

锰氧化物的一种离子分布式*

左晓希 黄可龙 刘素琴 熊奇 桑商斌
(中南大学)

摘 要 用水热法合成了各种锰的氧化物,用 XRD 衍射表征产物的结构.结果表明,随着氧化程度的增加,尖晶石型产物由立方方向四方转变,最终成为稳定的 β - MnO_2 . 提出 Mn_3O_4 的一种离子分布式,并通过晶格常数 a_T 和 c_T 的计算,证实了这种离子分布式的可能性.

关键词 水热法 四方尖晶石型 Mn_3O_4 离子分布式

分类号 O614

文章编号 1005-3093(2000)06-0657-04

DETERMINATION OF IONS DISTRIBUTION OF MANGANESE OXIDES

ZUO Xiaoxi** HUANG Kelong LIU Suqin XIONG Qi SHANG Shangbin
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

ABSTRACT Manganese Oxides were synthesized by hydrothermal method. X-ray diffraction results showed that the structure of spinel-type products changed from cubic to tetragonal and then into stable β - MnO_2 with increase of oxidization. A reasonable distribution of ions of Mn_3O_4 product has been suggested, and it was confirmed by the calculation of the tetragonal lattice with $a_T = 0.5736nm$ and $c_T = 0.9364nm$.

KEY WORDS hydrothermal method, tetragonal spinel-type Mn_3O_4 , ions distribution

锂离子二次电池的的正极材料主要是过渡金属二硫化物和过渡金属氧化物^[1,2]. 锰氧化物可用作锂嵌入体系的主体材料, Li/Mn_xO_y 电池具有比能量高, 工作电压平稳和工作温度范围大等特点. 尖晶石型的 λ - MnO_2 具有相互连通的三维网络隧道, 有利于锂离子的扩散, 提高锂离子脱嵌的可逆性^[3]. 本文研究用水热法合成的不同构型锰氧化物的结构及形态.

1 实 验 方 法

将 10g $MnSO_4 \cdot H_2O$ 置于四个烧杯(编号为 1#, 2#, 3#, 4#)中, 用蒸馏水将其溶解完全, 滴加氨水将溶液的 pH 值调至为 8~10. 在 2#, 3#, 4# 烧杯中分别加入 5mL, 10mL 和 15mL 的 0.01mol/L $KMnO_4$ 溶液, 搅拌. 再用氨水将 pH 值调至为 9 左右. 静置, 将反应物全部转移到水

* 国家教育部重点科技攻关项目 99093. 1999 年 11 月 25 日收到初稿; 2000 年 5 月 22 日受到修改稿.

本文联系人: 左晓希, 长沙市 410083, 中南大学化学化工学院

** To whom correspondence should be addressed

热反应釜中, 在 170 °C, 10Pa 下进行水热反应, 反应时间为 8h. 抽滤后, 将产物用蒸馏水和酒精洗涤 5~6 次, 在 100 °C 下干燥 2~4h. 将选择性溶解法与计算法相结合^[4,5], 测定水热产物中 Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} 的含量. 每个样品平行测定三次, 并标定空白溶液, 回收率为 98%~101.5%. 产物用 XRD 进行表征, 测试是在 Simens D500 型 X 射线衍射测试仪 (Cu K_{α} 靶) 上进行的.

2 结果与讨论

2.1 产物的 XRD 分析及结构组成

图 1 表明, 1# 产物的 XRD 峰相杂乱, 由于反应不完全, 1# 产物是几种物质的混合物. 随着 $KMnO_4$ 的加入, Mn^{2+} 在反应中氧化, 水热反应后得到锰的氧化物. 由 PFD 标准卡片知, 2# 产物为单相的四方尖晶石型 Mn_3O_4 (24~734)^[6], 产物中锰的价态分别为 +2,+3 和 +4. 3# 产物中 Mn^{2+} 含量减少, Mn^{4+} 含量增加, 产物由 β - MnO_2 及少量 Mn_3O_4 两相组成. 对于 4# 产物, XRD 谱峰与 β - MnO_2 标准图谱 (24-735)^[6] 完全吻合. 随着 Mn^{2+} 含量的减少, Mn^{4+} 含

量的增加, 产物从四方的尖晶石型 Mn_3O_4 转变为 β - MnO_2 (表 1). 研究发现^[7,8], 由酸浸 Li_2MnO_3 脱锂得到 MnO_2 的晶型与反应条件有关. 水热反应是在 10Pa, 170 °C 下进行, 对于 MnO_2 , β - MnO_2 或类 β - MnO_2 在此条件下应是最稳定的^[9], 实验结果也证实了这种推断.

由于存在较多的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} , 2# 产物是尖晶石型的 Mn_3O_4 或 γ - Mn_2O_3 型氧化物. 因此, 当 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 的离子比适当时, 尖晶石型结构是其较为稳定的产物结构之一, 至于产物是四方尖晶石型或立方尖晶石型, 则完全取决于 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 的含量比. Mn^{3+} 含量偏高是不能得到立方尖晶石型 Mn_3O_4 或 γ - Mn_2O_3 型氧化物的根本原因, 过多的 Mn^{3+} 所导致的 Jahn-Teller 效应使尖晶石结构中八面体的空间对称性发生变化, MnO_6 的对称性由 O_h 转变为 D_{4h} , 但是, 尖晶石的结构框架并没有发生改变^[10], 因此产物是介于尖晶石型与金红石型 (四方的) 之间的一种扭曲变形的四方尖晶石型晶体. 当 Mn^{2+} 含量逐渐减少, Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 含量逐渐增加时, 产物从 Mn_3O_4 转变为四方的 β - MnO_2 .

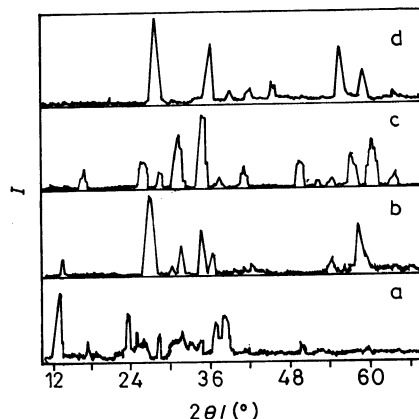


图 1 不同水热产物的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of hydrothermal product; (a) hydrothermal product obtained by 10g $MnSO_4 \cdot H_2O$ without $KMnO_4$; (b) obtained by 10g $MnSO_4 \cdot H_2O$ + 5mL 0.01mol/L $KMnO_4$; (c) obtained by 10g $MnSO_4 \cdot H_2O$ + 10mL 0.01mol/L $KMnO_4$; (d) obtained by 10g $MnSO_4 \cdot H_2O$ + 5mL 0.01mol/L $KMnO_4$;

表 1 水热产物的结构及不同价态锰离子的含量

Table 1 Structure of hydrothermal product and content of manganese ions with different states

No.	1#	2#	3#	4#
Mn ²⁺	1	0.2643	0.1036	—
Mn ³⁺	—	0.1860	0.1908	—
Mn ⁴⁺	—	0.5497	0.7056	1
Product	—	Mn ₃ O ₄	β -MnO ₂ +little Mn ₃ O ₄	β -MnO ₂
Structure	—	Tetragonal spinel	Rutile β -MnO ₂ +tetragonal spinel Mn ₃ O ₄	Rutile

3 Mn₃O₄ 的离子分布方式及晶格常数的计算

尖晶石型晶体中各种阳离子的分布决定于: (1) 离子键能; (2) 离子半径; (3) 共价键的空间配位性; (4) 晶体场对 d 电子的能级和空间分布的影响. 有人通过 XRD、磁性测量、Mossbauer 光谱、XPS、IR 及热分析 (ATG、DTA、DTG) 等手段研究了各种离子在 A、B 位上的分布^[1]. 2# 产物的一个可能的离子分布式为 (Mn_x²⁺)_A (Mn_y²⁺+Mn_z³⁺+Mn_k⁴⁺ Δe)_BO₄, 根据尖晶石结构的分布规则: $x=1$, $y+z+k+e=2$, 和 $2(x+y)+3z+4k=8$. 由表 1 知, $(x+y):z:k=0.5497:0.1860:0.2643$, 于是得: $x=1$; $y=0.6198$; $z=0.5481$; $k=0.7789$; $e=0.05320$. 由此可求出这种可能的离子分布式: (Mn²⁺)_A(Mn_{0.6198}²⁺·Mn_{0.5481}³⁺·Mn_{0.7789}⁴⁺ $\Delta_{0.05320}$)_BO₄.

计算结果表明, 尖晶石型 Mn₃O₄ 的晶格常数 $a=0.8363\text{nm}$. 事实上, 得到的 Mn₃O₄ 是一种扭曲的尖晶石型, 属于四方结构. 从立方到四方转变时, 晶格常数的关系为^[12]: $a_T=a_c\sqrt{2}$, $c_T=a_c$. 同时, 这种相变还造成 a_T 的 3% 收缩率及 c_T 的 12% 的膨胀率. 根据以上关系, 求出这种四方的尖晶石型 Mn₃O₄ 的晶格常数 $a_T=0.57356\text{nm}$, $c_T=0.93643\text{nm}$, 与 PFD 卡片上的值 $(24-734)a_T=0.57621\text{nm}$, $c_T=0.94696\text{nm}$ 基本吻合. 可以看出, 随着氧化程度的增加, 尖晶石型产物中 B 位的 Mn³⁺, Mn⁴⁺ 含量逐渐增加, Jahn-Teller 效应也更加明显, 即越来越趋向于生成四方晶构的产物, 最终全部转变为四方的 β -MnO₂.

4 结 论

当 Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺ 处于一定比例时得到尖晶石型产物, 随着氧化程度的增加, 产物中 Mn²⁺ 含量减少, Mn³⁺, Mn⁴⁺ 含量增加, 尖晶石型产物由立方向四方转变, 最终生成一种稳定的锰的氧化物 β -MnO₂. 提出 Mn₃O₄ 的一种离子分布式.

参 考 文 献

- 1 J.P.Gabano, Press in Batteris & Solar Cells, **8**, 142-162(1989)
- 2 吴 飞, 王德全, 电源技术, **5**, 36-42(1992)
- 3 M.M.Thackey, W.I.F.David, P.G.Bruce, Mater.Res.Bull., **18**, 461(1983)
- 4 吴辛友, 理化检验 - 化学分册, **33**(5), 204-209(1997)
- 5 熊 奇, 黄可龙, 分析实验室, **19**(5), 68-70(2000)
- 6 Winnic Wong-Ng, Eloise Erans, Power Diffraction Fole Inorganic Phases, **24**, 734-735(1985)

-
- 7 Y. Shan-Horn, Y. Ein-Eli, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(1), 16(1998)
 - 8 D. Larcher, P. Courjal, R. Herrera Urbina, B. Gerand, A. Blyr, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(10), 3392(1998)
 - 9 Oliver Schilling, J. R. Dhan, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(2), 569(1998)
 - 10 M. Larri, S. Kacim, B. Gillot, *J. Solid State Chemistry.*, **125**, 67(1996)
 - 11 A. Rousset, *Solid State Ionics*, **63**, 236(1993)
 - 12 M. M. Thackeray, Ade Kock, M. H. Rossouw, D. Liles, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(2), 363(1998)