

水热-热解法制备具有一维纳米结构的 γ - Mn_2O_3

张卫民 宋新宇 李大枝 孙思修*

(山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

关键词: 纳米材料 三氧化二锰 水热反应 纳米棒 纳米管
分类号: O614

水热-热解法吸收了水热法条件温和、产物纯度高、晶粒发育完整、粒径小且分布均匀、无团聚、分散性好、形状可控等优点^[1], 先利用水热反应得到不同形貌的前驱体, 再于空气中焙烧, 是一种制备形貌各异、新颖纳米氧化物的有效方法^[2]。

由于形貌上的特殊性, 一维(1D)材料往往具有某些特异性能。文献^[3]对众多氧化物纳米管和纳米棒的制备和特性进行了综述。制备方法主要包括电化学法^[4]、微乳液法^[5]、直流放电法^[6]、激光协助催化生长法^[7]、溶液法^[8,9]、气相传输法^[10]、有机金属和配合物法^[11], 以及基于各种表面活性剂和介孔二氧化硅、碳纳米管、氧化铝、聚苯乙烯球等的软、硬模板法^[12-17]。但是, 尚未见 1D- Mn_2O_3 的制备报道。 Mn_2O_3 用途广泛, 其高催化活性可用于环保领域分解 N_2O ^[18]; 在半导体制备中, 利用 Mn_2O_3 从废气中去除有机物^[19]; 还可将其用于改善压电陶瓷热稳定性等, 通过喷雾热解醋酸锰溶液或草酸锰热分解制备的 γ - Mn_2O_3 适于制备锂离子电池正极材料 Li-Mn 尖晶石^[20]。本文采用易得的表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)为模板和导向剂, 利用水热-热解法制备了 1D- γ - Mn_2O_3 , 初步探讨了反应机理, 结果表明, 水热温度和时间是影响前驱体及其热解产物形貌的关键因素。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸锰晶体 ($\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (A.R.), 十二烷基

硫酸钠(SDS), 六次甲基四胺 ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) (A.R.), 去离子水 D/max- γ A 型旋转阳极 X 射线粉末衍射仪 (日本理学, $\text{CuK}\alpha$ 放射线, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 50 mA, 步宽 0.02° , 扫描范围 $10^\circ\sim 70^\circ$), JEM-100CXII 透射电子显微镜 (日本电子公司), 加速电压 100 kV。瑞士 Mettler Toledo TGA/SDTA851e 热重分析仪, 升温速度 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 空气气氛, 温度范围 $40\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2 样品的合成

准确称取 $0.6128\text{ g Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 溶于 $10\text{ mL } 0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SDS 溶液中。然后, 加入 $0.175\text{ g } (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 固体, 溶解并混合均匀。将该溶液转入高压釜中, $120\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内水热 $2\sim 15\text{ h}$, 得前驱体; 最后将该前驱体在 $450\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内焙烧 6 h , 得到最终产物。产物用去离子水充分洗涤, $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后表征。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的热重(TG-DTG)分析和物相研究

图 1 是 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 水热制备前驱体的热重(TG-DTG)分析结果。热失重范围在 $100\sim 580\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 之前的失重约占前驱体总重量的 17.4% , 主要归于晶格中水分的释放; $200\text{ }^\circ\text{C}$ 之后的失重率约为总重量的 47.2% 。该阶段反应包括前驱体和 SDS 的分解、各种晶型 MnO_2 的生成、 MnO_2 向 Mn_2O_3 的转化等过程。从 Mn-O 相图可知, β - MnO_2 在 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 以下稳定存在, 而 $430\sim 960\text{ }^\circ\text{C}$ 为 Mn_2O_3 的稳定区, 再升

收稿日期:2003-11-18。收修改稿日期:2004-04-16。

国家自然科学基金资助项目(No.20171029)及山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目。

* 通讯联系人。E-mail:ssx@sdu.edu.cn

第一作者:张卫民,男,35岁,博士研究生;研究方向:溶剂萃取和无机材料。

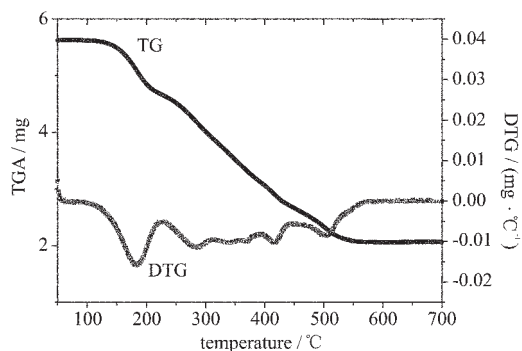


图 1 180 °C 水热 15 h 后前驱体的热重(TG-DTG)分析

Fig.1 TG-DTG analysis of precursor obtained hydrothermally at 180 °C for 15 h

高温,则转化为更稳定的 Mn_3O_4 和 $\text{MnO}^{[21]}$ 。选取 400 °C 焙烧 6 h 的样品,进行物相分析,XRD 显示,目标产物 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 在 400 °C 已经生成。据此分析 400 °C 后的失重主要是表面活性剂 SDS 的分解。观察到产物颜色随焙烧温度升高由棕黄逐渐转变为褐色,反映出锰的化合价随温度升高而降低,产物由 MnO_2 向 Mn_2O_3 转变。目前正采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、光电子能谱(XPS)等手段研究焙烧过程中物相的转化和锰化合价的变化。

前驱体及其不同温度焙烧产物的 XRD 示于图 2。前驱体结晶不良,400 °C 焙烧后物相以 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 为主;在 $d=0.3089$ nm 和 0.2487 nm 附近的峰怀疑是 Mn_3O_4 晶体(112)和(211)晶面衍射峰,与焙烧中部分 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 转化为 Mn_3O_4 有关;另外,在 $2\theta=24.5^\circ$ 附

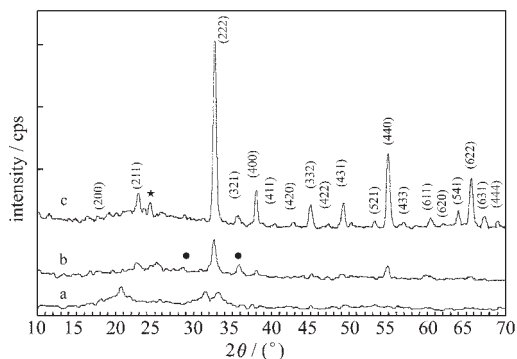


图 2 180 °C 水热 15 h 得到的前驱体 a、及其 400 °C 和 600 °C 焙烧后的产物 b 和 c 的 XRD

Fig.2 XRD patterns of sample (a), precursor obtained hydrothermally at 180 °C for 15 h, sample (b) and (c) prepared after (a) was calcined in air at 400 °C and 600 °C, respectively
(Mn_3O_4 phase was marked with ●, and an unidentified one with ★)

近有不明衍射峰。600 °C 焙烧后,主相 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 各衍射峰变尖锐,晶体生长更完美,晶胞参数 $c=0.9437$ nm, $a=0.9410$ nm,与 JCPDS 标准卡 41-1442 十分接近, $c/a \approx 1$ 显示晶体具有近立方对称性。

2.2 前驱体和焙烧产物的形貌研究

利用水热-热解法制备不同形貌的氧化物,关键是通过水热得到的前驱体形貌稳定,焙烧发生分解和/或氧化后,最终产物仍保持前驱体的形貌。水热温度和时间对前驱体及最终产物的形貌具有重要影响。图 3 是固定 $\text{Mn}/(\text{CH}_2)_6\text{N}_4=2$ 时,不同温度、不同水热时间得到的前驱体及其焙烧产物的透射电镜照片(TEM)。结果显示,水热温度至关重要。120 °C 水热 15 h,产物中颗粒和 1D 结构共存,结晶不良;150 °C 水热 15 h 除得到 1D 结构和小颗粒共存的产物外(图 3b),还观察到片层卷曲现象;而 180 °C 时,只需 2 h 即完全转化为 1D 结构(图 3c)。随水热时间延长,1D 结构逐渐生长,在长度增加的同时,长短分布不均匀,符合 Ostwald 生长机理。水热时间不足,前驱体 1D 结构不稳定,在焙烧过程中崩溃,无法得到 1D- $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 。180 °C 水热 2 h 的产物经 600 °C 焙烧,产物为粒径约 30 nm 的颗粒。而水热 15 h 后(图 3d)相同条件下焙烧,产物仍保持 1D 结构(图 3e),长度从 2~10 μm 不等,宽约 50 nm,长径比超过 20。与前驱体相比,焙烧后产物的长度、宽度和长径比均没有明显变化。另外,从图 3e 箭头所指处和局部放大的 TEM 可以观察到内径约 10 nm 的管状结构。

2.3 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 1D 结构形成机理初探

$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 是一种无毒、水溶性的非离子环状三级胺类四齿配体,可与 Ag^+ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等构筑拓扑结构丰富的超分子聚集体^[22,23],与 Zn^{2+} 形成胺类配合物制备具有管状结构的 ZnO ^[24]。用 KOH 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 代替 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$,均未得到 1D 结构的前驱体,说明 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 并非作为均匀沉淀剂提供 OH^- ,而是与文献^[23]中形成金属离子包合物的作用类似;以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 也没有得到 1D 材料,说明了 Ac^- 的作用;不含 SDS 时, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 与 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 混合溶液经水热也可以得到 1D 前驱体,但是 300 °C 焙烧后,得到 10 nm 左右的颗粒。SDS 之所以能够使前驱体形貌有效保持,原因是 SDS 浓度为 0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,由于远远超过其临界胶束浓度(cmc),可形成棒状胶束,具有晶体生长导向剂的作用, DS^- 与 Mn^{2+} 作用,将晶体生长局限在 1D 范围

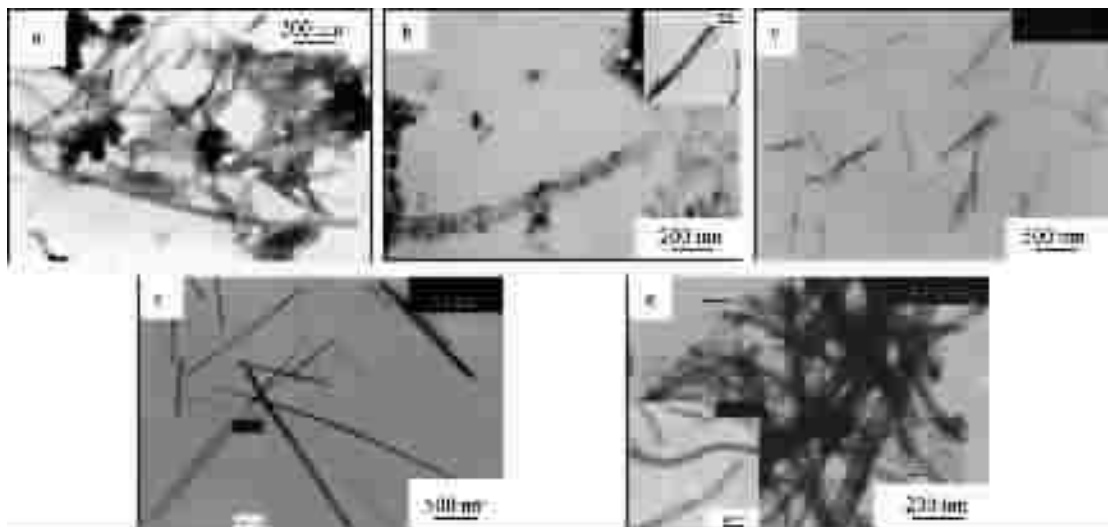


图 3 不同温度、时间制备的水热前驱体[原料配比 $\text{Mn}/(\text{CH}_2)_6\text{N}_4=2:1$, 水热温度和时间 120°C , 15 h (a), 150°C , 15 h (b); 180°C , 2 h(c); 180°C , 15 h(d)]和前驱体 d 经 600°C (e)焙烧 6 h 的 TEM 照片

Fig.3 TEM images for precursors obtained hydrothermally at 120°C (a) and 150°C (b) for 15 h, 180°C for 2 h (c) and 15 h (d), and the final product (e) calcined from (d) at 600°C for 6 h

内^[25]。棒状和管状结构的生成往往相互竞争^[3],本研究也发现了纳米管、棒的共存现象。TEM 结果表明,管状 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的形成是水热阶段片层卷曲造成的。总之,该 1D 材料的形成是多因素协同作用的结果,这些因素包括 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的晶体结构、体系中的 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 、 Ac^- 和 SDS。

参 考 文 献

- [1] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文勤) *Inorganic Synthetic and Preparative Chemistry*(无机合成与制备化学), Beijing: Higher Education Press, **2001**.
- [2] ZHANG Wei-Min(张卫民), SUN Si-Xiu(孙思修), YU Hai-Yun(俞海云) et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(Chem. J. Chinese. Univ.), **2003**,**24**(12),2151.
- [3] Greta R. P., Krumeich F., Nesper R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**,2446.
- [4] Xu D., Xu Y., Chen D. et al. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**,520.
- [5] Liu Y., Wang G., Xu C. et al. *Chem. Commun.*, **2002**,1486.
- [6] Seeger T., Kohler-Redlich P., Rühle M. *Adv. Mater.*, **2000**, **12**,279.
- [7] Gudixsen M. S., Lieber C. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**, 8801.
- [8] Trentler T. J., Hickman K. M., Goel S. C. et al. *Science*, **1995**,**270**,1791.
- [9] Gates B., Yin Y., Xia Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**,12582.
- [10] Wu Y., Yang P. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**,605.
- [11] Soulantica K., Maisonnat A., Senocq F. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**,2983.
- [12] Martin C. R. *Science*, **1994**,**266**,1961.
- [13] Huang M. H., Choudrey A., Yang P. D. *Chem. Commun.*, **2000**,1063.
- [14] Tang C., Fan S., Lamy de la Chapelle M. et al. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**,1346.
- [15] Lakshmi B. B., Dorhout P. K., Martin C. R. *Chem. Mater.*, **1997**,**9**,857.
- [16] Wang D., Caruso R. A., Caruso F. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**, 364.
- [17] Shi X., Han S., Sanedrin R. J. et al. *Nano. Lett.*, **2002**,**2**, 289.
- [18] Qi G., Yang R. T., Chang R. *Catal. Lett.*, **2003**,**87**,67.
- [19] Doheim M. M., Ahmed A. S., El-Boohy H. A. et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2002**,**254**,583.
- [20] LAI Qiong-Yu(赖琼钰), LU Ji-Zheng(卢集政), XIAO Shu-Xing(肖淑兴) et al. *Yingyong Huaxue*(Chinese J. Appl. Chem.), **1999**,**16**(2),56.
- [21] Paulsen J. M., Dahn J. R. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**,3065.
- [22] ZHENG Shao-Liang(郑绍良), TONG Ming-Liang(童明良), CHEN Xiao-Ming(陈小明) *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2002**,**18**(1),17.
- [23] LI Bao-Long(李宝龙), SONG Le-Xin(宋乐新), DING Jian-Gang(丁建刚) et al. *Jiegou Huaxue*(Chinese J. Struct. Chem.), **1998**,**17**(3),209.
- [24] Vayssieres L., Keis K., Hagfeldt A. et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**,4395.
- [25] Kuang D., Xu A., Fang Y. et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**,1747.

Synthesis of γ - Mn_2O_3 with One-Dimensional Nanostructures via Hydrothermal Treatment Followed by Decomposition

ZHANG Wei-Min SONG Xin-Yu LI Da-Zhi SUN Si-Xiu*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

γ - Mn_2O_3 with one dimensional (1D) nanostructure was prepared via hydrothermal treatment followed by decomposition. Transmission electron microscope (TEM) images showed that nanorods coexisted with nanotubes, with the aspect ratio higher than 20 and the inner diameter of nanotubes about 10 nm. TGA-DTG, XRD and TEM were used to characterize the products. The factors of hydrothermal treating temperature, holding time and high concentration of SDS played important roles in the formation and growth of the 1D nanostructures.

Keywords: **nanomaterials** **manganese oxide** **hydrothermal synthesis** **nanorods**
 nanotubes