

文章编号:1673-9981(2010)04-0406-04

超声波辅助溶胶-凝胶法合成氧化锰八面体分子筛*

蔡妃妹, 余林, 余倩, 李永峰, 孙明, 叶飞,
刁贵强, 王路枝, 曹小荣, 任永辉

(广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006)

摘要:以高锰酸钾和富马酸为原料,采用超声波辅助溶胶-凝胶法快速合成了氧化锰八面体分子筛(OMS-2),考察了焙烧温度、焙烧时间和凝胶时间对合成材料的影响,结果发现焙烧温度影响制备材料的晶型,焙烧时间对比表面积的影响较大,而在超声波的作用下,凝胶时间对比表面积的影响不大。最佳的制备条件为室温下,在超声波作用下高锰酸钾溶液和富马酸反应30 min后,凝胶24 h,洗涤、过滤和干燥,然后在400℃焙烧3 h,可得到高纯度、高结晶度的OMS-2样品,其比表面积达81.2 m²/g。

关键词:氧化锰八面体分子筛;溶胶-凝胶法;超声波

中图分类号: O611.62; O614.7⁺11

文献标识码: A

氧化锰八面体分子筛(OMS-2)是一种重要的无机功能材料。OMS-2由八面体MnO₆单元结构以共棱边和共棱角相连,构成2×2的一维隧道结构,其孔径约为0.46 nm。OMS-2含有Mn⁴⁺, Mn³⁺, Mn²⁺等3种变价状态,具有温和的表面酸碱碱性,优良的氧化还原性和优异的离子交换性^[1]。OMS-2在多相催化、有机废水处理和电池材料等诸多领域具有广泛的应用价值。OMS-2的制备方法主要是水热法^[2]、无溶剂法^[3]、回流法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]等。由于水热法通常是在不锈钢反应釜内进行反应,且反应是在相对较高的温度和压力下进行的,设备投资大,生产成本相对较高,同时受反应设备的限制,产率也较低;无溶剂法是一种物理混合过程,由于纳米微粒易呈现微团聚形态,所以组分之间的分散度与均匀性不如其他方法;回流法虽然具有反应过程易控制、设备简单、成本低的优点,但也存在耗时较长、耗能较高等缺点;溶胶-凝胶法能制备出纯度高、粒径分布均匀的纳米微粒,而且反应过程易控制、易工业化生产,但凝胶时间对纳米微粒比表面积的影响较大^[6]。超声法操作简单,成本低廉,作用于化学反应体系所产生的特殊效应已引起广泛学者的普遍关

注。超声波化学效应源于声空化,即在液体中空化气泡的形成、生长和急剧崩溃,空化气泡内的温度高达4726℃,压力约为182.385 MPa,具有极快的冷却速度(低于1010 K/s),超声空化产生的高温高压、瞬时释放的巨大能量是传统光、电、热等方法无法达到的,同时产生的强烈冲击波、高速微射流引起的机械效应(粉碎、乳化和搅拌)是传统的搅拌方法无法比拟的^[7-8]。

我们在OMS-2的制备方法上进行了大量的实验^[5,10-11],实验中发现,OMS-2在二甲醚催化燃烧反应中表现出优良的低温催化活性。研究表明:材料的比表面积的大小是影响其催化性能、吸附性能等最主要的因素之一,但采用上述方法所制备的OMS-2比表面积相对较小,本文将超声波引入OMS-2的溶胶-凝胶法制备体系,获得了高纯度、高结晶度和大比表面积的OMS-2材料,并研究了焙烧时间、焙烧温度和凝胶时间等对OMS-2性能的影响。

1 实验与仪器

收稿日期:2010-10-14

*基金项目:广东省自然科学基金(10251009001000003)

作者简介:蔡妃妹(1986—),女,广东湛江人,硕士研究生。

1.1 实验过程

在室温下,将 KMnO_4 和富马酸按照摩尔比 3 : 1 进行配制. 先配制 300 mL 高锰酸钾溶液 (0.25 mol/L) 并将其倒入三口烧瓶中,然后将 2.902 g 富马酸粉末直接加入高锰酸钾溶液中,同时打开超声波,搅拌 30 min,室温下凝胶 24 h,随后洗涤至中性,置于 90 °C 干燥箱中干燥 12 h. 研磨后得到样品 P, 样品 P 在马弗炉于空气气氛中焙烧,温度分别为 200 °C、300 °C、400 °C、500 °C、600 °C、700 °C,焙烧时间均为 3 h,焙烧升温速度为 4 °C/min. 所得最终产物分别标为 P-200, P-300, P-400, P-500, P-600 和 P-700.

1.2 OMS-2 表征

样品的晶体结构由 XD2/3 型 X 射线衍射仪分析, $\text{CuK}\alpha$ 射线,管压 36 kV,管流 20 mA,扫描区间 10°~80°,扫描速率 4°/min.

样品的比表面积由 GEMINI V 2380 型吸附仪测定,样品预先在 200 °C、氮气气氛下处理 3 h 以上,吸附在 -196 °C 的液氮中进行,采用五点 BET 法测定.

2 实验结果与讨论

2.1 焙烧温度的影响

在凝胶时间为 24 h、焙烧时间均为 3 h 的条件下,不同焙烧温度下制得样品的 XRD 谱如图 1 所示. 由图 1 可见,200 °C 焙烧的样品仅在约 40° 处有一个很宽的衍射峰,说明该样品还未形成特定晶型,以无定型的状态存在. 300 °C 焙烧的样品, XRD 的特征衍射峰仍不明显,说明晶型仍然不完整. 经 400 °C 焙烧后,在 $2\theta=18.0^\circ$ 、 28.7° 、 37.5° 、 41.9° 和 60.1° 处均出现了 OMS-2 ($\text{KMn}_3\text{O}_{16}$, PDF 42-1348) 的特征衍射峰,并且在谱图中未见杂相峰,表明在 400 °C 下合成的 OMS-2 样品纯度较高 (结晶度为 58.12%, 见表 1). 焙烧温度升至 500 °C 时,样品的 OMS-2 特征衍射峰变得高而尖锐,表明晶型更加趋于完整 (结晶度为 66.83%, 见表 1). 样品经 600 °C 和 700 °C 焙烧之后,在约 32.8° 处出现 1 个杂相峰,表明样品开始分解,经检索该峰与 bixbyite 型的 Mn_2O_3 (PDF 10-0069) 的特征峰接近,由谢乐公式可知,OMS-2 的粒子变大,比表面积减小.

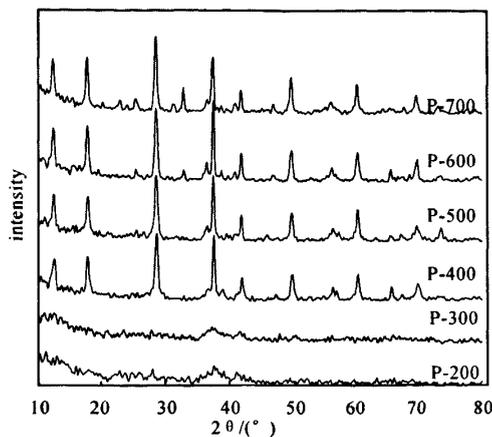


图 1 不同焙烧温度时样品的 XRD 图

在上述条件下,不同焙烧温度对样品比表面积的影响列于表 1. 由表 1 可见,随着焙烧温度的升高,样品的比表面积逐渐减小. 焙烧温度为 200 °C 和 300 °C 时,样品为无定形态,比表面积变化不大. 当焙烧温度达到 400 °C 时,样品的比表面积迅速变小,500 °C 之后样品的比表面积进一步减小. 这说明 OMS-2 晶相必须在高于 400 °C 才能形成,然而随着焙烧温度升高,样品烧结的趋势会加剧,这和 XRD 结果相吻合. 综合考虑结晶度、纯度及 BET 法比表面积等参数,制备高纯度和高结晶度的 OMS-2 的最佳焙烧温度为 400 °C.

表 1 不同焙烧温度得到样品的比表面积

样品编号	焙烧温度 / °C	比表面积 $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	结晶度 / %
P-200	200	237.7	0
P-300	300	214.0	0
P-400	400	81.2	58.12
P-500	500	38.1	66.83
P-600	600	32.8	72.40
P-700	700	23.0	74.47

2.2 焙烧时间的影响

在 400 °C 的焙烧温度下,焙烧 3 h 和 5 h 得到的样品的 XRD 谱如图 2 所示. 由图 2 可知,焙烧 3 h 时,OMS-2 的特征衍射峰在 2θ 为 18.0°, 28.7°, 37.5°, 41.9°, 和 60.1° 处开始显现,表明材料已具备

成为隧道型 OMS-2 结构的条件. 延长焙烧时间, XRD 特征峰变得高而尖锐, 结晶度由 58.12% 增大至 70.04%, 表明材料的晶型进一步完整, 但是粒子粒径长大, 这可由表 2 比表面积的数据得到印证, 焙烧 3 h 时样品比表面积最大, 随着焙烧时间的延长, 该样品比表面积变小. 因此, 合适的焙烧时间为 3 h.

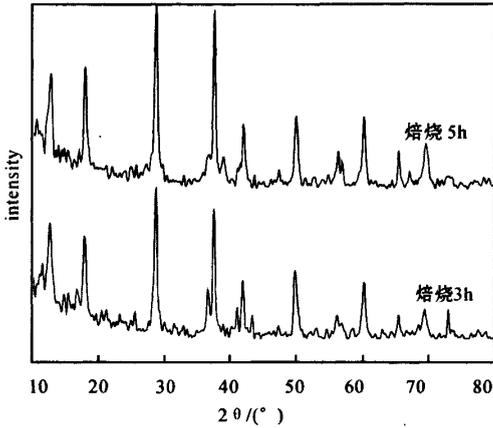


图 2 不同焙烧时间时样品的 XRD 图

表 2 不同焙烧时间得到的样品的比表面积

样品编号	焙烧时间 /h	比表面积 $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	结晶度 /%
P-400-3	3	81.2	58.12
P-400-5	5	61.5	70.04

2.3 凝胶时间的影响

在焙烧温度为 400 °C, 焙烧时间为 3 h 的条件下, 不同凝胶时间得到的样品的 XRD 谱如图 3 所示. 高锰酸钾溶液与富马酸反应结束后, 直接用去离子水洗涤、干燥并焙烧得到的样品仅在约 40° 处有一个很宽的衍射峰, 表明该样品还未形成特定晶型, 以无定型的状态存在; 凝胶时间为 4 h 时, OMS-2 的特征衍射峰在 $2\theta = 18.0^\circ, 28.7^\circ, 37.5^\circ, 41.9^\circ$ 和 60.1° 开始显现; 随着凝胶时间的延长, OMS-2 的特征峰的峰高变化较大, 结晶度由 27.34% 增大至 59.50%; 当凝胶时间为 24 h 时, XRD 特征峰变得高而尖锐 (结晶度为 58.12%, 见表 3), 这表明材料的晶型进一步完整. 由表 3 可见, 高锰酸钾溶液与富马酸反应结束后直接用去离子水洗涤、干燥并焙烧得到的样品比表面积最大, 为 $110.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 但此样

品是以无定型状态存在的; 延长凝胶时间, 样品的比表面积变化不大, 这与文献[9]得到的结果正好相反. 研究发现, 在超声波的作用下, 凝胶时间对样品比表面积的影响不大. 这可能是由于超声波的强烈作用, 溶液中瞬间即可形成大量的表面能很大且活性很高的晶核和微小晶粒 (仅为几纳米), 在超声波引起的强烈冲击波和微射流作用下, 它们极易与溶液中已经长大的晶粒碰撞, 结合到较大的晶粒之上, 从而降低了晶粒的表面能, 导致凝胶时间对样品比表面积的影响不大. 但凝胶时间却影响样品晶型的完整性, 当凝胶时间为 24 h 时, 样品具有较好的晶型、较高的纯度和较大的比表面积, 为 $81.2 \text{ m}^2/\text{g}$; 综合考虑, 样品的凝胶时间为 24 h 比较合适.

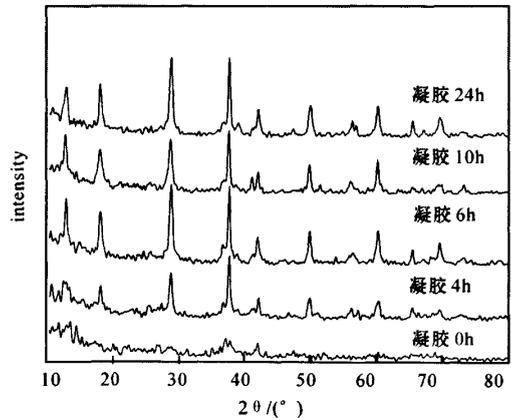


图 3 不同凝胶时间时样品的 XRD 图

表 3 不同凝胶时间得到样品的比表面积

样品编号	凝胶时间 /h	比表面积 $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	结晶度 /%
P-400-0	0	110.5	0
P-400-4	4	80.4	27.34
P-400-6	6	74.3	50.28
P-400-10	10	74.6	59.50
P-400-24	24	81.2	58.12

3 结论

以高锰酸钾和富马酸为原料, 在超声波的作用下, 快速合成了氧化锰八面体分子筛, 考察了凝胶时

间、焙烧温度和焙烧时间对合成材料的晶型形态和比表面积的影响。XRD 的表征结果显示材料的晶型为隧道型 OMS-2 且其结晶度和纯度较高,而 BET 的结果表明材料具有较大的比表面积。室温下,在超声波作用下高锰酸钾溶液和富马酸反应 30 min,凝胶 24 h,经洗涤、过滤和干燥,然后在 400 °C 焙烧 3 h 得到具有高结晶度、高纯度和大比表面积的 OMS-2。

参考文献:

- [1] STEVEN L S. Sorption, Catalysis, Separation Design [J]. Chem Innov, 2000, 30(3): 27-33.
- [2] YUAN J K, LI W N, GOMEZ S, et al. Shape-controlled synthesis of manganese oxide octahedral molecular sieve three-dimensional nanostructures [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 14184-14185.
- [3] DING Y S, SHEN X F, SITHAMBARAM S, et al. Synthesis and catalytic activity of cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials produced by a novel solvent-free method [J]. Chem Mater, 2005, 17(21): 5382-5389.
- [4] FRIAS D, NOUSIR S, BARRIO I, et al. Synthesis and characterization of cryptomelane- and birnessite-type oxides: Precursor effect [J]. Mater Chara, 2007 (58): 776-781.
- [5] 孙明,余林,余倩,等. 模板剂合成锰八面体分子筛及其催化燃烧二甲醚的性能研究 [J]. 功能材料, 2008, 39(10): 1746-1749.
- [6] 罗才武. 氧化锰八面体分子筛及在化工中的应用进展 [J]. 广州化工, 2009, 37(6): 21-24.
- [7] YANG K, ZHU J M, ZHU J J, et al. Sonochemical synthesis and microstructure investigation of rod-like nanocrystalline titania [J]. Mater Lett, 2003, 57: 4639-4642.
- [8] 李东升,王尧宇,刘萍,等. 超声辐射沉淀法制备纳米 γ - MnO_2 的研究 [J]. 无机化学学报, 2005, 21(2): 202-206.
- [9] HONG Xin-lin, ZHANG Gao-yong, ZHU Yin-yan, et al. Sol-gel synthesis and characterization of mesoporous manganese oxide [J]. Materials Research Bulletin, 2003, 38: 1695-1703.
- [10] 孙明,余林,方奕文,等. 氧化锰八面体分子筛: 阴阳复合模板剂合成剂二甲醚催化燃烧性能 [J]. 无机化学学报, 2008, 24(11): 1852-1858.
- [11] 向杰,杨凯珍,孙明,等. 制备条件对溶胶-凝胶法合成氧化锰八面体分子筛的影响 [J]. 材料导报, 2009, 23(z1): 53-55.

Sol-gel synthesis of manganese oxide octahedral molecular sieves under ultrasonic wave

CAI Fei-mei, YU Lin, YU Qian, LI Yong-feng, SUN Ming, YE Fei, DIAO Gui-qiang,

WANG Lu-zhi, CAO Xiao-rong, REN Yong-hui

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

Abstract: Manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2) was synthesized by sol-gel method under ultrasonic wave with KMnO_4 and fumaric acid as raw materials. The effects of the preparation conditions such as calcination temperature, calcination time and gelation time on the synthesized samples were studied. The results showed that the calcination temperature influenced on the samples' crystallization, and the calcination time had made a great impact on the surface area of samples. However, the gelation time had not made a great impact on the surface area of samples. The optimum synthesis condition was: the sample was typically prepared by mild reaction of aqueous solution of KMnO_4 with fumaric acid for 30 min at room temperature under ultrasonic wave. The resulting dark brown gel was kept at room temperature in air for 24 h and then filtered, washed, dried and calcinated at 400 °C for 3 h. The resultant OMS-2 has a high pureness and crystallization, and the surface area of the sample is 81.2 m^2/g .

Key words: manganese oxide octahedral molecular sieves; ultrasonic wave; sol-gel