

# $\alpha$ - $\beta$ - $MnO_2$ 的水热合成及其催化性能

杨则恒\* 宋欣民 张卫新 王 华 汪 芳

(合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

**摘 要** 以  $KMnO_4$  为锰源, 抗坏血酸为还原剂, 通过水热法于相同的反应体系分别合成了  $\alpha$ - $MnO_2$  和  $\beta$ - $MnO_2$  纳米棒, 采用 XRD 和 TEM 测试技术对合成产物进行了表征。结果表明, 在抗坏血酸与  $KMnO_4$  摩尔比为 1:5 的酸性水热反应体系中, 反应温度和时间是影响合成产物的重要因素。在 150~160 °C 反应 12 h 得到  $\alpha$ - $MnO_2$  纳米棒, 而在 170 °C 反应 24 h 则得到  $\beta$ - $MnO_2$  纳米棒。以酸性品红 (FA) 为模拟污染物评估了所制备  $MnO_2$  样品的催化活性。结果显示,  $\alpha$ - $MnO_2$  和  $\beta$ - $MnO_2$  纳米棒对  $H_2O_2$  氧化降解酸性品红均有良好的催化活性, 且催化性能明显优于相应的块体材料。其中,  $\beta$ - $MnO_2$  纳米棒的催化活性最高, 反应 60 min 酸性品红脱色率即达到 97.6%。

**关键词** 水热法, 纳米  $MnO_2$ , 酸性品红, 催化活性

中图分类号: O611.4 O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)01-0013-04

不同的合成方法可以制备出不同晶体结构和形貌的纳米  $MnO_2$ , 在性能上也存在差异<sup>[1~4]</sup>。 $MnO_2$  晶体, 由于具有由正八面体  $MnO_6$  单元通过顶点或边相连构成的孔道或层状结构<sup>[5]</sup>, 有良好的分子吸附特性, 能够应用于催化化学反应<sup>[6]</sup>。作为新型环保催化剂, 纳米  $MnO_2$  在  $H_2O_2$  分解<sup>[7]</sup>、亚甲基蓝降解<sup>[8]</sup>、苯酚的湿法氧化<sup>[9]</sup> 等反应中得到了应用。

染料废水在各种待处理废水中占有相当大的比例, 深度处理染料废水的高级氧化技术 (AOPs)<sup>[10]</sup>, 如多相催化氧化法、光催化法、超声技术等近年来得到广泛的研究。但是光催化法在反应器设计上存在问题, 而且目前载体种类的拓展和催化剂的负载化也不能有效地解决催化剂的分离和光利用率等关键问题<sup>[11]</sup>。而超声技术在从实验室走向实际应用中还存在超声反应器的材料、设计、功耗、处理效果、经济成本等关键性问题<sup>[12]</sup>。多相催化氧化法是借助催化剂的作用, 加快氧化剂如  $H_2O_2$  的分解, 与有机物迅速反应, 在较短的时间内降解有机污染物, 由于使用的是固体催化剂, 便于回收利用, 不会造成二次污染, 成为新兴的治理技术。本文以  $KMnO_4$  为锰源, 采用水热法于相同的反应体系分别合成了 2 种不同晶型纳米棒状的  $MnO_2$ , 并考察了 2 种材料对  $H_2O_2$  氧化降解酸性品红模拟废水的催化性能, 在环境保护和经济方面具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Rigaku D/max $\gamma$ B 型 X 射线转靶衍射仪 (日本),  $Cu$  靶辐射, 波长  $\lambda=0.15406$  nm; 步速为 6°/分, 扫描范围 10°~70°; Hitachi H-800 型透射电子显微镜 (日本), 加速电压为 200 kV; UV-2550 型紫外可见分光光度计 (日本岛津公司)。

高锰酸钾 ( $KMnO_4$ ), 抗坏血酸 (AA), 酸性品红 (FA),  $H_2O_2$ ,  $MnO_2$ , 以上试剂及其它试剂均为分析纯。

### 1.2 纳米 $MnO_2$ 的制备

按照抗坏血酸与高锰酸钾的摩尔比为 1:5 进行定量称取, 溶解于 40 mL 稀硫酸溶液 (0.5 mol/L) 中, 然后转移至高压釜中密封, 在设定温度下反应一定时间后, 自然冷却至室温, 再经过离心、干燥处理,

2007-02-05 收稿, 2007-05-26 修回

国家自然科学基金 (20576024) 和安徽省自然科学基金 (070414165) 资助项目

通讯联系人: 杨则恒, 男, 副教授; E-mail: yangzhen2019@sina.com; 研究方向: 无机纳米功能材料合成及应用

即得  $\text{MnO}$  黑色粉末。

### 1.3 纳米 $\text{MnO}_2$ 的催化活性测定

称取一定量的  $\text{MnO}_2$  样品置于 250 mL 锥形瓶中, 然后加入一定浓度的酸性品红溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液, 在磁力搅拌下反应。体系中各试剂初始质量浓度分别为:  $\text{MnO}_2$  100 mg/L, 酸性品红 600 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  333 mg/L。于不同反应时间下取样, 经离心分离后移取上层清液, 用可见分光光度计在酸性品红最大吸收波长 546 nm 处测其吸光度, 并计算其脱色率  $\eta$ 。  $\eta(\%) = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$ , 式中,  $A_0$ 、 $A$  分别为反应前后溶液吸光度值。同时取不同反应时间下的溶液测 UV-Vis 吸收谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件及产物物相分析

在抗坏血酸与  $\text{KMnO}_4$  摩尔比为 1:5 的酸性水热反应体系中, 通过控制水热反应条件, 如温度、时间, 分别制得了不同晶型的  $\text{MnO}_2$ 。

产物样品的物相分析见图 1。从图 1 谱线 a 谱线 b 可见, 所有衍射峰均指标为纯相四方晶系的

$\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , 没有其它杂质峰出现。经过计算得到的晶胞参数  $a=0.9822 \text{ nm}$ ,  $c=0.2845 \text{ nm}$  与标准卡

(JCPDS card No. 44-0141) 一致。而温度升高到  $170^\circ\text{C}$ , 反应 12 h 则出现了新的衍射峰, 如图 1 谱线 c 所示。

由图 1 谱线 d 可见, 所有衍射峰均指标为纯相  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , 计算得到晶胞参数  $a=0.4416 \text{ nm}$

$c=0.2864 \text{ nm}$  与标准卡 (JCPDS card No. 24-0735) 相符合。结果表明,  $170^\circ\text{C}$  下反应 12 h 得到的是

$\alpha$ - $\text{MnO}_2$  和  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  混合相。 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  和  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  同属于四方晶系, 在  $160 \sim 170^\circ\text{C}$  温度范围内  $\text{MnO}_2$  表现为

$\alpha$  相和  $\beta$  相共存的混合相。可见合成温度和时间是影响  $\text{MnO}_2$  晶型的关键因素。

2.2 产物的形貌分析

图 2 为  $\text{MnO}_2$  粉末的透射电子显微镜照片。图中可见, 2 种晶型的  $\text{MnO}_2$  分散性较好, 均以一维纳

米棒形式存在。图 2 a 为  $160^\circ\text{C}$  反应 12 h 所得  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  的 TEM 照片。图中可见, 产物的平均直径为  $15 \sim 70 \text{ nm}$  长度为  $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 。图 2 b 为  $170^\circ\text{C}$  反应 24 h 后所得  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  样品的 TEM 照片, 其平均直径为  $100 \sim 350 \text{ nm}$  长度为  $1.0 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 。

图 2 a 为  $160^\circ\text{C}$  反应 12 h 所得  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  的 TEM 照片。图中可见, 产物的平均直径为  $15 \sim 70 \text{ nm}$  长度为  $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 。图 2 b 为  $170^\circ\text{C}$  反应 24 h 后所得  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  样品的 TEM 照片, 其平均直径为  $100 \sim 350 \text{ nm}$  长度为  $1.0 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 。

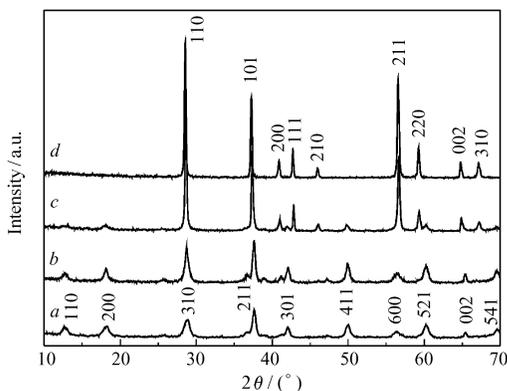
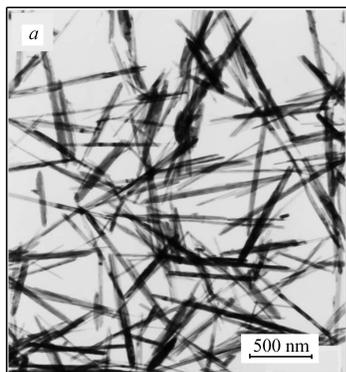


图 1 不同反应条件制得的  $\text{MnO}_2$  的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{MnO}_2$  prepared

under different reaction conditions

$T/^\circ\text{C}$ : a 150 b 160 c 170 d 170

Time/h a 12 b 12 c 12 d 24

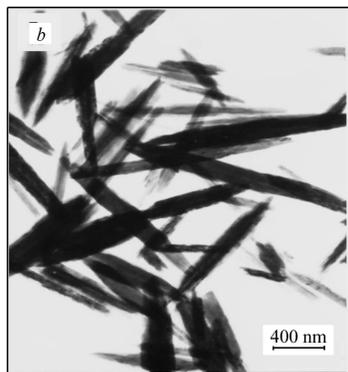


图 2 产物的 TEM 照片

Fig. 2 TEM micrographs of as prepared samples

a  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ ,  $T=160^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{im}}=12$  h b  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ,  $T=170^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{im}}=24$  h

### 2.3 催化剂催化性能

2.3.1 催化性能验证 纳米材料的颗粒小、比表面积大、吸附能力强,染料溶液的脱色有可能是由于  $\text{MnO}_2$  样品吸附造成的。本文分别研究了只有  $\text{MnO}_2$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$  的条件下以及  $\text{MnO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  二者共同作用下,酸性品红的脱色率随时间的变化。对比实验中各试剂初始质量浓度均相同。

在体系无催化剂、只有  $\text{H}_2\text{O}_2$  单独存在的条件下,反应 60 min 后酸性品红脱色率只有 15.2% (图 3 曲线 g),说明在无催化剂存在的条件下,酸性品红与  $\text{H}_2\text{O}_2$  之间发生的氧化反应十分缓慢。在体系无  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,只有  $\text{MnO}_2$  催化剂存在条件下,酸性品红脱色率在较短时间内有所变化并很快趋于平衡。由图 3 曲线 a 曲线 b 和曲线 c 可知,  $\text{MnO}_2$ 、 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  纳米棒样品和  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  纳米棒样品对酸性品红饱和脱色率分别为 4.8%、11.7% 和 18.2%,这少许的脱色主要是由于酸性品红在  $\text{MnO}_2$  的表面发生了物理吸附所致。结果可见,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  纳米棒比  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  纳米棒和  $\text{MnO}_2$  具有更强的吸附能力。图 3 曲线 e~曲线 g 显示,当反应体系中同时存在  $\text{MnO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  时,经 60 min 后酸性品红的脱色率有了显著提高。其中,  $\text{MnO}_2$  作为催化剂为 79.2%,  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  纳米棒作催化剂为 94.1%,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  纳米棒作催化剂达到了 97.6%。结果表明,  $\text{MnO}_2$  确实起到了加速  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化降解酸性品红的催化作用。

从图 3 还可以看出,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  和  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  对  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化降解酸性品红的催化作用非常迅速,反应 5 min 酸性品红脱色率即达到 91.5% 和 79.7%。其中  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  纳米棒作催化剂具有最好的催化效果,反应速率比  $\text{H}_2\text{O}_2$  单独存在 (10.2%) 时提高了近 8 倍。  $\text{MnO}_2$  对反应体系也有催化作用,但是催化活性比纳米  $\text{MnO}_2$  低,反应 5 min 只达到 48.3%。以上数据说明,纳米  $\text{MnO}_2$  比相应的块体材料催化性能更优越,与文献<sup>[13]</sup> 报道结果一致。

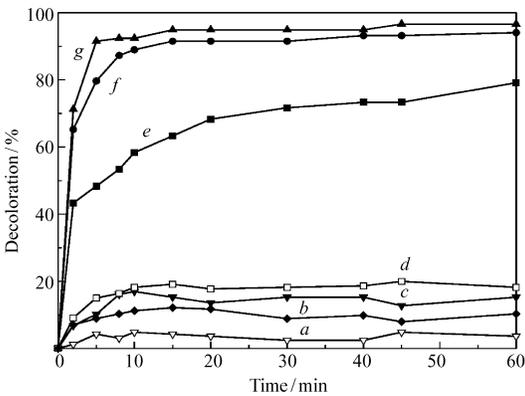


图 3 酸性品红的脱色曲线

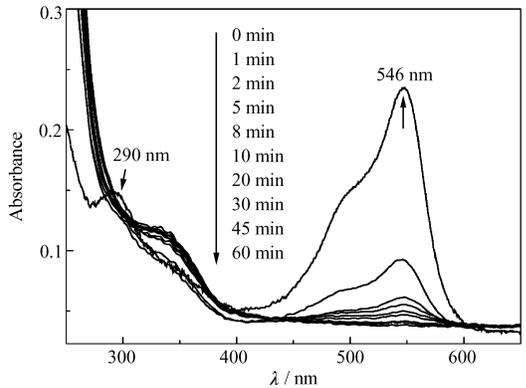


图 4 酸性品红在不同反应时间的 UV-V 光谱图

Fig 4 UV-V is spectrum of the solution (FA+ $\text{H}_2\text{O}_2$ + $\beta$ - $\text{MnO}_2$  nanorods) as a function of time

Fig 3 Time profiles of the FA degradation  
 a Commercial  $\text{MnO}_2$  + FA b  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  + FA c  $\text{H}_2\text{O}_2$  + FA  
 d  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  + FA e Commercial  $\text{MnO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + FA  
 f  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + FA g  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + FA

2.3.2 紫外可见光谱分析 选取活性最高的  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  纳米棒作为催化剂,对酸性品红- $\text{H}_2\text{O}_2$  体系进行全谱扫描,紫外可见曲线如图 4 所示。图中可见, 546 和 290 nm 的吸收峰分别为酸性品红的可见光区和紫外区的特征吸收。在初始 10 min 内最强吸收峰 (546 nm) 强度显著减弱,表明酸性品红在起始阶段分解速率较快。10 min 后随反应时间的延长吸收峰强度持续减弱,但减弱的程度并不明显,说明此时酸性品红接近全部分解。图 4 表现出的酸性品红的浓度变化趋势与脱色曲线 (图 3) 的表征结果是一致的,进一步说明了酸性品红已经发生分解。由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  在 185~300 nm 有强烈的吸收<sup>[14]</sup>, 掩蔽了 290 nm 处紫外区酸性品红的吸收峰变化。

2.3.3 降解脱色机理的初步探讨 Selim 等<sup>[15]</sup> 和 Wekesa 等<sup>[7]</sup> 研究发现, 锰的氧化物可以催化分解  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解反应是通过自由基电子转移发生链反应实现的, 链反应产生大量的自由基, 如  $\text{HO}_2^\cdot$ 、 $^\cdot\text{OH}$  这些自由基活性高, 能够快速而无选择地氧化多种有机污染物使其降解为小分子的有机物并最终矿化成为水、 $\text{CO}_2$  和其他无机离子。产生自由基的速度和数量与  $\text{MnO}_2$  表面活性位有关。脱色曲线和

紫外可见光谱图数据说明,  $\text{MnO}$ 的催化活性低于  $\text{MnO}_2$ 纳米棒, 可能因为纳米  $\text{MnO}_2$ 比表面积大, 表面存在较多不饱和原子, 具有比相应块体材料更多的表面活性位, 在宏观催化反应上表现出很高的催化活性。实验中发现,  $\beta\text{-MnO}_2$ 纳米棒比  $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米棒更快地分解酸性品红, 原因可能是  $\beta\text{-MnO}_2$ 的介观结构具有更好的分子吸附特性, 更有利于酸性品红及  $\text{H}_2\text{O}_2$ 在其表面吸附并发生分解反应。

### 参 考 文 献

- 1 Wang G L, Tang B, Zhuo L H, Ge J C, Xue M. *Eur J Inorg Chem J*, 2006 **11**: 2 313
- 2 Cheng F Y, Zhao J Z, Song W N, Li C S, Ma H, Chen J, Shen P W. *Inorg Chem J*, 2006 **45**(5): 2 038
- 3 Ding Y S, Shen X F, Gomez S, Luo H, Aindow M, Suib S L. *Adv Funct Mater J*, 2006 **16**(4): 549
- 4 Yang Z H, Zhang Y C, Zhang W X, Qian Y T, Wen X G, Yang S H. *J Solid State Chem J*, 2006 **179**(3): 679
- 5 Bums R G, Bums V M. *Manganese Dioxide Symposium J*, Tokyo, 1980 2
- 6 Cao H, Suib S L. *J Am Chem Soc J*, 1994 **116**(12): 5 334
- 7 Wekesa M, Ni Y H. *Tappi J J*, 2003 **2**(9): 23
- 8 Zhang W X, Yang Z H, Wang X, Zhang Y C, Wen X G, Yang S H. *Chem Commun J*, 2006 **7**(6): 408
- 9 ZHANG LiZhu(张立珠), CHEN ZhongLin(陈忠林), MA Jun(马军), YU Min(余敏). *Environm Sci(环境科学)* [ J ], 2006 **27**(5): 941
- 10 Modrzejewska B, Guwy A J, Dinsdale R, Hawkes D L. *Water Res J*, 2007 **41**(1): 260
- 11 LU Xiaoping(卢晓平), DAI Wenxin(戴文新), WANG Xu-Xu(王绪绪), FU Xian-Zhi(付贤智). *Chinese J Appl Chem(应用化学)* [ J ], 2004 **21**(11): 1 087
- 12 ZHU ChangPing(朱昌平), HE ShiChuan(何世传), SHAN MingLei(单鸣雷), FENG Ruoxi(冯若), XU JianYi(许坚毅). *Comput Appl Chem(计算机与应用化学)* [ J ], 2005 **22**(1): 28
- 13 Burda C, Chen X B, Narayanan R, El-Sayed M A. *Chem Rev J*, 2005 **105**(4): 1 025
- 14 Lopez A, Bozzi A, Mascolo G, Kivini J. *Photochem Photobiol A J*, 2003 **156**(1-3): 121
- 15 Selim M M, El-Aishi M K, Mazhar H S, Kamal S M. *Mater Lett J*, 1996 **28**(4-6): 417

## Synthesis and Catalytic Performance of $\alpha\text{-}/\beta\text{-MnO}_2$ Nanorods

YANG Ze-Heng\*, SONG Xin-Min, ZHANG Wei-Xin, WANG Hua, WANG Fang  
(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

**Abstract**  $\alpha\text{-}$  and  $\beta\text{-MnO}_2$  nanorods were successfully prepared by a hydrothermal method based on the redox reaction of  $\text{KMnO}_4$  and ascorbic acid (AA). XRD, TEM techniques were used to characterize the as-prepared  $\text{MnO}_2$  samples. The results indicated that reaction temperature and reaction time were the key factors to determine the crystallographic forms of the final products from the hydrothermal system, in which the molar ratio of AA to  $\text{KMnO}_4$  was 1/5.  $\alpha\text{-MnO}_2$  nanorods were obtained when the reaction was conducted at 150 ~ 160 °C for 12 h, while  $\beta\text{-MnO}_2$  nanorods were prepared at 170 °C for 24 h. The catalytic activities of the as-prepared  $\text{MnO}_2$  nanorods and commercial  $\text{MnO}_2$  were evaluated by monitoring the degradation of fuchsin acid in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Both  $\alpha\text{-}$  and  $\beta\text{-MnO}_2$  nanorods exhibited higher catalytic activity on the degradation of fuchsin acid than bulk  $\text{MnO}_2$ .  $\beta\text{-MnO}_2$  had the highest activity among the three, resulting in 97.6% decoloration of the fuchsin acid solution within 60 minutes.

**Keywords** hydrothermal method, nano  $\text{MnO}_2$ , fuchsin acid, catalytic activity