

不同 Ni 原料对固相法合成 MnCoNiO 固溶体的反应机理影响研究

王卫民, 杜记民, 魏少红, 张 金, 张江山
(安阳师范学院化学化工学院, 河南 安阳 455000)

摘 要:以 Mn 、 Co 、 Ni 的无机盐为反应原料, 采用固相法制备粉体材料 $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{NiO}_4$ 。利用 XRD、差热—热失重表征了粉体的晶相及晶型的转化。实验结果表明, 不同的 Ni 原料均可以合成具有单一尖晶石结构的金属氧化物, 其中间的反应过程存在差异, 差异是由固相反应的拓扑学特征决定的。

关键词:尖晶石; 固相法; 前驱物

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1008—858X(2011)01—0048—05

1 引 言

具有尖晶石结构的 Mn-Co-Ni 基氧化物是 NTC 热敏电阻主要的材料体系, 大部分材料的生产和研究仍沿用传统的固相法生产工艺^[1], 采用金属氧化物或金属的碳酸盐、碱式碳酸盐等作原料, 经球磨、煅烧等一系列加工过程完成粉体材料的制备, 工艺成熟、简便^[2]。对于该成熟的合成工艺, 主要的研究包括原料的选择, 在完成粉体合成后的陶瓷烧结阶段的化学反应以及相组成变化对材料性能的影响等^[3]。已有的文献中尚未对煅烧阶段反应机理给出较为系统的研究。探索固相反应的基本规律, 增强材料合成的可控性具有较高理论意义和应用价值。本文拟以传统的固相法合成工艺, 分别采用 NiO 、 NiO_3 作为 Ni 原料, 合成具有尖晶石结构的 Mn-Co-Ni 基氧化物, 从宏观以及微观两方面探讨其反应过程的内在规律。

2 实验部分

Mn 、 Co 分别采用以下原料: MnCO_3 (分析纯, 天津市化学试剂三厂); Co_2O_3 (分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂); NiO (分析纯, 西安中信精细化工有限责任公司); Ni_2O_3 (分析纯, 天津市光复精细化工研究所)。

以合成 0.1 mol 具有 $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{NiO}_4$ 组成的目标粉体为依据, 分别称量一定量的 MnCO_3 、 Co_2O_3 、 NiO 用乙醇作试剂, 经过行星式球磨机 (南京大学仪器厂) 球磨 12 h 之后, 再将样品放入烘箱中烘干。干燥后的部分样品做热分析 (STA-409PC 热同步分析仪, 德国耐驰公司); 其余样品分别置于中温炉中在 300°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C 、 900°C 温度下煅烧, 煅烧后的样品做 X—衍射分析 (Ultima III 型 X—射线衍射仪, 日本理学公司, 管电流 40 mA 、管电压 40 kV , $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 扫描范围为 $10\sim80^\circ$, 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$)。从热分析及 XRD 分析结果来推断反应的历程。

将 NiO 替换为 Ni_2O_3 , 按照同样的实验步

收稿日期: 2010—09—15; 修回日期: 2010—09—30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21003001); 河南省教育厅自然科学基金项目 (2010A150001); 安阳市科技攻关项目 (201003014, 137); 安阳师范学院骨干教师项目 (J06286); 河南省重点学科项目 (ZD1104)

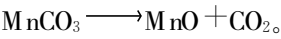
作者简介: 王卫民 (1966—), 男, 博士, 教授, 主要从事 NTC 的合成及性能、纳米复合材料可控合成及性能的研究。

骤完成上述实验,进一步讨论不同原料对反应历程的影响。以 NiO 为原料的样品标示为 Ni-1 ,以 Ni_2O_3 为原料的样品标示为 Ni-2 。

3 结果与讨论

3.1 固相反应的阶段性

从图 1 可以看出,大约在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, DSC 曲线在此有一较小的吸热峰,对应的 TG 曲线失重 0.1% 左右,代表该温度区域内样品中脱去少量吸附水的过程。在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近,有一个明显的吸热峰并伴随快速的失重过程,失重率为 26.26% 。可以推测为 MnCO_3 的热分解过程,反应式如下,



式中失去 CO_2 的理论重量是 7.92 g 理论失重率 26.56% ,理论失重率与实验失重率具有较

好的一致性。从图 2 所示的 XRD 图谱可以看到 MnCO_3 衍射峰从有到无的变化,同时 NiO 的衍射峰基本保持不变。其中 Co_2O_3 的含量过低,在衍射分析中没有显示;在衍射图谱中,未能观察到 MnO 衍射峰,说明 MnO 以非晶态的形式存在。可以确定,在该温度区内只发生了 MnCO_3 的热分解反应。

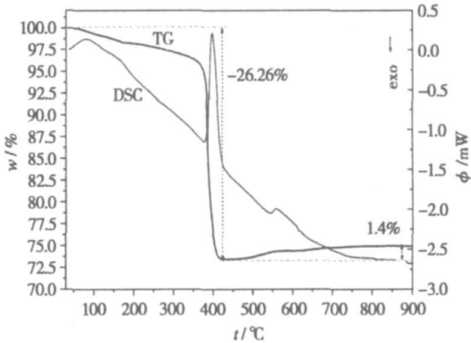


图 1 Ni-1 样品综合热分析图谱
Fig 1 TG-DSC spectra of Ni-1 sample

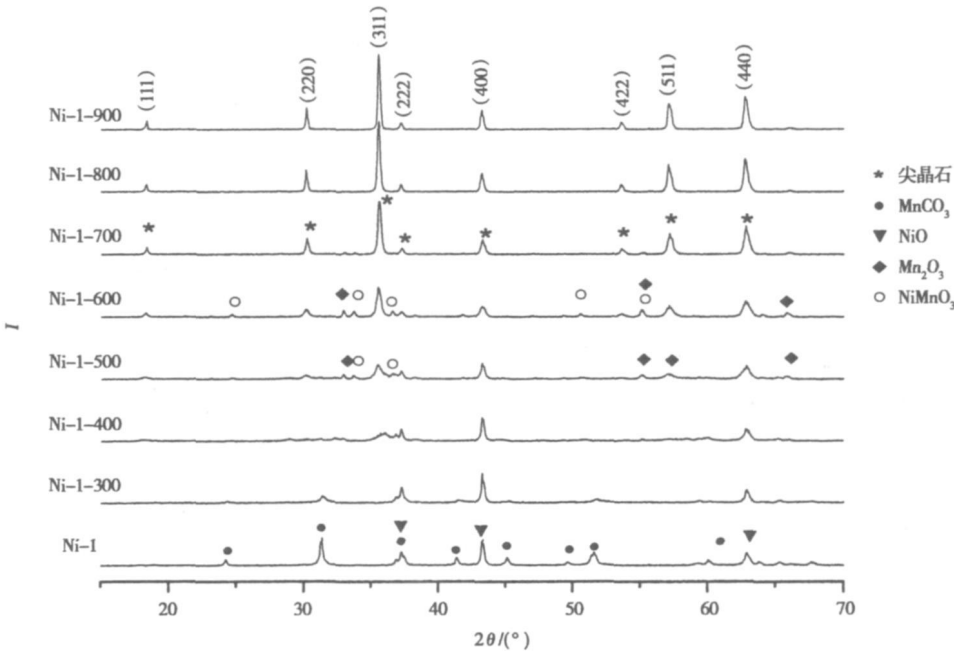
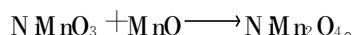
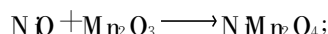
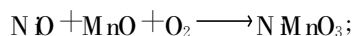
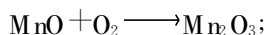


图 2 Ni-1 经不同温度煅烧样品的 XRD 图谱
Fig 2 XRD spectra of Ni-1 samples treated under different reaction temperatures

- i . 室温 $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, MnCO_3 的分解过程。
- ii . $400\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相转变过程与尖晶石结构氧化物基本形成。从图 2 可以看出,在 $400\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,尖晶石结构的衍射峰从无到有,从

弱到强;在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧的样品衍射峰中出现了 Mn_2O_3 以及 NiMnO_3 的衍射峰, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧的样品中已经基本观察不到 Mn_2O_3 以及 NiMnO_3 的特征衍射峰,说明 Mn_2O_3 以及

NMnO_3 只是反应过程的过渡态。两者基本上在同一温度区域形成,又在同一温度区域消失,但 Mn_2O_3 比 NMnO_3 似乎更早形成,更早消失;在上述过程中,43 $^\circ\text{C}$ 附近的衍射峰始终显著,但是衍射峰的强度在 500°C 发生改变,原属于 ND 的第一强度衍射峰由尖锐变宽泛,转变为尖晶石结构晶体的主要衍射峰之一,表明了 ND 的消失与尖晶石结构的出现是同步进行的,峰形的变化代表原料与产物之间的交替。可以推断,在该阶段内的主要的反应有,



少量的 Co_2O_3 与其固溶形成具有尖晶石结构的 $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{NiO}_4$ 粉体。在上述反应过程中,生成目标粉体的反应途径有两个,

主反应, $\text{MnO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{ND} + \text{Mn}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{NMn}_2\text{O}_4$;

辅助反应, $\text{ND} + \text{MnO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NMnO}_3$, $\text{NMnO}_3 + \text{MnO} \longrightarrow \text{NMn}_2\text{O}_4$ 。

在 700°C ,通过主辅反应,尖晶石结构金属氧化物固溶体的合成基本完成,但同时仍存在少量的 Mn_2O_3 等。在该温度区域内的反应过程是氧化过程,因此如图 1所示是增重过程。

iii. $700 \sim 900^\circ\text{C}$,尖晶石晶体的生长。

在此温度区域内,少量的过渡相完全消失,尖晶石晶体进一步生长,在 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 之间已经完全完成了煅烧反应。

3.2 不同 Ni 原料对反应机理的影响

图 3给出了以 Ni_2O_3 为原料的 Ni-2 样品的热分析图,图 4给出了 Ni-1 和 Ni-2 经 600°C 、 700°C 、 900°C 煅烧样品的 X-衍射峰分析图谱的对照图。

图 3可以看出, 400°C 前主要是 MnCO_3 的热分解,实验失重率 25.4% 与理论失重率 25.8% 基本吻合。在 900°C 煅烧后也完全形成了单一尖晶石结构,如图 4c所示。上述两点是不同原料合成反应过程的共同点,但是在 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 温度区域内,反应的历程却存在较大的差异。从图 4a和图 4b显示在 600°C 、

700°C 煅烧样品的 X 衍射图中, Ni-1 样品的衍射峰以尖晶石结构为主, Ni-2 样品的衍射峰则是以 NMnO_3 为主。这意味着主辅反应发生了变化,原来主反应过程 $\text{MnO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{ND} + \text{Mn}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{NMn}_2\text{O}_4$ 已经不是主要的反应; Ni-1 反应中的辅助反应过程 $\text{ND} + \text{MnO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NMnO}_3$, $\text{NMnO}_3 + \text{MnO} \longrightarrow \text{NMn}_2\text{O}_4$ 已占据反应的主要地位。

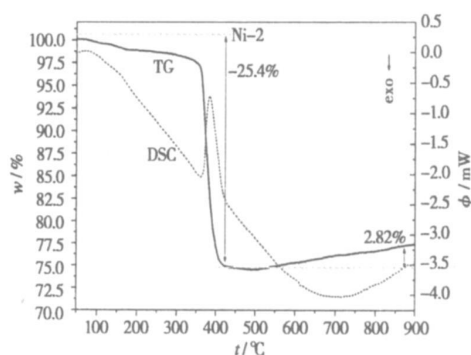
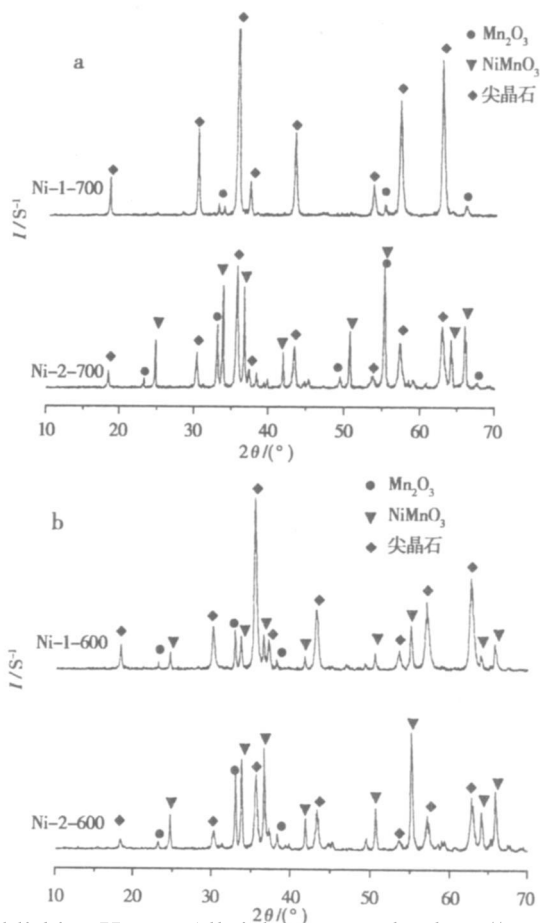


图 3 Ni-2样品的综合热分析图谱

Fig. 3 TG-DSC spectra of Ni-2 sample



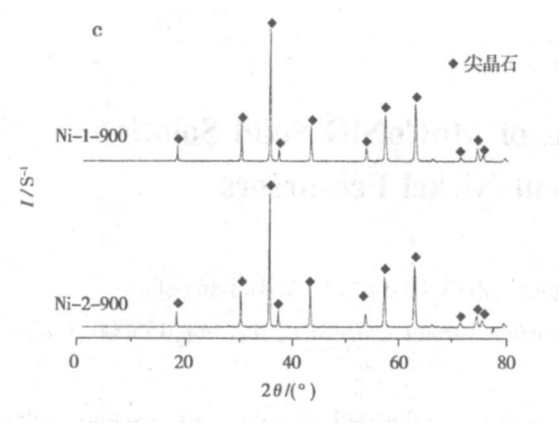


图 4 Ni-1和 Ni-2经 600℃、700℃、900℃煅烧样品的 X-衍射分析图谱的对照图

Fig 4 Comparison XRD spectra of Ni-1 and Ni-2 samples calcined at 600, 700 and 900 °C respectively

综上所述,不同的 Ni原料均可以合成具有

单一尖晶石结构的金属氧化物,其中间的反应过程存在差异。差异是由固相反应的拓扑学特征决定的。

3.3 固相反应的拓扑学特征

金属氧化物参与的高温固相反应的实质是氧离子的排列和金属离子的填充过程,是原料到产物的结构重排过程。在重排过程中原料与产物的结构相似程度越高,结构重排的阻力就越小。拓扑反应就是利用成核相和已有物相(原料中至少一种)结构相似性成核的反应,要求在晶体界面有二维的结构相似性,同时这种相似性应延续到两晶体相的内部^[4]。按照拓扑反应的基本特征可以对不同 Ni原料引起反应机理的变化给出合理解释。Ni-1样品合成反应中,参与反应过程的有关物相表现出的对称性如表 1所示。

表 1 参与反应过程的有关物相的对称性

Table 1 Symmetry of crystalline phase of reaction reagents during reaction processes

物质	对称性	晶胞参数
MnO	立方,空间群 Fm ³ m	a=0.444 6(1) nm
Mn ₂ O ₃	立方,空间群 I123	a=0.94(1) nm
NiO	立方,空间群 Fm ³ m	a=0.417 8(1) nm
Ni ₂ O ₃	六方,空间群 P32	a=0.461nm, c=0.561nm
NMnO ₃	六方,空间群 P32	a=0.490 5nm, c=1.359nm
NMn ₂ O ₄	立方,空间群 Fd ³ m s	a=0.845nm

从表 1中我们可以注意到,当以 NiO为原料时,NiO和 Mn₂O₃均为立方结构,容易直接生成同样具有立方结构的 NMn₂O₄;当以 Ni₂O₃为原料时,具有六方结构的 Ni₂O₃更容易先转变为同样具有六方结构的 NMnO₃,当温度升高后转变为更为稳定的目标物 NMn₂O₄。在整个转变过程中,结构的对称性对反应起到了主导作用^[5]。

4 结 论

1)采用固相方法,利用不同的 Ni原料合成均可以合成具有单一尖晶石结构 MnCoNiO固溶体;

2)合成 MnCoNiO固溶体的反应过程存在

差异,差异是由镍的反应物的拓扑学特征决定的。

参考文献:

[1] 薄新维,罗凤兰,雷霆. Mn²⁺(Co²⁺Ni²⁺)O₄材料制备中前驱物的影响[J]. 功能材料, 2009, 12(40): 2074—2076.

[2] Jung J S, Kim J W, Kim M S et al. Reliability evaluation and failure analysis for NTC thermistor[J]. International J Mode Phys B. 2003, 17(08-09): 1254—1260.

[3] Chen Y, Wang G X, Konstantinov K et al. Synthesis and characterization of LixCo_xMnyNixyO₂ as a cathode material for secondary lithium batteries [J]. J Power Sources 2003, (119-121): 184—188.

[4] 徐跃萍,郭景坤.共沉淀中反应物浓度、反应过程 pH 值对纳米粉末性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 1993, 21(3):

280—284.

盐学报, 1994, 22(1): 85—91.

[5] 李懋强. 湿化学法合成陶瓷粉料的原理和方法 [J]. 硅酸

Solid-state Reaction Mechanisms of $MnCoNiO$ Solid Solution
Synthesized with Different Nickel Precursors

WANG Weimin¹, DU Jimin¹, WEI Shaohong¹, ZHANG Jin¹, ZHANG Jiangshan¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anyang Normal University, Anyang 455000, China)

Abstract: Powder samples of $Mn_{1.8}Co_{0.2}NiO_4$ were successfully synthesized via solid-state reaction method with manganese, cobalt and nickel inorganic salts as reaction precursors. Crystalline phase and transition were characterized with XRD and TG-DSC. The experimental results show that the pure products of single spinel structure were prepared using different reaction starting reagents, of which reaction processes are not the same owing to the topologic characteristics of different nickel-reaction precursors.

Key words: Spinel; Solid-state method; Reaction precursors

《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。《盐湖研究》自公开发行以来,深受广大读者的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部藏有 94—95年、96—97年、98—99年、2000年、2001—2002年、2003年、2004—2005年、2006—2007年、2008—2009年合订本,每年册仅收取工本费 90 元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话: 0971—6301683