

Progress in the Preparation of Nano MnO₂

Zhongyuan Jiang, Yan Niu, Danni Yu, Si Li

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zunyi Normal College, Zunyi Guizhou
Email: lisi80@126.com

Received: Jan. 17th, 2020; accepted: Feb. 4th, 2020; published: Feb. 11th, 2020

Abstract

Nano MnO₂ has many special properties that only belonged to nano-materials, and is widely used in many fields. Based on the ever reported reviews of the preparation methods of nano MnO₂, the preparation methods of three kinds of nano MnO₂, including liquid phase method, solid-state method and sol-gel method, are comprehensively discussed in this paper. It provides a useful reference for the follow-up research and preparation of nano MnO₂.

Keywords

Nano MnO₂, Preparation, Progress

纳米MnO₂制备方法的研究进展

江忠远, 牛艳, 虞丹尼, 黎司

遵义师范学院化学化工学院, 贵州 遵义
Email: lisi80@126.com

收稿日期: 2020年1月17日; 录用日期: 2020年2月4日; 发布日期: 2020年2月11日

摘要

纳米MnO₂具有特殊的纳米材料特性, 广泛应用在很多领域。本文在查阅了国内外有关文献对纳米MnO₂的制备方法的基础上, 着重对液相法、固相法、溶胶-凝胶法三种纳米MnO₂的制备方法进行了综合论述, 为后续研究及制备纳米MnO₂提供有益的参考。

关键词

纳米MnO₂, 制备, 进展



1. 引言

锰，在自然界中大量存在。地球储量丰富，价格低廉。而且锰资源对环境友好无毒害。因其氧化还原性能优良，被广泛的使用在各个领域。纳米 MnO_2 具有较好的电化学性能。使其在电致变色、超级电容器等领域已经成为研究热点[1]。纳米 MnO_2 拥有比传统二氧化锰材料更好的电学、磁学及催化等性质，使其在环保材料、生物传感器等多个领域具有潜在的应用价值。纳米 MnO_2 具有多种晶型结构，如： $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、 $\delta\text{-MnO}_2$ 、 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 、 $\lambda\text{-MnO}_2$ 等 5 种晶型，不同晶型之间可以相互转化[2]。纳米 MnO_2 的制备方法主要有以下几种：溶胶-凝胶法、固相法和液相等。各种不同的制备方法对纳米 MnO_2 的晶型结构、晶粒尺寸以及粒度分布在不同程度有着很大的影响。纳米 MnO_2 制备方法以及制备的条件与其所制备的产物的晶型结构、性质和形貌有很大关系。为了制备所需要的特定尺寸大小、形貌和结构的纳米 MnO_2 ，所以纳米 MnO_2 的制备方法的研究变得极为重要。本文主要对纳米 MnO_2 的三种制备方法，即固相法、液相法、溶胶-凝胶法进行了综合评论，为今后纳米 MnO_2 的制备方法的改进提供参考。

2. 液相法

液相法制备纳米 MnO_2 是在均相溶液中采取措施将二氧化锰的溶剂和溶质分离。经过热解之后得到所需要的纳米级微粒。

陈冬梅等以硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)为起始反应原料，在反应温度为 60°C ，反应时间为 22 h，溶液 pH 值为 1 时，可以制得纯四方晶系的 $\alpha\text{-MnO}_2$ ，但是此方案制得的产物的粒径分布较窄[3]。由产物体积分布曲线可知，产物粒径小，颗粒均匀。说明在使用此方案制备出来的纳米 MnO_2 比较符合需求。

马艳平等在低温常压条件下以 KMnO_4 和 HCl 为反应的起始原料，通过氧化还原机制得了纳米 MnO_2 ，同时考察了时间、温度、反应物的配比、盐酸的浓度等一系列参数对产物粒径、晶型结构以及产率大小的影响[4]。该方法制备纳米 MnO_2 的最佳方案为：盐酸浓度为 4 mol/L，反应物摩尔配比为 $\text{KMnO}_4:\text{HCl} = 1:8$ ，反应温度为 80°C ，反应时间 60 min，制得纳米棒直径约为 10~20 nm，长度 600~900 nm 的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 粉体。此方法制备纳米材料反应周期短，成本低。适合大规模生产纳米 MnO_2 。

3. 固相法

固相法在制备纳米 MnO_2 过程中主要是采用低温化学固相法制备。低温固相法具有制备工艺简单、高选择性、无中间步骤、产率较高等优点，可避免或减少液相合成中易出现的团聚现象，因而在合成单一金属氧化物已得到广泛的应用[5]。

龚良玉以 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以及 KMnO_4 为反应起始原料，用固相法制备出了 MnO_2 纳米棒，通过 X 射线衍射(XRD)、红外光谱测试(FT-IR)以及透射电镜(TEM)等对产物的晶型、形貌大小等进行了分析[6]。此法所得产物为： $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米棒。其平均直径为 10~15 nm，平均长度在 100~150 nm 左右。此外，通过循环伏安测试和恒流充放电测试显示出 MnO_2 在充放电电流为 2.0 mA 时，电容量达到 88 F/g。此方法比文献报道的水热法以及模板法合成低维纳米 MnO_2 更为简单方便，而且合成出来的产物 $\alpha\text{-MnO}_2$ 具有良好的电容性能。

杨帆等以硫酸锰、氯化锰和乙酸锰为反应的起始原料,用高锰酸钾分别与之反应,其生成物皆为 γ 型 MnO_2 ,其形貌分别为“绒刺”结构、“羊绒”结构、片状结构的纳米 MnO_2 。经过BJH测算,平均孔径分别为8.7、5.95、9.89 nm [7]。产物 γ - MnO_2 通过循环伏法循环800次后,可达到95%的电容保持率。用于制备电极材料的微粒也适用这种方法。

4. 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是以活性高的化合物为反应的前驱体。将反应原料均匀混合后水解,得到了溶胶。通过溶胶 - 凝胶法制备的纳米 MnO_2 纯度较高。

汪形艳等将然后溶胶 - 凝胶模板法使醋酸锰和柠檬酸的混合溶液在AAO模板的微孔内实现溶胶 - 凝胶的转变,经过高温煅烧还原生成 α - MnO_2 纳米线[8]。通过SEM、FE-SEM、XRD等一系列测试表明AAO模板微孔直径为 5 ± 2 nm, α - MnO_2 纳米线直径在70 nm左右,长度为500~700 nm范围。该方法制备 α - MnO_2 纳米线在通过循环伏安(CV)可知 α - MnO_2 纳米线在2.0 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中具有优良的电容行为。由于产物的比电容可达165 F/g,所以在制备电极用的纳米材料可选取此方法。

孙洁等以高锰酸钾为原料,在油:溶胶 = 4:1、乳状液:三乙胺 = 8:3 (体积比)的条件下制得的纳米 MnO_2 微粒几乎为单分散性[9]。通过此方法能制得具有特定形貌,颗粒均匀的纳米材料。并且此方法出制备的样品的催化效果较好。

马淳安以醋酸锰和柠檬酸为起始原料,按摩尔比为1:5混合后,采用溶胶 - 凝胶法制备出了纳米 MnO_2 [10]。实验结果表明,当柠檬酸与醋酸锰的摩尔比为0.4:1和0.5:1且pH = 6时,产物中 MnO_2 的含量最高;烧结温度在350°C且烧结时间大于10 h时,产物中 MnO_2 的含量较高。该方法制备的产物含有较高的 MnO_2 ,产物颗粒小,表面积大,放电容量高。

5. 其他方法

除了以上几种传统的制备纳米 MnO_2 的方法之外,还有超零界流体干燥技术、乳液法、臭氧化法, γ 射线照射法等纳米 MnO_2 的制备方法。

周雍茂等在533 K, 7.6 MPa的条件下,以超临界乙醇作为干燥剂,制备出纳米 MnO_2 ,通过X射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)确定了二氧化锰粒子的行貌和粒径[11]。结果表明,此法制备的纳米粒子,抗团聚性较好。张莉等人利用乳液法制备出了纳米 MnO_2 ,通过SEM和FT-IR手段对样品的成分和形貌进行表征,发现样品的单分散好,球形规整,粒径大[12]。还有人用 γ 射线源场照射含锰源与表面活性剂的材料制备出了纳米 MnO_2 ,这种方法得到的产物具有纯度高、粒径分布窄等优点。还有人利用流变相反应法制备纳米二氧化锰,通过混合一定量的高锰酸钾和苯甲酸锰,在一定温度下与泡沫状的成型材料反应,洗涤并干燥后得到粉末状的二氧化锰。

6. 展望

1) 液相法可取之处是工艺不复杂,费用少。目前的工业生产中,此方法应用较为普遍。但是液相法也存在产物组成不均匀,易出现硬团聚现象的不足。为了使此方法能投入大批量的生产工艺中去,需要克服这些缺点使其能最大的发挥有效作用,成为今后的研究方向。

2) 固相法较为传统。它有成本较低,操作简单等特点。但是也存在生产的耗能高和反应效率低等不足之处。因此,在后续的研究中,要克服固相法在制备工艺方面的缺点,使其在制备纳米材料的过程中发挥有效的作用,成为今后发展的方向。

3) 溶胶 - 凝胶法是一种条件比较温和的制备方法。此法已制备陶瓷、纳米粒子以及玻璃等领域均广泛使用该方法。到目前为止,很多领域都是在此方法的基础上进行研究的。由于溶胶 - 凝胶法在生产工

艺中, 原料多为有机物。而有机物价格昂贵且对人体健康有害。为了使此法在今后的科学研究中得到广泛的应用, 人们对生产工艺的改进, 原料选取等问题需要深入研究, 使其成为今后的发展方向。

基金项目

黔教合 KY 字([2013] 172 号)资助; 黔科合 J 字 LKZS ([2014] 02 号、15 号), 黔科合 LH 字([2015] 7037) 资助。

参考文献

- [1] 肖鸽, 胡彩园, 郑华均. 纳米 MnO_2 的制备及其应用研究[J]. 广东化工, 2011, 38(8): 73-74.
- [2] 夏熙. 二氧化锰及其相关锰氧化物的晶体结构、制备及放电性能[J]. 2004, 35(6): 411-441.
- [3] 陈冬梅, 杨华. 液相法制备纳米 MnO_2 [J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2009, 26(4): 20-23.
- [4] 马艳平, 刘英明, 洪玉珍, 等. 低温常压液相法制备纳米 MnO_2 [J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 2011, 29(3): 386-391.
- [5] 杨彧, 贾殿增, 葛炜炜. 低温固相反应制备无机纳米材料的方法[J]. 无机化学学报, 2004, 20(8): 881-888.
- [6] 龚良玉. 固相合成 MnO_2 纳米棒的电容性能及其 PbO 改性研究[J]. 青岛农业大学学报(自然科学版), 2011, 28(2): 157-161.
- [7] 杨帆, 卫华, 柴卉, 等. 低温固相法制备纳米 MnO_2 及电化学性能[J]. 电源技术, 2014(11): 2019-2022.
- [8] 汪形艳, 王先友, 黄伟国. 溶胶-凝胶模板法合成 MnO_2 纳米线[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 112-115.
- [9] 孙洁, 张莉, 张文莉, 等. 溶胶-乳状液-凝胶法制备纳米 MnO_2 及其催化性质研究[J]. 应用化工, 2007, 36(7): 656-659.
- [10] 马淳安, 楼颖伟, 赵峰鸣, 等. 纳米 MnO_2 的制备及电化学性能研究[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(10): 1736-1740.
- [11] 周雍茂, 李青. 超临界流体干燥技术制备纳米 MnO_2 [J]. 河南化工, 2003(1): 6-17.
- [12] 张莉, 张文莉, 倪良. 乳液法制备单分散纳米 MnO_2 [J]. 化工新型材料, 2006, 34(6): 33-35.