

文章编号: 1000-324X(2006)04-0789-04

二甲基亚砷介质中纳米 Mn_3O_4 的合成

范武刚, 高 濂

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 以乙酸锰为原料, 采用简单的溶剂热法在二甲基亚砷和水的溶液中合成出尺寸只有数纳米的 Mn_3O_4 颗粒, 对样品进行了 FT-IR、XRD、TEM 等表征. XRD 衍射峰显示产物物相为 Mn_3O_4 . 磁性能测试结果表明这种纳米材料室温下表现为顺磁性.

关 键 词: Mn_3O_4 ; 二甲基亚砷; 合成

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

1 引言

自然界中的四氧化三锰又名黑锰矿, 其组成可表示为: $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ ^[1]. 尖晶石型四氧化三锰是合成锂锰氧阴极材料众多原料中较好的一种^[2], 也是制造软磁铁氧体的原料, 由 Mn_3O_4 , ZnO 和 Fe_2O_3 灼烧制成的软磁铁氧体具有狭窄的剩磁感应曲线, 可以反复磁化, 在电子、电器等工业中有广泛的用途^[3]. Mn_3O_4 也可用作还原氮氧化物、氧化甲烷, 清除 CO 的高效催化剂^[4]; 另外, 它还可被作为抗腐蚀颜料添加到环氧聚酰胺或环氧树脂漆中^[5].

Mn_3O_4 的制备方法很多, 主要有焙烧法、还原法、电解法和氧化法等^[4]. 但纳米 Mn_3O_4 的报道却较少, 主要有溶剂热法^[5], 水解氧化法^[3], 以及惰性气氛下金属有机前驱物分解^[6]. 但这些方法合成的 Mn_3O_4 尺寸在 30nm 以上, 或者合成条件较为复杂. 人们推测纳米四氧化三锰可能因为量子效应而具有某些特殊的物理性质, 如居里温度的改变, 反常的低温磁滞现象等^[7], 本文希望通过选取二甲基亚砷作为反应介质来得到尺寸更小的 Mn_3O_4 颗粒. 二甲基亚砷是一种常用的工业和实验室用有机溶剂和萃取剂, 介电常数高达 47.24, 是极性分子很好的溶剂. 由于氧原子上的孤电子对和易被还原为硫醚的特性, 所以在合成中常用来提供硫离子或作为配合剂, 制备硫化物和金属离子^[8,9].

本文利用二甲基亚砷溶液为反应介质, 用简便的水热法合成了粒径约为 8nm 的 Mn_3O_4 粉体, 并对其进行了 TEM、FT-IR、XRD、磁性能等表征.

2 实验

2.1 原料与制备

乙酸锰 (化学纯)、二甲基亚砷 (化学纯)、乙醇 (化学纯)、蒸馏水等.

收稿日期: 2005-07-15, 收到修改稿日期: 2005-10-28

基金项目: 国家自然科学基金 (50372079); 上海市科委纳米专项 (0352nm093)

作者简介: 范武刚 (1978-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 高 濂, E-mail: liangaoc@online.sh.cn

称取乙酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.5g, 加入到由二甲基亚砷和水组成的溶液中, 体积比为 2.5(样品 1), 或纯二甲亚砷 (样品 2) 中, 搅拌均匀后, 将其一并置于 100mL 高压釜中, 密封后在 120°C 加热 4h, 反应后将反应釜自然冷却, 所收集到的棕红色产物用蒸馏水和乙醇离心洗涤, 在 60°C 真空干燥箱内烘干 12h, 备用.

2.2 粉体测试

所制的纳米粉体采用 Rigaku D/max-2550V 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 石墨单色器, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15406\text{nm}$), 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$, 以粒径为 $28\mu\text{m}$ 的 SiO_2 标样对仪器宽化进行校正, 并精确量取 X 射线衍射峰 (103)、(211)、(224) 晶面峰的半高宽, 按 Scherrer 公式计算粉体晶粒尺寸. 采用 JEM-200CX 型 TEM 观察粉体的形貌及颗粒大小, 加速电压 200kV, 点分辨率为 0.3nm. 粉末的红外吸收光谱采用 KBr 压片法, 在 Nicolet Thermo NEXUS 型傅立叶红外光谱上测得. 用振动样品磁强计 (EG&G VSM Model 155) 测定产物的磁性能.

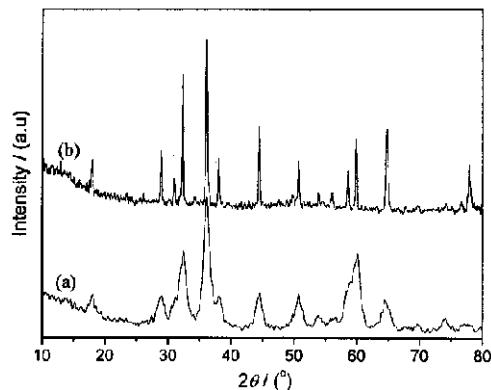


图 1 (a) 样品 2 (b) 样品 1 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of (a) sample 2 and (b) sample 1

3 结果和讨论

3.1 产品的物相分析

图 1 显示了由溶剂热法制备的样品 1 和 2 的 XRD 谱图. 可以看出样品 1 的峰强和尖锐, 而样品 2 的衍射峰出现了明显的宽化, 说明晶粒尺寸明显变小. 两者的物相均为 Mn_3O_4 (JCPDS24-0734, $a=0.57694\text{nm}$, $c=0.94472\text{nm}$). 依据 Scherrer 公式 $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算样品 2 的晶粒尺寸, 其中 K 取 0.89, 计算的晶粒平均大小为 8nm.

二甲基亚砷具有很强的吸湿性, 在制备过程中不可避免的含有一定量的水, 而且原料乙酸锰中也有一部分结晶水存在. 在水和二甲基亚砷的混合溶液中, 由于二甲基亚砷的氧原子含有孤对电子而水分子的氢离子有空轨道, 水分子会释放出大量的 OH^- , 这些解离的羟基离子促进了 $[\text{Mn}(\text{OH})_x(\text{DMSO})_{6-x}]^{2-x}$ 配位化合物的形成^[10], 而这种配位化合物成为进一步氧化的前驱体. 水的表面张力会随着混合溶液中水含量的增加而增加^[10]. 当水含量较小时, 二甲基亚砷能以较快的速度吸收水蒸汽, 从而形成微小而大量的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 核. 而且二甲基亚砷作为一种动力学稳定剂^[12], 能够通过其氧原子的孤对电子和锰原子的空轨道结合在这些核的表面, 从而阻止了锰离子核氢氧根离子的进一步结合. 同时, 二甲基亚砷分子的空间位阻效应也能够有效限制这些核的生长. 所以在仅以二甲基亚砷为介质的体系中, 形成了粒径只有几个纳米的 Mn_3O_4 颗粒. 但当水的含量增大时, 限制效应削弱, Mn_3O_4 的自身生长特性显现, 易于形成方形或菱形的纳米颗粒 (见图 2(b)).

3.2 Mn_3O_4 的形貌分析

图 2 为样品 1 和 2 的 TEM 照片. 在纯的二甲基亚砷体系下, 晶粒尺寸在 10nm 范围内, 与 Scherrer 估算的接近, 晶粒的边缘可以清晰的看出, 表明结晶完全. 而体系中加入大量水后, 在相同水热条件下的晶粒尺寸长大到 100nm 左右, 呈方形或菱形. 这说明二甲基亚砷对 Mn_3O_4 生长具有非常大的影响. 试验结果也证明了水热法合成的优点, 在较低的温度下,

选取合适的反应介质可得到晶化较好、尺寸分布较窄的纳米粉体.

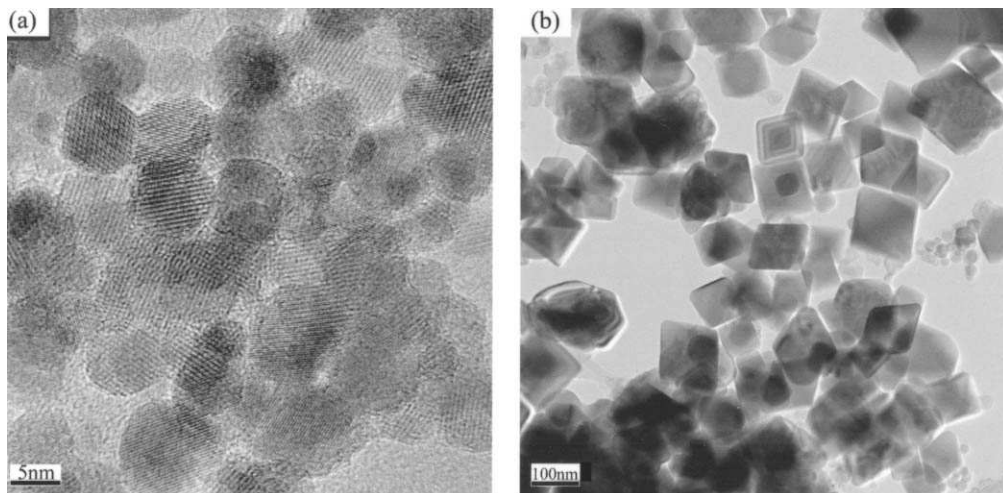


图 2 (a) 样品 2 和 (b) 样品 1 的透射电镜照片

Fig. 2 TEM images of sample 2 (a) and sample 1 (b)

3.3 红外吸收光谱分析

对样品 2 进行了 FT-IR 分析, 结果如图 3 所示, 在 $621, 505, 408\text{cm}^{-1}$ 处的峰是属于 Mn-O 键的振动峰, 吸收峰位置与文献报道的 Mn_3O_4 的基本一致^[13], 表明经 120°C 水热处理后已经实现了部分 Mn^{2+} 到 Mn^{4+} 的转化. 另外, 在 1050cm^{-1} 处的弱峰说明有可能还存留少量自由二甲基亚砜分子, 但由于乙酸根的 CH_3 - 基团也有对应的峰位在 1050cm^{-1} 附近, 所以是否残留有二甲基亚砜分子不是非常肯定. 在 2800 和 2920cm^{-1} 附近出现的峰是 C-H 键伸缩振动的特征峰, 可能由残留的乙酸根引起. 同时在 1600 和 3400cm^{-1} 左右出现了表面吸附的少量水分子的 O-H 峰^[14]. 总之, 结合 XRD 和 FT-IR 谱图可知, 在较低的温度下得到了 Mn_3O_4 纳米粉体.

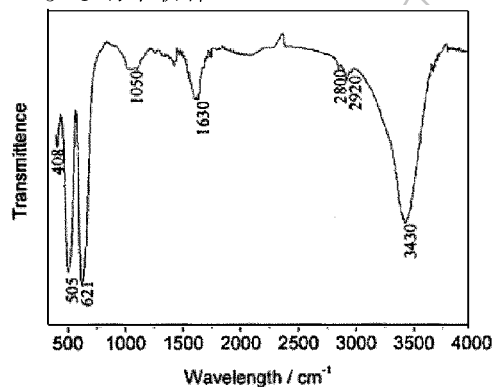


图 3 样品 2 的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectrum of sample 2

3.4 磁性能测试

文献报道纳米 Mn_3O_4 在低温下表现为铁磁性, 而室温下为顺磁性^[6]; 40nm 左右的 Mn_3O_4 其比饱和磁化强度可达 $13\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 并会随着颗粒尺寸的减小而减小^[7]. 图 4 给出了对样品 2 的 VSM 结果, 从图可以发现由于尺寸效应, 使 Mn_3O_4 的整体磁性变弱^[15], 而矫顽力

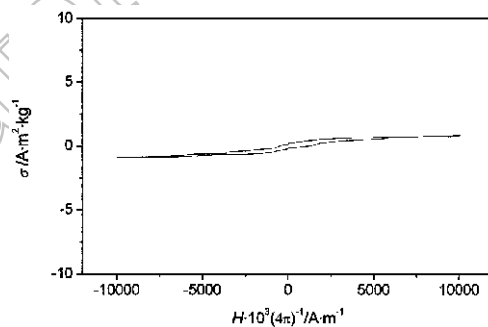


图 4 样品 2 的 VSM 磁测量试验谱图

Fig. 4 Magnetic curve of Mn_3O_4 nanocrystal sample 2

H_c 却增加到 $1.36 \times 10^6 (4\pi)^{-1} \text{ A/m}$, 这可能是由于比表面积的增大而导致有效磁动量的减少, 这种现象与 Fe_3O_4 磁性能曲线规律类似^[16].

4 结论

采用水热法, 以乙酸锰为原料, 在二甲基亚砷介质中合成了尺寸为 8nm 的四氧化三锰, 发现反应介质对合成产物有非常大的影响. 并进行了 TEM, FT-IR, 磁性能的特征, 发现这种 8nm 左右 Mn_3O_4 整体磁性变弱, 矫顽力变大, 可能是由于比表面增加引起的.

参考文献

- [1] Ardizzone S, Bianchi C L, Tirelli D. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, **134**: 305–312.
- [2] 汤 林, 陈权启, 黄可龙. 矿冶工程, 2003, **23**: 63–65.
- [3] 张西军, 袁 伟. 北京化工大学学报, 2002, **29**: 74–78.
- [4] 何秋星, 刘 蕤, 陈权启. 磁性材料及器件, 2004, **35**: 23–26.
- [5] Zhang W, Wang C, Zhang X, *et al.* *Solid state ionics*, 1999, **117**: 331–335.
- [6] Won S, Hyong H J, Kwangyeol L. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2004, **43**: 1115–1117.
- [7] Chang Y, Xu X, Luo X, *et al.* *Journal of crystal growth*, 2004, **264**: 232–236.
- [8] Elbaum R, Vega S, Hodes G. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 2272–2280.
- [9] Gattorno G R, Diaz D, Rendon L, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 2482–2487.
- [10] Wankhede M E, Haram S K. *Chem. Mater.*, 2003, **15**: 1296–1301.
- [11] Kenttamaa J, Linberg J. *J. Suom. Kemistil. B*, 1960, **33**: 98.
- [12] Nemeth J H, Gattorno G R, Diaz D, *et al.* *Langmuir*, 2004, **20**: 2855–2860.
- [13] Yong C, Tao Q, Hu. X. *Journal of solid state chemistry*, 2004, **17**: 4093–4097.
- [14] Lavrencic U, Orel B, Crnjak Z Orel, *et al.* *SPIE.*, 1992, **1727**: 166–177.
- [15] 郁黎明, 张金仓, 徐振佩, 等. 功能材料, 2004, **6**: 689–695.
- [16] Li Z, Sun Q, Gao M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**: 123–126.

Preparation of Mn_3O_4 Nano Crystals in Dimethyl Sulfoxide(DMSO) Medium

FAN Wu-Gang, GAO Lian

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 20050, China)

Abstract: Nanometer trimanganese tetraoxide nanocrystals were synthesized in DMSO medium with a solvothermal method. The products were characterized by XRD, TEM and FT-IR spectra. The XRD patterns showed that the phase was Mn_3O_4 . The magnetic properties were investigated on a vibrating sample magnetometer (VSM). The results showed that the magnetic performance of the nano Mn_3O_4 was paramagnetic at room temperature.

Key words Mn_3O_4 ; DMSO; preparation