

文章编号: 1000-324X(2007)04-0667-04

方形 γ -MnOOH 单晶的水热法制备

王 莉, 袁中直, 陈秋红, 孙 峰, 朱立才

(华南师范大学 化学与环境学院, 广州 510006)

摘 要: 在 150°C 水热条件下, 用 HMnO_4 氧化 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 制备出了方形 γ -MnOOH 单晶. 反应过程中使用 HMnO_4 为氧化剂, 不引入任何金属阳离子杂质. 通过 XRD、SEM、TEM、HRTEM、TG 等方法研究发现, γ -MnOOH 单晶的形成经过两个主要阶段: (1) 反应初期生成 γ -MnO₂ 晶须; (2) 在水热系统中, 晶须按照吸附生长机理生长, 由于各个晶面的表面能的不同, (11 $\bar{1}$) 晶面首先快速生长, 再沿其他方向生长, 形成方形 γ -MnOOH 单晶. 反应时间是影响晶体形态的主要因素. TG 结果证明 γ -MnOOH 单晶在 350°C 下开始转化成 MnO_2 .

关 键 词: 水热法; γ -MnOOH; 方形单晶

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

Synthesis of Prismatic Single Crystal γ -MnOOH

WANG Li, YUAN Zhong-Zhi, CHEN Qiu-Hong, SUN Feng, ZHU Li-Cai

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Prismatic single crystal γ -MnOOH was synthesized by a hydrothermal method through oxidizing $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ with HMnO_4 at 150°C. The advantage of oxidizing agent HMnO_4 is that no other metallic ions coming into the product structures. The synthesized samples were characterized by XRD, SEM, TEM, HRTEM and TG. It is found that the formation process of single crystal γ -MnOOH includes two primary evolution stages: (1) the γ -MnOOH whiskers are initially formed, and (2) the whiskers grow to prismatic single crystal γ -MnOOH by an adsorption-growth process, (11 $\bar{1}$) plane grows faster than other planes, because the surface energy of each crystal plane is different, the different growth rate makes the whiskers changed to prismatic crystal. The hydrothermal reaction time is the major factor that influences crystal morphology. TG results show that the single crystal γ -MnOOH is transferred to MnO_2 at 350°C.

Key words hydrothermal method; γ -MnOOH; prismatic single crystal

1 引言

锰氧化物由于其特殊的晶体结构而具有新颖的物理化学性质, 这使其在催化、分子筛、电极材料和磁性材料方面得到广泛的应用^[1-3]. 锰氧化物的性能在很大程度上取决于其形貌、晶体结构和密度等^[4], 在过去的几年中, 具有不同形貌和晶体结构的锰氧化物材料的合成方面取得了显著的发展, 分别用软模板法、硬模板法、水热法、固相合成法、悬浮粒子烧结法等制备出有序介孔状、片状、线状、

棒状、管状、六脚状、雪花状、薄膜等^[5-13]多种形态的锰氧化物.

特别是 Suib 小组^[8-11]在锰氧化物的制备及应用方面做出了杰出的贡献. MnOOH 被认为是制备锰氧化物最简便实用的前驱物^[14,15], 因为它不仅能避免复杂的制备过程和使用特殊的仪器设备, 更重要的是目标产物与前驱物在结构形貌上保持高度一致, 所以可以通过调节 MnOOH 的形貌来制备一些通常方法难于得到的产物. 已有报道使用多种形貌的 γ -MnOOH 成功制备出相应形貌

收稿日期: 2006-09-05, 收到修改稿日期: 2006-10-29

作者简介: 王 莉 (1977-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 袁中直, 教授. E-mail: yuanzz@scnu.edu.cn

的 β - MnO_2 棒^[16], α - Mn_2O_3 棒^[16], Mn_3O_4 线^[17] 和 Li_2MnO_3 棒^[18]. 细长的, 纤维状的 MnOOH 已有报道^[19,20]. 这些方法制备 MnOOH 过程中通常使用高锰酸盐或者锰盐, 所以产物中有金属阳离子杂质 (如 K^+) 或者阴离子杂质 (如 SO_4^{2-} 或 Cl^- 等) 进入晶格影响产物的晶型结构. 我们采用 150°C 水热制备法, 以 HMnO_4 与 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 作为反应物制备 γ - MnOOH , 反应过程中没有可以进入晶格结构的杂质离子, 得到了方形 γ - MnOOH 单晶, 这种形态的 γ - MnOOH 至今尚未见报道.

2 实验部分

2.1 方形 γ - MnOOH 晶体的制备

2.56g 自制锰酸钡^[21], 加去离子水和 2.6mL 4.23mol/L 的硫酸溶液, 混合搅拌, 离心取离心液, 即制得高锰酸溶液. 按摩尔比 1: 1.5 称取乙酸锰, 加入上述制得的高锰酸溶液, 混合均匀, 搅拌, 转移至 23mL 高压釜, 150°C 水热处理, 产物用去离子水洗涤至中性, 80°C 烘干.

反应过程所用试剂均为分析纯

2.2 合成产物的表征

产物的结构用 X 射线衍射仪分析, 为日本理学公司的全自动 D/max-III A X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha\lambda=0.15406\text{nm}$, 管电压 45kV 管电流 40mA, 扫速 $0.06^\circ/\text{s}^{-1}$, 2θ 范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$. 材料的形貌和晶体微结构用扫描电镜 (SEM) 和高分辨率透射电镜 (HRTEM) 进一步分析, SEM 为荷兰 Philips 公司的 XL-30 环场扫描电镜, HRTEM 的测定是在 JEM-2010 高分辨透射电镜 (日本 JEOL 公司, 200kV, 100 μA) 上完成. 材料的热稳定性用美国 NETZSCH 公司的 STA 409PC 热重分析仪测定, N_2 流量为 60mL/min, 测量范围为 $30 \sim 1000^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3 结果和讨论

3.1 产物的结构和形貌

图 1 是产物的 XRD 图谱, 衍射峰与单斜晶系的 γ - MnOOH 相符 (JCPDS 卡号 41-1379, 晶胞参数: $a=5.300\text{\AA}$, $b=5.278\text{\AA}$, $c=5.307\text{\AA}$), 空间点群: $\text{P}2_1/\text{c}(14)$. 没有其他类型的或形态的锰氧化物衍射杂峰出现, 最终产物是高纯度的 γ - MnOOH 晶体. 图 2 为 γ - MnOOH 的 SEM、TEM 图像, 可见该产物分散性好, 颗粒呈方形, 顶端为锥状, 长度约 $2 \sim 3\mu\text{m}$, 宽约 $1\mu\text{m}$, 高 500nm 左右.

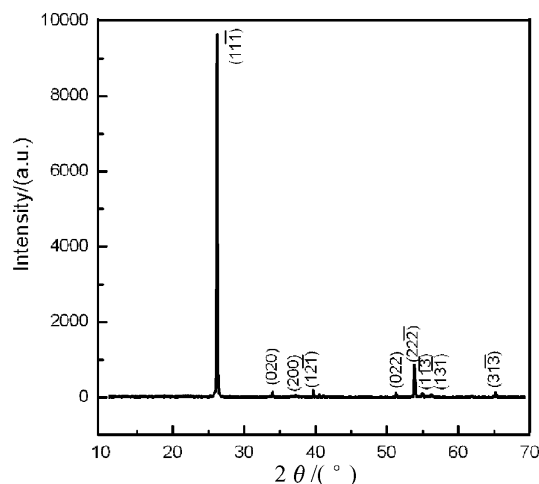


图 1 γ - MnOOH 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of γ - MnOOH

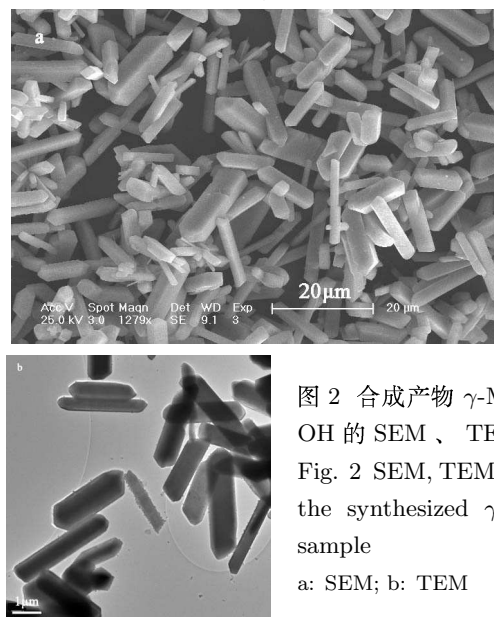


图 2 合成产物 γ - MnOOH 的 SEM、TEM 照片

Fig. 2 SEM, TEM images of the synthesized γ - MnOOH sample

a: SEM; b: TEM

3.2 方形 γ - MnOOH 单晶的形成机理

为了研究方形 γ - MnOOH 单晶的形成机理, 控制其他反应条件不变, 改变反应时间, 对相应的产物进行 XRD、SEM 和 TEM 分析, 图 3 为不同反应时间产物的 XRD 图谱, 曲线 a、b 分别为反应 1、4h 后产物的 XRD 曲线, 在 22° 、 37° 、 42° 和 56° 有 γ - MnO_2 的特征衍射峰, 说明反应开始阶段形成的产物为 γ - MnO_2 , 反应 6h 后产物开始发生晶型改变. 曲线 c、d、e、f 分别为反应 6、8、15 和 36h 后的 γ - MnOOH 产物的 XRD 曲线, γ - MnOOH 的 $(11\bar{1})$ 峰的相对强度随着反应时间的加长而迅速增强, 然后逐渐减弱. 由于晶体不同晶面的能量不同, 其生长速度有差异, 所以我们推测 $(11\bar{1})$ 面有较强的晶面能, 对溶液中的晶须有强的吸附能力, 通过晶面吸附晶须减小表面能, 从而促进晶体沿该面有序增长. 随着晶体的生长, 该晶面的能量逐渐

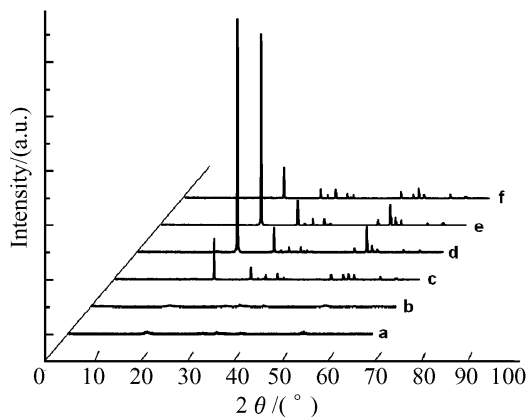
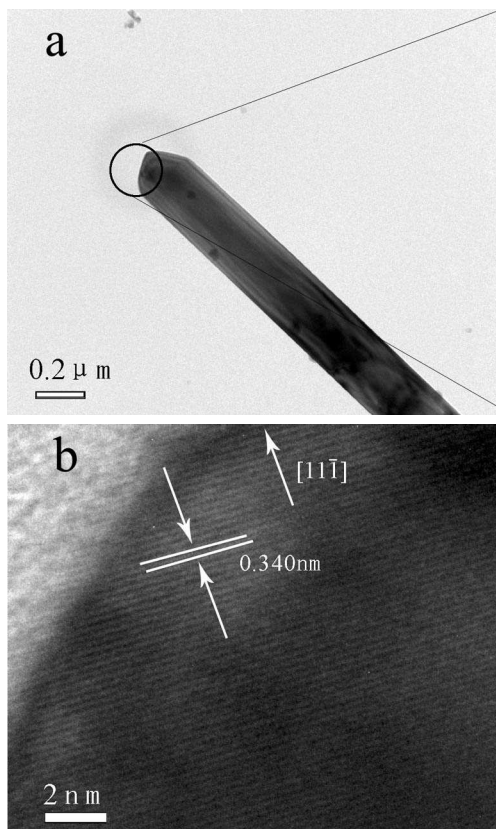


图 3 不同反应时间下产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the samples under different synthesizing time

a: 1h; b: 4h; c: 6h; d: 8h; e: 15h; f: 36h

图 4 γ -MnOOH 的高分辨透射电镜照片Fig. 4 HRTEM images of single γ -MnOOH crystal

降低, 其生长速度也逐渐减缓. 图 4 为 γ -MnOOH 的 HRTEM 照片, 图 4a 为单个方形 γ -MnOOH 晶体的照片, 其顶部四方锥体的楔面经过放大后得到图 4b, 从图 4b 中可以看出晶格的晶面间距为 0.34nm, 与 XRD 衍射图中 $\{11\bar{1}\}$ 晶面间距相符, 如图 4b 中的箭头所示 $[11\bar{1}]$ 方向与晶体生长方向一致.

图 5 为不同反应时间产物的 SEM 图像, 进一

步验证了方形 γ -MnOOH 单晶的生长机理, 反应开始生成 γ -MnO₂ 晶须, 反应时间增加到 8h, 出现方形的晶体, 可以看到在方形晶体的表面吸附有次级晶须, 当反应达到 36h, 产物表面的晶须消失, 只有完美的方形 γ -MnOOH 单晶, 这与 Muiphy、Mann 工作组^[22-25]提出的晶体增长机理相似. 次级晶核被吸附在表面能较强的面促进这些晶面的增长, 导致各个晶面有不同的增长速度, 从而裁剪晶体形

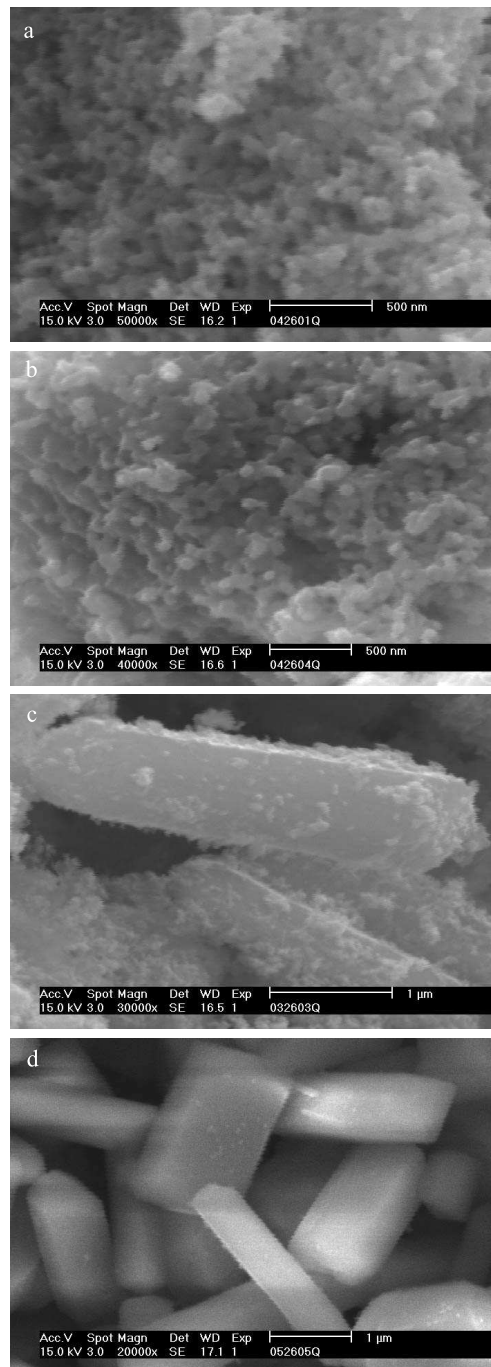


图 5 不同反应时间下样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the samples with different synthesizing time

a: 1h; b: 4h; c: 8h; d: 36h

态.

3.3 方形 γ -MnOOH 单晶的热稳定性

不同反应时间下 γ -MnOOH 产物的热稳定性, 通过热重 TG 进行分析, 结果如图 6 所示.

在图 6 中, 曲线 a、b 分别是反应 4、36h 时所得合成产物的 TG 曲线. 反应 4h 曲线 a 为 γ -MnO₂, 36h 曲线 b 为 γ -MnOOH. 两种产物在 30~120°C 之间失去物理吸附水, 曲线 b 失重很少, <2%, 而曲线 a 的晶须尺寸小, 结构疏松, 容易物理吸附水, 所以这部分失重较 b 曲线多, 该温度下, b 曲线相对稳定. 120~350°C 为脱羟基引起的失重^[26], 曲线 b 在 350°C 发生明显的分解失重, 其分解温度远高于曲线 a, 其 350°C 下的失重量也远大于曲线 a, 说明 b 曲线中的质子以化学键结合进入晶格中, 在较高温度下才快速发生脱羟基反应而失去水. XRD 图显示 400 °C 煅烧后产物几乎是纯的 MnO₂, 证明脱羟基的过程中伴随着 γ -MnOOH 转变为 MnO₂. a、b 曲线在 500°C 以后的失重是 MnO₂ 失氧转化为 Mn₂O₃^[27]. 800°C 以后的吸热失重对应于 Mn₂O₃ 失氧转变为 Mn₃O₄.

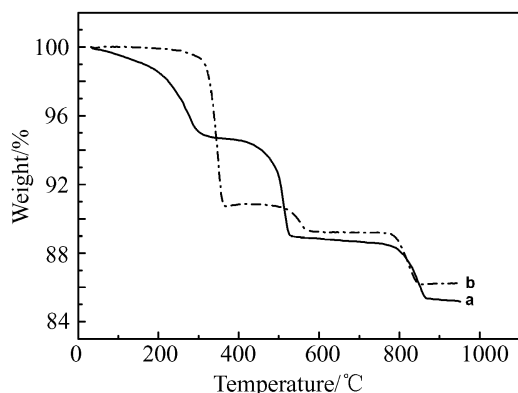


图 6 不同反应时间 γ -MnOOH 样品的 TG 曲线
Fig. 6 TG profiles of the samples with different hydrothermal time
a: 4h, γ -MnO₂; b: 36h, γ -MnOOH

4 结论

通过水热反应, 以 HMnO₄ 与 Mn(CH₃COO)₂ 为反应物, 制备了 γ -MnOOH 单晶. 在整个合成过程中, 没有引入容易引起锰氧化物晶格发生变化的阳离子 (如 K⁺) 和阴离子 (如 SO₄²⁻ 或 Cl⁻ 等) 杂质. 所得 γ -MnOOH 为单晶产物, 其晶体外形为方形棒状, 顶部为四方锥状. 四方锥体的斜面可以在 HRTEM 下看出其晶格的晶面间距为 0.34nm, 这个斜面是晶体的生长面, 水热反应过程中随着斜面的

向外延伸, 使晶体生长成为方形棒状. 这种方法条件温和容易控制, 产物纯度高, 在 350°C 下开始发生脱羟基反应转化成 MnO₂.

参考文献

- [1] Huang H M, Mao S, Feick H, *et al.* *Science*, 2001, **292**: 1897–1899.
- [2] Armstrong A R, Bruce P G. *Nature*, 1996, **381**: 499–500.
- [3] Ammundsen B, Paulsen J. *Adv. Mater.*, 2001, **13**: 943–956.
- [4] Bach S, Henry M, Baffier N, *et al.* *J. Solid State Chem.*, 1990, **88**: 325–330.
- [5] Wang X, Li Y. *Chem. Commun.*, 2002, **7**: 764–765.
- [6] Wang X, Li Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**: 2880–2881.
- [7] Yuan Z Y, Zhang Z L, Du G H, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **378**: 349–353.
- [8] Al-Sagheer F A, Zaki M I. *Colloids Surf. A*, 2000, **173**: 193–204.
- [9] Shen X F, Ding Y S, Hanson J C, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**: 4570–4571.
- [10] Ding Y S, Shen X F, Gomez S, *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**: 549–555.
- [11] Yuan J K, Laubernds K, Villegas J, *et al.* *Adv. Mater.*, 2004, **16**: 1729–1732.
- [12] Cheng F Y, Zhao J Z, Song W, *et al.* *Inorg. Chem.*, 2006, **45**: 2038–2044.
- [13] 赵丽丽, 王榕树 (ZHAO Li-Li, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (2): 376–378.
- [14] Xi G, Peng Y, Zhu Y. *Mater. Res. Bull.*, 2004, **39**: 1641–1648.
- [15] Sun X, Ma C, Wang Y. *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, **5**: 747–750.
- [16] Yang Z H, Zhang Y C, Zhang W X, *et al.* *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**: 679–684.
- [17] Zhang Y C, Qiao T, Hu X Y. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**: 4093–4097.
- [18] Zhang W X, Liu Y, Yang Z H, *et al.* *Solid State Commun.*, 2004, **131**: 441–445.
- [19] Ocana M. *Colloid Polym. Sci.*, 2000, **278**: 443–449.
- [20] Sharma P K, Whittingham M S. *Mater. Lett.*, 2001, **48**: 319–323.
- [21] Kotai L, Keszler A, Pato J, *et al.* *Indian J. Chem. Sect. A*, 1999, **38A**: 966–968.
- [22] Johnson C J, Dujardin E, Davis S A, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**: 1765–1770.
- [23] Yu S H, Cölfen H, Tauer K, *et al.* *Nat. Mater.*, 2004, **4**: 51–55.
- [24] Wang L, Chen X, Zhan J, *et al.* *Chem. Lett.*, 2004, **33**: 720–722.
- [25] Murphy C J. *Science*, 2002, **298**: 2139–2141.
- [26] Sharma P K, Whittingham M S. *Mater. Lett.*, 2001, **48**: 319–323.
- [27] Feng Q, Kanoh H, Miyai Y, *et al.* *Chem. Mater.*, 1995, **7**: 1722–1727.