

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C01G 45/02 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051665.X

[43] 公开日 2009年5月27日

[11] 公开号 CN 101439876A

[22] 申请日 2008.12.25

[21] 申请号 200810051665.X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 杨木泉 聂伟 马晓波 毛骏

王大鹏 姬相玲

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公  
司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

### [54] 发明名称

多种类溶剂配合两相法制备四氧化三锰纳米晶的方法

### [57] 摘要

本发明提供了采用多种类溶剂配合两相法制备四氧化三锰纳米晶的方法。把硬脂酸锰和有机包覆剂加入到有机溶剂中加热溶解，然后将碱叔丁胺，三乙胺，丙胺或乙醇胺溶解在水相溶剂中，将两相混合，100℃ - 180℃ 条件下在高压釜中反应 2 - 4h，经过成核和生长过程，最后形成有机配体包覆的四氧化三锰纳米晶。本发明的制备方法具有反应条件温和，方法简便易行，制备周期短，易于放大。通过调节反应时间、反应温度、以及有机包覆剂的类型，可以合成不同尺寸纳米晶；所合成的纳米晶尺寸和形状均可控，尺寸分布较窄，且可以选用不同的有机溶剂和水相溶剂进行配合，所制备的纳米晶能分散在不同极性的有机溶剂中。拓展了两相法的应用范围。

1. 多种类溶剂配合两相法制备四氧化三锰纳米晶的方法，其特征在于步骤和条件如下：

采用的单体为：四水氯化锰、硬脂酸钠，和叔丁胺、三乙胺，丙胺和乙醇胺的一种；

采用的有机包覆剂为：十二胺，油胺，油酸或三辛基氧化磷；

采用的有机溶剂为：甲苯、十八碳烯、正辛烷、氯苯、二氯甲烷或氯仿；

采用的水相溶剂为：水、乙二醇、甘油、二甲基亚砷或二甲基甲酰胺；

在 90℃ 条件下，将四水氯化锰的水溶液逐滴滴入硬脂酸钠的水溶液中，出现沉淀后反应 2 小时，最后将沉淀用热水洗涤过滤，在真空烘箱干燥，得到硬脂酸锰，储存备用；

按照原材料的配比，把硬脂酸锰和有机包覆剂加入到有机溶剂中溶解，有机包覆剂与硬脂酸锰的摩尔比为 90：1~ 15：1，然后将叔丁胺、三乙胺、丙胺或乙醇胺溶在水相溶剂当中，叔丁胺、三乙胺、丙胺或乙醇胺与硬脂酸锰的摩尔比为 1：10~ 1：30，将两相混合，在 100-180℃ 条件下反应 2—4h，反应在高压釜中进行，压力在 1MPa-10MPa，得到有机配体包覆的四氧化三锰纳米晶。

## 多种类溶剂配合两相法制备四氧化三锰纳米晶的方法

### 技术领域

本发明属于多种类溶剂配合两相法制备四氧化三锰纳米晶的方法。

### 背景技术

氧化锰在高密度磁记忆存储媒介、催化剂、离子交换、分子吸附、电化学材料、变阻器和太阳能转化等方面的广泛应用使其成为纳米材料中的一枝独秀。深入地研究其磁性、结构和传输性能为其能在电子和信息技术方面的延伸发展提供了一个基础平台。四氧化三锰是锰氧化物中的一员，在各种氧化还原反应中可以作活性催化剂，例如分解废气  $\text{NO}_x$ ；选择性还原硝基苯等等。目前，在制备软磁材料的原料等方面应用也十分广泛。在过去的二十年，基于湿化学方法制备四氧化三锰一些新技术已经发展起来了，例如溶胶凝胶法（Ching, S., Roark, J. L., Duan, N. & Suib, S. L. *Chem. Mater.* **9**, 750-754, 1997），水热/溶剂热法（Xie, Y., Qian, Y. T., Wang, W. Z., Zhang, S. Y. & Zhang, Y. H. *Science*, 272, 1926-1927, 1996），热分解法（Rockenberger, J., Scher, E. C. & Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11595-11596, 1999），反相胶束沉淀法（Ahmad, T., Ramanujachary, K. V., Lofland, S. E. & Ganguli, A. K. *J. Mater. Chem.* **14**, 3406-3410, 2004）等等。然而，溶胶凝胶法和反相胶束沉淀法仍需要高温后处理。水热/溶剂热不适合

制备尺寸分布窄、可以完全分散在一定溶剂中的纳米晶。热分解法需要较高的反应温度，一般高于 300°C。再者，形貌可控的合成技术的确是目前纳米合成的一大挑战。

两相热法是利用有机包覆剂，使离子在两相界面反应。由于纳米晶表面被有机配体包覆，所以能够很好的溶解在有机溶剂中。通过控制反应条件，能够成功制备出近单分散的纳米晶。通过调节反应前体的活性来控制成核和生长的平衡。

#### 发明内容

本发明的目的是提供多种类溶剂配合两相法制备四氧化三锰纳米晶的方法。其步骤和条件如下：

采用的单体为：四水氯化锰、硬脂酸钠，和叔丁胺、三乙胺，丙胺和乙醇胺的一种；

采用的有机包覆剂为：十二胺，油胺，油酸或三辛基氧化磷；

采用的有机溶剂为：甲苯、十八碳烯 (ODE)、正辛烷、氯苯、二氯甲烷或氯仿；

采用的水相溶剂为：水、乙二醇、甘油、二甲基亚砷 (DMSO) 或二甲基甲酰胺 (DMF)；

在 90°C 条件下，将四水氯化锰的水溶液逐滴滴入硬脂酸钠的水溶液中，出现沉淀后反应 2 小时，最后将沉淀用热水洗涤过滤，在真空烘箱干燥，得到硬脂酸锰，储存备用；

按照原材料的配比，把硬脂酸锰和有机包覆剂加入到有机溶剂中溶解，有机包覆剂与硬脂酸锰的摩尔比为 90: 1~ 15: 1，然后将叔丁

胺、三乙胺、丙胺或乙醇胺溶在水相溶剂当中，叔丁胺、三乙胺、丙胺或乙醇胺与硬脂酸锰的摩尔比为 1: 10~ 1: 30，将两相混合，在 100-180 °C 条件下反应 2 – 4h，反应在高压釜中进行，压力在 1MPa-10MPa，得到有机配体包覆的四氧化三锰纳米晶。

通过调节反应时间、反应温度以及有机包覆剂的类型可以合成不同尺寸纳米晶。所合成的四氧化三锰纳米晶尺寸和形状均可控，尺寸分布较窄。图一为在正辛烷/水两相体系中合成四氧化三锰纳米晶电镜图，从图中可以看出纳米晶的尺寸在 3-5 纳米之间，形状为球形。

有益效果：本发明制备四氧化三锰纳米晶的方法具有反应条件较温和，方法简便易行的特点，且制备周期短，因而易于放大实验。且可以选用不同的有机溶剂和水相溶剂进行配合，所制备的纳米晶能分散在不同极性的有机溶剂中。拓展了两相法的应用范围。

附图说明

图 1 正辛烷/水中合成四氧化三锰纳米晶电镜图。

图 2 有机配体包覆的四氧化三锰纳米晶 XRD 图。

具体实施方式

实施例 1: 在辛烷/甘油中合成四氧化三锰纳米晶

在 80–100°C 将 0.1mmol 硬脂酸锰，0.5g 十二胺溶解在 5mL 辛烷中，形成棕红色的透明溶液。冷却后，将其缓慢地加入到含 200  $\mu$  L 叔丁胺的 15ml 甘油中。最后，将高压釜封好，180°C 反应 4h。粗溶液经过离心，沉淀，分离后得到四氧化三锰纳米晶。

实施例 2: 在氯苯/DMF 中合成四氧化三锰纳米晶

在 80—100°C 将 0.1mmol 硬脂酸锰，0.5g 十二胺溶解在 5mL 氯苯中。冷却后，将其缓慢地加入到含 200  $\mu$  L 叔丁胺的 15mDMF 中。最后，将高压釜封好，180°C 反应 4h。粗溶液经过离心，沉淀，分离后得到四氧化三锰纳米晶。

实施例 3: 在甲苯/乙二醇中合成四氧化三锰纳米晶

在 80—100°C 将 0.1mmol 硬脂酸锰，0.5g 十二胺溶解在 5mL 甲苯中，形成棕红色的透明溶液。冷却后，将其缓慢地加入到含 200  $\mu$  L 叔丁胺的 15ml 乙二醇中。最后，将高压釜封好，180°C 反应 4h。粗溶液经过离心，沉淀，分离后得到四氧化三锰纳米晶。

实施例 4: 在十八碳烯/乙二醇中合成四氧化三锰纳米晶

在 80—100°C 将 0.1mmol 硬脂酸锰，0.5g 十二胺溶解在 5mL ODE 中。冷却后，将其缓慢地加入到含 200  $\mu$  L 叔丁胺的 15ml 乙二醇中。最后，将高压釜封好，180°C 反应 4h。粗溶液经过离心，沉淀，分离后得到四氧化三锰纳米晶。

实施例 5: 在辛烷/DMSO 中合成四氧化三锰纳米晶

在 80—100°C 将 0.1mmol 硬脂酸锰，0.5g 十二胺溶解在 5mL 辛烷中，形成棕红色的透明溶液。冷却后，将其缓慢地加入到含 200  $\mu$  L 叔丁胺的 15ml DMSO 中。最后，将高压釜封好，180°C 反应 4h。粗溶液经过离心，沉淀，分离后得到四氧化三锰纳米晶。

实施例 6: 在二氯甲烷/甘油中合成四氧化三锰纳米晶

在 80—100°C 将 0.1mmol 硬脂酸锰，0.5g 十二胺溶解在 5mL 二氯甲烷中。冷却后，将其缓慢地加入到含 200  $\mu$  L 叔丁胺的 15ml 甘油

---

中。最后，将高压釜封好，180°C 反应 4h。粗溶液经过离心，沉淀，分离后得到四氧化三锰纳米晶。

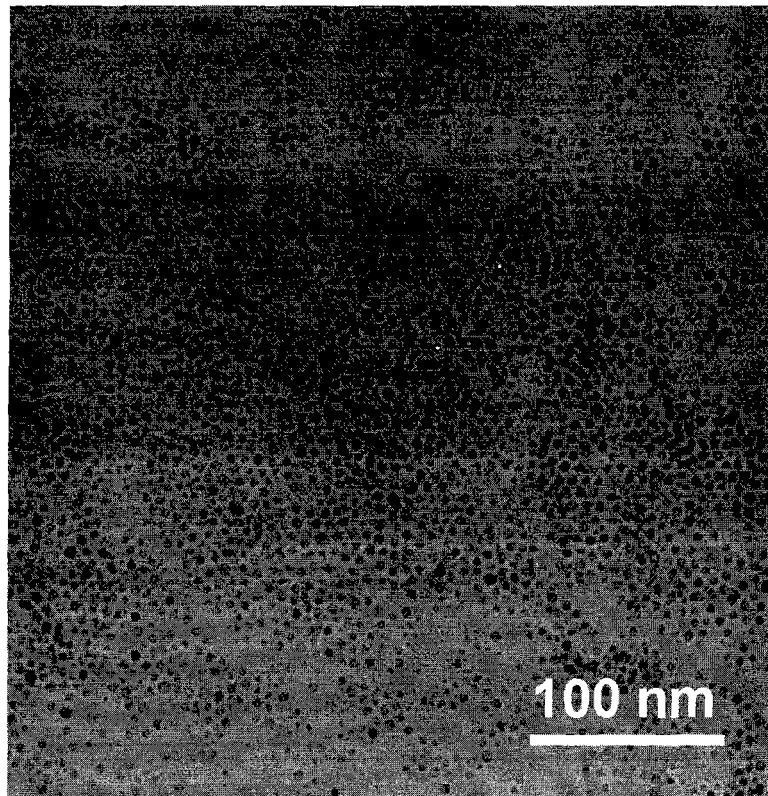


图 1

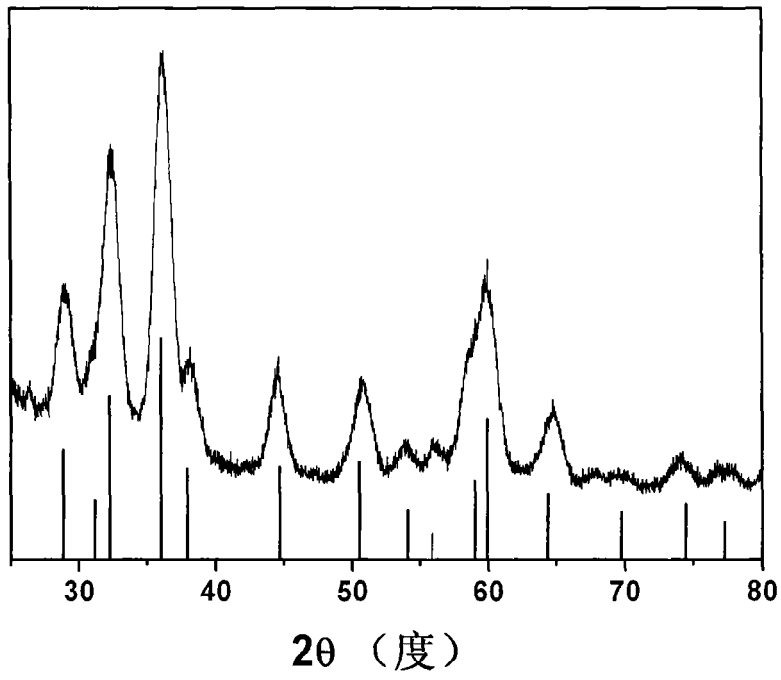


图 2