

## 不同锰氧化度水钠锰矿的 XPS 研究

赵巍<sup>1,2</sup>, 刘凡<sup>3</sup>, 冯雄汉<sup>3</sup>, 谭文峰<sup>2,3</sup>

1. 西北农林科技大学 黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西 杨凌, 712100;
2. 中国科学院 水利部水土保持研究所黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西 杨凌, 712100;
3. 华中农业大学 农业部亚热带农业资源与环境重点开放实验室, 湖北 武汉, 430070

**摘要:** 为了了解水钠锰矿八面体空位的具体分布状况以及表面化学性质, 采用 X 线光电子能谱技术(XPS)对不同锰氧化度水钠锰矿表面 Mn 与 O 元素的化学状态进行研究; 探讨水钠锰矿结构中空位的分布状况, 并建立结构模型。研究表明: 在高真空测试环境下, 在不同锰氧化度水钠锰矿结构中, Mn 存在饱和配位和不饱和配位 2 种化学状态, 其含量(摩尔数分数, 下同)分别为 83.79%~91.69%和 8.31%~17.21%; 对于锰氧化度较高的水钠锰矿, 不饱和配位 Mn 的含量较小; O 以晶格氧、羟基氧和水分子中氧 3 种化学状态存在, 其含量分别为 50.44%~65.05%, 24.90%~39.27%和 8.07%~12.63%; 对于锰氧化度较高的水钠锰矿, 结构中羟基氧的含量较大; 当水钠锰矿沿(110)方向上含 Mn<sup>3+</sup>的 MnO<sub>6</sub> 八面体链中 Mn<sup>3+</sup>含量增大时, 结构中空位含量相应减少。

**关键词:** 锰氧化度; 水钠锰矿; X 线光电子能谱; 空位分布; 结构模型

中图分类号: O6

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2012)02-0776-07

## XPS study on birnessites with different average oxidation states

ZHAO Wei<sup>1,2</sup>, LIU Fan<sup>3</sup>, FENG Xiong-han<sup>3</sup>, TAN Wen-feng<sup>2,3</sup>

1. State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on Loess Plateau, Northwest Agriculture and Forest University, Yangling 712100, China;
2. State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on Loess Plateau, Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Resources, Yangling 712100, China;
3. Key Laboratory of Subtropical Agriculture Resource & Environment, Ministry of Agriculture of China, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** In order to obtain the information on the distribution of vacant sites in birnessite and surface chemistry characteristics of birnessite, the investigation on chemistry states of Mn or O element on the surface of birnessites with different Mn average oxidation states (AOS) was carried out by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Structure models of birnessites were presumed. The results indicate that there are two chemistry states of Mn, i.e., saturated and undersaturated coordinately Mn, whose relative contents are 83.79%~91.69% and 8.31%~17.21%, respectively. The relative content of undersaturated coordinately Mn decreases with the increase of AOS in birnessite. There are three chemistry states of oxygen, i.e., lattice oxygen, hydroxide and H<sub>2</sub>O, whose relative contents are 50.44%~65.05%, 24.90%~39.27% and 8.07%~12.63%, respectively. The relative content of chemistry state of hydroxide increases with the increase of AOS in birnessite. The vacant sites decreases with the increase of the Mn<sup>3+</sup> relative content in the Mn<sup>3+</sup>-rich MnO<sub>6</sub> rows.

**Key words:** oxidation state; birnessite; X-ray photoelectron spectroscopy; distribution of vacant site; structure model

收稿日期: 2011-02-15; 修回日期: 2011-04-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40771102); 中国科学院水利部水土保持研究所黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室专项科研基金资助项目(10502-Q4); 西北农林科技大学专项科研基金资助项目(Z111020904)

通信作者: 谭文峰(1971-), 男, 湖北恩施人, 博士, 教授, 从事土壤化学与环境的研究; 电话: 027-87282152; E-mail: wenfeng.tan@hotmail.com

环境中的重金属铅对动植物具有毒性,特别是对人的神经系统有损害作用。大量研究表明,吸附是一种能使铅从液相转变为固相的重要过程,可影响铅的分布、迁移和生物有效性<sup>[1]</sup>。氧化锰矿物广泛分布于土壤、沉积物和海洋锰结核中,其电荷零点(PZC)低,比表面积大,负电荷量高,表面活性强,是土壤与沉积物中吸附铅的重要载体<sup>[2-4]</sup>。研究铅与氧化锰的作用机理,对于深入理解铅在环境中形态与转化、固定与释放的地球化学行为具有重要意义<sup>[5]</sup>。层状水钠锰矿是表生环境中最常见的锰氧化物,并且许多氧化锰矿物可以为母体直接或间接转变而成<sup>[6-7]</sup>。KMnO<sub>4</sub>在回流条件下被浓盐酸还原而得到的水钠锰矿通常称为酸性水钠锰矿<sup>[8-9]</sup>,其MnO<sub>6</sub>八面体层主要是由Mn(IV)O<sub>6</sub>和八面体空位共同构成,有时含有部分Mn(III)O<sub>6</sub>,且在空位的上方或下方有部分Mn<sup>2+</sup>或Mn<sup>3+</sup>存在<sup>[10-11]</sup>。水钠锰矿结构中的锰氧八面体空位为负电荷的产生,Pb, Zn, Cu, Cd和Ni等重金属离子吸附,Co<sup>2+</sup>和Cr<sup>3+</sup>等氧化及矿物转化等方面起着十分重要的作用<sup>[12-18]</sup>。扩展X线吸收精细结构光谱(EXAFS)和X线衍射图谱(XRD)分析表明:Pb<sup>2+</sup>以八面体配位离子构型吸附于水钠锰矿表面,其中大部分Pb<sup>2+</sup>与八面体空位通过共用氧原子而在表面形成三齿共角配位<sup>[19-20]</sup>。但目前人们对水钠锰矿结构中八面体空位的具体分布状况并不清楚。X线光电子能谱是一种重要的表面分析技术,它不仅能探测样品表面的化学组成,而且可以确定各元素的化学状态,不损坏样品,光电子逃逸深度为0.5~10 nm,因此,其在化学、材料科学及表面科学中应用广泛。通过对Cr<sup>3+</sup>, H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>以及腐殖酸盐与水钠锰矿反应过程中的中间产物进行XPS测试,并利用图谱分峰拟合的方法得到中间产物表层Mn和O的不同化学状态,可研究其反应动力学机理<sup>[21-23]</sup>。在此,本文作者通过X线光电子能谱技术对不同锰氧化度水钠锰矿表层Mn和O的化学状态进行分析,以便为水钠锰矿八面体空位的分布状况以及表面化学性质研究提供进一步结构信息。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯(AR)试剂,购于国药集团化学试剂有限公司。试剂的配置和实验用水均为去离子水,电导率小于2.0 μS/cm。

仪器为D/Max-3B X线衍射仪、XSAM800多功能电子能谱仪、Quantachrome Autosorb-1型全自动比表

面和孔径分布分析仪。

### 1.2 水钠锰矿的合成

用300~400 mL去离子水溶解0.2 mol KMnO<sub>4</sub>于三角瓶中,将其在恒温油浴加热下煮沸(110 °C即可),开启强力搅拌后,按0.7 mL/min的速率逐滴分别加入45.0, 53.3, 53.3, 45.0和66.7 mL 6 mol/L及35.0 mL 12 mol/L HCl溶液,滴加完毕后继续反应30 min,产物在60 °C时老化处理12 h<sup>[24]</sup>,依次得到样品HB1, HB2, HB3, HB4, HB5和HB6。

### 1.3 样品表征

#### 1.3.1 X线衍射分析(XRD)

将合成的水钠锰矿按粉末压片法进行X线衍射(XRD)分析。测试条件为:Fe K<sub>α</sub>辐射(波长λ=0.193 73 nm),管压为40 kV,管流为20 mA,扫描速度为0.02 (°)/(0.4 s)。

#### 1.3.2 X线光电子能谱分析(XPS)

矿物样品的元素电子结合能在XSAM800多功能电子能谱仪上用Mg K<sub>α</sub> X线分析,真空压为2×10<sup>-7</sup> Pa。Mn和O元素的高精度窄区谱用XPSpeak41软件进行多峰高斯拟合分离重叠峰。采用污染碳C1s(E<sub>BE</sub>=284.62 eV)作为荷电校正标准。

#### 1.3.3 比表面积分析(SSA)

样品的比表面在Quantachrome Autosorb-1型全自动比表面和孔径分布分析仪上测定。样品测试前,在80 °C进行脱气处理约8 h,以除去水和其他吸附质。

#### 1.3.4 水钠锰矿的化学组成分析

称取0.150 0 g样品,加入50 mL盐酸羟胺(0.25 mol/L)溶解,定容至1 L;然后,用火焰分光光度计测定其K<sup>+</sup>含量,用原子吸收分光光度计测定其Mn离子含量。样品结构含水量依据电荷平衡和质量平衡计算得到。锰的氧化度采用草酸法测定<sup>[25]</sup>。做3个平行实验,结果取平均值。

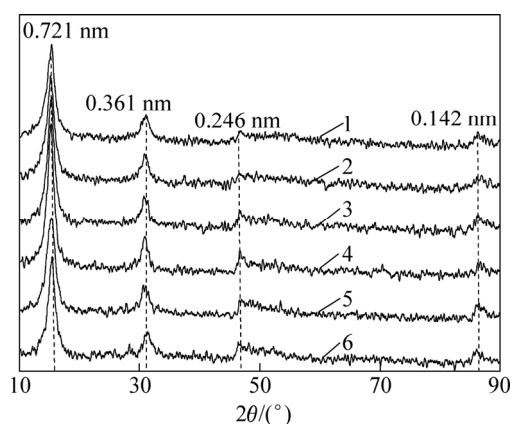
## 2 结果与分析

图1所示是合成的水钠锰矿样品的X线衍射图谱。由图1可以看出:它们均为单相水钠锰矿,仅微结构存在差异<sup>[26]</sup>,样品的特征衍射峰波长分别为0.721, 0.361, 0.246和0.142 nm,这与JCPDS卡No.23-1239的酸性条件下合成的水钠锰矿的特征衍射峰波长基本一致。

合成水钠锰矿的化学组成、锰氧化度和比表面积见表1。从表1可见:随着锰氧化度的增大,样品的比表面积呈整体减少的趋势,并且呈显著负相关(相关

系数  $r=-0.8820$ , 自由度  $n=6$ , 显著水平  $\alpha_{0.05}=0.8114$ 。

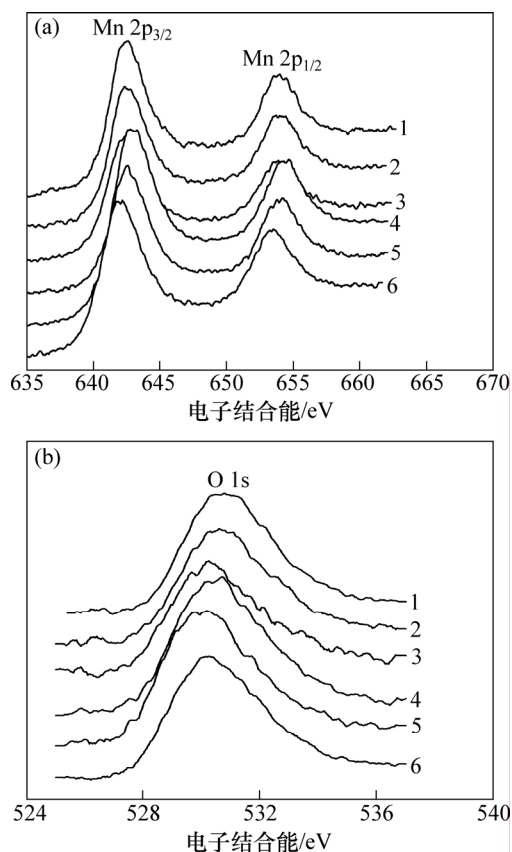
图 2 所示为供试样品的 Mn 2p 和 O 1s 光电子能谱



样品: 1—HB1; 2—HB2; 3—HB3; 4—HB4;  
5—HB5; 6—HB6

图 1 供试样品的 X 线衍射图

Fig.1 XRD patterns of samples



(a) Mn 2p; (b) O 1s

样品: 1—HB1; 2—HB2; 3—HB3; 4—HB4;  
5—HB5; 6—HB6

图 2 供试样品的 Mn 2p 和 O 1s 光电子能谱

Fig.2 XPS spectra of Mn 2p and O1s regions for surface of samples

表 1 供试样品的化学组成、锰氧化度和比表面积

Table 1 Chemical composition, AOS and SSA of samples

样品	化学组成	锰氧化度	比表面积/ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
HB1	$\text{K}_{0.23}\text{MnO}_{2.07}(\text{H}_2\text{O})_{0.76}$	$3.92 \pm 0.01$	26.5
HB2	$\text{K}_{0.20}\text{MnO}_{2.06}(\text{H}_2\text{O})_{0.72}$	$3.91 \pm 0.00$	27.0
HB3	$\text{K}_{0.11}\text{MnO}_{1.99}(\text{H}_2\text{O})_{0.89}$	$3.88 \pm 0.01$	46.7
HB4	$\text{K}_{0.14}\text{MnO}_{1.99}(\text{H}_2\text{O})_{0.78}$	$3.84 \pm 0.00$	30.6
HB5	$\text{K}_{0.11}\text{MnO}_{1.97}(\text{H}_2\text{O})_{0.74}$	$3.83 \pm 0.01$	53.5
HB6	$\text{K}_{0.12}\text{MnO}_{1.89}(\text{H}_2\text{O})_{0.70}$	$3.67 \pm 0.01$	72.0

窄区谱, Mn 2p<sub>3/2</sub> 谱峰位置出现在 642.10~642.60 eV 范围内, 基本在锰氧化物标准 Mn 2p<sub>3/2</sub> 谱峰峰位 (640.9~642.5 eV) 范围内; O 1s 谱峰在 530.17~530.77 eV 之间, 在金属氧化物标准 O 1s 谱峰峰位 (528.05~531.05 eV) 范围内。

### 3 讨论

供试样品层内只含有 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup>, 并且样品 HB1, HB2, HB3, HB4 和 HB5 的层间 Mn<sup>2+</sup> 或 Mn<sup>3+</sup> 含量较少, 而样品 HB6 层间可能含有部分 Mn<sup>2+</sup> 或 Mn<sup>3+</sup>。此外, 锰氧化度高的样品其结构八面体空位较多, 结合的一OH 相应较多<sup>[26]</sup>。

#### 3.1 Mn 2p<sub>3/2</sub> 窄区谱图

从图 2(a) 可以看出: Mn 2p<sub>3/2</sub> 谱峰不对称, Mn 应该存在 1 种以上的化学状态。以样品 HB1 为例, 若以 Mn<sup>3+</sup> ( $E_{\text{Mn}^{3+}}=641.7$  eV) 和 Mn<sup>4+</sup> ( $E_{\text{Mn}^{4+}}=642.5$  eV) 的激发终态对 Mn 2p<sub>3/2</sub> 窄区谱进行分峰拟合, 得到的 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 的摩尔数分数分别为 47.06% 和 52.94%, 其中, 分峰拟合过程中采用的 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 激发终态所对应的电子结合能见文献<sup>[21]</sup>。但实际上, 该样品锰氧化度为 3.92, 设 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 占总锰的摩尔数分数分别为  $m$  和  $n$ , 则  $m+n=1$ 。由于锰平均氧化度为锰氧化物中锰的平均价态, 故  $3m+4n=3.92$ , 可算出样品 HB1 中 Mn<sup>3+</sup> 占总锰的摩尔数分数为 8%, 因此, 以 Mn 的不同价态对 Mn 2p<sub>3/2</sub> 窄区谱进行拟合得到的 Mn<sup>3+</sup> 的摩尔数分数 (47.06%) 与实际不符。由于在光电子能谱测试条件下, 真空度高, 造成样品结构表面部分 Mn 离子的配位数减少。这些不饱和配位 Mn 离子是一种特殊的存在状态, 因此, 本文以饱和配位和不饱和配位这 2 种 Mn 的化学状态对 Mn 2p<sub>3/2</sub> 窄区谱进行分峰拟合, 由此得到的样品中 Mn 的 2 种化学状态的电子结

合能分别为 641.72~642.70 eV 和 643.84~644.99 eV (表 2), 其摩尔数分数分别为 83.79%~91.69% 和 8.31%~17.21%。对于不饱和配位的 Mn 离子, 由于其配位数减少, 在 Mn<sup>3+</sup>周围的电子云密度将减小, 其外层电子对内层电子的屏蔽作用减弱, 核对内层电子的束缚能力加强, 从而导致内层电子的结合能增大<sup>[27]</sup>。因此, 结构表面不饱和配位的 Mn 离子对应高结合能谱峰, 而饱和配位的 Mn 离子对应的是低电子结合能谱峰。当样品的锰氧化度由 3.92 减小到 3.67 时, 其对应的表面不饱和配位的 Mn 离子摩尔数分数由 8.31% 增加到 17.21%。这可能是由于锰氧化度高的样品, 其一 OH 含量较高, 晶粒间相互吸附较强, 较易发生团聚。这类似于纳米晶粒通过其表面的氢键作用相互吸附而发生团聚<sup>[28]</sup>。因此, 虽然供试样品的晶粒平均相差不大<sup>[26]</sup>, 但由于团聚作用, 导致其比表面积随锰氧化度的增大而减小, 并且供试样品锰氧化度与其比表面积存在显著负相关。当样品的锰氧化度增大时, 其比表面积减少, 结构中暴露的表面不饱和配位 Mn 离子减少, 因此, 所测得的表面不饱和配位 Mn 离子含量相应减少, 并且样品表面不饱和配位 Mn 离子含量与其比表面积呈显著正相关 ( $r=0.873\ 7$ ,  $n=6$ ,  $\alpha_{0.05}=0.811\ 4$ )。

表 2 样品表面结构中不同化学状态 Mn 的摩尔数分数

Table 2 Contents of Mn with different chemistry states on surface of samples

化学状态	样品	电子结合能/eV	积分面积/计数强度	Mn2p <sub>3/2</sub> 半峰宽/eV	摩尔数分数/%
饱和配位 Mn	HB1	642.33	36 234.29	2.95	91.69
	HB2	642.40	34 526.33	2.97	90.50
	HB3	642.14	27 864.13	2.95	85.85
	HB4	642.70	39 376.89	2.95	86.82
	HB5	642.27	35 168.03	2.90	82.79
	HB6	641.72	35 666.89	3.00	83.09
不饱和配位 Mn	HB1	644.55	3 284.89	2.95	8.31
	HB2	644.99	3 622.68	2.97	9.50
	HB3	644.15	4 593.15	2.95	14.15
	HB4	644.67	5 978.40	2.95	13.18
	HB5	644.28	7 310.35	2.90	17.21
	HB6	643.84	7 256.42	3.00	16.91

3.2 O1s 窄区谱图

O 元素的 XPS 谱峰也不对称 (图 2(b)), 表明晶粒

表面氧的化学状态也并不为单一的晶格氧, 还应含有羟基氧和水分子中氧等<sup>[28]</sup>, 因此, 采用晶格氧、羟基氧和水分子中的氧这 3 种化学状态对样品表面物种的 O1s 窄区谱进行分峰拟合, 其结果见表 3。由于 H 的电负性( $\chi_H=2.1$ )较 Mn 的( $\chi_{Mn}=1.55$ ) 大, 与 H 结合的氧离子周围的电子云密度比与 Mn 结合的氧离子周围的电子云密度小, 其外层电子对内层电子的屏蔽作用较弱, 核对内层电子的束缚能力较强, 因此, 与 H 结合的氧的 O1s 电子结合能较高, 从而晶格氧、羟基氧和水分子中氧的 O1s 电子结合能依次增大。供试样品中的 O1s 电子结合能为 529.66~530.13, 531.41~531.84 和 532.97~533.75 eV, 分别对应的是其结构中晶格氧、羟基氧和水分子中的氧 3 种化学状态, 它们的摩尔数分数分别为 50.44%~65.05%, 24.90%~39.27% 和 8.07%~12.63%, 对于锰氧化度较小的样品, 由于其结构中空位数量较少, 相应的位于空位上的羟基也较少, 从而其结构中羟基氧摩尔数分数较小。

表 3 供试样品表面结构中氧不同化学状态的摩尔数分数

Table 3 Molar fraction of oxygen atoms with different chemistry states on surface of samples

化学状态	样品	电子结合能/eV	积分面积/计数强度	O1s 谱半峰宽/eV	摩尔数分数/%
晶格氧 (O <sup>2-</sup> )	HB1	530.13	27 068.02	2.33	50.44
	HB2	530.03	27 950.90	2.60	54.56
	HB3	529.83	28 146.83	2.48	58.81
	HB4	530.08	40 254.64	2.70	65.05
	HB5	529.66	39 163.49	2.58	62.98
	HB6	529.90	35 438.79	2.65	62.67
羟基氧 (OH <sup>-</sup> )	HB1	531.67	21 074.21	2.33	39.27
	HB2	531.57	18 367.63	2.60	35.86
	HB3	531.41	13 668.03	2.48	28.56
	HB4	531.84	16 628.86	2.70	26.87
	HB5	531.53	17 999.83	2.58	28.95
	HB6	531.68	14 079.20	2.65	24.90
水分子中的氧	HB1	533.65	5 519.81	2.33	10.29
	HB2	533.55	4 916.08	2.60	9.60
	HB3	533.36	6 044.85	2.48	12.63
	HB4	533.60	5 003.26	2.70	8.08
	HB5	533.75	5 019.86	2.58	8.07
	HB6	532.97	7 029.28	3.69	12.43

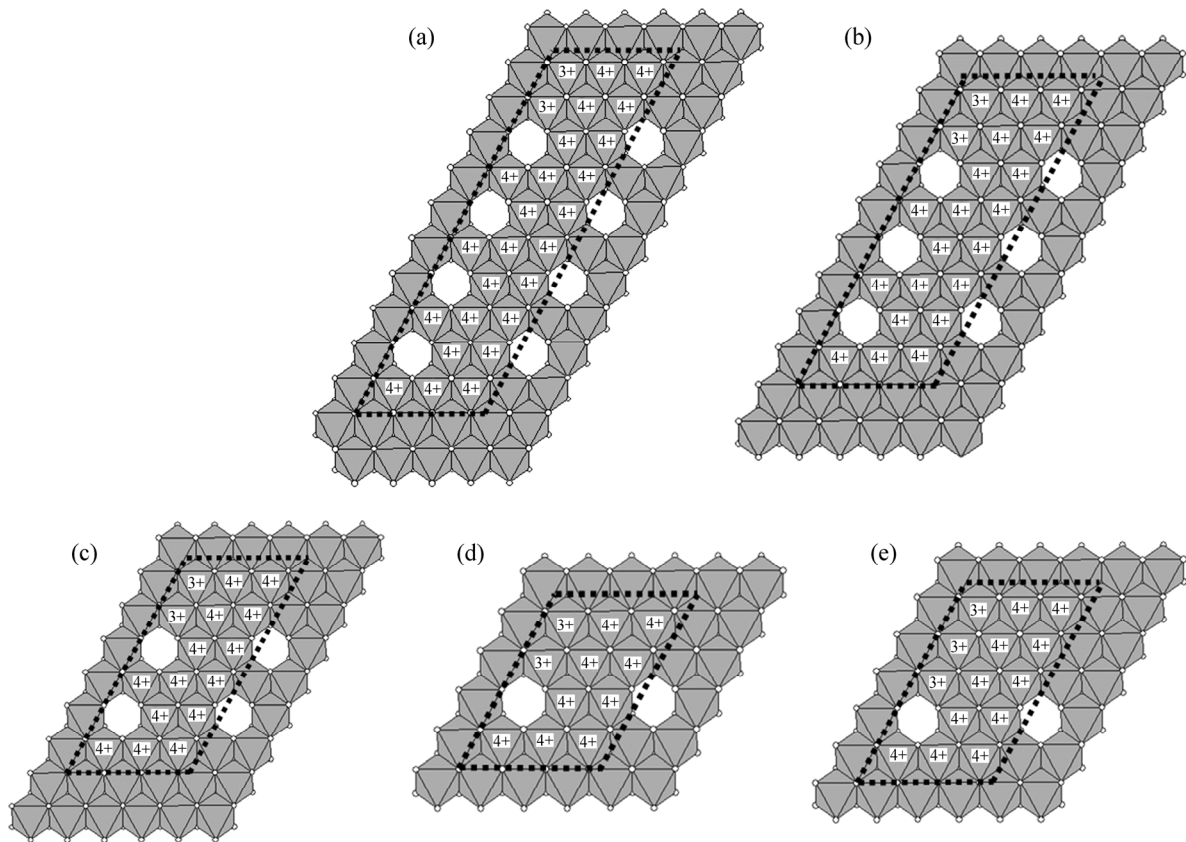
3.3 水钠锰矿空位分布的结构模型

据文献[8], 样品 HB1(锰氧化度为 3.92)对 Pb<sup>2+</sup>的

最大吸附量为  $2.457 \text{ mol/kg}$ <sup>[26]</sup>。Manceau 等<sup>[16]</sup>认为  $\text{Pb}^{2+}$  主要吸附于水钠锰矿结构中八面体空位的上、下方，并且当空位含量最大时，仅为总锰含量的 16.7%，水钠锰矿的摩尔质量为  $100 \text{ g/mol}$ 。假设  $\text{Pb}^{2+}$  仅能吸附于八面体空位的上方或下方，则水钠锰矿对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量约为  $1.670 \text{ mol/kg}$ ，而样品 HB1 对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量达到  $2.457 \text{ mol/kg}$ ，约为其 1.5 倍。由此可见： $\text{Pb}^{2+}$  应该可同时吸附于八面体空位的上方和下方。因此， $\text{Pb}^{2+}$  的吸附容量约为空位含量的 2 倍，由此可估算出样品 HB1 结构中空位含量与总锰含量的表观比值为 0.122 9(假设水钠锰矿的摩尔质量为  $100 \text{ g/mol}$ )。另外，考虑到样品结构层间几乎不存在  $\text{Mn}^{3+}$ ，且层内  $\text{Mn}^{3+}$  较易发生歧化反应而产生空位<sup>[16]</sup>，于是，结合上述实验结果，构建 1 个结构模型 A(图 3(a))。图中黑色粗虚线区域所包含的  $\text{MnO}_6$  单元为周期重复单元，其锰氧化度为 3.923，与实验结果 3.920 相吻合；空位含量与总锰含量的比值为 0.153 8，也与实验结果 0.122 9 较接近。同样，根据文献[26]得到样品 HB2，HB3，HB4，HB5 和 HB6 的锰氧化度和对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附

容量，也可以分别构建出结构模型 B，C，D 和 E(皆忽略层间  $\text{Mn}^{3+}$ )(见图 3(b)~(e))。由模型 A 至 E，水钠锰矿结构中沿 (110) 方向上的含  $\text{Mn}^{3+}$  的  $\text{MnO}_6$  八面体链中  $\text{Mn}^{3+}$  含量增大，结构中空位含量相应减少。由于周期重复单元上、下方化学环境相同，所以，只以其 1 个周期重复单元进行讨论。

对于结构中的氧，可分为与空位相邻(羟基氧)和与空位不相邻(晶格氧)2 种化学状态。供试样品及所有结构模型的锰氧化度，空位含量与总锰含量的比值及不同化学状态 O 的含量如表 4 所示。对于供试样品，其锰氧化度为 3.670~3.920，空位含量与总锰含量的比值为 0.066 0~0.122 9，结构中羟基氧和晶格氧摩尔数分数分别为 29.23%~43.77%和 56.23%~70.77%；对于构建的结构模型，其锰氧化度为 3.786~3.925，空位含量与总锰含量的比值为 0.071 43~0.153 80，结构中羟基氧和晶格氧摩尔数分数分别为 20%~40%和 60%~80%(由周期重复单元中的不同化学状态的氧原子数计算而得)。由表 4 可看出：样品 HB1，HB2 和 HB3 分别与结构模型 A，B 和 C 的锰氧化度以及结构



(a) 模型 A; (b) 模型 B; (c) 模型 C; (d) 模型 D; (e) 模型 E

图中“3+”和“4+”为 Mn 的价态

图 3 水钠锰矿结构模型

Fig.3 Structure models for birnessites A, B, C, D and E

表4 供试水钠锰矿与结构模型的结构参数比较

Table 4 Parameters for tested birnessites and structure models

样品	锰氧化度	空穴含量/ 总锰含量*	羟基氧与晶格氧含量之和占 总氧含量的摩尔数分数/%	羟基氧摩尔数分数/%	晶格氧摩尔数分数/%
HB1	3.920	0.122 90	89.71	43.77	56.23
HB2	3.910	0.119 60	90.40	39.66	60.35
HB3	3.880	0.109 00	87.37	32.69	67.31
HB4	3.840	0.104 10	91.92	29.23	70.77
HB5	3.830	0.095 95	91.93	31.49	68.51
HB6	3.670	0.066 00	87.57	28.43	71.57

模型	锰氧化度	空穴含量/ 总锰含量	周期重复单元中氧数/个	羟基氧摩尔数分数/%	晶格氧摩尔数分数/%
A	3.925	0.153 80	30	40.00	60.0
B	3.905	0.142 90	24	37.50	62.5
C	3.875	0.125 00	18	33.30	66.7
D	3.818	0.090 91	12	25.00	75.0
E	3.786	0.071 43	15	20.00	80.0

注: \*由文献[26]中的实验数据而得到。

中羟基氧和晶格氧摩尔数分数非常接近, 只是样品中空穴含量与总锰含量的比值皆比结构模型的低, 这可能是吸附后样品中并不是所有的空位都被  $Pb^{2+}$  占据或有部分  $Pb^{2+}$  吸附于层结构边面所致, 因此, 样品 HB1, HB2 和 HB3 的层结构可能分别对应于结构模型 A, B 和 C。样品 HB4 和 HB5 除了其空位含量与总锰含量的比值较结构模型 C 和 D 的偏低外, 它们的锰氧化度 (3.84 和 3.83)、结构中羟基氧 (29.23% 和 31.49%) 和晶格氧 (70.77% 和 68.51%) 的摩尔数分数皆介于结构模型 C 和 D 的之间 (结构模型 C 和 D 的锰氧化度分别为 3.875 和 3.818, 羟基氧摩尔数分数分别为 33.30% 和 25.00%, 晶格氧摩尔数分数分别为 66.70% 和 75.00%), 因而, 样品 HB4 和 HB5 的结构可能对应于结构模型 C 和 D 的混合态。至于样品 HB6, 除了其空位含量与总锰含量的比值与结构模型 E 的相比略偏低外, 锰氧化度、羟基氧和晶格氧的摩尔数分数皆远比结构模型 E 的低, 这有可能是样品 HB6 结构中含有大量的层间  $Mn^{3+}$  所导致。

## 4 结论

(1) 在高真空测试环境下, 不同锰氧化度水钠锰矿结构中,  $Mn$  离子存在饱和配位和不饱和配位 2 种化学状态, 其摩尔数分数分别为 83.79%~91.69% 和 8.31%~17.21%, 锰氧化度高的水钠锰矿, 八面体空位

上结合的一OH 较多, 由于晶粒间的团聚作用而导致表面不饱和配位  $Mn$  的含量减少。

(2) 在不同锰氧化度水钠锰矿结构中, O 存在晶格氧、羟基氧和水分子中的氧 3 种化学状态, 其摩尔数分数分别为 50.44%~65.05%, 24.90%~39.27% 和 8.07%~12.63%。锰氧化度较高的水钠锰矿, 其八面体空位上结合的一OH 较多, 从而结构中羟基氧的含量增加。

(3) 水钠锰矿沿(110)方向上含  $Mn^{3+}$  的  $MnO_6$  八面体链中  $Mn^{3+}$  含量增大, 结构中空位含量相应减少。

## 参考文献:

- [1] Xu Y, Boonfueng T, Axe L, et al. Surface complexation of Pb(II) on amorphous iron oxide and manganese oxide: Spectroscopic and time studies[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 299(1): 28-40.
- [2] Mckenzie R M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron[J]. Australian Journal of Soil Research, 1980, 18(1): 61-73.
- [3] Post J 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): 3447-3454.
- [4] O'reilly S E, Hochella M F. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(23): 4471-4487.

- [5] Matocha C J, Elzinga E J, Sparks D L. Reactivity of Pb(II) at the Mn(III, IV) (oxyhydr)oxide-water interface[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(14): 2967-2972.
- [6] Golden D C, Chen C C, Dixon J B. Transformation of birnessite to busenite, todorokite, and manganite under mild hydrothermal treatment[J]. Clays and Clay Minerals, 1987, 35(4): 271-280.
- [7] Tu S, Racz G J, Goh T B. Transformations of synthetic birnessite as affected by pH and manganese concentration[J]. Clays and Clay Minerals, 1994, 42(3): 321-330.
- [8] Mckenzie R M. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese[J]. Mineralogical Magazine, 1971, 38(296): 493-502.
- [9] Villalobos M, Toner B, Bargar J, et al. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(14): 2649-2662.
- [10] Webb S M, Tebo B M, Bargar J R. Structural characterization of biogenic Mn oxides produced in seawater by the marine *bacillus* sp. strain SG-1[J]. American Mineralogist, 2005, 90(8/9): 1342-1357.
- [11] Villalobos M, Lanson B, Manceau A, et al. Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*[J]. American Mineralogist, 2006, 91(4): 489-502.
- [12] Burns R G. The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils, and synthetic manganese (IV) oxides[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1976, 40(1): 95-102.
- [13] Manceau A, Charlet L. X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface: I. Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on Mn oxides[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1992, 148(2): 425-442.
- [14] Appelo C A J, Postma D. A consistent model for surface complexation on birnessite (-MnO<sub>2</sub>) and its application to a column experiment[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(19/20): 3039-3048.
- [15] Lanson B, Drits V A, Feng Q, et al. Structure of synthetic Na-birnessite: Evidence for a triclinic one-layer unit cell[J]. American Mineralogist, 2002, 87(11/12): 1662-1671.
- [16] Manceau A, Lanson B, Drits V A. Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(15): 2639-2663.
- [17] Toner B, Manceau A, Webb S M, et al. Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particles within a hydrated bacterial biofilm[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(1): 27-43.
- [18] Peacock C L, Sherman D M. Sorption of Ni by birnessite: Equilibrium controls on Ni in seawater[J]. Chemical Geology, 2007, 238(1/2): 94-106.
- [19] Lanson B, Drits V A, Gaillot A C, et al. Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part I. Results from X-ray diffraction[J]. American Mineralogist, 2002, 87(11/12): 1631-1645.
- [20] Villalobos M, Bargar J, Sposito G. Mechanisms of Pb(II) sorption on a biogenic manganese oxide[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(2): 569-576.
- [21] Nesbitt H W, Canning G W, Bancroft G M. XPS study of reductive dissolution of 7Å birnessite by H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, with constraints on reaction mechanism[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(12): 2097-2110.
- [22] Banerjee D, Nesbitt H W. Oxidation of aqueous Cr(III) at birnessite surfaces: constraints on reaction mechanism[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(11/12): 1671-1687.
- [23] Banerjee D, Nesbitt H W. XPS study of dissolution of birnessite by humate with constraints on reaction mechanism[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(11): 1703-1714.
- [24] Kijima N, Yasuda H, Sato T, et al. Preparation and characterization of open tunnel oxide [α]-MnO<sub>2</sub> precipitated by ozone oxidation[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2001, 159(1): 94-102.
- [25] Zhao W, Cui H J, Feng X H, et al. Relationship between Pb<sup>2+</sup> adsorption and average Mn oxidation state in synthetic birnessites[J]. Clays and Clay Minerals, 2009, 57(3): 338-345.
- [26] Grosvenor A P, Kobe B A, Biesinger M C, et al. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds[J]. Surface and Interface Analysis, 2004, 36(12): 1564-1574.
- [27] 冯拉俊, 刘毅辉, 雷阿利. 纳米颗粒团聚的控制[J]. 微纳电子技术, 2003, 40(7): 536-540.
- FENG La-jun, LIU Yi-hui, LEI A-li. The controlling of nanoparticle agglomerates[J]. Micronanoelectronic Technology, 2003, 40(7): 536-540.
- [28] 姜洪泉, 王鹏, 钱恒泽. 低量 Yb<sup>3+</sup>掺杂的 TiO<sub>2</sub> 复合纳米粉体的制备及光催化活性[J]. 化学学报, 2006, 64(2): 145-150.
- JIANG Hong-quan, WANG Peng, XIAN Heng-ze. Preparation and photocatalytic activities of low amount Yb<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> composite nano-powders[J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64(2): 145-150.

(编辑 陈灿华)