

水热氧化法制备 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$

赖琼钰* 卢集政 肖淑兴 郑宗和**

(四川大学化学学院 成都 610064)

摘 要 用水热氧化法制备出 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 粉末,并在不同温度下进行烧结.采用 XRD, TEM, XPS, IR 及紫外分光光度法等表征产物.结果表明,未烧结产物即为单相纳米晶,大部分近似球形,有轻微团聚.产物于空气中 100~550 $^{\circ}\text{C}$ 范围内烧结时热稳定性好.随烧结温度的升高粉末的平均粒子尺寸增大,产物中锰以 Mn(III) 状态存在.

关键词 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, 纳米粉末, 制备, 水热氧化

Mn_2O_3 有两种晶型: $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ^[1], 天然矿中只存在 α 型, 已发现的有方铁锰矿 $(\text{Mn, Fe})_2\text{O}_3$ 和褐锰矿 $(\text{Mn, Si})_2\text{O}_3$ ^[2]. $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为同一类型晶体, 结构中具有阳离子空位缺陷, 可以表示为 $\text{M}_{8/3}\square_{1/3}\text{O}_4$ ($\square$ 表示空位, $\text{M}=\text{Fe, Al, Mn}$)^[3]. Mn_2O_3 是一种两性氧化物, 可与 LiOH 固相反应合成 LiMn_2O_4 尖晶石化合物, 后者是目前作为锂离子电池正极活性物质中具有应用前景的材料之一^[4]. 在降低环境污染分解 N_2O 研究中, Mn_2O_3 的催化活性明显优于其它锰氧化物^[5]. 在半导体的制备中, 利用 Mn_2O_3 可以从废气中移走有机物^[6]. 除此之外, 还可将其用于改善压电陶瓷热稳定性等.

目前, 水热法作为液相制备超微颗粒的新方法已日益引起人们的重视^[7], 该法采用高压釜作为特制反应器, 以水溶液作反应介质, 在一定的温度(一般为 100~350 $^{\circ}\text{C}$)和高压环境下实现从原子级分子级的微粒构筑及生长. 采用水热氧化法制备 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 微粉, 该合成方法具有反应时间短, 晶粒尺寸均匀, 颗粒团聚较轻, 产物不需烧结或特殊处理即得单相纳米晶的优点. 本文报道采用水热氧化法制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , H_3PO_4 , H_2SO_4 均为分析纯.

FYX-1 型高压釜, 日本理学 D/max-rA 型旋转阴极 X 射线衍射仪, Kratos 公司 XSAM800 型电子能谱仪, PE16PC FTIR 红外光谱仪, 岛津公司 UV240 分光光度计.

1.2 水热氧化法制备 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$

在 N_2 气保护下, 于 250 mL 的 50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 加入 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 逐渐滴加 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 溶液 pH 值保持在 9 左右, 搅拌下生成胶体溶液. 陈化 2 h 后, 将胶体转入高压釜内, 通入压缩空气, 温度 100~150 $^{\circ}\text{C}$, 压力为 1.0~2.0 MPa, 搅拌速度 200 r/min, 保温保压 1~3 h, 抽滤, 洗涤, 红外灯干燥后得到红棕色产物.

将上述水热氧化产物制成素坯, 盛于管式炉的石英小舟内, 分别在 100, 200, 300, 400, 500

及 550 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛下烧结 3 h, 得到棕色产物。

1.3 样品测试

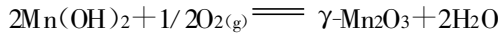
将水热氧化法制取的产物以及在不同温度下烧结的产物分别进行 XRD 物相测试, Cu 靶, K_{α} 辐射, 40 kV, 150 mA, $\lambda=0.15405\text{ nm}$; 用 XRD 衍射线线宽法测试各样品粒子平均尺寸; 用 TEM 观察产物外形和粒子尺寸; 用 IR(分辨率为 2 cm^{-1}) 研究产物的红外光谱特性; 用 XPS 测试产物表面层锰的价态。

将 H_3PO_4 加热到 215 $^{\circ}\text{C}$, 恒温至无气泡冒出, 冷却即得焦磷酸。配制硫磷(SP)混酸, 使 SP 混酸中 H_2SO_4 和 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 浓度分别为 4 mol/L。称取样品 1.4603 g, 用 SP 混酸溶解, 稀释 10 倍后分别测定在 300~800 nm 范围内的紫外吸收率(比色皿 1 cm)。

2 结果与讨论

2.1 物相及结构

产物的 XRD 谱见图 1。未烧结产物为红棕色, 其 XRD 的各衍射峰位置和强度与标准谱(18-803)符合, 为 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 单相。水热氧化反应式表示如下:



产物在空气中 550 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h 后仍为单相 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 。虽然烧结之后产物颜色加深变为棕色, 但物相未变化, 两者所不同的是图 1(a)较图 1(b)衍射峰更宽些, 但峰位和强度几乎没变。衍射峰变宽说明未烧结样品粒度较细, 烧结后衍射峰变锐则是由于粒子经烧结后长大, 晶化更好。有趣的是所得产物的 X 射线衍射谱图与 Mn_3O_4 标准谱图(24-734)很相似, 两者的最强峰, 次强峰及较强峰其峰位和强度都很接近, $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的其余弱峰在 Mn_3O_4 谱图中均能找到, 所不同的仅是个别峰强度稍有差异, 为此说明二者有一定的结构联系。 Mn_3O_4 为斜尖晶石型体心正方晶格, 晶格单位为 $\text{Mn}_4\text{Mn}_8\text{O}_{16}^{[4]}$ 。这种结构联系与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 之间的结构联系类似。可以认为 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的结构相当于在 Mn_3O_4 的尖晶石结构中, 发生了三价锰离子取代二价锰离子的局部规整反应而产生锰离子空位的结果。由于锰离子存在于氧密堆积组成的间隙位置中, 从 Mn^{2+} 离子氧化成 Mn^{3+} 离子及因电荷平衡而产生的锰离子空位均存在于间隙内, 在此过程中晶体结构并没有变化, 故 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 与 Mn_3O_4 结构相似, 可将前者看成是具有阳离子空位的缺欠型尖晶石结构。这种局部规整反应可用下式表示:



Mn_3O_4 与 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 之间关系可表示为



水热氧化产物(未烧结)的 IR 谱图中 628.0 及 524.0 cm^{-1} 为 Mn—O 伸缩振动的双峰吸收, 此双峰窄而尖锐, 说明在水热氧化条件下有利于晶粒生长, 晶粒内的畸变能较低, 这与 XRD 谱图结果一致。图中 1110.0 cm^{-1} 吸收峰可归属为 C—O 伸缩振动峰, 这与大气中的 CO_2 有关;

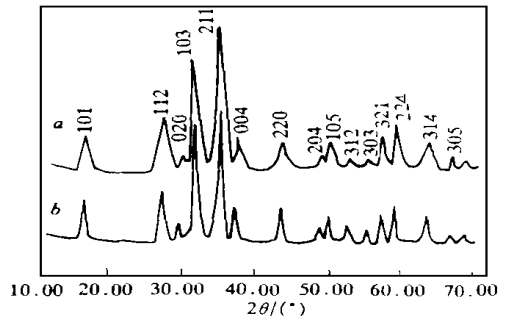


图1 水热氧化产物 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的 X 射线衍射谱图
a. 未烧结样品; b. 550 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h

1615.1 及 3425.0 cm^{-1} 处的宽频吸收峰则与水有关,这是由于样品未经烧结合含水所致。

2.2 粒度和形貌

未经烧结的水热氧化产物与 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气气氛烧结 3 h 的水热氧化产物的 TEM 照片分别为图 2(a) 和 (b)。可以看出,大部分产物颗粒为球形,有轻微团聚,前者平均粒子尺寸约为

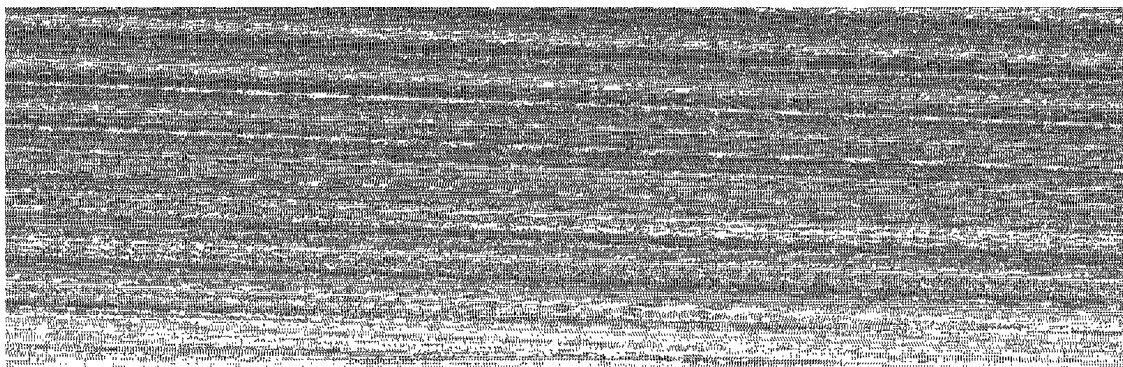


图 2 水热氧化产物样品的透射电镜图

a. 未烧结($\times 100005$); b. $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气中烧结 3 h($\times 72033$)

40 nm, 后者平均粒子尺寸约为 90 nm. 产物的粒度还可利用 XRD 谱图测知, 根据 Scherrer 公式^[9]: $(t = 0.9\lambda / B \cos Q_B)$ 式中 t 是晶粒的厚度, λ 是 X 射线的波长, Q_B 是 Bragg 角, B 为衍射峰的半高宽(扣出仪器因素宽度). 将烘干的产物在空气中从 100 至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h, 所得产物采用上述公式计算的平均粒度与 TEM 测试结果相比, 后者较前者略大, 用 X 射线线宽法测试产物粒度随温度变化的结果如图 3 所示. 由图可见, 在烧结过程中, 总的趋势是随温度升高产物颗粒渐大, 从 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶粒生长较缓慢, 从 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶粒生长较迅速. 这可能是由于随烧结温度的升高晶粒逐渐长大的同时晶体变得致密, 当达到一定的致密度后, 晶粒的生长才更加快速之故.

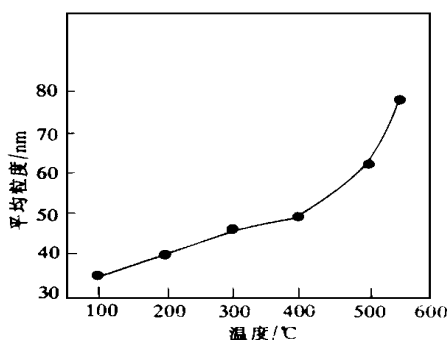
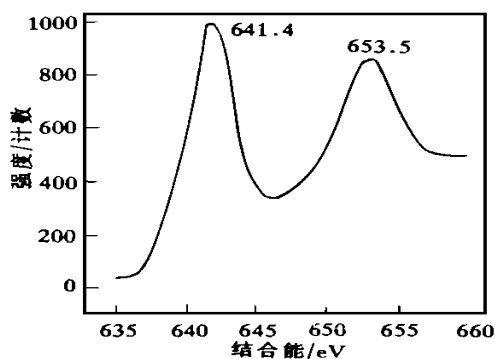
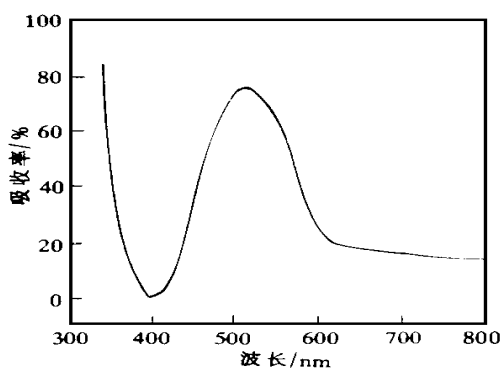


图 3 烧结温度对水热氧化产物晶粒尺寸的影响

2.3 锰氧化态

未烧结产物的 X 射线光电子能谱(图 4)测定结果表明, $\text{Mn}2p$ 呈现两个对称性较好的峰, 分别对应于 653.5 eV ($\text{Mn}2p_{1/2}$) 与 641.4 eV ($\text{Mn}2p_{3/2}$), 其中 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 峰宽于 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 峰, 属正常情况. 该结果与文献值吻合得很好^[10], 由此可见, 产物中锰主要以 Mn(III) 离子与氧结合.

Mn(III) 离子在水溶液中是不容易稳定存在的, 但它能与焦磷酸根形成相当稳定的 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ 紫色络离子, 因而可以用紫外可见分光光度法测试. 吸收曲线在 398 和 510 nm 处有较大的峰, 其吸收率分别为 0.8% 和 75% (见图 5). 所得吸收率随波长变化的曲线形状与文献[11] 中图 1(a) 曲线相似, 说明 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 溶解于 SP 浓酸后生成的是三价锰焦磷酸络离子, 进一步证明了产物中锰是以 Mn(III) 状态存在的.

图4 γ - Mn_2O_3 中 Mn_{2p} 的 X 射线光电子能谱图图5 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ 的紫外光谱图

参 考 文 献

- 1 谢高阳, 俞练民, 刘本耀. 无机化学丛书. 北京: 科学出版社, 1996, 9: 37
- 2 日本化学会编, 曹惠民, 包文瀚, 安家驹译. 无机化合物合成手册. 北京: 化学工业出版社, 1983, 1: 300
- 3 李荫远, 李国栋. 铁氧体物理学. 北京: 科学出版社, 1978: 23
- 4 Asai Yoshimi. JP 08102323, 1996, 102, 323
- 5 Yamashita Patsuji. *J Catal*, 1996, 16(1): 254
- 6 Yamada Maya. JP 08108034, 1996, 108, 034
- 7 施尔畏, 夏长泰, 王步国等. 无机材料学报, 1996, 11(2): 193
- 8 Sadtler Research Laboratories Inc, Inorganics IR Grating Spectra, 3~5, Y 1173K
- 9 West A R 著. 苏勉曾, 谢高阳, 申泮文等译. 固体化学及其应用. 上海: 复旦大学出版社, 1989: 128
- 10 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E *et al.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 1973
- 11 Zhou Huanchun, Mitamura S. *Analytical Letters*, 1992, 25(5): 911

Preparation of γ - Mn_2O_3 by Oxidation Under Hydrothermal Conditions

Lai Qiongyu*, Lu Jizheng, Xiao Shuxing, Zheng Zonghe

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract Ultrafine γ - Mn_2O_3 powder was prepared by an oxidation method under hydrothermal conditions. After sintering at 100~550 $^{\circ}\text{C}$ in air the products exhibit good stability and have been characterized by XRD, TEM, XPS, IR and UV spectra measurements to be fine crystals of single phase, majority in ball form. Their average sizes increase with increase of the sintering temperatures. The manganese in γ - Mn_2O_3 is in Mn(III) form.

Keywords γ - Mn_2O_3 , nanometer powder, preparation, hydrothermal oxidation