

文章编号: 1000-324X(2007)01-0167-03

W/O 乳状液模板法制备纳米 MnO_2 微球

倪 良, 张 莉, 王学宝

(江苏大学化学化工学院, 镇江 212013)

摘要: 以偏重亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 和高锰酸钾 (KMnO_4) 为原料, 通过 W/O 乳状液模板技术制备了纳米 MnO_2 微球. 用 SEM、TEM、XRD、FT-IR 等手段对产品的形貌、物相和成分进行了表征. 结果发现用本方法制得的纳米 MnO_2 微球, 大小基本均匀, 球形规整, 纯度较高, 且具有较高的反应活性. 结合实验事实和产品特性, 初步探讨了纳米 MnO_2 微球的形成机理.

关键词: W/O 乳状液; 模板法; 纳米 MnO_2 微球; 形成机理

中图分类号: TF12 **文献标识码:** A

Preparation of Nanometer Manganese Dioxide Microspheres by Using W/O Emulsion as Template

NI Liang, ZHANG Li, WANG Xue-Bao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Nanometer manganese dioxide microspheres were prepared from sodium pyrosulfite acid and potassium permanganate *via* using W/O emulsions as template. SEM, TEM, XRD and FT-IR were used to characterize the MnO_2 microspheres. The SEM and TEM images showed that the average diameter of the MnO_2 microspheres was about 150nm. The XRD analysis indicated that the MnO_2 microspheres was of non-crystalline and active. According to the experimental facts and characteristic of the products, the formation mechanism of the microsphere was discussed.

Key words W/O emulsion; template method; nanometer manganese dioxide microspheres; formation mechanism

1 引言

纳米二氧化锰 (MnO_2) 作为一种多功能精细无机材料, 其制备方法、聚集状态、催化活性及反应机理等方面的研究备受人们的关注^[1~9]. 目前制备纳米 MnO_2 的方法有: 超声辐射氧化还原法^[1]、微乳法^[2]、固相合成反应^[3,4]、水热合成^[5]、高压液相合成技术^[6]、溶胶-凝胶法 (sol-gel)^[7] 与超临界流体干燥技术^[8] 相结合的方法等. 在这些方法中, 乳状液法作为一种软模板技术 (以乳状液、微乳液、胶束等分子聚集体作模板), 在很多领域得到了广泛的应用^[1,2,10,11]. 不过基于该方法得到的纳米材料大多数是不同形貌的粉体或微粒, 且属多分

散系统, 已经报道的纳米 MnO_2 微粒也是如此^[2]. 为此本文应用 W/O 乳状液模板技术, 通过界面氧化还原反应方法制备了纳米 MnO_2 微球, 并通过 SEM、TEM、XRD、FT-IR 等技术和手段对产品进行了表征.

2 实验部分

2.1 实验试剂及仪器

TritonX-100(聚乙二醇辛基苯基醚, 工业品), 上海试剂一厂; Span-80(失水山梨醇单油酸酯), 国药集团化学试剂有限公司; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (AR)、 KMnO_4 (AR)、正己烷 (AR), 上海化学试剂公司.

收稿日期: 2006-01-17, 收到修改稿日期: 2006-04-21

基金项目: 江苏省“青蓝工程”科研项目; 镇江市工业攻关项目 (GY2005021)

作者简介: 倪 良 (1961-), 男, 博士, 教授. E-mail: niliang@ujs.edu.cn; 13812450095

自制 200mL 玻璃乳化瓶. BME100LX 型高速剪切乳化机, 上海威宇机电设备有限公司; DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器, 巩义市英峪予华仪器厂. KQ2200DB 超声清洗器, 昆山市超声仪器有限公司. Nicolet NEXUS 470 型 FT-IR 红外光谱仪, 美国热电尼高力公司. JXA-840A 型电子探针分析仪, 日本电子公司. JEM2000CX 型透射电子显微镜, 日本 JEOL 公司 (加速电压 200kV). D/max2500 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司.

2.2 实验步骤

分别配制三种溶液. 水相 1(WP-1): 1.5mol/L 偏重亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 水溶液 36mL. 水相 2(WP-2): 含有适量 TX-100 的 0.5mol/L KMnO_4 水溶液 144mL. 油相 (OP): 含适量 Span-80 的正己烷溶液 72mL.

将水相 1(WP-1) 和油相 (OP) 加入乳化瓶, 启动高速乳化机, 在 8200r/min 条件下乳化 8min, 制得 W/O 型乳状液 (通过稀释法测定乳状液类型). 然后将得到的乳状液缓慢加入到已恒温 30°C 的水相 (WP-2) 中, 过程中一直控制速度为 200r/min 的磁力搅拌. 混合陈化 3h 后, 离心分离, 并用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次, 置于 100°C 烘箱中干燥 6h.

2.3 样品性能测试及表征

FT-IR 光谱仪测定样品的红外光谱, 并与分析纯的 MnO_2 谱图对照. X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 扫描速率 $0.02^\circ/\text{s}$) 进行样品物相分析. SEM 和 TEM 表征由以下方法实现: 将样品用无水乙醇分散, 超声 3min 后滴在洁净的玻璃片上, 自然干燥后置于电子探针分析仪观察样品的表观形貌. 另外将分散好的样品滴在有支持膜的铜网上, 用透射电子显微镜测定微球的精细图像.

3 结果和讨论

3.1 纳米 MnO_2 微球的表征及结果分析

图 1(a) 和 (b) 分别为纳米 MnO_2 微球的 SEM 和 TEM 图像. 从 SEM 图中可以看出, MnO_2 的形貌总体上为球体, 表面光滑, 大小基本均匀, 约在 150nm 左右. 偶尔发现有两个或三个微球聚并在一起. 从 TEM 图像来看, 微球与微球之间紧密堆积, 但微球的轮廓明显可分. 大小均衡, 但颜色深浅不一, 这说明各个微球的充实程度不同. 某些微球周围似有碎片散落的痕迹, 这可能是 TEM 制样时, 超声分散时间过长引起的. 图中还发现有少量微球

重叠的现象, 这与 SEM 图中少量微球的聚并是一致的.

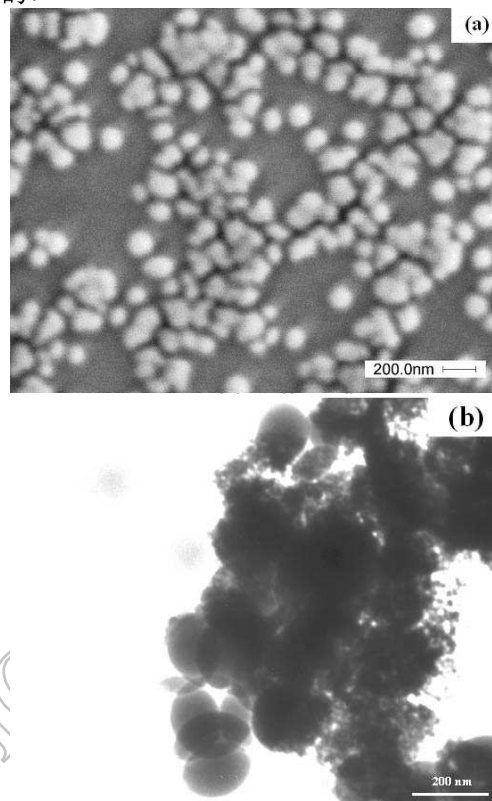


图 1 样品的 SEM(a) 和 TEM(b) 照片
Fig. 1 SEM (a) and TEM (b) pictures of MnO_2 samples

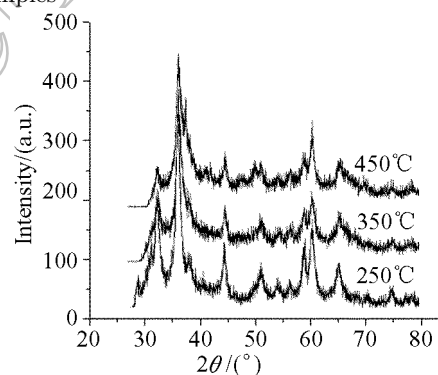


图 2 煅烧后二氧化锰的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of MnO_2 samples after calcining

与此同时, 本工作对产品 MnO_2 用 XRD 进行了物相分析, 测定结果如下: 100°C 条件下干燥所得产品为非晶态的 MnO_2 (XRD 图略). 但将产品分别在 250、350、 450°C 煅烧 (2h) 后, 再经 XRD 分析, 情况则发生了变化, 原来没有出现衍射峰的非晶态 MnO_2 , 全部都出现了特征衍射峰 (见图 2), 经对照 JCPDS 标准卡 (24-0734), 证实三个温度下产物的衍射峰数据与 Mn_3O_4 吻合. 这是 MnO_2 受热分解生成 Mn_3O_4 的缘故, 说明本工作所得产品是纯度较高的 MnO_2 . 对于纳米 MnO_2 粉体, 400°C 条

件下晶化 5h 都未分解^[12], 而本工作制得的 MnO_2 微球, 分解温度大大降低, 说明其具有较高的反应活性.

图 3 是实验制得的 MnO_2 微球和分析纯 MnO_2 的红外光谱对照图 (上面的谱线是分析纯 MnO_2 , 下面的谱线则为制得的 MnO_2 微球). 从谱图中看出, 二者的红外谱图有较好的吻合, 所不同的是在 Mn-O 键特征振动吸收峰附近有轻微的差别, 纳米微球的吸收峰约为 580cm^{-1} , 而分析纯的粉体约为 620cm^{-1} . 很明显这是由于制得的纳米微球和粉体粒径不同出现的纳米尺寸量化效应^[13]. 这又从另一角度说明实验制备的产物确实是 MnO_2 .

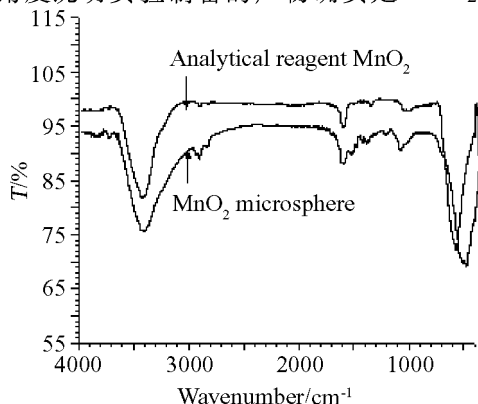


图 3 MnO_2 的红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of MnO_2

3.2 纳米 MnO_2 微球的形成机理

本工作制备纳米 MnO_2 微球, 借助了 W/O 乳状液系统. 首先将含有还原剂偏重亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 的 WP-1 相分散在正己烷中形成具有一定稳定性的 W/O 乳状液, 然后将该乳状液液滴缓慢加入到含有氧化剂高锰酸钾 (KMnO_4) 的 WP-2 相中. 一旦混合, 高锰酸钾 (KMnO_4) 立即扩散通过界面膜抵达 WP-1 区域, 并与偏重亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 反应, 此时 W/O 乳状液中的油在 WP-1 和 WP-2 之间慢慢减少, 生成的 MnO_2 沿 WP-1/O 乳状液界面形成微球 (如图 4 所示). 当生成的沉淀没有完全充实 WP-1 水核时, 制得的纳米微球应为空心球^[11]. 但本实验中, 采用高速搅拌制得了粒径较小的 WP-1/O 乳状液, 并且具有较高的稳定性; 同时随着反应的进行, WP-1/O 乳状液水核中氧化剂的浓度不断减少, 而此时 WP-2 相中氧化剂通过扩散补充到 WP-1/O 乳状液的水核中去, 与还原剂反应生成沉淀物 MnO_2 , 当进行到一定的反应时间后, 生成的二氧化锰由水核边缘向中心延伸, 最后充满整个水核从而得到实心纳米微球. 这一机理可以较好的说明 MnO_2 的 TEM 图像中颜色深浅不一的原因, 这

与贺拥军等人制备纳米氧化锌微球的情况有着相似之处^[14].

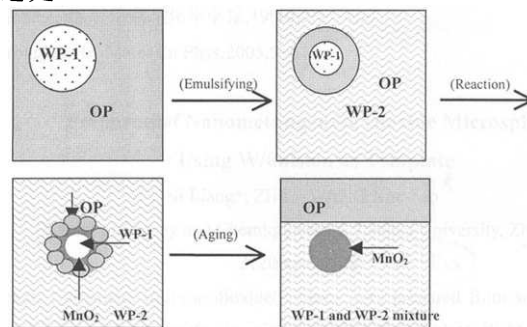


图 4 纳米 MnO_2 微球形成示意图

Fig. 4 Formation mechanism of nanometer MnO_2 microspheres

4 结论

通过 W/O 乳状液系统, 用适合的氧化剂和还原剂在乳状液界面发生温和的氧化还原反应, 制备了大小基本均匀、形貌规整的纳米 MnO_2 微球, 由 SEM、TEM、XRD、FT-IR 等技术和手段对产品的形貌、物相和成分等进行了表征, 结果表明纳米 MnO_2 微球属非晶态, 具有较高的纯度和较高的反应活性. 由此可见, 以乳状液作为模板制备纳米氧化物微球是一种切实可行的方法.

参考文献

- [1] 王文亮, 李东升, 王继武, 等. 化学学报, 2004, **62** (16): 1557-1560.
- [2] 夏 熙, 刘 玲. 电池, 1998, **28** (4): 147-151.
- [3] 李 娟, 李清文, 夏 熙. 高等学校化学学报, 1999, (9): 1434-1437.
- [4] 李 娟, 李清文, 夏 熙. 电源技术, 1999, **23** (6): 316-318.
- [5] 袁中直, 周震涛, 李伟善. 精细化工, 2004, **21** (2): 91-94.
- [6] 陈 颢, 蒋治良, 刘绍璞. 西南师范大学学报 (自然科学版), 2002, (1): 73-77.
- [7] 马淳安, 楼颖伟, 赵峰鸣, 等. 中国有色金属学报, 2004, **14** (10): 1736-1740.
- [8] 周雍茂, 李 青. 河南化工, 2003, (1): 16-17.
- [9] 赵丽丽, 王榕树 (ZHAO Li-Li, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (2): 373-378.
- [10] Van Zyl A J P, De Wet-Roos D, Sanderson R D, et al. Eur Polym J. 2004, **40**: 2717-2725.
- [11] Masahiro F, Shiokawa K, Tanaka Y, et al. Chem. Mater, 2004, **16**: 5420-5426.
- [12] 李东升, 王文亮, 王振军. 化学研究与应用, 2002, **14** (5): 583-586.
- [13] 魏 坤, 石 燕, 贺伦燕. 物理化学学报, 1998, **14** (10): 957-960.
- [14] Yongjun He. Mater Chem Phys, 2005, **92**: 609-612.