第 31 卷 第 4 期
2012 年 8 月

华 中 农 业 大 学 学 报
Journal of Huazhong Agricultural University

Vol. 31 No. 4
Aug. 2012,474～479

微波快速合成钙锰矿的影响因素

汪明霞 刘 牛 罗 凯 宋春华 冯雄汉 刘 凡

华中农业大学资源与环境学院,武汉 430070

摘要 以通 O_2 氧化 $Mn(OH)_2$ 制备的水钠锰矿为前驱物,采用微波加热合成钙锰矿,并探讨微波的功率、反应温度、时间和 pH 值等条件对钙锰矿形成的影响。结果表明:一定微波条件下可快速合成粒径均一、结晶度较好的钙锰矿。当微波辐照功率大于 150 W 时,随着微波功率升高,合成钙锰矿所需时间缩短,600 W 功率下 20 min 即可快速得到钙锰矿;温度越高合成钙锰矿所需时间也越短,体系温度为 100 ℃时不能生成钙锰矿,但升高到 140 ℃时,20 min 即可合成出钙锰矿;在酸性条件下合成钙锰矿的转化率低,而中性和碱性条件下钙锰矿的形成速度快、转化率高、结晶度好。

关键词 微波合成;钙锰矿;布塞尔矿;锰氧八面体分子筛;影响因素

中图分类号 P 579 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2012)04-0474-06

锰氧化物是环境中常见的氧化物之一,由于其表面积大、负电荷量高、表面活性强,是环境中重要的吸附载体、氧化还原主体和化学反应催化剂[1-2];同时,由于锰原子氧化数的可变性和八面体结构中缺陷的存在,使其在磁性、催化及锂离子电池正极等环境友好材料方面具有广阔的应用前景[3-5]。

钙锰矿(todorokite)是由 MnO_6 八面体通过三链以链内共棱和链间共角顶氧方式连接形成的 3×3 隧道构造的锰氧化物,隧道孔径为 0.69 nm,因具有大隧道的多孔分子筛结构,也被称为锰氧八面体分子筛(OMS-1)[6-7]。Golden 等[8]首次在热液条件下合成出钙锰矿,其合成方法通常采用两步法[9-11],第 1 步是合成出层状前驱物(常为水钠锰矿),再用模板离子进行交换,使水钠锰矿 0.7 nm 层间距扩展为 1.0 nm 的布塞尔矿;第 2 步是布塞尔矿的老化,此过程常在 pH=12～14 的碱性条件下利用高压釜处理完成。鉴于高温、高压合成方法受条件限制,Feng 等[12]以 Mg^{2+}-布塞尔矿为前驱物,在常压回流条件下首次得到与热液合成产物结构和性能相似的钙锰矿。此外,Malinger 等[13]采用微波辅助合成出热稳定性、结晶度及催化性能明显优于传统热液处理的钙锰矿。

与常规热液合成的对流和传导加热方式相比,微波加热能量源自反应物溶剂内部,本身不需要传热媒体、不靠对流,样品温度可以很快上升,可以全面、快速、均匀地加热反应物;同时,微波辐照停止,分子在微波场中的定向运动即刻停止,加热停止有利于反应体系内温度的精确控制[14]。由于微波制热的特殊性,而二氧化锰具有较强吸收微波的能力,其在介质体系中可以选择性的被快速加热[15]。与传统的水热法相比,微波辅助加热可以缩短反应时间、简化其操作手续,其材料往往可能具有独特的性能[16-17]。目前微波辐照合成钙锰矿八面体分子筛材料的报道较少,关于微波功率、时间、pH 等条件对反应体系的影响尚不明确,因而探讨微波辐照下钙锰矿的合成及其影响因素对节约资源、获得具有特异性功能的钙锰矿材料具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 试 剂

$NaOH$、$MnCl_2 \cdot 4H_2O$、$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 均为分析纯(A. R.)试剂,购自国药集团化学试剂有限公司。试剂的配制和产物洗涤均为去离子水,电导率小于 2.0 μS/cm。

1.2 样品合成

1)前驱物的合成。将 250 mL 5.5 mol/L

收稿日期:2012-03-13
基金项目:国家自然科学基金重点项目(40830527)
汪明霞,博士研究生. 研究方向:环境材料合成与性能模拟. E-mail:wangmx@mail.hzau.edu.cn
通讯作者:刘 凡,教授. 研究方向:土壤矿物学、土壤化学与环境、矿物材料. E-mail:liufan@mail.hzau.edu.cn

NaOH 溶液迅速加入 200 mL 0.50 mol/L $MnCl_2$ 溶液，立即通入一定流量(2 L/min)的氧气，机械搅拌氧化 5 h。合成的沉淀物经去离子水洗涤至电导小于 20 μS/cm，抽滤干燥后，加少许去离子水使其处于湿润状态，密封备用。

2)微波合成钙锰矿。取 10.0 g 上述前驱物于三角瓶中，加入 400 mL 1 mol/L $MgCl_2$ 溶液交换 24 h 后，洗至电导小于 20 μS/cm，然后加入 400 mL 去离子水，磁力搅拌分散 30 min，再转入微波合成装置(美国 CEM 公司 CEM-MARs5)中，设置不同微波功率(150、300、600 W)、反应温度(100、120、140 ℃)和反应时间(20 min 到 8 h)进行微波辐照。微波辐照所得产物用去离子水洗涤数次后，40 ℃烘干备用。考虑初始 pH 值对合成钙锰矿的影响，前驱物进行 Mg^{2+} 交换及洗涤等步骤与前述处理相同，磁力搅拌时用 0.1 mol/L HNO_3 或 NaOH 调节到目标 pH 值(pH=5、7、9)，平衡 4 h 后转入微波合成装置，微波功率为 300 W，反应时间为 20、40、60 min。其他处理同上。

1.3　样品分析与鉴定

1)X-射线衍射(X-ray powder diffraction，XRD)分析。将样品制备成定向片。为区别钙锰矿和布塞尔矿，将合成的钙锰矿定向片于 140 ℃保温 6 h 后再进行 XRD 测试。测试条件为：CuKα 辐射，管压 40 kV，管流 40 mA，扫描速度为10°/min，仪器型号为德国布鲁克公司 D8 ADVANCE 衍射仪。

2)扫描电镜(scanning electron microscopy，SEM)分析。粉末样品真空镀金后，在 JEOL-场发射扫描电子显微镜(JSM.6700F，日本电子)上观察矿物形貌，测试加速电压为 5 kV。

3)透射电镜(transmission electron microscopy，TEM)分析。用无水乙醇将少量的粉末样品制备成悬浮液，超声波分散，取少量悬液滴到镀碳的 Cu 网上，室温晾干后在 Philips-CM12 型透射电镜进行观察，测试加速电压为 100 kV，发射电流 10 μA。

4)热质量(thermogravimetric analysis，TGA)分析。称取 10 mg 样品，于热分析仪(德国耐驰公司 NETZSCHTG209 型)在 N_2 条件下测试，气体流量为 20 mL/min，升温速率为 10 ℃/min，测试范围 20～800 ℃。

2　结果与分析

2.1　微波与回流、水热法合成钙锰矿的比较

前驱物中出现了 0.708、0.355 nm 的衍射峰，为水钠锰矿的特征衍射峰，其峰形对称，强度较大，结晶度较高，没有出现其他杂质峰(图 1-A)。与 1 mol/L $MgCl_2$ 溶液交换后，层间距由 0.708 nm 变为 0.960 nm，变换后的产物为纯相 Mg^{2+}-布塞尔矿(图 1-B)。样品在功率为 300 W 微波辐射 5 h 后，出现了 0.950、0.474、0.316 nm 的钙锰矿特征衍射峰，其峰形尖锐、对称，0.708 nm 的水钠锰矿衍射峰基本消失殆尽，也无其他杂峰，说明该方法可使水钠锰矿完全转化为钙锰矿，快速地得到纯度较高、结晶度较好的钙锰矿(图 1-C)。

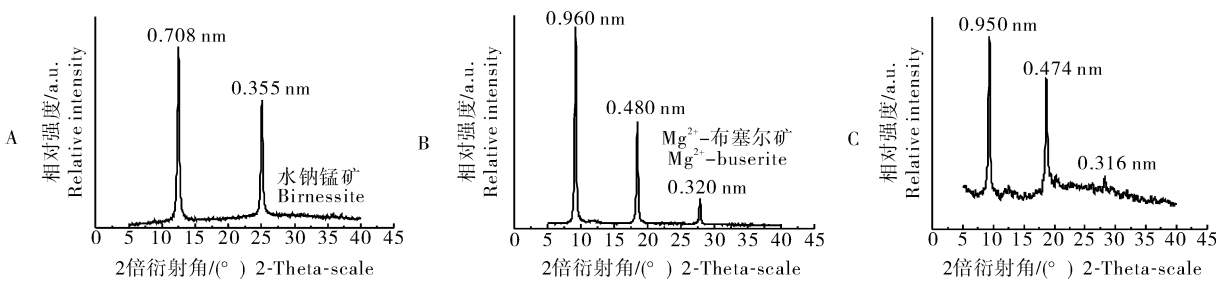


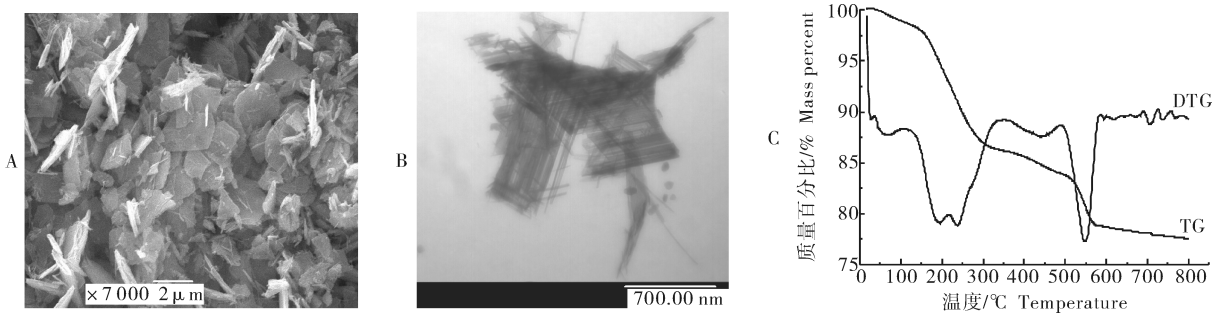
图 1　合成的水钠锰矿前驱物(A)、Mg^{2+}-布塞尔矿(B)和微波合成钙锰矿(C)的 X-射线衍射图谱

Fig.1　X-ray diffraction patterns of the synthetic birnessite(A) and Mg^{2+}-buserite(B), and todorokite synthesized(C) under microwave heating condition

由微波合成的钙锰矿电镜图像可知(图 2-A，B)，SEM 下主要呈细小片状、纤维状(图 2-A)，TEM 下呈纤维状，沿 3 个互交的 120°方向生长三连晶结构(图 2-B)，其形貌与常压回流、高压釜所得到的钙锰矿一致[12,18]。

微波合成钙锰矿的热质量及其微分曲线(图 2-C)显示，20～150 ℃有 1 个微弱的失重台阶，首次失重率约为 2%，该失重台阶对应样品表面物

理吸附水的解吸；第2个失重台阶出现在150～320 ℃，失重率约为11.4%，主要是隧道吸附水的释放；而320～500 ℃失重台阶的失重率约为2.9%，为少量吸附于隧道中的活性氧的释放而引起的[8]；第4和第5个失重台阶分别出现在500～575 ℃、575～800 ℃，其失重率分别为4.8%和1.3%，其中在550 ℃失重中心的骤然失重可能是由于钙锰矿在热作用下晶格氧的释放与矿相转变所致。供试的微波合成样品比文献中回流样品的热稳定性能好[19]。



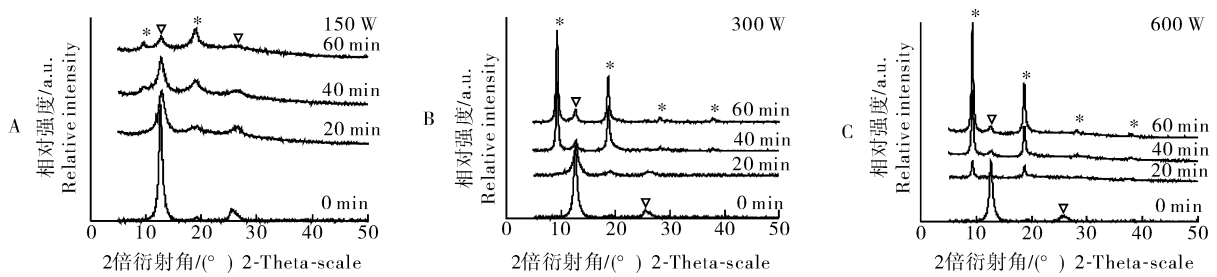
TG：热重分析法 Thermogravimetry；DTG：微分热重法 Differential thermogravimetry.

图2 微波合成钙锰矿的SEM (A)、TEM (B) 图谱和热重及其微分曲线(C)

Fig.2 SEM (A) and TEM images (B), and plot of TG and DTG (C) of todorokite synthesized by microwave radiation

2.2 微波功率的影响

功率为150 W条件下辐照20 min，0.708 nm的水钠锰矿衍射峰明显减弱，出现了很微弱的0.464 nm衍射峰，此峰为钙锰矿特征衍射峰；辐照40 min后，水钠锰矿的0.708 nm衍射峰进一步减弱，0.464 nm衍射峰略有增强，并出现了微弱的0.937 nm的钙锰矿衍射峰；辐照60 min后，钙锰矿0.464 nm峰明显增强，但仍有较强的水钠锰矿的衍射峰存在(图3-A)。微波功率为300 W条件下辐照20 min，水钠锰矿主峰强度显著减弱，峰宽变宽、结晶变差；微波辐照40 min后仅剩下很微弱的水钠锰矿衍射峰，出现了0.950、0.474、0.317 nm的钙锰矿特征峰，表明大部分水钠锰矿转化为钙锰矿；微波辐照60 min时，仍有微弱0.708 nm峰存在，但钙锰矿0.950 nm衍射峰峰形更尖锐，并出现了钙锰矿的0.238 nm衍射峰(图3-B)。当微波功率达到600 W时，只需辐照20 min大部分的水钠锰矿便转化为钙锰矿，随着辐射时间的延长，钙锰矿的结晶度进一步增加，产物转化趋势与300 W微波辐照条件下相似(图3-C)。



*：钙锰矿特征衍射峰 The diffraction peaks of todorokite；▽：水钠锰矿特征衍射峰 The diffraction peaks of birnessite；下同 The same as follows.

图3 不同微波功率辐照下产物的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of products synthesized under different microwave power irradiation

水钠锰矿的0.71 nm衍射峰强度($I_{0.71\,nm}$)与钙锰矿的0.95 nm衍射峰强度($I_{0.95\,nm}$)比值($I_{0.71\,nm}/I_{0.95\,nm}$)越小，表明水钠锰矿转化为钙锰矿的比例越大、转化越完全；反之难于转化(表1)。150 W微波辐照60 min时，$I_{0.71\,nm}/I_{0.95\,nm}$比值为1.3；300 W微波辐照时，该$I_{0.71\,nm}/I_{0.95\,nm}$比值从20 min的2.6骤减为60 min的0.3；而600 W辐照时，20 min的$I_{0.71\,nm}/I_{0.95\,nm}$比值即为0.4，60 min后减为0.1。上

述结果表明，微波功率 150 W 辐照下，层状前驱物晶型发生变化，但不能转化为钙锰矿，辐照功率在 300 W 以上，数十分钟即可得到结晶度较好的钙锰矿。

表 1　水钠锰矿主峰强度与钙锰矿峰强度相对比值[1)]

Table 1　Intensity ratio of 0.71 nm -peak of birnessite to 0.95 nm-peak of todorokite

时间/min Time	相对强度比值($I_{0.71\,nm}/I_{0.95\,nm}$) Ratio of relative intensity		
	150 W	300 W	600 W
20	—	2.6	0.4
40	2.1	0.3	0.2
60	1.3	0.3	0.1

1) — 表示 XRD 图谱中没有出现钙锰矿的衍射峰。— indicates that the diffraction peaks of todorokite did not appear in the XRD patterns.

2.3　反应温度的影响

由于微波合成仪在某一恒定微波功率下的辐射能量是稳定的，而体系温度是变化的，为了明确微波场中“微波的瞬时加热效应”对前驱物转化形成钙锰矿的影响，通过调节微波输出功率由 0～300 W 的方式来控制体系温度以研究该效应。当温度为 100 ℃时，反应时间从 20 min 到 60 min，衍射峰基本没有变化，仅有水钠锰矿的特征衍射峰(图 4-A)。当反应温度为 120 ℃时，仅辐照 20 min，钙锰矿的峰强便超过水钠锰矿的峰强，但此时钙锰矿 0.475 nm 衍射峰的强度大于 0.950 nm 衍射峰强度；40 min 后钙锰矿 0.950 nm 衍射峰继续加强，超过其 0.475 nm 特征峰，而水钠锰矿峰与钙锰矿衍射峰强度比($I_{0.71\,nm}/I_{0.95\,nm}$)由 20 min 的 0.7 降为 0.5，60 min 时 $I_{0.71\,nm}/I_{0.95\,nm}$ 比值减至 0.4(图 4-B)。140 ℃时产物的形成特点与 120 ℃时基本相同，$I_{0.71\,nm}/I_{0.95\,nm}$ 由 20 min 时的0.5减为 40 min 时的 0.3，表明温度的升高，钙锰矿转化的速度加快；当反应时间延长至 60 min 时，钙锰矿峰强度增大，但 $I_{0.71\,nm}/I_{0.95\,nm}$ 峰高比没有明显变化(图 4-C)。

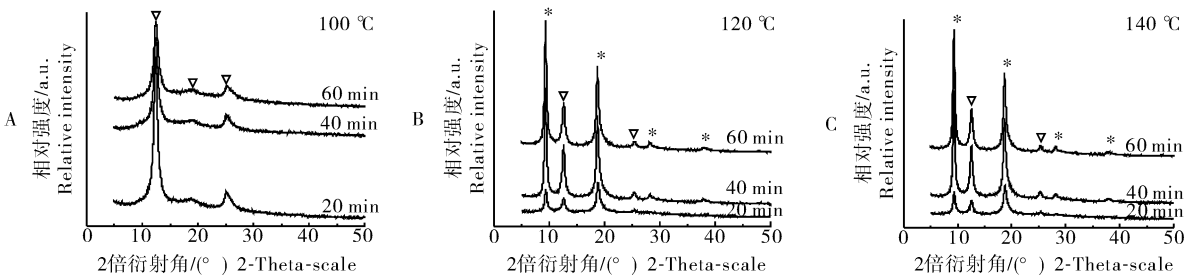


图 4　微波功率为 300 W 下不同温度时微波辐照产物的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD patterns of products synthesized at different temperature under microwave irradiation

2.4　反应时间的影响

前驱物在初始微波功率为 300 W，120 ℃条件下仅需0.33 h水钠锰矿即可向钙锰矿转化，2.00 h 时转化过程基本稳定，进一步延长辐照时间，产物的结晶度及转化率进一步提高(图 5)。反应过程中水钠锰矿主峰与钙锰矿主峰相对强度比值($I_{0.71\,nm}/I_{0.95\,nm}$)由 0.33 h时的 0.7 降低至 0.3，反应延至 8.00 h 产物转化率与反应2.00 h时基本相同，但结晶度略有提高。

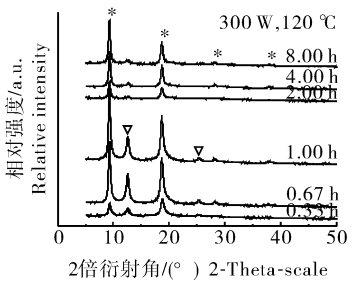


图 5　不同反应时间合成产物的 XRD 图谱

Fig. 5　XRD patterns of products synthesized at different time

2.5　pH 值的影响

图 6 为反应体系微波功率 300 W，不同初始 pH 值(pH＝5、7、9)时合成产物的 XRD 图谱。初始 pH＝5时，反应 20 min 后出现了很微弱的0.950 nm 钙锰矿衍射峰，反应 60 min 后，该峰未见明显加强，表明该 pH 条件下水钠锰矿难于转化成钙锰矿(图 6-A)。初始 pH＝7 时，微波辐照 20 min 即出现微弱的 0.470 nm 钙锰矿衍射峰；反应 40 min 时，水钠锰矿 0.703 nm 特征衍射峰减弱，钙锰矿衍射峰明显增强，其 $I_{0.71\,nm}/I_{0.95\,nm}$ 由 20 min 的2.3减至 0.4，表明钙锰矿的形成比例增加；延长辐照时间至 60 min，$I_{0.71\,nm}/I_{0.95\,nm}$ 为 0.3，比 40 min 的略有降低(图 6-B)。当体系的初始 pH＝9 时，反应 20 min 时钙锰矿衍射主峰峰强已远远超过水钠锰矿衍射主峰

峰强，$I_{0.71\,nm}/I_{0.95\,nm}$为0.7；反应为40 min时，钙锰矿衍射峰进一步加强，水钠锰矿衍射峰变得更弱，$I_{0.71\,nm}/I_{0.95\,nm}$比值为0.3；至60 min时，水钠锰矿衍射峰消失，完全转化为钙锰矿（图6-C）。

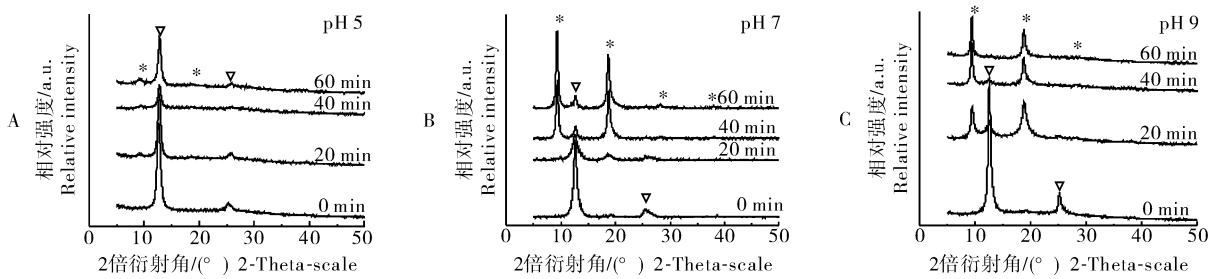


图6 不同初始pH值下微波合成产物的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of the products synthesized at different pH value via microwave irradiation

3 讨 论

本研究表明，微波条件下可使Mg^{2+}-布塞尔矿快速转化成钙锰矿，所得产物结晶度较强、纯度较高，其形貌特征与有关报道相一致，热稳定性比热液回流条件合成的钙锰矿好。微波辐照下，中性和碱性条件可促进钙锰矿的形成，而在酸性条件下不能得到纯的钙锰矿相。此结果与常压回流下pH值对水钠锰矿转化为钙锰矿的影响结果相似[20]，这可能暗示了体系pH值对微波辐射与常压回流条件下形成钙锰矿的影响机制是一致的。

已有文献报道，温度高且有二价锰存在时易产生水锰矿杂质[19,21]，这与常规水热法将前驱物水钠锰矿转化为钙锰矿的反应时间较长（24 h以上）、反应温度高（>160 ℃）有关[7]。常规的水热合成的加热首先是通过加热设备（高温烘箱或马弗炉等）中热空气的对流或者高压釜与加热设备接触面的热传导使得高压釜表面升温；其次，再利用热传导将热量由高压釜表面逐层向内层溶液加热，其有一由外向内的温度梯度。因此，其加热速率较慢，反应时间较长，导致少量进入隧道或晶格中的Mn(Ⅱ)与Mn(Ⅳ)发生氧化还原生成Mn(Ⅲ)的水锰矿。而微波加热原理不同于常规加热，氧化锰介质对微波吸收能力较强，微波辐射穿过该介质时，电磁能被瞬间转变成热能，并均匀分布于介质中，而聚四氟乙烯容器几乎不吸收微波，在微波场中本身不产生热量，其热量由介质体系通过热传导而获得，微波体系有一由内向外的温度梯度。所以微波加热速率不受表面传导的限制，介质可被快速、均匀地加热，同时介质还可能具有在常规加热方式时所不具有的特征[16]。本研究采用微波加热，温度可快速、均匀升到所需温度，反应时间较短，因而生成水锰矿的可能性较小。

综上所述，较回流法、水热法而言，微波法可使Mg^{2+}-布塞尔矿快速转化成结晶度良好的钙锰矿。控制微波功率为300 W、pH=9条件下，反应1 h即可使Mg^{2+}-布塞尔矿转化成结晶度良好的钙锰矿。而在酸性条件下，提高微波辐照功率、延长反应时间，前驱物均不能转化为钙锰矿；中性和碱性条件下钙锰矿的形成速度快、转化率高。

致谢 感谢张丽梅和宗红高级工程师在实验工作中给予的支持以及秦利鸿、王嘉讯老师和武汉大学测试中心莫少波老师在样品的SEM、TGA和TEM分析中给予的帮助！

参 考 文 献

[1] POST J E. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance[J]. Proc Natl Acad Sci, 1999, 96: 3447-3454.

[2] TAN W F, LIU F, FENG X H, et al. Adsorption and redox reactions of heavy metals on Fe-Mn nodules from Chinese soils[J]. J Colloid Interf Sci, 2005, 284: 600-605.

[3] LIU J, CAI J, SON Y C, et al. Magnesium manganese oxide nanoribbons: synthesis, characterization, and catalytic application[J]. J Phys Chem B, 2002, 106: 9761-9768.

[4] SUIB S L. Porous manganese oxide octahedral molecular sieves and octahedral layered materials[J]. Accounts Chem Res, 2008, 41: 479-487.

[5] 张治安，杨邦朝，邓梅根，等. 超级电容器氧化锰电极材料的研究进展[J]. 无机材料学报，2005，20(3)：529-536.

[6] ONDA A, HARA S, KAJIYOSHI K, et al. Synthesis of manganese oxide octahedral molecular sieves containing cobalt, nickel, or magnesium, and the catalytic properties for hydration of acrylonitrile[J]. Appl Catal A-Gen, 2007, 321: 71-78.

[7] POST J E, HEANEY P J, CAHILL C L, et al. Woodruffite: a

new Mn oxide structure with 3 × 4 tunnels[J]. Am Mineral, 2003, 88: 1697-1702.

[8] GOLDEN D, CHEN C, DIXON J. Synthesis of todorokite[J]. Science, 1986, 231: 717-719.

[9] AL-SAGHEER F A, ZAKI M I. Synthesis and surface characterization of todorokite-type microporous manganese oxides: implications for shape-selective oxidation catalysts[J]. Micropor Mesopor Mat, 2004, 67: 43-52.

[10] LIU Z H, KANG L P, OOI K, et al. Studies on the formation of todorokite-type manganese oxide with different crystalline birnessites by Mg^{2+}-templating reaction[J]. J Colloid Interf Sci, 2005, 285: 239-246.

[11] SHEN Y F, ZERGER R P, DEGUZMAN R N, et al. Manganese oxide octahedral molecular sieves: preparation, characterization, and applications[J]. Science, 1993, 260: 511-515.

[12] FENG X H, LIU F, TAN W F, et al. Synthesis of todorokite by refluxing process and its primary characteristics[J]. Sci China Ser D, 2004, 47: 760-768.

[13] MALINGER K A, LAUBERNDS K, SON Y C, et al. Effects of microwave processing on chemical, physical, and catalytic properties of todorokite-type manganese oxide[J]. Chem Mater, 2004, 16: 4296-4303.

[14] KAPPER C O, STADLER A. Microwaves in organic and medicinal chemistry[M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlay GmbH & Co. KGaA, 2005.

[15] 金钦汉，戴树珊，黄卡玛. 微波化学[M]. 北京：科学出版社，1999.

[16] DIAS A, SA R G, SPITALE M C, et al. Microwave-hydrothermal synthesis of nanostructured Na-birnessites and phase transformation by arsenic(Ⅲ) oxidation[J]. Mater Res Bull, 2008, 43: 1528-1538.

[17] MALINGER K A, DING S, SITHAMBARAM S, et al. Microwave frequency effects on synthesis of cryptomelane-type manganese oxide and catalytic activity of cryptomelane precursor [J]. J Catal, 2006, 239: 290-298.

[18] TURNER S, SIEGEL M D, BUSECK P R. Structure features of tordorkite intergrowths in manganese nodules[J]. Nature, 1982, 296: 841-842.

[19] 冯雄汉. 几种常见氧化锰矿物的合成、转化及表面化学性质[D]. 武汉：华中农业大学资源与环境学院，2003.

[20] 崔浩杰. 常压下钙锰矿化学形成的影响因素研究[D]. 武汉：华中农业大学资源与环境学院，2007.

[21] 唐健生，苏春田，单海平，等. 我国土壤铁锰结核研究进展[J]. 湖北农业科学，2010，49(6)：1488-1491.

Influencing factors of the synthesis of todorokite by microwave radiation

WANG Ming-xia　LIU Niu　LUO Kai　SONG Chun-hua　FENG Xiong-han　LIU Fan

College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, *China*

Abstract　Todorokite was synthesized through microwave heating from a layer structured precursor buserite prepared by O_2 oxidation of $Mn(OH)_2$. The effects of several synthesis parameters under microwave heating including microwave power, temperature, time and the initial pH on the phase transformation from buserite to todorokite were investigated. The results showed that the well-crystalline and uniform sized todorokites were obtained under microwave heating conditions. Todorokite could not be synthesized under 150 W power of microwave radiation. The reaction time of synthesizing todorokite decreased with the increase of microwave power. Todorokite could be obtained in 20 minutes with 600 W of microwave radiation. The higher the temperature for synthesizing todorokite, the shorter the reaction time required. Todorokite could not be obtained at 100 ℃, nevertheless it could be synthesized in 20 minutes when the temperatue reached 140 ℃. In acidic medium, the formation rate of todorokite was low and poor-crystalline phase was produced. Whereas in neutral and alkaline medium, the formation rate of todorokite was high and well-crystalline phase was obtained.

Key words　microwave synthesis; todorokite; buserite; octahedral molecular sieve manganese oxide; influencing factor

（责任编辑：陆文昌）