

# 层状 Birnessite 型锰氧化物的研究进展

刁贵强, 余林, 余倩, 孙明, 郝志峰, 范方强, 缪飞

(广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006)

**[摘要]** 锰氧化物材料具有优越的离子交换性能、吸附性能和氧化性能, 在可充锂电池、环保、高级分离技术、催化等领域有重要的潜在应用价值, 引起研究者的广泛兴趣。本文概述了锰氧化物中层状 Birnessite 型锰氧化物的结构特点, 介绍了其合成方法、应用现状等, 总结了层状 Birnessite 型锰氧化物的优点, 并对其研究发展趋势作了展望。

**[关键词]** 锰氧化物; 层状; Birnessite; 进展

## Research Progress in the Layered Birnessite-type Manganese Oxide

Diao Guiqiang, Yu Lin, Yu Qian, Sun Ming, Hao Zhifeng, Fan Fangqiang, Miao Fei

(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Manganese oxide has aroused widespread concern in recent years. Due to the remarkable properties of cation exchange capacity, adsorption and redox, manganese oxide has many important potential applications, such as rechargeable lithium battery, environmental protection, advanced separation technology, catalysis, etc. In this paper, the structure of layered birnessite manganese oxide was introduced. The recent process on the synthesized methods of layered birnessite manganese oxide was reviewed. The developing trends and the advantages of birnessite manganese oxide were also discussed.

**Keywords:** manganese oxide; layered; Birnessite; progress

锰的氧化物材料已被使用多年, 因其多样的结构和特殊性能成为一种颇具发展潜力的材料。最初用于颜料, 现在多用于电池材料、吸附材料、催化剂等。据报道, 锰的氧化物材料种类超过30种<sup>[1]</sup>, 锰的氧化物包括一系列不同结构的氧化锰。在自然界中广泛存在于海洋或淡水湖的底部、土壤及其沉积物中。

绝大部分锰氧化物的结构骨架是由共顶点和共面的MnO<sub>6</sub>八面体结构单元组成, 根据锰氧化物内部结构的形态可分为一维隧道状(或链状)结构、二维层状(或片状)结构、三维网络结构二氧化锰<sup>[2-5]</sup>; 其中, 具有隧道状和层状晶体结构的锰氧化物组成了从超微孔到介孔一个很大的孔状材料系列。在该系列中, 典型的隧道状锰氧化物材料有: 钙锰矿OMS-1(3×3), 隐锰

钾矿OMS-2(2×2), 这两种氧化物被认为是催化性能非常好的材料, 引起研究者的广泛研究。而层状的锰氧化物研究报道却不多, Birnessite(简写成Bir)包括一系列层状锰氧化物: 如水钠(钙、钾、复)锰矿(也称钠水锰矿)、α-MnO<sub>2</sub>、δ-MnO<sub>2</sub>等, 它们都具有相类似的结构。

层状Bir锰氧化物材料具有特殊层状结构, 其层间容易插入其他离子或分子, 使层状结构的锰氧化物具有很好的离子交换性能; 可制备电化学性能极好的电极材料; 对某些金属的吸附能力强(特别是对Co的吸附能力优越), 对强毒性的As(III)的氧化能力也很好, 可应用于环境污染的治理; 同时也可以作为其他类型的锰氧化物的前驱体, 制备出催化活性更高的锰氧化物催化剂。

[收稿日期] 2007-12-23

[基金项目] 广东省高等学校自然科学研究重点项目(06Z011); 广东省科技计划项目(2005B10201053); 广州市科技计划项目(2006J1-C0501); 广东省自然科学基金团队项目(04205301)

[作者简介] 刁贵强(1984-), 男, 广东惠州人, 硕士研究生, 主要研究方向为催化化学和催化新材料。

## 1 层状 Birnessite 型锰氧化物材料的晶体结构特点

层状 Birnessite 锰氧化物,其化学组成及晶体结构独特,颗粒细小,比表面大( $63\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>[6-7]</sup>。水钠锰矿分子式可以写成  $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{26}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Bir 型锰氧化物结构一般如图 1 所示<sup>[8]</sup>, 它是一类二维层状锰氧化物,其片层由锰氧八面体  $\text{MnO}_6$  共边或共角构成,层间由水分子、 $\text{Na}^+$ (或其它金属离子)相互占据填充,层间距约 0.7 nm,并随含水量和金属离子的不同而不同。有的层状锰氧化物层间不含金属离子或  $\text{H}_2\text{O}$ 。层结构上每隔 6 个锰氧八面体  $\text{MnO}_6$  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稳定的层状结构。Johnson 等<sup>[9]</sup>则认为 Bir 型锰氧化物层与层之间存在水分子和  $\text{OH}^-$  或者  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 夹层中的水束缚阳离子作用对层状化合物的热力学稳定性起了重要的作用。

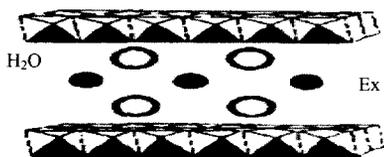


图 1 层状 Bir 型锰氧化物的结构示意图,  $\text{EX}=\text{K}^+, \text{Na}^+$  等离子

Fig.1 Structure of Layerd birnessite,  $\text{EX}=\text{K}^+ \text{ or } \text{Na}^+$ , etc

## 2 层状 Bir 型锰氧化物材料的制备

制备层状 Bir 型锰氧化物的方法很多。根据吴忠帅等<sup>[10]</sup>和曾荣华等<sup>[11]</sup>分别对层状 Bir 型锰氧化物常见的合成方法作的总结,合成层状锰氧化物的方法可分为干法,湿法以及干湿法。

### 2.1 干法

干法的典型是高温固相化学反应法。通常是将原料在高温下用不同金属离子为模板通过固相反应得到各种隧道状或层状的锰氧化物,或使高锰酸钾(钠)等在高温下分解成锰氧化物。高温固相化学反应法中,模板离子的大小和数量决定了层间距的宽度<sup>[10]</sup>。

Qi Feng 等<sup>[12]</sup>总结报道了用 Li、Na、K 为模板可在不同的温度范围内制备了一系列元素组成各不相同的孔状或层状锰氧化物;层状钠锰氧化物系列中的  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  和  $\beta\text{-NaMnO}_2$  应分别在低温和高温下才能形成。Gaillet 等<sup>[13]</sup>将粒度小于  $50\ \mu\text{m}$  的  $\text{KMnO}_4$  于  $800\ ^\circ\text{C}$  热解 5 h 后经冷却、洗涤等步骤后制备出双层的 Bir 氧化物。这种高温热分解  $\text{KMnO}_4$  法得到了分散性好的 K-Bir。

高温固相法合成工艺简单、无中间步骤、产率较高、避免或减少液相合成中易出现的团聚现象,但反应要求的温度一般较高,且粒度分布不均匀。

### 2.2 湿法

湿法是在溶液中进行的方法,也称液相反应法,包括水热

法,氧化还原沉淀法,离子交换法等。

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 型锰氧化物,是将两种或两种以上的固体反应物,如氧化物、氢氧化物或  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{MnSO}_4$  等无机锰盐溶于水配成一定浓度的混合溶液,经搅拌转移到高压釜中,控制一定的水热温度和水热时间来制备的。而 Rongji 等<sup>[14-15]</sup>仅用  $\text{KMnO}_4$  溶液结合水热法就制备出了  $\text{K}_x\text{MnO}_2$  氧化物,后来研究发现在  $\text{NaMnO}_4$  溶液中滴加少量的  $\text{HNO}_3$  用同样的方法,可以快速地合成出层状结构的 Bir 型锰氧化物。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。

氧化还原沉淀法一般在常温常压下进行。氧化还原法应用得较早<sup>[16-17]</sup>: Cole 等在沸腾的高锰酸钾溶液中逐滴加入浓盐酸溶液,剧烈搅拌即得 Bir 型锰氧化物;后来 Wadsley 等在羟锰氧化物中通入氧气使其氧化生成 Bir 型锰氧化物;1954 年 Buser 等又用醋酸溶液与高锰酸钾溶液混合后在一定温度下搅拌合成 Bir 型锰氧化物。McKenzie R M 指出层状 Bir 型锰氧化物应通过还原高锰酸钾(或高锰酸钠)或氧化羟锰矿  $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$  来制备;冯雄汉等<sup>[15]</sup>在这个基础上系统地研究了碱性介质中合成水钠锰矿的几个影响因素的作用规律,并指出目前在碱性介质中合成层状 Bir 型锰氧化物仍是较普遍的合成方法。氧化还原沉淀法,操作简便易行,但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。

离子交换法也是液相反应法的一种类型,它是控制在一定温度下,将层状锂锰的前驱体(一般为层状  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ )与锂的卤化物  $\text{LiX}$  混合溶液加热回流,使钠离子与锂离子之间发生交换而得到层状锂锰氧化物的一种方法。其流程简单,反应所需温度较低,但其反应时间稍长,产品纯度不太高。通常影响离子交换的主要因素有温度,溶液的浓度,溶液的用量。

### 2.3 干湿法

溶胶-凝胶法归类为干湿法。其原理简单,化学均匀性好,纯度较高,但实验步骤多、反应的影响因素多。孙洁等<sup>[18]</sup>用溶胶凝胶法研究了富马酸 Span80 和 Tween80 制备纳米锰氧化物的稳定性等,但没有对其形貌做深入的研究说明该纳米锰氧化物是否为层状。O.Prieto 等<sup>[19]</sup>用多元醇作为还原剂的溶胶-凝胶法,用葡萄糖或聚乙烯醇与高锰酸钾溶液混合快速搅拌合成了水钠锰矿石和碱硬锰矿石型锰氧化物,该方法简便快捷,仅需搅拌很短的时间后干燥 2 h 即可得层状锰氧化物。

模板法也可归类为干湿法,是加入有机或无机模板剂来制备锰氧化物的方法,利于制备有机/无机纳米复合材料,原理简单,操作简便,不足的是产物纯度不高,对模板剂选择要求却很高。Xiaodan Sun 等<sup>[20]</sup>在一定浓度的氢氧化钠中,加入十六烷基三乙基溴化铵溶液,然后再加入硫酸镁在  $70\ ^\circ\text{C}$  搅拌 2.5 h 制备出了层间距 3.81 nm 的层状锰氧化物。Yang Xiao-jing 介绍了一种石墨作模板合成氧化石墨/水钠锰矿型锰氧化物纳米复

合材料的新合成法<sup>[21]</sup>。

另外,茶丽梅等<sup>[22]</sup>还用脉冲激光沉积(PLD)法成功地制备了双层钙钛矿结构的锰氧化物单相薄膜。

小层间距的层状氧化锰,可用上述任一种方法制备,而大层间距的介稳相层状氧化锰只能通过湿法制备。从晶化效果来看,溶胶-凝胶法优于水热法和氧化还原沉淀法,但水热法优于

氧化还原沉淀法;且水热法被认为是最有效的结构转变的方法<sup>[10]</sup>。

不同的制备方法会制备出不能性能的锰氧化物,它们可以互相转化,如图2所示<sup>[16]</sup>。在做好目标产物设计的基础上,可根据图中的理想状态下的关系,综合应用上述各方法,进行相关产物合成与组装,合成结构性能优良的Bir型氧化物及锰氧化物复合材料。

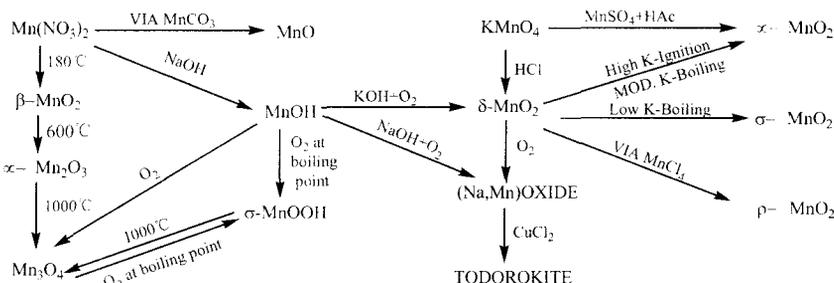


图2 部分锰氧化物之间的转换关系

Fig.2 Relations between the various synthetic oxides of manganese

### 3 锰氧化物材料的应用

孔状与层状锰氧化物材料制备方法多样而具有优异的阳离子交换性、分子吸附性、氧化还原性、电化学性和磁性,因此在高级可充电电池的阳极材料、吸附剂、高级分离和化学传感技术、离子导体、多相催化、有毒废水处理、放射性废物处理,以及作为合成有机-无机复合材料前驱体等领域都有着重要或潜在的应用价值。

#### 3.1 锂电池的电极材料

锰氧化物作为电极材料研究很多,有关锰氧化物的Li插层电化学研究,以前多集中在孔道较小的尖晶石型结构的研究,近年转向了层状结构。目前,层状Bir型锰氧化物是锂离子电池的正极材料研究应用最广泛的锰氧化物,掺杂锂离子后的层状锂锰氧化物<sup>[23]</sup>被认为是电化学性能极佳的材料,其理论容量高达285 mAh/g,层状LiMn正极材料还可以通过以下方式使其电化学性能得到进一步的提高:通过掺杂半径较小的金属离子、较大的过渡金属离子及大尺寸非过渡金属离子,来规整正极材料中的阳离子分布、抑制结构相变;通过提高晶格的无序化程度使材料结构的稳定性得以提高;通过改进制备工艺和制备方法,或用自组装法把层状的Bir氧化物覆盖在C纳米氧化物的表面,均可以改善层状锂电池电极材料的性能。Bir层状锰氧化物被认为是最好的锂电池电极材料<sup>[24-26]</sup>。

#### 3.2 阳离子交换材料

层状结构的Bir型锰氧化物 $MnO_6$ 八面体结构层带负电荷,层间带正电的阳离子而存在静电引力,因此,层电荷密度对层间离子的浸出与插入有很大的影响,层间离子的浸出与插入会改变层间距。层电荷密度大的层状Bir型锰氧化物,层间距较

难扩大,大阳离子不容易进入,适合于作离子筛。层电荷密度小的层状Bir型锰氧化物,用具有较高水化能力的 $Mg^{2+}$ 交换 $Na^+$ 形成的 $Mg$ -Bir钠锰矿,是水热软化学合成大孔道锰氧化物的理想前驱体。王永在等<sup>[22]</sup>描述了层状Bir型锰氧化物对碱金属和碱土金属的吸附能力如下:  $Li < Na < Cs$ ,  $K < Rb$ ,还指出锰氧化物分子筛性能不同,其吸附的不同离子半径的金属离子将根据锰氧化物的孔径大小或层间距大小而被交换到骨架上,或者进入其孔径内或层间。

#### 3.3 吸附材料、污染物处理材料

Bir型氧化物在环境保护中有许多应用,可参与土壤中的许多化学过程。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型氧化物能够氧化许多土壤中的无机污染物,可以使产物变为无毒或毒性更小,而被吸附的物质可保留在溶液中被吸附在Bir型氧化物表面。

研究表明<sup>[27]</sup>,水钠锰矿对二价金属离子如 $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ 等具有很强的吸附能力,特别是对 $Mn^{2+}$ 的亲合力极大。该矿物在 $pH=6.0$ 时对 $Mn^{2+}$ 的吸附量比2:1型粘土矿物(蒙脱石和蛭石)高10倍,比1:1型粘土矿物(高岭石)和铁、铝氧化物高30倍。涂仕华等<sup>[28]</sup>研究了水钠锰矿(Birnessite)对 $Mn^{2+}$ 滞留机理,指出水钠锰矿对 $Mn^{2+}$ 的吸附反应速度很快,整个过程的时间短于1 s。Al-Attar等对层状Bir型锰氧化物、离子交换的层状Bir型锰氧化物、以及水热转化成的孔道氧化锰作了吸附铀等铜系元素的实验研究,得出锰氧化物对这些放射性的金属吸附性能较佳。另外,层状Bir型锰氧化物对重金属,特别是对Co也有很强的选择性吸附能力,因此,层状Bir型锰氧化物对土壤和海洋中重金属特别是Co的分布起很重要的作用<sup>[25]</sup>。

Feng等人<sup>[29]</sup>用化学分析、氧化还原平衡、X射线衍射(XRD)

及透射电镜(TEM)等方法与技术研究了层状Bir型锰氧化物、钙锰矿和黑锰矿等三种不同结构类型的氧化锰矿物对剧毒的As(III)的氧化特性,及针铁矿对上述氧化的影响,发现这些锰氧化物可减少As(III)对环境的危害。结果表明:三种氧化锰矿物对As(III)的氧化能力差异较大,层状的Bir型锰氧化物氧化能力最强,其次是钙锰矿。十溴二苯醚(BDE)燃烧分解物释放中含有苯并呋喃、苯并二噁英类致癌物。Mi-Youn Ahn等<sup>[30]</sup>把层状锰氧化物作催化剂用于降解BDE,研究得出结论,使用该催化剂可以使十溴二苯醚的降解率达100%。蔡冬鸣等<sup>[31]</sup>,研究层状 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>治理碱性染料废水,发现层状锰氧化物对染料废水的罗丹明B具有较大的吸附容量和较快的吸附速率。

### 3.4 催化剂材料

据文献<sup>[32]</sup>报道,锰氧化物被认为是氧化性能极好的催化剂,并且不同制备方法制备的层状催化性能不同。锰氧化物与其它过渡金属元素组合在一起是具有更高热稳定性和氧化活性的催化剂,可用于许多挥发性有机物的氧化催化。大部分孔状锰氧化物的比表面积比层状的锰氧化物的比表面积大,相对而言,层状的锰氧化物材料在某些情况下催化氧化的性能不如孔状或隧道状的锰氧化物材料,因此更多地把孔状锰氧化物应用于催化氧化反应中的催化剂中;近期的催化反应研究主要集中在环境污染治理方面的应用,如臭氧分解、有机污染物的氧化、NO<sub>2</sub>和NO的分解等<sup>[24]</sup>。虽然层状锰氧化物的催化性能可能不如隧道状的锰氧化物,然而,Bir型层状锰氧化被认为是制备OMS-1或者OMS-2催化剂很好的前驱体,R. Jothiramalingam等<sup>[33]</sup>的研究中发现用Zr插入到层状Bir型锰氧化物,以此作为制备Zr-KOMS-2(Bir)的前驱体,Zr-KOMS-2(Bir)比直接制备的Zr-KOMS-2在环己醇的转化中反应物具有更大的转化率,并且对环己酮的选择性更高。章长江等<sup>[34]</sup>的研究中也是首先在碱性条件下合成了Bir型层状锰氧化物,然后再进一步使其转化制取OMS-1(Bir)和OMS-2(Bir)。这种具有八面体共边形成的分子筛孔状OMS-1(Bir)和OMS-2(Bir)具有很好的催化特性,而且热稳定性高。

## 4 结语

层状Bir型锰氧化物在自然界广泛存在,是土壤及沉积物中最普遍的一类氧化锰矿物,来源丰富,有以下特点和应用前景:

(1)层状Bir型锰氧化物具有极佳的电化学性能,广泛地应用于锂锰氧化物,并且有望研究开发出容量更高的电极材料。

(2)层状的锰氧化物结构离子交换性能高、对部分金属的吸附能力强(特别是对Co的吸附能力优越),并且,层状锰氧化物作为催化剂对十溴二苯醚(BDE)燃烧分解转化率达100%,所以层状锰氧化物有可能对某些物质,或者某些反应具有更高的选择性,其催化氧化活性更好。特别值得注意的是:用不同阳离子取代的层状Bir型锰氧化物在不同的温度、压力、pH条件下会进一步转化为其它隧道构造、层状构造或低价氧化锰矿物,

层状Bir型锰氧化物作为其他类型的锰氧化物的前驱体,用于合成的其他构造的锰氧化物活性更高,稳定性更好,可用于合成具有优越性能的催化材料。

(3)层状的锰氧化物对有剧毒的As(III)的氧化能力极高,并可吸附不同的金属离子,运用在处理环境污染方面有很好的效果。

(4)隧道状或者孔状的锰氧化物插入不同的金属机理研究还不够深入,而层状锰氧化物层间易于插入不同半径的离子,并且插入的金属在层间或骨架上都比较容易表征(表现在其层间距的增大),因而对层状锰氧化物的研究可为隧道状的OMS-1或者OMS-2掺杂其他金属离子提供一定的依据。

## 参考文献

- [1]Post, Jeffrey E. Manganese Oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1999, 96(7): 34-47.
- [2]Chabre Y, Paunetier J. Structural and electrochemical properties of the proton/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>[J]. Prog. Solid State Chem, 1995, 23: 1-130.
- [3]Thackeray M M. Manganese oxides for lithium batteries[J]. Prog. Solid State Chem., 1997, 25: 1-71.
- [4]李景虹. 先进电池材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 52.
- [5]Shen Y F, Zerger R P, Deguzamern R N, et al. Manganese oxide octahedral molecular sieves: preparation, characterization, and applications[J]. Science, 1993, 260: 511-514.
- [6]Golden D C, Dixon J B, Cheng C C. Ion exchange, thermal transformations and oxidizing properties of birnessite[J]. Clays Clay Min., 1986, 33: 511-920.
- [7]McKenzie R M. The surface charge on Manganese dioxide[J]. Aust J. Soil. Sci. Res., 1981, 19: 41-59.
- [8]McKenzie R M. The synthesis of birnessite, cryptomelane and some other oxides and hydroxides of manganese[J]. Mineral Mag, 1971, 38(296): 493-503.
- [9]Elizabeth A, Johnson, Jeffrey E P. Water in the interlayer region of birnessite: Importance in cation exchange and structural stability[J]. American Mineralogist, 2006, (9): 609-618.
- [10]吴忠帅, 张向东, 臧健, 等. Birnessite型锰氧化物的合成研究进展[J]. 化学通报, 2006, 69: 1-6.
- [11]曾荣华, 吕东生, 李伟善. 层状锰氧化物的合成及性能[J]. 中国矿业, 2003, 1(21): 4-6.
- [12]Qi F, Hirofumi K, Kenta O. Manganese oxide porous crystals[J]. J Mater. Chem, 1999, 9: 319-33.
- [13]Gaillot A C, Flot D, Drits V A, et al. Structure of Synthetic K-rich Birnessite Obtained by High-Temperature Decomposition of KMnO<sub>4</sub>. 1. Two-Layer Polytype from 800 C Experiment[J]. Chem. Mater., 2003, 15: 4666-4678.
- [14]Chen R, Zavalij P, Whittingham M S. Chem. Mater, 1996, (8): 1275.
- [15]Rongji C, Chirayil T, Zavalij P, et al. The hydrothermal synthesis of sodium manganese oxide and a lithium vanadium oxide[J]. Solid State Ionics, 1996, 140(7): 86-88.

- [16] McKenzie R M. The synthesis of birnessite, cryptomelane and some other oxides and hydroxides of manganese[J]. Mineral Mag, 1971, 38(296): 493-503.
- [17] 冯雄汉, 刘凡, 谭文峰, 等. 碱性介质中合成水钠锰矿的几个影响因素[J]. 地球化学, 2002, 5(31): 495.
- [18] 孙洁, 张莉, 张文莉, 等. 溶胶-乳状液-凝胶法制备纳米  $MnO_2$  及其催化性能的研究[J]. 应用化工, 2007, 7(36): 656-670.
- [19] Prieto O, M del Arco V. Structural evolution upon heating of sol-gel prepared birnessites[J]. Thermochimica Acta, 2003, (401): 95-109.
- [20] Xiaodan S, Chunlai M, Li Z, et al. A facile method to prepare layered manganese oxides with large interplanar spacing[J]. Materials research Bulletin, 2002, 37: 331-341.
- [21] Yang X J, Tang W P, Kenta O. Novel synthesis and electrochemical property of graphite oxide/birnessite manganese oxide nanocomposites[J]. Journal of shaanxi university of science and technology, 2004, 5(22): 25-30.
- [22] 茶丽梅, 张鹏翔, Habermeier H U. 双层锰氧化物薄膜的制备及其物理性质[J]. 2003, 52(2): 498-502.
- [23] 王爱华, 刘洋, 曹国辉, 等. 层状结构锰氧化物  $La_{2-2x}Sr_{1-2x}Mn_2O_7$  的 EXAFS 研究[J]. 功能材料与器件学报, 2004, 10(3): 313-317.
- [24] 张敬华, 舒东, 张永生, 等. 层状锂锰氧化物制备及性能改进[J]. 电池, 2004, 34(3): 196-198.
- [25] Reed J, Ceder G, Van Der Ven A. Layered-to-spinel phase transition in  $Li_xMnO_2$ [J]. Electrochem Solid-State Lett, 2001, 4(6): 78-81.
- [26] 王永在, 廖立兵, 黄振宇. 多孔锰氧化物材料的制备与性能研究进展[J]. 材料导报, 2004, 6(18): 43-47.
- [27] Tu, S. 1993: Effects of  $KCl$  on solubility and bioavailability of Mn in soil and some reactions of birnessite in the presence of some Mn compounds[J]. Ph. D. Diss. University of Manitoba, 1993: 122.
- [28] 涂仕华, Rzez G J. 水钠锰矿(Birnessite)对  $Mn^{2+}$  滞留机理的研究[J]. 植物营养与肥料学报, 1994, (1): 91-97.
- [29] Feng X H, Zu Y Q, Tan W F, et al. Arsenite oxidation by three types of manganese oxides[J]. Journal Environmental Sciences, 2006, 18(2): 292-298.
- [30] Mi Y A, Timothy R, Filley, et al. Birnessite mediated debromination of decabromodiphenyl ether[J]. Chemosphere, 2006, 64: 1801-1807.
- [31] 蔡冬鸣, 任南琪.  $\delta$  型层状  $MnO_2$  治理碱性染料废水[J]. 印染, 2006, 15: 11-15.
- [32] Brock S L, Duan N, Tian Z R, et al. A review of porous manganese oxide materials[J]. Chem Mater, 1998, 10: 2619-2628.
- [33] Jothiramingam R, Viswanathan B, Varadarajan T K. Synthesis, characterization and catalytic oxidation activity of zirconium doped K-OMS-2 type manganese oxide materials[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, (252): 49-55.
- [34] 章长江, 孙尧, 黄月芳. Mn 型分子筛的合成与表征[J]. 复旦学报, 1999, 38(6): 673-680.
- (本文文献格式: 刁贵强, 余林, 余倩, 等. 层状 Birnessite 型锰氧化物的研究进展[J]. 广东化工, 2008, 35(1): 59-63)
- (上接第 51 页)
- [16] 张莉, 高恩勤, 王艳芹, 等.  $Ru(bpy)_2(NCS)_2$  染料敏化  $PbS/Zn_{1-x}TiO_2$  复合半导体纳米多孔膜电极的光电化学[J]. 化工冶金, 2000, 21(2): 113-117.
- [17] 万海保, 曹立新, 王丽颖, 等. 染料敏化的  $TiO_2$  纳米晶多孔膜的性质及其光电转换[J]. 化学通报, 1999, (6): 30-34.
- [18] 马佳彬, 李新勇, 曲振平, 等. 纳米二氧化钛的改性及光催化氧化烷烃研究[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(1): 5-7.
- [19] Kozlov D V, Paukshtis E A, Savinov E N. The comparative studies of titanium dioxide in Gas-phase ethanol photocatalytic oxidation by the FTIR in situ method[J]. Appl Catal B: Environ, 2000, 4(1): 7.
- [20] Yu J C, Yu J, Zhao J. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary  $TiO_2$  thin films by sulfuric acid treatment[J]. Appl Catal B: Environ, 2002, 36(1): 31.
- [21] Colón G, Hidalgo M C, Navo J A. Photocatalytic behaviour of sulphated  $TiO_2$  for phenol degradation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 45: 39-50.
- [22] 颜秀茹, 白天, 韩芳, 等.  $SO_4^{2-}/TiO_2-SiO_2$  的制备及对甲基橙的光催化降解[J]. 无机化学学报, 2003, 19(10): 1125-1128.
- [23] 苏文悦, 付贤智, 魏可镁.  $SO_4^{2-}$  表面修饰对  $TiO_2$  结构及其光催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2001, 17(1): 28.
- [24] 张爱勇, 肖羽堂. 光催化剂改性技术研究进展[J]. 水处理技术, 2006, 32(11): 7-11.
- [25] 王幼平, 余家国, 赵修建, 等. 溶胶-凝胶工艺制备掺锡  $TiO_2$  纳米薄膜及其光催化性能的研究[J]. 中国环境科学, 1998, 18(3): 244-247.
- [26] 郭忠, 张宁, 廖禹东.  $TiO_2$  光催化剂改性研究进展[J]. 广东化工, 2007, 34(6): 67-69.
- [27] 崔玉民, 范少华, 张颖. 稀上掺杂  $TiO_2$  纳米微粒的合成、表征及光催化活性[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(10): 956-958.
- [28] 查振林, 罗亚田. 纳米  $TiO_2$  的改性及应用研究[J]. 北方环境, 2004, 29(1): 30-33.
- [29] 张文彬, 谢利群, 白元峰. 纳米  $TiO_2$  光催化机理及改性研究进展[J]. 化工科技, 2003, 13(6): 52-57.
- [30] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler Jr W B. Efficient photo chemical water splitting by a chemically modified  $m-TiO_2$ [J]. Science, 2002, 297: 2243-2245.
- [31] 许佩瑶, 吴扬, 李海宗. 纳米  $TiO_2$  的改性技术及其应用前景[J]. 广东化工, 2005, 32(9): 37-39.
- [32] 周志凌, 叶仲斌, 路俊刚, 等. 二氧化钛光催化剂及稀土离子掺杂改性的研究[J]. 精细石油化工, 2007, 24(1): 20-22.
- (本文文献格式: 肖明, 肖举强, 未碧贵. 改性纳米  $TiO_2$  光催化剂的研究进展[J]. 广东化工, 2008, 35(1): 49-51)