

# 新型纳米材料氧化锰纳米棒的合成

张艾飞, 刘吉平, 吕广庶

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:**合成了一种新型纳米结构材料——氧化锰纳米棒。当  $\text{KMnO}_4$ 、苯和硝酸铁的添加量分别为 0.1 g/L, 0.013 mL/L 和 0.0014 mol/L 时, 合成氧化锰纳米棒的直径为 10~20 nm, 几乎笔直并以单分散状态存在。铁对氧化锰纳米棒的形状和团聚状态有重要影响, 随着铁含量的增加, 氧化锰纳米棒逐渐由麦叶状变成圆柱状, 由团聚状态逐渐变成单分散状态。以苯和十二烷基磺酸钠为碳质还原剂都可以制备得到氧化锰纳米棒。XRD 分析表明, 氧化锰纳米棒具有  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  的晶体结构。

**关键词:**氧化锰; 纳米棒; 制备

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)07-0037-03

## Synthesis of a new kind of nanomaterial, manganic oxide nanorod

ZHANG Ai-fei, LIU Ji-ping, LU Guang-shu

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The manganic oxide nanorod, a new nanomaterial, is synthesized. When the concentration of potassium permanganate, benzene and ferric nitrate is 0.1 g/L, 0.013 mL/L and 0.0014 mol/L respectively, straight and isolated manganic oxide nanorods with diameter ranging from 10nm to 20 nm can be produced. Iron plays a very important role in the shaping and dispersion of the manganic oxide nanorod. The nanorod turns from wheat-like shape to columnar shape and from agglomeration to separation with the increase of the content of iron. It can also be successfully prepared when either benzene or sodium dodecyl sulfonate used as carbon reducer. It is shown by XRD analysis that manganic oxide nanorod has the crystalline structure of  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ .

**Key words:** manganic oxide; nanorod; preparation

纳米材料制备方法种类繁多, 包括液相法、气相沉积法等, 但几乎无一不是在非氧化条件下制备的, 而纳米材料的团聚问题一直难以解决, 成为制约纳米材料发展的一大障碍。团聚的纳米粉体在经过物理和化学改性后, 虽能在一定程度上解决纳米材料的团聚问题, 但是离真正单分散状态存在的纳米材料的概念仍相去甚远, 该问题一直未能得到圆满的解决。在纳米材料的分散工艺中, 特别是在纳米碳管的分离纯化中, 化学氧化法是非常有效的方法<sup>[1-2]</sup>。笔者据此将高锰酸钾引入纳米氧化锰的合成, 并首先在氧化锰纳米棒的合成中制备了完全单分散、直径均匀的氧化锰纳米棒, 这是以前未见报道的新形态的氧化锰<sup>[3-6]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

$\text{KMnO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、盐酸、苯、十二烷基磺酸钠等, 均为分析纯, 韦斯化学试剂公司。

### 1.2 合成步骤

在液相氧化环境下制备氧化锰纳米棒, 液相反应体系主要由氧化剂、还原剂和催化剂组成, 以  $\text{KMnO}_4$  作为氧化剂, 硝酸铁作为催化剂(锰盐本身亦可作为催化剂), 苯和十二烷基磺酸钠作为碳基还原剂。分别称取一定量的  $\text{KMnO}_4$  和催化剂, 转移入 250 mL 烧瓶中, 然后添加 150 mL 去离子水使  $\text{KMnO}_4$  和催化剂溶解。待完全溶解后再往其中加入一定量的还原剂, 然后于 60~100℃ 回流约 2 h, 同时伴以强烈的磁力搅拌, 直至反应结束。反应液冷却至室温后用 0.4  $\mu\text{m}$  的聚四氟乙烯薄膜过滤, 用去离子水洗涤 3~5 次。过滤后样品于 80℃ 烘焙 3 h, 再于 100℃ 真空干燥 4 h 得到最终样品。

### 1.3 分析表征

取适量氧化锰纳米棒样品添加到乙醇中, 超声分散 10 min 后用透射电镜(TEM)观察其微孔结构和尺寸大小。采用 X 射线衍射仪(XRD)测试样品的晶体结构, 采用化学分析和 X 射线能量色散分析

收稿日期: 2005-03-02

基金项目: 国防基础研究项目(J1500E002)

作者简介: 张艾飞(1973-), 男, 博士生, 助理研究员, 主要从事无机纳米材料制备及应用研究; 刘吉平(1951-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事特种材料的制备及应用研究, 通讯联系人, 010-68914530, liujp@bit.edu.cn。

(EDAX) 鉴定其化学组成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂对氧化锰纳米棒微观结构的影响

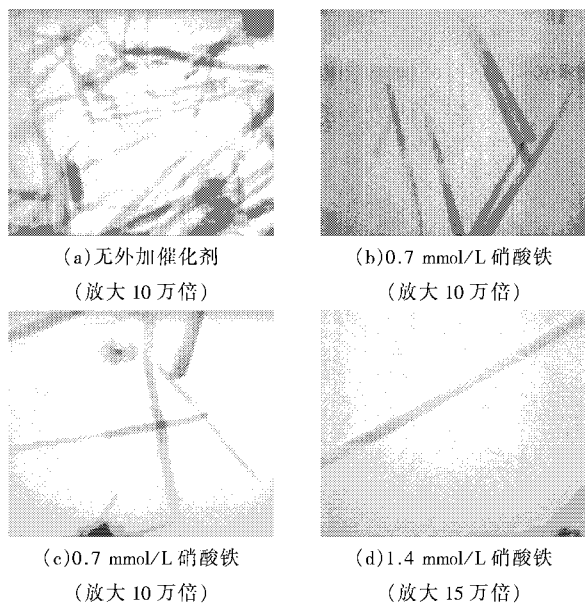


图 1 氧化锰纳米棒的 TEM 图

如图 1(a) 所示, 仅添加  $\text{KMnO}_4$  和苯, 不加入铁作催化剂, 氧化锰纳米棒的直径约为 20 nm, 长度约为 300 nm, 但大量纳米棒团聚在一起, 且纳米棒两端的尺寸大小稍有差别。图 1(b) 和 (c) 是添加 0.7 mmol/L 的硝酸铁为催化剂时得到的纳米棒的 TEM 电镜照片, 纳米棒的分散性大为改观, 除观察到有单根纳米棒存在外, 大部分纳米棒是 2~5 根交叉在一起, 且纳米棒是一端粗一端细, 呈麦叶状。添加 1.4

mmol/L 硝酸铁得到的氧化锰纳米棒的 TEM 电镜照片见图 1(d), 纳米棒的直径约为 15 nm, 分散性进一步提高, 全部以单根的状态存在。所有纳米棒都以单根存在的状态在纳米材料制备中是比较少见的, 其原因可能与氧化环境和铁的共同作用有关。

### 2.2 铁在控制氧化锰纳米棒形状和分散性中的作用

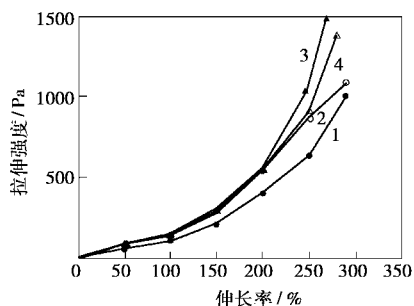
由图 1(c) 和 (d) 可以看出, 随着硝酸铁添加量的提高, 氧化锰纳米棒由麦叶状逐渐转变为圆柱状, 且纳米棒的长度随着硝酸铁含量的提高而增大。说明铁的存在有助于氧化锰纳米颗粒的聚集和氧化锰纳米棒的生长。在没有添加铁和铁的添加量相对较少时, 生成的氧化锰纳米棒呈两端大小不等的麦叶状, 说明氧化锰纳米棒的生长为端基生长模式。铁可能与锰形成某种过渡的结构, 更加有助于氧化锰纳米棒的生长。

另外, 三价铁离子的静电排斥力很强, 具有很好的分散作用, 在氧化锰纳米棒的生长过程中吸附在纳米棒的表面, 使不同的氧化锰纳米棒彼此保持一定的距离而不团聚。反应溶液中没有铁存在时, 形成团聚的氧化锰纳米棒。当铁的含量不足时, 三价铁离子的静电斥力不足, 因此获得了数根交叉在一起的氧化锰纳米棒。而当三价铁的含量足够高时, 其静电斥力使所有的氧化锰纳米棒都呈单独的生长状态。

### 2.3 碳质还原剂对氧化锰纳米棒微观结构的影响

笔者研究了苯、碳纳米管和十二烷基磺酸钠 3 种碳质还原剂对生成氧化锰纳米棒结构的影响。以苯和十二烷基磺酸钠作为碳还原剂, 都可以得到氧

(上接第 36 页)



1—SACR-I; 2—SACR-II; 3—SACR-III; 4—SACR-IV

图 7 聚合物膜的拉伸曲线

图 6、图 7 分别是 SACR 系列微复合聚合物薄膜的吸水率-时间关系曲线和拉伸曲线, 呈现出随着 A-187 量的增加, 聚合物膜吸水率降低, 拉伸强度增大。这是 A-187 分子中  $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  水解产生的

$-\text{Si}(\text{OH})_3$  在共聚物分子之间发生交联反应, 随 A-187 用量的增加, 通过交联形成的网络结点增加所致。应该注意当 A-187 的加量达到 2.0 g 时, SACR 系列微复合聚合物的玻璃化转变温度有所降低, 吸水率有所增高, 拉伸强度有所下降, 这是由于 A-187 加量较大时反应过程中出现凝胶的缘故。

## 参考文献

- [1] 龚兴宇, 范晓东. [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1): 61-64.
- [2] 龚兴宇, 范晓东. [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(2): 140-143.
- [3] 范青华, 黄英, 刘香鸾, 等. [J]. 应用化学, 1995, 12(3): 52-56.
- [4] 周新华, 涂伟萍, 夏正斌. [J]. 精细化工, 2003, 20(7): 434-436.
- [5] 高世萍, 戴洪义, 陈丽凤, 等. [J]. 大连轻工业学院学报, 2003, 22(3): 184-187. ■

化锰纳米棒。但使用十二烷基磺酸钠作碳源时,产物中除有氧化锰纳米棒外,还发现有明显数量的管状产物存在(见图2)。如果用碳纳米管取代苯和十二烷基磺酸钠作碳源,则不能得到有规则形状的纳米氧化锰棒或纤维,这是由于碳纳米棒本身的化学活性较差,被强氧化剂氧化成无定形碳组成的碎片,其化学活性仍不足以形成纳米氧化锰棒或纤维生长的晶核,即下文将要提到的碳核。

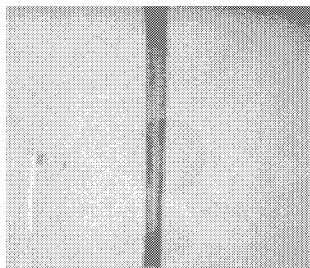


图2 以十二烷基磺酸钠为碳质还原剂得到的氧化锰中空棒的TEM图(放大10万倍)

## 2.4 氧化锰纳米棒的晶体结构分析

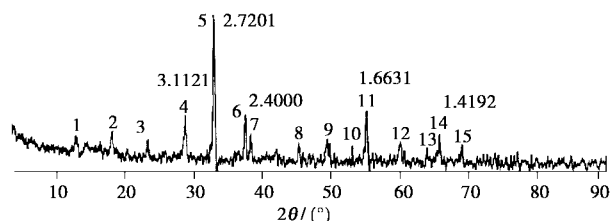


图3 以苯为碳质还原剂得到的氧化锰纳米棒的XRD图

元素分析结果表明,氧化锰纳米棒中包括(质量分数):Mn 66.74%, O 28.90%, K 4.14%, C 0.22%。产物中 Mn/O 摩尔比非常接近  $Mn_2O_3$  的化学计量比。氧化锰纳米棒的 XRD 图(图3)中5个强峰的晶面距分别为 311.21、272.01、240.00、166.31、141.92pm,通过与各种锰的氧化物的 XRD 图谱对照表明,氧化锰纳米棒具有  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  的晶体结构。

## 2.5 氧化锰纳米棒的生长机理

当没有碳参与反应时,总是得不到氧化锰纳米棒。因为只有适量的还原剂存在时,才能引发高锰酸钾被还原为  $Mn^{2+}$ 。随后  $MnO_4^-$  与  $Mn^{2+}$  发生氧化还原反应产生  $Mn^{3+}$ 。 $Mn^{3+}$  定向生长成笔直的氧化锰纳米棒。氧化锰纳米棒的直径由铁与锰形成的纳米团簇的尺寸决定。氧化锰纳米棒的形态随铁量的增加由麦叶状逐渐转变为圆柱状,说明铁同时参与了氧化锰纳米棒的成核和生长过程。铁与锰形成的过渡状态的稳定性不可太高或太低,这与一般催化剂的特点相应。铁与锰的结合力太强或太弱都不利于氧化锰纳米棒的生长。在液相的强氧化环境下,当氧化锰纳米棒不再生长时,铁与锰形成的过渡结构被氧化剂腐蚀而脱落,因此在生长的氧化锰纳米棒中很少见到残余铁的存在。当铁的含量足够大时,氧化锰纳米棒的生长机理如图4所示。

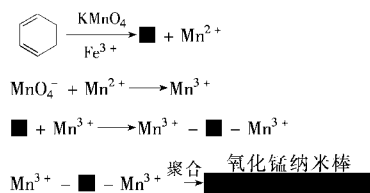


图4 氧化锰纳米棒生长机理

## 参考文献

- [1] Liu Jie, Rinzler A G, Dai Hongjie. [J]. Nature, 1998, 280: 1253 - 1255.
- [2] Chen Jian, Hamon M A, Hu Hui. [J]. Nature, 1998, 282: 95 - 98.
- [3] Xiao T D, Reisner D E, Strutt P R. [J]. Materials Research Society Symposium-Proceedings, 1998, 496: 409 - 414.
- [4] Kato T, Tanaka Y, Hirata T, et al. [J]. Journal of Materials Science Letters, 1997, 16: 1771 - 1773.
- [5] Manthiram A I D. [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150: A742 - A746.
- [6] Levy P, Leyva A G, Troiani H E, et al. [J]. Applied Physics Letters, 2003, 83: 5247 - 5255. ■

## 适用于大口径流量测量的第三代罗斯蒙特 T 型阿牛巴流量计

阿牛巴流量计是由美国 Dieterich Standard Inc(缩写 DSI)在 20 世纪 60 年代末基于伯努利(Daniel Bernouli, 1700 ~ 1782)能量守恒原则和皮托管(Pitot)测速原理发展起来的差压式均速管流量计, Annubar<sup>®</sup>为其注册商标(中文译为阿牛巴),我国在 20 世纪 70 年代随成套设备引入第三代 T 型阿牛巴流量计。阿牛巴流量计有着测量精度高、量程比大、不可恢复压损小、调试方便、不需要进行磨损更换维护、安装成本非常低、可以在不停流的情况下带压安装或检修、并降低了对直管段的长度要求等优点。

阿牛巴流量计从 60 年代末到现在总共经历了第一代圆型、第二代宝石 I 型、宝石 II 型和革命性的 T 型三代产品的发展,第三代 T 型阿牛巴流量计是在 2001 年推出的。与以往的第一代、第二代产品相比,第三代 T 型阿牛巴流量计在以下方面得到明显改进:

(1)解决了以往所有各种形状均速管流量计流量系数 K 在流

量变化特别是在小流量时不稳定的问题,它有着非常恒定的 K 系数。它的流量测量最高精度可以达到 0.75%。

(2)正面高压取压槽口跨越整个管道直径,获得比以往各种形状均速管流量计 12 倍以上的流体速度取样面积,因而得到平均流量速度分布综合的精确的测量结果,并有更好的杂质抗堵性能。

(3)取得专利的 T 型阿牛巴在流体同样的工艺条件下产生的差压信号要比取得比以往各种形状均速管流量计大 80% 以上,并具有突出的信噪比。

(4)正面高压取压槽口跨越整个管道直径,在取得更精确的流体平均速度的同时也大大降低了安装的要求。T 型阿牛巴允许在 X、Y、Z 三轴方向有 5° 的偏差。

如想了解该产品的详细情况,请浏览《现代化工》网站,点击“新产品推介”栏目。(贺正勤)