

Birnessite 和 Cryptomelane 型氧化锰的可控合成及其催化性能

刁贵强, 余 林, 孙 明, 余 倩, 范方强, 那秀辉

广东工业大学轻工化工学院, 广东广州 510006

摘要: 以葡萄糖和高锰酸钾为原料, 采用溶胶-凝胶法合成了 birnessite ($K_{1.35}MnO_2$, 简称为 Bir) 和 cryptomelane ($K_{0.27}MnO_2$, 简称为 Cry) 型氧化锰; 采用 X 射线衍射、原子吸收光谱等考察了凝胶处理方法、反应物浓度比、焙烧温度和反应时间等对氧化锰晶型的影响. 结果表明, 采用不同方法处理凝胶可实现对 Bir 和 Cry 型氧化锰的可控合成. 以不同的处理方法, 葡萄糖和高锰酸钾的浓度比为 0.74, 反应 20 s 制成凝胶, 并在 400 °C 焙烧 2 h, 可分别制取高结晶度和高纯度的 Bir 和 Cry 型氧化锰. Bir 和 Cry 型氧化锰在二甲醚燃烧反应中表现出优异的催化性能, 且 Cry 型氧化锰的催化活性更高.

关键词: 溶胶-凝胶法; 氧化锰; 可控合成; 二甲醚; 催化燃烧

中图分类号: O643 文献标识码: A

Controllable Synthesis of Birnessite and Cryptomelane Types of Manganese Oxide and Their Catalytic Performance

DIAO Guiqiang, YU Lin*, SUN Ming, YU Qian, FAN Fangqiang, NA Xiuhui

Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China

Abstract: The birnessite and cryptomelane types of manganese oxide were prepared by the sol-gel method using $KMnO_4$ and glucose. The optimum conditions were investigated by varying different process variables such as $c(\text{glucose})/c(KMnO_4)$ ratio, calcination temperature, reaction time, and gel treatment methods. The results of X-ray diffraction and atomic absorption spectroscopy indicated that the crystal phases of manganese oxide were controllable with different gel treatment methods. Under the conditions of $c(\text{glucose})/c(KMnO_4) = 0.74$, $t = 20$ s and by different gel treatment methods, the birnessite and cryptomelane with high purity and high crystallinity were synthesized. The catalytic performance of both types of manganese oxide for the combustion of dimethyl ether was excellent, but the cryptomelane showed much higher catalytic activity than the birnessite.

Key words: sol-gel method; manganese oxide; controllable synthesis; dimethyl ether; catalytic combustion

氧化锰的晶体结构复杂, 晶型种类繁多. 目前研究最多的是层状结构的 Birnessite (简称为 Bir) 和隧道结构的 Cryptomelane (简称为 Cry) 型氧化锰, 其优越的离子交换性能^[1]、吸附性能^[2]、氧化性能^[3]、电化学性能^[4]和催化性能^[5]等受到化学和材料工作者的极大关注.

制备 Bir 和 Cry 型氧化锰的方法有水热处理法^[6]、高温固相反应法^[7]、模板法^[8]及氧化还原沉淀法^[9,10]等. 其中水热法可获得粒径分布窄、团聚程度低、纯度高的氧化锰, 而难点在于控制反应温度和压

力; 高温固相反应法制备工艺简单, 无中间步骤, 不需溶剂, 但反应温度过高, 且固相配料不均一, 扩散较慢; 模板法有利于制备有机/无机纳米复合材料, 但产物纯度不高, 对模板剂选择要求高; 氧化还原沉淀法时间长, 产物易团聚, 对反应物配比和纯度要求也较严格.

如何合理控制氧化锰纳米材料的定向生长, 进而实现对晶体组成和结构的调控, 对于深入研究结构与物性的关系具有重要的意义. Ching 等^[11,12]在 Bir 和 Cry 型氧化锰的制备方面开展了大量工作.

收稿日期: 2009-04-18.

联系人: 余 林. Tel: (020)39322202; E-mail: gych@gdut.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20203012); 广东省高等学校自然科学研究重点项目 (06Z011); 广东省自然科学基金 (4205301).

用葡萄糖和高锰酸钾反应可制备 Bir 型氧化锰, 而以富马酸为还原剂时可制备 Cry 型氧化锰; 在不同的反应条件下, 产物可以是 Bir 型氧化锰或 Cry 型氧化锰或二者的混合物. 本文考察了葡萄糖和高锰酸钾溶液的浓度比、凝胶处理方式、焙烧温度和反应时间等对氧化锰晶型的影响, 实现了 Bir 和 Cry 型氧化锰的可控合成; 且进一步考察了 Bir 和 Cry 型氧化锰对二甲醚 (DME) 燃烧反应的催化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在剧烈搅拌下, 将 20 ml 葡萄糖 (Glu, AR, 天津市福晨化学试剂厂) 溶液 (0.20 mol/L) 缓慢滴加到 50 ml 高锰酸钾 (AR, 天津市大茂化学试剂厂) 溶液 (0.27 mol/L) 中, 配制成暗棕色溶液, 经陈化后逐渐变稠成为凝胶. 然后以两种不同方法处理凝胶: (1) 直接于 110 °C 干燥 24 h 制得干凝胶; (2) 用去离子水洗至滤液无色, 滤饼于 110 °C 干燥 24 h 制得固体粉末. 干凝胶和固体粉末于 400 °C 焙烧 2 h, 前者的焙烧产物用去离子水洗涤数次后, 再于 110 °C 干燥 24 h 制得的氧化锰样品记为 MO(1); 后者无需处理, 得到的氧化锰样品记为 MO(2).

1.2 催化剂的表征及催化性能评价

样品的物相采用岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪测定, Cu K_{α} 辐射, Ni 滤片, 管电压 40 kV, 管电流 20 mA. 采用北京普析通用 TAS-986 型原子吸收分光光度计测定滤液中的 K^{+} 和 Mn^{2+} 含量. 催化剂的活性评价在连续流动固定床石英反应管 (内径 8mm) 中进行. 催化剂 (40~60 目) 装量 0.3 g, $n(\text{DME}):n(\text{O}_2):n(\text{He})=1:10:40$, 进料空速 10 L/(g·h), 反应压力 0.03 MPa. 反应产物由安捷伦 GC 6820 型气相色谱仪在线分析, 氢火焰检测器, 每隔 40 min 取样分析.

2 结果与讨论

2.1 不同处理方法对氧化锰样品晶型的影响

图 1 为不同方法处理凝胶制得氧化锰样品的 XRD 谱. 可以看出, 样品 MO(1) 具有规则有序衍射峰, 在 $2\theta=12.7^{\circ}$, 24.9° , 37.1° 和 42.1° 处衍射峰为 Bir 型氧化锰的特征峰. 这表明合成样品为层状重叠结构的 Bir 型氧化锰. 样品 MO(2) 在 $2\theta=12.8^{\circ}$,

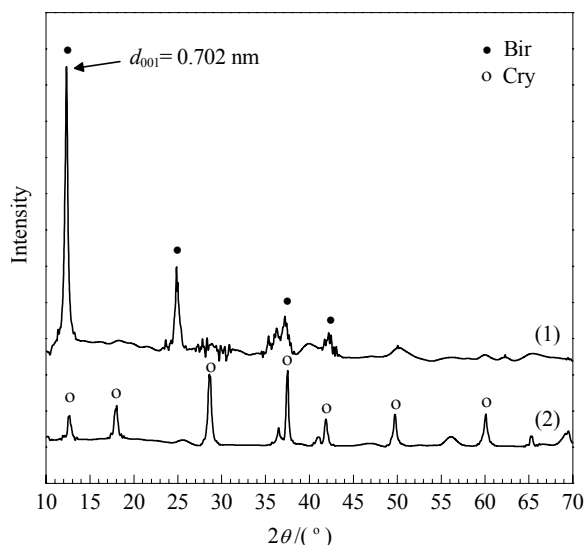


图 1 不同方法处理凝胶制得氧化锰样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of manganese oxide (MO) samples prepared by different gel treatment methods. (1) MO(1) obtained from gel treatment of 110 °C (24 h)-400 °C (2 h)-wash with H_2O -110 °C (24 h); (2) MO(2) obtained from gel treatment of wash with H_2O -110 °C (24 h)-400 °C (2 h).

18.5° , 28.9° , 37.5° , 42.0° 和 50.0° 等处衍射峰为 Cry 型氧化锰的特征峰. 这表明样品属于隧道结构的 Cry 型氧化锰.

两种处理方法制备的氧化锰样品的晶型不同, 可能是由于凝胶中的 K^{+} 含量不同引起的. 原子吸收光谱分析结果表明, 制备 MO(2) 时在洗涤凝胶的滤液中 $\rho(K^{+})=14.77 \mu\text{g/ml}$; 在相同条件下测得洗涤 MO(1) 样品的滤液中 $\rho(K^{+})=6.68 \mu\text{g/ml}$. 这说明洗涤凝胶可除去大量的 K^{+} , 产物为 Cry 型氧化锰; 而未经洗涤的凝胶焙烧后形成了稳定的 Bir 型氧化锰结构, 此时只能除去少量吸附在其表面的 K^{+} .

将 MO(1) 样品 (0.5009 g) 和 MO(2) 样品 (0.5012 g) 分别用 HCl 溶液溶解并稀释至一定浓度后, 测定其中 K^{+} 和 Mn^{2+} 的含量, 并计算氧化锰样品结构式 (计算方法见文献[13]), 结果列于表 1. Bir 型氧化锰中的 $w(K^{+})=7.5\%$, Cry 型氧化锰中的

表 1 不同方法处理凝胶制得氧化锰样品的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis results of MO samples prepared by different gel-treatment methods

Sample	$\rho(\text{Mn}^{2+})/(\mu\text{g/ml})$	$\rho(\text{K}^{+})/(\mu\text{g/ml})$	Formula ^a	$w(\text{K}^{+})^b/\%$
MO(1)	2.95	2.83	$\text{K}_{1.35}\text{MnO}_2$	7.5
MO(2)	3.26	0.62	$\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2$	1.7

^a See Ref. [13]. ^b Calculated from the formula.

$w(\text{K}^+)=1.7\%$. 这说明 Bir 型氧化锰中的 K^+ 含量远高于 Cry 型氧化锰中的 K^+ 含量, 即 K^+ 在不同晶型氧化锰的形成过程中起了重要的作用. 此外, Bir 和 Cry 型氧化锰的经验分子式分别为 $\text{K}_{0.28}\text{MnO}_{1.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.19}$ 和 $\text{K}_{0.12}\text{MnO}_{2.00}(\text{H}_2\text{O})_{0.09}$; Bir 型氧化锰中 $w(\text{K}^+)=10.9\%$, Cry 型氧化锰中 $w(\text{K}^+)=4.9\%$ [11,12]. McKenzie^[9] 指出, Cry 型氧化锰中的 K^+ 含量上限是 7%, 下限在 0.25%~5% 间. Ching 等^[11] 用富马酸和高锰酸钾制备 Cry 型氧化锰, 发现凝胶未经洗涤时制得的样品中 K^+ 含量是经洗涤制得的样品中 K^+ 含量的 2 倍. 以上结果表明, 本文所合成的 MO(2) 中的 K^+ 含量恰好在 Cry 型氧化锰的上下限范围之内.

因此, 在制备过程中通过洗涤处理凝胶, 可以除去样品中大量的 K^+ , 进而可形成 Cry 型氧化锰; 未经洗涤的凝胶焙烧后, 形成 Bir 型氧化锰晶体, 此时 K^+ 进入晶格, 结合力较强, 因而只能除去其表面吸附的 K^+ . 以不同方法处理凝胶可控制凝胶中的 K^+ 含量, 从而可控制产物氧化锰的晶型.

2.2 不同参数对 Bir 型氧化锰的影响

不同参数下制得 MO(1) 样品的 XRD 谱 (图略) 表明, 凝胶未经洗涤, 在不同葡萄糖与高锰酸钾溶液浓度比、不同焙烧温度和不同反应时间下, 各产物均为 Bir 型氧化锰, 但其结晶度有所差别. 文献[12]采取不洗涤方法却出现 Cry 型氧化锰, 可能是由于其制得的凝胶在干燥过程中, 不断倾倒凝胶受热收缩产生的水, 带走了表面与层间的 K^+ , 使 K^+ 含量降低, 导致生成 Cry 型氧化锰 (本文未采用此法, 而是将凝胶直接放置在 110°C 直至制得干凝胶).

2.3 不同参数对 Cry 型氧化锰的影响

2.3.1 反应物浓度比的影响

图 2 为不同 $c(\text{Glu})/c(\text{KMnO}_4)$ 比制得 MO(2) 样品的 XRD 谱. 可以看出, 各样品的衍射峰强度有所不同. 当 $c(\text{Glu})/c(\text{KMnO}_4)=3.5$ 和 0.74 时, MO(2) 样品均为 Cry 型氧化锰, 但前者的衍射峰较弱. 这是由于浓度比较大时, 高锰酸钾还原生成高活性的 MnO_2 后与葡萄糖发生了进一步反应, 导致衍射峰强度降低. 当浓度比为 0.37 时, 葡萄糖浓度过低, 高锰酸钾未完全反应, 导致样品 MO(2) 呈无定形态.

2.3.2 焙烧温度的影响

图 3 为不同焙烧温度时制得的 MO(2) 样品的 XRD 谱. 可以看出, 各样品均为 Cry 型氧化锰, 但

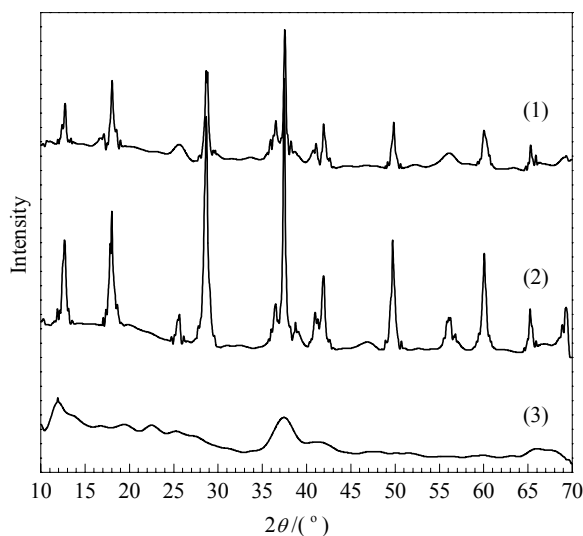


图 2 不同 $c(\text{Glu})/c(\text{KMnO}_4)$ 比制得 MO(2) 样品的 XRD 谱
Fig. 2. XRD patterns of the MO(2) samples prepared with different $c(\text{Glu})/c(\text{KMnO}_4)$ ratios. (1) 3.5; (2) 0.74; (3) 0.37. Glu—glucose.

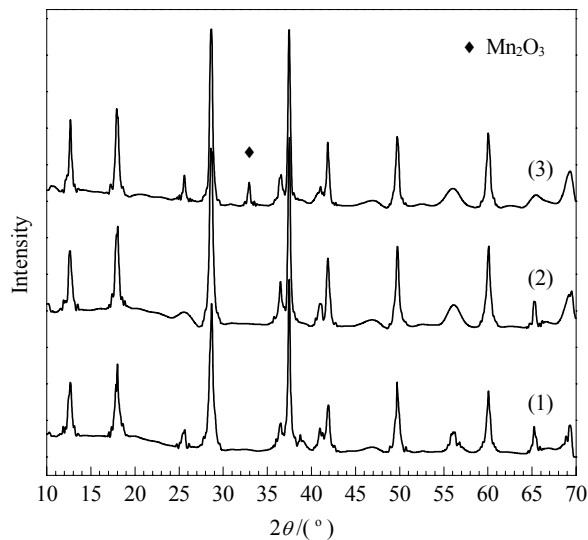


图 3 不同焙烧温度时制得的 MO(2) 样品的 XRD 谱
Fig. 3. XRD patterns of MO(2) samples prepared at different calcination temperatures. (1) 400°C ; (2) 500°C ; (3) 600°C .

当焙烧温度为 600°C 时, 样品在 $2\theta = 32.9^\circ$ 处出现较弱的 Mn_2O_3 衍射峰. 还可以看出, 焙烧温度升高到 500°C 时, 样品的结晶度有所提高.

2.3.3 反应时间的影响

表 2 为不同反应时间时制得 MO(2) 样品的物相. 可以看出, 随着反应时间的延长, 样品的晶型不变, 其结晶度变化也不大. 这说明反应时间对晶型和结晶度的影响较小. 葡萄糖与高锰酸钾在 20 s 内已完全反应, 产物均为 Cry 型氧化锰.

表 2 不同反应时间时制得 MO(2) 样品的物相

Table 2 Phase of MO(2) samples prepared at different reaction time

t/h	Phase	Crystallinity (%)
1/180	Cry	51.0
1	Cry	59.0
4	Cry	62.4

$c(\text{Glu})/c(\text{KMnO}_4) = 0.74$, calcination temperature = 400 °C.

2.4 不同氧化锰样品的形成机理

Luo等^[14]指出, Bir 型氧化锰的形成分为 3 个阶段. 如图式 1 中路径 I 所示, 第一阶段是慢速反应形成六方锰矿中间体阶段. 高锰酸钾被葡萄糖的多元羟基还原形成 $[\text{MnO}_6]$, $[\text{MnO}_6]$ 结构单元构成了晶体骨架, 陈化后形成网状交联结构的凝胶, 此时 K^+ 和 H_2O 作为填隙物“钻入”凝胶交联体内部, 缓慢转变为六方锰矿碎片, 其 XRD 谱显示为无定形态. 第二阶段是 Bir 型氧化锰快速形成阶段. 凝胶经加热脱水收缩, 六方锰矿变成弱结晶 Bir 型氧化锰, 经焙烧后深层脱水, 葡萄糖分解成 CO_2 和 H_2O , 层间的 K^+ 与骨架形成强 K-Mn-O 键, 并与部分 H_2O 一同成为晶体骨架层支撑物, 形成约 0.7 nm 层间距的 Bir 型氧化锰. 第三阶段是稳定阶段. Bir 型氧化锰结构形成后热稳定性不断增强, 此时层间 K^+ 不能用洗涤方法除去. 据此可以推测洗涤凝胶生成 Cry 型氧化锰的过程如图式 1 中路径 II 所示. 第一阶段形成凝胶后进行洗涤将直接造成中间体表面和内部的 K^+ 大量流失. 第二阶段焙烧弱结晶 Bir 型氧化锰时,

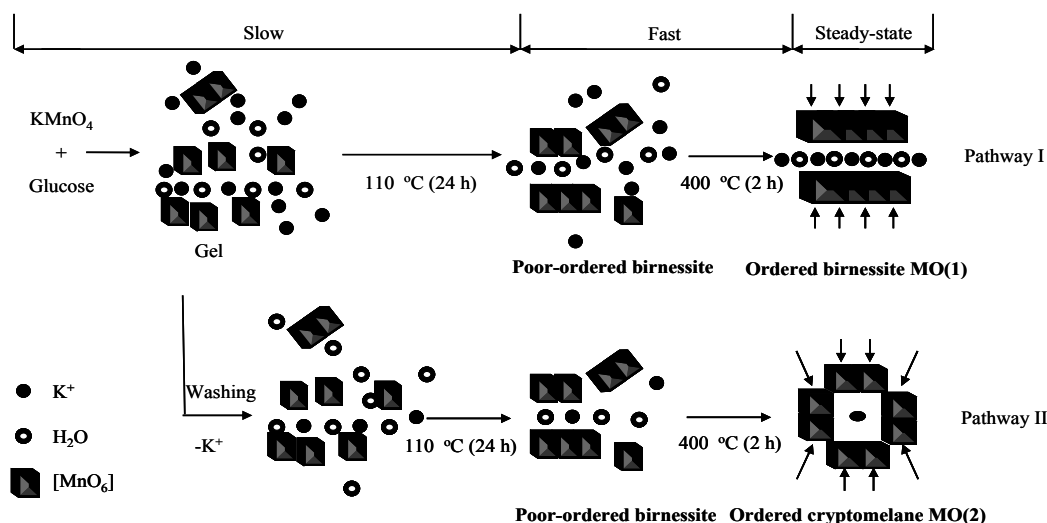
由于层内缺乏 K^+ 模板, 层状结构受高温外力作用, 部分层状结构坍塌, 弱结晶 Bir 型氧化锰的 $[\text{MnO}_6]$ 主体结构则以 K^+ 为中心将其包围起来, 于是形成 Cry 型氧化锰^[15]. 第三阶段仍为稳定阶段.

碱性条件有利于制备 Bir 型氧化锰^[12], 而制备 Cry 型氧化锰的反应通常需要加入酸, 这可能是由于在形成 Cry 型氧化锰的第二阶段, H^+ 离子对 K^+ 交换能力强, 削弱了 K-Mn-O 键, 致使层间大量 K^+ 被交换, 于是弱结晶 Bir 型氧化锰内部留下了与 K^+ 半径相近的孔穴, 这些孔穴被 H_3O^+ 所占据^[16]; 焙烧除去 H_3O^+ 后, 隧道状的 Cry 型氧化锰迅速形成.

2.5 不同氧化锰样品对 DME 燃烧反应的催化活性

Cry 型氧化锰对 DME 燃烧反应具有优异的催化性能. 空白实验结果表明, DME 均相氧化反应的起燃温度 $\theta_{10} \approx 280$ °C, 在 525 °C 时仍未实现完全转化^[17]. 图 4 为不同氧化锰样品对 DME 燃烧反应的催化活性. 可以看出, Bir 型氧化锰使 DME 起燃温度 θ_{10} 降至 200 °C, 完全转化温度 θ_{90} 降至 260 °C; 而 Cry 型氧化锰的催化活性更高 ($\theta_{10} = 160$ °C, $\theta_{90} = 212$ °C); Cry 型氧化锰分解生成 Mn_2O_3 后 Cry/ Mn_2O_3 的催化活性介于二者之间.

氧化锰的还原一般经历以下过程: $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ ^[17,18]; Cry 型氧化锰富有晶格氧, Bir 型氧化锰与之类似; 因而在 DME 低温催化反应体系中, 气相分子氧不断通过 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的循环, 转变为 DME 燃烧反应所需的晶格氧, 从而加速



图式 1 不同氧化锰样品的形成机理

Scheme 1. Formation mechanism of different MO samples.

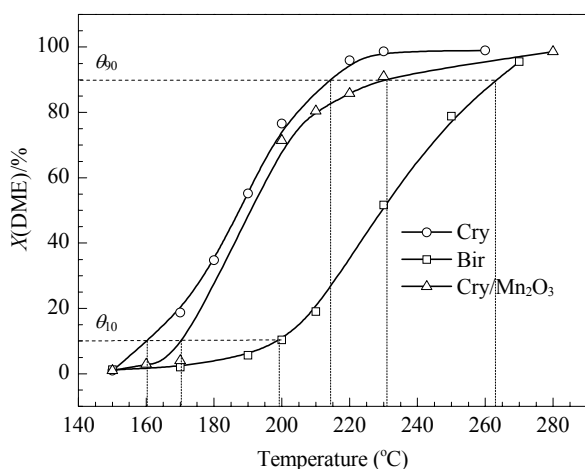


图 4 不同氧化锰样品对 DME 燃烧反应的催化活性

Fig. 4. Catalytic activity of different MO samples for combustion of DME. Reaction conditions: $n(\text{DME}):n(\text{O}_2):n(\text{He}) = 1:10:40$, GHSV = 10 L/(g·h), $m(\text{cat}) = 0.3$ g, $p = 0.03$ MPa, $t = 40$ min.

了燃烧反应过程, 于是氧化锰在 DME 燃烧反应中表现出优异的催化性能. Bir 和 Cry 型氧化锰具有丰富的孔结构, 为催化反应提供了良好的反应环境. 与 Bir 型氧化锰相比, Cry 型氧化锰的颗粒较小, 比表面积较大, 具有更多的表面活性点, 因而对 DME 燃烧反应具有更高的催化活性. Cry/Mn₂O₃ 的催化活性不如 Cry 型氧化锰高, 可能是由于部分 Cry 型氧化锰分解产生 Mn₂O₃ 后, 平均氧化态降低, 使晶格氧释放量减少, 导致活性下降.

3 结论

在葡萄糖和高锰酸钾反应体系中, K⁺含量在不同晶型的氧化锰制备过程中起重要作用, 采用不同方法处理凝胶控制 K⁺含量, 可实现对 Bir 和 Cry 型氧化锰的可控合成. Bir 和 Cry 型氧化锰对 DME 燃烧反应均表现出优异的催化性能, 但 Cry 型氧化锰的催化活性更高, 分解产生 Mn₂O₃ 后, 其催化活性下降.

致谢 感谢成晓玲老师、余坚老师、Robert Kelly 教授在测试等方面给予的帮助和指导.

参 考 文 献

- Jothiramalingam R, Viswanathan B, Varadarajan T K. *Mater Chem Phys*, 2006, **100**: 257
- Luo J, Zhang Q H, Garcia-Martinez J, Suib S L. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 3198
- Suib S L. *J Mater Chem*, 2008, **18**: 1623
- Ogata A, Komaba S, Baddour-Hadjean R, Pereira-Ramos J P, Kumagai N. *Electrochim Acta*, 2008, **53**: 3084
- 唐幸福, 黄秀敏, 邵建军, 刘俊龙, 李永刚, 徐奕德, 申文杰. 催化学报(Tang X F, Huang X M, Shao J J, Liu J L, Li Y G, Xu Y D, Shen W J. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 97
- 吴忠帅, 张向东, 臧健, 荣欣. 化学通报(Wu Zh Sh, Zhang X D, Zang J, Rong X. *Chemistry*), 2006, **69**: 479
- Gaillot A C, Flot D, Drits V A, Manceau A, Burghammer M, Lanson B. *Chem Mater*, 2003, **15**: 4666
- Sun X D, Ma C L, Zeng L, Wang Y D, Li H D. *Mater Res Bull*, 2002, **37**: 331
- McKenzie R M. *Mineral Mag*, 1971, **38**: 493
- 冯雄汉, 刘凡, 谭文峰, 王怡俊, 刘祥文. 地球化学(Feng X H, Liu F, Tan W F, Wang Y J, Liu X W. *Geochim*), 2002, **31**: 495
- Ching S, Roark J L, Duan N G, Suib S L. *Chem Mater*, 1997, **9**: 750
- Ching S, Petrovay D J, Jorgensen M L, Suib S L. *Inorg Chem*, 1997, **36**: 883
- Prieto O, del Arco M, Rives V. *Thermochim Acta*, 2003, **401**: 95
- Luo J, Zhang Q H, Suib S L. *Inorg Chem*, 2000, **39**: 741
- Shen Y F, Suib S L, O'Young C L. *J Am Chem Soc*, 1994, **116**: 11020
- 古映莹, 邓永达, 贾莉英, 孟晓虎, 桑商斌, 钟世安, 唐爱东, 刘占明. 中国有色金属学报(Gu Y Y, Deng Y D, Jia L Y, Meng X H, Sang Sh B, Zhong Sh A, Tang A D, Liu Zh M. *Chin J Nonferr Metal*), 2001, **11**: 915
- 余林, 孙明, 余坚, 余倩, 郝志峰, 李朝圣. 催化学报(Yu L, Sun M, Yu J, Yu Q, Hao Zh F, Li Ch Sh. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 1127
- 周仁贤, 俞铁铭, 蒋晓原, 陈芳, 郑小明. 催化学报(Zhou R X, Yu T M, Jiang X Y, Chen F, Zheng X M. *Chin J Catal*), 1998, **19**: 398