

# 离子交换水钠锰矿矿物学特征及高温相变研究

张慧琴<sup>1</sup>, 范晨子<sup>2</sup>, 李艳<sup>1</sup>, 丁竑瑞<sup>1</sup>, 鲁安怀<sup>1</sup>

(1. 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;

2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 以  $MnSO_4$  为原料, 以空气为氧化剂在碱性条件下合成 K 型水钠锰矿, 并进行离子交换实验。能谱结果显示:  $Ba^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $NH_4^+$  和  $Ag^+$  能够全部置换层间的 K; 而  $Li^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$  和  $Cd^{2+}$  离子交换样品仍残留 1%~3% 的 K。XRD 和红外光谱结果显示, 除 Ag 离子交换样品外, 其它样品均保留了水钠锰矿的层状结构, 但是离子交换过程中, 矿物结晶度以及锰氧八面体的有序度均有一定程度的变化。差热-热重结果显示, 离子交换样品在 150~250℃ 和 500~700℃ 有显著的物相变化和结构调整。层间离子半径和性质决定了高温相变产物。在 650℃ 煅烧后,  $K^+$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Pb^{2+}$  和  $Ag^+$  等大半径离子交换样品生成具有 (2×2) 型或 (3×3) 型孔道矿物; 而小半径离子不足以支撑水钠锰矿的层状结构, 高温时发生分解生成低价态锰氧化物, 其中  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  离子交换样品分解生成黑锰矿,  $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Li^+$  和  $NH_4^+$  离子交换样品则分解生成方铁锰矿。

**关键词:** K 型水钠锰矿; 离子交换; 差热-热重; 高温相变

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0966-09

## Characteristics of mineralogy for cation exchanged birnessites and its calcined products

ZHANG Hui-qin<sup>1</sup>, FAN Chen-zi<sup>2</sup>, LI Yan<sup>1</sup>, DING Hong-rui<sup>1</sup> and LU An-huai<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** K-birnessite was synthesized by air oxidation of Mn(II) under alkaline conditions for ion exchange experiment. Energy-dispersive spectroscopy showed that K-birnessite has better cation exchange capacities with  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $NH_4^+$  and  $Ag^+$  than  $Li^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  and  $Cd^{2+}$ . X-ray powder diffraction and infrared spectra revealed that  $Li^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  and  $Cd^{2+}$  exchanged birnessites preserved the interlayer structure with d spacing of about 0.7 nm except for Ag-birnessite, but this exchange process greatly changed the crystallinity or the ordering of cations in the interlayer and  $MnO_6$  octahedra in the layers of birnessite. The thermal property of cation-exchanged birnessites examined by DSC-TGA curves indicated that the important phase transformation and structure evolution occurred in the ranges of 150~250℃ and 500~700℃. Cation-exchanged birnessites experienced a disorder state and recrystallization for new structural arrangement as the temperature increased. The nature of heated products depends on the nature of cations, especially the size of ion radius. Large cations of  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Ag^+$  with radius larger than or close to 0.1 nm gave rise to hollandite type (2×2) tunnel and even todorokite type (3×3)

收稿日期: 2013-10-10; 修订日期: 2013-10-29

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41230103); 水污染控制与治理科技重大专项(2010ZX07212-008); 中国地质大调查项目(12120113015100)

作者简介: 张慧琴(1986-), 女, 博士, 研究方向为环境矿物学, E-mail: hqzhang@pku.edu.cn; 通讯作者: 鲁安怀(1962-), 男, 教授, E-mail: ahlu@pku.edu.cn。

tunnel manganese oxides. Birnessites doped with small cations ( $<0.1$  nm) of  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  cations decomposed into hausmannite and of  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Li^{+}$  and heat-labile  $NH_4^{+}$  cations decomposed into bixbyite.

**Key words:** K-birnessite; ion exchange; thermal analyses; DSC-TGA

水钠锰矿是一种土壤、大洋锰结核和陆地锰矿床中常见的层状结构锰氧化物,其角顶相连的锰氧八面体呈层状分布,层间为碱金属离子和水分子(Golden *et al.*, 1986; Goff *et al.*, 1996)。其层间的碱金属离子易与其它金属离子或是有机离子进行离子交换(Feng *et al.*, 1999)。水钠锰矿在诸多领域得到了广泛的应用,在工业上常被用作充电锂电池的阴极材料(Golden *et al.*, 1986; Bach *et al.*, 1995; Cai *et al.*, 2002)以及水或土壤环境中的重金属离子吸附剂(McKenzie, 1980),在矿物学领域也常作为合成孔道结构锰氧化物的前驱物(McKenzie, 1971; Feng, 2003; Feng *et al.*, 2004)。

目前已有大量的研究报道了通过氧化还原沉淀法、溶胶-凝胶法以及热液法直接合成层间含有 Na 或 K 的水钠锰矿(Feng *et al.*, 1997, 2004),而直接合成层间含其他金属离子的水钠锰矿的研究却鲜有报道,仅有少量直接合成层间为 Li 或 Cs 的水钠锰矿的研究(Feng, 2003; Prieto *et al.*, 2003)。然而,水钠锰矿通过离子交换能够得到一系列新的矿物,层间含不同的金属阳离子。前人研究曾得到 Li、K、Mg、Ca、Sr、Ni、Zn、Ba 和 Ag 型水钠锰矿(Golden *et al.*, 1986; Shen *et al.*, 1994; Goff *et al.*, 1996; Johnson and Post, 2006),离子交换后水钠锰矿的层间距根据离子半径及性质的不同会发生不同的变化,其中  $Mg^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Li^{+}$ 、 $Ni^{2+}$  和  $Ca^{2+}$  交换后的水钠锰矿的层间距可以达到 1 nm (Shen *et al.*, 1994; Johnson and Post, 2006),其它水钠锰矿层间距仍保持在 0.7 nm 左右。近年来,随着同步辐射技术的发展,有学者通过时间分辨 XRD (TR-XRD)对离子交换反应进行晶体结构的实时动态观测和分析,提出 Cs、K、Ba 等离子对水钠锰矿离子交换过程是简单扩散和溶解重结晶的复合模式,对离子交换的本质认识有了进一步的提升(Lopano *et al.*, 2011, 2013)。

但目前对于 K 型水钠锰矿的离子交换和高温相转化研究仍然有限,并且不同大小离子半径与高温转化产物的相互关系尚未建立。本研究以硫酸锰和氢氧化钾为原料,在碱性条件下氧化制备了 K 型水

钠锰矿,分别用  $Li^{+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $NH_4^{+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^{+}$ 、 $Ag^{+}$  和  $Cd^{2+}$  离子交换 K 型水钠锰矿的层间阳离子,通过 XRD、能谱以及红外光谱表征离子交换样品的结构变化,并且通过高温煅烧研究了水钠锰矿的相转变,初步建立了层间离子半径与高温相变后的锰氧化物结构之间的关系。

## 1 材料与方法

### 1.1 K 型水钠锰矿的合成

分别配制 0.8 mol/L  $MnSO_4$  和 11 mol/L KOH 溶液 250 mL 冷却至  $10^{\circ}C$  以下。将两份溶液混合于 1 L 锥形瓶中,在低于  $10^{\circ}C$  的环境中曝气反应,曝气量为 30 L/min。反应 5 h 后,将反应沉淀物离心、洗涤、干燥。合成的矿物通过 XRD 进行物相鉴定(图 1),峰位与 K 型水钠锰矿的卡片 80-1098 吻合,无其它杂质。

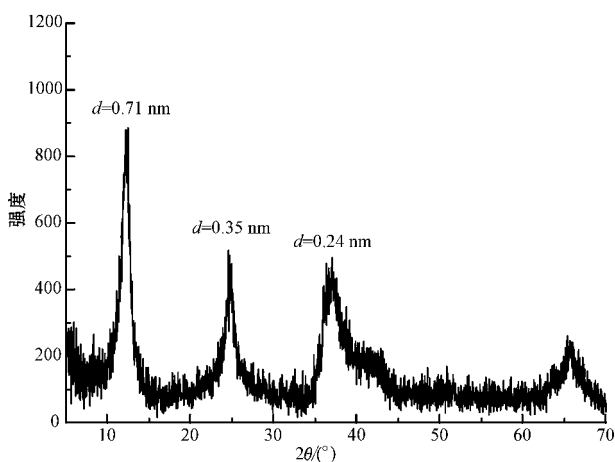


图 1 合成 K 型水钠锰矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of synthetic K-birnessite

### 1.2 离子交换水钠锰矿的制备

Li、Cu、Ba、Zn、Ni、 $NH_4$ 、Pb、Mg、Ca、Na、Ag 和 Cd 型水钠锰矿通过 K 型水钠锰矿与相应盐溶液反应得到。将 0.8 g 合成水钠锰矿( $57\sim75\ \mu m$ )与 50 mL 相应的盐溶液(1 mol/L)于 100 mL 锥形瓶中搅拌反应 24 h,静置 24 h 后过滤洗涤收集样品,于  $50^{\circ}C$  烘干后备用。

### 1.3 离子交换水钠锰矿热处理过程

差热-热重(DSC-TGA)分析采用 Q600 分析仪(TA, 美国)。在空气气氛中,从室温升至 1 000 °C,升温速率为 10 °C/min。根据差热-热重结果,选取样品分别在 250 °C 和 650 °C 的空气气氛中煅烧 5 小时,退火后的样品进行物相鉴定。

### 1.4 测试表征方法

离子交换样品中各元素含量测试是利用场发射环境扫描电镜(Quanta 200FEG, 美国)配有的 EDAX 能谱仪完成。离子交换后的粉末样品在无水乙醇中超声分散后,滴在硅片上,待乙醇挥发干燥后进行测试。离子交换样品红外光谱分析于傅立叶变换红外光谱仪 MAGNA-IR 750(Nicolet, 美国)上进行,采用 KBr 压片测试,测试范围波数为 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。离子交换样品及高温煅烧样品 XRD 测试所用仪器为 DMAX-2400(Rigaku, 日本),扫描速度 4°/min,扫描范围 3°~70°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子交换水钠锰矿能谱分析

离子交换样品能谱结果如表 1 所示,从残留的 K 含量以及交换后离子的含量,可以大致的推断出离子交换能力大小。由于能谱测试无法检测出 H 以及 Li 等轻元素,并且 N 与 O 的峰十分接近,因此对

表 1 离子交换水钠锰矿能谱结果

Table 1 EDS results of cation-exchanged birnessites

交换离子	交换反应溶液	残留 K 原子百分含量/%(EDX)	交换阳离子百分含量/%(EDX)
K <sup>+</sup>	-	8.12%	-
Li <sup>+</sup>	1 M LiCl	3.0%*	-
Cu <sup>2+</sup>	1 M Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.21%	7.27%
Ba <sup>2+</sup>	1 M BaCl <sub>2</sub>	-	6.00%
Zn <sup>2+</sup>	1 M ZnCl <sub>2</sub>	1.08%	7.20%
Ni <sup>2+</sup>	1 M Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.47%	6.78%
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1 M NH <sub>4</sub> Cl	-	-
Pb <sup>2+</sup>	1 M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	6.44%
Cd <sup>2+</sup>	1 M CdCl <sub>2</sub>	1.30%	3.20%
Na <sup>+</sup>	1 M NaNO <sub>3</sub>	1.64%	8.73%
Mg <sup>2+</sup>	1 M MgSO <sub>4</sub>	3.33%	2.60%
Ag <sup>+</sup>	1 M AgNO <sub>3</sub>	-	8.13%
Ca <sup>2+</sup>	1 M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.07%	2.79%

注: - 表示低于检测线; \* 表示由于 EDX 无法检测到 Li 所以结果并不准确。

于 Li<sup>+</sup> 以及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 是否在水钠锰矿层间存在未知。Ba<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 Ag<sup>+</sup> 交换样品中未检测出 K 存在,表明离子交换作用完全,而其它离子交换样品中含有 1%~3% 的 K 元素,证明原样品中 K 不能与 Li<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 全部交换。采用 K 型水钠锰矿进行的离子交换实验与前人(Goff *et al.*, 1996)进行的 Na 型水钠锰矿离子交换结果有所不同,可能原因是水钠锰矿离子交换作用与离子半径相关,半径与层间固有离子较为接近的阳离子更容易进入层间置换原有离子,因此大半径的 Ba<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 Ag<sup>+</sup> 能够与 K<sup>+</sup> 完全交换。

### 2.2 离子交换水钠锰矿 XRD 研究

离子交换样品 XRD 结果(图 2)显示:除 Ag 交换样品外,其它离子交换样品均保留了水钠锰矿 0.7 nm 的层间距,即锰氧八面体层间含有单层水分子。其中, Ni、Mg 和 Ca 离子交换样品并未出现文献(Johnson and Post, 2006)中报道的指征双层水分子

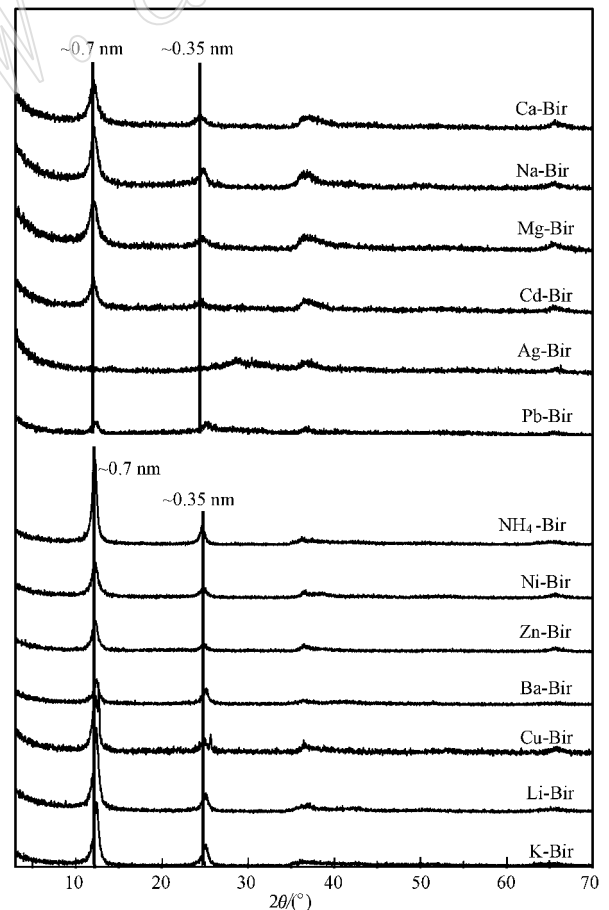


图 2 离子交换样品 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of K-birnessite samples exchanged by different cations

层的 1 nm 层间距,可能原因是离子交换后样品水化形成布塞尔矿,但是由于其稳定性差,烘干过程中受热脱水转化成为水钠锰矿。离子交换样品虽保留了水钠锰矿结构,但结晶度发生了改变, Li 和  $\text{NH}_4$  离子交换样品在  $\sim 0.7$  nm 处峰变得更强更尖锐, 结晶度较强, 其它离子交换样品在此处衍射峰峰较弱且宽, 说明结晶度较差。同时, 离子交换样品在  $\sim 0.7$  nm 处峰位均发生轻微变化, 特别是 Cu 离子交换样品发生了峰的分裂, 在(001)面网处出现了  $d$  值分别为 0.723 nm 和 0.696 nm 的两组衍射峰, 在(002)面网也出现了  $d$  值分别 0.356 nm 和 0.346 nm 两组衍射峰, 可能是有新物相的生成。Ag 离子交换样品中 Ag 破坏了水钠锰矿原有的层状结构,  $d(001)=0.71$  nm 和  $d(002)=0.35$  nm 衍射峰消失, 在  $d=0.31$  nm 处出现了新的衍射峰。这一现象目前尚未见报道, 结构破坏的原因有待于进一步的研究。

### 2.3 离子交换水钠锰矿红外光谱分析

傅立叶变换红外光谱结果如图 3、图 4 所示。红外光谱具有高度的特征性, 对晶粒大小和键的局部差异十分敏感, 因此红外光谱能够很好的辅助 XRD 用于氧化锰类矿物的分析和鉴定, 尤其是对于弱晶质的矿物(Potter and Rossman, 1979a, 1979b)。对于锰氧化物来说, 这些局部的差异包括了由于锰氧八面体层中的空穴或者是结构的短程无序引起的锰氧八面体共边数量的变化, 并且也能反映八面体层内或层间  $\text{Mn}^{3+}$  或  $\text{Mn}^{2+}$  的存在引起的 Mn—O 键长的变化(Potter and Rossman, 1979a, 1979b; Post and Veblen, 1990)。所有离子交换后的样品在  $400 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$  的波数范围都具有明显的特征峰, 这些特征峰并不很尖锐, 说明样品并不具有高的有序度, 带的宽化也表明样品的结晶程度差和结构的无序。该范围内的吸收主要是由于八面体层内的锰氧八面体振动引起的, 而对于层间的离子不敏感。

在离子交换样品中, 尽管所有的样品都具有锰氧八面体的特征振动吸收, 但是由于不同离子位于锰氧八面体层间的影响, 导致了特征吸收细节上的差异。K 型水钠锰矿在  $426$ 、 $487$  和  $518 \text{ cm}^{-1}$  处有 3 个特征带, 与文献(Potter and Rossman, 1979b; Kang *et al.*, 2007)中层状结构水钠锰矿结果相近。 $\text{NH}_4$ 、Li、Ba 离子交换样品及 K 型水钠锰矿都同时具有的  $430$ 、 $490$  和  $515 \text{ cm}^{-1}$  附近的 3 个特征带, 与 K 型水钠锰矿相近。Ca、Ag、Mg、Na 和 Cd 离子交换的样品的  $430$ 、 $490 \text{ cm}^{-1}$  特征带宽化重合, 因此具有  $450 \text{ cm}^{-1}$

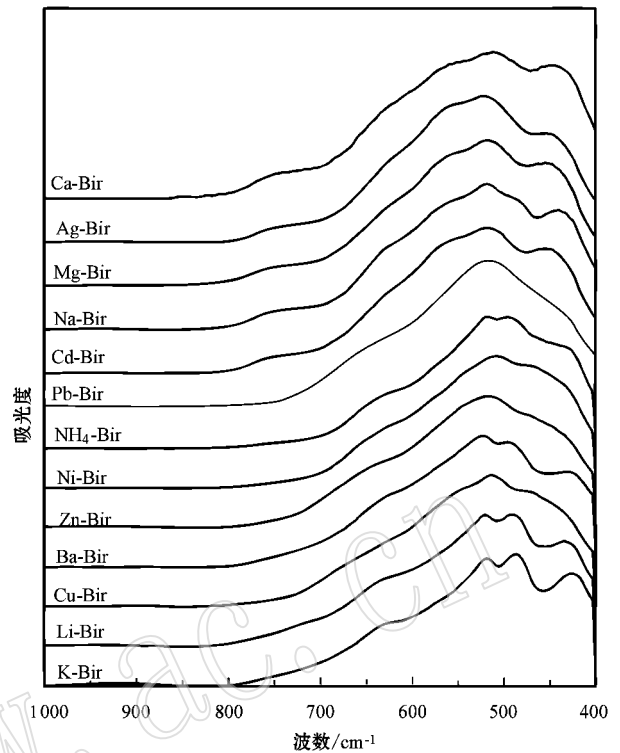


图 3 离子交换样品红外图谱 ( $400 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ )

Fig. 3 IR spectra ( $400 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) of K-birnessite samples exchanged by different cations

和  $515 \text{ cm}^{-1}$  两个特征吸收带, 而 Pb、Zn、Ni、Cu 离子交换样品只在  $515 \text{ cm}^{-1}$  处具有特征吸收带。位于  $430 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收带尖锐程度反映了水钠锰矿的结晶度(Julien *et al.*, 2004), 当水钠锰矿结晶度较弱的时候  $430 \text{ cm}^{-1}$  和  $490 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收带会重叠成一个宽峰(Potter and Rossman, 1979b), 这与 XRD 结果相互印证。可能原因是部分阳离子替换 K 进入锰氧八面体层间, 而引起八面体层结构的无序化, 进而可能影响层状结构的稳定性。以 Ag 离子交换样品为例, Ag 离子的作用使层状结构被破坏, 但样品锰氧八面体框架仍保存, 可能以链状或其它形式进行结构重排。

离子交换样品在  $3000 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  和  $1600 \text{ cm}^{-1}$  附近分别出现较宽的吸收带, 分别对应着水的伸缩振动和弯曲振动谱带(Lutz, 1988)。对于水钠锰矿矿物含有较多的吸附水, 因此形成了宽的吸收带(Kim *et al.*, 2002)。对于  $\text{NH}_4$  离子交换样品, 在  $3000 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  的波数范围内展现出一定的差异性, 可能是由于 N—H 伸缩振动( $2800 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  附近)的叠加(刘耘, 1994)样品在  $1402 \text{ cm}^{-1}$  处有一

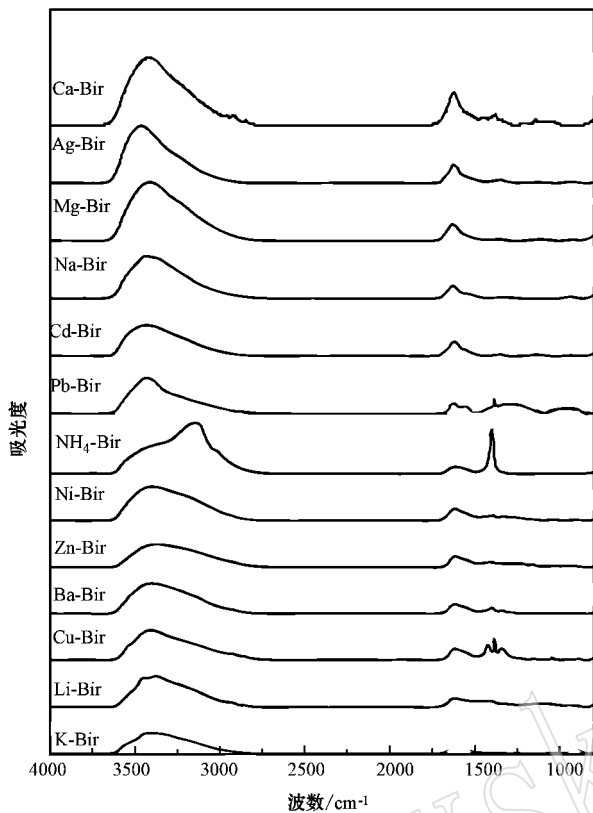


图 4 离子交换样品红外图谱(800~4 000  $\text{cm}^{-1}$ )

Fig. 4 IR spectra (800~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ) of K-birnessite samples exchanged by different cations

个尖锐而强的吸收带,为  $\text{NH}_4^+$  中  $\text{NH}$  弯曲振动谱带(刘耘,1994)。由于样品制备过程  $\text{KBr}$  也会吸附空气中的水,其吸收带特征与矿物中的水类似而不易区分,所以推测红外光谱图中出现的水,可能部分是样品本身所携带的水,部分是  $\text{KBr}$  吸附空气中的水。由于在实验过程中使用的硝酸盐或硫酸盐未洗涤干净,因此分别在  $1\,380\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,100\text{ cm}^{-1}$  处有特征峰。

#### 2.4 离子交换水钠锰矿差热-热重分析

前人研究表明 K 型水钠锰矿在  $550\sim 600^\circ\text{C}$  煅烧后会转化为  $(2\times 2)$  型的孔道结构的锰钾矿(Fan *et al.*, 2008)。不同大小和性质离子位于层间的水钠锰矿,在高温加热过程中可能会发生不同的变化。离子交换样品差热-热重曲线如图 5 所示。离子交换样品在  $250^\circ\text{C}$  前有明显的失重,对应着水钠锰矿吸附水和层间水的脱附(Feng *et al.*, 1997)。Li 离子交换样品在  $152^\circ\text{C}$  处有一明显的吸热峰,而其它样品大多在  $200^\circ\text{C}$  无明显吸热峰,甚至在  $150\sim 250^\circ\text{C}$  处有放热峰。所有离子交换样品在  $500\sim 700^\circ\text{C}$  处有

明显的吸热/放热峰。 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{NH}_4$ 、 $\text{Cd}$  和  $\text{Ag}$  离子交换样品有明显的失重,并伴随吸热现象。 $\text{Mg}$  和  $\text{Ca}$  离子交换样品有明显的失重,但未有明显的吸热峰,可能对应着样品在此温度下吸热分解。 $\text{Ni}$  离子交换样品较其它样品不同,在  $606^\circ\text{C}$  处有较小的吸热峰,同时有一个平缓的失重,可能对应着锰氧化物的吸热分解。以上离子交换样品的失重可能对应着低价氧化物形成所伴随的 O 元素的释放。 $\text{Li}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Pb}$  和  $\text{Na}$  离子交换样品有明显的吸热及轻微的增重现象,可能对应着  $\text{Mn(III)}$  氧化为  $\text{Mn(IV)}$  或者晶体结构的调整(Feng *et al.*, 1997)。随着温度升至  $800\sim 1\,000^\circ\text{C}$ ,所有样品都有一定程度的失重,可能是样品受热发生进一步的分解。

#### 2.5 离子交换水钠锰矿热处理产物分析

分别在  $250^\circ\text{C}$  以及  $650^\circ\text{C}$  的温度下加热煅烧离子交换样品,通过 XRD 鉴定加热反应后的物相变化。由  $250^\circ\text{C}$  煅烧后样品 XRD 图谱(图 6)可以看出,除了原始的 K 型水钠锰矿较为完好的保留了水钠锰矿的特征峰之外,其余经过离子交换后的样品结构发生了一定的变化。离子交换水钠锰矿在  $0.7\text{ nm}$  处衍射峰强度大大降低,甚至消失,同时衍射峰宽化,强度低,背景值高,说明了阳离子交换后水钠锰矿的层间结构失稳, $250^\circ\text{C}$  加热时水钠锰矿的层间水逸出,导致了水钠锰矿的层状结构被破坏,经历了无定形的状态阶段。 $\text{Pb}$ 、 $\text{Ba}$  和  $\text{Ag}$  离子交换样品原有的水钠锰矿  $d=0.35\text{ nm}$  消失,出现了较为明显的  $d=0.31\text{ nm}$  锰钡矿族矿物的特征峰, Li 型水钠锰矿还出现了明显的  $d=0.47\text{ nm}$  的峰,说明层间水逐渐脱附后,水钠锰矿层状结构骨架中锰氧八面体可能在层间离子的化学键作用下发生结构调整。

$650^\circ\text{C}$  煅烧后样品 XRD 图谱(图 7)可以看出所有样品均无水钠锰矿的物相保留。 $\text{K}^+$  ( $0.133\text{ nm}$ )、 $\text{Ba}^{2+}$  ( $0.134\text{ nm}$ )、 $\text{Pb}^{2+}$  ( $0.120\text{ nm}$ )、 $\text{Na}^+$  ( $0.097\text{ nm}$ ) 和  $\text{Ag}^+$  ( $0.126\text{ nm}$ ) 离子交换样品分别转化成都具有  $(2\times 2)$  型孔道结构的锰钾矿、锰钡矿、锰铅矿、锰钠矿和含银锰钡矿型矿物; $\text{Ca}^{2+}$  ( $0.099\text{ nm}$ )、 $\text{Cd}^{2+}$  ( $0.097\text{ nm}$ )、 $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.074\text{ nm}$ )、 $\text{Mg}^{2+}$  ( $0.066\text{ nm}$ ) 离子交换样品形成了黑锰矿( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ); $\text{Cu}^{2+}$  ( $0.072\text{ nm}$ )、 $\text{Ni}^{2+}$  ( $0.069\text{ nm}$ )、 $\text{NH}_4^+$  ( $0.143\text{ nm}$ ) 和  $\text{Li}^+$  ( $0.068\text{ nm}$ ) 离子交换样品则形成了方铁锰矿( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )或黑锰矿( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )。其中,离子交换不完全的样品中由于 K 的残留,煅烧样品中均有锰钾矿物相。

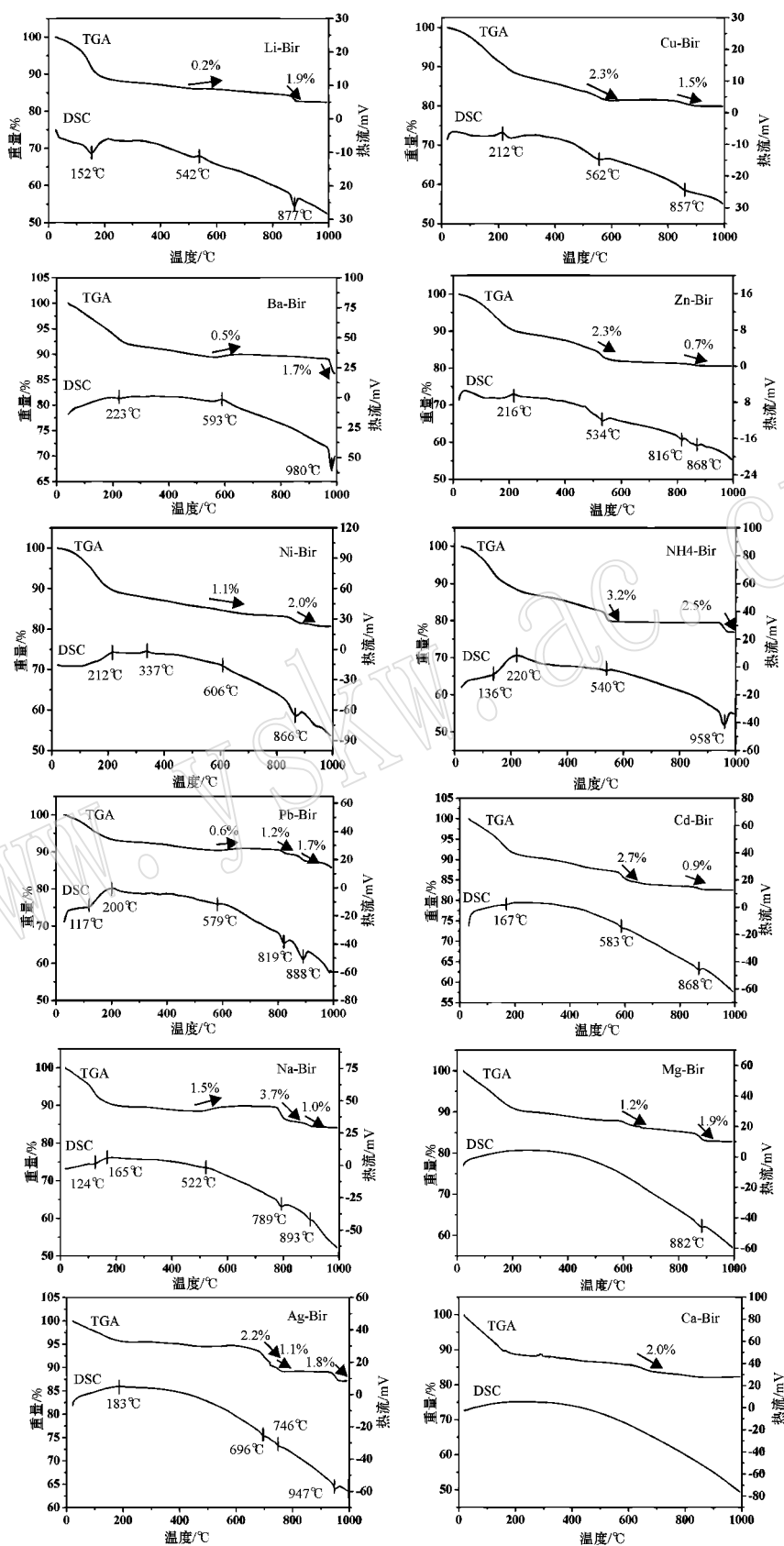


图 5 离子交换样品的差热-热重曲线

Fig. 5 DSC-TGA curves of K-birnessite samples exchanged by different cations

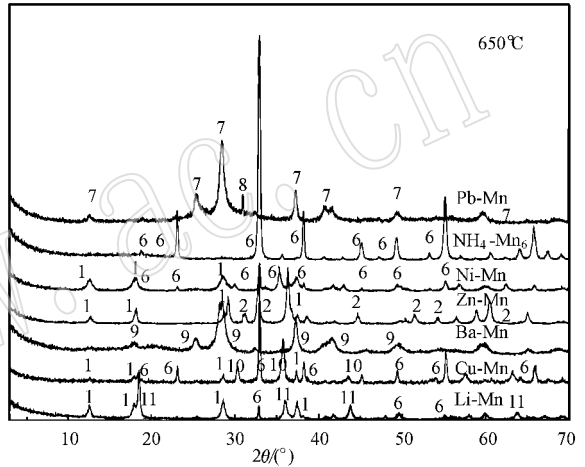
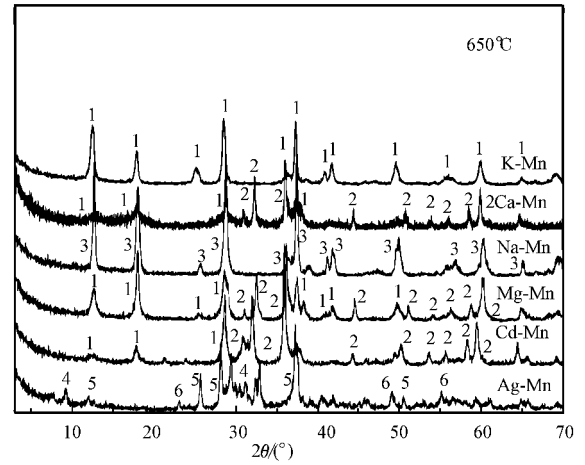
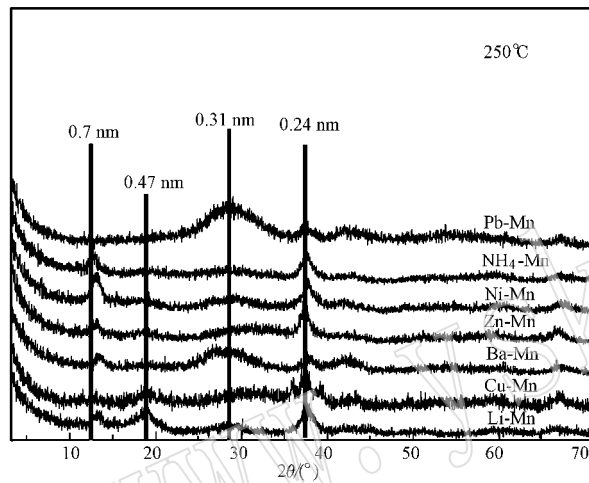
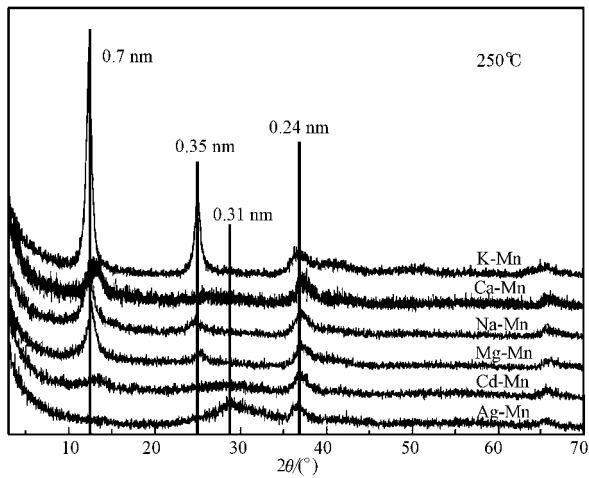


图 7 离子交换样品 650 °C 煅烧 5 h 后的 XRD 图谱

Fig. 7 X-ray patterns of birnessite samples under heating at 650°C for 5 hours

1—锰钾矿；2—黑锰矿；3—锰钠矿；4—Ag 型钙锰矿；5—Ag 型锰钒矿；6—方铁锰矿；7—锰铅矿；8—硝酸铅；9—锰钒矿；10—铜锰氧化物；11—锂锰氧化物

1—cryptomelane；2—hausmannite；3—manjiroite；4—Ag-todorokite；5—Ag-hollandite；6—bixbyite；7—coronadite；8—lead nitrate；9—hollandite；10—copper manganese oxide；11—lithium manganese oxide

近,因此可形成(2×2)型孔道结构的锰钠矿。NH<sub>4</sub> 离子交换样品,尽管 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子具有较大的半径,但是其十分易分解成 NH<sub>3</sub> 逃逸,层间剩余的小半径 H<sup>+</sup> 也使其在加热过程中发生了分解反应,形成了方铁锰矿。

此外,部分离子交换样品在 650°C 煅烧后生成特殊的物相。其中, Li 型水钠锰矿转化中形成了一种锂锰氧化物(JCPDS: 35-0782), Cu 水钠锰矿转化中形成了一种铜锰氧化物(JCPDS: 84-0543)。Ag 离子交换样品较为特殊,除形成(2×2)型孔道结构矿

图 6 离子交换样品 250°C 煅烧 5 h 后的 XRD 图谱

Fig. 6 X-ray patterns of birnessite samples under heating at 250°C for 5 hours

水钠锰矿高温煅烧产物物相与层间离子半径有关(Golden *et al.*, 1986)。大半径离子交换样品加热过程中,发生了进一步的氧化,大半径的离子(K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>和 Ag<sup>+</sup>)阻止了水钠锰矿层状结构的塌陷,一部分[MnO<sub>6</sub>]八面体与水钠锰矿原有的[MnO<sub>6</sub>]八面体层垂直接合,形成了具有(2×2)型孔道结构的锰钒族矿物(Chen *et al.*, 1986)。而较小半径的层间离子不足以支撑水钠锰矿的层状结构,在高温时发生分解失去了氧,从 Mn(IV) 锰氧化物转变成了 Mn(III) 或 Mn(II) 和 Mn(II) 复合的锰氧化物。除离子半径外,层间离子的价态、配位方式等其它因素也一定程度影响了高温相变产物。Na<sup>+</sup>(0.097 nm)和 Ca<sup>2+</sup>(0.099 nm), Cd<sup>2+</sup>(0.097 nm)具有相近的离子半径,但高温条件下具有不同的产物,是因为 Na<sup>+</sup>与 K<sup>+</sup>为同一主族金属离子,性质较为相

物外,有  $d = 0.95 \text{ nm}$  特征峰,可能为具有  $(3 \times 3)$  型孔道结构的钙锰矿类锰氧化物。

### 3 结论

K 型水钠锰矿层间 K 易与环境中阳离子进行离子交换,但离子交换程度各有差异。 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Ag}^+$  能够全部置换层间的 K,而  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Cd}^{2+}$  与 K 离子交换作用不完全,样品中仍残留 1%~3% 的 K。离子交换样品 XRD 图谱和红外图谱较未交换样品均有差异。除  $\text{Ag}$  离子交换样品外,其它样品均保留了水钠锰矿的层状结构。离子样品在层间域、结晶度以及锰氧八面体的排列均发生一定程度的变化。

离子交换样品的热稳定性与层间离子性质有关,尤其是离子半径影响较大。样品在  $250^\circ\text{C}$  煅烧 5 h 后,表面吸附水发生脱附,并且层间结构失稳,层间水也可能发生了逸出,导致了水钠锰矿的层状结构被破坏,经历了无定形的状态阶段,其中  $\text{Pb}$ 、 $\text{Ba}$  和  $\text{Ag}$  等大半径离子交换样品原有的水钠锰矿  $d = 0.35 \text{ nm}$  消失,出现了较为明显的  $d = 0.31 \text{ nm}$  锰钽矿族矿物的特征峰。在  $650^\circ\text{C}$  加热 5 h 后,样品经历了相变和重结晶。 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Pb}^{2+}$  等大半径离子交换样品生成具有  $(2 \times 2)$  型孔道或  $(3 \times 3)$  型孔道矿物; $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  等半径较小离子交换样品分解生成低价态矿物黑锰矿; $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  等半径较小离子交换样品则分解生成低价态矿物方铁锰矿。

### References

Bach S, Pereira-Ramos J P and Baffier N. 1995. Synthesis and characterization of lamellar  $\text{MnO}_2$  obtained from thermal decomposition of  $\text{NaMnO}_4$  for rechargeable lithium cells [ J ]. *Journal of Solid State Chemistry*, 120 : 70~73.

Cai J, Liu J and Suib S L. 2002. Preparative parameters and framework dopant effects in the synthesis of layer-structure birnessite by air oxidation [ J ]. *Chemistry of Materials*, 14 : 2 071~2 077.

Chen C C, Golden D C and Dixon J B. 1986. Transformation of synthetic birnessite to cryptomelane: an electron microscopic study [ J ]. *Clays and Clay Minerals*, 34 : 565~571.

Fan C Z, Lu A H, Li Y, et al. 2008. Synthesis, characterization, and catalytic activity of cryptomelane nanomaterials produced with in-

dustrial manganese sulfate [ J ]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 327 : 393~403.

- Feng Q, Yanagisawa K and Yamasaki N. 1997. Synthesis of birnessite-type potassium manganese oxide [ J ]. *Journal of Materials Science Letters*, 16 : 110~112.
- Feng Q, Kanoh H and Ooi K. 1999. Manganese oxide porous crystals [ J ]. *Journal of Materials Chemistry*, 9 : 319~333.
- Feng Q. 2003. Synthesis of Cs-birnessite and transformation reaction to  $(2 \times 4)$  tunnel structure by heat-treatment [ J ]. *Journal of Materials Science Letters*, 22 : 999~1 001.
- Feng X H, Liu F, Tan W F, et al. 2004. Synthesis of todorokite by refluxing process and its primary characterization [ J ]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 47 : 760~768.
- Goff P L, Baffier N, Bach S, et al. 1996. Synthesis, ion exchange and electrochemical properties of lamellar phyllosulfates of the birnessite group [ J ]. *Materials Research Bulletin*, 31 : 63~75.
- Golden D C, Dixon J B and Chen C C. 1986. Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite [ J ]. *Clays and Clay Minerals*, 34 : 511~520.
- Johnson E A and Post J E. 2006. Water in the interlayer region of birnessite: Importance in cation exchange and structural stability [ J ]. *American Mineralogist*, 91 : 609~618.
- Julien C M, Massot M and Poinson C. 2004. Lattice vibrations of manganese oxides Part I Periodic structures [ J ]. *Spectrochimica Acta Part A*, 60 : 689~700.
- Kang L P, Zhang M M, Liu Z H, et al. 2007. IR spectra of manganese oxides with either layered or tunnel structures [ J ]. *Spectrochimica Acta*, 67 : 864~869.
- Kim J G, Dixon J B, Chusuei C C, et al. 2002. Oxidation of chromium ( III ) to ( VI ) by manganese oxides [ J ]. *Soil Science Society of America Journal*, 66 : 306~315.
- Liu Yun. 1994. The infrared spectrum of ammonium mineral [ J ]. *Earth and Environment*, 3 : 53~55 ( in Chinese ).
- Lopano C L, Heaney P J, Bandstra J Z, et al. 2011. Kinetic analysis of cation exchange in birnessite using time-resolved synchrotron X-ray diffractor [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 : 3 973~3 981.
- Lopano C L, Heaney P J and Post J E. 2013. A time-resolved X-ray diffraction study of Cs exchange into hexagonal H-birnessite [ J ]. *American Mineralogist*, 98 : 671~679.
- Lutz H D. 1988. Bonding and structure of water molecules in solid hydrates. Correlation of spectroscopic and structural data [ J ]. *Structure and Bonding*, 69 : 97~125.
- McKenzie R M. 1971. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese [ J ]. *Mineral Maga-*



- zine, 38 : 493~502.
- McKenzie R M. 1980. The absorption of lead and other heavy metals on dioxide of manganese and iron [ J ]. Australian Journal of Soil Research, 18 : 61~74.
- Post J E and Veblen D R. 1990. Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessites using TEM and the Rietveld method [ J ]. American Mineralogist, 75 : 477~489.
- Potter R M and Rossman G R. 1979a. Mineralogy of manganese dendrites and coatings [ J ]. American Mineralogist, 64 : 1 199~1 218.
- Potter R M and Rossman G R. 1979b. The tetravalent manganese oxides : identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy [ J ]. American Mineralogist, 64 : 1 199~1 218.
- Prieto O, Delarco M and Rives V. 2003. Characterisation of K, Na, and Li birnessites prepared by oxidation with  $H_2O_2$  in a basic medium. Ion exchange properties and study of the calcined product [ J ]. Journal of Materials Science, 38 : 2 815~2 824.
- Shen Y F, Suib S L and O 'Young C L. 1994. Effects of inorganic cation templates on octahedral molecular sieves of manganese oxide [ J ]. Journal of the American Chemistry Society, 116 : 11 020~11 029.

### 附中文参考文献

- 刘 耘. 1994. 含铵矿物的红外光谱分析法 [ J ]. 地质地球化学, 3 : 53~55.

www.yskw.ac.cn