

γ -Mn₂O₃粉末的X射线衍射光谱与拉曼光谱研究

戴雨璇

山东大学, 山东 济南

收稿日期: 2022年1月18日; 录用日期: 2022年2月18日; 发布日期: 2022年2月28日

摘要

γ -Mn₂O₃是Mn₂O₃的两种晶型之一(另一种为 α -Mn₂O₃), 在自然界中并不天然存在, 是在实验室中人为合成的一种两性氧化物, 可以看作具有阳离子空位的缺欠型尖晶石结构。光谱分析技术是现代的重要分析技术之一, 本文将 γ -Mn₂O₃粉末进行X光谱衍射检测与拉曼光谱检测, 检测数据处理后使用Jade与Origin软件画出光谱图像, 找出 γ -Mn₂O₃的特征峰, 并结合文献, 验证 γ -Mn₂O₃的四方晶体结构, 得到晶格参数, 并分析出拉曼光谱特征峰是由原子键的变形振动、晶格振动及分子结构中的空位振动而来, 最后验证了 γ -Mn₂O₃的分子结构与部分化学性质。

关键词

γ -Mn₂O₃, X射线衍射光谱, 拉曼光谱

Study on X-Ray Diffraction and Raman Spectra of γ -Mn₂O₃ Powder

Yuxuan Dai

Shandong University, Jinan Shandong

Received: Jan. 18th, 2022; accepted: Feb. 18th, 2022; published: Feb. 28th, 2022

Abstract

γ -Mn₂O₃ is one of the two crystal types of Mn₂O₃ (the other is α -Mn₂O₃), which does not exist naturally in nature. It is a kind of amphoteric oxide synthesized artificially in the laboratory. It can be regarded as a cationic vacancy deficient spinel structure. Spectral analysis technology is one of the important modern analysis technology, the γ -Mn₂O₃ powder will be detected by X-ray diffraction and Raman spectroscopy in this paper, detection data processing using Jade and Origin software to

draw the spectral image, find out the characteristic peak of $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, verify $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ tetragonal crystal structure combined with literature, and get lattice parameters. It is analyzed that the characteristic peak of the Raman spectrum is derived from the deformation vibration of atomic bond, lattice vibration and vacancy vibration in molecular structure; finally, the molecular structure and some chemical properties of $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ are verified.

Keywords

$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, X-Ray Diffraction Spectrum, Raman Spectroscopy

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 绪论

在净化处理温室气体 N_2O 时, 研究人员发现在分解 N_2O 的化学反应中, 三氧化二锰(Mn_2O_3)是锰氧化物类催化剂里催化活性最高的, 是分解处理 N_2O 的重要催化物。 Mn_2O_3 有两种晶型: $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 与 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, 而天然矿中只存在 α 型的 Mn_2O_3 , γ 型的需在实验室中合成。 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 只存在于褐锰矿($\text{Mn, Si})_2\text{O}_3$ 和方铁锰矿($\text{Mn, Fe})_2\text{O}_3$ 这两种天然矿石之中; $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 是一种两性氧化物, 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是同一类型的晶体, 都有些类似尖晶石结构, 但区别在于 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 结构中具有阳离子空位缺陷, 可以表示为 $\text{M}_{8/3}\square_{1/3}\text{O}_4$ (\square 表示空位, $\text{M} = \text{Fe, Al, Mn}$), 也可以看成是具有阳离子空位的缺欠型尖晶石结构[1]。

在材料学研究领域, 光谱分析是研究样品时不可或缺的检测手段。光谱分析法是指利用光谱学的实验方法和原理以确定物质的化学组成和物质结构的分析方法。光谱分析法具有分析速度快、样品预处理简单、纯度要求低和可同时测量多种样品且几乎对样品不造成伤害等优点[2]。光谱分析技术一般可以分为发射光谱法、吸收光谱法和拉曼散射光谱法这三种, X 射线衍射光谱法属于吸收光谱法, 光谱图常用来判断实验样品产物的种类、成分或纯度, 也可以做物质内部结构研究。拉曼光谱分析技术作为光谱分析法的第三大类, 同样是现代重要的分析技术之一, 它具有无损、信息丰富、无需样品制备等显著优点, 可以通过检测样品得到的数据经处理分析后, 画出图像, 得到特征峰, 以判断出物质中存在的原子键、分子键或配位键等, 最终确定样品的种类或物质组成。文中应用 X 射线衍射光谱分析与拉曼光谱分析的互相补充, 验证 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的正尖晶石型分子结构与作为分解 N_2O 的化学反应中催化剂的高活性。

2. $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 粉末样品显微图

光谱衍射实验所用 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 粉末显微图(图 1)。

3. X 射线衍射光谱

3.1. X 射线衍射原理

X 光为一种波长较短的电磁波。当物质中的原子、分子间距离正好在 X 射线的波长范围内时, X 光进入其中时会发生散射, 散射后的光再相互干涉, 由于某些方向的 X 光会被加强或减弱, 这些光在物质内部互相作用下, 就形成了各种衍射花样, 而恰好衍射线的方向相当于原子面对入射线的反射方向, 从物质中投射出的衍射图正好成为新的分析物质种类、结构的工具, 它的精度远大于传统的光学显微镜。同为物理学家的布拉格父子在 1913 年提出了 Bragg 公式[3]:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

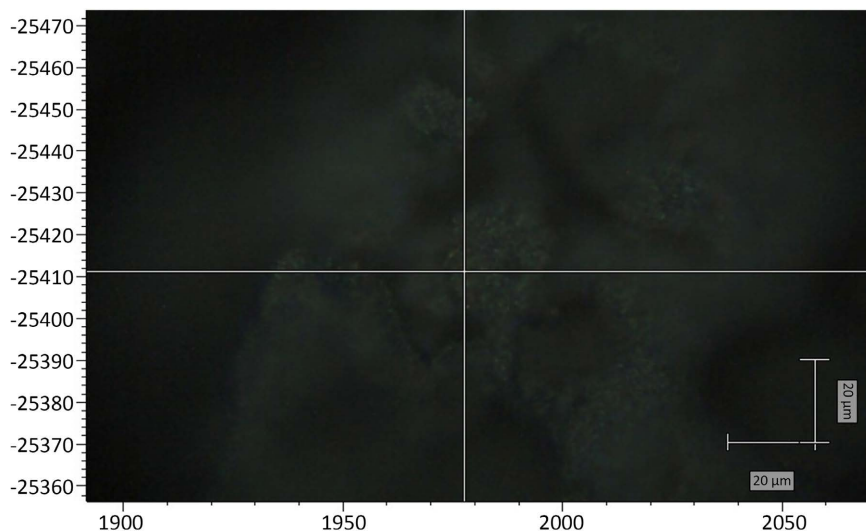


Figure 1. Micrograph of γ - Mn_2O_3 powder sample
图 1. γ - Mn_2O_3 粉末样品显微图

该公式的实质为：光程差 δ 等于波长的整数倍 $n\lambda$ (周相一致)，式中： n 为衍射级数，必须为整数； d 为晶面间距； λ 为射入物质中的 X 射线的波长； θ 为掠射角，它是入射线或反射线与反射面之间的夹角，也是入射线与衍射线的夹角，即衍射角的一半，因此也称它为半衍射角。Bragg 公式将衍射线条的强度、位置与晶体的内部结构联系起来，从此，X 射线衍射图谱即可精确地分析晶体分子原子的内部结构[3]。

随着技术的不断发展，需要 X 射线衍射的地方越来越多，它的用处也越来越广泛。它不仅用于新材料的物质结构研究，研究人员还可以通过观察衍射图谱来判断物质的成分或纯度，在材料研究领域，X 射线衍射已成为不可或缺的检测手段。

3.2. γ - Mn_2O_3 粉末样品的 XRD 图像

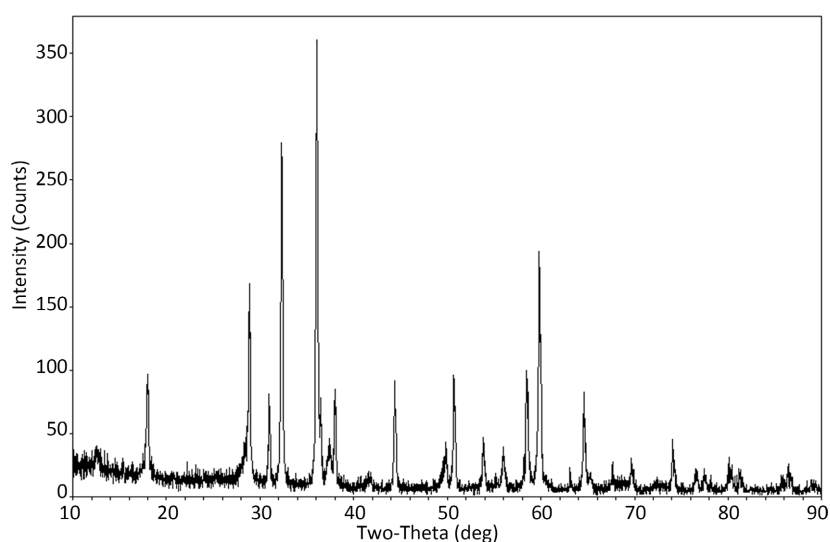


Figure 2. X-ray diffraction pattern of γ - Mn_2O_3 powder sample
图 2. γ - Mn_2O_3 粉末样品的 X 射线衍射谱图

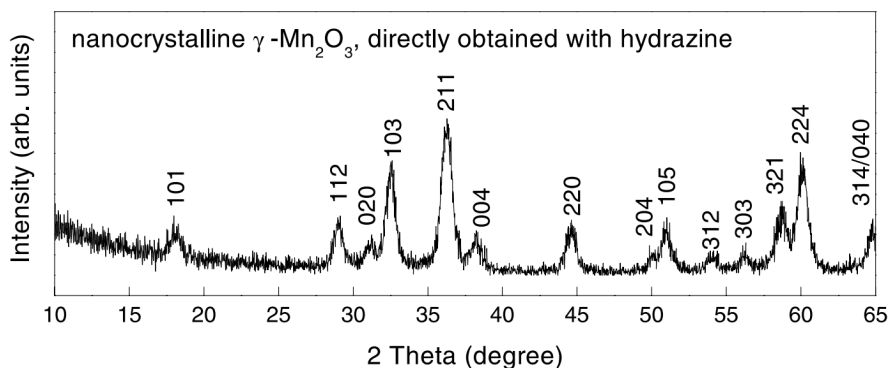


Figure 3. X-ray diffraction spectra of γ - Mn_2O_3 in literature

图 3. 文献中 γ - Mn_2O_3 的 X 射线衍射谱

将 γ - Mn_2O_3 粉末样品进行 X 光谱衍射分析, 得到衍射图像。在得到的 XRD 图(图 2)中, 有强烈而尖锐的衍射峰, 没有衍射晕, 这表明仅存在晶相, 没有非晶或晶-非晶相形式[4]。将样品的 XRD 衍射图与文献中 γ - Mn_2O_3 的 X 射线衍射谱(图 3)相比较, 发现它们基本吻合, 在 $2\theta = 18.2$ 、 29.1 、 31.3 、 32.5 、 36.3 、 38.2 、 44.7 、 50.1 、 51.0 、 54.1 、 56.3 、 58.7 、 60.1 、 60.1 、 64.7 、 69.8 处的衍射峰可以单独索引为(101)、(112)、(020)、(103)、(211)、(004)、(220)、(204)、(105)、(312)、(303)、(321)、(224)、(040)、(402)面的衍射峰[5]。查阅 JCPDS 卡片, 确定 γ - Mn_2O_3 的四方结构与晶格参数: $a = 5.752\text{\AA}$, $b = 9.426\text{\AA}$ [6]。

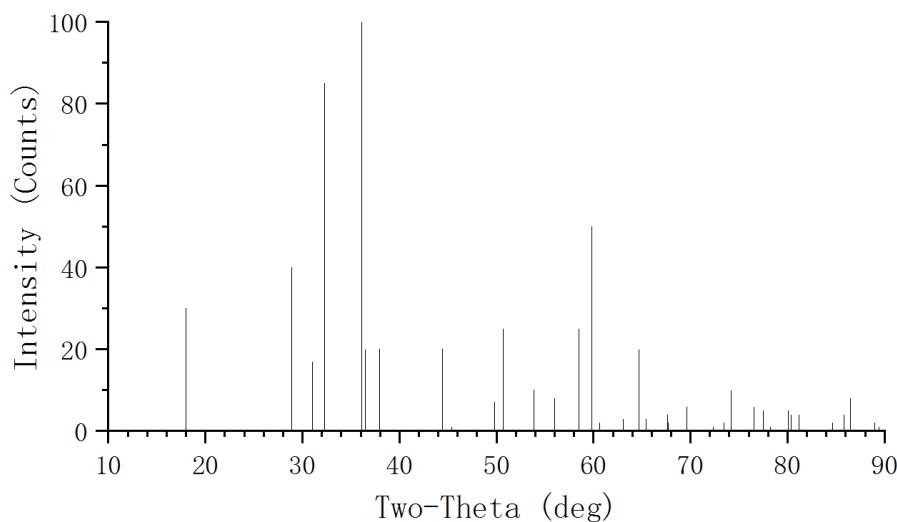


Figure 4. Mn_3O_4 (JCPDS 24-0734) card

图 4. Mn_3O_4 (JCPDS 24-0734)卡片

通过 Jade 软件进行 JCPDS 卡片比对, 发现 Mn_3O_4 (JCPDS 24-0734) (图 4)与 γ - Mn_2O_3 样品的 X 射线衍射图样相似度较高, 查阅文献知: Mn_3O_4 是一种混合氧化物, 在 Mn_3O_4 中, Mn^{2+} 位于氧四面体间隙位置, Mn^{3+} 位于氧八面体体稀位置, 其真实结构为 $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$, 为正尖晶石结构[7]。同样验证 γ - Mn_2O_3 为正尖晶石结构。

4. 拉曼光谱

4.1. 拉曼光谱的原理

拉曼光谱与 X 射线衍射光谱一样, 都是现代用来检测物质的主要手段。X 射线衍射是通过 X 光在晶

体部的原子散射，散射光再互相干涉而形成的衍射图谱。拉曼光谱则是来源于被照射物质中的分子振动引发的非弹性散射光。光在与物质发生相互作用时会发生透射、反射和散射这三种现象。其中一部分光可透过物质，称为透射光；一部分光出射时会与入射光沿法线对称分布，称为反射光；另外一些光在物质表面向着各个方向散射，称为散射光，这是在自然界里很常见的现象，我们所看到的天空与大海的蓝色，就与光的瑞利散射现象有关[8]。

当一束单色光入射在固、液或气态介质上时，有散射光从介质中向四面八方射出。最简单的拉曼光谱如图 5 所示：

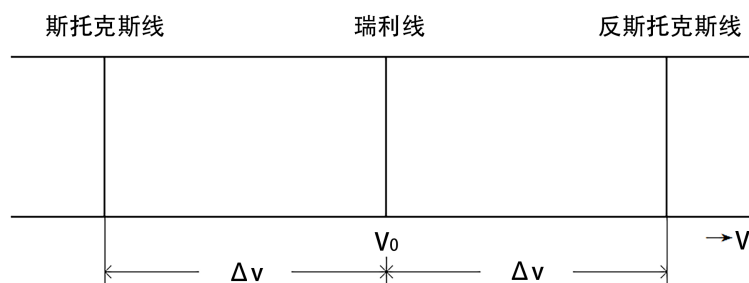


Figure 5. Schematic diagram of Raman spectrum
图 5. 拉曼光谱示意图

光谱图中有三种散射线，中央的是瑞利散射线，也称激发线，它的频率与入射光，也就是激发光相同，都为 ν_0 ；两边的统称为拉曼线，它们相对于瑞利线是对称的，其中，左边的是斯托克斯线，也称红伴线，频率为 $\nu_0 - \Delta\nu$ ；右边的为反斯托克斯线，也称紫伴线，频率为 $\nu_0 + \Delta\nu$ 。其中，瑞利线强度最强，斯托克斯线次之，反斯托克斯线最弱，不容易被观察到，但反斯托克斯线的强度会随着温度的升高而迅速增大。光谱中，这些谱线的频移不随入射光频率而变化，只决定于散射物质的性质，这是拉曼光谱技术的一大优点。瑞利线与拉曼线的波数差称为拉曼位移，因此拉曼位移是分子振动能级的直接量度。

拉曼峰的出现可由经典电磁学理论解释：在激发光的交变场作用下，分子发生感生极化，即正负电中心从相合变为相离，成为电偶极子。由于这些感生电偶极子是随激发场而交变的，它也就成为了辐射体。其中，简单的与激光同步的发射，即为瑞利散射。而拉曼光谱中，斯托克斯峰与反斯托克斯峰强度的差异则需要用量子理论才能解释：

$$\hat{I}_{km} = \frac{4}{3c^3} \left[\omega_{km}^4 |m_{km}|^2 + (\omega_{km} + \omega_L)^4 |C_{km}|^2 + (\omega_{km} - \omega_L)^4 |D_{km}|^2 \right]$$

上式为拉曼散射强度，式中，第一项对应的是与外来激光频率 ω_L 无关的伴随 $k \rightarrow m$ 跃迁的自发辐射，第二项即是散射光频率为 $(\omega_{km} + \omega_L)$ 的正常拉曼散射，当 $E_k < E_m$ 时，为斯托克斯散射；当 $E_k > E_m$ 时，为反斯托克斯散射。式中的第三项表示伴有二个量子感应发射，即 $k \rightarrow m$ 的跃迁。这类发射只有在受激粒子数剧增时才能被观测到[9]。

4.2. 拉曼光谱数据处理

将拉曼光谱检测得到的结果数据导入 Origin 软件，画出 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 粉末样品的波数 - 强度的拉曼光谱图(图 6)。

4.3. 拉曼光谱数据分析

$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的拉曼特征峰分别出现在 184、291、318、385、582 和 658 cm^{-1} 处。不同的拉曼峰对应不同的分子键或空位振动。查阅文献知：在 184、291、318、385 cm^{-1} 处的拉曼峰对应 M-O-M 键的变形振

动; 658 cm^{-1} 处的拉曼峰属于 M-O 键的晶格振动; 在 582 cm^{-1} 处的拉曼峰属于氧空位振动, 表明 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 中存在 M-O-M 分子键、M-O 分子键和氧空位[5]。

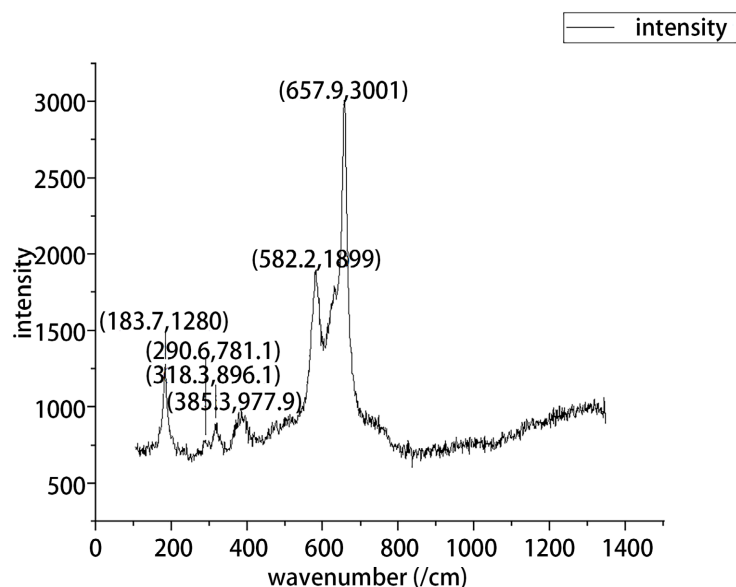


Figure 6. Raman spectrogram of $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ powder

图 6. $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 粉末的拉曼光谱图

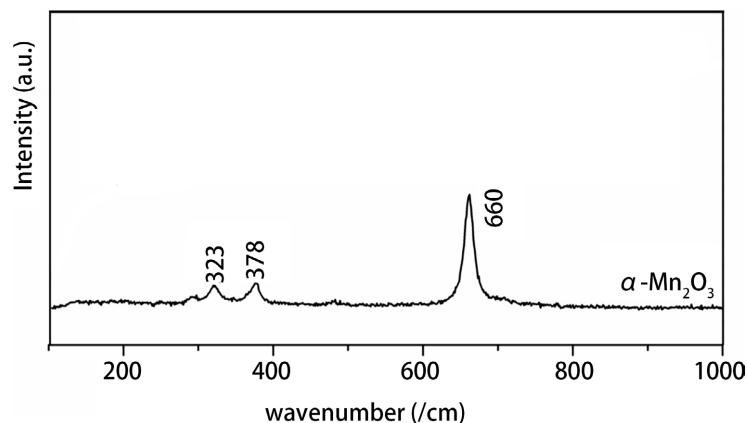


Figure 7. Raman spectrogram of $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$

图 7. $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的拉曼光谱图

对比其它文献中同样作为催化剂的另一种晶型 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的拉曼光谱图(图 7), 拉曼峰出现在 323 、 378 、 660 cm^{-1} 处, 含有 M-O-M 键的变形振动和 M-O 键的晶格振动, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 中存在 M-O-M 分子键和 M-O 分子键, 与 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 相比缺少在 582 cm^{-1} 处的氧空位振动峰, 验证 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 分子结构为含有氧离子空位的正尖晶石型结构。作为催化剂时, 因为表面含较多的氧空位, 有利于氧的吸附, 所以 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 作为分解 NO_x 的化学反应中催化剂的活性在锰氧化物中最高[5]。

参考文献

- [1] 赖琼钰, 卢集政, 肖淑兴, 郑宗和. 水热氧化法制备 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [J]. 应用化学, 1999(2): 60-63.
- [2] 郭培源, 刘硕, 杨昆程, 赵俊华. 色谱技术、光谱分析法和生物检测技术在食品安全检测方面的应用进展[J]. 食

-
- 品安全质量检测学报, 2015, 6(8): 3217-3223.
- [3] 赵瑶, 方国川, 魏珍, 吴婷婷, 田野. X 射线衍射原理及掺杂石墨烯的物相分析[J]. 河北北方学院学报(自然科学版), 2018, 34(11): 10-14.
- [4] Abdullah, M.M., Siddiqui, S.A., Al-Abbas, S.M. (2020) Physio-Chemical Properties and Dielectric Behavior of As-Grown Manganese Oxide (γ - Mn_2O_3) Nanoparticles. *Journal of Electronic Materials*, **49**, 4410-4417. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08171-1>
- [5] Gong, P., Xie, J., Fang, D., *et al.* (2017) Study on the Relationship between Physicochemical Properties and Catalytic Activity of Mn_2O_3 Nanorods. *Materials Research Express*, **4**, Article No. 115036. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9a25>
- [6] Gui, Z., Fan, R., Chen, X.H. and Wu, Y.-C. (2001) A Simple Direct Preparation of Nanocrystalline γ - Mn_2O_3 at Ambient Temperature. *Inorganic Chemistry Communications*, **4**, 294-296. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(01\)00196-4](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(01)00196-4)
- [7] 许伟伟. 过渡金属氧化物(Co_3O_4 , Mn_3O_4)及其与石墨烯复合纳米材料的合成、表征及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西北大学, 2013.
- [8] 刘顺彭. 纳米银粒子的制备与拉曼光谱研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广东工业大学, 2014.
- [9] 程光煦. 拉曼 布里渊散射: 原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001.