

The Study of Molybdenum Pentachloride Synthesis Process

Nan Li¹, Yi Li^{1,2}, Xue-quan Liu¹, Jing Huo¹

1 Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China

2 School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Email: ricky527@163.com

Abstract: Molybdenum pentachloride has been synthesized via a sealed system with the raw material molybdenum trioxide and carbon tetrachloride. The effect of reaction time and temperature has been discussed in this essay and an ideal process is found. In this process, single-phase molybdenum pentachloride can be produced efficiently with less energy and costs, and the method used no poisonous raw materials, which is environmental friendly.

Keywords: Molybdenum pentachloride; synthesize; environmental friendly

五氯化钼的制备工艺研究

李楠¹, 李一^{1,2}, 柳学全¹, 霍静¹

1 钢铁研究总院, 北京, 100081

2 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京, 100083

Email: ricky527@163.com

摘要: 本文以三氧化钼和四氯化碳为原料, 通过密封体系制备出五氯化钼, 并讨论了反应时间与温度对合成效率的影响, 得到了较佳合成条件。本文方法制备的五氯化钼相单一, 产率高, 能够有效降低成本和能耗, 避免了已有方法成本较高且原料毒性较大的缺点, 是一种环境友好型方法。

关键词: 五氯化钼; 合成; 环境友好型方法

五氯化钼是一种重要的化合物, 在有机化工领域是重要的催化剂^[1], 用于合成聚戊烯橡胶, 它的组成、纯度、含量以及微量杂质的存在对聚合反应均有较大影响^[2]; 使用五氯化钼来实现钼的气相沉积, 可在金属或非金属表面得到均匀坚硬的钼涂层, 具有耐腐蚀耐高温的特性; 五氯化钼也是制备六羰基钼等金属有机化合物的重要原料^[3], 通过六羰基钼的 MOCVD 技术可以制备优良的金属钼及其化合物薄膜材料、复合包覆材料、金属箔片等等, 在电磁屏蔽、隐身材料等国防军工领域有着重要应用^[4,5,6]。

目前制备五氯化钼的方法主要采用金属钼与氯气反应^[7]。使用金属钼为原料, 成本较高, 同时氯气具有较高毒性和强腐蚀性, 在生产过程中易造成泄漏, 安全性难以得到保证, 并且会造成环境污染。

本文采用三氧化钼与四氯化碳为原料, 通过密闭

体系的中温化学反应制备五氯化钼, 其中三氧化钼是由辉钼矿煅烧制得, 四氯化碳采用常规的工业级试剂。

1 实验

1.1 制备

首先使用分子筛和无水氯化钙分步将四氯化碳脱水, 量取 30ml 加入圆底反应瓶中, 再取 10g 由辉钼矿煅烧制得的 MoO₃ 加入烧瓶后抽粗真空并封口。反应装置如图 1 所示。

然后将反应瓶全部没入油浴锅中加热至一定温度, 保持一定时间, 冷却后取出。溶液变

为棕红色, 并产生黑色针状晶体。将反应瓶打破排出内部气体及溶液, 用四氯化碳将固体产物反复冲洗后密封抽真空保存。

1.2 表征

基金项目: 国家 863 计划基金资助项目(2007AA06Z119, 2009AA03Z116)

采用化学法进行样品成分分析,采用理学 X' TRA X-射线衍射仪对样品进行物相组成分析。

2 结果与讨论

2.1 产物物相分析

通过化学成分分析,产物中 Mo 的质量百分比含量约为 35%。通过 X 射线衍射分析,其衍射峰与五氯化钼标准卡片 (No.74-0826) 相对应,如图 2 所示。

由此推断合成的反应式如下:



2.2 合成温度和时间等反应条件对五氯化钼合成效率的影响

温度和时间是影响 MoCl_5 合成反应的重要因素,二者直接决定 MoCl_5 的合成效率。在确定了原料比 ($\text{MoO}_3:\text{CCl}_4 = 1:4$) 之后,我们对反应温度和时间分别做了研究,由一系列正交实验得到了最佳合成条件。

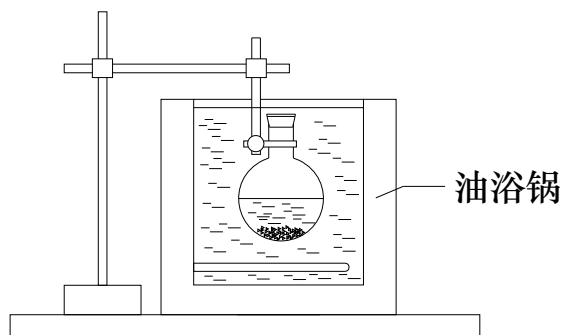


Figure 1. The experimental installation
图 1 实验装置示意图

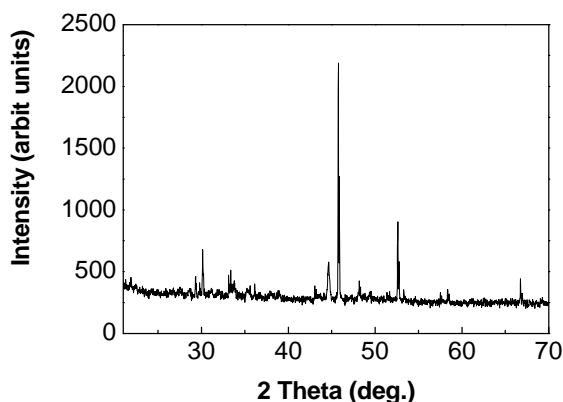


Figure 2. XRD patterns of samples
图 2 合成试样的 XRD 分析

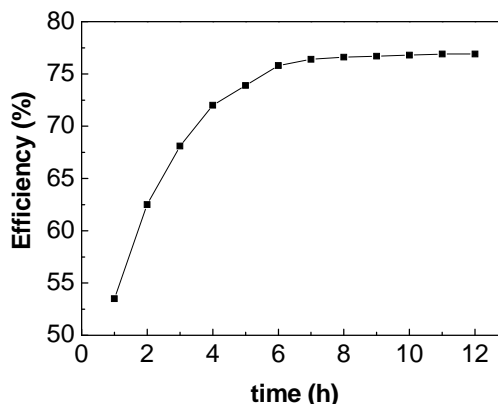


Figure 3. Time dependence of synthesis coefficient
图 3 合成时间对合成效率的影响

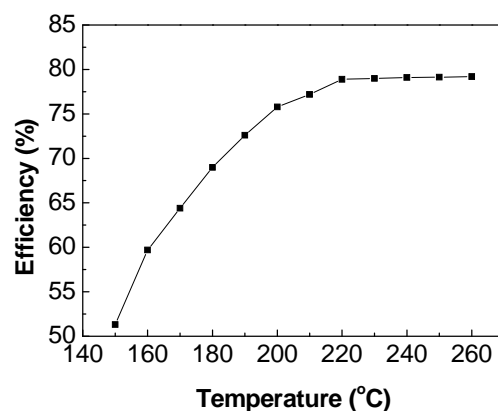


Figure 4. Temperature dependence of synthesis coefficient
图 4 合成温度对合成效率的影响

图 3 反应了合成时间对合成效率的影响。在反应温度一定 (200°C) 时,合成效率随时间呈正比例变化,当反应时间为 6 小时时反应达到平衡。图 4 反应了合成温度对合成效率的影响。在反应时间一定 (6 小时) 时,合成效率随温度呈正比例变化,当反应温度达到 220°C 以上时具有较高的合成效率。

3 结论

使用三氧化钼和四氯化碳为原料在密封条件下制备五氯化钼,是一种环境友好型方法,不仅合成效率高,而且降低能耗,减少污染。当 $\text{MoO}_3 : \text{CCl}_4 = 1:4$,反应时间为 6 小时,反应温度为 220°C 时,能耗与产出比最为合理,合成效率达到最佳值 78.9%。

References (参考文献)

- [1] R. R. Chianelli, Catal. Rev. -Sci. Eng. 26(1984)361

- [2] Shuxin Zhu, Ring Opening Polymerization, Chemical Industry Press, 1987. 233
朱树新, 开环聚合, 化学工业出版社, 1987. 233
- [3] K. Knox, J. Am. Chem. Soc. 79(1957)3358
- [4] M. Kristl, M. Drogenik, In. Chem. Com. 6(2003)68
- [5] L. F. Schneemeyer, M. S. Wrighton, A. Stacy, M. J. Siendo, Appl. Phys. Lett. 36(1980)701
- [6] M. M. Mdleleni, T. Hyeon, K. S. Suslick, J. Am. Chem. Soc. 120(1998)6189
- [7] J. A. A. Kerelear, Rec. Trav. Chinl. 62(1943)597