

掺钴水钠锰矿对铅的吸附及对砷的氧化

殷辉,冯雄汉,邱国红,谭文峰,刘凡*

(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,武汉 430070)

摘要:为了研究过渡金属离子掺杂对锰氧化物作为环境友好材料物理化学性质的影响,在浓盐酸还原高锰酸钾制备水钠锰矿过程中添加氯化钴,在常压回流条件下一步合成了三维纳米微球状水钠锰矿,考察了其铅吸附和砷氧化能力.应用粉晶 X 射线衍射、化学分析、 N_2 物理吸附、场发射扫描电镜 (FE-SEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段表征产物晶体结构、化学组成、微观形貌和元素化学状态.当初始钴锰摩尔比从 0.05 增加到 0.20 时,钴的引入没有改变水钠锰矿层状结构和微观形貌,但掺钴水钠锰矿的结晶度有所减弱.化学分析和 XPS 分析表明,随着钴含量的增加,矿物中锰平均氧化度降低, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 含量分别与钴含量呈正相关和负相关.钴主要以 $Co(III)OOH$ 形式存在于矿物结构中,而且随着水钠锰矿结构中钴含量的增加,羟基摩尔分数由未掺钴时的 12.79% 分别增加到 13.05%、17.69% 和 17.79%.掺钴水钠锰矿对铅的吸附能力和砷氧化能力显著增强.未掺钴水钠锰矿最大铅吸附量为 $2538\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,初始钴锰摩尔比分别为 0.05、0.10、0.20 时,矿物对铅的最大吸附量分别增加到 2798 、 2932 和 $3146\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$.水钠锰矿对砷的氧化率为 76.5%,掺钴水钠锰矿对砷的氧化率分别增加 2.0%、12.8% 和 18.9%. Co^{3+} 部分取代了 Mn^{4+} 进入到矿物晶格中,导致水钠锰矿晶层内的电荷不平衡,层负电荷增加,羟基含量增多,使水钠锰矿对铅的吸附能力显著增强.由于 Co^{3+}/Co^{2+} 具有比 $Mn^{4+}/Mn^{3+}/Mn^{2+}$ 更高的氧化还原电位,含钴水钠锰矿对砷的氧化率随着钴含量的增加而相应增加.因此,掺钴水钠锰矿具有更好的处理重金属离子污染水体的性能,本研究为锰氧化物环境友好材料的掺杂改性及其应用提供了思路.

关键词:二氧化锰;水钠锰矿;钴掺杂;铅吸附;砷氧化;X 射线光电子能谱

中图分类号:X131 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)07-2092-10

Lead Adsorption and Arsenite Oxidation by Cobalt Doped Birnessite

YIN Hui, FENG Xiong-han, QIU Guo-hong, TAN Wen-feng, LIU Fan

(Key Laboratory of Subtropical Agriculture Resource and Environment, Ministry of Agriculture, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: In order to study the effects of transition metal ions on the physico-chemical properties of manganese dioxides as environmental friendly materials, three-dimensional nano-microsphere cobalt-doped birnessite was synthesized by reduction of potassium permanganate by mixtures of concentrated hydrochloride and cobalt (II) chloride. Powder X-ray diffraction, chemical analysis, N_2 physical adsorption, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray photoelectron spectra (XPS) were used to characterize the crystal structure, chemical composition and micro-morphologies of products. In the range of molar ratios from 0.05 to 0.20, birnessite was fabricated exclusively. It was observed that cobalt incorporated into the layers of birnessite and had little effect on the crystal structure and micromorphology, but crystallinity decreased after cobalt doping. Both chemical analysis and XPS results showed that manganese average oxidation state decreased after cobalt doping, and the percentage of Mn^{3+} increased. $Co(III)OOH$ existed mainly in the structure. With the increase of cobalt, hydroxide oxygen percentage in molar increased from 12.79% for undoped birnessite to 13.05%, 17.69% and 17.79% for doped samples respectively. Adsorption capacity for lead and oxidation of arsenite of birnessite were enhanced by cobalt doping. The maximum capacity of Pb^{2+} adsorption increased in the order HB (2538 mmol/kg) < CoB5 (2798 mmol/kg) < CoB10 (2932 mmol/kg) < CoB20 (3146 mmol/kg). Oxidation percentage of arsenite in simulated waste water by undoped birnessite was 76.5%, those of doped ones increased by 2.0%, 12.8% and 18.9% respectively. Partial of Co^{3+} substitution for Mn^{4+} results in the increase of negative charge of the layer and the content of hydroxyl group, which could account for the improved adsorption capacity of Pb^{2+} . After substitution of manganese by cobalt, oxidation capacity of arsenite by birnessite increases likely due to the higher standard redox potential of Co^{3+}/Co^{2+} than those of $Mn^{4+}/Mn^{3+}/Mn^{2+}$. Therefore, Co-doped birnessite is more applicable for the remediation of water polluted with heavy metal ions, implying new methods of modification of manganese dioxides in practice.

Key words: manganese dioxide; birnessite; cobalt doping; lead adsorption; arsenite oxidation; X-ray photoelectron spectroscopy

收稿日期:2010-07-18;修订日期:2010-08-25

基金项目:国家自然科学基金项目(40771102 40830527);全国优秀博士学位论文作者专项(200767);新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-09-0399)

作者简介:殷辉(1985~),男,博士研究生,主要研究方向为环境友好材料,E-mail: yinhui666@126.com

* 通讯联系人,E-mail: liufan@mail.hzau.edu.cn

锰氧八面体分子筛(octahedral molecular sieves, OMS)由于其特殊的层或多孔结构、锰元素呈混合价态存在,特殊的物理、化学性质如比表面积大、电荷零点低等,在催化或催化氧化、吸附、氧化、半导体材料、电极材料、包覆材料等领域具有广泛应用前景^[1-6]。

制备过程中添加其它金属离子,使异质离子进入到锰氧化物结构中,是提升锰氧化物八面体分子筛理化特性的常用方法。Zhou 等^[7]制备了掺杂不同过渡金属离子(Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Mg^{2+})的钙锰矿(OMS-1)和锰钾矿(OMS-2),掺杂离子类型影响锰氧八面体分子筛催化氧化乙醇脱氢反应的转化率和选择性。其中,[Co]-OMS-1的转化率最高。掺杂不同金属离子的锰钾矿比表面积和孔体积增大,热稳定性减弱^[8]。掺钨锰钾矿电阻、热稳定性、结晶度与掺杂量有关^[9]。钴掺杂水钠锰矿(OL-1)和锰钾矿(OMS-2)对石蜡的催化氧化具有增强效应,电化学性能显著提高^[10]。将 KMnO_4 与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液在600℃煅烧5 h制备的水钠锰矿明显提高了电化学性能,初始放电容量增高,循环稳定性明显改善^[11]。通过 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 改性水钠锰矿,能够显著提高其作为碱性电池正极材料的循环稳定性^[12,13]。这些研究多集中在掺杂锰氧八面体分子筛合成、表征及其对有机物催化氧化、传感材料和电池材料的应用。而对锰氧化物进行掺杂等修饰,应用于环境污染治理中重金属离子(Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+})的吸附去除,Se(IV)、 Co^{2+} 、Cr(III)、As(III)等的氧化等方面的研究鲜见报道。

水钠锰矿是一种由 MnO_6 八面体共边组成的层状结构锰氧化物,层间存在水分子、钠离子或钾离子等。部分八面体单元中锰缺失,形成空位,在空位的上、下方存在 H^+ 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} ^[14]。本研究在浓盐酸还原高锰酸钾的过程中,将氯化钴与浓盐酸一起缓慢加入煮沸的高锰酸钾溶液中,回流反应1.5 h制备了单相水钠锰矿。由于钴与锰的离子类型和半径相似,在共边八面体组成的层状结构中可以替代锰而稳定的存在^[10],但是在相同的配位环境中二者的电负性、电位和价态不同,会导致水钠锰矿的氧化还原能力和电荷数量的改变。因此,研究钴的引入所引起的水钠锰矿晶体结构、微观形貌、平均氧化度、钴-锰替代与电荷、羟基含量等变化以及对重金属离子的吸附特性以及氧化特性的改变,对探明自然界中氧化锰矿物与钴的相互作用及钴对锰氧化物性质的影响,开发新的过渡金属离子掺杂纳米氧化锰环

境友好材料具有重要的理论意义和实际意义。

1 材料与方法

1.1 矿物合成

水钠锰矿的合成由浓盐酸还原高锰酸钾制备^[15]。将300 mL 0.667 mol/L KMnO_4 溶液置于500 mL锥形瓶中,在恒温磁力加热搅拌器上搅拌加热至沸(100℃)。然后用恒流泵以0.7 mL/min速率逐滴加入45 mL 6 mol/L盐酸与一定量 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液(Co/Mn摩尔比为0、0.05、0.10、0.20)。滴加完毕后继续反应30 min。产物在60℃下老化处理12 h。老化后矿物用蒸馏去离子水洗涤至电导率 $\leq 10 \mu\text{S}/\text{cm}$,然后于40℃烘箱中干燥数日,玛瑙研钵中研磨,过筛(154 μm)后装瓶备用。

初始反应体系中钴锰摩尔比为0、0.05、0.10、0.20所得水钠锰矿命名为HB、CoB5、CoB10、CoB20。

1.2 样品表征

1.2.1 粉晶X射线衍射

将矿物粉末压片,在Bruker D8 Advance X射线衍射仪上进行衍射分析(Powder XRD)。测试条件为:Bragg-Brentano衍射几何,LynxEye阵列探测器,Ni滤波片, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$),管压40 kV,管流40 mA,步进扫描,步长为 0.02° ,扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$ 。

1.2.2 元素组成与锰平均氧化度

准确称量0.1000 g样品于锥形瓶中,加入25 mL盐酸羟胺(0.25 mol/L),再加入1 mol/L硫酸,使样品溶解,样品溶解后转移至250 mL容量瓶中,定容,摇匀。用原子吸收光谱仪(Varian AAS240FS)测定Mn、Co含量,火焰光度计(Sherwood Model 410)测定K含量。

锰平均氧化度(manganese average oxidation state, Mn AOS)测定采用草酸还原-高锰酸钾返滴定法^[16]。将0.2000 g样品溶解于5 mL $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.5000 mol/L)和10 mL H_2SO_4 (1 mol/L)中,在75℃恒温水浴条件下用标准 KMnO_4 溶液滴定剩余 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,测定锰平均氧化度。标准 KMnO_4 溶液浓度用基准草酸钠标定,做3次平行。

1.2.3 比表面积

样品比表面积(specific surface area, SSA)测定使用全自动比表面和孔径分布分析仪(Quantachrome Autosorb-1, JEDL-6390/LV)。称取矿物粉末0.1000~0.2000 g,在110℃脱气3 h,采用

N_2 吸附法,测定比表面积。

1.2.4 场发射扫描电子显微镜

掺钴水钠锰矿样品扫描电镜 (field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM) 分析在 JEOL-场发射扫描电子显微镜 (JSM6700F, Japan) 上进行。粉末样品真空镀铂后进行观察。

1.3 光电子能谱分析

矿物样品的光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析在 VG Multilab2000 X 射线多功能电子能谱仪上用 $AlK\alpha$ 分析 (1486 eV), 真空度为 3×10^{-9} Torr。谱仪功函数根据金属金 $Au 4f_{7/2}$ 峰为 $84.00 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$ 进行校正。能量分辨率通过 $Cu 2p_{3/2}$ 和 $Cu 3p$ 结合能差值为 $857.5 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$ 调整。采用大焦斑模式采集谱图,全谱扫描通能为 100 eV,能量步长 1.0 eV; 窄区谱扫描通能为 25 eV,能量步长为 0.1 eV。采用污染碳 $C 1s$ (284.62 eV) 作荷电校正标准,精度为 $\pm 0.01 \text{ eV}$ 。分别采集试样 XPS 全谱 (1100 ~ 0 eV) 和各元素高精度窄区谱。元素图谱用 Thermo Avantage 软件分析,采用 Shirley 背景扣除,进行重叠峰退卷积分离、峰形拟合。在拟合过程中结合能值固定不变。所有峰的半峰宽 (FWHM) 都相等,在拟合过程中保持不变。 $O 1s$ 拟合多峰半峰宽 (FWHM) 在拟合过程中固定。所有峰拟合使用 20:80 Lorentzian:Gaussian 混合和函数。

1.4 铅吸附实验

将水钠锰矿配成 5 g/L 悬液,用 0.1 mol/L HNO_3 和 0.1 mol/L $NaOH$ 调节其 $pH = 5.00$,平衡至 24 h 内其 pH 变化小于 ± 0.05 。配制 15 mmol/L $Pb(NO_3)_2$ ($pH = 5 \pm 0.05$, 内含 0.15 mol/L $NaNO_3$)。在一系列 50 mL 离心管中分别加入 0 ~ 10 mL 上述 $Pb(NO_3)_2$ 溶液,再加入 0.15 mol/L $NaNO_3$ 溶液将体积补足到 10 mL。然后加入 5 mL 矿物悬液,使得反应体系中矿物悬液浓度为 1.67 g/L, Pb^{2+} 浓度分别为 0 ~ 10 mmol/L,离子强度为 0.1。将离心管置于 $(25 \pm 1)^\circ C$ 摇床中 250 r/min 振荡反应 24 h。反应过程中调节体系的 pH 为 5.00 ± 0.05 。反应后悬液用高速冷冻离心机离心,转速为 12000 r/min,离心 10 min。取上清液用原子吸收光谱仪 (Varian AAS240FS) 测定 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 的量,用火焰分光光度计 (Sherwood Model 410) 测定 K^+ 量。实验重复 3 次^[17]。

1.5 砷氧化实验

室温 ($25^\circ C$) 下,准确称取 0.1250 g 矿物,悬浮于 150 mL 0.1 mol/L $NaNO_3$ 溶液中 12 h,以使搅拌

速度和矿物的水合作用对实验的影响降至最低,期间用 HNO_3 或 $NaOH$ 调节悬液 pH 为 7 ± 0.05 。然后快速倾入 100 mL pH 为 7 ± 0.05 浓度为 0.2 mmol/L $As(III)$ ($NaAsO_2$) 溶液 (99 mL $pH = 7 \pm 0.05$ 的 0.1 mol/L $NaNO_3$ + 1 mL $pH = 7 \pm 0.05$ 的 20 mmol/L $As(III)$ (内含 0.1 mol/L $NaNO_3$ 溶液),搅拌均匀)。经不同时间段反应后,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤锰氧化物,滤液保留待测。 $As(V)$ 测定用砷钼蓝比色测定^[18]。

2 结果与分析

2.1 粉晶 X 射线衍射

水钠锰矿和掺杂钴样品的粉晶 XRD 图谱如图 1 所示。图谱与 JCPDS 01-086-0666 [六方晶系,空间群为 $R-3m$ (S. G. No. 166) $Z=3$]。水钠锰矿 (HB) 特征峰为 0.723、0.361、0.244 和 0.142 nm。0.723 nm 和 0.361 nm 峰对称,为 (00 l) 面族衍射峰,分别对应 (003)、(006) 晶面。高角度 0.244 nm 和 0.142 nm 衍射峰宽化现象严重,为多晶面衍射峰重叠堆积所致。0.244 nm 不对称峰为 (101)、(012) 峰重叠堆积而成。0.142 nm 峰为 (110)、(113)、(10,13) 等峰重叠而成。在 2θ 为 42.2° 、 50.1° 、 78.0° 附近有 3 个微弱的“驼峰”,前两者可分别归属于 (015)、(018) 晶面衍射,后者则包含 (021)、(202)、(119) 等多个晶面衍射峰。

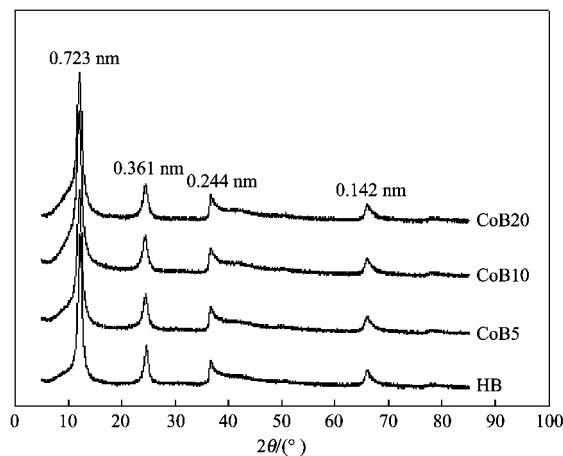


图 1 掺钴水钠锰矿的粉晶衍射图谱

Fig. 1 Powder XRD patterns of Cobalt-doped birnessites

掺钴水钠锰矿衍射图谱与未掺钴水钠锰矿完全一样。有 4 个特征峰,且各峰相对强度和对称性一致。钴锰摩尔比从 0.05 增加到 0.20,衍射谱中都没有新的衍射峰出现。这表明水钠锰矿中钴的引入没

有改变其层状结构,也没有其它晶相生成.在 Co^{2+} 加入到反应溶液中后被 MnO_4^- 氧化成 Co^{3+} . 由于它们的离子半径、所带电荷相近,而且都能够稳定存在于共边八面体组成的层状结构中. $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 能够被新生成的 Co^{3+} 所取代.但是与未掺钴矿物相比,随着钴含量增加,0.723 nm 衍射峰强度减弱,半峰宽(FWHM)增加,这说明矿物颗粒减小,结晶度减弱.此外,掺钴矿物的颜色发生了变化.HB 为红褐色,而含钴水钠锰矿则为灰黑色.

2.2 元素组成

样品元素组成分析结果列于表 1.初始钴锰摩尔比分别为 0.05、0.10、0.20 时,最终矿物中钴锰摩尔比分别为 0.06、0.12、0.22.掺钴矿物中钾含量基本保持不变,仅在掺杂钴浓度最大的 CoB20 中有所减少,这意味着可能有很少量钴通过置换层间 K^+ 存在于层间.HB 中锰质量分数为 52.7%,掺杂钴以后,样品中锰含量逐渐减小,当初始钴锰摩尔比分别为 0.05、0.10 和 0.20 时,锰质量分数分别为 51.3%、48.9% 和 45.7%.锰元素质量分数的减小量与钴的增加量有很好的对应关系,而钾含量基本保持不变,这说明进入水钠锰矿结构中的钴主要是替代层内锰,而不是交换层间钾.同时也意味着按摩尔量计算,如果被类质同象置换的锰为 Mn^{3+} ,则不会产生更多的负电荷,如果被替代的锰同时有 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} ,或全为 Mn^{4+} ,则掺钴后水钠锰矿层负电荷量将增加.

2.3 锰平均氧化度(Mn AOS)

采用草酸还原-高锰酸钾返滴定法测定水钠锰矿中锰平均氧化度结果(Mn AOS)列于表 1.未掺钴水钠锰矿 Mn AOS 为 3.78,说明该结构中锰以 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 存在,且主要以 +4 为主.掺钴后,Mn AOS 随着钴含量增加而降低.初始 Co/Mn 摩尔比为 0.05、0.10、0.20 时,锰 AOS 分别为 3.75、3.74 和 3.71.

这两方面的原因.第一,从 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的配位半径、晶体场稳定能(crystal field stability energy, CFSE)以及氧化态等方面考虑.锰氧化物及氢氧化物中锰主要以高自旋态的存在.与锰不同,所有八面体配位 $\text{Co}(\text{III})$ (除了氟化物外)都以低自旋态存在于锰氧化物中^[19].由于低自旋态的 Co^{3+} 配位半径与高自旋态的 Mn^{4+} 配位半径更接近 [$r_{\text{Co}^{3+}(\text{LS})} = 0.685 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mn}^{3+}(\text{HS})} = 0.785 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mn}^{4+}(\text{HS})} = 0.67 \text{ \AA}$]^[20],并且八面体配位的低自旋 Co^{3+} 的晶体场稳定能比 Mn^{4+} 高^[21],因此,在本实验矿物合成条

件下,有部分 Co^{3+} 替代层内 Mn^{4+} 而进入锰氧化物结构中.第二,在反应先驱物中,虽然氧化剂 KMnO_4 物质的量是相对足够的,但随着钴锰摩尔比从 0 增加到 0.20,还原剂(Co^{2+} 、 Cl^-)总摩尔数是逐渐增加的,以致于不能排除反应过程中有少量的锰和钴未完全氧化,从而引起产物中高价锰含量减少和低价锰含量增多.虽然这并非主要原因,但初始钴浓度较低时,产物中钴全部以 $\text{Co}(\text{III})\text{OOH}$ 存在,而在 CoB20 中有少量 Co^{2+} 存在的结果说明了有这种可能性存在.

表 1 掺钴水钠锰矿的元素组成、比表面积(SSA)、锰平均氧化度

样品	元素所占质量分数 ¹⁾ /%			$n(\text{Co})/n(\text{Mn})^2$	Mn AOS	SSA/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
	Mn	Co	K			
HB	52.7	0	8.36	0	3.78	19.3
CoB5	51.3	3.46	8.25	0.06	3.75	27.4
CoB10	48.9	6.23	8.20	0.12	3.74	17.2
CoB20	45.7	10.7	7.98	0.22	3.71	10.3

2.4 比表面积

由表 1 可见,水钠锰矿 HB 的比表面积为 19.26 m^2/g .掺钴后样品的比表面积先增加后减小.CoB5、CoB10、CoB20 比表面积分别为 27.4、17.2 和 10.3 m^2/g .由 XRD 分析结果可以看出,随着钴含量的增加,矿物结晶度逐渐减弱,颗粒逐渐减小.颗粒越小,晶粒团聚现象越严重^[10].CoB10、CoB20 比表面积减小可能与样品颗粒团聚性增强有关.

2.5 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)

水钠锰矿和掺钴水钠锰矿的高分辨场发射扫描电镜照片见图 2.水钠锰矿为薄片状晶体,许多薄片又团聚在一起形成直径约 200~300 nm 花球状集合体,与文献[17]所报道水钠锰矿晶体微观形貌一致.掺杂钴后,矿物表面微观形貌基本没有发生改变.掺杂钴量的多少对产物的微观形貌亦没有影响.无论是片状结构(高放大倍数)还是花球状团聚体,形貌均一,这说明矿物仅为单相存在^[22],与粉晶 X 射线衍射结果一致.

2.6 光电子能谱分析(XPS)

光电子能谱分析是表征样品表面元素种类、含量和化学状态等的重要手段.水钠锰矿和掺钴水钠锰矿样品的 X 射线光电子能谱全谱如图 3 所示.从中可以看出,水钠锰矿(HB)全谱中含有 Mn、O、K;掺钴水钠锰矿样品全谱中除含有 Mn、O、K 外,位于 780 eV 附近的能谱峰为 Co 2p 峰.随着样品中钴含

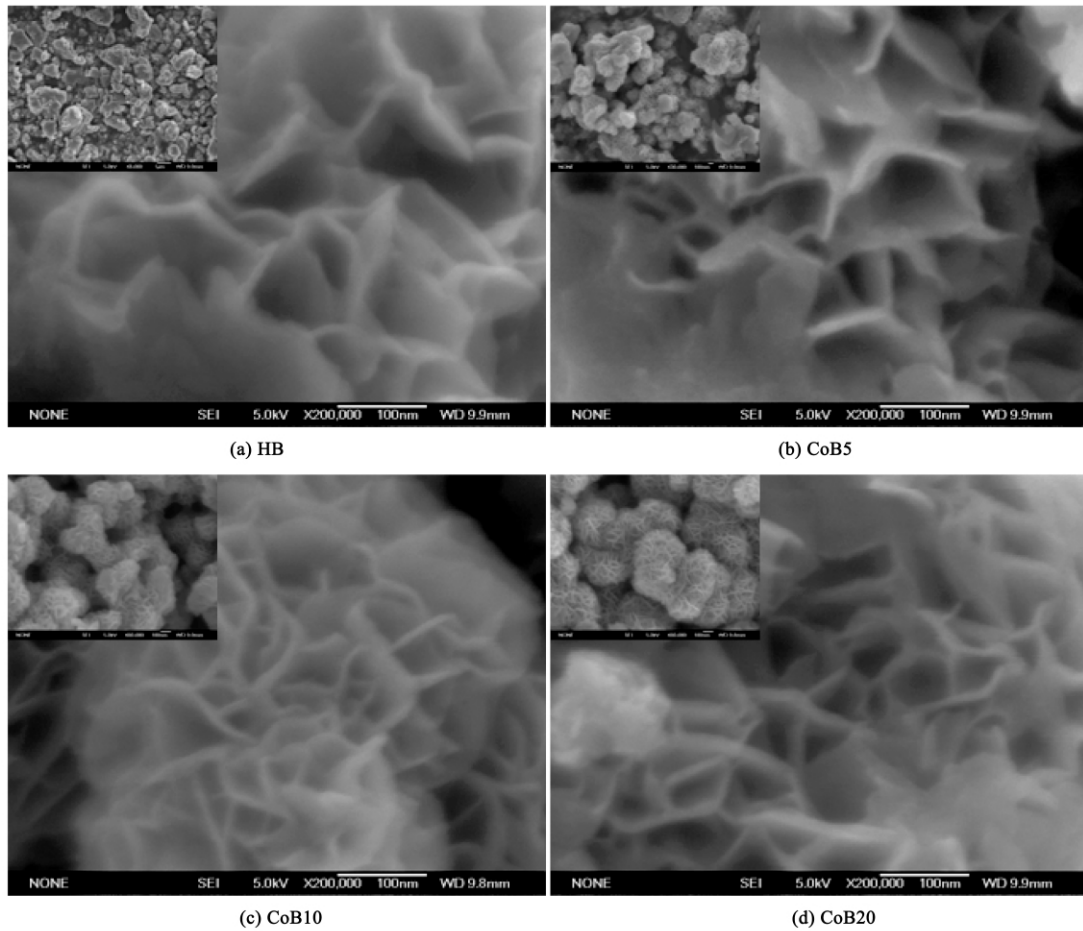


图 2 掺钴水钠锰矿的场发射-扫描电镜图 (FE-SEM)

Fig.2 FE-SEM images of cobalt-doped birnessites

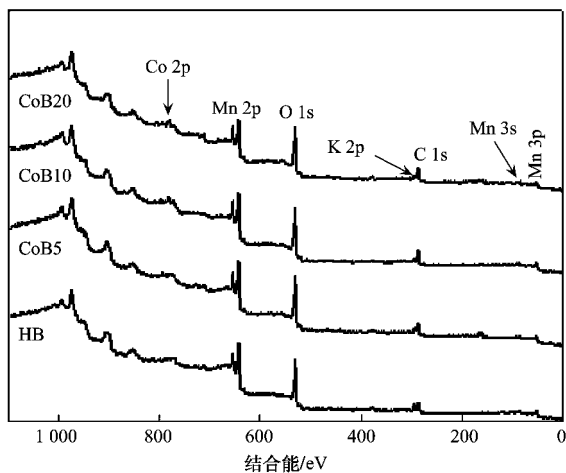


图 3 水钠锰矿和掺钴水钠锰矿的 X 射线光电子能谱全谱
Fig.3 XPS broadscans of birnessite and cobalt-doped birnessites

量的增加,Co 2p 峰强度逐渐增加。K 2p 峰位于 C 1s 峰高结合能端一侧,在 HB、CoB5、CoB10 全谱中 K 2p 峰强度基本不变,CoB20 全谱中 K 2p 峰强度有

所降低。这说明后者 K 含量略有降低,与元素组成分析结果(表 1)是一致的。在 Nesbitt 等^[22]合成的水钠锰矿 XPS 全谱中没有观察到 K 2p 峰,可能是由于其钾含量较低缘故。

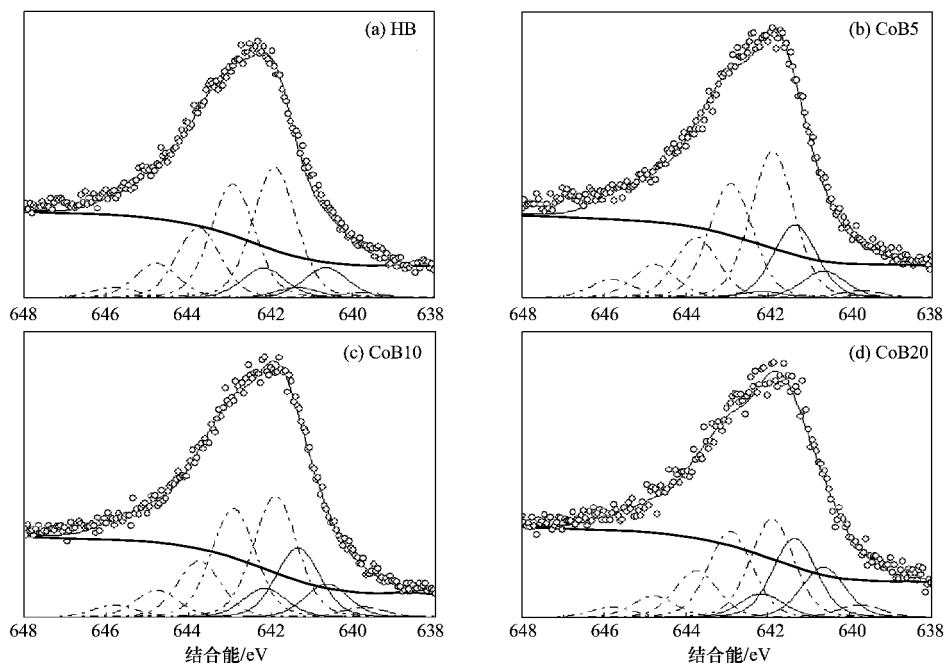
水钠锰矿和掺钴水钠锰矿的各元素窄区谱分析结果列于表 2。水钠锰矿 HB 的 Mn 2p_{1/2}、2p_{3/2}、3p 电子结合能值分别为 653.93、642.32、49.97 eV。掺钴水钠锰矿中 Mn 2p_{1/2}、2p_{3/2}、3p 结合能值较未掺钴水钠锰矿结合能值向低电子结合能端移动,这可能意味着前者的锰平均氧化度有所降低。

由于 Mn²⁺、Mn³⁺、Mn⁴⁺ 的电子结合能值很接近,很难通过 Mn 2p 结合能值确定锰平均氧化度 (Mn AOS)^[24]。故进一步对各矿物样品 Mn 2p_{3/2} 进行多峰拟合(图 4),拟合所用参数见表 3^[22]。

表 4 是各样品 Mn 2p_{3/2} 的多峰拟合结果。可以看出,HB 中 Mn²⁺、Mn³⁺、Mn⁴⁺ 原子百分比分别为 1.20%、16.07%、82.74%。随着钴锰摩尔比逐渐增加,Mn⁴⁺ 含量逐渐减小,Mn³⁺ 含量逐渐增多,Mn²⁺

表 2 水钠锰矿和掺钴水钠锰矿样品的 Mn 2p、Mn 3p、Co 2p、O 1s 结合能峰值/eV

样品	Mn 2p _{1/2}	Mn 2p _{3/2}	Mn 3p	Co 2p _{3/2}	ΔBE (Co 2p _{1/2} - 2p _{3/2})	O 1s
HB	653.93	642.32	49.97	—	—	529.76
CoB5	653.66	641.68	49.47	780.09	14.92	529.34
CoB10	653.55	641.77	49.46	779.86	15.14	529.29
CoB20	653.49	641.59	49.56	779.58	15.38	529.21
CoOOH ^[23]	—	—	—	780.20	15.10	—
Co(OH) ₂ ^[23]	—	—	—	781.0	15.90	—



上方圆圈为实验谱,粗实线为最佳拟合谱;下方点划线为 Mn⁴⁺多重谱线,实线为 Mn³⁺多重谱线,划线为 Mn²⁺多重谱线

图 4 水钠锰矿 Mn 2p_{3/2}的多峰拟合图谱Fig. 4 Mn 2p_{3/2} spectrum of cobalt-doped birnessites

含量基本保持不变. 据此计算出 HB、CoB5、CoB10、CoB20 中表现的锰平均氧化态 (AOS) 分别为 3.82、3.75、3.71、3.58. 即随着钴含量的增加,锰平均价态逐渐降低. 这与化学分析结果是一致的 (见表 1).

掺钴样品中钴窄区图谱如图 5 所示. 各样品 Co 2p 图谱相似,样品中 Co 2p_{1/2} 结合能值为 795 eV ± 0.05 eV, Co 2p_{3/2} 结合能值为 780 eV ± 0.15 eV. 这与 Crowther 等^[23]报道的 Co(III)OOH 结合能一致. Co 2p_{1/2} 与 Co 2p_{3/2} 结合能的劈裂值 (见表 2) 均为 15 eV ± 0.20 eV,这也说明钴是以 Co(III)存在. 但是当钴含量较高时,Co 2p_{3/2} 移向低结合能端,在 2p_{1/2}、2p_{3/2} 高结合能端一侧均出现一个伴峰,Co 2p_{3/2} 伴峰在 789.12 eV,Co 2p_{1/2} 伴峰出现在 803.25 eV (如图 5 中箭头所示),与 Tan 等^[25]报道的 CoO 中 Co 2p_{3/2} 卫星峰、Strydom 等^[26]报道的 Co(NO₃)₂ 中 Co 2p_{1/2}

卫星峰一致. 这说明在 CoB20 中,可能有很小部分钴以 Co(II)存在. 而且,从表 2 可见,CoB20 的 Co 2p_{1/2} 与 Co 2p_{3/2} 结合能劈裂值为 15.4 eV,介于 Co(III) Co 2p_{1/2} 与 Co 2p_{3/2} 劈裂值 15 eV ± 0.1 eV 和 Co(OH)₂ 劈裂值 15.9 eV ± 0.1 eV 之间^[18],这同样支持了 CoB20 中存在有少量 Co(II)的推断.

水钠锰矿的 O 1s 峰不对称,这说明氧以多种状态存在于矿物结构中. 在 529.7 eV 附近,有一个尖锐的主峰,在其高结合能端存在明显宽化的肩膀,且存在拖尾现象. 掺钴水钠锰矿 O 1s 峰形状与水钠锰矿相同,主峰在 529.3 eV ± 0.1 eV,在其高结合能端也有一明显肩峰,同样存在拖尾现象.

锰氧化物结构中氧主要以 3 种化学状态存在:晶格氧(O²⁻)、羟基氧(OH⁻)、水分子中的氧(物理吸附水、化学吸附水、层间水和以弱静电作用与矿物

表 3 Mn 2p_{3/2} 峰拟合参数Table 3 Mn 2p_{3/2} peak fitting parameters

Mn 2p _{3/2} 多峰	BE/eV	FWHM/eV
Mn ²⁺ 2p _{3/2} 参数		
Mn ²⁺	639.75	1.25
Mn ²⁺	640.95	1.25
Mn ²⁺	641.75	1.25
Mn ²⁺	642.65	1.25
Mn ²⁺	644.15	1.25
Mn ³⁺ 2p _{3/2} 参数		
Mn ³⁺	640.65	1.25
Mn ³⁺	641.35	1.25
Mn ³⁺	642.16	1.25
Mn ³⁺	643.18	1.25
Mn ³⁺	644.55	1.25
Mn ⁴⁺ 2p _{3/2} 参数		
Mn ⁴⁺	641.90	1.25
Mn ⁴⁺	642.92	1.25
Mn ⁴⁺	643.75	1.25
Mn ⁴⁺	644.78	1.25
Mn ⁴⁺	645.80	1.25

表 4 各样品的 Mn 2p_{3/2} 的多峰拟合结果¹⁾

Table 4 Results of composition of Mn of fits of the spectra of

样品	Mn 2p _{3/2}			Mn AOS
	Mn ²⁺ /%	Mn ³⁺ /%	Mn ⁴⁺ /%	
HB	1.20	16.07	82.74	3.82
CoB5	1.52	21.75	76.73	3.75
CoB10	2.17	29.1	69.73	3.71
CoB20	2.92	35.71	61.37	3.58

1) 原子百分比

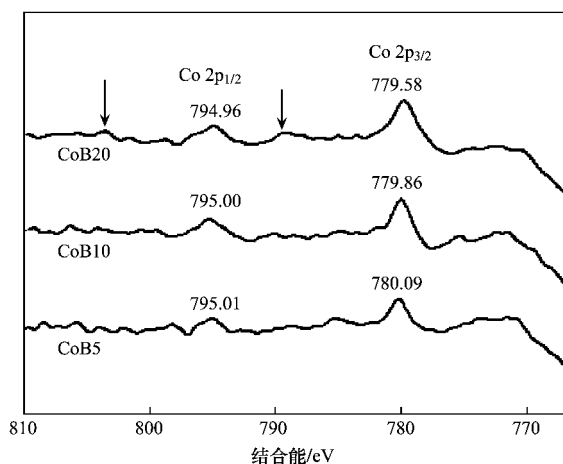


图 5 掺钴水钠锰矿样品中 Co 2p 光电子能谱图

Fig. 5 Co 2p spectra of cobalt-doped birnessites

表面接触的水等)^[27], 它们分别对应于 O 1s 窄区谱中的主峰、肩峰和高结合能端拖尾峰^[22]. 根据 Portier 等^[28], 水钠锰矿结构中 [Mn(Co)O₆] 中 Mn³⁺

(HS, $\chi = 1.675$)、Co³⁺ (LS, $\chi = 1.791$) 电负性小于 Mn⁴⁺ (HS, $\chi = 1.923$), 使得 Mn(Co)—O 键离子键性增强, 晶格氧和羟基氧的周围电子云密度增加, 使得其电子结合能值降低. 随着钴的增加, 晶格氧的 O 1s 电子结合能值由 529.76 eV 降低为 529.21 eV, 羟基氧由 531.24 eV 略降低为 530.89 eV, 而水分子中氧的结合能值则基本不变. 此外, Mn AOS 降低, 即 Mn³⁺ 含量逐渐增多, Mn—O 键中氧原子核外电子密度增大, 也使得其结合能值向低结合能端移动. 对水钠锰矿和掺钴水钠锰矿 O 1s 峰进行退卷积拟合的结果见图 6 和表 5.

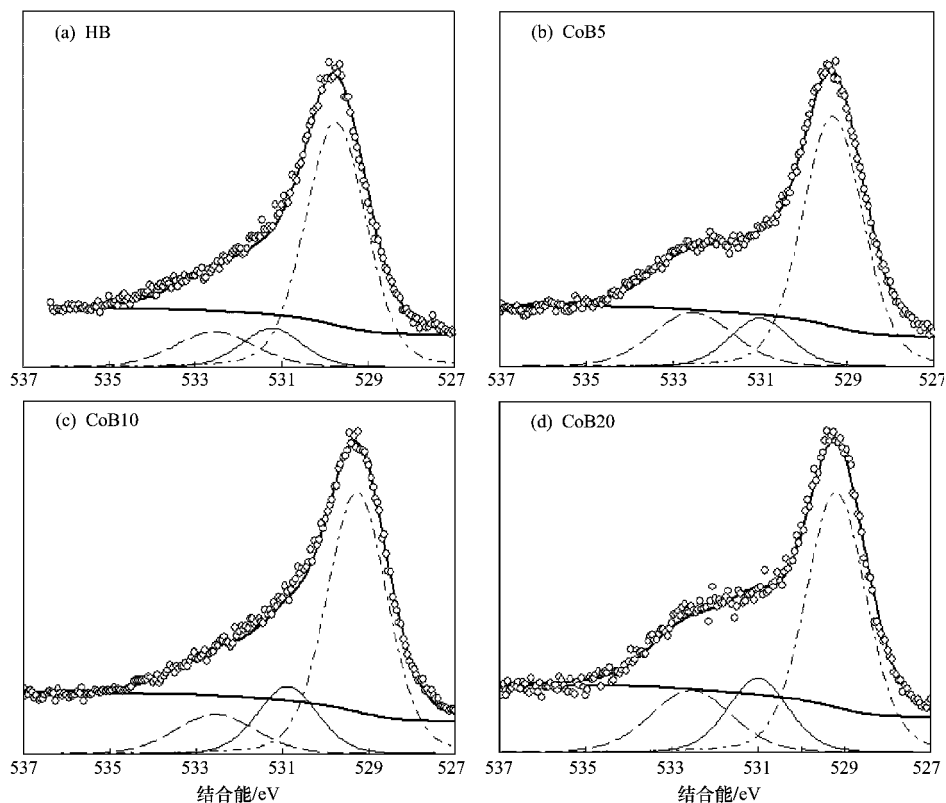
2.7 铅吸附

水钠锰矿对铅等温吸附符合 Langmuir 吸附规律, 拟合曲线为 L-型^[29]. 当初始 Pb²⁺ 浓度较小时, 吸附量急剧增加, 随后增加速度减慢, 当铅浓度继续增大时, 曲线变得比较平坦, 吸附反应达到平衡. 钴掺杂矿物对铅的吸附仍符合 L-型吸附, 随着掺钴量的增多, 水钠锰矿对铅吸附量增大, 吸附能力增强 (图 7、表 6). HB 对铅的最大吸附量为 2 538 mmol/kg, 随着水钠锰矿中钴含量的增加, 铅的最大吸附量由 2 798 mmol/kg 增加到 3 146 mmol/kg (表 6). 与 HB 相比, CoB20 铅吸附量增加了约 24%.

在铅吸附过程中伴随着 Co²⁺、H⁺、K⁺ 等离子体的释放. 随着 Pb²⁺ 吸附量增加, Co²⁺、H⁺、K⁺ 离子释放量逐渐增加, 但在各样品 Pb²⁺ 吸附过程中没有检测到 Mn²⁺ 的释放. 各种离子释放量中, H⁺ 释放量最大 (2 778 ~ 3 624 mmol/kg), 其次为 K⁺ (1 283 ~ 1 710 mmol/kg), Co²⁺ 释放很少 (0 ~ 24.5 mmol/kg), 这说明钴主要以三价态进入到层内, 吸附 Pb²⁺ 前的矿物表面和层间主要是 H⁺ 和 K⁺ 平衡其表面的负电荷. 化学分析与 XPS 结果表明, 随着钴含量的增加, 样品中 Mn AOS 逐渐降低. 这意味着有部分 Co³⁺ 取代 Mn⁴⁺ 进入到矿物晶格时, 导致水钠锰矿晶层内的电荷不平衡, 负电荷增加, 表面羟基含量增多, 以致于对 Pb²⁺ 的吸附量明显增加. 掺钴样品的 Co/Mn 摩尔比变化与其对 Pb²⁺ 的吸附量的变化具有很好的正相关性 ($R = 0.9852$, $n = 4$, $p < 0.05$) 也说明了上述推断是合理的.

2.8 砷氧化

水钠锰矿和掺钴水钠锰矿砷氧化率曲线如图 8 所示. 反应开始时, 曲线陡峭, 反应速率很快. 随着反应的进行, 曲线变缓. 反应 120 ~ 180 min 后, 曲线变的比较平坦, 说明此时反应已基本达到平衡. 在反应结束时, 砷氧化率大小顺序为: CoB20 > CoB10 >



上方圆圈为实验谱 粗实线为最佳拟合谱; 下方点划线、实线、划线分别为 O^{2-} 、 OH^- 和 H_2O 峰

图 6 水钠锰矿、掺钴水钠锰矿 O 1s 谱拟合

Fig. 6 O 1s spectrum of cobalt-doped birnessites

表 5 水钠锰矿、掺钴水钠锰矿的 O 1s 谱拟合参数和结果

Table 5 Fitting parameters and Results of O 1s of cobalt-doped birnessite

样品	氧化学状态	BE /eV	FWHM /eV	各种状态氧含量 ¹⁾ /%
HB	O^{2-}	529.76	1.65	73.22
	OH^-	531.24	1.65	12.79
	H_2O	532.56	2.20	13.98
CoB5	O^{2-}	529.34	1.65	67.59
	OH^-	531.01	1.65	13.05
	H_2O	532.56	2.20	19.36
CoB10	O^{2-}	529.29	1.65	68.52
	OH^-	530.89	1.65	17.69
	H_2O	532.56	2.20	13.79
CoB20	O^{2-}	529.21	1.65	62.39
	OH^-	531.01	1.65	17.79
	H_2O	532.56	2.20	19.82

1) 原子百分比

表 6 掺钴水钠锰矿 Pb^{2+} 等温吸附 Langmuir 拟合参数及离子释放量

Table 6 Langmuir parameters for adsorption of Pb^{2+} and Maximum amounts of Mn^{2+} , H^+ , K^+ released

样品	拟合参数			离子释放量 / $mmol \cdot kg^{-1}$			
	最大吸附量 / $mmol \cdot kg^{-1}$	K	R^2	Co^{2+}	Mn^{2+}	H^+	K^+
HB	2 538	17.70	0.998	0	0	2 778	1 283
CoB5	2 798	1 018	0.999	14.6	0	3 081	1 396
CoB10	2 932	413.9	0.999	17.0	0	3 246	1 545
CoB20	3 146	294.9	0.999	24.5	0	3 624	1 710

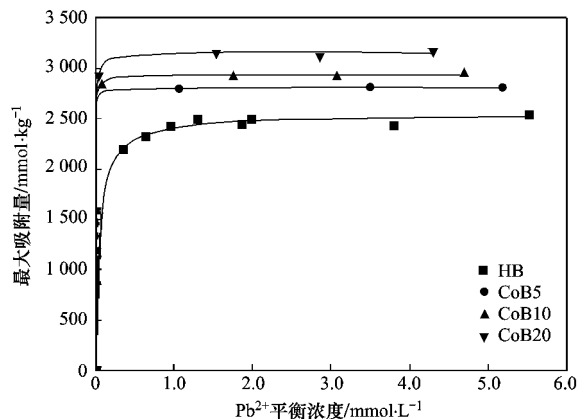


图 7 掺钴水钠锰矿的 Pb^{2+} 等温吸附曲线

Fig. 7 $Pb(II)$ uptake isothermal curves of cobalt-doped birnessites

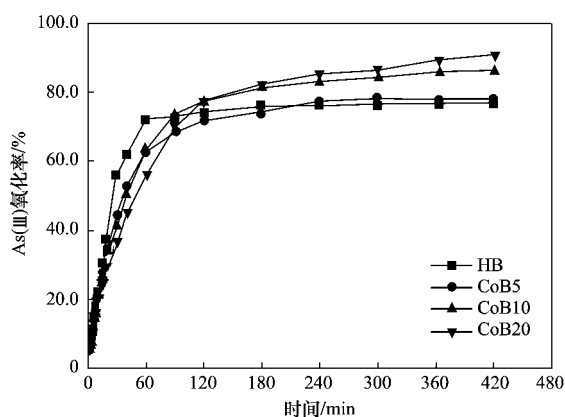


图8 掺钴水钠锰矿的砷氧化率曲线

Fig. 8 Curves of the oxidation rate of As(III) by cobalt-doped birnessites

CoB5 > HB. 即随着钴含量的增加,矿物对砷氧化率逐渐增加.与 HB 相比,CoB5、CoB10、CoB20 氧化率分别增加 2.0%、12.8% 和 18.9%.

$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ($E^0 = 1.92 \text{ V}$) 氧化还原电位比 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ ($E^0 = 1.224 \text{ V}$)、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ($E^0 = 1.542 \text{ V}$) 的氧化还原电位更高可能是重要原因^[30].这与 Lee 等^[10]观察到的掺钴锰氧化物在石蜡的催化氧化反应过程具有正效应是一致的.

3 结论

(1) 含钴水钠锰矿具有与未掺钴水钠锰矿一致的层状结构和微观形貌,但是矿物结晶度有所减弱.

(2) 随着钴含量的增加,含钴水钠锰矿样品中锰含量逐渐减小,钾含量基本保持不变.样品中 Mn AOS 逐渐降低.

(3) XPS 分析结果表明,钴主要以 Co(III)OOH 形式存在于矿物结构中.随着钴含量的增加,羟基含量逐渐增加.

(4) 掺钴水钠锰矿对铅的吸附能力增强,对砷的氧化量逐渐增加.这说明掺杂第一族过渡金属离子(V、Cr、Fe、Co、Ni 等)锰氧化物具有应用于无机毒性离子环境污染治理的可能.

参考文献:

- [1] Suib S L. Structure, porosity, and redox in porous manganese oxide octahedral layer and molecular sieve materials[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, **18**(14): 1623-1631.
- [2] Vodyanitskii Y N. Mineralogy and geochemistry of manganese: a review of publications [J]. Eurasian Soil Science, 2009, **42**(10): 1170-1178.
- [3] 陈高,赵玲,董元华. 二氧化锰氧化降解金霉素的动力学研究

[J]. 环境科学, 2009, **30**(9): 2773-2778.

- [4] 孟佑婷,郑袁明,张丽梅,等. 环境中生物氧化锰的形成机制及其与重金属离子的相互作用[J]. 环境科学, 2009, **30**(2): 574-582.
- [5] Eren E, Afsin B, Onal Y. Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **161**(2-3): 677-685.
- [6] Pakarinen J, Koivula R, Laatikainen M, et al. Nanoporous manganese oxides as environmental protective materials—effect of Ca and Mg on metals sorption [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **180**(1-3): 234-240.
- [7] Zhou H, Wang J Y, Chen X, et al. Studies of oxidative dehydrogenation of ethanol over manganese oxide octahedral molecular sieve catalysts [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, **21**(4-6): 315-324.
- [8] Chen X, Shen Y F, Suib S L, et al. Characterization of manganese oxide octahedral molecular sieve (M-OMS-2) materials with different metal cation dopants [J]. Chemistry of Materials, 2002, **14**(2): 940-948.
- [9] Calvert C, Joesten R, Ngala K, et al. Synthesis, characterization, and rietveld refinement of Tungsten-Framework-Doped porous manganese oxide (K-OMS-2) material [J]. Chemistry of Materials, 2008, **20**(20): 6382-6388.
- [10] Lee S H, Kim T W, Park D H, et al. Single-Step synthesis, characterization, and application of nanostructured $\text{K}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_y\text{O}_{2.8}$ with controllable chemical compositions and crystal Structures [J]. Chemistry of Materials, 2007, **19**(20): 5010-5017.
- [11] Ogata A, Komaba S, Baddour-Hadjean R, et al. Doping effects on structure and electrode performance of K-birnessite-type manganese dioxides for rechargeable lithium battery [J]. Electrochimica Acta, 2008, **53**(7): 3084-3093.
- [12] Yao Y F, Gupta N, Wroblowa H S. Rechargeable manganese oxide electrodes: Part I. Chemically modified materials [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1987, **223**(1-2): 107-117.
- [13] Wroblowa H S, Gupta N. Rechargeable manganese oxide electrodes: Part II. physically modified materials [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1987, **238**(1-2): 93-102.
- [14] 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.
- [15] McKenzie R M. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese [J]. Mineralogical Magazine, 1971, **38**(4): 493-503.
- [16] Kijima N, Yasuda H, Sato T, et al. Preparation and characterization of open tunnel oxide $\alpha\text{-MnO}_2$ precipitated by ozone oxidation [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2001, **159**(1): 94-102.
- [17] 赵巍,崔浩杰,冯雄汉,等. 水钠锰矿的锰氧化度与 Pb^{2+} 吸附量的关系 [J]. 环境科学, 2009, **30**(2): 535-542.

- [18] Oscarson D W , Huang P M , Liaw W. The oxidation of arsenite by aquatic sediments [J]. *Journal of Environmental Quality* , 1980 , **9**(4) : 700-703.
- [19] Mckenzie R M. The reaction of cobalt with manganese dioxide minerals [J]. *Australian Journal of Soil Research* , 1970 , **8**(1) : 97-106.
- [20] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenides [J]. *Acta Crystallographica Section A* , 1976 , **32**(5) : 751-767.
- [21] Jiang X J , Yao D , Lin X H , *et al.* Factors controlling the distribution of transitional metal elements in marine hydrogenic ferromanganese crusts [J]. *Journal of Ocean University of China (Oceanic and Coastal Sea Research)* , 2009 , **8**(1) : 57-64.
- [22] Nesbitt H W , Canning G W , Bancroft G M. XPS study of reductive dissolution of 7Å-birnessite by H_3AsO_3 , with constraints on reaction mechanism [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 1998 , **62**(12) : 2097-2110.
- [23] Crowther D L , Dillard J G , Murray J W. The mechanism of Co (II) oxidation on synthetic birnessite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 1983 , **47**(8) : 1399-1403.
- [24] Chen J L , Li J , Li H J , *et al.* Facile synthesis of Ag-OMS-2 nanorods and their catalytic applications in CO oxidation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* , 2008 , **116**(1-3) : 586-592.
- [25] Tan B J , Klabunde K J , Sherwood P M A. XPS studies of solvated metal atom dispersed (SMAD) catalysts. Evidence for layered cobalt-manganese particles on alumina and silica [J]. *Journal of the American Chemistry Society* , 1991 , **113**(3) : 855-861.
- [26] Strydom C A , Strydom H J. X-ray photoelectron spectroscopy studies of some cobalt (II) nitrate complexes [J]. *Inorganica Chimica Acta* , 1989 , **159**(2) : 191-195.
- [27] Knipe S W , Mycroft J R , Pratt A R , *et al.* X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 1995 , **59**(6) : 1079-1090.
- [28] Portier J , Campet G , Etourneau J , *et al.* A simple model for the estimation of electronegativities of cations in different electronic states and coordinations [J]. *Journal of Alloys and Compounds* , 1994 , **209**(1-2) : 285-289.
- [29] Giles C H , MacEwan T H , Nakhwa S N , *et al.* Studies in adsorption Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids [J]. *Journal of the American Chemistry Society* , 1960 , **3**(10) : 3973-3993.
- [30] Lide D R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [M]. USA: CRC Press/Taylor and Francis , 2010.