

## 有机-水溶剂体系中草酸锰结晶行为及其热分解特性的研究

贾志刚<sup>1</sup> 岳林海<sup>\*1</sup> 郑遗凡<sup>2</sup> 徐铸德<sup>\*1</sup>

(<sup>1</sup>浙江大学化学系, 杭州 310027)

(<sup>2</sup>浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310014)

关键词: 二水草酸锰; 有机-水混合溶剂; 多孔物质; 热分解动力学

中图分类号: O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)010-0181-08

### Crystallization Behavior and Thermal Decomposition Characteristics of Manganese(II) Oxalate in Organic-water Binary Solvent System

JIA Zhi-Gang<sup>1</sup> YUE Lin-Hai<sup>\*1</sup> ZHENG Yi-Fan<sup>2</sup> XU Zhu-De<sup>\*1</sup>

(<sup>1</sup>Chemistry Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(<sup>2</sup>College of Chemical Engineering and Materials, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

**Abstract:** The mineral of manganese oxalate dihydrate was synthesized in aqueous and organic-water binary solvent system (OWBS), respectively. The samples were characterized by XRD and SEM. The results show that OWBS can effectively control the phase and morphology of manganese oxalate dihydrate. The distinction of thermal decomposition of monoclinic and orthogonal manganese oxalate dihydrate can be ascribed to the different linkage mode of manganese cation, oxalate anion and crystallized water in inter-molecules. The kinetic parameters of thermal decomposition were obtained by TG-DTA curves in various scan rates, and notably, porous manganese oxide was prepared from orthogonal manganese oxalate.

**Key words:** manganese oxalate dihydrate; organic-water binary solvent; porous material; kinetic of thermal decomposition

## 0 引言

溶剂作为湿化学法合成无机材料的微环境,其物化性质如极性、粘度、硬度等对无机材料的合成均有重大影响<sup>[1]</sup>。当前大多数的研究工作主要限于水溶液,有关溶剂性质对无机材料合成影响的研究较少。近年来,利用混合溶剂作为调控合成无机材料的有效手段逐渐引起关注<sup>[2-6]</sup>。

在醇-水混合介质中,尤其当醇水比与盐水比均较高时,无机离子处于完全不同的微环境当中,其

溶剂化行为迥异。这种微环境的差异,会导致无机离子成核结晶行为的变化,进而引起结晶产物在晶型、形貌等性质上的差异。Manoli<sup>[7]</sup>、Falini<sup>[8]</sup>、Dickinson<sup>[9]</sup>、Yu<sup>[10]</sup>等研究了醇-水混合溶剂中碳酸钙的结晶行为,观察到多种具有特殊形貌的碳酸钙颗粒和聚集体。我们曾详细研究了镁离子存在下乙醇-水混合溶液中碳酸钙的结晶行为<sup>[11]</sup>,初步揭示了乙醇-水混合溶剂在无机材料合成中的潜在应用价值。

锰氧化物具有独特的磁性、传输性能,在高频高磁感应材料、新型陶瓷材料、电子元件、传感器、

收稿日期:2006-08-28。收修改稿日期:2006-10-24。

\*通讯联系人。E-mail: zjchem\_yue@126.com

第一作者: 贾志刚, 男, 29岁, 博士研究生; 研究方向: 无机材料合成。

催化剂、高能二次电池电极以及高温超导材料等高新技术领域具有潜在的应用价值<sup>[12]</sup>,因此成为无机材料研究的热点。以草酸锰为前驱体利用湿化学沉淀-热解法制备锰氧化物,具有工艺简单、组分可控、煅烧温度低、性能稳定且重现性好等优点。本工作利用草酸盐沉淀法在有机-水溶剂体系中制备了晶相不同、形貌各异的草酸锰。结果表明:包括乙醇-水混合溶剂在内的有机-水溶剂体系对沉淀法制备草酸锰矿物具有明显的调控作用。Dollimore 等<sup>[13]</sup>已对单斜草酸锰热分解特性作了较为深入的研究,本工作则进一步研究了水体系产物单斜草酸锰和乙醇-水体系产物正交草酸锰的热分解性质。值得注意的是正交草酸锰经煅烧处理后得到由锰氧化物纳米粒子构成的、新颖的多孔物质。采用多重扫描速率下 TG-DTA 曲线的联合采点分析,测定了两种不同晶型二水草酸锰的热分解动力学参数。

表 1 各组实验的反应条件

Table 1 Reaction conditions for each group

Organic solvent	Ethanol	Methanol	Acetone	2-Propanol	Tetrahydro-furan
$R (V_{\text{Organic solvent}} / V_{\text{Water}})$	0 1/4 1	1	1	1	1

### 1.3 产物表征

X 射线衍射用 Xpert MPD Philips 全自动衍射仪,功率为 40 kV × 45 mA,选用 Cu K $\alpha$  辐射( $\lambda=0.15405$  nm),采用定时阶梯扫描方式收集衍射峰型,阶宽 0.02°,步速为 1°·min<sup>-1</sup>。SEM 照片采用 Hitachi S-4700 场发射扫描电镜测得,工作电压为 5 kV。

### 1.4 TG-DTA 分析

北京光学仪器厂生产的 WCT-1A 型微机差热天平,分别对水体系和乙醇-水等比混合溶剂体系产物静态空气气氛下进行 TG-DTA 分析,相应的升温速率分别为 2.5、5、10、15 °C·min<sup>-1</sup>;TG 量程为 10 mg,DTA 量程为 100 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同溶剂体系中产物的物相组成

图 1A 为水及乙醇-水溶剂中所得产物的 XRD 图。由图可知,水和醇水体积比  $R$  为 1/4 的混合溶剂中,所得产物在  $2\theta=18.43^\circ$ 、 $18.83^\circ$ 、 $22.78^\circ$ 、 $24.50^\circ$ 、 $29.76^\circ$ 、 $33.76^\circ$  等位置出现特征衍射峰,与随机所附的 ASTM 卡片 No.25-0544 一致,表明产物为单斜二水草酸锰(图 1A-a,b)。当混合溶剂中醇水比为 1 时,

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

有机溶剂(甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、四氢呋喃)(A.R.,杭州化学试剂有限公司);四水氯化锰(A.R.,浙江湖州化学试剂厂);一水草酸钾(A.R.,上海试剂四厂);所用水均为实验室用蒸馏水

### 1.2 草酸锰的制备

在一定体积比( $R$ )的有机-水互溶溶剂中分别配制浓度为 0.125 mol·L<sup>-1</sup> 的草酸钾溶液及氯化锰溶液各 100 mL,所用有机溶剂分别为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、四氢呋喃。反应物溶剂条件如表 1 所示。室温下,将氯化锰溶液加入磁力搅拌下的草酸钾溶液中,持续搅拌 30 min,静置 24 h,抽滤,将所得产物于真空干燥箱中 50 °C 时干燥 10 h。

相同条件下的水溶液中,制备草酸锰,作为参照。

产物在  $2\theta=15.67^\circ$ 、 $29.36^\circ$ 、 $31.52^\circ$ 、 $45.74^\circ$  等位置出现衍射峰,对照 ASTM 卡 No.32-0647 可知,产物为正交二水草酸锰(图 1A-c)。显然,随醇水二元混合溶剂中乙醇含量的增大,产物的晶相发生了变化。

图 1B 为四氢呋喃、甲醇、异丙醇、丙酮与水组成的等体积比二元混合溶剂( $R=1$ )中产物的 XRD 图。从图可见,四氢呋喃-水等比溶剂体系产物与水体系产物相同,为单斜草酸锰(图 1B-a);而甲醇、丙酮与水组成的二元等比混合溶剂体系产物为正交二水草酸锰(图 1B-b,d),异丙醇-水等比混合溶剂体系产物除正交草酸锰外,还有极少量单斜草酸锰产生(图 1B-c)。甲醇、乙醇、丙酮、异丙醇、四氢呋喃等有机溶剂介电常数依次减小<sup>[14]</sup>,与水组成的二元等比溶剂对晶相的调控逐渐减弱,四氢呋喃-水体系产物晶相与水体系相同。

溶剂作为无机离子成核结晶的微环境,对晶体的生长习性有显著影响。醇水混合溶剂中醇对介质的介电常数、离子间相互作用、溶质-溶剂相互作用都会产生影响,并导致不同的阳离子以及阴阳离子之间不同的溶剂化作用<sup>[15]</sup>。有研究表明<sup>[16]</sup>,在有机-水混合溶剂中,金属离子与某一溶剂组分作用较强时,会优先被该组分溶剂化。当有机溶剂浓度较小

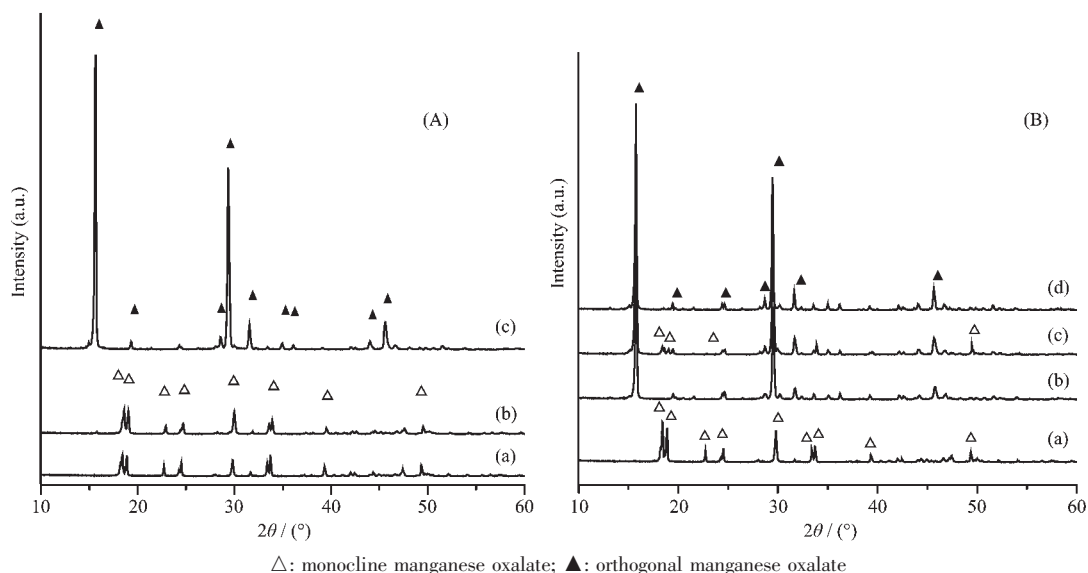


图 1 (A) 乙醇-水二元溶剂介质中产物 XRD 图;(B) 其他有机-水二元等比介质中产物 XRD 图

Fig.1 (A) XRD patterns of samples in ethanol-water binary reaction media: (a)  $R=0$ ; (b)  $R=1/4$ ; (c)  $R=1$ ; (B) XRD patterns of samples in other binary reaction media:  $R=1$ , (a) THF-water; (b) methanol-water; (c) *i*-propane-water; (d) acetone-water

时,金属离子尤其是过渡金属离子以 $[M(H_2O)_n]_{\text{solv}}$ 存在,若有机组分(s)浓度增大,有机小分子可取代水分子参与金属离子的配位。混合溶剂的两种组分分子,如果溶剂化能力差别很大,则在一级溶剂化层中只存在一种组分分子,金属离子存在的微环境与单一溶剂中的金属离子相似<sup>[17]</sup>。而溶剂小分子与金属离子的不同配位作用可对晶体晶相的形成产生诱导作用<sup>[18]</sup>。

我们推测,在实验条件下的乙醇-水二元混合溶剂中,乙醇含量较小( $R=25\%$ )时,混合溶液中水分子占优,锰离子以 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 存在,所得产物为单斜草酸锰;在 $R$ 为50%的混合溶剂体系中,可能甲醇、异丙醇、丙酮等有机小分子参与了锰离子的配位,形成了 $[Mn(H_2O)_n(s)_{6-n}]^{2+}$ 配离子,并诱导了正交二水草酸锰的产生。四氢呋喃则可能由于介电常数较小,溶剂化能力较弱,没有参与锰离子的配位,锰离子的溶剂化层中仍为水分子,使得其存在的微环境类似于水溶液,因此所得产物为单斜二水草酸锰。

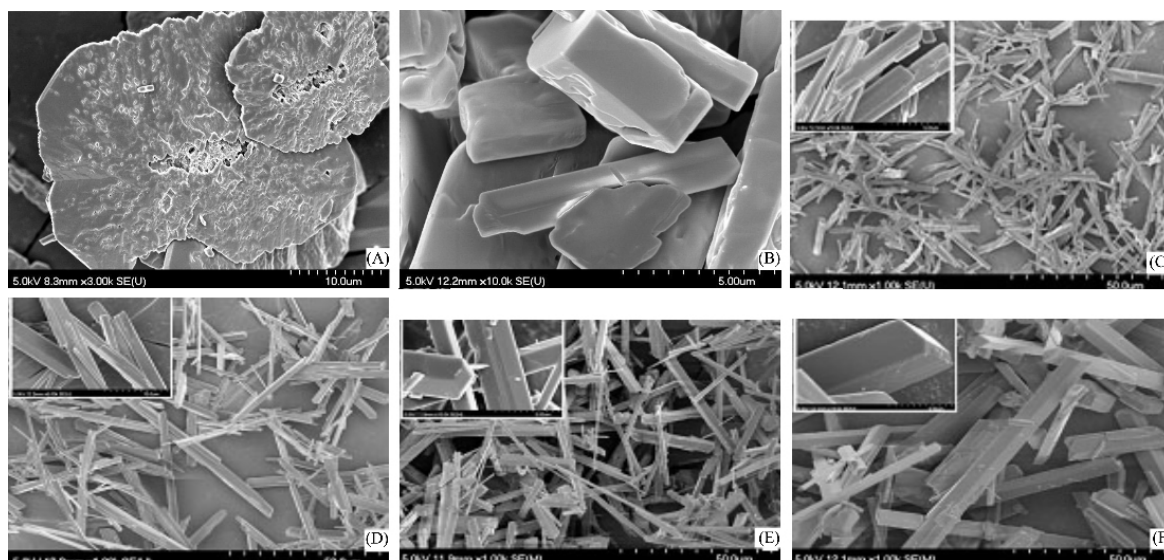
## 2.2 不同溶剂体系中产物的形貌

图 2 为水体系及有机-水二元等比( $R=1$ )溶剂体系中得到的单斜草酸锰 SEM 照片,可以看出,水体系产物为中心有明显缺陷的叶片状晶体(图 2A),半径约 5~10  $\mu\text{m}$ ;四氢呋喃-水混合溶剂中则得到了表面有明显缺陷的块状四方体(图 2B)。图 2C~2F 为 $R=1$ 的甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮的有机-水溶剂体系产物正交草酸锰的 SEM 照片,从图可见,四体系中

产物均为四棱柱状体,长径比约为 10,且产物尺寸随有机-水体系中有有机溶剂介电常数的减弱(甲醇>乙醇>丙酮>异丙醇)而逐渐增大。异丙醇与丙酮介电常数接近,二者产物端部差异显著,异丙醇-水体系中产物端部为棱角分明的四面锥形,丙酮-水体系中产物端部呈楔形,说明除溶剂介电常数对产物形貌产生影响外,可能存在着有机溶剂在分子尺度上对产物形貌的“修饰”。

根据溶液化学和结晶学理论,晶体的结晶形态除与晶体的内部结构有关外,还与生长时的物理、化学条件密切相关。Wulff 等<sup>[19]</sup>提出同一晶相因各晶面能量及外部生长环境的不同呈现不同的形貌。当溶液中有添加剂存在时,晶体本身所具有的各向异性,使得添加剂对晶体晶面的选择性吸附,从而改变了晶体的生长习性。在当前的研究体系中,有机小分子可能以类似的方式作用于晶体(四氢呋喃对于单斜草酸锰,甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮对于正交草酸锰)使得晶体形貌发生变化,其具体作用机理还有待于进一步研究。

由以上结果可知,在有机-水二元混合溶剂体系中,有机溶剂小分子在草酸锰晶体晶相的产生、形貌的形成中起重要作用,且明显区别于水体系。尤其值得注意的是,有机-水混合溶剂体系中得到的产物为具有较好化学稳定性的晶相正交二水草酸锰<sup>[20]</sup>。表明有机-水二元溶剂可作为一种简单温和、环境友好的调控手段应用于无机材料的合成。



$R=1$ , (A) water; (B) THF-water; (C) methanol-water; (D) ethanol-water; (E) *i*-propane-water; (F) acetone-water

图 2 二元等比介质中草酸锰产物的扫描电镜照

Fig.2 SEM images of  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Powder obtained in binary reaction media

## 2.3 水及乙醇-水等比溶剂体系产物热分解性质和非等温热分解动力学参数计算

### 2.3.1 产物的热分解性质

水体系产物和乙醇-水体系产物草酸锰分别属于单斜和正交晶系。单斜草酸锰与正交草酸锰都具有一维链状结构,单斜草酸锰一维链结构上 2 个草酸根离子与同一个锰离子配位;而正交草酸锰分子中锰离子的 4 个配位氧由 3 个草酸根离子提供,为  $\mu_3$  桥连模式,如图 3 所示。单斜草酸锰中锰与草酸根离子形成稳定的五元环结构,草酸根离子中 1 个氧原子与单一锰离子形成共价键;正交草酸锰中锰

离子与草酸根离子提供的氧形成双、单双配位模式。显然,单斜与正交晶系的草酸锰中锰-氧键存在不同的键合方式,而锰-氧键的键合方式及共价程度与产物的热分解性质密切相关。

图 4.1 为单斜草酸锰和正交草酸锰在静态空气气氛下  $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下的 TG-DTA 曲线;由图可见,单斜草酸锰 TG 曲线在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  前有 2 个失重台阶,对应的 DTA 曲线出现一个吸热峰和一个放热峰,即产物的热分解分为 2 个阶段。吸热峰出现在  $120\sim 165\text{ }^\circ\text{C}$  处,峰形较宽,失重量为 21.58%,经计算可知该阶段草酸锰失去两分子结晶水,至  $200\text{ }^\circ\text{C}$  完全失水变为无水盐,失重量与理论值相当;放热峰出现在  $250\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$  处,峰形尖锐,该阶段草酸锰分解为锰氧化物,失重量为 38.30%。正交草酸锰 TG-DTA 曲线与单斜草酸锰相似,不同之处在于正交草酸锰吸热峰出现在  $150\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  处;放热峰出现在  $230\sim 290\text{ }^\circ\text{C}$  处,相应的失重分别为 21.92%,38.66%,与单斜草酸锰相比,正交草酸锰脱水阶段温度较高,而分解为相应锰氧化物的温度较低。我们认为正交草酸锰  $\mu_3$  桥连模式降低了锰-氧键氧的电荷密度,相应锰-氧(草酸根)键强度减弱,而锰-氧(水分子)配位键作用增强,从而导致了正交草酸锰相对于单斜草酸锰具有较高的脱水温度,而分解为锰氧化物的温度降低。

图 4.2 为单斜草酸锰和正交草酸锰在空气气氛、 $300\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 5 h 产物的 XRD 图。水体系产物

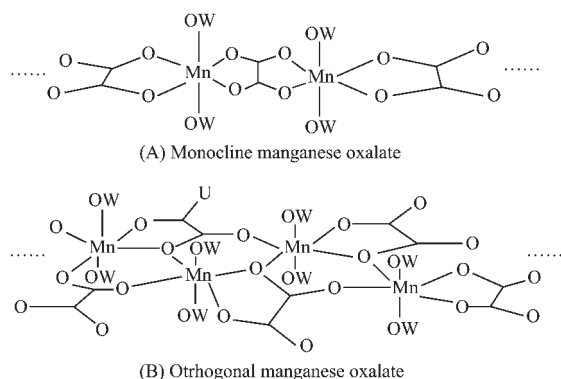


图 3 水体系中单斜草酸锰(A)和乙醇-水体系中正交草酸锰(B)的分子结构示意图

Fig.3 Schematics of chain structures of monoclinic  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A) obtained in water solution and orthorhombic  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (B) in ethanol-water solution

单斜草酸锰煅烧后得到  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ (图 4.2A; ASTM, 44-0141), 乙醇-水体系中正交草酸锰在相同条件下的煅烧产物为  $\gamma$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (图 4.2B; ASTM, 18-0803), 二者的 XRD 衍射峰明显宽化, 说明锰氧化物纳米化且以不同晶型草酸锰为前驱体所得锰氧化物具有不同的氧化价态。图 5A 及 5B 为以水体系单斜草酸锰及乙醇-水体系产物正交草酸锰为前驱体煅烧得到

的锰氧化物形貌, 可以看出, 锰氧化物仍保留了草酸盐的宏观形貌。水体系产物煅烧后得到的锰氧化物表面出现细小裂纹, 但无明显孔洞产生; 而乙醇-水体系产物煅烧后得到的锰氧化物都是由粒径约 50 nm 的纳米粒子组成(如图 5B 右上), 粒子间存在孔径不均的纳米孔洞, 形成了新颖的多孔纳米锰氧化物材料。

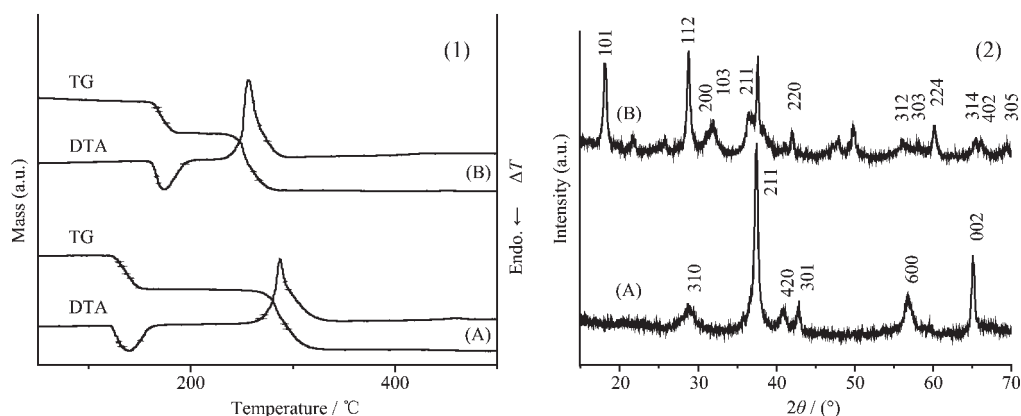


图 4 水体系单斜草酸锰和乙醇-水体系产物正交草酸锰草酸锰的 TG-DTA 曲线(1)和煅烧产物的 XRD 图(2)

Fig.4 TG/DTA curve (1) and XRD patterns (2) of monoclinic  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A) obtained in water solution and orthorhombic  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (B) in ethanol-water solution

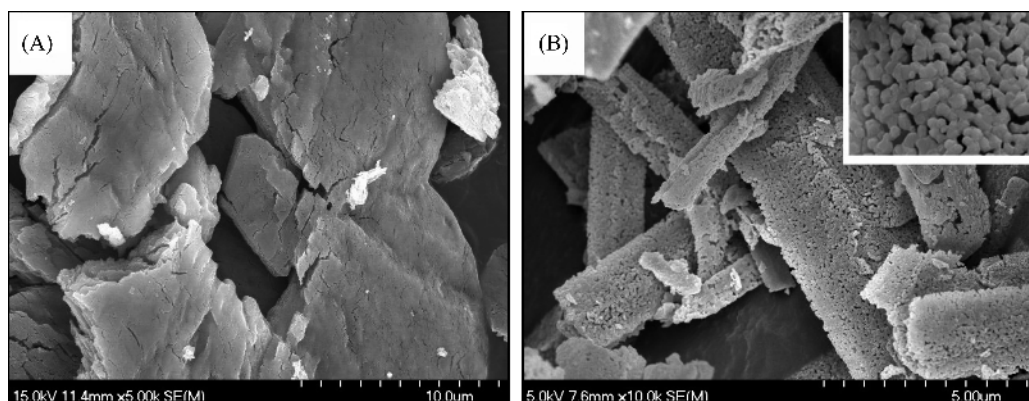


图 5 水体系单斜草酸锰(A)及乙醇-水体系产物正交草酸锰草酸锰(B)煅烧后样品的扫描电镜照片

Fig.5 SEM images of calcined samples of monoclinic  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A) obtained in water solution and orthorhombic  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (B) in ethanol-water solution

以草酸锰为前驱体煅烧制得的锰氧化物, 其氧化价态与煅烧条件(升温速率、煅烧温度、煅烧时间、气氛等)有很大关系<sup>[21]</sup>。Donkova 等<sup>[22]</sup>以单斜草酸锰为前驱体 300 °C煅烧 1 h 的产物为四氧化三锰, 前驱体叶片状形貌细化为纳米粉体。根据我们的实验结果, 单斜草酸锰 300 °C煅烧 5 h 产物为二氧化锰, 且产物并没有明显粉体化。产生这种差别的原因, 可能是由于煅烧产物聚集, 与气体接触的有效表面积减少, 降低了二氧化锰还原为低价态锰氧化物的反应活性所致。而正交草酸锰则由于分解过程中表

面产生大量纳米孔洞, 表面积增大, 反应产生的一氧化碳将锰离子还原为较低价态的四氧化三锰。说明锰氧化物粒子的聚集状态对热分解进程有重要影响。单斜草酸锰与正交草酸锰热分解性质的这些差别, 同样可从二者热分解动力学参数的差异上反应出来。

### 2.3.2 非等温热分解动力学参数的测定

图 6A 及图 6B 分别为单斜草酸锰和正交草酸锰在不同升温速率条件下的 TG-DTA 曲线, 可以看出两种产物的热分解均分为两个阶段, 分别对应产

物的脱水及分解为锰氧化物阶段。在图中找出 DTA 曲线上的  $T_p$ , 根据 Flynn-Wall-Ozawa 方程, 分别对两种不同晶型草酸锰的两个热分解阶段分别以  $\lg\beta$

对  $1/T_p$  作图, 并拟合得到两条直线和相应的直线方程, 如图 7 所示。采用文献<sup>[23]</sup>报道的方法, 可进一步求得两步分解反应的反应进度( $X$ )和反应级数( $n$ )。

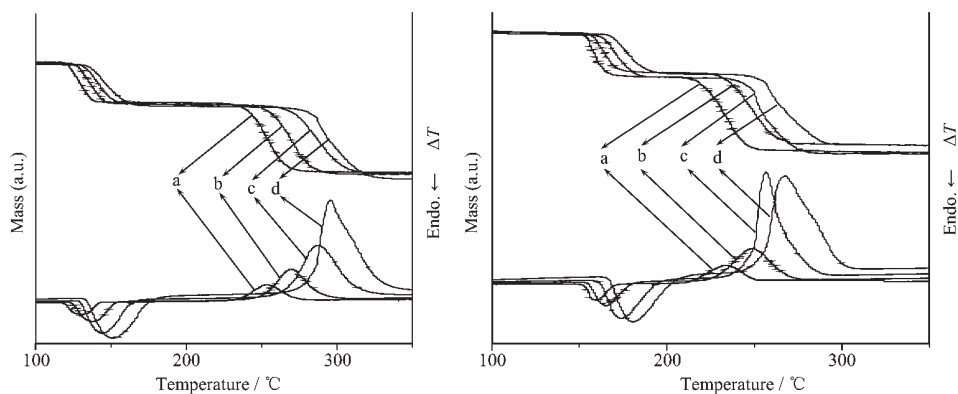


图 6 水体系产物单斜二水草酸锰(A)和乙醇-水体系产物正交二水草酸锰(B)在不同升温速率下的 TG-DTA 曲线  
Fig.6 TG/DTA curve of monoclinic  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A) and orthorhombic  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (B) under air atmosphere in  $2.5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  (a);  $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  (b);  $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  (c);  $15^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  (d)

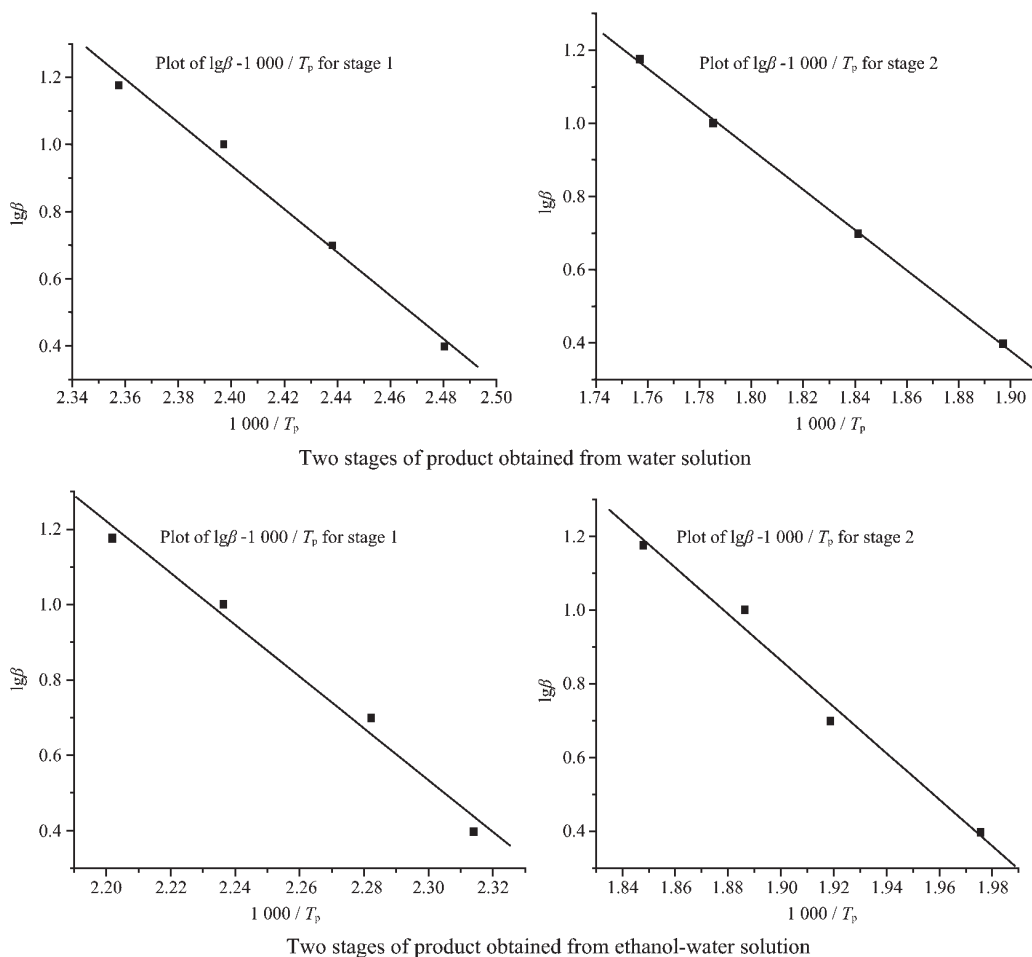


图 7 水体系产物单斜二水草酸锰(A)和乙醇-水体系产物正交二水草酸锰(B)脱水及分解为锰氧化物阶段的  $\lg\beta \sim 1/T_p$  曲线  
Fig.7 Plot of  $\lg\beta \sim 1/T_p$  for stage 1 and plot of  $\lg\beta \sim 1/T_p$  for stage 2 of monoclinic  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A) and orthorhombic  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (B)

单斜草酸锰分解第一阶段脱去两分子结晶水: $\lg\beta=16.4129-6448.4/T_p$ ; 相关系数  $R_2=0.9949$ ,  $SD=0.0425$ , 表观活化能  $E=117.39\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 反应进度为 0.64, 反应级数为 0.9; 第二阶段(200 °C后)脱水单斜草酸锰分解为二氧化锰: $\lg\beta=10.8609-5517.7/T_p$ ; 相关系数  $R_2=0.9989$ ,  $SD=0.0109$ , 表观活化能  $E=100.45\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 反应进度为 0.49, 反应级数为 2.1。与动态氮气气氛下二水草酸锰的分解相比, 脱水阶段活化能高于文献值<sup>[24]</sup>, 而分解阶段活化能与文献值接近<sup>[25]</sup>, 说明二水草酸锰脱水阶段受分解条件(气氛)影响较大, 而草酸锰分解为锰氧化物阶段受分解条件影响较小。

尚未见有关正交二水草酸锰脱水及分解为锰氧化物的报导。实验条件下正交二水草酸锰的分解, 第一阶段脱去两分子结晶水: $\lg\beta=16.3421-6873.1/T_p$ ; 相关系数  $R_2=0.9924$ ,  $SD=0.0517$ , 表观活化能  $E=125.12\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 反应进度为 0.63, 反应级数为 1; 第二阶段(200 °C后)脱水正交草酸锰分解为四氧化三锰: $\lg\beta=12.8078-6286.5/T_p$ ; 相关系数  $R_2=0.9929$ ,  $SD=0.050$ , 表观活化能  $E=114.44\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 反应进度为 0.56, 反应级数为 1.5。

由以上结果可知, 单斜与正交草酸锰两个热分解阶段动力学参数各不相同。这一结果也与 Lfer<sup>[26]</sup>提出的“分子结构的微小变化将导致限速步骤活化能的变化, 进而影响到反应速率的改变”的结论相一致。结合图 1 及图 4 所反映出的单斜与正交草酸锰在化学稳定性和热稳定性上的显著差异, 我们认为可能单斜与正交草酸锰由于分子结构的差别使得脱水及分解为相应锰氧化物的具体历程不同有关(如正交草酸锰分解过程中锰离子被还原为较低价态的锰, 而单斜草酸锰煅烧产物则以二氧化锰的形态稳定存在), 导致了二者热分解动力学参数的差异。

### 3 结 论

(1) 初步探讨了不同溶剂体系对草酸锰矿物的调控行为, 发现与水互溶的有机-水溶剂体系对草酸锰具有显著的晶相、形貌调控作用。草酸锰矿物晶体形成过程中晶相的选择和形貌的形成与所用有机溶剂性质和结构有关。

(2) 对水体系产物与等比乙醇-水体系产物热分解性质的研究表明, 单斜草酸锰和正交草酸锰的热分解过程分为两个阶段: 脱水阶段和分解为相应锰

氧化物阶段。在空气气氛 300 °C时煅烧, 单斜草酸锰分解为二氧化锰, 正交草酸锰分解为四氧化三锰。煅烧得到的锰氧化物在保留前驱体宏观形貌的同时, 形成了新颖的多孔纳米组装体。

(3) 单斜草酸锰与正交草酸锰中结晶水、锰离子、草酸根离子键合方式的不同, 使得二者分解的具体历程不同, 导致了两种晶型草酸锰热分解动力学参数的显著差异。

### 参考文献:

- [1] Sheldrick W S, Wachhold M. *Angew. Chem.*, **1997**,**109**:214~234
- [2] He Y, Zhu Y F, Wu N Z. *Journal of Solid State Chemistry*, **2004**,**177**:2985~2990
- [3] Chen H I, Chang H Y. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**,**242**:61~69
- [4] Wang W S, Aggarwal M D, Choi J, et al. *J. Cryst. Growth*, **1999**,**198/199**:578~582
- [5] Clark H W, Rievert W J, Olken M M. *Microporous Materials*, **1996**,**6**:115~124
- [6] Hu M Z C, Payzant E A, Byers C H. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2000**,**222**:20~36
- [7] Manoli F, Dalas E. *J. Cryst. Growth*, **2000**,**218**:359~364
- [8] Falini G, Gazzano M, Ripamonti A. *Chem. Commun.*, **1996**, **9**:1037~1038
- [9] Dickinson S R, McGrath K M. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**:928~933
- [10] Chen S F, Yu S H. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**:115~122
- [11] YUE Lin-Hai(岳林海), JIA Zhi-Gang(贾志刚), JIN Da-Lai(金达莱), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2006**, **64**(7):623~628
- [12](a) Nayak S K, Jena P. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**,**81**:2970~2973  
(b) Lidstrom E, Hartmann O. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **2000**, **12**:4969~4974
- [13](a) Dollimore D. *Thermochim. Acta*, **1987**,**117**:331~363  
(b) Ga X, Dollimore D. *Thermochim. Acta*, **1993**,**215**:47~64  
(c) Nikumbh A K, Athare A E, Pardeshi S K. *Thermochim. Acta*, **1999**,**326**:187~192
- [14] GU Qing-Chao(顾庆超), LOU Shu-Cong(楼书聪). *Huaxue Yongbiao(化学用表)*. Nanjing: Jiangsu Science & Technology Press, **1979**.
- [15](a) Lerner E, Azoury E, Sarig S. *J. Crystal Growth*, **1989**,**97**: 725~730  
(b) Tung M S, O'Farrell T J. *Colloids Surf.*, **1996**,**110**:191~198
- [16] Fedorov V A, Belevantsev V I. *Journal of Molecular Liquids*, **2003**,**103**:83~98

- [17] Burgess J, Translated by ZHU Zhen-Xin(祝振鑫), XIANG Jia-Zhong(向家忠), ZHOU Hao-Zhi(周浩治). *Metal Ion in Solution* (溶液中的金属离子). Beijing: Atomic Energy Press, **1987**.107
- [18] Murakoshi K, Hosokawa H, Tanaka N, et al. *Chem. Commun.*, **1998**,**3**:321~322
- [19] Wulff G, Krist Z. *Kristallgeom.*, **1901**,**34**:949~956
- [20] Huizing A, Van Hal H A M, et al. *Mat. Res. Bull.*, **1977**,**12**: 605~611
- [21] Jacob M U, Perlmutter D D. *Thermochim. Acta*, **1981**,**49**:207~218
- [22] Donkova B, Mehandjiev D. *Thermochim. Acta*, **2004**,**421**:141~149
- [23] XU Jie(徐杰), DU Bao-Shi(杜宝石), WANG Wen-Xiang(王文祥). *Wuli Huaxue Xuebao(Chinese J. Phys. Chem.)*, **1991**,**7**(6):730~734
- [24] LI Jing-Hua(李靖华), ZHANG Gui-En(张桂恩), WANG Ge-Ming(王革命), et al. *Henan Shifan Daxue Xuebao(Ziran Kexue Ban)* (*Journal of Henan Normal University(Natural Science)*), **1992**,**20**(4):79~83
- [25] LI Jing-Hua(李靖华), ZHANG Gui-En(张桂恩), HUANG Shan(黄山). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1991**,**12**(11):1513~1516
- [26] QU Fu-Ping(瞿福平), YANG Yi-Yan(杨义燕), FENG Xu-Dong(冯旭东), et al. *Zhongguo Huanjing Kexue(China Environmental Science)*, **1999**,**19**(1):18~21

## 欢迎订阅《无机化学学报》

《无机化学学报》是由中国化学会主办、南京大学化学化工学院和配位化学研究所承办的我国无机化学基础性学术期刊,面向国内外发行。设有综述、研究快报、论文和研究简报等栏目,报道我国无机化学领域的基础研究和应用基础研究的创新研究成果,内容涉及固体无机化学、配位化学、无机材料化学、生物无机化学、有机金属化学、理论无机化学、超分子化学和应用无机化学、催化等。着重报道新的和已知化合物的合成、热力学、动力学性质、谱学、结构和成键等。

《无机化学学报》编辑委员会由50位学术造诣深厚的化学家组成,其中中国科学院院士17位。游效曾院士担任主编。

《无机化学学报》已被美国《科学引文索引》(SCI)网络版、美国《化学文摘》(CA)、《中国学术期刊文摘》(中、英文版)、《中国科技论文与引文数据库(CSTPCD)》、《中国科学引文数据库》、《中文科技期刊数据库》、《中国期刊全文数据库》、《中国核心期刊(遴选)数据库》、中国台湾华艺《中文电子期刊服务》等国内外多种著名检索刊物和文献数据库摘引和收录,是读者公认的我国重要的核心学术期刊,有极高的学术价值。

《无机化学学报》为月刊,大16开本,200页,铜版纸印刷。2007年定价28.00元/册,全年336.00元。国内邮发代号28-133,欢迎国内读者到当地邮局订阅,国外读者可通过中国国际图书贸易总公司订阅。若通过邮局订阅有困难或错过订阅,请直接与编辑部联系。

竭诚欢迎广大科技工作者、科研单位、高等院校、图书馆订阅。

通讯地址:南京市南京大学化学楼

电话:025-83592307

网址:<http://wjhxxb.nju.edu.cn>

邮编:210093

传真:025-83592307

E-mail:wjhx@nju.edu.cn