

蔡冬鸣, 任南琪. 2006 不同晶型锰氧化物去除水中亚甲基蓝染料的研究 [J]. 环境科学学报, 26(12): 1971 - 1976

Cai D M, Ren N Q. 2006 Removal of methylene blue from aqueous solution onto manganese oxide with various crystal structures[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(12): 1971 - 1976

不同晶型锰氧化物去除水中亚甲基蓝染料的研究

蔡冬鸣, 任南琪 *

哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090

收稿日期: 2006-03-08 修回日期: 2006-09-15 录用日期: 2006-09-26

摘要:利用溶液法和固态合成法制备 α 、 β 、 γ 和 δ 晶型粉末二氧化锰, 借助等电点测定技术、颗粒计数器、傅立叶红外光谱、X 射线衍射光谱和原子力显微镜对其性质进行了表征; 并通过静态吸附平衡实验考察了上述物质对水溶液中阳离子染料亚甲基蓝的去除效能. 结果表明, δ 二氧化锰去除染料的能力相对最强, 试验条件下染料去除率达 99.0%, 脱色能力受 pH 变化的影响也最小; 其脱色机理可能是染料中的 N 原子与二氧化锰表面羟基形成的氢键作用, 以及静电吸引的叠加, 其中氢键去除占主导地位. 其它晶型的二氧化锰只在强酸性时存在表面羟基; 故只在强酸性时有良好的脱色能力. pH 值是影响去除染料能力的关键因素, 脱色能力随 pH 值的变化规律因晶型而异, 体系温度和颗粒分布也对去除能力有一定影响.

关键词:二氧化锰; 晶型; 阳离子染料; 亚甲基蓝; 吸附; 氢键; 印染废水; 脱色

文章编号: 0253-2468(2006)12-1971-06

中图分类号: X703

文献标识码: A

Removal of methylene blue from aqueous solution onto manganese oxide with various crystal structures

CAI Dongning, REN Nanqi*

School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090

Received 8 March 2006;

received in revised form 15 September 2006;

accepted 26 September 2006

Abstract: Manganese dioxide with crystal structures of α , β , γ and δ was prepared successfully by solution and solid state reaction and characterized by pH_{pzc} measurement, particle distribution instrument, FT-IR spectrum, XRD and AFM. The removal of a cationic dye, methylene blue, from aqueous solutions by adsorption onto manganese dioxide is investigated using batch experiments. It is found that δ manganese dioxide has the strongest ability for removal among the materials and it has the most stable removal ability according to the change of pH, the dye removal efficiency was 99.0% under the experimental conditions. The dominant probable mechanism of the process is the combination of hydrogen bonding between nitrogen atoms of methylene blue and hydroxyl groups on the manganese dioxide surface, electrostatic interactions also play a role in the removal process. Manganese dioxide with other crystal structures only has surface hydroxyl groups under strong acidic condition, this make them high removal efficiency only in these conditions. The pH value is the key factor for dye removal. The change of color removal efficiency caused by pH value is related to the crystal structure. The system temperature and particle distribution of manganese dioxide also affect the dye removal efficiency.

Keywords: manganese dioxide; crystal structure; cationic dye; methylene blue; adsorption; hydrogen bonding; dye wastewater; decolorization

1 引言 (Introduction)

锰的高价态 (化合价 ≥ 4) 氧化物对染料 (Liu R X *et al*, 2000; Ge *et al*, 2003)、内分泌干扰物质 (Rudder *et al*, 2004)、腐殖酸 (刘锐平等, 2005a)、五氯酚 (Petrie *et al*, 2002)、氟化物 (Mohapatra *et al*, 2004) 与砷 (Chakravarty *et al*, 2002; 陈红等,

2000) 等污染物有较强的氧化作用; 此外, 高价态锰氧化物还具有一定的吸附能力 (Posselt *et al*, 1968; 樊耀亭等, 1999; Villalobos *et al*, 2005) 和催化能力 (Tong *et al*, 2003). 故该类物质因具备全面的除污能力而在水处理领域受到较多关注. 二氧化锰 (MnO_2) 是最重要也是分布最广泛的锰氧化物, 其晶型结构十分复杂, 据统计有 5 种主晶和 30 几种

基金项目: 黑龙江省博士后科学基金

Supported by the postdoctoral Science Foundation of Heilongjiang Province

作者简介: 蔡冬鸣 (1975—), 男, 讲师 (博士), E-mail: caidongning@126.com; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: CAI Dongning (1975—), male, lecturer (Ph D.), E-mail: caidongning@126.com; * Corresponding author

次晶(夏熙等, 2004), 主要有以 α 、 β 、 γ 晶型为代表的一维隧道结构和以 δ 晶型为代表的二维层状结构。MnO₂ 的晶型直接影响到 Mn-O 的键合方式和其表面性质, 从而对其吸附和氧化能力产生重要影响。二氧化锰的制备方法很多, 不同的制备方法往往会得到不同晶型的产物 (Stone *et al*, 1987), 因此, 在进行二氧化锰除污染研究时, 研究人员大都注意严格控制制备条件, 以保证效果和重现性较佳 (Stone *et al*, 1984)。以往的研究多集中在对某种特定结构锰氧化物除污染能力的研究上, 系统地制备多种主要晶型的二氧化锰, 并剖析晶型因素对其除污染能力的影响和机理的报道迄今罕见。

阳离子燃料亚甲基蓝的索引号为 C I 52015 (Al-Ghouti *et al*, 2003), 在生物染色、分析检测和吸附研究 (Qi *et al*, 1998) 等领域都有较广泛的应用。其结构式见图 1。

为考察不同晶型对二氧化锰除污能力的影响和机理, 本研究拟利用较为简便可行的方法制备不同晶型的二氧化锰, 较系统地表征其性能; 并以亚甲基蓝为目标污染物, 比较不同晶型二氧化锰的除污能力, 考察温度对脱色能力的影响; 在此基础上初步分析染料去除的机理, 以期为其应用进行理论铺垫。

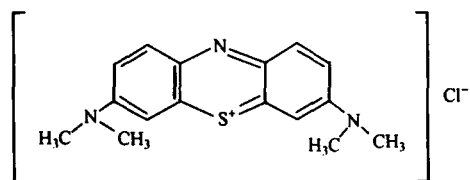


图 1 亚甲基蓝的结构式

Fig 1 The structure of methylene blue

2 实验部分 (Experiments)

2.1 不同晶型 MnO₂ 的制备

锰 1: 采用酸性介质中的氧化还原法 (努尔买买提等, 2000), 即 KMnO₄ 与 MnNO₃ 在酸性介质中于 353~368 K 温度下制备。锰 2: 采用固相合成法 (龚良玉等, 2002), 即 MnSO₄·H₂O、NaOH 和 (NH₄)₂S₂O₈ 经研磨和后处理制备。锰 3: 在采用中性介质中 KMnO₄ 与 H₂O₂ 反应 (李亚栋等, 1997) 制备。锰 4: 采用中性介质中 KMnO₄ 与 MnSO₄ 反应制备, 取 7.0 g KMnO₄ 和 9.0 g MnSO₄, 分别配制为 200 mL 溶液, 而后将 MnSO₄ 置于磁力搅拌器上, 快速搅拌下逐滴加入上述 KMnO₄ 溶液, 所得沉淀经重蒸馏水洗涤 3 次, 反复真空抽滤至滤液无色, 置于

电热鼓风干燥箱中以 103 °C 干燥 12 h 即得。上述 MnO₂ 均在研磨后过 200 目分样筛, 并贮存于保干器中备用。

2.2 MnO₂ 的表征

对上述 MnO₂ 测定晶型 (日本理学公司 D/max- α B 型旋转阳极 X 射线衍射仪, Cu 阳极, 石墨单色器)、颗粒分布 (HAC ROYCO 公司 Liquid Particle Counting System, model 9703)、红外光谱 (PerkinElmer 公司 Spectrum One B)、X 射线光电子能谱 (美国物理电子公司 PHI 5700 ESCA system)、原子力显微成像 (美国 Veeco 公司 DIB ioscope AFM 仪) 和 pH_{zpc} (Faria *et al*, 2004)。

2.3 亚甲基蓝的去除实验

取一定体积 10 g·L⁻¹ 的染料储备液, 稀释定容到 1000 mL 容量瓶中作为 100 mg·L⁻¹ 染料工作液, 而后用 25 mL 移液管均分到一组锥形瓶中作为模拟染料废水。用分析天平称量一定质量、不同晶型的 MnO₂ 处理剂, 同时投入上述模拟废水中, 在 SHZ-C 型水浴恒温振荡器上以 120 r·min⁻¹ 转速振荡 60 min 后取样, 稀释一定倍数后离心 30 min, 取上清液于 670 nm 处测定吸光度, 根据标准曲线换算为染料浓度。

3 结果 (Results)

3.1 MnO₂ 的表征

3.1.1 晶型 按照文献提供的方法制备锰 1、锰 2 和锰 3, 根据前人进行的 XRD 测试可知其晶型分别为 α 、 β 和 γ 。因未发现与本文中锰 4 制备方法一致的文献, 故对锰 4 进行 XRD 测试, 谱图见图 2。由图 2 可知, 锰 4 为结晶性能较差的 δ -MnO₂, 只在 2 θ 为 12°、22°、38° 和 66° 附近出现 4 个强度较高的特征衍射峰, 这与夏熙 (2005) 和张启卫 (2005) 报导的 δ -MnO₂ 结果一致, 证实其为 δ -MnO₂。

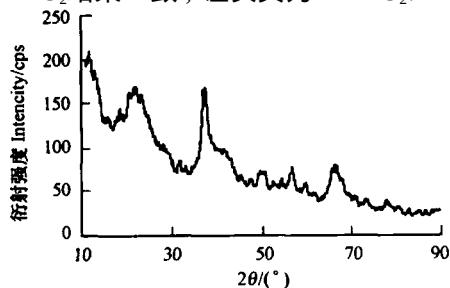


图 2 δ -二氧化锰的 X 射线衍射图

Fig 2 XRD pattns of δ manganese dioxide

3.1.2 傅立叶红外光谱 图 3 给出了 4 种晶型 MnO_2 的漫反射 FT-IR 谱图, 各晶型 MnO_2 的红外谱图在指纹区的吸收峰基本一致, 在 538cm^{-1} 处均有对应于 Mn-O 的较强吸收峰. 在官能团区, δMnO_2 在 3670cm^{-1} 处和 1686cm^{-1} 处均有较强吸收峰, 表明结晶水的存在; 同时在 992cm^{-1} 处有对应于 Mn-OH 的吸收峰, 表明表面羟基的存在, 这与其它晶型 MnO_2 有显著区别. 上述吸收峰与用压片法制备的新生态 MnO_2 有类似之处 (刘锐平等, 2005b), 因制备方法和前处理方法的不同, 使本研究的谱图与文献报道存在一定差异.

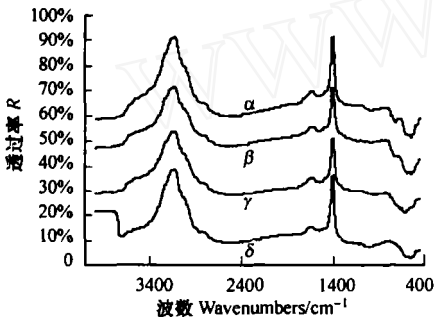


图 3 二氧化锰的 FT-IR 漫反射图谱

Fig 3 FT-IR diffraction reflectance spectra of MnO_2

3.1.3 等电点 pH 值 等电点时的 pH 值 (pH_{zpc}) 是衡量固体处理剂性能的重要参数, 以往关于锰氧化物的 pH_{zpc} 的报道很多, 因测定方法与晶型的区别, 数值差异较大, 由 1.5 ~ 2.3 不等 (Rgklausen *et al*, 1997; Bhattacharjee *et al*, 2003), 本文测定的 α 型、 β 型、 γ 型和 δ 型的 pH_{zpc} 分别为 2.23、2.25、2.26 和 2.23, 数值相当接近.

3.1.4 X 射线光电子能谱 图 4 给出了 4 种晶型 MnO_2 的 X 射线光电子能谱 (XPS) 谱图. 操作条件如下: 激发源为 $\text{AlK}\alpha$ 、1486.6 eV, 用污染碳 $\text{C1s} = 284.62\text{eV}$ 校准. 由图 3 中 $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ 的数值可知, 除

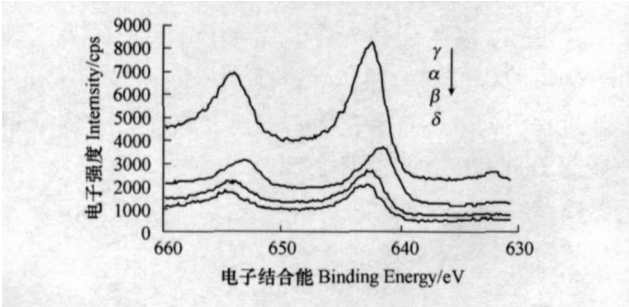


图 4 二氧化锰中锰的精细 XPS 谱图

Fig 4 Fine XPS of Mn for manganese dioxide

α 型 MnO_2 的组成为 Mn_3O_4 或 Mn_2O_3 外, 其余晶型均为 Mn(IV) .

3.1.5 颗粒分布 图 5 给出了几种浓度为 $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 锰氧化物的颗粒分布曲线 ($>2\mu\text{m}$), 由颗粒分布曲线可定性确定比表面积. 过小的颗粒难以沉降和去除, 因而图 5 中给出的比表面积对水处理是很有意义的. 由图 5 可知, 在相同的质量浓度下, 4 种不同晶型 MnO_2 比表面积的大小关系是: $\delta > \alpha > \beta > \gamma$.

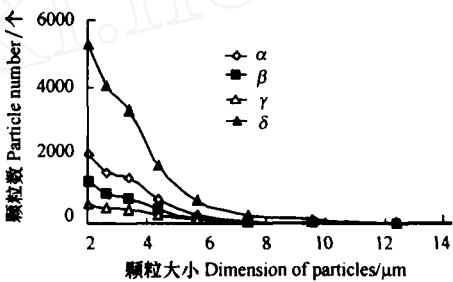


图 5 不同晶型二氧化锰的颗粒分布

Fig 5 Particle distribution of various crystal structure MnO_2

3.1.6 原子力显微图 在 AFM 上用轻敲模式观察粉末 MnO_2 的微观形态图, 其放大图见图 6. 每个视野的横纵尺寸均为 $5\mu\text{m}$, 由图 6 可知, δMnO_2 表面有一定程度的粗糙度, 部分区域有高度上的突变.

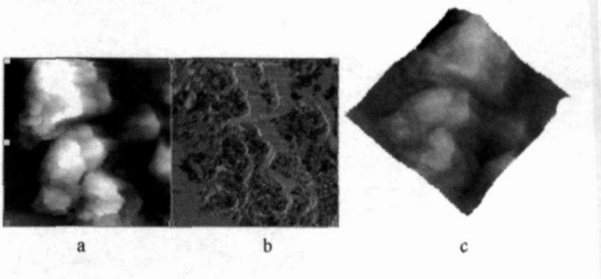


图 6 δMnO_2 的 AFM 图 (a 平面图, b 相位图, c 三维图)

Fig 6 AFM patterns of δMnO_2 (a ichnography, b phase, c 3D surface plot)

3.2 锰氧化物对亚甲基蓝的去除效能

亚甲基蓝浓度 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、锰氧化物投量 $600\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、体积 25mL 、温度 288K 时染料去除率和 pH 的关系见图 7. 由图 7 可知, δ 型和其它晶型锰氧化物对亚甲基蓝的去除规律不同. 随 pH 值的增加, δ 型二氧化锰对染料的去除率不断下降; 但在试验 pH 范围内始终保持较高去除率. 其它晶型的去除率随 pH 值的变化规律只在 $\text{pH} < 4$ 时和 δ 型类似; 在 pH 为 4 ~ 7 区间, 脱色率随 pH 的增加基本不变; 在 $\text{pH} > 7$ 时, 对染料的去除率随 pH 值的增

加而上升,且在 $\text{pH} > 11$ 的强碱性区间,去除率随 pH 增加的上升幅度较弱碱性区间明显提高.另外,将 δ 型二氧化锰加热到 673K 并持续 4h 后,得到失去表面羟基的 δ 型二氧化锰,其对染料去除能力仍高于其它晶型,但较失水前明显下降,且染料去除率随 pH 变化的规律与 α 型等类似,表明失去表面羟基的 δ 型对染料的去除机理与其它晶型相同.

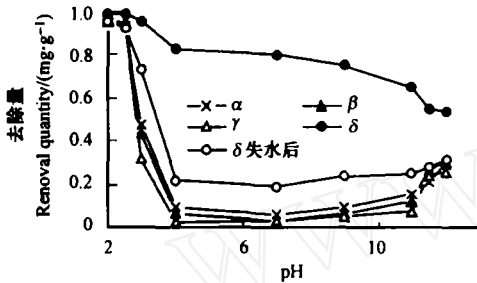


图 7 pH 值对各类二氧化锰的脱色能力的影响

Fig 7 Effect of pH on color removal by different MnO_2

染料浓度 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH} = 11$ 、工作液体积 25mL、温度 293K 和 313K 时染料去除与锰氧化物投量的关系见图 8. 由图 8 可知,碱性时 δ 型 MnO_2 在不同温度时的吸附量变化不大,其它晶型在高温下较低温下去除效率明显增加.

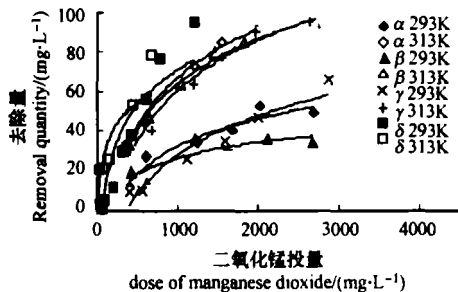


图 8 温度对去除染料的影响

Fig 8 Effect of temperature on dye removal

4 讨论 (Discussion)

4.1 晶型对脱色性能的影响

二氧化锰的晶体结构相当复杂,可分为一维隧道、二维层状和三维网状结构,但其基本结构是由 1 个锰原子和 6 个氧原子配位而成. α 型 (硬锰矿) 的显著特征是其晶体结构有大的隧道或空穴,大隧道中因水分子、一价和二价金属离子的存在,为保持电荷平衡,结构中必须有低价锰离子 (夏熙等, 2005),这可能是 α 型中 Mn 的价态小于 4 的原因.

β 型二氧化锰 (软锰矿) 为一维隧道结构,与金红石结构类似,是以锰原子为中心的畸变八面体,角顶由 6 个氧原子占据,平均 $\text{Mn}-\text{O}$ 原子间距为 0.186nm (夏熙等, 2004). γ 型二氧化锰的晶体结构尚未完全弄清,有观点认为其中包含着软锰矿隧道和斜方锰矿隧道晶胞的不规则交替生长 (夏熙等, 2004). δ 型二氧化锰属于层状结构,其特征是在六方氧密堆积都有些畸变,形成 $[\text{MnO}_6]$ 八面体共棱的二维无限片层,锰原子占据八面体的空隙,在垂直层面的方向,空层与填充层交替 (夏熙等, 2005),空位对 $\text{Mn}(\text{IV})$ 氧化物的化学吸附性质起重要作用.

综上所述,除 δ 型为层状结构外,其它晶型的二氧化锰为典型或非典型的隧道结构, δ 型在失结晶水后仍表现出较其它晶型强的染料去除能力,由此可知层状结构的吸附能力要强于隧道结构.

4.2 去除亚甲基蓝的机理

对于 δ 型二氧化锰而言,其主要依靠表面羟基去除阳离子染料亚甲基蓝,表面羟基不仅增加了处理剂的有效表面积,而且羟基中的 H 原子与亚甲基蓝分子中电负性很强的 N 原子会相互结合,宏观上表现为吸附;加热去除表面羟基后, δ 型脱色能力明显下降且随 pH 的变化规律和其它晶型类似. 上述事实有力地证明了表面结合水 (羟基) 在吸附去除染料过程中的作用. 当然, δ 型的其它表面特性和粒径分布也对吸附有重要影响,对染料去除能力的强弱顺序和经粒度分布测定的有效比表面积的大小顺序是一致的,这绝非偶然.

对于其它晶型而言,在低 pH 值下,也依靠表面羟基去除染料. 但由图 3 可知,羟基并非其固有的,而来源于对溶液中 H^+ 的吸附;故在较高 pH 值时,因溶液中 H^+ 浓度的减少,其表面羟基基本丧失,使其在中性 pH 附近基本不表现出吸附能力. 在碱性时,二氧化锰表面携带的负电荷增加,同时亚甲基蓝的正离子化倾向明显 ($\text{pK}_a = 4.52$),静电吸附能力的增强使此时的染料去除率明显上升. 由图 8 可知,温度变化对不同晶型 MnO_2 去除染料能力的影响程度相差很大,也提示不同晶型 MnO_2 去除机理不同. 还需要说明的是,二氧化锰去除亚甲基蓝不是单纯物理吸附,而是兼有吸附和氧化 (蔡冬鸣等, 2004),此处不再赘述.

4.3 表面性质对脱色性能的影响

在原子力显微镜图上可较直观地观察 δ 型二氧

化锰的表面形貌和颗粒聚集状态. 其颗粒表面呈丘陵形分布, 在部分丘陵边缘有高度上的突变, 即其表面具有一定粗糙度; 这对吸附过程是有利的. 此外, 本研究在固体 δ 型二氧化锰表面发现了以往仅在新生态二氧化锰表面检出的表面羟基, 表明经过适当处理后, 固体二氧化锰能较好地保存新生态优良的表面性质.

5 结论 (Conclusions)

1) 二氧化锰具有复杂的晶型结构和键合方式, 不同晶型的吸附、氧化和催化能力往往有很大的区别. 在利用其去除污染物时, 要根据实际情况严格控制制备条件; 不同晶型的二氧化锰, 其去除阳离子染料亚甲基蓝的能力差别很大, 其去除能力由大到小的顺序是: $\delta\text{MnO}_2 > \alpha\text{MnO}_2 > \beta\text{MnO}_2 > \gamma\text{MnO}_2$.

2) δMnO_2 去除染料亚甲基蓝的机理是: 表面羟基和亚甲基蓝分子中电负性较强的 N 原子结合 δMnO_2 去除亚甲基蓝的主要原因, 静电引力只起次要作用; 其它晶型二氧化锰在强酸性 pH 值和其它 pH 值时分别主要依靠表面羟基的键合作用和静电吸引去除染料.

3) 二氧化锰的颗粒分布和体系温度也对二氧化锰对染料的去除产生一定影响.

4) 粉末 δMnO_2 较好地保持了新生态二氧化锰的表面特性, 是有一定前景的水处理剂.

责任作者简介: 任南琪, 男, 长江学者, 国家杰出青年科学基金获得者, 哈尔滨工业大学校长助理, 市政环境工程学院院长, 国务院学位委员会学科评议组成员, 全国高等学校环境工程专业指导委员会委员. 研究方向: 废水生物处理、生物制氢技术和环境微生物学研究. 曾获国家、省部级科技进步奖 6 项.

References:

- Al-Ghouti M A, Khraisheh M A M, Allen S J, *et al* 2003. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth [J]. *J Environ Management*, 69 : 229—238
- Bhattacharjee S, Chakrabarty S, Maity S 2003. Removal of lead from contaminated water bodies using sea nodule as an adsorbent [J]. *Water Res*, 37 : 3954—3966
- Cai D M, Li G B. 2004. Decolorization on dye wastewater by manganese oxides extracted from spent dry battery [J]. *J Harbin Institute of Technology*, 36(11) : 1527—1530 (in Chinese)
- Chakravarty S, Dureja V, Bhattacharyya G 2002. Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore [J]. *Water Research*, 36 : 625—632
- Chen H, Fang S 2000. The study on oxidation of As(III) to As(V) by MnO_2 in waste water [J]. *J Chemical Engineering of Chinese Universities*, 14(1) : 48—52 (in Chinese)
- Fan Y T, Lü B L, Xu J. 1999. Adsorption of uranium on manganese dioxide in aqueous solution [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 19(1) : 42—46 (in Chinese)
- Faria P C C, Órf o J J M, Pereira M F R. 2004. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries [J]. *Water Res*, 38 : 2043—2052
- Ge J T, Qu J H. 2003. Degradation of azo dye acid red B on manganese dioxide in the absence and presence of ultrasonic irradiation [J]. *J Hazardous Materials B*, 100 : 197—207
- Gong L Y, Xia X 2002. Synthesis of chemical modified MnO_2 nano-sized powder by solid-state reaction and their performance [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 26(4) : 263—266, 287 (in Chinese)
- Li Y D, Li C W, Qian Y T, *et al* 1997. Preparation of superfine $\gamma\text{-MnO}_2$ of different shape [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 14(2) : 93—95 (in Chinese)
- Liu R P, Yang Y L, Li G B, *et al*. 2005a. Adsorptive behavior of humic acid on hydrous manganese dioxide [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25(3) : 351—355 (in Chinese)
- Liu R P, Yang Y L, Xia S J, *et al* 2005b. Surface chemistry of hydrous manganese dioxide characterization and its effectiveness of removing pollutants [J]. *Environmental Chemistry*, 24(3) : 338—341 (in Chinese)
- Liu R X, Tang H X. 2000. Oxidative decolorization of direct light red F3B dye at natural manganese ore surface [J]. *Water Res*, 34(16) : 4029—4035
- Mohapatra D, Mishra D, Mishra S P. 2004. Use of oxide minerals to abate fluoride from water [J]. *J Colloid & Interface Science*, 275 : 355—359
- Numaimaiti, Xia X. 2000. Synthesis of $\alpha\text{-MnO}_2$ and its electrochemical performances [J]. *Battery Bimonthly*, 30(4) : 150—152 (in Chinese)
- Petrie R A, Grossl P R, Sims R C. 2002. Oxidation of pentachlorophenol in manganese oxide suspensions under controlled Eh and pH Environments [J]. *Environ Sci Technol*, 36(17) : 3744—3748
- Posselt S H, Anderson F J. 1968. Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide [J]. *Environ Sci Technol*, 2(12) : 1087—1093
- Qi L M, Ma J M. 1998. Investigation of the microenvironment in nonionic reverse micelles using methyl orange and methylene blue as absorption probes [J]. *J Colloid & Interface Science*, 197 : 36—42
- Rgklausen J, Haderlein S, Schwarzenbach R. 1997. Oxidation of substituted anilines by aqueous MnO_2 : effect of co-solutes on initial and quasi-steady-state kinetics [J]. *Environ Sci Technol*, 31(9) : 2642—2649
- Rudder J D, Wieie T V, Dhooze W. 2004. Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 117 α -ethynylestradiol

- (EE2) [J]. Water Res, 38 : 184—192
- Stone A T. 1987. Reductive dissolution of manganese (III/ IV) oxides by substituted phenols [J]. Environ Sci Technol, 21 (10) : 979—988
- Stone A T, Morgan J J. 1984a. Reduction and dissolution of manganese (III) and manganese (IV) oxides by organics . 1. Reaction with hydroquinone Environ Sci Technol, 18 (6) : 450—456
- Stone A T, Morgan J J. 1984b. Reduction and dissolution of manganese (III) and manganese (IV) oxides by organics . 2. survey of the reactivity of organics [J]. Environ Sci Technol, 18 (8) : 617—624
- Tong S P, Liu W P, Leng W H, *et al* 2003. Characteristic of MnO_2 catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water [J]. Chemosphere, 50 : 1359—1364
- Villabos M, Bargar J, Sposito G. 2005. Mechanisms of Pb (II) sorption on a biogenic manganese oxide [J]. Environ Sci Technol, 39 (2) : 569—576
- Xia X. 2004. Crystal structure, preparation and discharge performance for manganese dioxides and related manganese oxides (I) [J]. Battery Bimonthly, 34 (6) : 411—414 (in Chinese)
- Xia X. 2005. Crystal structure, preparation and discharge performance for manganese dioxides and related manganese oxides(III) [J]. Battery Bimonthly, 35 (2) : 105—108 (in Chinese)
- Zhang Q W, Zhong J S, Huang X K, *et al* 2005. Preparation and properties of $\delta\text{-MnO}_2$ [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 22 (8) : 908—911 (in Chinese)

中文参考文献:

- 蔡冬鸣, 李圭白. 2004. 废电池提取锰氧化物对印染废水的脱色研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 36 (11) : 1527—1530
- 陈 红, 方 士. 2000. 用 MnO_2 氧化废水中 As() 为 As(V) 的特性 [J]. 高校化学工程学报, 14 (1) : 48—52
- 樊耀亭, 吕秉玲, 徐 杰, 等. 1999. 水溶液中二氧化锰对铀的吸附 [J]. 环境科学学报, 19 (1) : 42—46
- 龚良玉, 夏 熙. 2002. 化学改性 MnO_2 纳米粉体的固相合成及性能 [J]. 电源技术, 26 (4) : 263—266, 287
- 李亚栋, 李成韦, 钱逸泰, 等. 1997. 不同形状 $\gamma\text{-MnO}_2$ 超微粒子的制备 [J]. 应用化学, 14 (2) : 93—95
- 刘锐平, 杨艳玲, 李圭白, 等. 2005a. 腐殖酸在二氧化锰表面的吸附行为 [J]. 环境科学学报, 25 (3) : 351—355
- 刘锐平, 杨艳玲, 夏圣骥, 等. 2005b. 水合二氧化锰界面特性及其除污染效能 [J]. 环境化学, 24 (3) : 338—341
- 努尔买买提, 夏 熙. 2000. $\alpha\text{-MnO}_2$ 的制备及其电化学性能 [J]. 电池, 30 (4) : 150—152
- 夏 熙. 2004. 二氧化锰及相关锰氧化物的晶体结构制备及放电性能 (1) [J]. 电池, 34 (6) : 411—414
- 夏 熙. 2005. 二氧化锰及相关锰氧化物的晶体结构制备及放电性能 (3) [J]. 电池, 35 (2) : 105—108
- 张启卫, 钟建生, 黄行康, 等. 2005. $\delta\text{-MnO}_2$ 的制备与性能 [J]. 应用化学, 22 (8) : 908—911