

文章编号: 0258-7025(2002)06-0553-04

激光蒸凝法制备氧化锰纳米粒子

郭广生, 王志华, 李 强, 郭洪猷

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要 以 150 W CW CO₂ 激光器为光源, Mn(Ac)₂·4H₂O 为靶材, 采用激光蒸凝法制备出了氧化锰纳米粒子。初步研究了反应参数对纳米粒子性能的影响, 并用 X 射线衍射、电子衍射、透射电镜等技术对纳米粒子的性能进行了表征, 同时对纳米粒子的形成机理进行了初步探讨。实验结果表明, 激光功率密度、反应压力、载气种类及流量等工艺参数对产品的粒度、晶型等性能均有影响。在惰性气氛下, 产物主要是 Mn₃O₄56F, 粒径分布范围较宽(5~10 nm 和 30~100 nm)且不均一; 在氧气气氛下, 产物主要是立方晶系的 Mn₃O₄ 和少量的立方晶系的 MnO, 粒径分布范围变窄了(5~10 nm 和 15~60 nm), 也不均一。

关键词 氧化锰, 纳米粒子, 激光化学

中图分类号 TQ 137 文献标识码 A

Preparation of Mn/O Nanoparticles by Laser Heating Gas-evaporation Method

GUO Guang-sheng, WANG Zhi-hua, LI Qiang, GUO Hong-you

(Key Lab. for Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Education Ministry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Mn/O nanoparticles were prepared by laser heating gas-evaporation method in this paper, with a 150 W CW CO₂ laser as light source and Mn(Ac)₂·4H₂O as a target. The effects of process parameters on nanoparticles have been pilot studied. XRD, DTA and TEM were used to characterize the samples. The formation mechanism of Mn/O nanoparticles was preliminarily discussed. The experimental results show that the process parameters such as laser power density, reaction pressure, the sorts and rate of airflows *et al.*, effect the sizes and crystal system of nanoparticles. The products are Mn₃O₄56F, the diameter of nanoparticles is between 5~10 nm and 30~100 nm in Ar atmosphere. The products are Mn₃O₄ and MnO and the diameter of nanoparticles is between 5~10 nm and 15~60 nm in O₂ atmosphere.

Key words Mn/O, nanoparticle, laser chemistry

1 引 言

锰的氧化物主要有 MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂ 等多种形态, 常可作为电极材料、催化材料、陶瓷材料等应用^[1]。对氧化锰纳米粒子, 因其粒径在 1~100 nm 之间, 具有与大块材料和单个原子、分子不同的独特性质, 在众多领域中显示出很好的应用前景, 因此引起了科技工作者的广泛关注。目前, 氧化锰纳米粒子的制备方法主要有溶胶法、溶胶

凝胶法、微乳法、固相氧化还原合成法等^[2,3], 但它们均因制备过程复杂、获得的纳米粒子性能欠佳等原因而受到限制。寻求简单方便的纳米粒子制备方法一直是研究者努力的方向。激光以其具有可控性、单色性、高能量等特性在纳米粒子制备中开辟出了一个新天地。用激光蒸凝法制备纳米粒子具有可制备的纳米粒子种类多, 产物粒径小、粒度分布窄、分散性好、不易团聚、纯度高的优点, 并且制备工艺过程较简单可靠, 因此, 采用激光技术制备纳米粒子

收稿日期 2001-04-27; 收到修改稿日期 2001-08-13

基金项目 国家自然科学基金资助项目(批准号 29971003), 教育部高等学校骨干教师资助计划。

作者简介 郭广生(1963—), 男, 北京化工大学理学院教授, 研究方向为纳米材料的制备及应用。E-mail: guogs@mail.

是目前最先进和较有发展前途的方法之一^[4]。采用该法已成功制备出了 NiO、CaO 等纳米粒子^[5,6]。本文采用激光蒸凝法成功地制备出了氧化锰纳米粒子,研究了反应参数对纳米粒子性能的影响,用 X 射线衍射、电子衍射、透射电镜等技术对纳米粒子的性能进行了表征,并对纳米粒子的形成过程进行了初步的探讨。

2 实 验

2.1 激光蒸凝法的实验原理及装置

将经聚焦后的激光束直接照射到反应器中预先压制成圆柱状的固态 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR) 靶材上, $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 吸收激光后升温而分解蒸发,蒸气急速降温而冷凝成固态纳米粒子,获得的纳米粒子随载气进入捕集器中收集。实验装置如图 1 所示。在纳米粒子制备过程中,载气主要为 Ar 和 N_2 ,反应气体为 O_2 。气体流量由质量流量控制计控制,反应区的温度由非接触式 SCIT 红外测温仪测定。

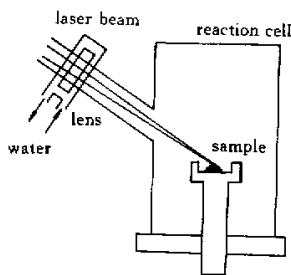


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device

2.2 纳米粒子的性能测试

实验中制备的氧化锰纳米粒子,其形态及大小用日立 H-800 电子显微镜进行观察,并同时得到了电子衍射图样,可进一步确定其结晶状态;用 BD-78 型 X 射线衍射仪(XRD)测试粒子的组成及晶型。

3 实验结果及讨论

3.1 氧化锰纳米粒子的制备

在采用激光蒸凝法制备氧化锰纳米粒子的实验中,激光功率密度、反应压力、载气的种类及流量、反应区温度、反应时间和样品大小等条件对产品纳米粒子的性能有很大的影响。本实验中,在固定激光功率和镜距(功率密度为 $3200 \text{ W}/\text{cm}^2$)的情况下,考察了反应压力、载气的种类及流量、反应时间和样品大小等条件对制备纳米粒子的影响(表 1)。实验结果表明,反应时间和样品大小对制备纳米粒子的性能影响不大,而反应压力、载气的种类及流量对制备纳米粒子的性能影响较大。M1~M4 是在惰性气氛下制备的,反应区温度一般都在 1100°C 以上,反应时间、反应压力、载气的流量和样品大小在不同的试验中有所改变。而 M5、M6 是在氧气气氛下制备的,氧气的流量均为 0.6 SLM,所得的纳米粒子的性能发生了改变。综观整个制备过程,可以看出因所用的激光功率密度较高,反应区温度相应也较高,故反应时间都较短,反应速度快。这明显优于其他制备纳米粒子的方法。并且在制备过程中,还可通过改变靶材的加入方式,使制备过程连续进行,这有利于扩大生产,具有较好的工业化生产前景。

表 1 氧化锰纳米粒子的制备条件及部分实验结果

Table 1 Experimental conditions and results of Mn/O nanoparticles

No.	Pressure /kPa	Rate of airflows /SLM			Size of sample / μm	Temperatures / $^\circ\text{C}$	Times /s
		N_2	Ar	O_2			
M1	50	2.0	1.2	0	1.5×10^{-2}	1100~1200	300
M2	30	3.0	1.0	0	1.0×10^{-2}	1100~1200	180
M3	80~100	3.0	2.0	0	1.5×10^{-2}	1100~1200	480
M4	20~30	3.0	1.5	0	2.0×10^{-2}	1100~1200	300
M5	50	3.0	1.2	0.6	1.5×10^{-2}	>800	480
M6	30	3.0	1.2	0.6	1.0×10^{-2}	>800	300

3.2 氧化锰纳米粒子的性能表征

透射电镜(图 2)分析表明,制备的氧化锰纳米粒子随制备条件的不同,其粒径和形貌发生较大改变。在惰性气氛中,获得的氧化锰纳米粒子粒径分

布范围较宽(5~10 nm 和 30~100 nm)且不均一,有的呈球形,排列为链状;有的呈较好的立方晶型,单一存在,大小却不均匀。图 2(a)(b)为不同载气流量下制备的纳米粒子透射电镜图,从中可以看出

反应压力、载气流量和样品长度的改变对制备出的纳米粒子形貌有一定影响。反应压力减小、载气流量增大获得的纳米粒子粒径较小且较均一,这可能是因为反应压力减小、载气流量增大,纳米粒子形成时间短,有利于得到粒径较小且较均一的粒子。图 2(c)为有氧气存在时制备的氧化锰纳米粒子透射电

镜图,从中可见,粒子的粒径分布范围变窄了(5~10 nm 和 15~60 nm),同在惰性气氛中制备的氧化锰纳米粒子一样不均一,有的呈球形,排列为链状,有的呈较好的立方晶型,单一存在,而大小亦不均匀。这说明氧气的存在与否对氧化锰纳米粒子的形貌影响不大。

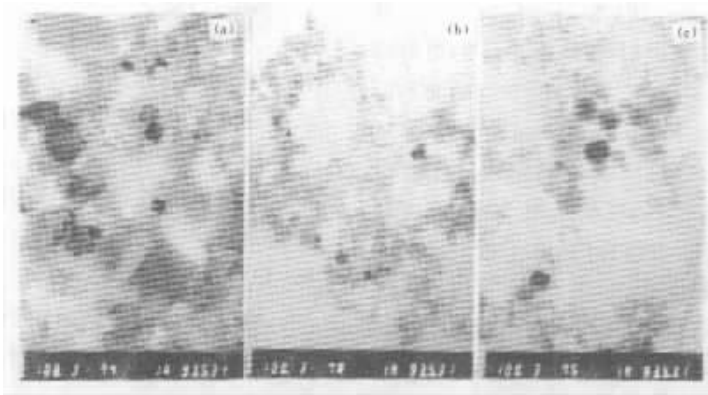


图 2 氧化锰纳米粒子的透射电镜图

Fig.2 TEM photographs of Mn/O nanoparticles
(a) M1 ;(b) M4 ;(c) M6

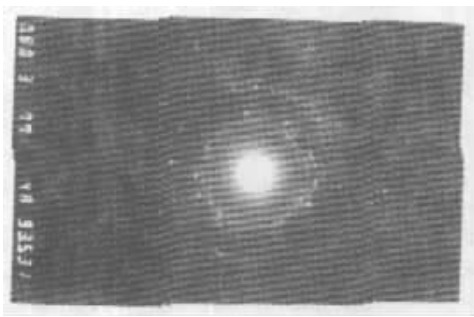


图 3 M4 样的电子衍射图

Fig.3 Electron-diffraction of M4 sample

采用电子衍射分析是为了确定样品的晶型。从图 3 可见,氧化锰纳米粒子的电子衍射图呈圆环,且在圆环上存在亮点,这证明了氧化锰纳米粒子具有较好的晶型。XRD 分析结果表明,不同条件下制得的氧化锰纳米粒子化学组成和晶型均发生改变。图 4 中曲线 a 为在惰性气氛下制备的,分析结果表明与 $Mn_3O_4 \cdot 56F$ 的标准谱图(13-162)相近,故所得的纳米粒子主要是 $Mn_3O_4 \cdot 56F$,即 Mn_3O_4 的单晶胞由 56 个原子组成,属于面心立方晶体。其中, 2θ 衍射角分别为 $36.2^\circ, 40.2^\circ, 45.2^\circ, 57.1^\circ, 73.4^\circ, 81.5^\circ$, 对应的面间距为 $3.1178 \text{ nm}, 2.8146 \text{ nm}, 2.5174 \text{ nm}, 2.0268 \text{ nm}, 1.6208 \text{ nm}, 1.4839 \text{ nm}$ 是 $Mn_3O_4 \cdot 56F$ 的衍射特征。图 4 中曲线 b 为氧气存在

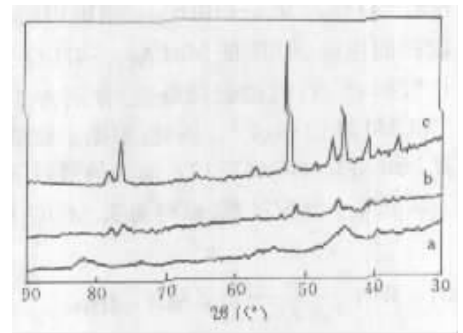


图 4 氧化锰纳米粒子的 X 射线衍射图

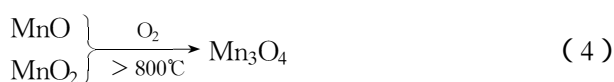
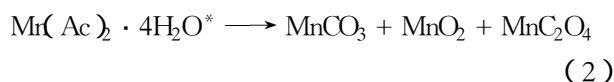
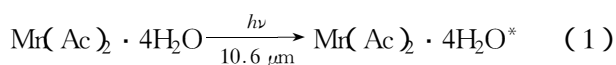
Fig.4 XRD patterns of Mn/O nanoparticles
a : M1 ; b : M6 ; c 残渣

时所得的纳米粒子的 XRD 图,分析结果表明主要是立方晶系的 Mn_3O_4 和少量的立方晶系的 MnO 。其中, 2θ 衍射角分别为 $36.5^\circ, 41.0^\circ, 45.8^\circ, 56.8^\circ, 77.2^\circ$, 对应的面间距为 $3.0882 \text{ nm}, 2.7659 \text{ nm}, 2.4893 \text{ nm}, 2.0378 \text{ nm}, 1.5425 \text{ nm}$ 是其立方晶系的 Mn_3O_4 的衍射特征; 2θ 衍射角分别为 $44.3^\circ, 51.8^\circ, 76.2^\circ$, 对应的面间距为 $2.5691 \text{ nm}, 2.2192 \text{ nm}, 1.5688 \text{ nm}$ 为立方晶系的 MnO 的衍射特征。图 4 曲线 a, b 的衍射峰都不强,这可能是因为纳米粒子粒径小而导致的 XRD 衍射峰宽化、弱化的结果。另外,锰氧化物的晶型较多,而晶型并不很完整,这也

是原因之一。图 4 曲线 c 为反应剩余的残渣的 XRD 图,可见其衍射峰明显较强。经分析与 Mn_3O_4 的标准谱图(24-734)很相似,说明残渣的化学组成中有 Mn_3O_4 。其中, 2θ 衍射角分别为 36.5° , 40.9° , 45.8° , 56.5° , 77.6° , 对应的面间距为 3.0882 nm , 2.7659 nm , 2.4893 nm , 2.0378 nm , 1.5425 nm 是其立方晶系的 Mn_3O_4 的衍射特征;而余下的衍射峰 2θ 衍射角分别为 44.3° , 51.7° , 76.0° , 对应的面间距为 2.5691 nm , 2.2192 nm , 1.5688 nm 为立方晶系的 MnO 的衍射特征。因此,反应剩余残渣主要也是立方晶系的 Mn_3O_4 和立方晶系的 MnO 的混合物。反应剩余残渣的晶型较好,是由于激光照射的时间相对较长,反应温度高、时间长,故残渣的晶化时间长,得到的粒子晶型好,从而引起衍射峰变锐。

3.3 反应机理的探讨

采用激光蒸凝法制备纳米粒子过程中,反应物首先应吸收激光的能量,快速气化,同时使其化学键发生断裂,进而发生反应形成纳米粒子。对于 $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 分子,根据其结构式及 IR 谱图可知, C—C 键和 C—O 键对 $9.4 \sim 10.6\ \mu\text{m}$ 范围内的 CO_2 激光有较强的吸收,而且在 $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 分子中 C—C 键和 C—O 键的键能最低,分别为 $345.6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $357.7\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此,根据实验结果,我们认为 $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 在 CO_2 激光的照射下,可能发生了以下几个反应过程,最终得到 Mn/O 纳米粒子



由此可见,在用激光蒸凝法制备纳米粒子过程中,得到的产物组成较单一,但由于晶化温度和时间不同,可有多种晶型存在。在本研究中,因反应区温度较高 ($>1000^\circ\text{C}$),故在惰性气氛中和在有氧气存

在的情况下得到的纳米粒子以及反应剩余的残渣,根据反应(4),主要均为最终转化产物,即 Mn_3O_4 。只是由于晶化条件的不同其晶型有所变化, MnO 的检出主要是因为 MnO 其实就是 Mn_3O_4 中的一个共存相。

4 结 论

1) 采用激光蒸凝法,以 $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 为靶材成功地制备出了氧化锰纳米粒子。

2) 工艺条件对纳米粒子的形貌与组成有一定影响。在惰性气氛下产品纳米粒子是 Mn_3O_4 ;而在氧气气氛下,所得的纳米粒子是 MnO 和 Mn_3O_4 的混合物。

3) 初步探讨了纳米粒子的形成过程,较圆满地解释了温度及反应气氛对纳米粒子形成过程的影响。

参 考 文 献

- 1 P. S. Helena, A. A. Marc, W. C. Thomas. Sol-Gel-derived thin-film manganese dioxide cathodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**(5):1629~1632
- 2 Liu Ling, Xia Xi. Studies on the preparation of nanophase electrode materials and its electrochemical properties(III)—Performance of nm- γ - MnO_2 obtained by microemulsion method [J]. *Electrochemistry* (电化学), 1998, **4**(3):328~333 (in Chinese)
- 3 Li Juan, Li Qingwen, Xia Xi. Synthesis of nanosize MnO_2 by solid state reaction and its electrochemical property III. Synthesis and performance of α - MnO_2 [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), 1999, **16**(3):103~105 (in Chinese)
- 4 J. D. Casey, J. S. Haggerty. Laser-induced vapour-phase syntheses of boron and titanium diboride powders [J]. *J. Mater. Sci.*, 1987, **22**:737~739
- 5 Wang Shouwen, Chen Xiaokang. Preparing fine powder by method of laser chemistry—preparation of nickel series powder [J]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1989, **16**(12):741~742 (in Chinese)
- 6 Lin Enhui, Li Xinyong, Zhang Changyan. A study of laser induced solid-phase reaction to produce CaO ultrafine powders and laser heterogeneous catalysis 1-heptene reaction [J]. *Applied Laser* (应用激光), 1995, **15**(1):14~16, 44 (in Chinese)