

# 开发利用大洋锰结核的新思路\*

## New Access to Utilization of Ocean Manganese Nodules

叶 瑛<sup>1</sup> 张孝彬<sup>2</sup> 程继鹏<sup>2</sup> 沈忠悦<sup>1</sup> 朱晓燕<sup>1</sup>

(1 浙江大学地科系, 浙江 杭州 310027; 2 浙江大学材料系, 浙江 杭州 310027)

Ye Ying<sup>1</sup>, Zhang Xiaobin<sup>2</sup>, Cheng Jipeng<sup>2</sup>, Shen Zhongyue<sup>1</sup> and Zhu Xiaoyan<sup>1</sup>

(1 Department of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China; 2 Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

**摘 要** 文章介绍了以大洋锰结核为原料, 开发功能性材料的初步实验进展。以乙炔为碳源, 在 750℃ 下采用气相沉积法直接在锰结核上成功地催化制备出多壁纳米碳管和纳米碳纤维, 复合后其吸氢能力达到 1% (质量分数) 左右。在 160~180℃ 的温度下, 浓度为 1M 的 MgCl<sub>2</sub> 溶液中, 锰结核中钠水锰矿和似水锰矿 XRD 衍射强度降低, 而钡钙锰矿主衍射峰强度明显增加, 经过上述条件处理的锰结核, 将有可能部分替代钡钙锰矿型分子筛。

**关键词** 锰结核 复合碳纳米材料 吸氢能力 水热反应 钡钙锰矿型分子筛

大洋锰结核常见于 4000~6000 m 的海底表层, 据估计总储量不少于 3 万亿吨。我国有关单位在国家海洋局与中国大洋协会的组织下, 对东太平洋海底的锰结核做了大量前期调查及开采试验, 并已取得 15 万平方公里海域的采矿权 (金翔龙, 1997)。

矿物学研究表明, 锰结核中锰的氧化物有 20 余种 (朱而勤, 1987; 郭世勤, 1992; 许东禹, 1993), 其中主要矿物有钡钙锰矿 (todorokite)、钠水锰矿 (birnessite) 和羟水锰矿 (vernadite) 等。钡钙锰矿和钠水锰矿是最常见的稳定矿物, 此外还有数量不等的非晶质铁锰氧化物、氢氧化物。

在锰结核的开发利用领域, 国内外研究者的注意力主要集中在锰结核所含的金属元素上, 如 Fe、Mn、Ni、Cu、Co 等, 把它作为提炼这些元素的矿石原料。利用锰结核矿物的结构特征与物理化学性质开发新型功能性材料, 无疑能大大提高这一自然资源的附加值。本文侧重介绍我们在这一领域所取得的实验进展。实验所用样品采自东太平洋中国开辟区, 由中国大洋协会提供。

## 1 锰结核催化生长碳纳米管的实验

自 1991 年日本 NEC 公司的 Lijima 博士发现纳米碳管以来 (Lijima, 1991), 它作为一种功能性材料已引起广泛重视。目前纳米碳管的合成主要采用铁、钴、镍等金属的纳米颗粒作催化剂, 通过化学气相沉积法制备 (孙沿林等, 2002)。由于大洋锰结核的主成份是铁锰, 并且富含钴镍。虽然这些元素是以氧化物、氢氧化物形式存在, 但在化学气相沉积反应时, 处于还原性气氛中, 其中部分铁、钴、镍可能被还原出来, 并成为纳米碳管生长的催化剂。因此我们尝试用大洋锰结核替代纳米金属颗粒, 作为合成纳米碳管的催化剂。实验步骤如下:

首先用超声波清洗器除去锰结核表面残存的淤泥。经粗碎、球磨, 筛分出粒径小于 200 目样品。取适量粉末配置成固液比约 1:5 的水悬浮液, 经沉淀、离心分离, 除去杂质和粗颗粒, 然后在冷冻条件下抽真空干燥, 以保持样品的疏松透气性。

\* 十五国际海底区域研究开发项目 (DY105-1-04-3, DY105-04-01-10)

第一作者简介 叶 瑛, 男, 1957 年生, 博士, 从事矿物、矿床及矿石学研究。

将所制备的锰结核粉末,置于钼舟中,氮气作为保护气体,在卧式电炉恒温区中 750℃通乙炔气体 15 min,然后在透射电镜下观察样品。结果如图 1 所示,由锰结核粉末直接催化分解乙炔,制备出的纳米碳管是多壁的,直径粗细不均,且含有大量纳米碳纤维。产品实际上是锰结核矿物与纳米碳管、碳纳米纤维组成的原位复合材料。

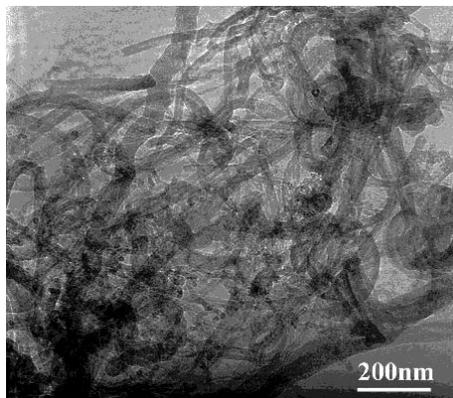


图 1 锰结核催化制备的碳管和碳纤维

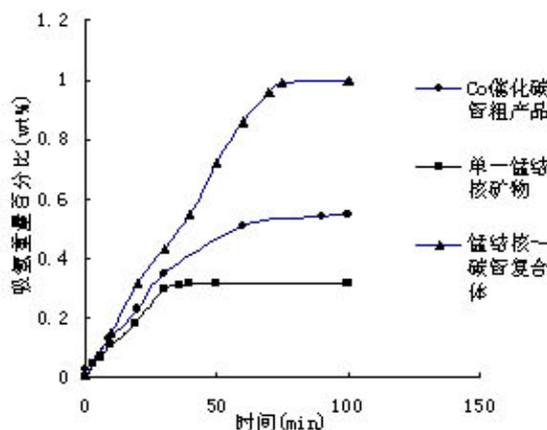


图 2 贮氢结果曲线

## 2 锰结核及其复合材料的储氢实验

许多实验资料表明,纳米碳管和纳米碳纤维具有可观的贮氢能力 (Dillon et al., 1997; Ye et al., 1999; Liu et al., 1999; 白朔等, 2001)。组成大洋锰结核的主矿物相,即铁锰氢氧化物类矿物,具有和纳米碳管类似的结构特征。它们呈纤维状,长度为几微米至十几微米,直径在十几纳米至一百纳米左右 (陈建林等, 1999),而且其内部布满了与延长方向一致的隧道孔 (Turner et al., 1982)。研究者认为,这种显微结构特征是大洋微生物的杰作 (林承毅等, 1996; 张富生等, 1995; 阎葆瑞等, 1994)。基于上述认识,我们对从大洋锰结核中分离出的铁锰矿物,及其催化制备碳管的粗产品,作了初步的贮氢能力测试。锰结核矿物的分离提纯步骤与上节同。在贮氢前用 2 atm 氮气在 300℃条件下预处理样品 2 h。贮氢实验结果见图 2。

图 2 的三条贮氢曲线自下而上分别属于锰结核矿物、Co催化多壁纳米碳管粗产品<sup>[6]</sup>和锰结核-碳纳米材料复合体。在吸附达平衡时,它们的贮氢量(质量分数)分别为 0.31%、0.56%和 1.0%。从贮氢曲线形态上看,三者具有类似的贮氢机理,即物理吸附。单纯锰结核矿物的贮氢量不高,可能和贮氢前加热脱水后隧道孔坍塌有关。锰结核-纳米碳管复合体的吸氢量相对较高且明显高于同等条件下的多壁纳米碳管粗产品,主要原因是,锰结核催化合成的纳米碳管具有多样化的形态和结构缺陷,较之于Co催化多壁纳米碳管更有利于贮氢;参与复合的锰结核可能提高了纳米碳管贮氢活性;合成物中存在大量的纳米碳纤维具有高的吸氢能力 (白朔等, 2001; Park et al., 1999)。

## 3 以锰结核为原料,合成钡钙锰矿型分子筛的实验

在大洋锰结核矿物中,钡钙锰矿具有典型的一维隧道孔结构,即横切面为 3×3 个 MnO<sub>6</sub>八面体组成的晶内孔,孔径达 0.69 nm (Park et al., 1999)。这一结构特征使其具有巨大的比表面积、优良的吸附催化活性和阳离子交换性能,使它在许多工业领域有广阔的应用前景 (Post, 1999)。我们尝试通过水热反应,提高钡钙锰矿在锰结核中的含量。

水热反应在加有聚四氟乙烯衬套的高压釜中进行。将按前述方法分离提纯的锰结核矿物置于高压釜内,加入浓度  $c(\text{MgCl}_2)$  为 1M 的 MgCl<sub>2</sub> 溶液,使高压釜充填度达到 70%~90%,固液比介于 1:5 至 1:10。在 160~180℃ 温度下恒温 72 h。

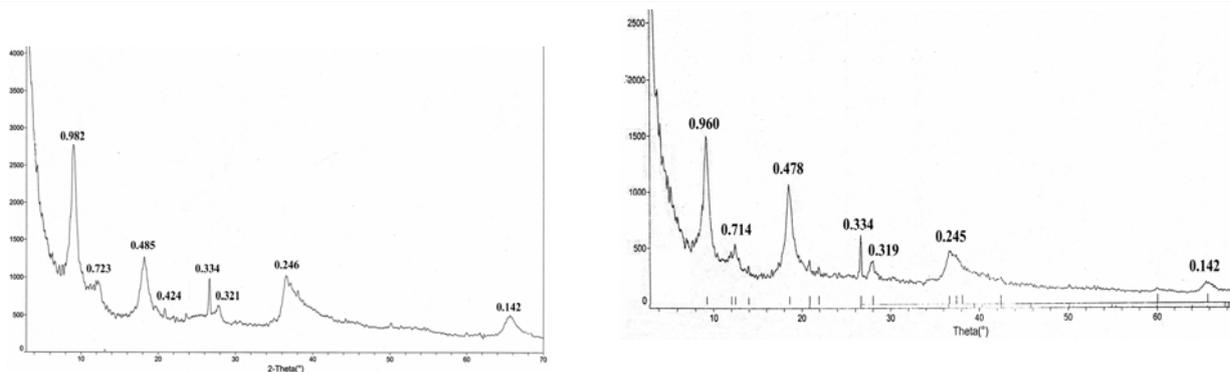


图 3 锰结核样品在水热反应前（左）和反应后（右）的 XRD 曲线

图 3 为锰结核样品在水热反应前后的 XRD 曲线。可辨认出的锰矿物相衍射峰主要有（黑体代表主衍射峰）：

钠水锰矿（Na-birnesite）：0.71，0.36 nm

似水锰矿（Buserite）：0.96，0.48，0.32 nm

钡钙锰矿（Todorokite）：0.96，0.48 nm

对比水热反应前后的衍射峰，可以看出经过水热处理，锰结核中的钠水锰矿与似水锰矿含量明显降低，而钡钙锰矿相对含量大大增加。此外，钡钙锰矿晶胞收缩，可能和  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  被半径较小的  $\text{Mg}^{2+}$  离子交代有关。

## 4 结 论

作为本文的结论笔者强调，以锰结核为原料开发功能性材料的实验取得了实质性进展，大洋锰结核及其制品，将有可能部分替代纳米材料与钡钙锰矿型分子筛，广泛应用于许多工业领域，而不仅仅是提炼金属元素的矿石原料。

**致 谢** 课题实施过程得到国家海洋局第二海洋研究所、第一海洋研究所等单位的大力支持与协助。借此机会向有关单位与个人表示衷心感谢。

## 参 考 文 献

- 白 朔, 侯鹏翔, 范月英, 等. 2001. 一种新型储氢材料-纳米碳纤维的制备及其储氢特性. 材料研究学报, 15 (1): 77~82.
- 陈建林, 沈华佛, 韩喜球, 等. 1999. 太平洋多金属结核中铁锰矿物分析及成因研究. 海洋学报, 21 (2): 56~64.
- 郭世勤. 1992. 太平洋中部多金属结核矿物学. 北京: 海洋出版社.
- 金翔龙. 1997. 东太平洋多金属结核矿带海洋地质与矿床特征. 北京: 海洋出版社.
- 林承毅, 边立曾, 张富生. 1996. 深海锰结核中微生物的分类及串珠状超微生物化石的研究. 科学通报, 41 (9): 821~824.
- 孙沿林, 张孝彬, 宁月生, 等. 2002. CVD 宏观量半连续制备纳米碳管的研究. 无机材料学报, 17 (2): 337~342.
- 许东禹. 1993. 多金属结核的特征及成因. 北京: 地质出版社.
- 阎葆瑞, 张 胜, 张锡根, 等. 1994. 太平洋中部水-岩体系中微生物活动及其成矿作用. 北京: 地质出版社.
- 张富生, 边立曾, 林承毅. 1995. 深海锰结核中螺旋状超微生物化石的发现及其意义. 高校地质学报, 1 (1): 109~116.
- 朱而勤. 1987. 大洋锰结核矿物学. 济南: 山东大学出版社.
- Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, et al. 1997. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. Nature, 386: 377~379.
- Lijima S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354(6348): 56~58.
- Liu C, Fan Y Y, Liu M, et al. 1999. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. Science, 286(5): 1127~1129.
- Park C, Andersoon P E, Chambers A, et al. 1999. Further studies of the interaction of hydrogen with graphite nanofibers J. Phys. Chem., 103: 10572~10581.
- Post J E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. Proc. Natl. Sci. USA, 96: 3447.
- Shen Y F, Zenger R P, DeGuzman R N, et al. 1993. Manganese oxide octahedral molecular sieves: Preoatration, characterization, and application. Science, 260: 511.
- Turner S, Siegel M D and Buseck P R. 1982. Structural features of todorokite intergrowths in manganese nodules. Nature, 296: 841~842.
- Ye Y, Ahn C C, Witham C, et al. 1999. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. Appl. Phys. Lett., 74(16): 2307~2309.