

常压回流条件下拉锰矿的合成及其影响因素

殷 辉, 刘 凡, 冯雄汉, 谭文峰, 邱国红, 陈秀华, 刘名著

(华中农业大学 资源与环境学院 武汉 430070)

摘 要: MnSO_4 与 NaClO 溶液常压回流反应制备纳米尺寸的拉锰矿, 采用 X 射线衍射、扫描电镜和比表面仪等表征产物的晶体结构、微观形貌和比表面积等物理化学性质, 探讨了反应温度、时间和盐酸添加量等对产物晶体结构、微观形貌和收率的影响. 结果表明, 60°C 回流反应 12 h 产物为纳米颗粒, 并出现团聚现象, 温度升高, 颗粒粒径增大; 反应体系中添加盐酸, 颗粒粒径变小, 团聚体减少; 在 100°C 反应体系中添加盐酸, 首先形成粒状纳米拉锰矿, 在酸性环境中经溶解再沉淀反应转化为针状, 添加盐酸其针状形态的均一性增强, 且团聚结块趋势减弱. 低温加酸有利于形成高比表面积的拉锰矿, 可达 $66.32\text{ m}^2/\text{g}$. 产物收率随温度升高和盐酸添加量增大表现出先增加后减少的趋势, 最佳收率为 97.5%.

关 键 词: 锰氧化物; 拉锰矿; 常压回流; 纳米材料

中图分类号: O611

文献标识码: A

Synthesis of Ramsdellite by Refluxing Process and Its Influencing Factors

YIN Hui, LIU Fan, FENG Xiong-Han, TAN Wen-Feng, QIU Guo-Hong, Chen Xiu-Hua, LIU Ming-Ming

(College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Nanosized ramsdellite was synthesized by oxidizing 30 mmol Manganese(II) sulfate dissolved in different amounts of hydrochloride (0, 10, 20 and 40 mmol) with adding 60 mmol sodium hypochlorite solution at constant velocity of 1 mL/min minute using a refluxing process at atmospheric pressure at different temperatures (60°C , 80°C and 100°C). The products were characterized by XRD diffraction, scanning electron microscope and automated surface area analyzer. The effects of reflux temperature, time and amount of hydrochloric acid on the crystal structures, micromorphologies and yield of products were investigated. It was observed that nano-particles of globated ramsdellite was prepared at 60°C , and particle size increased with elevating the refluxing temperature. Both aggregate level and particle size of ramsdellite decrease after adding hydrochloric acid into the reaction solution. When the reflux reaction was carried out at 100°C with adding different amount of hydrochloric acid, nano-size particles of ramsdellite were formed firstly, and then needle-like fibers of products came into being formed. The concentration of hydrochloric acid in the reaction system plays an important role in the morphologies of ramsdellite crystal, which acts more remarkably at higher temperatures. It is favorable to the formation of needle-like ramsdellite in nano size and aggregation with loose structures by addition of no less than 10 mmol hydrochloric acid into the reaction solution at 100°C . Ramsdellite particles with high specific surface area(maximum of $66.32\text{ m}^2/\text{g}$) are more prone to be formed by adding hydrochloric acid into the reaction solution at lower refluxing temperature. Product yield increases firstly and then decreases with the increase of the amount of hydrochloric acid and refluxing temperature, and the highest yield can be as high as 97.5%.

Key words: manganese oxides; ramsdellite; refluxing at atmospheric pressure; nano-materials

收稿日期: 2010-05-20; 收到修改稿日期: 2010-07-26

基金项目: 国家自然科学基金(20807019, 40771102); 教育部博士点基金新教师项目(20070504053)

National Natural Science Foundation of China (20807019, 40771102); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20070504053)

作者简介: 殷 辉(1985-), 男, 博士研究生. E-mail: yinhui666@126.com

通讯联系人: 邱国红, 副教授. E-mail: qiugh@mail.hzau.edu.cn

锰氧化物以其氧化活性高、催化与吸附能力强、成本低和环境友好等特性在化学电源、催化、氧化、吸附和磁性材料等领域得到了广泛应用^[1-4]。锰氧化物种类繁多,不同结构类型和形貌的锰氧化物吸附、催化、氧化活性不尽相同。1×2 隧道结构的锰氧化物(拉锰矿)在碱锰电池和锂离子电池正极材料方面得到了较为广泛的关注和应用^[3-5]。单相拉锰矿锂离子电池正极材料初始放电比容量高;碱锰电池中,结晶度高的拉锰矿比电解二氧化锰(γ - MnO_2)还原电势低,其电催化活性也较软锰矿高^[6-7]。开发简单、快速和低成本制备拉锰矿的新方法是进一步促进其实际应用的有效手段。

拉锰矿的合成实验结果表明,在 pH 为 2.4 的溶液中,水钠锰矿吸附 Mn^{2+} 离子后可转化为拉锰矿,但 XRD 分析结果发现产物为六方锰矿(γ - MnO_2)和拉锰矿的混合物^[8]。2.5 mol/L H_2SO_4 溶液中,尖晶石型 LiMn_2O_4 或 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 在 95 °C 反应 24 h 热分解得到拉锰矿;水钠锰矿在酸性溶液中反应 1d 和 6d 可分别制备纳米尺寸的柱状或微球状拉锰矿,180 °C 下水热反应 2d 合成出纳米尺寸的针状拉锰矿^[2, 4-5]。上述方法一般需要先合成前驱物,然后再进一步转化生成目标产物,反应过程复杂、耗时,且层状锰氧化物向隧道结构转化过程一般需要在高温高压的热液条件下进行。目前,有关一步直接合成拉锰矿的相关研究尚未见报道。

本工作采用 MnSO_4 与 NaClO 溶液在常压回流条件下一步合成拉锰矿,探讨了反应温度、时间和盐酸添加量等对产物晶体结构、微观形貌和收率的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR, 国药集团化学试剂有限公司), NaClO 溶液 (AR, 天津市福晨化学试剂厂,有效氯含量 $\geq 10\%$),浓盐酸 (AR,浓度 $\geq 36\%$,国药集团化学试剂有限公司),集热式恒温加热磁力搅拌器。

1.2 拉锰矿合成

称取 30 mmol $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 于 500 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 蒸馏水溶解,添加一定量盐酸(0、10、20 和 40mmol)并置于一恒温磁力加热搅拌器中搅拌、加热(60、80 和 100 °C)回流。反应体系温度稳定后,用恒流泵以 1 mL/min 的速率向上述溶液中滴加 60 mmol NaClO 溶液;回流反应生成悬浊液,一段时间后取出锥形瓶冷却至室温,反复水洗过滤至滤

液电导率小于 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$,洗涤产物于 60 °C 烘干后称量。

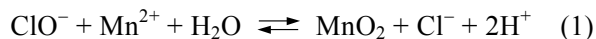
1.3 拉锰矿表征

粉末 X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE)分析产物晶体结构。谱图采集参数: Bragg-Brentano 衍射几何, LynxEye 阵列探测器, Ni 滤波片,一级、二级 Soller 狭缝和发散狭缝分别为 4°、4°、1.0 mm。 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm),管压 40 kV,管流 40 mA,步进扫描模式,步长 0.02°,扫描速度为 1°/min。采用侧装法制样。采用 TOPAS 软件结合 Rietveld 方法精修产物晶胞参数。扫描电镜(SEM, JEDL-6390/LV, 日本电子)分析产物微观形貌;全自动比表面和孔径分布分析仪(Quantachrome Autosorb-1)根据 BET 模型采用 N_2 吸附法测定合成粉末的比表面积。

2 结果与讨论

2.1 拉锰矿制备

图 1 所示为 30 mmol $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 60 mmol NaClO 溶液并添加 10mmol 盐酸在 60、80 和 100 °C 下回流反应 12 h 产物的 XRD 图谱,与拉锰矿标准图谱(JCPDS: 82-2169)一致,表明 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 NaClO 溶液回流反应产物为拉锰矿,且反应温度、盐酸添加量对产物晶体结构影响较小。主要反应如式^[1]:



比较图 1(a)、(c)和(e)可见,随着温度升高,(110)、(310)、(201)和(111)等晶面衍射峰强度增强,且半峰宽有变窄趋势,说明高温反应利于提高产物结晶度。对所得图谱进行 Rietveld 精修,确定拉锰

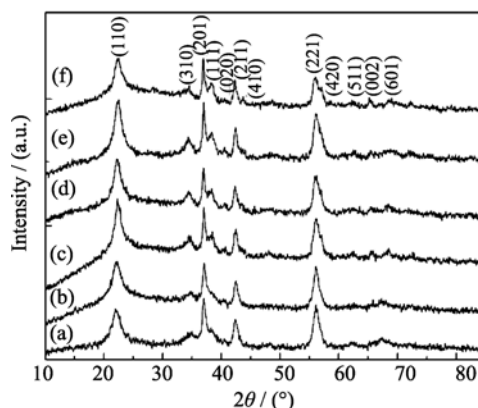


图 1 30 mmol $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 60 mmol NaClO 溶液在不同条件回流反应 12 h 产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of products prepared by reflux of 30 mmol $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and 60 mmol NaClO solution for 12 h (a) 60 °C; (b) 60 °C, 10 mmol HCl; (c) 80 °C; (d) 80 °C, 10 mmol HCl; (e) 100 °C; (f) 100 °C, 10 mmol HCl

矿产物为斜方晶系,空间群为 $pnam$, 晶胞参数为: $a = 0.93294\text{nm}$, $b = 0.44523\text{nm}$, $c = 0.28449\text{nm}$. 该结果与文献报道基本一致^[9].

在 $30\text{ mmol MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 60 mmol NaClO 溶液体系中,分别添加 20 、 40 mmol 盐酸后在 60 、 80 和 100°C 回流反应 12 或 24 h ,产物 XRD 图谱与上述图谱一致,均为单一拉锰矿,进一步说明盐酸添加量和回流温度对产物组分影响较小.

2.2 拉锰矿形貌

图2所示为 $30\text{ mmol MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 60 mmol NaClO 溶液及添加 10 mmol 盐酸后分别在 60°C 和 80°C 回流反应 12 h 产物的扫描电镜照片,产物主要呈颗粒状. 60°C 反应产物出现颗粒团聚体,反应体系中添加 10 mmol 盐酸后,颗粒粒径减小,团聚程度减弱(图2(a), (b)); 盐酸用量增加为 40 mmol , 回流反应 12 h 产物粒径变小,回流 24 h 产物的粒径进一步减小(图2(c), (d)); 回流温度升高至 80°C , 颗粒粒径增大,添加盐酸后产物粒径减小,形成纳米尺寸颗粒,且颗粒团聚程度减弱(图2(e), (f)).

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 NaClO 溶液回流反应温度进一步升高至 100°C , 颗粒粒径增大,并出现了针状颗

粒,添加 10 mmol HCl 后,颗粒团聚程度减弱,且针状颗粒增多(图3(a), (b)). 结合上述 60°C 和 80°C 回流反应产物形貌分析,可见拉锰矿首先以颗粒状形态存在,且随着回流温度升高,颗粒粒径增大;反应体系中添加盐酸后,颗粒变小,这可能是由于锰氧化物在加热的浓盐酸中易溶解,以离子形态存在,或者锰氧化物氧化 HCl 生成 Mn^{2+} 和 Cl_2 ^[10], 该氧化还原反应与反应(1)在反应体系中共存,也即为锰氧化物的溶解沉淀平衡过程,此过程改变了拉锰矿形貌. 在较低温度,如 60°C 和 80°C 时;反应速率较慢,产物主要还是以颗粒状形态存在,反应温度升至 100°C , 反应速率加快,且因产物中有 H^+ 生成(反应式1),可加速锰氧化物的溶解反应,因而有针状颗粒生成(图3(a)). 溶液中添加 10 mmol 盐酸后,针状颗粒显著增多(图3(b)); 回流时间延长至 24 h , 产物基本上全部转化为针状颗粒,且形成粒径为 $2\sim 4\mu\text{m}$ 的团聚体(图3(c)).

为进一步确认反应体系中添加酸可促进针状拉锰矿的形成,分析盐酸用量增加为 40 mmol , 反应不同时间段产物的形貌,反应 1 h 产物为颗粒团聚体, 8 h 后团聚体数量减少,颗粒明显细化, 12 h 后产

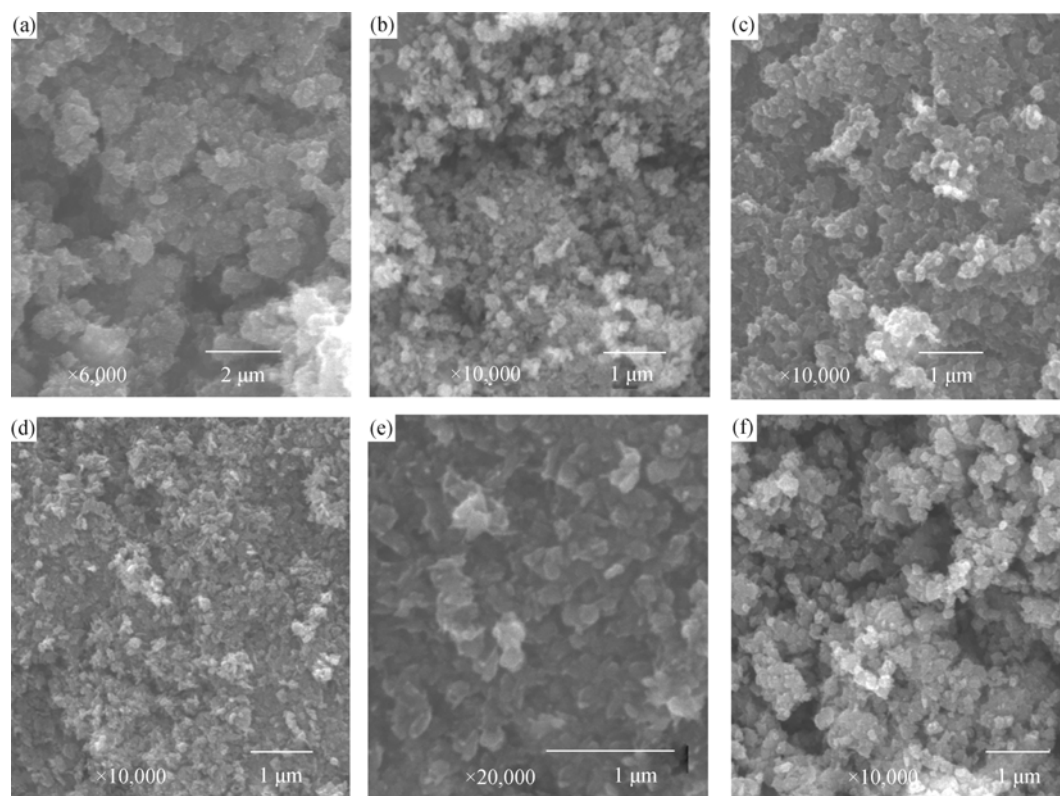


图2 $30\text{ mmol MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 60 mmol NaClO 溶液及不同量盐酸在不同温度回流反应产物的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of ramsdellite obtained at different temperatures by refluxing $30\text{ mmol MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and 60 mmol NaClO with different amounts of HCl

(a) 60°C , 0 mmol HCl , 12 h ; (b) 60°C , 10 mmol HCl , 12 h ; (c) 60°C , 40 mmol HCl , 12 h ; (d) 60°C , 40 mmol HCl , 24 h ; (e) 80°C , 12 h ; (f) 80°C , 10 mmol HCl , 12 h

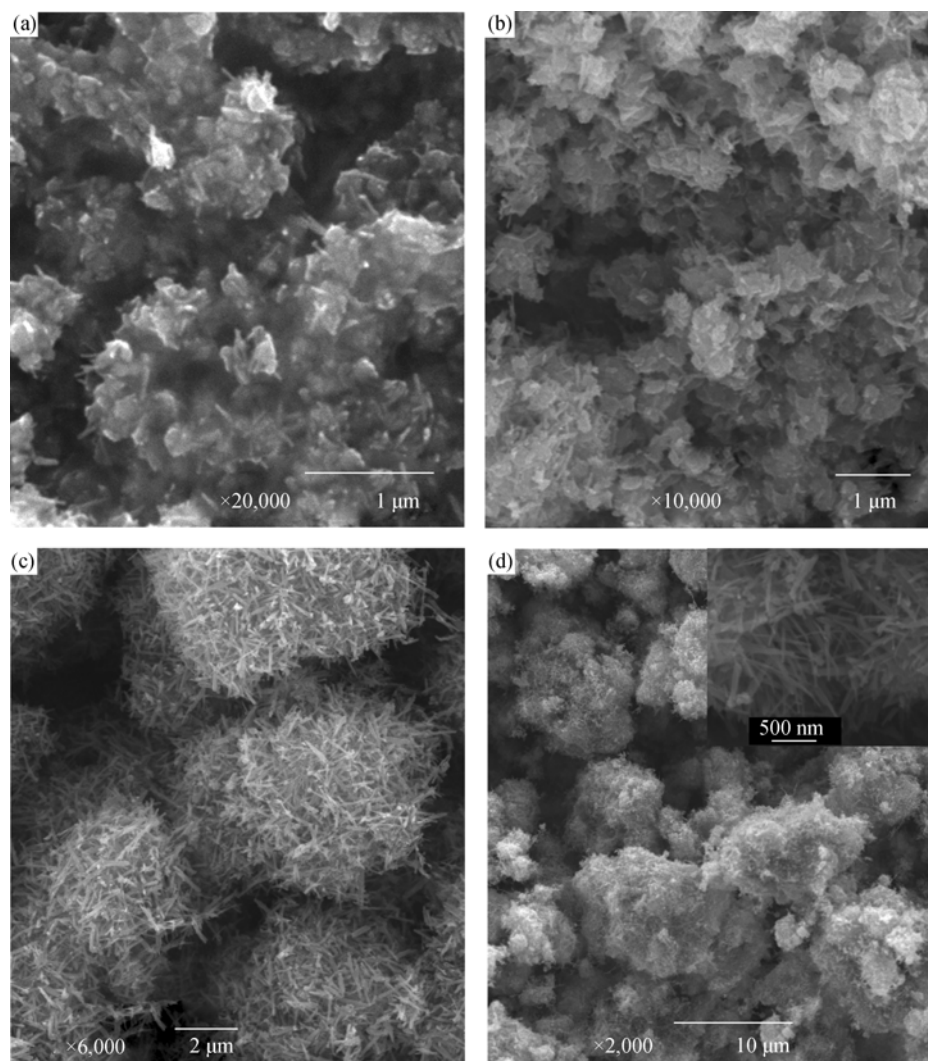


图 3 30 mmol $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 60 mmol NaClO 溶液及不同量盐酸在 100 °C 回流反应不同时间段产物的扫描电镜照片
Fig. 3 SEM images of ramsdellite prepared at 100 °C by refluxing 30 mmol $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and 60 mmol NaClO with different amounts of HCl and time

(a) 0 mmol HCl, 12 h; (b) 10 mmol HCl, 12 h; (c) 10 mmol HCl, 24 h; (d) 40 mmol HCl, 24 h

物出现针状体颗粒, 且较图 3(b)中数量增多, 24 h 后产物形貌如图 3(d)所示为丝状纳米颗粒组成的团聚体, 且丝状颗粒较为均一. 综上可见, 拉锰矿形貌转化过程如示意图(图 4)所示, 在较低温度(如 60 °C)下, 拉锰矿呈颗粒状, 反应溶液添加盐酸能减缓颗粒物的团聚, 且颗粒粒径变小(图 4(a)); 在较高温度(如 100 °C)下, 先生成的拉锰矿颗粒较大, 反应溶液添加盐酸, 颗粒溶解先形成针状与球状混合形貌的单个颗粒, 最终转化为均一的针状纳米颗粒(图 4(b)). 浓酸环境中的溶解再沉淀反应是形成不同形貌纳米颗粒的主要原因. 在强酸环境中, MnO_2 溶解以离子形态存在, 新生成的锰氧化物也可氧化 Cl^- 释放 Cl_2 [10-11], 拉锰矿还原成 Mn^{2+} (反应(2)), 又因 ClO^- 的氧化作用, Mn^{2+} 再次被氧化生成拉锰矿沉淀(反应(1)). 实验结果也表明, 当盐酸用量过高时, 无拉锰矿沉淀生成.

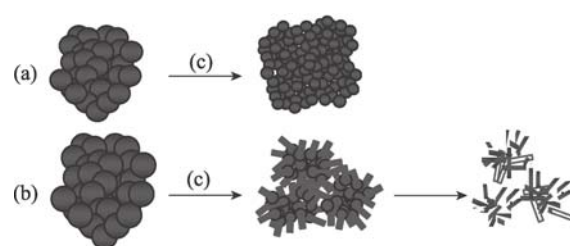
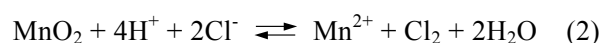


图 4 反应体系中拉锰矿形貌转化过程示意图
Fig. 4 Schematic illustration of morphology transformation process of ramsdellite in reflux solution
(a) 60 °C; (b) 100 °C; (c) adding HCl into reflux solution



上述沉淀溶解再沉淀平衡反应过程影响拉锰矿形貌, 而其作用机制较为复杂, 涉及一定环境条件下晶体生长的结晶习性. 本实验的高温、强酸环境有利于拉锰矿某些晶面或晶体带轴生长, 得到针状

颗粒,且其他锰氧化物在酸性溶液中溶解再沉淀过程中也表现出了类似的趋势,形成针状颗粒,如锰钾矿等^[12],其具体反应机制有待进一步研究。

形貌及颗粒大小影响产物的比表面积。BET 测试结果表明,较低温度反应产物比表面积较大,加酸有利于形成高比表面积的拉锰矿,如在 60 °C 回流,不加酸体系反应 12 h 所得产物比表面积为 61.44 m²/g,而加入 20 mmol HCl 后产物比表面积为 66.32 m²/g。回流温度升高,比表面积降低,如上述加酸反应溶液升温至 80 °C,比表面积降低至 30.63 m²/g,而在 100 °C 反应产物比表面积进一步降至 24.70 m²/g。总体而言,60 °C 反应产物比表面积一般超过 50 m²/g,80 °C 反应产物比表面积为 30~50 m²/g,而 100 °C 反应产物比表面积接近或低于 30 m²/g,如添加 40 mmol 盐酸反应 24 h 产物虽然是较均一的丝状颗粒,然而因粒径较大,比表面积仅为 22.32 m²/g。该结果与上述形貌特征及其变化趋势一致,也进一步说明回流温度对产物比表面积的影响比添加盐酸的影响大。

2.3 拉锰矿收率

实验考查了不同条件下拉锰矿的产率。30 mmol MnSO₄·H₂O 完全转化生成拉锰矿的质量为 2.61 g,实际产物收率如图 5 所示,MnSO₄·H₂O 与 NaClO 溶液在 60、80 和 100 °C 回流反应 12 h 产率分别为 77.7%、91.3%和 81.6%。反应溶液中添加 10 mmol 盐酸,产率分别提高至 81.2%、93.8%和 85.4%。进一步添加盐酸用量,产率反而降低(图 5(a))。主要原因为添加一定量盐酸后,NaClO 溶液氧化能力增强,拉锰矿产量增加,前期试验结果也表明,反应体系中添加酸后,NaClO 溶液氧化 Mn(H₂PO₄)₂ 生成 MnPO₄·H₂O 的收率显著提高^[13],进一步增加盐酸

浓度,在酸性环境中锰氧化物溶解度增大,拉锰矿沉淀物产率降低。相同盐酸添加量的反应体系中,回流温度由 60 °C 升高至 80 和 100 °C,产率也表现出先增加后降低的趋势,可能原因是高温利于反应进行,产率增加,而温度过高会增加锰氧化物在酸性溶液中的溶解度,不利于目标产物的生成。

在本实验中,30 mmol MnSO₄·H₂O 与 60 mmol NaClO 溶液中添加 10 mmol 盐酸(也即三者摩尔比为 3:6:1)在 80 °C 回流反应产物收率最高。

延长回流时间至 24 h,产物收率均有所增长,如图 5(b)所示,MnSO₄·H₂O 直接与 NaClO 溶液在 60、80 和 100 °C 回流反应产率分别为 87.9%、92.6%和 88.0%,添加 10 mmol 盐酸后产率分别提升至 91.4%、97.5%和 94.7%。回流反应 24 h 与 12 h 产物收率的变化趋势相一致,进一步说明该条件(MnSO₄、NaClO 溶液和盐酸用量比为 3:6:1)利于目标产物的生成。

3 结论

MnSO₄·H₂O 与 NaClO 溶液在常压回流条件下可一步合成纳米尺寸的颗粒状拉锰矿,在 60 °C 和 80 °C 回流反应产物为颗粒状,反应体系中添加盐酸利于拉锰矿颗粒细化,在 100 °C 回流反应产物颗粒较大,反应溶液中添加盐酸有利于形成纳米尺寸的针状拉锰矿。低温加酸的反应体系利于形成比表面积较大的拉锰矿,在 60 °C 加酸回流反应 12 h 产物比表面积可达 66.32 m²/g。升高温度和增加盐酸用量目标产物收率先增加而后有所降低。溶解沉淀平衡反应机理可有效解释拉锰矿在反应过程中产物形貌和收率的变化趋势。

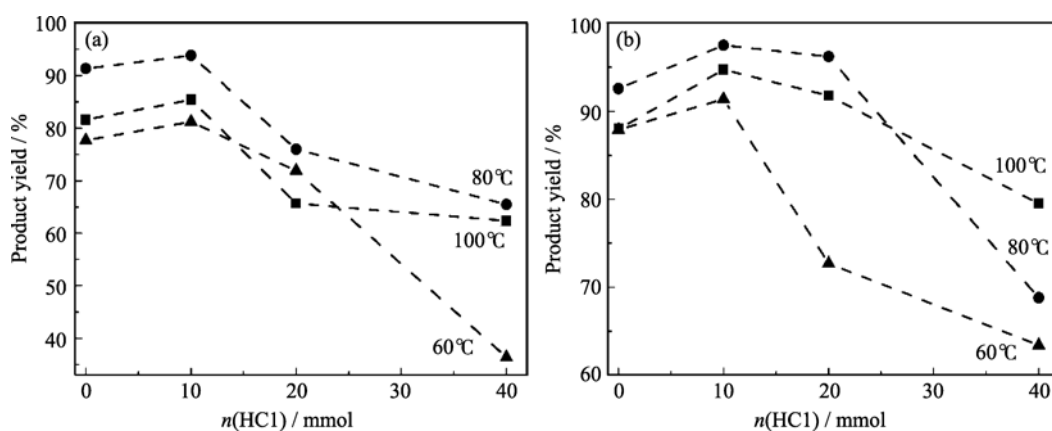


图5 30 mmol MnSO₄·H₂O 与 60 mmol NaClO 溶液及不同量盐酸在不同温度回流反应 12 h (a) 和 24 h (b) 产物的收率
Fig. 5 Ramsdellite yield for reflux of 30 mmol MnSO₄·H₂O and 60 mmol NaClO solution with variable amounts of HCl reflux reacted at different temperatures for different time
(a) 12 h; (b) 24 h

参考文献:

- [1] Shen Y F, Zenger R F, DeGuzman R N, *et al.* Manganese oxide octahedral molecular sieves: preparation, characterization, and applications. *Science*, 1993, **260**(5107): 511–515.
- [2] Zhang L C, Liu Z H, Lü H, *et al.* Shape-controllable synthesis and electrochemical properties of nanostructured manganese oxides. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(24): 8418–8423.
- [3] Paik Y, Osegovic J P, Wang F, *et al.* ^2H MAS NMR studies of the manganese dioxide tunnel structures and hydroxides used as cathode materials in primary batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**(38): 9367–9377.
- [4] Qu D Y. The study of the proton diffusion process in the porous MnO_2 electrode. *Electrochim. Acta*, 2004, **49**(4): 657–665.
- [5] Hwang K S, Lee C W, Yoon T H, *et al.* Fabrication and characteristics of a composite cathode of sulfonated polyaniline and Ramsdellite- MnO_2 for a new rechargeable lithium. *J. Power Sources*, 1999, **79**(2): 225–230.
- [6] Rossouw M H, DeKock A, Liles D C, *et al.* Synthesis of highly crystalline ramsdellite MnO_2 and its lithiated derivative $\text{Li}_{0.9}\text{MnO}_2$. *J. Mater. Chem.*, 1992, **2**(11): 1211.
- [7] Maclean L A H, Poinsignon C, Amarilla J M, *et al.* Electrochemical behaviour of natural and synthetic ramsdellite. *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**(8): 1183–1189.
- [8] Tu S H, Racz G J, Goh T B. Transformations of synthetic birnessite as affected by pH and manganese concentration. *Clay. Clay. Miner.*, 1994, **42**(3): 321–330.
- [9] Post J E, Heaney P J. Neutron and synchrotron X-ray diffraction study of the structures and dehydration behaviors of ramsdellite and “groutellite”. *Am. Mineral*, 2004, **89**(7): 969–975.
- [10] Cotton F A, Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Ed. United States of American: John Wiley & Sons, 1972: 852–853.
- [11] Qiu G H, Wang J, Zhao W, *et al.* Shape-controlled synthesis of nanostructure Ramsdellite-type manganese oxide at atmospheric pressure. *Chin. J. Chem.*, 2010, **28**(11): 2301–2307.
- [12] Portehault D, Cassaignon S, Baudrin E, *et al.* Morphology control of cryptomelane type MnO_2 nanowires by soft chemistry. growth mechanisms in aqueous medium. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(22): 5410–5417.
- [13] Qiu G H, Gao Z Y, Yin H, *et al.* Synthesis of $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by refluxing process at atmospheric pressure. *Solid State Sci.*, 2010, **129**(5): 808–813.