如图 7(c))。如果 2 个 $[\text{MoO}_6]$ 八面体共点相连将形成 1 个 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 键,而共棱相连则形成 2 个 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 键。因此,与共点相连的 2 个八面体相比,共棱具有较低的能量,即为一种稳定结构,因此,正交相 MoO_3 是一种稳定相(图 8(a)),而六方相 MoO_3 则为一种亚稳相(图 8(b)),与前人的报道一致^[4]。

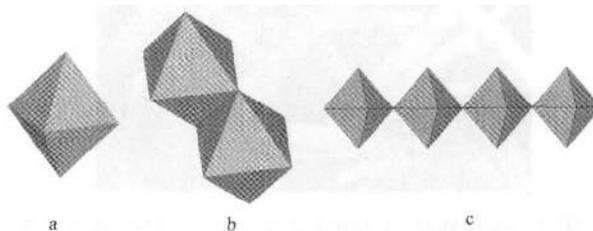


图 7 生长基元 $[\text{MoO}_6]$ (a), $[\text{MoO}_6]$ 共棱相连(b), $[\text{MoO}_6]$ 共顶相连(c)

Fig.7 Growth unit of $[\text{MoO}_6]$ (a), $[\text{MoO}_6]$ is connected by edge (b) and by corner (c)

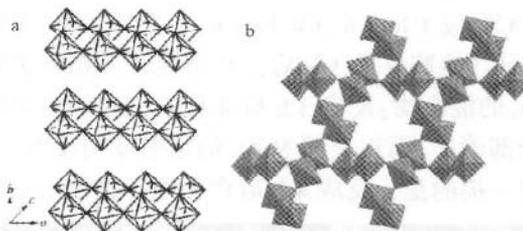


图 8 正交相(a)和六方相(b) MoO_3 的结构示意图

Fig.8 Crystal structure of orthorhombic (a) and hexagonal (b) MoO_3

MoO_3 溶胶在水热条件下由亚稳六方相转变为稳定正交相纳米带的过程可分为 3 步。

(一) h- MoO_3 的生长

亚稳相 h- MoO_3 的形成遵循成核-生长理论,根

据经典的成核-生长理论, 溶液中固相的形成一般分成 2 个步骤^[6]: (1) 新相的成核; (2) 核的生长。在通常情况下, 新相从母液中成核所需要的活化能远远大于核生长所需要的活化能, 而新相的成核过程主要受核与基体(也称母液)之间的界面能所控制。如果某种新相的胚核结构和母液的结构越相近, 其从母液中成核所需要的活化能也就越小, 也就是说该新相从母液中的成核过程所受的阻力越小, 将会首先从母相中成核。在本实验中, 亚稳相 MoO_3 是一种三维的网状结构, 与母液溶胶具有相近的结构, 因此, h-MoO_3 从母液中直接生成具有较低的活化能; 相反地, 稳定的正交相 MoO_3 则具有较高的活化能。

同时需要指出的是, 水热反应借助溶剂在亚临界或超临界状态下特殊的物理化学性质, 极大地增强了反应物种的活性和促进溶解-重结晶过程, 这些效应使得水热合成极大地促进了低温合成化学的发展, 实现一些新的化学反应, 因此可以获得一些亚稳相材料^[6,7]。因此在较低水热反应温度和较短的反应时间下, 生长基元 $[\text{MoO}_6]$ 八面体可共点相连形成网络状的 h-MoO_3 亚稳相, 从外观形貌上则表现为六角微米柱。

(二) h-MoO_3 向 -MoO_3 的转变

随着反应时间的延长, 亚稳相 h-MoO_3 将随着溶解-重结晶过程的反复进行而逐渐转变为稳定相 MoO_3 。在上述情况下, 体系主要受动力学过程控制。

另一方面, 在较高的反应温度下, 各种离子的扩散迁移速度加快, 导致 h-MoO_3 的溶解-重结晶过程也加快, 也就是说, 在较高的水热反应温度下, 由于外界提供的能量既大于从母液直接生成 h-MoO_3 所需的活化能, 又大于从 h-MoO_3 转化为稳定相 -MoO_3 所需的活化能, 在水热体系中先生成的热力学不稳定的相就会很快地完全转变为热力学稳定相 -MoO_3 。此时, 体系主要受热力学过程控制。

(三) -MoO_3 纳米带的生长

一般来说, 一维纳米材料可通过图 9 所示的六种方式获得^[9], 即, (A) 具有各向异性晶体结构的固体的一维生长; (B) 引入固-液界面降低晶种的对称性; (C) 具有一维结构的模板导向形成一维纳米结构; (D) 通过对过饱和的控制来改变种子的生长习性 (使用适当的覆盖试剂对种子的不同面的生长速率的动力学控制); (E) 零维纳米结构的自组装; (F) 一维纳米结

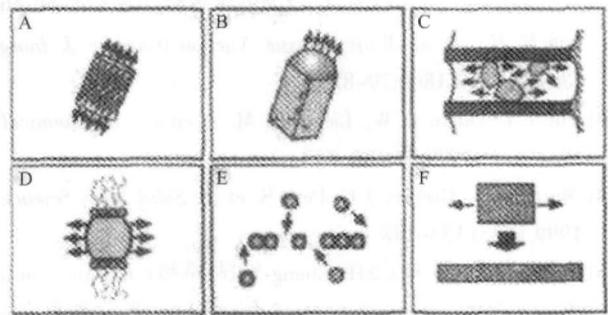


图 9 一维纳米结构的 6 种生长方式

Fig.9 Schematic illustration of six different strategies for achieving one-dimensional growth

构的尺寸减小。

本文中得到的纳米带是在没有任何模板剂和催化剂的条件下完成的, 因此纳米带的生长主要是利用了正交相 MoO_3 的各向异性实现的。而水热法制备一维纳米材料的一个原理就是利用材料本身的各向异性生长。

正交相 MoO_3 的结构是畸变的 $[\text{MoO}_6]$ 八面体在一个方向上(c 轴)共边相连, 在另一个方向上(a 轴)共顶相连, 形成一个无限延伸的平面层, 层与层之间通过弱的相互作用耦合成三氧化钼(如图 8(a)所示), 因而 MoO_3 在这 2 个方向具有不同的化学活性, $[\text{MoO}_6]$ 八面体沿 $[001]$ 方向排列比沿 $[100]$ 方向排列将形成更多的 Mo-O-Mo 键, 即 MoO_3 沿着 $[001]$ 方向生长会释放更多的能量^[9]。因此, 从能量学的观点看, MoO_3 纳米带倾向于沿着 c 轴方向生长, 这与上面的 XRD、HRTEM 及 SAED 结果相一致。

3 结 论

(1) 在没有使用任何催化剂和结构导向剂的条件下, 利用简单的水热法以稳定的 MoO_3 溶胶为前驱体合成了单晶 MoO_3 纳米带。

(2) 通过 XRD 和 SEM 对在不同反应温度和反应时间下的产物的结构和形貌进行表征分析, 结果表明: 由离子交换法制备的溶胶在水热反应温度较低和反应时间较短时, 首先转变为亚稳相 h-MoO_3 六角微米柱; 随着反应温度的升高和时间的延长, h-MoO_3 按照溶解-重结晶过程转变为稳定相 MoO_3 纳米带, 且纳米带是沿着 c 轴方向生长。

参考文献:

[1] Gleiter H, Marquardt P Z. Metallkd, 1984,75(4):263-267

- [2] LI Yan(李彦), ZHANG Qing-Min(张庆敏), HUANG Fu-Zhi(黄福志), et al. *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), 2002,18(1):79~82
- [3] Hu J T, Odom T W, Lieber C M. *Accounts of Chemical Research*, 1999,32:435~445
- [4] Muraoka Y, Grenier J C, Petit S, et al. *Solid State Science*, 1999,1(2-3):133~148
- [5] FENG Duan(冯端), SHI Chang-Xu(师昌绪). *Introduction to Materials Science-an Integrated Approach*(材料科学导论—融贯的论述). Beijing: Chemical Engineering Press, 2002.
- [6] Li W J, Shi E W. *Crystal Research and Technology*, 2002,37(10):1041~1048
- [7] ZHANG Yong-Cai(张永才). *Thesis for the Doctorate of Beijing University of Technology*(北京科技大学博士论文). 2003.
- [8] Xia Y, Yang P, Sun Y Y, et al. *Adv. Mater.*, 2003,15(5):353~389
- [9] Li X L, Liu J F, Li Y D. *Appl. Phys. Lett.*, 2002,81(25):4832~4834