

文章编号: 1000-324X(2006)05-1249-04

MnOOH 纳米棒的低温水热合成

张元广^{1,2}, 陈友存¹

(1. 安庆师范学院化学系, 安庆 246011; 2. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘 要: 以 KMnO_4 和 $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ 为主要原料, 在 130°C 反应 16h, 水热法制备了 MnOOH 纳米棒, 并利用 X 射线粉末衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 等手段对产物进行了表征. 探索了 KMnO_4 和 $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ 间的摩尔比以及反应温度对合成产物的影响. 实验结果表明: 产物为具有单斜结构的 MnOOH 纯相, 形貌为棒状, 呈现单晶特性.

关 键 词: MnOOH; 水热合成; 纳米棒

中图分类号: O648, TB383 **文献标识码:** A

1 引言

近些年来, 一维纳米材料, 如纳米棒、纳米线、纳米管等, 由于其具有新颖的化学和物理特性以及在纳米器件方面的潜在应用, 而引起了人们强烈的研究兴趣^[1]. 目前, 一维纳米材料的合成方法有许多种, 如模板法, 可以采用碳纳米管^[2]、多孔氧化铝模板^[3]等来合成一维纳米材料. 溶液法也是合成一维纳米材料的方法, 迄今已有文献报道^[4]. 其中, 水热法是一种比较热门的溶液合成法, 已被用来合成多种物质的纳米棒、纳米线、纳米管等^[5]. 从应用的角度考虑, 探索制备条件更为温和, 方法更为简单, 适宜大量生产的具有良好晶型的一维纳米材料的制备技术仍然是长期的挑战.

MnOOH 被认为是一种非常重要的物质, 它在电化学、电池、电致变色等领域都有着十分重要的用途^[6~10]. MnOOH 可作为 Li-Mn-O 尖晶石结构和 MnO_2 等其他锰氧化合物^[11~13]的前驱体, 而锰氧化合物在二次电池、分子筛以及催化方面也有着十分优越的性能, 长期以来, 一直受到科学界广泛的关注^[14~18]. 传统上体相 MnOOH 一般可通过电化学方法制备^[7], 但随纳米材料研究的发展, 各种制备方法也得到进一步优化, 用其他方法制备 MnOOH 一维纳米材料, 也有文献报道^[19,20]. 如用水热法^[21]制备了微米 MnOOH 单晶棒, 并经不同温度退火后得到不同晶型的 MnO_2 ^[22], 反相胶束法制备了 MnOOH 纳米棒^[23], 本文以 KMnO_4 和 $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ 为主要原料, 在无表面活性剂, 无硬模板或软模板参与条件下, 低温水热法合成了 MnOOH 单晶纳米棒, 并对其合成条件进行了初步探索.

收稿日期: 2005-08-30, 收到修改稿日期: 2005-12-05

基金项目: 国家自然科学基金 (20371002); 安徽省教育厅资助项目 (2004kj267)

作者简介: 张元广 (1964-), 男, 副教授. E-mail: ygz@mail.ustc.edu.cn

2 实验部分

实验所用的分析纯试剂均在上海化学试剂厂购买, 使用前未作进一步纯化.

2.1 MnOOH 纳米棒的合成

将 1mmol 分析纯 KMnO_4 和 1mmol $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ 溶解在 45mL 的蒸馏水中, 在磁力搅拌下形成均一稳定的溶液, 然后转移到容积为 60mL 聚四氟乙烯内衬中. 将聚四氟乙烯内衬放进不锈钢釜内, 密封. 在 130°C 热处理 16h 后自然冷却至室温. 离心分离反应混合物, 所得的灰黄色沉淀依次用蒸馏水, 无水乙醇各洗涤三次, 在 60°C 时真空干燥 2h, 得到产物 MnOOH 纳米棒.

2.2 MnOOH 纳米棒的表征

用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, 0.15418nm) 分析产物的物相; 用日本日立 H-800 透射电子显微镜 (加速电压 200kV) 和 JEOL-2010F 型高分辨电子显微镜观察产物的形貌和粒径的大小.

3 结果和讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为产物 MnOOH 纳米棒的 XRD 图谱. 图谱中的每个衍射峰均能指标为具有单斜结构的单相 MnOOH [空间群为 $B2_1/d$], 经计算的晶格常数为 $a=8.890\text{\AA}$, $b=5.262\text{\AA}$, $c=5.721\text{\AA}$, 同 JCPDS 卡 (No.74-1632) 的报道基本一致. 在图谱中未见到其他杂质峰, 说明产物的纯度较高.

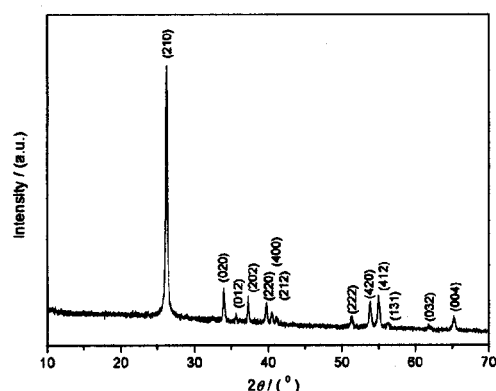


图 1 MnOOH 纳米棒的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the as-prepared MnOOH nanorods

格条纹之间的距离为 0.26nm , 对应的晶面为 (020) 面, 由此进一步说明了产物 MnOOH 纳米棒的单晶特性. 根据 MnOOH 纳米棒的 HRTEM 照片, 可以推测, 产物 MnOOH 纳米棒是沿着 $[010]$ 方向生长的.

3.3 实验条件对 MnOOH 纳米棒形成的影响

在实验中, 我们重点探讨了 KMnO_4 和 $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ 的摩尔比以及反应温度对合成 MnOOH

3.2 TEM 分析

图 2 为产物 MnOOH 纳米棒的 TEM 和 HRTEM 照片. 从图 2(a) 中可看出, 产物的形貌为棒状, 其平均直径约为 75nm , 长度近 $2.5\mu\text{m}$. 图 2(a) 中的插图为任选的 MnOOH 单根纳米棒的选区电子衍射 (SAED) 照片. 该照片上呈现许多单晶衍射斑点, 且均能指标为单斜结构的 MnOOH 晶体. 这与产物 XRD 的表征结果一致, 同时, SAED 照片也表明了 MnOOH 纳米棒的单晶特性. HRTEM 技术进一步揭示了 MnOOH 纳米棒的内部结构, 图 2(b) 显示了任选的 MnOOH 单根纳米棒的 HRTEM 照片. 从图中可看出纳米棒的内部晶格条纹是均匀一致的. 晶

格条纹之间的距离为 0.26nm , 对应的晶面为 (020) 面, 由此进一步说明了产物 MnOOH 纳米棒的单晶特性. 根据 MnOOH 纳米棒的 HRTEM 照片, 可以推测, 产物 MnOOH 纳米棒是沿着 $[010]$ 方向生长的.

纳米棒的影响. 保持其他反应条件不变, 进行了 KMnO_4 和 $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ 摩尔比为 2:1、1:1 和 1:2 的实验. 当两者摩尔比为 2:1 时, 不能得到 MnOOH 纯相; 当摩尔比为 1:1 和 1:2 时, 均

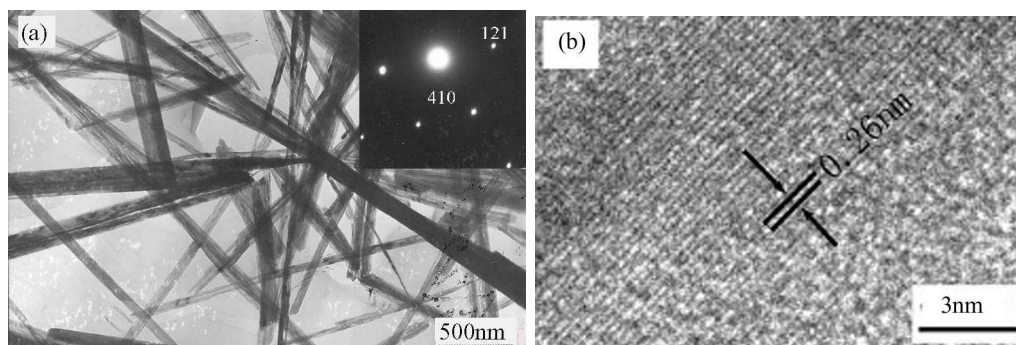


图 2 产物 MnOOH 纳米棒的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 2 TEM and HRTEM images of the as-prepared MnOOH nanorods

能得到 MnOOH 纯相. 尽管 $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ 的少量增加或减少不会严重影响 MnOOH 纳米棒的形成, 但是我们的实验证明了 KMnO_4 和 $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ 摩尔比为 1:1 是适宜 MnOOH 纳米棒生长的, 也说明 KMnO_4 和 $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ 间的摩尔比对 MnOOH 纳米棒的形成有一定的影响. 保持 KMnO_4 和 $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ 摩尔比为 1:1 以及其他条件不变, 进行了反应温度为 100、130 和 160 $^{\circ}\text{C}$ 的实验. 实验结果表明反应温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 不能得到 MnOOH 晶相, 产物的形貌主要为一些薄膜状的团聚体, 其中含有极少量棒状物质 (图 3(a)); 反应温度为 130 或 160 $^{\circ}\text{C}$ 时, 均能得 MnOOH 纯相, 在 160 $^{\circ}\text{C}$ 时合成产物的形貌主要为棒状, 其中含有少量形状不规则的颗粒 (图 3(b)). 这说明反应温度对 MnOOH 纳米棒的形成有很大的影响.

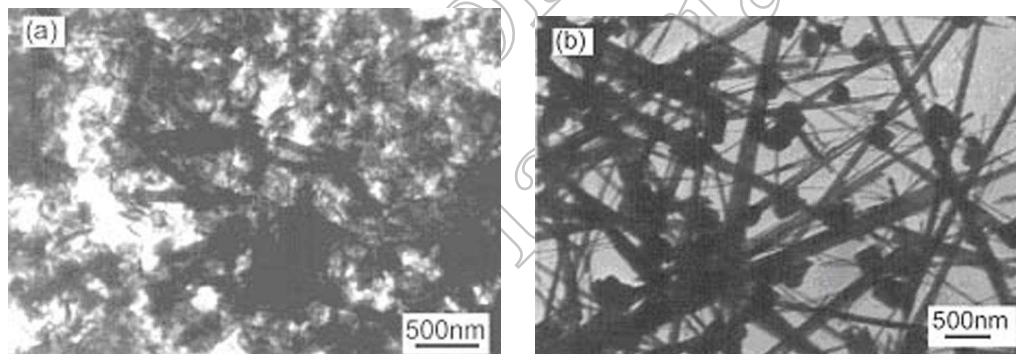


图 3 不同温度下合成产物的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of the as-prepared products at different temperatures

(a) 130 $^{\circ}\text{C}$; (b) 160 $^{\circ}\text{C}$

4 结论

以 KMnO_4 为锰源, $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ 为还原剂, 水热法制备了 MnOOH 纳米棒. 产物纳米棒为单斜结构的 MnOOH 纯相, 结晶度较好, 具有单晶属性. 产物 MnOOH 纳米棒的平均直径

约为 75nm, 长度近 2.5 μ m. 反应温度对产物 MnOOH 纳米棒的形成具有很大的影响.

参考文献

- [1] Kovtyukhova N I, Mallouk T E. *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**: 4355–4359.
- [2] Han W Q, Fan S S, Li Q Q, *et al.* *Science*, 1997, **277**: 1287–1290.
- [3] Martin R. *Science*, 1994, **266**: 1961–1963.
- [4] Pacholski C, Kornowski A, Weller H. *Angew. Chem.*, 2002, **114**: 1234–1239.
- [5] Yang J, Xue C, Yu S H, *et al.* *Angew. Chem.*, 2002, **114**: 4891–4896.
- [6] Bach S, Henry M, Baffier N, *et al.* *J. Solid State Chem.*, 1990, **88**: 325–329.
- [7] Bach S, Pereira-Ramos J P, Baffier N, *et al.* *Electrochim. Acta*, 1991, **36**: 1595–1599.
- [8] Hunter J. *J. Solid State Chem.*, 1981, **39**: 142–145.
- [9] Bach S, Pereira-Ramos J P, Baffier N. *J. Solid State Chem.*, 1995, **120**: 70–76.
- [10] Al-Sagheer F A, Zaki, M I. *Colloid Surface*, 2000, **A 173**: 193–197.
- [11] Cordoba de Torresi S I, Gorenstein A. *Electrochim. Acta*, 1992, **37**: 2015–2018.
- [12] Kanasaku T, Amezawa K, Yamamoto N. *Solid State Ionics*, 2000, **133**: 51–56.
- [13] Brock S L, Duan N, Rong T Z, *et al.* *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 2619–2623.
- [14] Wang X, Li Y D. *Chem. Commun.*, 2002, 764–766.
- [15] Wang X, Li Y D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**: 2881–2885.
- [16] Xiong Y J, Xie Y. *Chem. Eur. J.* 2003, **9**: 1645–1648.
- [17] Wang W Z, Xu C K, Wang G H, *et al.* *Adv. Mater.*, 2002, **14**: 837–843.
- [18] 张治安, 杨邦朝, 邓梅根, 等 (ZHANG Zhi-An, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 529–536.
- [19] Shamma P K, Whittingham M S. *Mater. Lett.*, 2001, **48**: 319–313.
- [20] Ocana M. *Colloid Polym. Sci.*, 2000, **278**: 443–447.
- [21] 朱归胜, 徐华蕊, 廖春图, 等 (ZHU Gui-Sheng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (2): 479–483.
- [22] Zhang Y G, Liu Y, Guo F, *et al.* *Solid State Commun.*, 2005, **134**: 523–527.
- [23] 董喜燕, 张兴堂, 程 纲, 等 (Dong Xi-Yan, *et al.*). 化学学报 (Acta Chimica Sinica), 2004, **62**: 2441–2443.

Low-temperature Hydrothermal Synthesis of MnOOH Nanorods

ZHANG Yuan-Guang^{1,2}, CHEN You-Cun¹

(1. Department of Chemistry, Anqing Teachers College, Anqing 246011, China; 2. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: MnOOH nanorods were synthesized hydrothermally at 130°C for 16h, by using KMnO₄ and N₄(CH₂)₆ as main materials. The as-prepared samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), and high resolution transmission electron microscope (HRTEM). The effects of both molar ratios between reactants and reaction temperature on the products were investigated. The results show that the as-prepared MnOOH nanorods are with a monoclinic single phase, rod-like morphology and single crystalline nature.

Key words MnOOH; hydrothermal synthesis; nanorods