



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102464355 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201010532998. 1

(22) 申请日 2010. 11. 05

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院

(72) 发明人 王翀 王秀玲 王红亚 鲁树亮
徐洋

(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
11218

代理人 韦庆文

(51) Int. Cl.

C01G 45/02 (2006. 01)

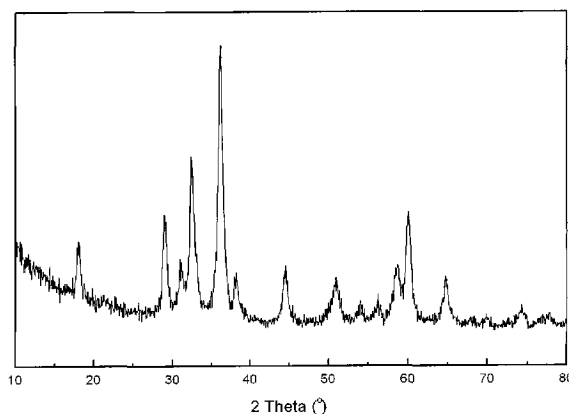
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种超细锰氧化物的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种超细锰氧化物的制备方法,包含以下步骤:锰盐溶液中加入有机酸搅拌均匀后,烘干、焙烧后制得所述超细锰氧化物;锰盐为二价可溶性锰盐,锰盐溶液浓度为 20 ~ 50%,有机酸为具有抗氧化性的有机羧酸,或具有还原性的抗坏血酸,其中有机羧酸中的羧基与锰的摩尔比为 (1 ~ 6) : 1,抗坏血酸与锰的摩尔比为 (0.5 ~ 3) : 1,搅拌温度为 40 ~ 80℃,并在此温度范围内保持蒸发溶剂;烘干温度为 100 ~ 120℃;焙烧温度为 300 ~ 600℃,焙烧时间为 2 ~ 10 小时。本发明所述方法生产工艺流程简单,原料普通易得,制得的氧化锰粉体的粒径在 10 ~ 60nm 之间。



1. 一种超细锰氧化物的制备方法,包含以下步骤:

锰盐溶液中加入有机酸搅拌混合均匀后,烘干、焙烧制得所述超细锰氧化物;

所述锰盐为二价可溶性锰盐,锰盐溶液浓度为 20 ~ 50%,所述有机酸为有机羧酸,或者为具有还原性的抗坏血酸,其中有机羧酸中的羧基与锰的摩尔比为 (1 ~ 6) : 1,抗坏血酸与锰的摩尔比为 (0.5 ~ 3) : 1;

所述搅拌温度为 40 ~ 80°C,并在此温度范围内保持蒸发溶剂;

所述烘干温度为 100 ~ 120°C;

所述焙烧温度为 300 ~ 600°C,焙烧时间为 2 ~ 10 小时。

2. 如权利要求 1 所述的超细锰氧化物的制备方法,其特征在于:

所述有机羧酸中的羧基与锰的摩尔比为 (2 ~ 4) : 1,所述抗坏血酸与锰的摩尔比为 (1 ~ 2) : 1。

3. 如权利要求 1 所述的超细锰氧化物的制备方法,其特征在于:

所述焙烧温度为 300 ~ 400°C,得到超细锰氧化物为 Mn_3O_4 。

4. 如权利要求 1 所述的超细锰氧化物的制备方法,其特征在于:

所述焙烧温度为 400°C 以上至 600°C,得到超细锰氧化物为 Mn_2O_3 。

5. 如权利要求 1 所述的超细锰氧化物的制备方法,其特征在于:

所述保持蒸发溶剂的时间为 2 ~ 12 小时。

6. 如权利要求 1 ~ 5 之一所述的超细锰氧化物的制备方法,其特征在于:

所述锰氧化物颗粒的粒径范围在 10 ~ 60nm 之间。

一种超细锰氧化物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学领域中锰氧化物的制备,进一步地说,是涉及一种超细锰氧化物的制备方法。

背景技术

[0002] 许多锰材料在电子工业和能源化工领域有着重要的用途。例如, Mn_3O_4 粉末和以之为原料制备的锰锌铁氧体软磁性材料,在电子和信息工业中已广泛应用,而在化学工业中,以锰为主要活性组分的催化剂可以用来还原氮氧化物、硝基化合物和消除一氧化碳等。锰也是各种净化剂,催化剂中的活性组分或重要组分。以之为活性组分的净化剂和催化剂主要包括脱硫剂、脱砷剂、脱氧剂、脱硫脱硝催化剂,臭氧分解催化剂及其它有机合成催化剂等。

[0003] 工业上主要有两种制备锰粉体的方法,一种是在高温下煅烧各种锰的氢氧化物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐等,这种方法中需要的反应温度高,能耗大,得到氧化锰粉体的颗粒粗大;还有一种方法是金属 Mn 法,又称电解金属锰悬浮液氧化法或电解金属锰锈蚀法,它是以电解金属锰片为原料,这种方法工艺设备复杂,反应需要的能耗高,生产成本比较昂贵,而且产品氧化锰的颗粒大小和分布也难以控制。

[0004] 在公开号为 CN 1830814A 的专利中提出了一种制备超细 Mn_3O_4 粉体的方法,该方法是将高锰酸钾粉末溶解于氢氧化钠水溶液,加入环己酮,搅拌后将其放入高压反应釜中,在 150°C – 180°C 及自生压力下水热反应,自然冷却至室温开釜,将固体产物抽滤,蒸馏水洗涤,干燥得到的 Mn_3O_4 粉体颗粒直径小于 $1\mu\text{m}$ 。这种方法生产工艺相对简单,但是原料高锰酸钾和氢氧化钠具有很强的氧化性和腐蚀性,且生产出的 Mn_3O_4 粉体颗粒尺寸没有达到纳米级别。

[0005] 综上所述,寻找一种生产工艺简单、成本低的超细锰氧化物的制备方法是目前需要解决的技术问题。

发明内容

[0006] 为解决现有技术中存在的技术问题,本发明提供了一种超细锰氧化物的制备方法,生产工艺流程简单,原料普通易得,却能得到纳米级颗粒大小的氧化锰粉体。

[0007] 本发明的目的是提供一种超细锰氧化物的制备方法。

[0008] 包含以下步骤:

[0009] 锰盐溶液中加入有机酸搅拌混合均匀后,烘干、焙烧后制得所述超细锰氧化物;

[0010] 所述锰盐为二价可溶性锰盐,锰盐溶液浓度为 $20\sim 50\%$,所述有机酸为有机羧酸,或者为具有还原性的抗坏血酸,其中有机羧酸中的羧基与锰的摩尔比为 $(1\sim 6):1$,优选 $(2\sim 4):1$;抗坏血酸与锰的摩尔比为 $(0.5\sim 3):1$,优选 $(1\sim 2):1$ 。

[0011] 所述搅拌温度为 $40\sim 80^\circ\text{C}$,并在此温度范围内保持蒸发溶剂;

[0012] 所述烘干温度为 $100\sim 120^\circ\text{C}$;

- [0013] 所述焙烧温度为 300 ~ 600℃, 焙烧时间为 2 ~ 10 小时 ;
- [0014] 所述焙烧温度为 300 ~ 400℃, 得到超细锰氧化物为 Mn_3O_4 ;
- [0015] 所述焙烧温度为 400℃ 以上至 600℃, 得到超细锰氧化物为 Mn_2O_3 。
- [0016] 制得的锰氧化物的颗粒粒径范围在 10-60nm 之间。
- [0017] 研究 [Hilary J. Epple, Inorg. Chem. , 1997, 36, 109-115] 表明, 锰可以与一些化合物形成多种配位体的配合物。其中羧酸是一个重要的桥联配体。Mn(II) 的羧酸盐配合物体系是较为稳定的少数几个体系之一, 羧基在其中作为配体。对于“正常氧化态”的金属离子, 金属 d π 轨道与配体 π^* 轨道的相互作用是较显著的。在这些配合物中, 电子广泛占据配体 π^* 轨道, 所以, 这些配体也能稳定非常低氧化态的金属原子。而且, 许多高度活泼的金属有机化合物也能通过加入这些配体得到稳定, 比如, 可防止水解。
- [0018] 本发明采用可溶性的二价锰的盐与有机羧酸为原料, 利用有机羧酸与二价锰形成 Mn(II) 的羧酸盐配合物体系的稳定性, 使锰晶粒在烘干和焙烧分解过程不易聚结, 最终形成具有纳米尺度的锰氧化物粉体 ; 而利用抗坏血酸具有的较强的还原性, 延缓 Mn(II) 在蒸发溶剂和烘干过程中因发生水解而被过早氧化成更高价态的趋势。
- [0019] 具体的, 本发明所述制备方法中的锰的原料为现有技术中所有的可溶性的二价锰盐 ; 优选硝酸锰、醋酸锰等可溶性二价锰盐 ;
- [0020] 所述制备方法中的有机酸为现有技术中具有羧基的有机羧酸, 优选柠檬酸、酒石酸, 琥珀酸, 或者为具有还原性的抗坏血酸。
- [0021] 具体操作如下 :
- [0022] 1) 配制二价锰盐溶液, 浓度为 20 ~ 50%, 并按所述比例混入有机酸 ;
- [0023] 2) 40℃ ~ 80℃ 下搅拌使 1) 中的物质混合均匀, 并在此温度范围内保持 2 ~ 12 小时的时间蒸发溶剂 ;
- [0024] 3) 将 2) 中得到的物质放入 100℃ ~ 120℃ 下烘干后, 再置于 300℃ ~ 600℃ 焙烧, 2 ~ 10 小时后得到超细锰氧化物的粉末。
- [0025] 本发明所述制备方法中采用的设备为本领域内通常采用的搅拌、烘干、焙烧设备, 如 : 电动搅拌机, 烘箱, 马弗炉等。
- [0026] 本发明的锰氧化物粉体制备方法有以下特点 :
- [0027] 1、制备工艺流程简单, 原料普通易得, 能耗低, 适合大规模生产 ;
- [0028] 2、经过不同焙烧温度处理后, 形成不同形态的锰的氧化物 ;
- [0029] 3、得到的锰的氧化物粉体的颗粒大小都在纳米尺度范围内。

附图说明

- [0030] 图 1 实施例 1 的 XRD 衍射图
- [0031] 图 2 实施例 1 的 TEM 电镜图
- [0032] 图 3 实施例 6 的 XRD 衍射图
- [0033] 图 4 实施例 6 的 TEM 电镜图

具体实施方式

- [0034] 下面结合实施例, 进一步说明本发明, 但不局限于这些实施例。

[0035] 本发明实施例中使用试剂均为市售的化学试剂；

[0036] 所进行的测试：

[0037] XRD :X 射线衍射 (X' Pert MPD, CuK α 射线源, 30kV, 40mA)

[0038] TEM :透射电镜 (Tecnai 20, 200kv, 分辨率 0.14nm)

[0039] 实施例 1

[0040] 称取硝酸锰 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (浓度 50%, 分析纯 AR, 分子量 178.95) 溶液 35.8 克, (即 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0.1mol), 在水浴中加热至 40℃ 后, 向其中添加 12.9 克柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 分析纯, 分子量 192.14) 颗粒 (0.067mol), 搅拌使其溶解于上述 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 记作 A1。

[0041] 提高水浴温度至 50℃, A1 于其中放置 6 小时, 形成 B1。

[0042] 将 B1 放入烘箱, 在 110℃ 下烘 4 小时后放入马弗炉中, 在 300℃ 下焙烧 4 小时后, 形成 C1。将 C1 进行 XRD 和 TEM 的分析测试, 得到的晶形和颗粒尺寸的结果见附图 1 和图 2。

[0043] 实施例 2

[0044] 称取醋酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR, 分子量 245.10) 24.5 克 (0.1mol), 使其溶于 25 克去离子水中, 形成 35% 的醋酸锰溶液, 在水浴中加热至 40℃ 后, 向其中添加 19.2 克柠檬酸颗粒 (0.1mol), 搅拌使其溶解于醋酸锰溶液中, 记作 A2。

[0045] 提高水浴温度至 50℃, A2 于其中放置 8 小时, 形成 B2。

[0046] 将 B2 放入烘箱, 在 100℃ 下烘 4 小时后放入马弗炉中, 在 300℃ 下焙烧 4 小时后, 形成 C2。将 C2 进行 XRD 和 TEM 的分析测试, 得到的晶形和颗粒尺寸的结果见表 1。

[0047] 实施例 3

[0048] 称取 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%, AR) 溶液 35.8 克 (0.1mol), 在水浴中加热至 40℃ 后, 向其中添加 15 克 (0.1mol) 酒石酸 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, AR, 分子量 150.09), 搅拌使其溶解于 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 记作 A3。

[0049] 提高水浴温度至 50℃, A3 于其中放置 5 小时, 形成 B3。

[0050] 将 B3 放入烘箱, 在 110℃ 下烘 4 小时后放入马弗炉中, 在 350℃ 下焙烧 4 小时后, 形成 C3。将 C3 进行 XRD 和 TEM 的分析测试, 得到的晶形和颗粒尺寸的结果见表 1。

[0051] 实施例 4

[0052] 称取 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%, AR) 溶液 35.8 克 (0.1mol), 在水浴中加热至 40℃ 后, 向其中添加 23.6 克 (0.2mol) 琥珀酸 (即丁二酸, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, 分子量 118.09), 搅拌使其溶解于 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 记作 A4。

[0053] 提高水浴温度至 50℃, A4 于其中放置 6 小时, 形成 B4。

[0054] 将 B4 放入烘箱, 在 120℃ 下烘 4 小时后放入马弗炉中, 在 350℃ 下焙烧 4 小时后, 形成 C4。将 C4 进行 XRD 和 TEM 的分析测试, 得到的晶形和颗粒尺寸的结果见表 1。

[0055] 实施例 5

[0056] 称取 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%, AR) 溶液 100 克 (0.1mol), 在水浴中加热至 40℃ 后, 向其中添加 26.4 克 (0.15mol) 抗坏血酸 (即维生素 C, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 分子量 176.12), 搅拌使其溶解于 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 记作 A5。

[0057] 提高水浴温度至 50℃, A5 于其中放置 5 小时, 形成 B5。

[0058] 将 B5 放入烘箱, 在 110℃ 下烘 4 小时后放入马弗炉中, 在 350℃ 下焙烧 4 小时后,

形成 C5。将 C5 进行 XRD 和 TEM 的分析测试,得到的晶形和颗粒尺寸的结果见表 1。

[0059] 实施例 6

[0060] 称取 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%, AR) 溶液 100 克 (0.1mol), 在水浴中加热至 40℃ 后, 向其中添加 19.2 克 (0.1mol) 柠檬酸颗粒, 搅拌使其溶解于 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 记作 A6。

[0061] 提高水浴温度至 80℃, A6 于其中放置 6 小时, 形成 B6。

[0062] 将 B6 放入烘箱, 在 110℃ 下烘 4 小时后放入马弗炉中, 在 500℃ 下焙烧 2 小时后, 形成 C6。将 C6 进行 XRD 和 TEM 的分析测试, 得到的晶形和颗粒尺寸的结果见附图 3 和图 4。

[0063] 实施例 7

[0064] 称取 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%, AR) 溶液 35.8 克 (0.1mol), 在水浴中加热至 40℃ 后, 向其中添加 15 克 (0.1mol) 酒石酸, 搅拌使其溶解于 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 记作 A7。

[0065] 提高水浴温度至 50℃, A7 于其中放置 6 小时, 形成 B7。

[0066] 将 B7 放入烘箱, 在 110℃ 下烘 4 小时后放入马弗炉中, 在 300℃ 下焙烧 2 小时后, 再于 500℃ 下焙烧 2 小时形成 C7。将 C7 进行 XRD 和 TEM 的分析测试, 得到的晶形和颗粒尺寸的结果见表 1。

[0067] 实施例 8

[0068] 称取醋酸锰 24.5 克 (0.1mol) 溶解于 25 克去离子水中, 形成 35% 的醋酸锰溶液, 在水浴中加热至 40℃ 后, 向其中添加 19.2 克 (0.1mol) 柠檬酸颗粒, 搅拌使其溶解, 记作 A8。

[0069] 提高水浴温度至 60℃, A8 于其中放置 3 小时, 形成 B8。

[0070] 将 B8 放入烘箱, 在 110℃ 下烘 4 小时后放入马弗炉中, 在 300℃ 下焙烧 2 小时后, 再于 450℃ 下焙烧 4 小时, 形成 C8。将 C8 进行 XRD 和 TEM 的分析测试, 得到的晶形和颗粒尺寸的结果见表 1。

[0071] 实施例 9

[0072] 称取 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%, AR) 溶液 35.8 克 (0.1mol), 在水浴中加热至 40℃ 后, 向其中添加 29.5 克 (0.25mol) 琥珀酸, 搅拌使其溶解, 记作 A9。

[0073] 提高水浴温度至 50℃, A9 于其中放置 6 小时, 形成 B9。

[0074] 将 B9 放入烘箱, 在 120℃ 下烘 4 小时后放入马弗炉中, 在 450℃ 下焙烧 5 小时后, 形成 C9。将 C9 进行 XRD 和 TEM 的分析测试, 得到的晶形和颗粒尺寸的结果见表 1。

[0075] 实施例 10

[0076] 称取醋酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR, 分子量 245.10) 24.5 克 (0.1mol), 使其溶于 62 克去离子水中, 形成 20% 的醋酸锰溶液, 在水浴中加热至 40℃ 后, 向其中添加 8.81 克抗坏血酸颗粒 (0.05mol), 搅拌使其溶解于醋酸锰溶液中, 记作 A10。

[0077] 提高水浴温度至 50℃, A10 于其中放置 8 小时, 形成 B10。

[0078] 将 B10 放入烘箱, 在 100℃ 下烘 4 小时后放入马弗炉中, 在 300℃ 下焙烧 4 小时后, 形成 C10。将 C10 进行 XRD 和 TEM 的分析测试, 得到的晶形和颗粒尺寸的结果见表 1。

[0079] 实施例 11

[0080] 称取醋酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR) 24.5 克 (0.1mol), 使其溶于 62 克去离子水中, 形成 20% 的醋酸锰溶液, 在水浴中加热至 40℃ 后, 向其中添加 52.8 克抗坏血酸颗粒

(0.3mol), 搅拌使其溶解于醋酸锰溶液中, 记作 A11。

[0081] 提高水浴温度至 60℃, A11 于其中放置 8 小时, 形成 B11。

[0082] 将 B11 放入烘箱, 在 100℃ 下烘 4 小时后放入马弗炉中, 在 350℃ 下焙烧 2 小时后, 形成 C11。将 C11 进行 XRD 和 TEM 的分析测试, 得到的晶形和颗粒尺寸的结果见表 1。

[0083] 实施例 12

[0084] 称取醋酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR) 24.5 克 (0.1mol), 使其溶于 62 克去离子水中, 形成 20% 的醋酸锰溶液, 在水浴中加热至 40℃ 后, 向其中添加 35.2 克抗坏血酸颗粒 (0.2mol), 搅拌使其溶解于醋酸锰溶液中, 记作 A12。

[0085] 提高水浴温度至 50℃, A12 于其中放置 8 小时, 形成 B12。

[0086] 将 B12 放入烘箱, 在 100℃ 下烘 4 小时后放入马弗炉中, 在 450℃ 下焙烧 4 小时后, 形成 C12。将 C12 进行 XRD 和 TEM 的分析测试, 得到的晶形和颗粒尺寸的结果见表 1。

[0087] 实施例 13

[0088] 称取醋酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR) 24.5 克 (0.1mol), 使其溶于 62 克去离子水中, 形成 20% 的醋酸锰溶液, 在水浴中加热至 40℃ 后, 向其中添加 30.0 克酒石酸 (0.2mol), 搅拌使其溶解于醋酸锰溶液中, 记作 A13。

[0089] 提高水浴温度至 50℃, A13 于其中放置 8 小时, 形成 B13。

[0090] 将 B13 放入烘箱, 在 100℃ 下烘 4 小时后放入马弗炉中, 在 600℃ 下焙烧 2 小时后, 形成 C13。将 C13 进行 XRD 和 TEM 的分析测试, 得到的晶形和颗粒尺寸的结果见表 1。

[0091] 实施例 14

[0092] 称取醋酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR) 24.5 克 (0.1mol), 使其溶于 62 克去离子水中, 形成 20% 的醋酸锰溶液, 在水浴中加热至 40℃ 后, 向其中添加 35.4 克琥珀酸 (0.3mol), 搅拌使其溶解于醋酸锰溶液中, 记作 A14。

[0093] 提高水浴温度至 60℃, A14 于其中放置 7 小时, 形成 B14。

[0094] 将 B14 放入烘箱, 在 100℃ 下烘 4 小时后放入马弗炉中, 在 300℃ 下焙烧 10 小时后, 形成 C14。将 C14 进行 XRD 和 TEM 的分析测试, 得到的晶形和颗粒尺寸的结果见表 1。

[0095] 表 1 各实施例中所得锰氧化物的晶形和颗粒尺寸结果

[0096]

	二价锰盐	有机酸	摩尔比	焙烧处理	晶形	晶粒大小
实施例 1	硝酸锰 0.1mol	柠檬酸 0.067mol	2	300℃ 4h	Mn ₃ O ₄ ^①	7~15 nm ^②
实施例 2	醋酸锰 0.1mol	柠檬酸 0.1mol	3	300℃ 6h	Mn ₃ O ₄	20~30 nm
实施例 3	硝酸锰 0.1mol	酒石酸 0.1 mol	2	350℃ 4h	Mn ₃ O ₄	20~30 nm
实施例 4	硝酸锰 0.1mol	琥珀酸 0.2 mol	4	350℃ 4h	Mn ₃ O ₄	20~30 nm
实施例 5	硝酸锰 0.1mol	抗坏血酸 0.15 mol	1.5	350℃ 4h	Mn ₃ O ₄	20~30 nm
实施例 6	硝酸锰 0.1mol	柠檬酸 0.1mol	3	500℃ 2h	Mn ₂ O ₃ ^③	40~50 nm ^④
实施例 7	硝酸锰 0.1mol	酒石酸 0.1 mol	2	300℃ 2h 500℃ 2h	Mn ₂ O ₃	50~60 nm
实施例 8	醋酸锰 0.1mol	柠檬酸 0.1mol	3	300℃ 2h 450℃ 4h	Mn ₂ O ₃	50~60 nm
实施例 9	硝酸锰 0.1mol	琥珀酸 0.25mol	5	450℃ 5h	Mn ₂ O ₃	40~50 nm
实施例 10	醋酸锰 0.1mol	抗坏血酸 0.05mol	0.5	300℃ 4h	Mn ₃ O ₄	7~15 nm
实施例 11	硝酸锰 0.1mol	抗坏血酸 0.3mol	3	350℃ 2h	Mn ₃ O ₄	15~25 nm
实施例 12	醋酸锰 0.1mol	抗坏血酸 0.2mol	2	450℃ 4h	Mn ₂ O ₃	40~50 nm
实施例 13	醋酸锰 0.1mol	酒石酸 0.2mol	4	600℃ 2h	Mn ₂ O ₃	50~60 nm
实施例 14	醋酸锰 0.1mol	琥珀酸 0.3mol	6	300℃ 10 h	Mn ₃ O ₄	15~25 nm

[0097] ① XRD 衍射结果见图 1 ;② TEM 电镜结果见图 2 ;③ XRD 衍射结果见图 3 ;④ TEM 电镜结果见图 4。

[0098] 从表 1 的数据可以看出,通过本发明制备得到的超细氧化锰粉体的颗粒直径在 10~60nm 范围内,实施例 1-5,10,11 和 14 中,焙烧处理的温度最高为 350℃,从图 1 中给出的 XRD 衍射图谱判断,此时氧化锰粉体中的晶型为 Mn₃O₄,而从图 2 的透射电镜的照片也可看出此时晶粒直径在小于 30nm 的范围内;实施例 6-9,12 和 13 中,焙烧处理的温度达到了 450~500℃,从图 3 中给出的 XRD 衍射图谱判断,此时氧化锰粉体中的晶型为 Mn₂O₃,而从图 4 的透射电镜的照片也可看出此时晶粒直径约 30 ~ 60nm。

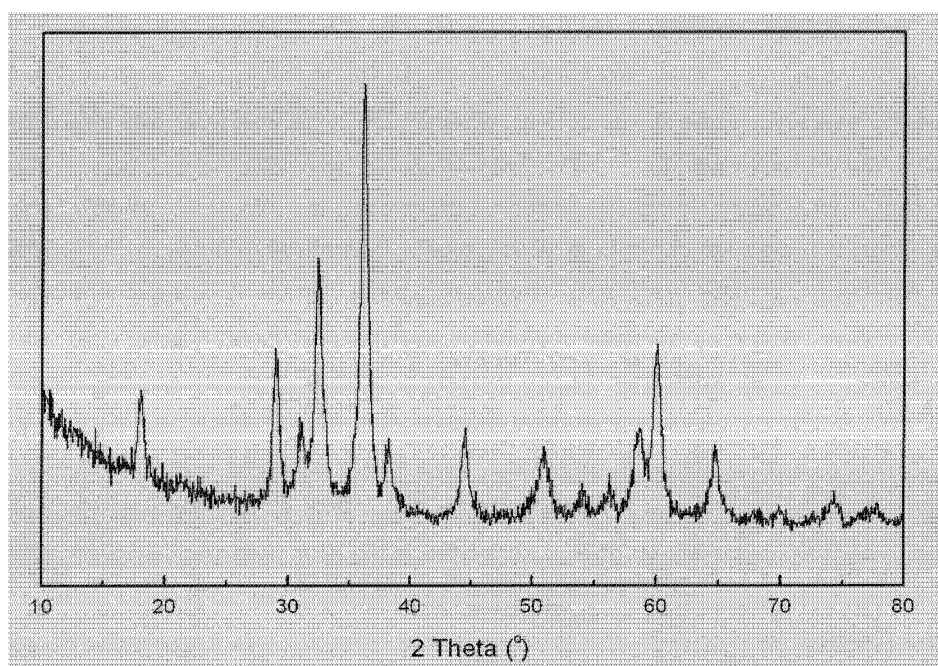


图 1

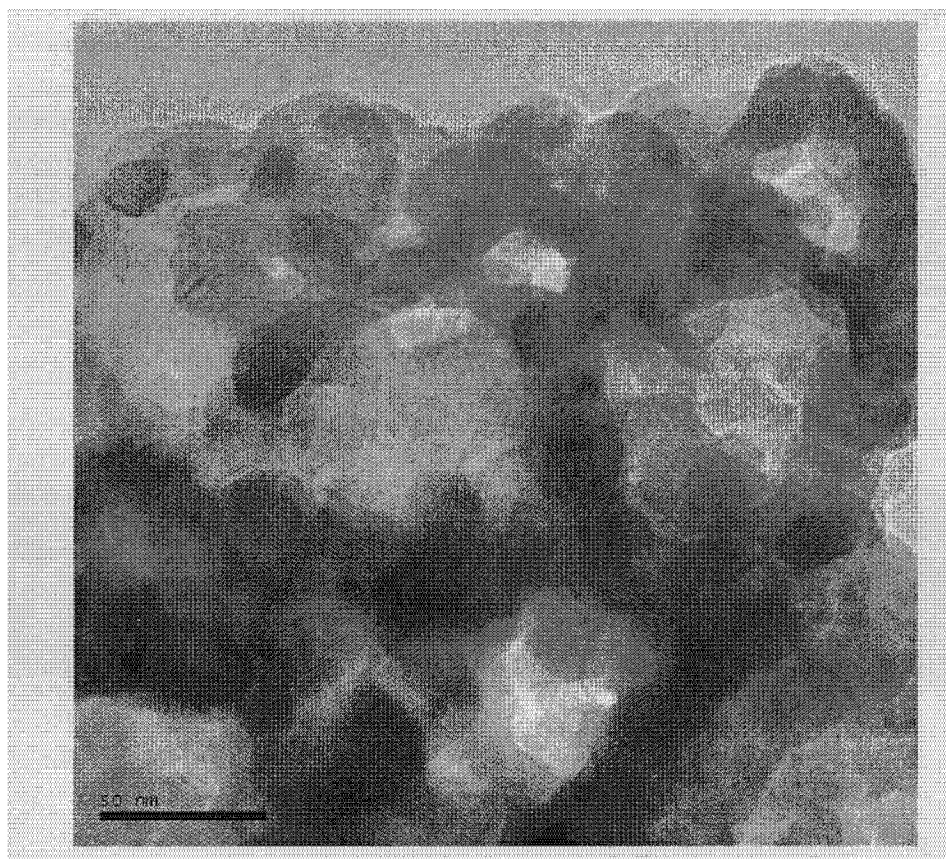


图 2

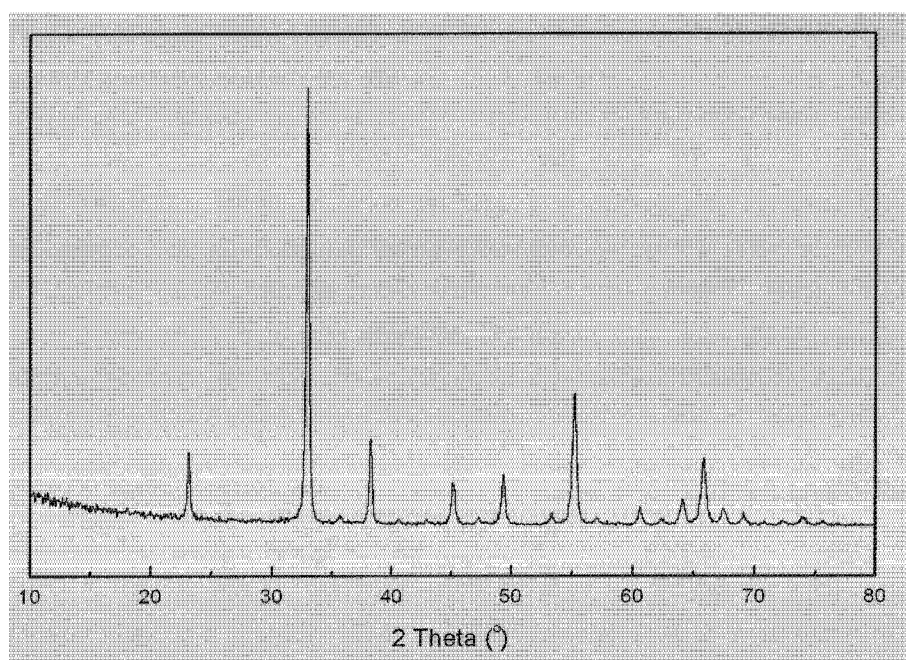


图 3

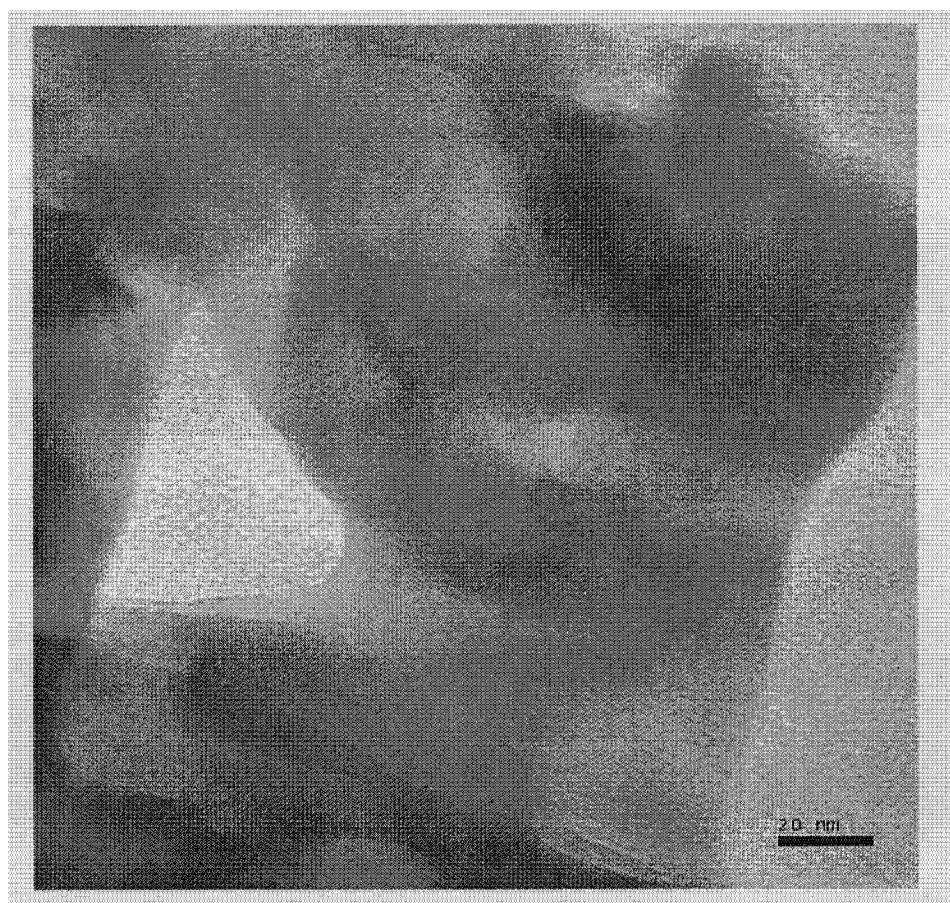


图 4