

KMnO₄ 与碳球反应制备不同形貌的 δ-MnO₂

苏一博, 汪长安

(清华大学, 北京 100084)

摘要: 采用葡萄糖水热法制备不同大小的碳球, 将其与一定浓度的 KMnO₄ 在一定温度下反应, 通过多组单因子实验分别探究碳球大小、KMnO₄ 浓度、温度对 MnO₂ 产物形貌的影响。之后通过柯肯达尔效应对结果进行了解释, 并通过进一步的实验进行验证。结果表明, 低浓度的 KMnO₄ 溶液与小碳球反应可以得到花状 MnO₂ 产物, 而与大碳球反应会得到空心结构的 MnO₂ 球; 高浓度的 KMnO₄ 溶液与碳球反应会得到实心结构的 MnO₂ 球; 温度对 MnO₂ 产物形貌没有显著的影响。

关键词: 碳球; KMnO₄; MnO₂; 柯肯达尔效应

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-205-04

近年来, 随着显微分析技术的不断发展, 各种不同形貌、不同晶型的 MnO₂ 被合成出来, 在催化领域与电化学储能领域实现了越来越广泛的应用^[1-3]。首先, 由于 MnO₆ 八面体单元以不同的方式相互连接, MnO₂ 存在很多种不同的晶型, 比如 α-、β-、γ-、δ-MnO₂。这些晶型的氧化物都形成了不同分布的无限孔道, 因此都展现出不同寻常的气体吸附、气体扩散和催化反应等性能^[4]。此外, MnO₂ 还展现出独特的电荷储存行为, 使其既能应用于锂离子电池负极材料, 又能应用于超级电容器。有 2 种机制解释 MnO₂ 的电荷储存行为, 第 1 种是质子与碱金属离子的还原嵌入与氧化脱嵌, 对应其电池行为; 第 2 种机制是基于 MnO₂ 表面对电解质离子的吸附, 对应其超级电容器行为^[5]。

为了更好地实现 MnO₂ 在这些领域的应用, 人们采用不同的方法制备出很多种不同形貌的 MnO₂ 纳米材料, 比如纳米线、纳米棒、纳米花、纳米片层、纳米球、纳米立方体等^[6]。其中 Li 通过将 KMnO₄ 与葡萄糖水热法制备出的碳胶束球 (简称“碳球”, 下同) 反应, 制得了不同的球形 MnO₂ 产物, 探究了 KMnO₄ 浓度、过量与否对最终产物的影响, 并通过碳链扩散的柯肯达尔效应做出了合理的解释^[7]。然而, 在 Li 的工作中只用了一种大小的碳球, 探究的影响因素也还不够全面。越小的碳球, 表面活性官能团所占比例越大, 即活性越高, 越大的反之。而且碳球的大小对碳链与 MnO₄⁻ 的相互扩散也会有显著的影响, 进而对反应产物的形貌也会有明显的影响。此外, 还有 KMnO₄

浓度、反应温度等对其反应产物 MnO₂ 的形貌的影响也需要进一步的探究。

本研究的主要内容就是探究碳球的大小、KMnO₄ 浓度以及温度对反应的产物的影响。发现碳球大小与 KMnO₄ 浓度对最终 MnO₂ 产物形貌确实有显著的影响, 而温度对其产物形貌影响很小, 可以忽略。

1 实验

在 X. M. Sun^[8]的工作的基础上, 经过改变参数, 制备了不同大小的碳球。具体工艺为: 分别称取 40、8、36 g 葡萄糖溶于 350、70、360 mL 去离子水中, 400 r/min 磁力搅拌 1 h, 之后分别放入 400、100、400 mL 的反应釜中进行水热反应, 条件分别为 175 °C 反应 7 h、175 °C 反应 7 h、180 °C 反应 6 h。将得到的产物进行真空抽滤, 随后用乙醇进行 3 次分散-洗涤-抽滤的过程。最终烘干后分别得到平均直径约为 100、200、600 nm 的碳球。

取 0.15 g 某一尺寸的碳球分散在一定体积 (由 KMnO₄ 浓度决定) 的去离子水中, 超声分散 20 min。之后将溶液置于一定的温度下进行 500 r/min 的磁力搅拌, 并向其中加入 0.5 g KMnO₄, 反应 1 h。经过离心分离以及两次去离子水洗、两次醇洗后烘干得到最终的 MnO₂ 产物。具体的实验参数如表 1 中 Group 1~3 所示。

验证性实验过程与上面实验相同, 只是反应参数不一样, 这是为了检验根据前 3 组实验结果得出的结

收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51572145, 11232008)

作者简介: 苏一博, 男, 1993 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62785488, E-mail: suyb15@mails.tsinghua.edu.cn

表 1 KMnO_4 与碳球反应条件

Group	Size of carbon spheres/nm	Concentration of $\text{KMnO}_4/\text{g L}^{-1}$	Temperature/ $^\circ\text{C}$
1	100	2.5	25
1	200	2.5	25
1	600	2.5	25
2	200	0.5	25
2	200	2.5	25
2	200	5	25
3	200	0.5	80
3	200	2.5	80
3	200	5	80
4	100	0.5	25
4	100	0.5	80
4	100	0.25	25

论的验证性补充实验。具体的实验参数如表 1 中 Group 4 所示。

采用德国布鲁克公司的 ADVANCE A8 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线的 $\lambda=0.154178\text{ nm}$) 对样品进行 XRD 测试; 采用德国蔡司 MERLIN Compact 型扫描电子显微镜对样品进行 SEM 表征; 采用日本电子的 JEM-2010 型透射电子显微镜对样品进行 TEM 分析; 采用美国康塔的 SI-MP 型全自动气体吸附分析仪对样品进行 BET 的表征。

2 结果与讨论

2.1 碳球大小对产物形貌的影响

通过控制葡萄糖水热法的条件, 可以制备出不同大小的碳球, 直径分别为 100、200、600 nm。将其与 2.5g/L 的 KMnO_4 溶液反应, 结果如图 1 所示。可以发现, 反应之后, 得到的 MnO_2 球的体积明显增大, 其直径分别约为 200、350、800 nm。前 2 种体积较小的碳球对应的 MnO_2 球为疏松多孔结构, 而最后 1 种大碳球对应的则是中空结构的 MnO_2 球。在反应初期, 球外是高浓度的 MnO_4^- , 而球内是高浓度的碳链基团, 两者相互扩散、反应, 最终达到一种平衡。碳链向外的扩散导致 MnO_2 球径的显著增大, MnO_4^- 向内扩散将其内部氧化, 并形成特定的形貌。当碳球较小时, MnO_4^- 可以扩散至碳球中心, 因此形成疏松多孔的“实心”结构; 当碳球较大时, MnO_4^- 不能扩散至中心处, 随着内部碳链的扩散, 最终形成一个空心结构。

2.2 KMnO_4 浓度与反应温度对产物形貌的影响

为了进一步研究 KMnO_4 浓度与反应温度对 MnO_2 产物形貌的影响, 选择 200 nm 的碳球按照表 1 中的 Group 2~3 中的条件进行一系列对比实验, 其结果如图 2 所示。可以发现随着 KMnO_4 浓度的减小, MnO_2

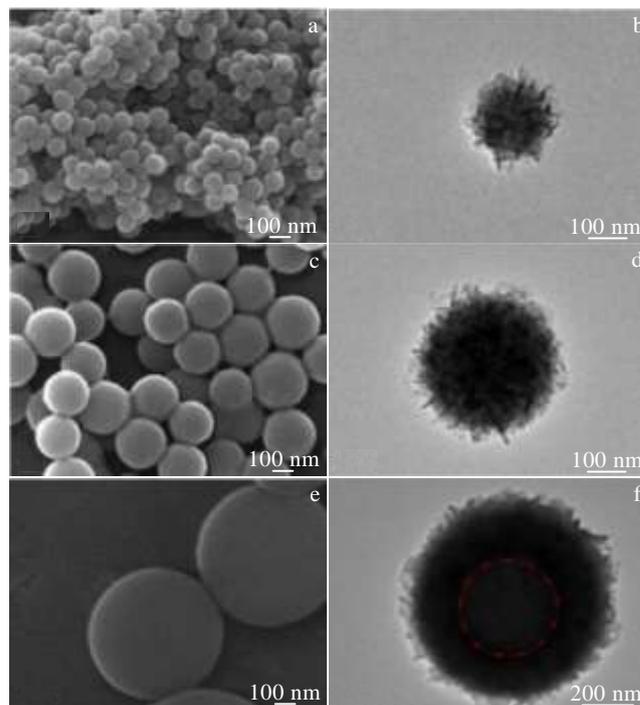


图 1 不同尺寸碳球的 SEM 照片以及其与 2.5 g/L 的 KMnO_4 溶液反应后产物的 TEM 照片

Fig.1 SEM images of carbon spheres with different sizes (a, c, e) and TEM images of the MnO_2 products from the treatment of corresponding carbon spheres with KMnO_4 of 2.5 g/L (b, d, f): (a, b) 100 nm; (c, d) 200 nm; (e, f) 600 nm

球由实心结构逐渐变成了空心结构。这是由于在碳球尺寸一定的情况下, KMnO_4 浓度越小, 其 MnO_4^- 向内扩散的能力越差, 扩散深度越浅, 即最终形成空心结构。对比 25 $^\circ\text{C}$ 与 80 $^\circ\text{C}$ 的反应产物, 发现并没有明显的形貌差别, 因此认为温度对其产物形貌影响不显著。

2.3 验证性实验

以上结论为一次对比试验得出, 可信度不高, 为了验证以上结论的正确性, 补充了 Group 4 中的 3 组实验, 实验结果如图 3 所示。通过对比图 3a、3c 可以发现对于 100 nm 的碳球, 温度对其碳链向外扩散的边界以及 MnO_4^- 向内扩散的边界是由两者的扩散速度差异决定的。实验结果表明, 提高温度对 MnO_4^- 与碳链扩散速率的提升相当, 因此对其最终产物形貌的影响不显著。通过对比图 3a、3b 可以发现当 KMnO_4 浓度非常低时, 可以得到花状的 MnO_2 。对比图 3a 与图 2a, 只有当碳球尺寸足够小时, 才能得到花状结构的 MnO_2 , 这种形貌是碳球尺寸以及 KMnO_4 浓度共同影响的结果。碳球尺寸越大, 内部的碳链扩散至外面经过的距离就会越长, 在这段距离上生成的 MnO_2 层就

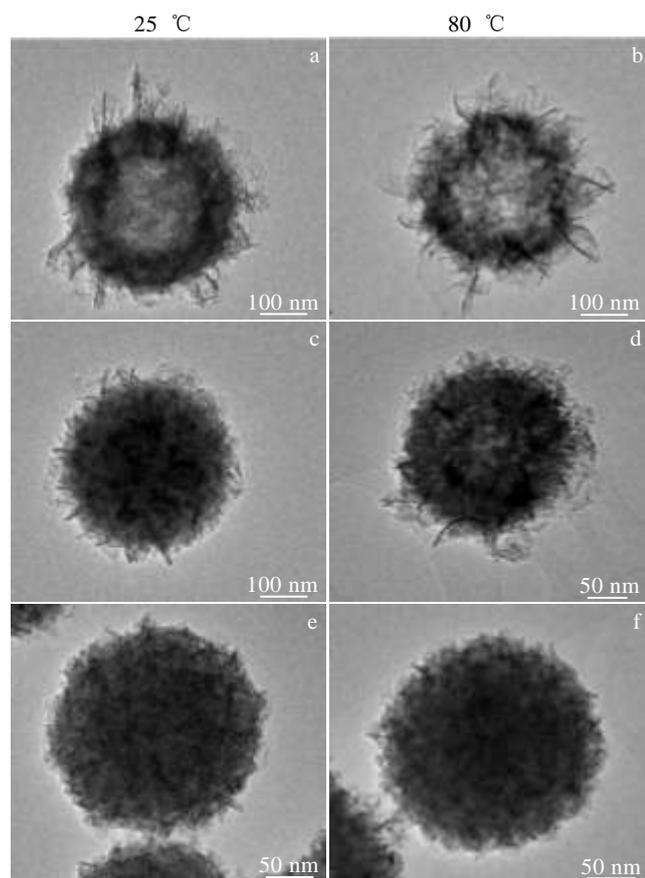


图 2 200 nm 的碳球与不同浓度的 KMnO_4 在不同温度下反应得到的产物的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of the MnO_2 products from the treatment of carbon spheres (200 nm) with different concentrations of KMnO_4 at different temperatures: (a, b) 0.5 g/L; (c, d) 2.5 g/L; (e, f) 5 g/L

会越厚。而当碳球足够小时, 则可以使这层 MnO_2 足够的薄, 以至于不能形成自支撑的球形结构, 最终形成 MnO_2 花状结构。图 3a 是这种花状结构的过渡态, 其特征是不再存在单分散的球形 MnO_2 , 球壳之间融合在一起。图 3b 所示的花状结构具有 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积。将图 3b 进行高分辨表征, 可以发现稀疏、模糊的一些小片晶格结构, 说明其存在一定的结晶性, 但是结晶性较差 (图 3d)。

2.4 XRD 分析表征

选取其中的一些样品进行 XRD 表征, 结果如图 4 所示。首先, 根据文献[9]可知, 反应产物 MnO_2 均为 $\delta\text{-MnO}_2$, 结晶性都比较差。可以发现, 100 nm 的碳球对应的 MnO_2 产物结晶性相对更差一些。另外, 浓度非常低的条件对应的 MnO_2 产物也具有相对更差的结晶性。然而整体看来这些条件下 MnO_2 产物的结晶性

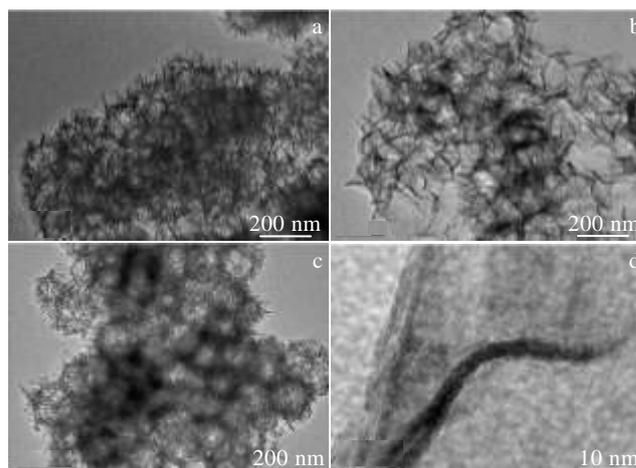


图 3 100 nm 的碳球与不同浓度的 KMnO_4 在不同的温度下反应得到的产物的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of the MnO_2 products from the treatment of carbon spheres (100 nm) with different concentrations of KMnO_4 at different temperatures: (a) 0.5 g/L, 25 °C; (b) 0.25 g/L, 25 °C; (c) 0.5 g/L, 80 °C; (d) the magnification of Fig.3b

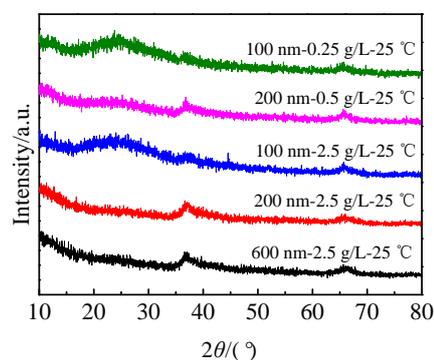


图 4 部分条件产物的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the MnO_2 products

相差并不十分明显。可以认为碳球大小与 KMnO_4 浓度对 MnO_2 产物结晶性并没有显著的影响。

3 结论

1) KMnO_4 与碳球反应产物为 MnO_2 , 其形貌主要受到碳球大小以及 KMnO_4 浓度的影响, 受温度的影响很小。当碳球非常小时, 用低浓度的 KMnO_4 处理可以得到花状的 MnO_2 ; 当碳球较大时, 用低浓度的 KMnO_4 处理可以得到空心球状的 MnO_2 ; 当 KMnO_4 浓度较大时, 会得到疏松多孔的“实心” MnO_2 , 浓度越大, 产物越密实。

2) KMnO_4 与碳球反应生成的 MnO_2 为 $\delta\text{-MnO}_2$, 其结晶性较差。 KMnO_4 浓度、碳球的大小的变化都不会影响最终产物的物相, 且对最终 MnO_2 产物结晶性的影响并不显著。但是, 相对来说, 碳球尺寸特别小、浓度特别低时会导致相对更差的结晶性。

3) 花状结构的 MnO_2 具有较大的比表面积和良好的自支撑结构, 在超级电容器、锂离子电池、催化等领域有着潜在的应用价值。

参考文献 References

- [1] Wei W, Cui X, Chen W *et al.* *Chem Soc Rev*[J], 2011, 40(3): 1697
- [2] Xia H, Lai M O, Lu L *et al.* *J Mater Chem*[J], 2010, 20(33): 6896
- [3] Cheng F Y, Su Y, Liang L *et al.* *Chem Mater*[J], 2010, 22(3): 898
- [4] Liang S H, Teng F, Bulgan G *et al.* *J Phys Chem C*[J], 2008, 112(14): 5307
- [5] Toupin M, Brousse T, Béanger D *et al.* *Chem Mater*[J], 2004, 16: 3184
- [6] Zhang K, Han X, Zhang X *et al.* *Chem Soc Rev*[J], 2015, 44(3): 699
- [7] Li S, Wang C A. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2015, 438: 61
- [8] Sun X M, Li Y D. *Angew Chem Int Ed*[J], 2004, 43(5): 597
- [9] Ragupathy P, Park D H, Campet G *et al.* *J Phys Chem C*[J], 2009, 113: 6303

Synthesis of $\delta\text{-MnO}_2$ with Various Morphology by the Reaction of KMnO_4 and Carbon Spheres

Su Yibo, Wang Chang'an

(Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Carbon spheres with different sizes were synthesized by a hydrothermal method using glucose and water. Then single-factor contrast experiments about the size of carbon spheres, the concentration of KMnO_4 and the temperature of the reaction were carried out to investigate the effect of these factors on the morphology of the MnO_2 products. Kirkendall effect is effective to interpret the results, and a series of replication experiments were performed. Results show that flower-like MnO_2 can be fabricated through the reaction of low-concentration KMnO_4 and small-sized carbon spheres. The hollow-sphere-structure MnO_2 can be obtained by the reaction of low-concentration KMnO_4 and big-sized carbon spheres. The porous solid-structure MnO_2 corresponds to high-concentration KMnO_4 , whatever size the carbon spheres are. Temperature is not a notable factor.

Key words: carbon spheres; KMnO_4 ; MnO_2 ; Kirkendall effect

Corresponding author: Wang Chang'an, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62785488, E-mail: wangca@mail.tsinghua.edu.cn