



α -MnO₂ 和 β -MnO₂ 纳米棒的制备和催化性能研究

宋旭春^{*,1} 杨 娥¹ 郑遗凡² 王 芸¹

(¹ 福建师范大学化学系, 福州 350007)

(² 浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310014)

关键词: 二氧化锰; 纳米棒; 催化剂

中图分类号: O642

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0919-04

Synthesis and Catalytic Activity of α -MnO₂ and β -MnO₂ Nanorods

SONG Xu-Chun^{*,1} YANG E¹ ZHENG Yi-Fan² WANG Yun¹

(¹ Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

(² College of Chemical Engineering and Materials Sciences, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract: α -MnO₂ and β -MnO₂ nanorods were prepared directly by facile hydrothermal process at 150 °C and 220 °C, respectively. The as-prepared α -MnO₂ and β -MnO₂ nanorods were shown to be phase-pure single crystallites as evidenced by XRD, TEM and SEM results. Further experiments show that the as-prepared α -MnO₂ and β -MnO₂ nanorods have catalytic effect on the oxidation and decomposition of the methylene blue (MB) dye with H₂O₂. The catalytic activity of β -MnO₂ is much higher than that of α -MnO₂.

Key words: manganese oxide; nanorod; catalyst

锰通常以 3 种价态存在 (Mn²⁺, Mn³⁺和 Mn⁴⁺), 相应的氧化物为 MnO、MnO₂、Mn₂O₃ 和 Mn₃O₄, 其中二氧化锰是重要的电极活性材料和氧化还原反应的催化剂^[1-3]。现已知二氧化锰有 5 种晶型结构, 不同晶型结构的二氧化锰的物理和化学性能均不相同。近年来, 一维纳米材料(纳米管、纳米棒、纳米线和纳米带等) 以其特殊的物性及在纳米器件方面的潜在应用, 受到了广泛关注^[4-8]。一维纳米二氧化锰材料具有更大的比表面积和更高的表面能, 可望具有更高的催化活性。通过一个简单的方法调控合成不同晶型的一维二氧化锰纳米材料, 并且研究结构和形貌对其电学和催化活性的影响有着重要的意义。Yuan 等^[9]在水热条件下, 通过处理商品 γ -MnO₂ 顺

利的制备了 γ -MnO₂ 纳米线; Gao 等^[10]通过水热反应还原 KMnO₄ 制备了 α -MnO₂ 纳米线; Xi 等^[11]通过高温煅烧 γ -MnOOH 纳米棒合成了 β -MnO₂ 纳米棒。本工作用温和的水热方法, 通过简单的调节水热温度制备了单晶 α -MnO₂ 和 β -MnO₂ 纳米棒, 并研究了不同晶型的二氧化锰纳米棒催化过氧化氢降解亚甲基蓝过程中的催化性能。

1 实验部分

1.1 α -MnO₂ 和 β -MnO₂ 纳米棒的合成

称取 1.5 g MnSO₄ 溶于 10 mL 去离子水中, 在搅拌下加入 KClO₃ 溶液(2.5 g KClO₃ 溶于 10 mL 去离子水), 然后将所获得的溶液转移到 50 mL 聚四

收稿日期: 2007-01-08。收修改稿日期: 2007-03-17。

福建省自然科学基金(No.2006J0153, E0610006)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: songxuchunfj@163.com

第一作者: 宋旭春, 男, 35 岁, 副教授; 研究方向: 无机纳米材料。

氟乙烯内衬的高压釜中, 加去离子水至釜容积的 80%, 分别在 150 和 220 °C 保温 12 h, 待冷却后将所得沉淀用去离子水洗涤并在 60 °C 干燥, 分别得到的产物即是 α - MnO_2 和 β - MnO_2 纳米棒。

1.2 分析与表征

利用 Thermo ARL SCINTAG X'TRA X 射线衍射仪进行 X 射线衍射分析 (XRD), 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15406\text{ nm}$, 管压 45 kV, 管流 40 mA, 步进扫描, 步长 0.02° , 步扫时间为 2 s。利用 Hitachi S-4700 II 场发射扫描电镜 (SEM, 25 kV) 和 JEM200CX 透射电镜 (TEM, 120 kV) 观察其形貌。

1.3 催化性能评价

取 250 mL 亚甲基蓝溶液 ($50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 置于反应器中, 将反应器放入 30 °C 的恒温水浴中以保证催化反应的温度恒定, 然后将 0.2 g 的催化剂放入反应器中, 待分散后加入 20 mL 30% 的 H_2O_2 。每隔 10 min 间隔取出样品 5 mL, 4000 min^{-1} 离心分离 5 min, 取上层清液, 用 721 型分光光度计测吸光度, 根据最大吸收波长 665 nm 处的吸光度计算亚甲基蓝溶液浓度的变化, 以 c/c_0 表示亚甲基蓝溶液褪色程度, c 为催化降解后亚甲基蓝溶液浓度, c_0 为亚甲基蓝溶液原始浓度。

2 结果与讨论

图 1 为分别在 130、150、190、220 °C 不同水热温度下制得的 MnO_2 纳米棒的 SEM 照片。由 SEM 图可以看到, 在水热温度 130 °C 条件下制得的 MnO_2 纳米棒的平均长度为 200 nm 左右, 平均直径 50 nm, 产物中含有少量 MnO_2 纳米颗粒 (图 1a)。当水热反应在 150 °C 时, 从图 1b 中可以看到, 一个高质量的 MnO_2 纳米棒被合成, 产物中纳米棒的纯度几乎达到了 100%, 并且纳米棒的长度和直径分布均匀, 纳米棒长达几微米, 直径 50 nm。继续升高水热反应温度到 190 °C, 合成的 MnO_2 纳米棒的形貌发生改变, MnO_2 纳米棒长度降低到 500 nm 左右 (图 1c)。图 1d 显示了在 220 °C 水热条件下制备的 MnO_2 纳米棒的 SEM 图, 从 SEM 图上可以看到 MnO_2 纳米棒的直径显著增加, 直径在 100~150 nm 之间, 长度约 4 μm 。

图 2 为分别在 130、150、190、220 °C 不同水热温度下制得的 MnO_2 纳米棒的 XRD 图。XRD 图中, 在 130 和 150 °C 条件下得到的 MnO_2 纳米棒 (图 2a 和图 2b) 的所有衍射峰都可以标定为四方晶系 α - MnO_2 , 与 JCPDS 卡片 44-0141 一致, 且没有其他

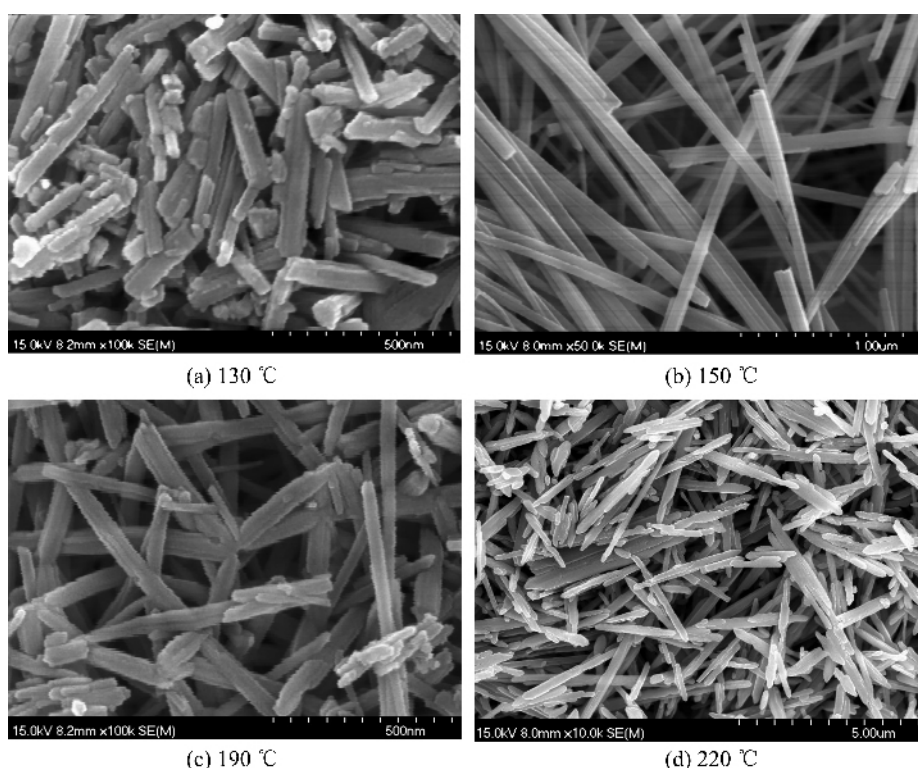


图 1 不同水热温度条件下合成 MnO_2 纳米晶的 SEM 图

Fig.1 SEM images of the as-prepared samples obtained at different hydrothermal temperatures

杂质峰,表明产品为纯净的 α - MnO_2 。150 °C条件下得到的 α - MnO_2 纳米棒的衍射峰强度比130 °C得到的纳米棒的衍射峰强度略有增强,这表明 α - MnO_2 纳米棒晶化程度随反应温度的升高渐趋完整。图2c显示了190 °C水热温度下制得的 MnO_2 纳米棒的XRD图。从图上可以发现产物是 α - MnO_2 和 β - MnO_2 两种晶型的混和物。在220 °C水热温度下制得的 MnO_2 纳米棒的XRD图中的所有衍射峰都可以标定为四方晶系 β - MnO_2 ,与JCPDS卡片24-0735一致,且没有其他杂质峰,表明产品为纯净的 β - MnO_2 。

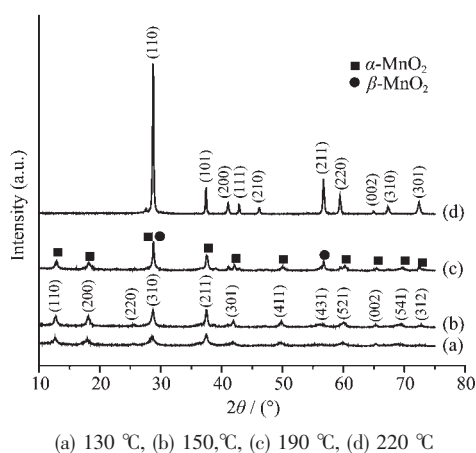


图2 不同水热温度条件下合成 MnO_2 纳米棒的XRD图

Fig.2 XRD pattern of the as-prepared samples at different hydrothermal temperatures

图3为 α - MnO_2 和 β - MnO_2 纳米棒的TEM照片,图3a显示了150 °C制备的 α - MnO_2 纳米棒的直径在50 nm左右,长度1~4 μm 。右上角为插入的选区电子衍射花样,选区电子衍射花样显示了 α - MnO_2 纳米棒为单晶。220 °C水热温度下制得的 β - MnO_2 纳米棒的TEM照片显示在图3b,选区电子衍射花样显示了 β - MnO_2 纳米棒为单晶。

图4显示了 α - MnO_2 和 β - MnO_2 纳米棒催化过氧化氢降解亚甲基蓝的曲线,由图4a、4b、曲线可见,当分别在亚甲基蓝水溶液中单独加入0.2 g α - MnO_2 、 β - MnO_2 纳米棒后,亚甲基蓝溶液的浓度仅仅有较小的改变,这种浓度的改变是由于亚甲基蓝在 α - MnO_2 和 β - MnO_2 纳米棒表面吸附的结果。图4c曲线显示了在亚甲基蓝水溶液中单独加入20 mL H_2O_2 (30%)后的溶液浓度变化曲线。结果显示,单独的 H_2O_2 不能氧化降解亚甲基蓝。当在亚甲基蓝溶液中同时添加20 mL H_2O_2 (30%)和0.2 g MnO_2 纳米

棒时,由图4d、4e曲线可以看到溶液中的亚甲基蓝被显著的氧化分解。比较不同晶型的二氧化锰纳米棒的催化曲线,可以看到220 °C下制得的 β - MnO_2 纳米棒的催化活性比150 °C制得的 α - MnO_2 纳米棒催化活性高。

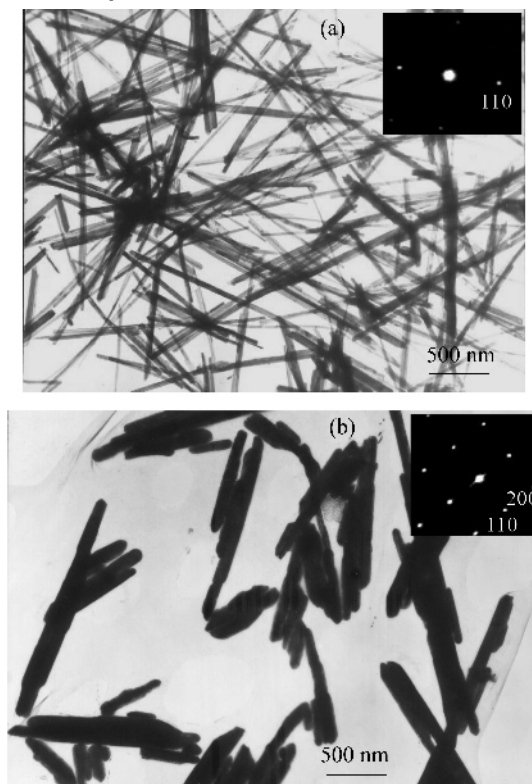
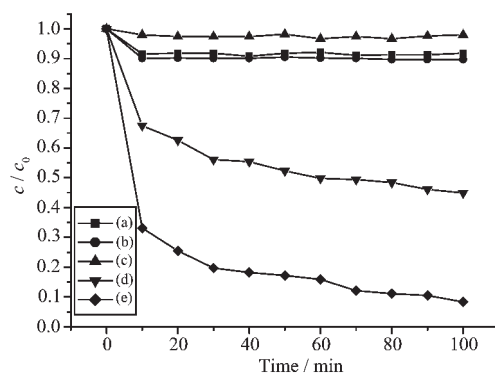


图3 α - MnO_2 (a)和 β - MnO_2 (b)纳米棒的TEM图
Fig.3 TEM images of α - MnO_2 (a) and β - MnO_2 (b) nanorods



(a) MB + α - MnO_2 , (b) MB + β - MnO_2 , (c) MB + H_2O_2 ,
(d) MB + H_2O_2 + α - MnO_2 , (e) MB + H_2O_2 + β - MnO_2

图4 纳米棒催化过氧化氢降解亚甲基蓝(MB)的曲线
Fig.4 Time profiles of MB degradation of H_2O_2 catalyzed by nanorods

通常过氧化氢氧化降解有机染料的活性物质被认为是 H_2O_2 分解所产生的3种自由基: $\cdot\text{OH}$ 、

$\text{HOO}\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ [12]。这些自由基具有非常强的氧化作用可以氧化染料分子从而破坏它们的结构,最终使其降解。图5显示了在反应体系中分别加入 0.1、0.2 和 0.3 g $\beta\text{-MnO}_2$ 纳米棒催化过氧化氢降解亚甲基蓝曲线。亚甲基蓝的降解率随着催化剂用量的增加先是增加,当催化剂用量达到 0.2 g 后继续增加催化剂用量,亚甲基蓝的降解率反而下降。在体系中加入 0.3 g 催化剂时,反应的初期可以明显的观察到体系中有大量的 O_2 逸出, O_2 不能使亚甲基蓝分子发生氧化降解。所以当增加催化剂用量时,在相同的时间里消耗了 H_2O_2 产生 O_2 反而不利于亚甲基蓝分子发生氧化降解。根据实验结果, $\beta\text{-MnO}_2$ 纳米棒催化过氧化氢降解亚甲基蓝的催化反应机制可能是一个吸附-氧化降解-解吸的过程。首先, H_2O_2 和亚甲基蓝被吸附到 MnO_2 纳米棒表面;第二步 H_2O_2 被 MnO_2 纳米棒表面的活性中心催化分解为 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{HOO}\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由基,这些初生的自由基一部分在催化剂表面扩散并且和吸附的亚甲基蓝分子反应使其氧化降解,另一部分自由基从催化剂表面解吸并扩散到溶液中与溶液中的亚甲基蓝反应,氧化降

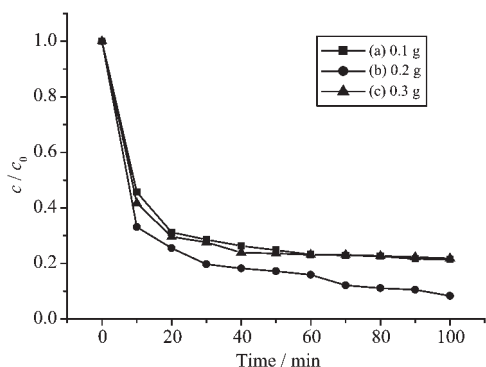


图5 催化剂的用量对催化亚甲基蓝降解效果的影响

Fig.5 Influence of catalyst concentration on MB degradation

解亚甲基蓝;最后,催化剂表面吸附的亚甲基蓝氧化降解后的小分子从 $\beta\text{-MnO}_2$ 纳米棒表面解吸进入溶液,使催化剂表面的活性位恢复。上述亚甲基蓝在催化剂表面和液相的降解机制与过量的催化剂反而使亚甲基蓝的降解率下降这一实验结果相符合。过量的催化剂使大量 H_2O_2 分解产生 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{HOO}\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由基,进而使溶液中自由基浓度增加。自由基活性高,相互作用而终止并生成 O_2 , O_2 不能使亚甲基蓝分子发生氧化降解。

参考文献:

- [1] Cheng F Y, Zhao J Z, Song W N, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:2038~2044
- [2] Zheng D S, Sun S X, Fan W L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:16439~16443
- [3] Wang X, Li Y D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**:2880~2881
- [4] Cheng B, Russell J M, Shi W S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:5971~5973
- [5] Zhang Y X, Li G H, Jin X Y, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **365**:300~304
- [6] Li Y B, Bando Y, Golberg D, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **367**:214~218
- [7] Sun X M, Li Y D. *Chem. Eur.*, **2003**, **9**:2229~2238
- [8] Liu B, Zeng H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:4430~4431
- [9] Yuan Z Y, Zhang Z L, Du G H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **368**:349~353
- [10] Gao Y Q, Wang W J, Wan J X. *J. Crystal Growth*, **2005**, **279**:415~419
- [11] Xi G C, Peng Y Y, Zhu Y C, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2004**, **39**:1641~1648
- [12] Zhang W X, Yang Z H, Wang X, et al. *Catal. Comm.*, **2006**, **7**:408~412