

Birnessite 型锰氧化物的合成研究进展

吴忠帅 张向东* 臧健 荣欣

(辽宁大学化学科学与工程学院 沈阳 110036)

摘要 通过水热法、氧化还原沉淀法、溶胶-凝胶法、高温固相化学反应法、模板法等常见层状 Birnessite 锰氧化物的合成方法的介绍,阐述了二维层状锰氧化物的合成及反应产物控制,综述了 Birnessite 锰氧化物在功能性材料研究方面的一些最新进展。

关键词 层状 水钠锰矿 合成 锰氧化物

Recent Progress on the Synthesis of Birnessite-type Manganese Oxide

Wu Zhongshuai, Zhang Xiangdong*, Zang Jian, Rong Xin

(College of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036)

Abstract This article reviewed the recent process on the synthesis and reaction conditions for the production of layered birnessite manganese oxide through six synthetic methods. The methods included hydrothermal method, redox precipitation method, sol-gel method, high temperature solid phase chemical method, templating reaction. The developing trends of birnessite-type manganese oxide to be used in the functional material were also discussed.

Key words Layered, Birnessite, Synthesis, Manganese oxide

Birnessite(以下简写 Bir)型锰氧化物(亦称水钠锰矿,分子式 $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ^[1]),在自然界中广泛存在于土壤及沉积物中,是一类二维层状^[2]锰氧化物,层间距约 0.7nm ^[1,3,4]。其片层由锰氧八面体 MnO_6 共边或共角构成,层间由水分子、 Na^+ (或其它金属离子)离子交互占据填充。层结构上每隔 6 个锰氧八面体 MnO_6 就有一个空位,使得整个八面体层带负电荷,与嵌入层间的阳离子通过静电作用保持层状结构的稳定。

由于 Bir 型锰氧化物具有的特殊层状结构,决定了它有很多优异的物理和化学性质,如导电性、磁性、离子交换、催化、选择性吸附等。利用其结构和性质制备的材料在很多领域也有着重要的应用,如做为分子筛^[5-9]、离子交换器^[7,11]、高效催化剂^[12,13]、磁性材料^[14]、二次电池电极材料^[15-17]、电化学^[17-19]、选择性吸附剂^[20-23]、纳米复合材料^[24-26]和硫化处理剂^[27]等。因此,相关研究引起了众多科学工作者的关注。

Bir 型锰氧化物常见的合成方法有水热法^[28-34]、氧化还原沉淀法^[35-43]、溶胶-凝胶法^[44,45]、高温固相化学反应法^[46-48]、模板法^[7,49-56]等。本文重点综述了 Bir 型锰氧化物的合成方法以及它们在功能性材料研究方面的一些最新进展。

1 水热法

水热法是液相反应的一种,一般在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 间温和条件下完成反应。该方法应用于制备 Bir,是将两种或两种以上的固体反应物,如氧化物、氢氧化物或 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 等无机锰盐溶解于水中,配成一定浓度的混合溶液,经搅拌后,转移到高压釜中,控制一定的水热温度和水热时间,

吴忠帅 男, 24 岁, 硕士生, 现从事锰氧化物合成及应用研究。*联系人, E-mail: xdzhang@lnu.edu.cn

辽宁省科技厅基金(20031028)沈阳市科技局基金(1022037-1-07)资助项目

2005-09-27 收稿, 2006-01-19 接受

在自生压力下完成反应。

Feng 等^[28,29]采用水热法合成了多种层状 Bir 氧化物。典型的反应是, 将一定量的 0.6mol/L 的 NaOH 和 2mol/L 的 H₂O₂ 溶液混合, 在强烈搅拌下, 注入 Mn(NO₃)₂ 溶液中, 搅拌 25min 后过滤。将沉淀转移到高压釜中, 以 2mol/L NaOH 为溶剂, 150℃老化 16h, 经过滤、洗涤、干燥即可得到纯度高、晶型好的 Na-Bir 氧化物。若用 MOH(M=Li⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺等)碱溶液代替 NaOH 溶液, 可得到 M-Bir 型化合物。Xu 等^[30]报道了以 Na-Bir 和 Ni-Bir 为前驱体, 分别采用间接和直接水热方法合成具有三明治结构的混合层状 Ni(OH)₂-Bir 氧化物。Etienne 等^[31]和 Caillot 等^[32]采用酸化-水热法, 将 KMnO₄ 溶液注入有聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 滴加 HNO₃ 调节 pH, 170℃水热处理, 得到结晶性很好的 K-Bir 型锰氧化物。类似, Chen 等^[33]采用 NaMnO₄ 代替 KMnO₄, 也得到了具有层状结构的 Na_{0.35}MnO₂ · 0.7H₂O 化合物。

Na-Bir 型氧化物是水热反应比较易得的 Bir 氧化物之一, 它在环境保护中有许多应用, 参与土壤中许多化学过程。例如阳离子吸附、与金属离子间的氧化还原反应、作为土壤有机物形成的催化剂等。Bir 能够氧化许多土壤中的无机污染物, 如 AsO₃³⁻^[20]、SeO₃²⁻^[21]、Cr³⁺^[22]或[Fe(CN)₆]³⁻^[23], 这是由于具有变价离子的 Bir 型锰氧化物在这些化学过程中可以进行 Mn²⁺与 Mn³⁺间的转化, 其氧化反应的产物变为无毒或毒性更小, 可以保留在溶液中或被吸附在 Bir 氧化物表面。涂仕华等^[36]讨论了水钠锰矿对 Mn²⁺的持留机理以及 Mn²⁺被吸附后的去向, 对 MnSO₄、Mn(NO₃)₂ 和 MnCl₂ 三种金属锰盐对水钠锰矿晶体结构变化的影响进行了探讨, 发现随着吸附老化过程的进行, 吸附在矿物表面的锰逐渐扩散到晶格内, 置换性随之降低。

此外, 水热法亦是合成各种隧道状锰氧化物 Bir 型前驱体的好方法。一般分为两步: 先通过离子交换、酸化、室温老化等软化学过程制备层状或类似结构的前驱体, 然后经水热处理使前驱体进一步转变为层状或隧道状结构锰氧化物^[2], 如 Vernadite(1×∞)、Birnessite(2×∞)、Buserite(3×∞)、Pyrolusite(1×1)、Ramsdellite(1×2)、Hollandite(2×2)、Spinel(1×3)、Romanechite(2×3)、Todorokite(3×3)。表 1 给出了层状锰氧化物转化为隧道状结构锰氧化物的部分水热合成结果。

表 1 Na-Bir 经离子交换和水热处理转化为隧道状锰氧化物

Tab.1 The transformation from Na-Birnessite to manganese oxides with tunnel structures by ion-exchanged and hydrothermal treatment

金属离子	离子交换的产物	水热处理的产物
Ba ²⁺	M-Bir	M-romanechite ^[51]
Mg ²⁺ 、Ba ²⁺	M-Bir	M-Pyrolusite ^[51]
Mg ²⁺	Mg-Buserite	Mg-Todorokite ^[52]
Mg ²⁺	M-Bir	Mg-Todorokite ^[51,57]
Li ⁺	Li-Bir	Li-spinel ^[51]
K ⁺	K-Bir	K-Hollandite ^[51]
Rb ⁺ Cs ⁺	M-Bir	RUB-7 ^[53,54]
Mg ²⁺ 、Co ²⁺ 、Ni ²⁺ 、Cu ²⁺	M-Buserite	M-Todorokite ^[58]
	Ca ²⁺ 、Sr ²⁺ 、Ba ²⁺ 、 Co ²⁺ 、Al ³⁺ 、Y ³⁺ 、	
Eu、Tb、La	M-Buserite	M-Todorokite ^[55]
Li _x Al _m (OH) _m ^{z+}	Z ⁺ -Buserite	Lithiophorite ^[56]
Ni ²⁺	Ni-Bir	Sandwich ^[30]

总之, 采用水热法反应条件温和、污染小、能量消耗少^[59], 可获得粒径分布窄、团聚程度低、纯度高的 Bir 氧化物。难度在于反应温度和压力控制, 对反应物原料配比和纯度也有一定的要求。同时水热条件下, 能够对前驱体 Bir 型锰氧化物进行设计和组装, 是合成层状或隧道状锰氧化物及其纳米材料的好方法。

2 氧化还原沉淀法

氧化还原沉淀法是目前 Bir 氧化物合成中使用得最为广泛的一种方法, 包括 Mn^{2+} 盐的氧化^[7,37,38,41,42]、 MnO_4^- 盐的还原^[60]、 Mn^{2+} 盐和 MnO_4^- 盐之间的氧化还原^[61-64] 沉淀。

氧化法起步较早, 20 世纪 50 年代, Buser 等^[65] 在碱性介质中, 向 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 悬浮液通入空气或氧气, 获得了 Bir 氧化物。近年来, Suib 等^[42] 和 Lina 等^[7] 采用此法合成了多种 Bir。一般制备过程是: 室温条件下, 向 NaOH 和 MnCl_2 混合液中通入一定速率的空气流, 经老化制得 Na-Bir, 并以它为前驱体, 经离子交换得到 M-Bir (M=Fe, Co, Ni, Ca, Cd, K, Cs, Ba, Cu, Zn, Mg)。研究发现, 上述 M-Bir (包括 Na) 氧化物, 对铀具有不同的吸附性。当 pH=6 时, 碱土金属和过渡金属的 M-Bir 对铀有最大的吸附性; pH=4 时, 碱金属有最大吸附性, 但 K 型 Bir 除外 (pH=2)。Lina 等^[8] 报道了 Ca-Bir 对放射性核素 ^{241}Am 有高的选择吸附性。Alan 等^[6] 在研究层状 Na-Bir 或 K-Bir 的吸附性时, 发现 Bir 能有效地从核废料溶液中分离出痕量放射性核素 ^{137}Cs 、 ^{89}Sr 、 ^{90}Sr 、 ^{90}Y 和 ^{57}Co 。另外, 应用 Na-Bir 可以筛滤分离出 ^{63}Ni 、 ^{54}Mn 、 ^{59}Fe 、 ^{65}Zn 和 ^{236}Pu 等放射性核素。这是由于 Bir 经过酸 (pH=4 左右) 处理后, 可在其层间和晶体表面上形成多个离子交换器, 有效孔直径为 3\AA ^[66]。利用 Bir 处理核废料不仅能够减少核废料和放射性物质排放到环境中去, 而且可大大降低在核废料管理和处理过程中的成本。

由于空气氧化法易产生黑锰矿等杂质, 很多研究者对该方法进行了改进^[37,38]。将反应分为两步: 先在 Mn^{2+} 盐溶液中加入 NaOH 溶液得到羟锰矿 ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) 沉淀; 然后在剧烈的搅拌下直至冷却, 羟锰矿中 Mn^{2+} 被溶液中的氧气或空气氧化为 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} , 同时存在非化学计量比的 Bir 氧化物。

20 世纪 90 年代以来, Feng 等^[35,67] 发展了一种更为简便的方法。室温下, NaOH 和 H_2O_2 溶液按一定比例混合后, 搅拌下缓慢注入到 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 经室温老化或水热老化方式都可得到 Na-Bir 氧化物。X 射线粉末衍射测试结果表明, 水热老化方式较室温老化方式的晶化效果更好。用 $\text{MOH}^{[39-41,48]}$ (M=Li, K, Rb, Cs 等) 碱溶液代替 NaOH, 则可得到相应 M-Bir 型氧化物。

近来, 人们也使用葡萄糖^[44]、富马酸^[34]、 $\text{KI}^{[68]}$ 等还原剂, 合成 Bir 氧化物。但相对于上述氧化还原法或水热法, 这些方法仍存在团聚、粒度分布宽, 分散性差等不足。

3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法合成 Bir 氧化物基本过程可描述为:



与水热法相比, 溶胶-凝胶法得到的 Bir 晶化效果更好。Ching 等^[44] 报道了以葡萄糖为还原剂合成 Bir 氧化物。具体制备方法是: 利用 KMnO_4 (或 NaMnO_4) 溶液与葡萄糖混合, 搅拌后得到干凝胶; 然后煅烧干凝胶得到 K-Bir。当 K/Mn 比例不同时, 可能会得到 Bir 型或锰钡矿型产物。若用 NaMnO_4 代替 KMnO_4 , 产物皆为 Bir 氧化物, 说明 Na^+ 起到了模板剂的作用, 对形成 Bir 型产物有利。

Stanton 等^[3] 采用溶胶-凝胶法, 在非水条件下, 还原高锰酸四乙铵 (TBAMnO_4), 制备了 Bir 薄膜。所得薄膜表面光滑、厚度均一。制备过程中若掺杂碱金属, 则可得到唯一的 Bir 相产物。该薄膜在玻璃、石英等物质表面涂层研究中有潜在的应用。Renuka 等^[45] 将 KMnO_4 溶解在 KOH 溶液中, 搅拌下将该溶液加到羟胺溶液中, 静置后形成深褐色凝胶, 干燥形成黑色凝胶, 400°C 灼烧可得到黑色粉末, 经洗涤、干燥可得到水钠锰矿型二氧化锰。

比较而言, 溶胶-凝胶法是一种有效制备 Bir 型锰氧化物及氧化物薄膜的方法。相对于水热法和氧化还原沉淀法, 溶胶-凝胶法得到的产物颗粒细小、晶化效果好、纯度较高、原理简单, 但溶剂选

择、pH大小、加水量、陈化时间和煅烧温度等影响因素众多，因而对合成反应条件要求较高。

4 高温固相化学反应法

高温固相化学反应法一般用来合成隧道状和层状锰的氧化物前驱体。通常以 MnCO_3 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 $\text{Mn}(\text{AC})_2$ 等金属锰盐为锰源，碱金属化合物 M_2CO_3 、 MOH 、 MNO_3 、 MAC 等为模板。

利用此方法合成层状锂锰氧化物^[47,48,69]时，先经高温固相反应制备层状 Na_xMnO_2 ，再经离子交换得到产物 Li_xMnO_2 。利用 Li_xMnO_2 制备的层状二次锂离子电池，与普通锂锰电池相比，具有比容量高、循环性能较好等优点，而且层状结构比其它任何结构具有更大的可逆锂的嵌入能力，这些良好的电化学性质^[18]引起了人们很大的兴趣。Omomo 等^[69]利用类似的方法成功地合成了具有层状结构的 H-Bir，并以 H-Bir 氧化物为前驱体，进行了相应氧化物的十六胺插层反应研究。

此外，Gaillot 等^[46]采用高温热分解 KMnO_4 法，制备了 K-Bir 氧化物。将粒度小于 $50\mu\text{m}$ 的 KMnO_4 于 800°C 热解 5h，冷却、洗涤产物，除去 K_2MnO_4 、 K_3MnO_4 等副产物，得到了分散性好的 K-Bir。朱新功等^[70,71]以此方法先获得 K-Bir，然后以 K-Bir 为前驱体，经离子交换后得到 H-Bir，再用 H-Bir 氧化物与 $1\text{mol/L Pb}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液进行离子交换，所得 Pb-Bir 或 Cr-Bir 在 LiOH 溶液中具有良好的放电/充电性能。因为，层间存在的 Pb 和 Cr 不仅起到稳定层状结构的作用，而且能够阻止层状结构向尖晶石结构转变。

高温固相法相对液相合成方法来说，合成工艺简单、无中间步骤、产率较高，不需要溶剂，避免或减少了液相反应中易出现的硬团聚现象，但存在固相配料的不均匀性及扩散较慢缺点，所得产物存在有粒度分布不均匀的问题^[59]。

5 模板法

模板法，亦称离子交换法或离子交换插层法。一般而言，模板法制备嵌入式 Bir 型氧化物多以层状 Na-Bir 为前驱物，控制一定的温度，以金属阳离子、有机物为模板剂，经离子交换，通过层间物质的脱出与嵌入，得到新的 M-Bir 氧化物。选择的模板剂在反应过程中同时起到模板、结构导向、空间填充、支撑、平衡电荷和配位等作用。

5.1 Bir 氧化物与金属离子交换

作为二维层状化合物，Bir 层间的金属离子(常见为 Na^+)和水分子等很容易通过离子交换而脱出，可制备包括 H 型在内的含有各种不同离子的 M-Bir 氧化物^[51-56]。

Lina 等^[7]以空气氧化法先合成 Na-Bir，再进行离子交换处理，最后采用水热方法老化制备 M-Bir，具体方法是：将 2g Na-Bir 和 0.2mol 的无机盐($\text{M}=\text{Mg}$ 、 Ni 、 Co 、 Cs 、 Ca 、 Ba 、 K 、 Li 、 Cu 和 Zn)溶解于 250mL 的聚碳酸酯瓶中，进行离子交换反应 6h，所得沉淀洗涤、过滤、干燥后，溶解形成悬浮液转移到高压灭菌釜里， 155°C 水热处理 8h，制得产物 M-Bir。冯雄汉等^[72]在碱性介质中采用恒温水浴或冰水浴方式老化合成 Na-Bir，然后采用离子交换实现了由 Na-Bir 向 Mg-Bir 的转化。

5.2 Bir 氧化物与有机物分子(离子)交换

Bir 型锰氧化物与有机物进行插层反应，可以得到有机/无机层状复合材料，研究较多的是不同链长的有机胺与 Bir 氧化物的插层反应。Wortham 等^[31]以 K-Bir 型锰氧化物前驱体与质子化烷基胺进行插层反应，得到了嵌入式产物 $(\text{alkylamine})_{0.45}\text{MnO}_2$ 。一般来说，随着所嵌入有机物碳链的增长，Bir 氧化物的层间距逐渐扩张。Liu 等^[49]报道了从甲胺到丁胺、四甲铵(TMA)到四丁铵(TBA)等有机化合物对 Bir 氧化物的插层嵌入反应。Ching 等^[52]将质子化的 H-Bir，分别与正己胺和正辛胺离子交换，得到了相应的正己胺-Bir、正辛胺-Bir 嵌入物。Feng 等^[41]采用还原法合成 K-Bir，再用 HNO_3

酸化得质子化 H-Bir。对 H-Bir, 以乙二胺、己二胺、辛二胺和四烷基氢氧化铵等有机胺为交换目标, 进行插层离子交换反应。大量研究表明, Bir 氧化物具有很好的热稳定性, 在制备复合材料时, 可通过控制反应条件来控制其剥离/自组装过程。Liu 等^[25]报道通过剥离/自组装过程制备了聚阳离子(单体为二烯丙基二甲基氯化铵)/Bir 型插层纳米复合材料。研究表明, Bir 型锰氧化物的无机/有机纳米复合材料^[23-25]除可作为分子筛、二次锂电池、催化剂等外, 还可用来制作大容量蓄电池以及电容器的电极。

6 结语

水热法、氧化还原沉淀法、溶胶-凝胶法属于液相法。除都具有液相合成的特点外, 还有各自的特点: 水热法反应温度相对较低, 反应条件温和, 产物粒径分布窄, 团聚程度低, 产物纯度相对较好, 但对原料的纯度和配比选择要求苛刻; 氧化还原沉淀法在常温常压下进行, 操作简便易行, 但得到产物的粒度分布相对较宽, 纯度不高, 容易团聚, 粒子分散性较差; 溶胶-凝胶法原理简单, 化学均匀性好, 纯度较高, 但实验步骤多、反应的影响因素多。从晶化效果看, 溶胶-凝胶法优于水热法和氧化还原沉淀法, 但水热法要优于氧化还原沉淀法。高温固相化学反应法, 与液相合成方法相比, 具有合成工艺简单、无中间步骤、产率较高、避免或减少液相合成中易出现的硬团聚现象等优点, 但反应一般要求高温, 存在粒度分布不均匀等缺点。模板法原理简单, 操作简便, 不足的地方是产物纯度不高, 对模板剂选择要求很高, 但模板法非常利于制备有机/无机纳米复合材料。此外, 水热法为合成新型隧道状锰氧化物和有机/无机纳米复合材料的提供了一条捷径, 也是一种比较好的老化方法。总之, 在做好目标产物设计的基础上, 综合应用上述各方法, 进行相关产物合成与组装, 完全可以得到结构性能优良的 Bir 型氧化物及其复合材料。

参考文献

- [1] V V Vol'khin, O A Pogodina, G V Leont'eva. *J. Gene. Chem.*, 2002, 72(2): 173~177.
- [2] Q Feng, H Kanoh, K Ooi. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9(2): 319~333.
- [3] C Stanton, M H Steven, P G Timothy et al. *Micropo. Mesopo. Mater.*, 2004, 76: 41~49.
- [4] Y Ma, J Luo, S L Suib. *Chem. Mater.*, 1999, 11: 1972~1979.
- [5] Q Feng, H Kanoh, Y Miyai et al. *Chem. Mater.*, 1995, 7: 1226~1232.
- [6] Alan D, P Martyn, H Risto et al. *J. Mater. Chem.*, 2000, 10: 1867~1874.
- [7] A A Lina, D Alan. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12: 1381~1386.
- [8] A A Lina, D Alan, H Risto. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13: 2963~2968.
- [9] 阎继娜, 施剑林, 陈航榕 等. *无机材料学报*, 2003, 18(4): 725~730.
- [10] 朱晓燕, 叶瑛, 沈忠悦. *有色金属*, 2004, 156(14): 61~64.
- [11] D C Golden, C C Chen, J B Dixon. *Science*, 1986, 231: 717~720.
- [12] C Tournassat, L Charlet, D Bosbach et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 493~500.
- [13] A A Lina, D Alan, P Airi. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13: 2969~2974.
- [14] S Mori, C H Chen, S W Cheonq. *Nature*, 1998, 392: 473~476.
- [15] B J Aronson, A K Kinser, S Passerini et al. *Chem. Mater.*, 1999, 11: 949~957.
- [16] P L Goff, N Baffier, S Bach et al. *Mater. Res. Bull.*, 1996, 31: 63~75.
- [17] Q Feng, Y Higashimoto, K Kajiyoshi et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2001, 20(3): 269~271.
- [18] H Kanoh, W P Tang, Y Makita et al. *Langmuir*, 1997, 13: 6845~6849.
- [19] M Nakayama, S Konishi, H Tagashira et al. *Langmuir*, 2005, 21: 354~359.
- [20] B A Manning, S E Fendorf, B Bostick et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 976~981.
- [21] M J Scott, J J Morgan. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 1993~1996.
- [22] D Banerjee, H W Nesbitt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 1671~1687.
- [23] R Thilo, S Andrea, M Tim. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 821~825.
- [24] X J Yang, Y Makita, Z H Liu et al. *Chem. Mater.*, 2003, 15: 1228~1231.
- [25] Z H Liu, X J Yang, Y J Makita et al. *Chem. Mater.*, 2002, 14: 4800~4806.
- [26] D J Jones, E Wortham, J Rozière et al. *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, 65: 235~239.
- [27] J D Donald, S M Grimes, A D Houlson. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, 19: 1995~1996.
- [28] Q Feng, L Liu, K Yangisawa. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, 19: 1567~1570.

- [29] L H Liu, Q Feng, K Yanagisawa. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, 19: 2047~2050.
- [30] Y H Xu, Q Feng, K Kajiyoshi and et al. *Chem. Mater.*, 2002, 14: 697~703.
- [31] W Etienne, B Bernard, J J Deborah. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14: 121~126.
- [32] A C Gaillot, B Lanson, V A Drits. *Chem. Mater.*, 2005, 17: 2959~2975.
- [33] R J Chen, C Tom, Z Peter et al. *Sol. Sta. Ioni.*, 1996, 86-88: 1~7.
- [34] J Morales, L Sánchez, S Bach et al. *Mater. Lett.*, 2002, 56 :653~ 659.
- [35] Q Feng, L Liu, K Yanagisawa. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, 19(17):1567~1570.
- [36] 涂仕华, G J Rac. *植物营养与肥料学报*, 1994, 1: 91~97.
- [37] R Giovanna, E Stahli, W Feitknrecht. *Helv. Chim. Acta*, 1970, 53: 209~220.
- [38] R Giovanoli, E Stahli, W Feitknecht. *Helv. Chim. Acta*, 1970, 53: 453~464.
- [39] Prieto, M Delarco, V Rives. *Thermochimica Acta*, 2003, 401: 95~109.
- [40] Q Feng, K Yanagisawa, N Yamasaki. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, 16: 110~112.
- [41] Q Feng. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2003, 22: 999~1001.
- [42] J Cai, S L Suib. *Inorg. Chem. Commun.*, 2001, 4: 493~495.
- [43] Q M Gao, O Giraldo, W Tong et al. *Chem. Mater.*, 2001, 13: 778~786.
- [44] S Ching, D J Petrovay, M L Jorgensen et al. *Inorg. Chem.*, 1997, 36: 883~890.
- [45] R Renuka, S Ramamurthy. *J. Power. Source*, 2000, 87: 144~152.
- [46] A C Gaillot, D Flot, V A Drits et al. *Chem. Mater.*, 2003, 15:4666~4678.
- [47] A R Armstrong, P G Bruce. *Nature*, 1996, 381: 499~500.
- [48] F Capitaine, P Gravereau, C Delmas. *Sol. Sta. Ioni.*, 1996, 140(89): 197~202.
- [49] Z H Liu, K Ooi, H Kanoh et al. *Langmuir*, 2000, 16(9): 4154~4164.
- [50] Z H Liu, X J Yang, K Ooi. *J. Coll. Inter. Sci.*, 2002, 265: 115~120.
- [51] Q Feng, Y Kazumichi, Y Nakamichi. *J. Porous. Mater.*, 1998, 5: 153~162.
- [52] D C Golden, C C Chen, J B Dixon. *Clays. Clay. Miner.*, 1987, 35: 271~280.
- [53] T Rziha, H Gies, J Rius. *J. Mineral.*, 1996, 8: 675~686.
- [54] L H Liu, Q Feng, K Yanagisawa et al. *J. Mater. Sci.*, 2002, 37(7): 1315~1320.
- [55] J Luo, Q H Zhang, A M Huang et al. *Inorg. Chem.*, 1999, 38(26): 6106~6113.
- [56] Q Feng, C Honbu, K Yanagisawa et al. *Chem. Lett.*, 1998, 27(8): 757~758.
- [57] Z H Liu, L P Kang, K Ooi et al. *J. Colloid. Inter. Sci.*, 2005, 285: 239~246.
- [58] S Ching, S Katarzyna, Krukowska et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1999, 294(2): 123~132.
- [59] B S Xu. *Nano Surface Engineering*, Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [60] W L Wang, H Jiang, Z Q Liu et al. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15: 1002~1010.
- [61] Y F Shen, S L Suib, O'Young et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116: 11020~11029.
- [62] 吴巧玲, 孙尧俊, 黄月芳 等. *测试学报*, 1998, 17(2): 20~23.
- [63] J Luo, S L Suib. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 10403 ~10413.
- [64] J Luo, Q H Zhang, S L Suib. *Inorg. Chem.*, 2000, 39: 741~747.
- [65] W Buser, P Graf, W Feitknacht et al. *Helv. Chim. Acta*, 1954, 37: 2322~2323.
- [66] Q Feng, H Kanoh, Y Miyai et al. *Chem. Mater.*, 1995, 7: 1226~1232.
- [67] L H Liu, Q Feng, K Yanagisawa. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, 19: 2047~2050.
- [68] R Chen, P Zavalij, M S Whittingham. *Chem. Mater.*, 1996, 8(6): 1275~1280.
- [69] Y Omomo, T Sasaki, M Watanabe. *Sol. Sta. Ioni.*, 2002, 151: 243~250.
- [70] X G Zhu, Z Y Wu, Y Zhao et al. *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, 2004, 9(6): 957~961.
- [71] 朱新功, 吴智远, 王敏 等. *化学学报*, 2005, 63(3): 229~233.
- [72] 冯雄汉, 谭文峰, 刘凡 等. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(2): 184~187.

Birnessite型锰氧化物的合成研究进展

作者: [吴忠帅](#), [张向东*](#), [臧健](#), [荣欣](#)
作者单位: [辽宁大学化学科学与工程学院 沈阳 110036](#)
刊名: [化学通报 \(网络版\)](#)
英文刊名: [Chemistry Online](#)
年, 卷(期): 2006(1)

引证文献(2条)

1. [赵俊](#) [负载型层状氧化锰分子筛的制备及催化氧化性能的研究](#)[学位论文]硕士 2011
2. [李金成](#) [负载锰氧化物滤料对高锰地下水处理技术研究](#)[学位论文]博士 2011

引用本文格式: [吴忠帅](#). [张向东*](#). [臧健](#). [荣欣](#) [Birnessite型锰氧化物的合成研究进展](#)[期刊论文]-[化学通报 \(网络版\)](#) 2006(1)