



Mn₃O₄ 的溶剂热法制备及晶粒生长动力学研究

唐爱东 黄可龙*

(中南大学化学化工学院功能材料化学研究所,长沙 410083)

关键词: Mn₃O₄; 溶剂热反应; 纳米晶; 动力学; 活化能

中图分类号: O611.4; O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0929-04

Mn₃O₄: Solvo-thermal Synthesis and Crystallization Kinetics

TANG Ai-Dong HUANG Ke-Long*

(Institute of Functional Material Chemistry, School of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: Nanocrystalline Trimanganese tetroxide (Mn₃O₄) was synthesized by solvothermal reaction of MnO₂ and C₂H₅OH. The dependence of the Mn₃O₄ nanoparticle size on synthesis temperature was investigated using X-ray diffraction (XRD) technique. The mechanism for the nanocrystallite growth was also studied. The results indicate that the prepared Mn₃O₄ has a nanocrystalline structure with XRD average crystal size varying from 54 to 70 nm depending on the synthesis temperature. The activation energy for the nanocrystallite growth was calculated to be 11.36 kJ·mol⁻¹ according to the kinetic theory of nanocrystallite growth, indicating that Mn₃O₄ nanocrystallite grows primarily by means of an interfacial reaction during the solvothermal process.

Key words: trimanganese tetroxide (Mn₃O₄); solvothermal method; nanocrystallites; kinetics; activation energy

非化学计量 Mn₃O_{4-δ} 由八面体的 Mn₂O_{3-δ} 相与四面体的 MnO 相组成,结构中的氧空位是其催化活性中心^[1]。Mn₃O_{4-δ} 用途广泛,其高催化活性可用于环保领域分解去除废气中的 CO、N₂O、NO 与 NH₃ 等气体或从废气中去除有机物等^[2-4]。高纯四方相 Mn₃O_{4-δ} 纳米晶适用于制作软磁性材料如高频转换器、磁头、锰锌铁氧体磁芯^[5,6], Mn₃O_{4-δ} 也适于作为制备锂离子电池正极材料尖晶石锂锰氧化物的原料^[7-9]。由于 Mn₃O₄ 是制备锂锰氧电极材料的中间化合物,弄清锰氧化物在制备过程中的各种物种的存在形式、键合方式及反应机理,研究制备高纯 Mn₃O₄ 的相变过程、反应历程及晶粒生长动力学是十分必要的。Mn₃O₄ 的制备方法按原理可分为低价锰的氧化和高

价锰的还原两类。通常在 1 000 °C 高温下煅烧各种锰的氧化物、氢氧化物、硝酸盐、碳酸盐和硫酸盐均能得到 Mn₃O₄^[10], 但是用煅烧法只能得到大颗粒的 Mn₃O₄ 产物。许多研究小组采用液相法或水热法合成了粒度均匀、形貌可控的 Mn₃O₄^[11-13], 但是尚未见以固相 MnO₂ 为原料采用溶剂热法制备 Mn₃O₄ 的报道。我们在采用溶剂热合成锂锰氧正极材料的相关研究中发现以 MnO₂、Mn₂O₃ 或 Mn₃O₄ 为原料合成正交层状锂锰氧材料时产物物相复杂,合成条件稍有改变,所得产物的物相就发生了变化^[14],为了探索溶剂热合成机理,有必要弄清在溶剂热条件下 MnO₂ 的相转变过程。本文报道了采用廉价的 MnO₂ 和乙醇为原料和溶剂,利用溶剂热还原法直接合成

收稿日期:2004-11-15。收修改稿日期:2005-02-21。

国家自然科学基金资助项目(No.20376086)。

*通讯联系人。E-mail:huangkelong@yahoo.com.cn

第一作者:唐爱东,女,36岁,在读博士,副教授;研究方向:功能材料化学。

Mn_3O_4 的有关研究结果,并探讨了溶剂热反应机理及晶粒生长动力学规律。

1 实验部分

将 0.2 mol 的 MnO_2 粉末及 160 mL 无水乙醇置于反应釜密封后,在一定温度下加热反应 12 h 后,自然冷却到室温,反复用去离子水洗涤后,干燥,得到产物。

用 SIMENS-D500 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 管电压: 50 kV, 管电流: 100 mA, 扫描范围: $10^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 步宽 0.01° 。用 Sirion200 型高倍率扫描电镜观察样品的表面形貌。

2 结果与讨论

图 1 为在 $150\ ^\circ\text{C}$ 、 $160\ ^\circ\text{C}$ 和 $180\ ^\circ\text{C}$ 条件下 0.2 mol MnO_2 与乙醇反应不同时间后所得产物的 XRD 图。在 $150\ ^\circ\text{C}$ 反应 24 h 产物的 XRD 结果如图 1(a) 所示,产物以单斜 MnOOH 物相为主,有少量的四方相 Mn_3O_4 出现;图 1(b) 的 XRD 结果表明,在 $160\ ^\circ\text{C}$ 条件下只需反应 6 h, MnO_2 则能全部转化为单斜与正交两种晶型的 MnOOH ;图 1(c) 的 XRD 结果表明,在 $160\ ^\circ\text{C}$ 条件下反应 12 h 以后,正交 $o\text{-MnOOH}$ 消

失,单斜 $m\text{-MnOOH}$ 物相的量也明显减少,产生的新相为四方相 $t\text{-Mn}_3\text{O}_4$;图 1(d) 表明在合成温度为 $180\ ^\circ\text{C}$ 时反应 24 h, $m\text{-MnOOH}$ 物相也全部消失了,得到物相纯净、晶粒发育完整的四方相 $t\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 。由以上分析可知,合成温度和时间对溶剂热产物的物相影响很大,随着溶剂热合成温度的升高及反应时间的延长,物相发生如下的转变: $\text{MnO}_2 \rightarrow m\text{-MnOOH} + o\text{-MnOOH} \rightarrow m\text{-MnOOH} + t\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow t\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 。了解溶剂热合成 Mn_3O_4 的这个相变过程对今后采用溶剂热合成锂锰氧电极材料具有实际的指导作用。

从实验现象来看,经过 $150\ ^\circ\text{C}$ 24 h 溶剂热反应,固相物质的颜色由黑色的 MnO_2 变为褐色的 MnOOH ;经过 $180\ ^\circ\text{C}$ 24 h 溶剂热反应,固相物质的颜色由黑色的 MnO_2 变为红棕色的 Mn_3O_4 ,产物的颜色与赖琼钰^[15]等人采用水热氧化法制备的 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 相似,但 XRD 衍射峰与 $t\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 的 JCPDS 卡(24-0734)完全对应,未出现任何杂质峰。

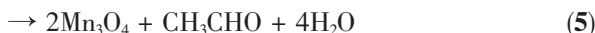
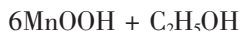
当合成温度为 $150\ ^\circ\text{C}$ 、 $160\ ^\circ\text{C}$ 反应时间较短时,弱还原剂 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 被氧化为 CH_3CHO , MnO_2 被还原为 MnOOH 。化学反应式如下:



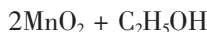
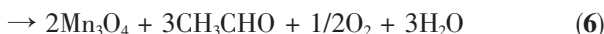
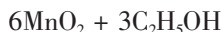
当合成温度为 $150\ ^\circ\text{C}$ 、 $160\ ^\circ\text{C}$ 反应时间较长或合成温度大于 $180\ ^\circ\text{C}$ 时, MnOOH 脱水或继续与乙醇反应产生 Mn_2O_3 或 Mn_3O_4 ,可能的化学反应式为:



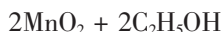
或: $2\text{MnOOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



因此总的化学反应式为:



或: $3\text{MnO}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



经热力学计算,反应(6)与反应(7)的吉布斯自由能分别为 $-321.59\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-132.85\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,反应(8)与反应(9)的吉布斯自由能分别为 $-251.64\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-86.11\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,都小于 0,即这 4 个反应在

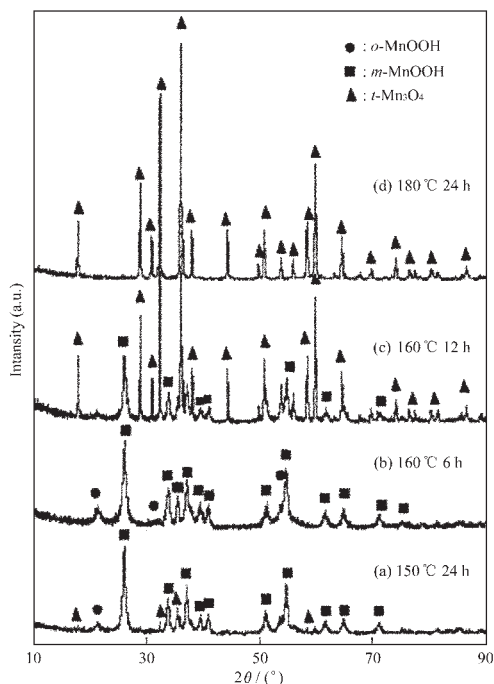


图 1 不同溶剂热合成条件下样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of products obtained at different solvo-thermal synthesis conditions

一定的条件下均可以自发进行,其中反应式(6)的吉布斯自由能最小,因此,在溶剂热条件下反应按式(6)进行的可能性最大。因为 Mn_3O_4 ($\Delta G=-1\,282.93\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)比 Mn_2O_3 ($\Delta G=-880.94\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[16]更能稳定存在,因此最终的无机产物是 Mn_3O_4 ,这一热力学分析结果与 XRD 表征结果是一致的。在我们的试验中,由于使用了过量的乙醇去还原 MnO_2 ,所以乙醛是最终的有机还原产物。

图 2 为不同温度下溶剂热反应 24 h 样品的 XRD 图,180 ℃至 220 ℃温度下溶剂热反应 24 h 后,产物的晶型均为四方相 Mn_3O_4 。按式(10)^[17]用最小二乘法计算四方晶系 Mn_3O_4 的晶胞参数,由 XRD 衍射仪自带程序根据 XRD 半峰宽计算得到晶粒尺寸 (D),180 ℃至 220 ℃温度下合成产物的结构参数见表 1,其中 $c/a=1.63$ 显示合成的 Mn_3O_4 晶体具有四方对还原称性。

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{(h^2+k^2)}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

(10)

表 1 不同温度下溶剂热还原法制备 Mn_3O_4 的晶胞参数与晶粒尺寸

Table 1 Lattice parameters and crystal sizes of Mn_3O_4 synthesized at different solvo-thermal temperature

$T/\text{℃}$	a/nm	c/nm	c/a	D/nm
180	0.577 8	0.945 8	1.636 9	54.4
190	0.577 6	0.945 5	1.636 9	57.3
200	0.577 5	0.945 3	1.636 9	60.9
210	0.577 2	0.945	1.637 2	65.1
220	0.577 1	0.945	1.637 5	69.8

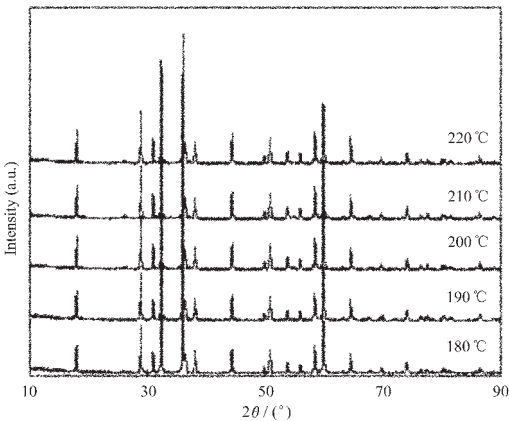


图 2 不同温度下溶剂热反应 24h 样品的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of products obtained at different synthesis temperatures

在密闭条件下,液体的平衡蒸气压是由温度决

定的,一般与液体的量和容器的大小无关,根据气化热与沸点的关系式^[18]:

$$\ln P=-\frac{\Delta_{\text{vap},T}H_m}{RT}+C$$

(11)

可以得到沸点与饱和蒸气压的对应关系。式中 P 为饱和蒸气压, T 为绝对温度, R 为气体常数, C 为常数, $\Delta_{\text{vap},T}H_m$ 为某一温度下的汽化热。

由式(11)可知,液体的蒸气压一般都有随温度急剧上升的特点。由于加入的乙醇大大过量,反应釜内乙醇分压随反应温度的升高而增大,可以推测,随着反应温度的升高,晶粒生长速率将加快。从表 1 可知,由 XRD 衍射仪自带程序根据 XRD 半峰宽计算得到的晶粒尺寸从 180 ℃的 54.4 nm 增大到 220 ℃的 69.8 nm。

图 3 为 180 ℃和 200 ℃溶剂热条件下生成的 Mn_3O_4 颗粒的扫描电镜照片图。2 个样品形貌均为四方三维形状,从图中可观察到颗粒呈团聚状态,SEM 显示的颗粒尺寸比 XRD 测得的晶粒尺寸大 10 倍左

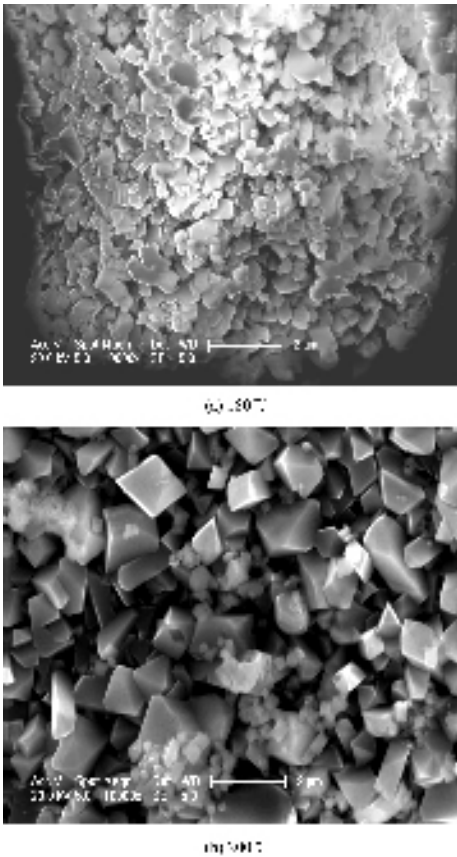


图 3 180 ℃(a)和 200 ℃(b)溶剂热反应生成的 Mn_3O_4 颗粒的 SEM 图
Fig.3 SEM micrographs of Mn_3O_4 particles (a: 180 ℃; b: 200 ℃)

右, 在 180 °C 合成的样品颗粒尺寸明显小于 200 °C 合成的样品。

根据晶体生长动力学理论^[19,20], 晶化过程中晶粒生长速率为:

$$u = A[\exp(-E/RT)][1 - \exp(-\Delta F_2/RT)] \quad (12)$$

式中, u : 晶粒生长速率, A : 常数, E : 晶粒长大活化能, R : 气体常数, ΔF_2 : 非晶态与晶态之间摩尔自由能差。一般情况下, 相变驱动力很大, 即 $\Delta F_2 \gg RT$; 假设晶粒以恒速生长, 则上式可以简化为: $D \propto \exp(-E/RT)$, 对于相同时间的热处理而言, 则可写为:

$$\ln D = -E/RT + A \quad (13)$$

式中, D : 晶粒尺寸, A : 常数, E 是纳米晶生长活化能, R 是理想气体常数, T 是绝对温度。

根据表 1 的晶粒尺寸数据, 用 $\ln D$ 对 $1/T$ 作图得到一条直线(见图 4)。由图 4 线性回归方程所得斜率计算得到晶粒生长活化能 $E = 11.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这表明, 纳米晶尺寸极易受溶剂热合成温度的影响, 晶粒长大活化能较小, 说明合成的 Mn_3O_4 纳米晶表面活性较高, 溶剂热过程的晶粒长大主要以界面扩散为主, 高压釜中溶剂热条件所提供的合适的温度与压强有利于 Mn_3O_4 纳米晶的生长。

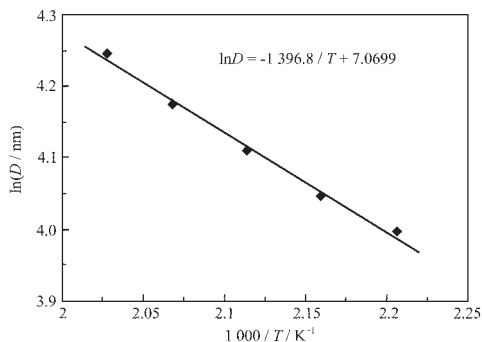


图 4 Mn_3O_4 纳米晶 $\ln D$ 对 $1/T$ 的关系曲线

Fig.4 Relationship between $\ln D$ and $1/T$ for Mn_3O_4 nanocrystallites

3 结 论

溶剂热法是合成过渡金属氧化物纳米晶的一种具有潜在应用前景的好方法。我们采用溶剂热法成功地在 180 °C 至 220 °C 温度范围内合成了单相 Mn_3O_4 纳米晶。产物结构参数及 SEM 均说明随着体系温度的升高, Mn_3O_4 颗粒尺寸增大, 通过计算得到 Mn_3O_4 晶粒生长活化能为 $11.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明溶剂热过程的晶粒长大主要以界面扩散为主, 高压釜中溶剂热条件所提供的温度与压强有利于 Mn_3O_4 纳米

晶的生长。

参考文献:

- [1] Gregorio M, Teresa V, Antonio F. *J. Catal.*, **2004**, **226**(1):138~155
- [2] LIU Yun-Ping(刘允萍), YUAN Jun-Jun(袁峻峻), LIN Pei-Yan(林培琰), et al. *Huaxue Wuli Xuebao(Chinese J. Chem. Phys.)*, **1999**, **12**(1):82~86
- [3] Tatsoji Y, Albert V. *J. Catal.*, **1996**, **161**(1):254~262
- [4] Tatsuji Y., Albert V. *J. Catal.*, **1996**, **163**(1):158~168
- [5] HU Guo-Guang(胡国光), YAO Xue-Biao(姚学标), YIN Pin(尹平). *Gongneng Cailiao(Functional Mater.)*, **2002**, **33**(5):484~486
- [6] Li W, Shi E, Chen Z, et al. *J. Solid State Chem.*, **2002**, **163**:132~136
- [7] SHANG Sang-Bin(桑商斌), HUANG Ke-Long(黄可龙), GU Yin-Ying(古映莹). *Zhongguo Youse Jingshu Xuebao(The Chinese Journal of Nonferrous Metals)*, **2003**, **13**(4):1041~1044
- [8] Wu M, Chen A, Xu R. *Microelectronic Engineering*, **2003**, **66**(1~4):180~185
- [9] Myung S, Komaba S, Kumagai N. *Chem. Lett.*, **2001**:80~81
- [10] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文勤). *Inorganic Synthetic and Preparative Chemistry(无机合成与制备化学)*. Beijing: Higher Education Press, **2001**.
- [11] TANG Lin(汤林), CHEN Quan-Qi(陈权启), HUANG Ke-Long(黄可龙). *Kuangye Gongcheng(Mining and Metallurgical Engineering)*, **2003**, **23**(2):63~65
- [12] Zhang W, Wang C, Zhang X, et al. *Solid State Ionics*, **1999**, **117**:331~335
- [13] Shao C, Guan H, Wen S, et al. *Chinese Chemical Letters*, **2004**, **15**(4):471~474
- [14] LIU Yu-Ge(刘玉革), HUANG Ke-Long(黄可龙), LIU Su-Qin(刘素琴). *Dianyuan Jishu(J. Power Source)*, **2004**, (6):330~334
- [15] LAI Qiong-Yu(赖琼钰), LU Ji-Zheng(卢集政), XIAO Shu-Xing(肖淑兴), et al. *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **1999**, **16**(2):56~59
- [16] YAO Yun-Bin(姚允斌), XIE Tao(解涛), GAO Ying-Min(高英敏). *Handbook of Chemistry and Physics(物理化学手册)*. Shanghai: Xianghai Science Technology Press, **1985**.
- [17] XIONG Zhao-Xian(熊兆贤). *Inorganic Materials Research Method(无机材料研究方法)*. Xiamen: Xiamen Univ. Press, **2001**.
- [18] LI Yuan-Gao(李元高). *Phys. Chem. Experimental Method(物理化学实验研究方法)*. Changsha: Central South Univ. Press, **2003**.
- [19] Cheng K. *J. Mater Sci.*, **2001**, **36**:1043~1048
- [20] Koga N, Tanaka H. *Thermochi Acta*, **1999**, **340/341**:387~394