

多枝状 γ -MnOOH 的低温水热合成与表征

糜裕宏^{1,2} 张孝彬^{*1,2} 周胜名² 王杏花² 贺狄龙² 王俊莲²

(¹ 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(² 浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

关键词: 羟基氧化锰; 多枝状物; 水热法; 单晶

中国分类号: O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)12-2242-05

Low Temperature Hydrothermal Synthesis and Characterization of γ -MnOOH Multipods

MI Yu-Hong^{1,2} ZHANG Xiao-Bin^{*1,2} ZHOU Sheng-Ming²

WANG Xing-Hua² HE Di-Long² WANG Jun-Lian²

(¹ State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: γ -MnOOH multipods were synthesized by a low temperature hydrothermal method. The synthetic procedure is based on the use of PEG200 to reduce KMnO_4 upon controlling the volume of PEG200. Powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and selected area electron diffraction (SAED) were used to characterize the products. All pods of them are single crystals, the diameter of each pod is about 40~120 nm and the length is about 800~2 400 nm. A possible formation mechanism was proposed that the intermediate products with a lamellar morphology curled into γ -MnOOH nanorods during the reaction process at first, and then γ -MnOOH multipods formed for the multi-nuclei growth on the tips of the γ -MnOOH nanorods when they were good crystallization.

Key words: MnOOH; multipods; hydrothermal method; single crystals

0 引 言

纳米晶体合成时的形态可控仍然是现代材料化学的一个重要目标。与纳米颗粒相比,一维纳米材料(纳米棒或纳米线)由于其独特的性能及其在纳米器件上广泛的应用更为人们关注。由一维纳米材料组装的复杂纳米结构及其性能的研究已成为当前纳米材料研究的趋势。例如,分枝状 MnS ^[1]、 CdSe ^[2]、 ZnO ^[3]、 CdTe ^[4]、 Au ^[5]、 CdS ^[6]等纳米棒组成的复杂纳米结构的合成,不但为利用离散的一维纳米材料独特的光学

和电学性能提供了可能,而且还发现了这种三维结构引起的新的现象。

锰的氢氧化合物在电化学、电池、电致变色等领域都有着十分重要的用途^[7-9]。 MnOOH 亦可作为 Li-Mn-O 尖晶石结构和 MnO_2 等其他锰氧化合物^[8-10]的前驱体,如 Yang 等^[10]在空气中简单煅烧 γ -MnOOH 纳米棒,得到了 β - MnO_2 、 α - Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 纳米棒。最近,关于分枝状锰氧化合物的合成有少量的报道。David 等^[11]用高温溶液法合成了六分枝 MnO , Zhong 等^[12]得到了多分枝哑铃形 MnO , Zheng 等^[13]用低温回

收稿日期:2006-05-26。收修改稿日期:2006-09-14。

国家自然科学基金资助项目(No.50571087)。

*通讯联系人。E-mail: zhangxb@zju.edu.cn

第一作者:糜裕宏,男,27岁,博士研究生;研究方向:纳米材料制备和应用。

流法合成了分枝状的 α -MnO₂。关于 MnOOH 纳米材料的报道,主要是合成 MnOOH 一维纳米线。例如,董喜燕等^[14]利用反胶束法制备了直径在 10 nm 左右,长度在 200 nm 左右的多晶 MnOOH 纳米线。Sharma 等^[15]和 Sun 等^[9]在表面活性剂辅助下水热合成了 MnOOH 单晶纳米棒。Zhang 等^[16]和 Xi 等^[17]以高锰酸钾作为锰源,以无机盐(NH₄Cl、KIO₃)作为还原剂在无表面活性剂辅助下水热合成了 MnOOH 单晶纳米棒。Zhang 等^[18]和 Zhang 等^[19]以高锰酸钾作为锰源与有机物还原剂(乙醇、甲苯)在无表面活性剂辅助下水热合成了直径分布各不相同的 MnOOH 单晶纳米棒。本文报道用既具有长链结构,又具有还原性的聚乙二醇与高锰酸钾低温水热反应,合成了多枝状的 γ -MnOOH。

1 实验部分

1.1 试剂

高锰酸钾(KMnO₄)、聚乙二醇 200(PEG200)、无水乙醇均为市售分析纯试剂。

1.2 实验方法

水热反应在容积为 140 mL 的聚四氟乙烯内衬水热反应釜中进行。首先,将 0.325 g KMnO₄ 和 0~45 mL 的 PEG200 加入到 60 mL 的去离子水中,充分搅拌(约 30 min),混合均匀后,再用去离子水调节混合溶液的体积为 112 mL (反应釜容积的 80%);然后,将混合溶液加入到聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,密封反应釜,在 120 °C 下保温 4 h,待自然冷却至室温后打开反应釜,用去离子水及无水乙醇洗涤沉淀 3~5 次,除去未反应完的离子及 PEG200;最后,将洗涤后的沉淀在 60 °C 下烘干过夜即为所得最终产物。

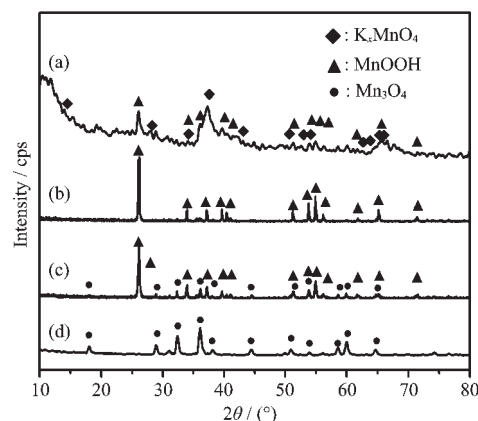
1.3 样品表征

使用 JEM-200CX 透射电子显微镜(TEM)、Philips CM30FEG 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和 D/max-RA 转靶 X 射线衍射仪(XRD)对样品形貌和结构进行分析。

2 结果与讨论

2.1 PEG200 体积数对反应产物的影响

表 1 列出了 PEG200 和 KMnO₄ 反应的具体反应条件和反应产物。图 1 为表 1 中反应产物对应的 XRD 图谱。从表 1 可以看出,反应产物随着所用 PEG200 体积数的变化有所不同,PEG200 体积数在 40 mL 以上,其产物 XRD 图谱如图 1(d),所有衍射峰都说明得到的产物为纯四方相 Mn₃O₄ [空间群: *I4₁/amd*(No.141)],晶格参数 $a=0.576\ 2\ \text{nm}$, $c=0.946\ 9\ \text{nm}$,与卡片 JCPDS 24-0734 相符合。PEG200 体积数为 2~20 mL 时,其产物 XRD 图谱如图 1(b),所有衍射峰都说明得到的产物为纯单斜相的 MnOOH [空间群: *P2₁/c*(No.14)],晶格参数 $a=0.530\ 4\ \text{nm}$, $b=0.527\ 7\ \text{nm}$, $c=0.530\ 4\ \text{nm}$, $\beta=114.38^\circ$,与卡片 JCPDS 88-0649 相符合。PEG200 体积数为 20~40 mL 时,其产物为 MnOOH 和 Mn₃O₄ 的混合物。PEG200 体积数为 0~2 mL 时得到的是 MnOOH、K₂MnO₂ 等的混合物。



(a) 1 mL; (b) 15 mL; (c) 30 mL; (d) 45 mL

图 1 不同体积 PEG200 水热还原 KMnO₄ 反应产物的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the products of the reaction of KMnO₄ and different volume of PEG200

2.2 PEG200 体积数对 γ -MnOOH 形貌的影响

PEG200 体积数在 2~10 mL 时,得到的产物主要是直径均匀的 γ -MnOOH 纳米线,其直径约为 40~

表 1 PEG200 和 KMnO₄ 反应的反应条件和反应产物

Table 1 Reaction condition and results for the reaction of PEG200 and KMnO₄

Volume of PEG200 / mL	Reaction temperature / °C	Reaction time / h	Composites of the products (XRD results)
0~2	120	4	K ₂ MnO ₂ + MnOOH
2~20	120	4	MnOOH
20~40	120	4	MnOOH + Mn ₃ O ₄
>40	120	4	Mn ₃ O ₄

60 nm, 长度约为 2~10 μm , 有少量分枝状的 $\gamma\text{-MnOOH}$, 其 TEM 照片如图 2 所示。PEG200 体积数在 10~20 mL 时, 得到的产物主要是分枝状的 $\gamma\text{-MnOOH}$ (80% 以上), 各分枝的直径约为 40~120 nm, 长度约为 800~2400 nm, 其 TEM 照片如图 3 所示。图 3a 为分枝状 $\gamma\text{-MnOOH}$ 的低倍 TEM 照片, 图 3b、3c、3d 分别为二、三、四分枝 $\gamma\text{-MnOOH}$ 的高倍 TEM 照片。从图 3 中 $\gamma\text{-MnOOH}$ 的高倍 TEM 照片可以看出各分枝在交叉处是一个整体, 说明生成产物确实为多枝状的 $\gamma\text{-MnOOH}$, 而不是简单的由于纳米棒本身的表面张力自组装而成, 这可在图 4 中三分枝 $\gamma\text{-MnOOH}$ 的 HRTEM 照片中进一步得到证实。图 4 为图 3c 矩形 II 处 $\gamma\text{-MnOOH}$ 三分枝交叉处的 HRTEM 照片及矩形 I、II、III 处的选区电子衍射 (SAED) 照片。从图 4a 的 HRTEM 照片清晰的晶格条纹和图 4b、4d 的 SAED 的斑点可以看出, 合成的分枝状 $\gamma\text{-MnOOH}$ 各分枝具有良好的单晶结构。图 4a HRTEM 照片可以看出分枝交叉处晶界非常规整, 但从图 4c

的 SAED 的斑点可以看出其并非单晶结构, 面间距为 0.263 nm 和 0.252 nm 晶面分别对应 $\gamma\text{-MnOOH}$ 的 (020) 和 (111) 晶面, 可计算知晶带轴的方向为 $[10\bar{1}]$, $\gamma\text{-MnOOH}$ 各分枝的生长方向为 $[101]$ 。

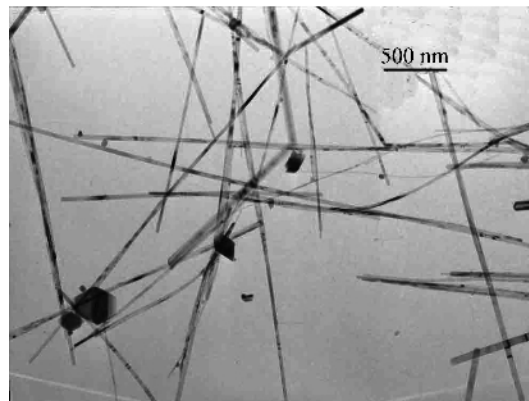
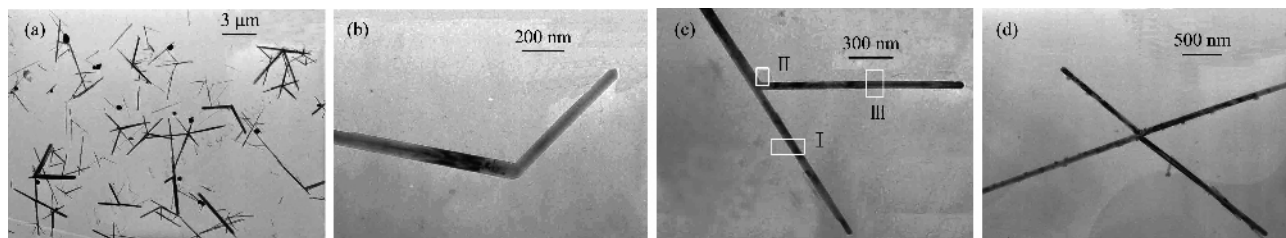


图 2 0.325 g KMnO_4 与 5 mL PEG200 反应得到的产物的 TEM 图

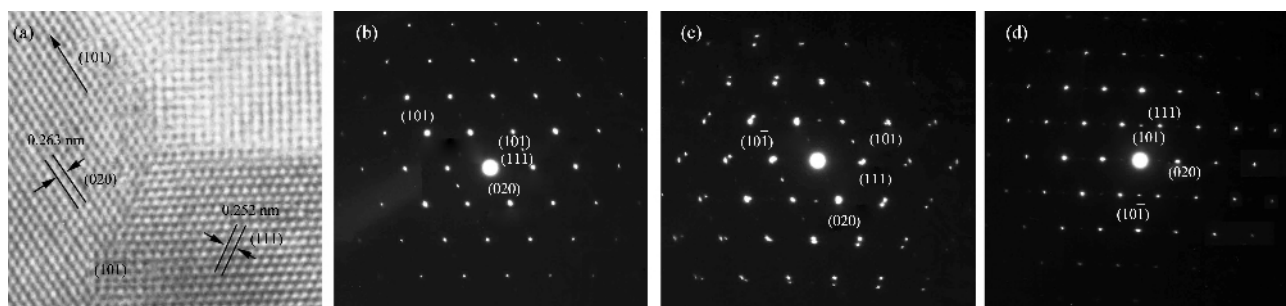
Fig.2 TEM pattern of the products of the reaction of 0.325 g KMnO_4 and 5 mL PEG200



(a) low magnification TEM pattern of $\gamma\text{-MnOOH}$; (b) bipods $\gamma\text{-MnOOH}$; (c) tripods $\gamma\text{-MnOOH}$; (d) tetrapods $\gamma\text{-MnOOH}$

图 3 0.325 g KMnO_4 与 15 mL PEG200 反应得到的 $\gamma\text{-MnOOH}$ 的 TEM 图

Fig.3 TEM patterns of the products of the reaction of 0.325 g KMnO_4 and 15 mL PEG200



(a) HRTEM pattern of rectangle II; (b) SAED pattern of rectangle I;
(c) SAED pattern of rectangle II; (d) SAED pattern of rectangle III

图 4 图 3c 矩形 II 处的 HRTEM 图谱及矩形 I、II、III 处的选区电子衍射 (SAED) 图

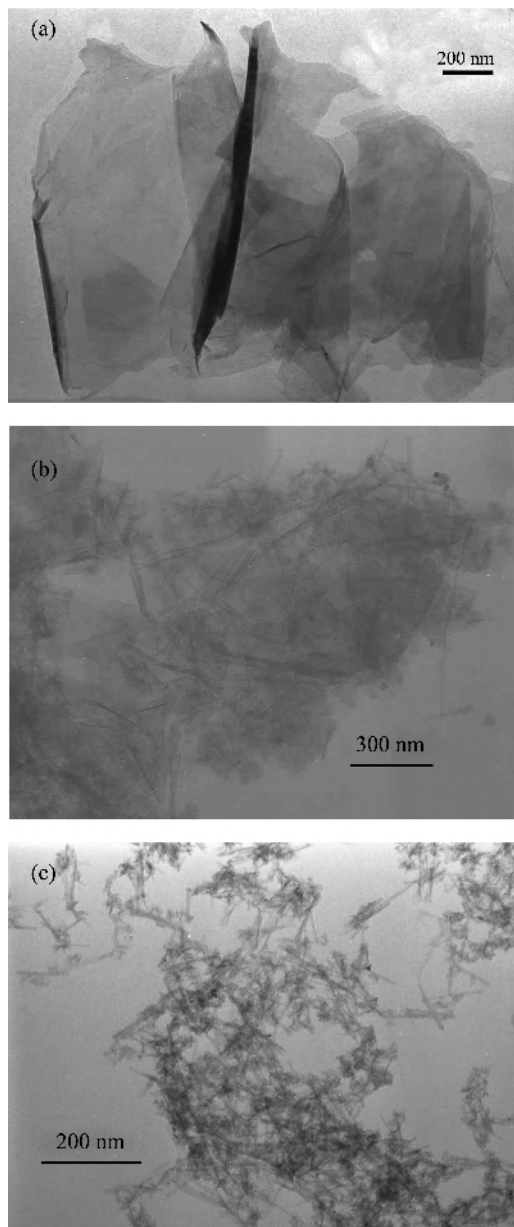
Fig.4 HRTEM pattern of the rectangle II and the SAED pattern of the rectangle I, II and III in Fig.3

2.3 分枝状 $\gamma\text{-MnOOH}$ 的形成机制初探

为了研究多枝状 $\gamma\text{-MnOOH}$ 的形成机制, 实验在保持其他条件不变的情况下, 改变了保温时间, 以观察产物在形成过程中形态的变化。图 5 为 0.325 g KMnO_4 与 5 mL PEG200 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 2、2.5 和

3 h 时得到产物的 TEM 图。从图 5 可以看出, PEG200 体积数较小时合成 $\gamma\text{-MnOOH}$ 纳米棒的中间产物中均存在层状物, 它们都有卷曲的趋势, 而且反应时间越长层状物中间物卷曲得越厉害, 最后卷曲形成 $\gamma\text{-MnOOH}$ 纳米棒。层状物中间物卷曲形成

纳米棒在参考文献^[16,20-22]中有类似报道。但 PEG200 体积数较大时可能生成多枝状 γ -MnOOH 速度很快,只是偶尔观察到层状物中间产物的出现,没有观察到 PEG200 体积数较小时层状物中间产物逐步卷曲的现象。多枝状 γ -MnOOH 形成机制可能是先由层状中间物卷曲形成 γ -MnOOH 一维纳米棒,这个过程和 PEG200 体积数较小时层状中间物卷曲形成 γ -MnOOH 一维纳米棒相同。由于反应溶液中



(a) 2 h; (b) 2.5 h; (c) 3 h

图 5 0.325 g KMnO_4 与 5 mL PEG200 在 120 °C 下反应 2, 2.5 和 3 h 时得到产物的 TEM 图

Fig.5 TEM patterns of the product of the reaction of 0.325 g KMnO_4 and 5 mL PEG200 at 120 °C for 2, 2.5 and 3 h, respectively

PEG200 体积数较大, 水溶液中 KMnO_4 浓度相对提高, 这有利于晶体多核生长^[23]。随着 γ -MnOOH 一维纳米棒的进一步晶化, 在 γ -MnOOH 纳米棒的端部多核生长得到分枝状 γ -MnOOH^[24]。

3 结 论

本文以高锰酸钾作为锰源, PEG200 作为还原剂, 通过调节 PEG200 的体积数首次合成了多枝状的 γ -MnOOH。利用 XRD、TEM、HRTEM、SAED 对合成的多枝状 γ -MnOOH 的结构和形貌进行了表征, 发现各分枝具有良好的单晶结构, 其直径为 40~120 nm, 长度为 800~2 400 nm。对多枝状 γ -MnOOH 的形成机理进行了初步探讨, 认为其形成原因可能是反应过程中先由层状中间物卷曲形成 γ -MnOOH 一维纳米棒, 随着纳米棒的进一步晶化, 在 γ -MnOOH 纳米棒的端部多核生长成分枝状 γ -MnOOH。

参考文献:

- [1] Jun Y W, Jung Y Y, Cheon J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 615~619
- [2] Peng Z A, Peng X G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 3343~3353
- [3] Zhang Y K, Xu Y S, Ouyang R L, et al. *Mater. Lett.*, **2005**, **59**: 1866~1870
- [4] Kanaras A G, Snnichson C, Liu H T, et al. *Nano. Lett.*, **2005**, **5**: 2164~2167
- [5] Chen S, Wang Z L, Ballato J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 16186~16187
- [6] Guo F, Lu Q Y, Xie S H, et al. *Adv. Mater.*, **2002**, **14**: 1537~1540
- [7] Al-Sagheer F A, Zaki M I. *Colloid Surf. A*, **2000**, **173**: 193~204
- [8] Kanasaku T, Amezawa K, Yamamoto N. *Solid State Ion*, **2000**, **133**: 51~56
- [9] Sun X D, Ma C L, Wang Y D, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, **5**: 747~750
- [10] Yang Z H, Zhang Y C, Zhang W X, et al. *J. Solid State Chem.*, **2006**, **179**: 679~684
- [11] David Z, Nicola P, Nathalie F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 15034~15035
- [12] Zhong X H, Xue R G, Sun L T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 2~4
- [13] Zheng Y H, Cheng Y, Bao F, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006**, **286**: 156~161
- [14] DONG Xi-Yan (董喜燕), ZHANG Xing-Tang (张兴堂), CHENG Gang (程纲), et al. *Huaxue Xuebao (Acta Chim.*

- Sinica*), **2004**,**62**:2441~2143
- [15]Sharma P K, Whittingham M S. *Mater. Lett.*, **2001**,**48**:319~323
- [16]Zhang Y G, Liu Y, Guo F, et al. *Solid State Commun.*, **2005**, **134**:523~527
- [17]Xi G C, Peng Y Y, Zhu Y C, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2004**,**39**: 1641~1648
- [18]Zhang W X, Yang Z H, Liu Y, et al. *J. Cryst. Growth*, **2004**, **263**:394~399
- [19]Zhang C Y, Qiao T, Hu X Y, et al. *J. Cryst. Growth*, **2005**, **280**:652~657
- [20]Wang X, Li Y. *Chem. Commun.*, **2002**,**2**:764~765
- [21]Wang X, Li Y. *Chem. Eur. J.*, **2003**,**9**:300~306
- [22]Yang J, Zeng J, Yu S, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**:3259~3263
- [23]Peng Z, Peng X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:3343~3353
- [24]Manna L, Scher E, Alivisatos A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:12700~12706