

几种锰氧化物矿物能带结构研究

刘菲菲, 李艳*, 丁竑瑞, 丁聪, 鲁安怀

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

摘 要: 锰氧化物是常见的半导体材料之一, 本文利用 XRD、Raman、X 射线吸收-发射谱及 Zeta 电位测试技术对合成的 4 种锰氧化物矿物(酸性水钠锰矿、碱性水钠锰矿、 δ - MnO_2 、锰钾矿)的能带结构进行了理论计算。结果表明, 4 种矿物均是可见光响应的半导体矿物, 其禁带宽度分别为 2.32 eV、1.77 eV、1.36 eV、1.23 eV; 在 pH 等于 6 时, 4 种锰氧化物矿物对应的导带电势分别为 -0.32 V、0.09 V、0.39 V、0.46 V (vs. NHE), 价带电势分别为 2.00 V、1.86 V、1.75 V、1.69 V (vs. NHE)。与腐殖质氧化还原电势相比较, 4 种锰氧化物矿物在任何 pH 条件下均能吸收可见光催化氧化腐殖质。从结构上比较, 层状结构比隧道结构的锰氧化物可见光催化氧化还原能力更强。

关 键 词: 半导体矿物; 锰氧化物; 光催化; 能带结构

中图分类号: P574 文章编号: 1007-2802(2017)03-0476-07 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2017.03.011

Researches on the Band Structure of Several Types of Manganese Oxides

LIU Fei-fei, LI Yan*, DING Hong-rui, DING Cong, LU An-huai

*The Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences,
Peking University, Beijing 100871, China*

Abstract: Mn oxides are common semiconductor materials. In this work, based on the data obtained from X-ray diffraction, Raman scattering, X-ray absorption and emission spectra and zeta potential measurements, we calculated the band structure of Hex-Birnessite, Mon-Birnessite, δ - MnO_2 and Cryptomelane. The experiment results indicated the bandgaps of these Mn oxides are 2.32 eV, 1.77 eV, 1.36 eV and 1.23 eV, respectively. The calculated conduction band edges are -0.32 V, 0.09 V, 0.39 V, 0.46 V, respectively, with valence band edges at pH = 6 are 2.00 V, 1.86 V, 1.75 V, 1.69 V, respectively. All of the four Mn oxides have higher potential than humic acid so that all Mn oxides can oxidize humic acid at any pH values. Overall, the photocatalytic redox capability of layered Mn oxides were higher than that of tunnel-structure Mn oxides.

Key words: semiconducting minerals; manganese oxides; photocatalysis; band structure

锰元素(Mn)在地球中的含量丰富(Turekian and Wedepohl, 1961), 易被氧化形成锰氧化物矿物, 在陆相沉积物中广泛分布(Post, 1992)。在近地球表面, 已知的锰氧化物/水合锰氧化物矿物达 30 多种, 在金属和有机碳生物地球化学中扮演着重要角色(Post, 1999)。

自 Morita (1977) 及 Trasatti (1980) 等提出 MnO_2 是优良的产氧光催化剂后, Cao 和 Suib (1994) 首次

通过光催化氧化 2-丙醇证明无论是晶体锰氧化物还是无定形的锰氧化物都具有光催化氧化活性。锰氧化物矿物作为半导体材料成为研究的热点和前沿。Sherman (2005) 通过化学法合成水钠锰矿, 研究了其在水溶液环境中光催化自还原溶解的热力学性质。Pinaud 等 (2011) 通过电沉积薄膜法合成水钠锰矿晶体, 研究其光学特性和太阳能光电化学性质。前人对于锰氧化物矿物光催化氧化还原

收稿日期: 2016-06-29 收到, 2016-09-19 改回

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (41230103); 国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB846001); 国家自然科学基金项目 (41272003); 国家自然科学基金优秀青年项目 (41522201)

第一作者简介: 刘菲菲 (1991-), 女, 硕士研究生. 专业方向: 地球化学. E-mail: qduliufeifei@126.com.

* 通讯作者简介: 李艳 (1982-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 环境矿物学. E-mail: liyan-pku@pku.edu.cn.

水的方法和技术也展开了大量的研究(Armaroli and Balzani, 2006; Dasgupta *et al.*, 2010; Robinson *et al.*, 2013)。同时,由于纳米材料具有的表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧穿效应等特点,研究合成低维纳米结构锰氧化物半导体材料也吸引着越来越多的目光(Ahmed and Huang, 2012)。

虽然锰氧化物矿物光催化研究受到普遍关注,但对于锰氧化物矿物能带结构理论的分析鲜有研究。在光催化反应中,半导体能带结构决定光生电子和空穴产生和被激发的条件,以及激发后与电解质溶液中氧化还原电对的相互作用过程,所以,了解半导体能带结构对于光催化研究十分重要。同时,地表锰氧化物和有机物尤其是腐殖质之间发生的氧化还原反映,锰氧化物光催化腐殖质的氧化分解过程与机理还有待进一步研究。本文通过合成碱性水钠锰矿、酸性水钠锰矿、锰钾矿、 δ - MnO_2 几种不同结构类型的锰氧化物矿物,以 XRD、ICP、ZETA 电势仪、Raman、同步辐射等测试手段,对其结构、组成和化学性质进行表征,通过理论计算,初步探讨了 pH 条件下物相及结构类型对能带位置的影响,并对普遍存在于沉积物和土壤中的锰氧化物矿物与腐殖质光催化氧化还原电势之间的关系进行了详细研究。

1 材料与方法

1.1 样品合成

碱性水钠锰矿采用改进的 Giovanoli 法,在低温碱性介质中氧化 MnCl_2 合成(Giovanoli *et al.*, 1973; 冯雄汉, 2003, 冯雄汉等, 2003): 将冷却至 10°C 以下的 250 mL 10 mol/L 的 KOH 溶液迅速倒入 250 mL 0.8 mol/L 的 MnSO_4 溶液中混合曝气,能气量为 30 L/min,冰水浴控制实验反应温度低于 5°C ,开启磁力搅拌 450 r/min,反应 5 h。

酸性水钠锰矿按照 OPP 方法在酸性介质中还原 KMnO_4 合成(冯雄汉, 2003): 将 300 mL 浓度为 0.4 mol/L 的 KMnO_4 溶液用加热磁力搅拌器以 450 r/min 转速加热至沸腾,按 0.7 L/min 的速率滴加 35 mL 浓度为 12 mol/L 的浓盐酸,滴加完毕后在沸腾条件反应 30 min。

锰钾矿根据改进的 McKenzie 法,在 CH_3COOH 溶液中氧化还原 MnSO_4 、 KMnO_4 合成(Mckenzie, 1971; 冯雄汉, 2003): 取 0.05 mol MnSO_4 加入到 100 mL 浓度为 2 mol/L 的乙酸溶液中,加热至 60°C 后,与 60°C 的 80 mL 0.44 mol/L 的 KMnO_4 溶液混合,置于加热磁力搅拌器上,以 450 r/min 转速加热

至沸腾,回流恒温搅拌 1 h。

δ - MnO_2 在常温弱碱条件下按照 Balistreri 和 Murray (1982) 方法合成: 用 100 mL 浓度为 0.139 mol/L 的 KMnO_4 与 0.286 mol/L 的 KOH 混合溶液,按 10 mL/min 的速率滴定 1 L 浓度为 0.056 mol/L 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$,置于磁力搅拌器上,以 450 r/min 转速搅拌反应 1 h。

实验所用试剂均为分析纯,所用水为去离子水(DDW,电阻率 18 M Ω),反应结束后,将生成的矿物洗涤、干燥保存。

1.2 样品表征

1.2.1 粉晶 X 射线衍射(XRD) 将样品研磨过 200 目筛,压片,用 D/max-rA 型粉晶衍射仪(Rigaku 公司,日本)对样品进行物相鉴定。测试条件为 Cu K α 辐射,管压 40 kV,管流 100 mA,扫描速度 $8(^{\circ})/\text{min}$,步长 0.02° 扫描范围 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

1.2.2 Raman 散射 粉末样品,用 Renishaw Invia Reflex 拉曼光谱仪测定。测试条件为扫描范围 $0\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,激发波长 532 nm,累计扫描次数 40 次。

1.2.3 ICP 和 AOS 测定 Mn、Na 和 K 元素含量通过 ICP-OES 仪器(PECTRO BLUE SOP)进行分析。测试条件:功率 1.00 kW,载气为氩气,等离子气体 15.0 L/min,辅助气 1.5 L/min,雾化气 200 kPa,泵速 15 r/min,清洗时间 10 s,重复读数 3 次,自动调节积分时间。

锰平均氧化度(AOS)采用高锰酸钾反滴定法测定(Kijima *et al.*, 2001): 将 5.0 mL $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液(0.5 mol/L)、10.0 mL H_2SO_4 溶液(0.5 mol/L)混合,置于磁力搅拌器上加热至 60°C ,称取 0.1000 g 样品加入混合溶液中。加入样品后开始搅拌并用 0.02 mol/L KMnO_4 溶液滴定至反应结束,搅拌速率 450 r/min。待溶液由无色变为浅粉紫色,后迅速变为亮黄棕色。保持 30 s 不褪色即认为达到终点,记录高锰酸钾滴定体积。每个样品重复测定 3 次,取均值。

合成锰氧化物矿物中锰的平均价态(AOS)可通过下式计算(Kijima *et al.*, 2001)。

$$\text{AOS} = 2 \times [n_{\text{草酸}} \times 54.94 / (m \times C\%) + 1] \quad (1)$$

$$n_{\text{草酸}} = V_{\text{草酸}} - n_{\text{高锰酸钾}} \times C_{\text{高锰酸钾}} \times 5 / 2C_{\text{草酸}} \quad (2)$$

式中: $n_{\text{草酸}}$ 为草酸反应体积(mL); $n_{\text{高锰酸钾}}$ 为高锰酸钾滴定体积(mL); m 为样品质量(g); $C\%$ 为样品中总 Mn 质量分数(通过 ICP 测试,依据化学组成换算); $V_{\text{草酸}}$ 为反应体系中加入草酸的总体积; $C_{\text{高锰酸钾}}$ 为高锰酸钾浓度; $C_{\text{草酸}}$ 为草酸浓度;

1.2.4 Zeta 电势测定 样品表面零电荷点(PZC)

采用 Zeta 电势法 (Kosmulski, 2002), 通过 Zeta 电势仪 (Brookhaven-NanoBrook Omni) 测定: 用 1 mmol/L NaCl (KCl) 为电解质溶液配制一系列 0.01 g/L 的样品溶液, 以 HCl 或 NaOH (KOH) 溶液调节成梯度 pH 的溶液, 静置 2~3 天。用 Zeta 电势仪测定样品在不同 pH 值下的 Zeta 电势。通过 Zeta 电势对 pH 作图, 当 Zeta 电势为零时对应的 pH 即为样品的零电点。

1.2.5 同步辐射测定禁带宽度 锰氧化物的禁带宽度通过同步辐射氧 K 边吸收发射光谱测得, 氧 K 边吸收谱及发射谱是在加拿大光源 (Canadian Light Source, CLS) 的 10ID-2 线站测得。狭缝宽为 25 mm。吸收谱分辨率为 0.4 eV, 发射谱分辨率 0.6 eV。将样品用酒精分散滴于碳胶上, 待干后放入样品腔中, 实验在真空度小于 10^{-9} 的环境下进行。吸收谱的测定模式为全电子产额 (total electron yield, TEY)。

2 结果与分析

2.1 矿物物相分析

图 1 为实验所用合成的几种锰氧化物矿物样品的粉晶 X 射线衍射图谱。根据图 1 可知, 合成碱性水钠锰矿 XRD 图谱的 3 个强峰对应的 2θ 角为 12.4° 、 24.9° , 与 PDF#43-1456 卡片一致, 分别对应的晶面为 (001)、(002), 说明合成的碱性水钠锰矿为单斜水钠锰矿。根据图 1 可知, 合成的酸性水钠锰矿 XRD 图谱三强峰对应的 2θ 角为 12.3° 、 24.8° 、 37.6° , 分别对应的晶面为 (001)、(002)、(012), 与 PDF#86-0666 一致, 说明合成的酸性水钠锰矿为六方水钠锰矿。 δ - MnO_2 属于水钠锰矿族矿物, 其 XRD 图谱与水钠锰矿相比, (001) 和 (002) 晶面对应的谱峰缺失或很弱 (Chukhrov *et al.*, 1987)。由合成样品 XRD 图谱 (图 1) 可知, 样品的 (001) 和 (002) 晶面缺失, 其特征峰对应 2θ 角为 37.6° 、 65.6° , 与 PDF#15-0604 匹配, 因而合成样品为 δ - MnO_2 。将合成锰钾矿样品的 XRD 图谱 (图 1) 与 PDF#12-0706 对比, 样品 (110)、(310)、(211) 晶面对应 3 个强峰的 2θ 角为 12.8° 、 28.5° 、 37.4° , 与 PDF#12-0706 吻合, 可知合成锰钾矿为四方晶系锰钾矿。

实验用的几种合成锰氧化物矿物样品的 Raman 光谱如图 2 所示。Raman 光谱对难以应用 XRD 数据进行精细分析的短程有序非晶体化合物和结晶度差的矿物非常敏感 (Julien *et al.*, 2002), 结合 Raman 与 XRD 图谱对合成矿物进行表征可以对锰

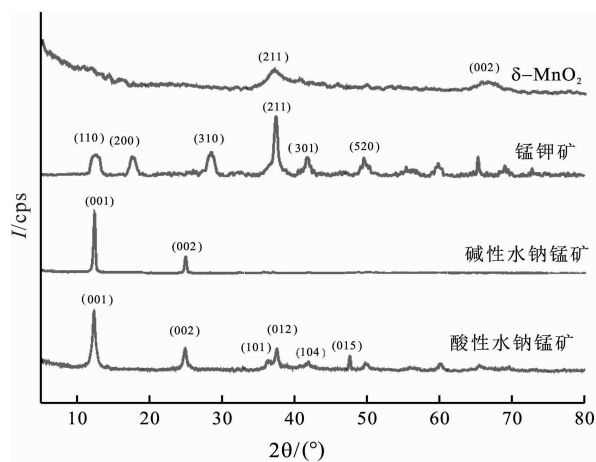


图 1 合成氧化锰矿物 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of synthetic Mn oxide minerals

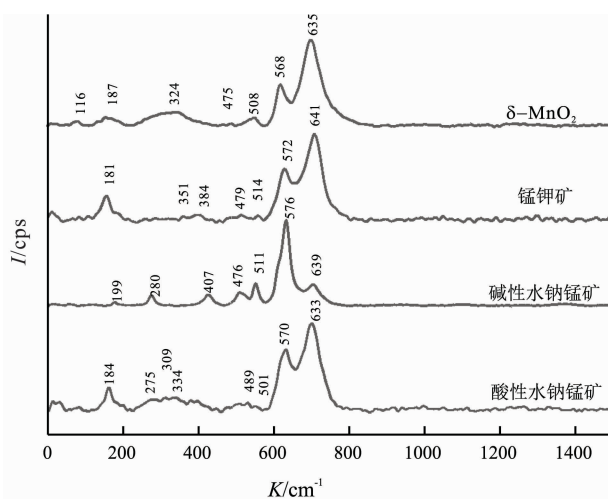


图 2 锰氧化物矿物拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra of Mn oxide minerals

氧化物矿物的矿物学特征进行进一步分析。

合成锰钾矿拉曼光谱 (图 2) 显示有 3 个强峰: 181 cm^{-1} 、 572 cm^{-1} 、 631 cm^{-1} , 4 个弱峰: 351 cm^{-1} 、 384 cm^{-1} 、 479 cm^{-1} 、 514 cm^{-1} 。应用因子群论对属于 $I/4m$ 空间群的锰钾矿振动类型进行分析, 因为锰钾矿是含有掺杂离子的 2×2 隧道结构, 所以 Mn-O 振动和锰氧八面体形成的双链振动所对应的拉曼活性是锰钾矿固有的属性, 572 cm^{-1} 、 631 cm^{-1} 处对应的尖锐的强峰说明样品为 2×2 隧道结构, 四方晶系, 结晶度好 (Gao *et al.*, 2008)。此外, 由于锰钾矿掺杂的隧道离子占据 2a 和 2b 位点, 在其对应的 C_{4h} 点群中并不产生 Raman 活性 (Fateley *et al.*, 1971)。据前人研究 (Julien *et al.*, 2002; Ma *et al.*, 2005), 183 cm^{-1} 处低频拉曼谱带归属于锰氧八面体平移产生的面外弯曲振动。

与锰钾矿对比分析碱性水钠锰矿、酸性水钠锰矿、 δ - MnO_2 的拉曼光谱,尽管 4 个样品在 570 cm^{-1} 、 630 cm^{-1} 附近具有锰氧八面体以及 Mn-O 特征振动,但是由于层间离子及构造类型的不同导致拉曼特征谱带有细微差异性(Julien *et al.*, 2004)。Julien 等(2003)研究表明:碱性水钠锰矿、酸性水钠锰矿、 δ - MnO_2 等水钠锰矿族锰氧化物矿物的特征峰主要分布在 $500\sim 510\text{ cm}^{-1}$ 、 $570\sim 585\text{ cm}^{-1}$ 和 $625\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 区域, $625\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 是在锰氧八面体群的 $\nu_2(\text{Mn-O})$ 对称伸缩振动;而 $570\sim 585\text{ cm}^{-1}$ 是在锰氧八面体层基面的 $\nu_3(\text{Mn-O})$ 伸缩振动,对层状水钠锰矿族矿物尤其强烈,是水钠锰矿族矿物的指纹特征区。

结合 XRD 和 Raman 谱图分析结果,可以确定合成的 4 种样品分别为碱性水钠锰矿、酸性水钠锰矿、锰钾矿、 δ - MnO_2 。

表 1 锰氧化物矿物样品化学分析数据

Table 1 Chemical properties of Mn oxide minerals

	结构类型	晶体化学式	锰氧化度
碱性水钠锰矿	层状	$\text{K}_{0.18}\text{Mn}_{1.01}\text{O}_2$	3.77
酸性水钠锰矿	层状	$\text{Na}_{0.05}\text{K}_{0.22}\text{Mn}_{0.94}\text{O}_2$	3.98
δ - MnO_2	层状	$\text{Na}_{0.02}\text{K}_{0.15}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_2$	3.99
锰钾矿	隧道	$\text{Na}_{0.01}\text{K}_{0.07}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$	3.96

2.2 晶体化学式与 PZC 分析

样品元素含量及锰氧化度列于表 1。通过对合成的 4 种锰氧化物矿物的 Zeta 电势-pH 作图(图 3)分析得到其零电荷点。结果如图 3 所示:碱性水钠锰矿、酸性水钠锰矿、 δ - MnO_2 、锰钾矿的 PZC 分别为 3.0、1.8、3.6、1.8。

2.3 禁带宽度

当半导体矿物吸收光电子后,电子由最高占有轨道(HOMO)跃迁到最低空轨道(LUMO),HOMO 相互作用形成价带,LUMO 相互作用形成导带,而禁带宽度为导带和价带之间的能量差。Sherman 等(2005)通过氧 K 边 X 射线吸收及发射图谱谱峰半高宽所对应的导、价带能量,对针铁矿、赤铁矿、纤铁矿、软锰矿、锰钾矿及水钠锰矿等金属氧化物的禁带宽度进行研究计算。丁聪等(2016)利用同步辐射 X 射线氧的 K 边吸收谱与发射谱对纯针铁矿及天然针铁矿的能带结构进行了测定,与相关文献中实验结果相符。本文通过氧 K 边 X 射线吸收及发射图谱对锰氧化物禁带宽度进行研究计算,在锰氧化物晶体结构中,O 2p 电子态与 Mn 3d 电子态发生重叠,Mn-O 杂化成键,从而使得电子能够从 O

(1s)轨道跃迁到未被占据的 Mn(3d)轨道,产生吸收谱,当电子再回落到 O(1s)轨道的空穴时产生发射谱。吸收谱峰对应 O(1s)-Mn(3d),发射谱对应 O(2p)-O(1s)。图 4 为合成的锰氧化物矿物的氧 K 边 X 射线吸收、发射图谱,样品的禁带宽度见表 2。

表 2 导带、价带相对能量与禁带宽度值

Table 2 Relative energies of valence and conduction bands (eV)

样品名称	相对能量		禁带宽度
	价带	导带	
碱性水钠锰矿	527.43	529.20	1.77
酸性水钠锰矿	527.35	529.67	2.32
δ - MnO_2	527.77	529.13	1.36
锰钾矿	527.73	528.96	1.23

2.4 导带、价带电势计算

大多数纯半导体材料中,价带对应电子的最高占有轨道,导带对应电子的最低空轨道。因此, Sherman(2005)提出:价带能级位置 E_{VB} 可由化合物电离电势测量,导带能级位置 E_{CB} 可由化合物电子亲和能测量,费米能级 E_{F} 则是半导体化合物的绝对电负性。而天然半导体矿物半导体结构中都含有杂质,会导致禁带存在电子受体能级或供体能级,使半导体矿物的费米能级发生改变(p-型半导体 E_{F} 稍高于 E_{VB} ,n-型半导体 E_{F} 略低于 E_{CB})(Morrison, 1990)。而大部分金属氧化物半导体材料的费米能级与 pH 具有线性关系,称为能斯特线性关系(Butler and Ginley, 1978; Halouani and Deschanvres, 1982; Matsumoto *et al.*, 1989)。同时, Butler 和 Ginley(1978)首次提出半导体/水溶液体系中能级位置可以通过电负性预测。而元素电负性是 Huheey(1972)通过对元素的电离能和电子亲和能计算得出的。Xu 和 Schoonen(2000)认为化合物的电负性为元素几何均值,并在前人研究基础上提出化合物 AVS 模式下能级计算的理论经验公式:

$$E_{\text{C}} = -[\chi - 1/2E_{\text{g}} + 0.059(\text{pH}_{\text{PZC}} - \text{pH})] \quad (3)$$

$$E_{\text{V}} = E_{\text{C}} - E_{\text{g}} \quad (4)$$

式中: χ 为化合物几何平均电负性, E_{g} 为禁带宽度; pH_{PZC} 为零电点。而 AVS 与氧化还原电势对应的标准氢电极电势转换关系如下式:

$$E_{(\text{NHE})} = -E_{(\text{AVS})} - 4.5 \quad (5)$$

$\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$ 化合物的几何平均电负性计算公式为:

$$\chi = (\chi_{\text{A}}^x \chi_{\text{B}}^y \chi_{\text{C}}^z)^{1/(x+y+z)} \quad (6)$$

式中: χ_{A} 、 χ_{B} 、 χ_{C} 为元素 A、B、C 的密立根电负性

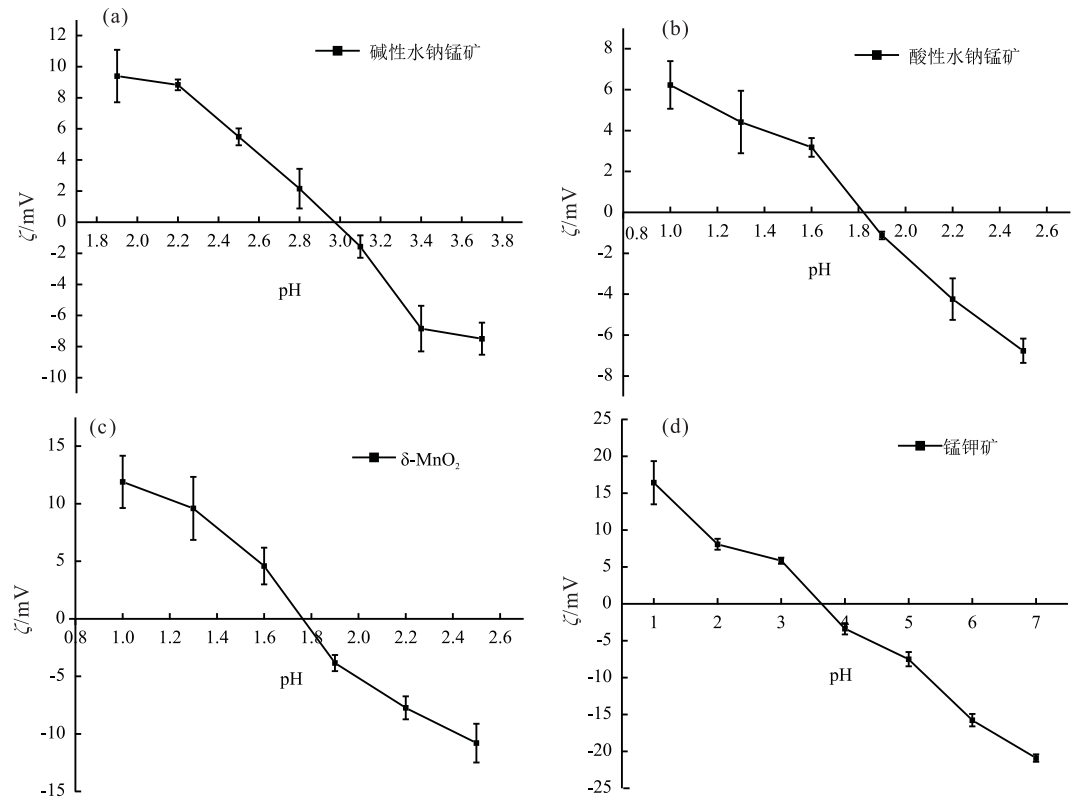


图 3 锰氧化物 Zeta 电位图
Fig.3 Zeta potential of Mn oxide minerals

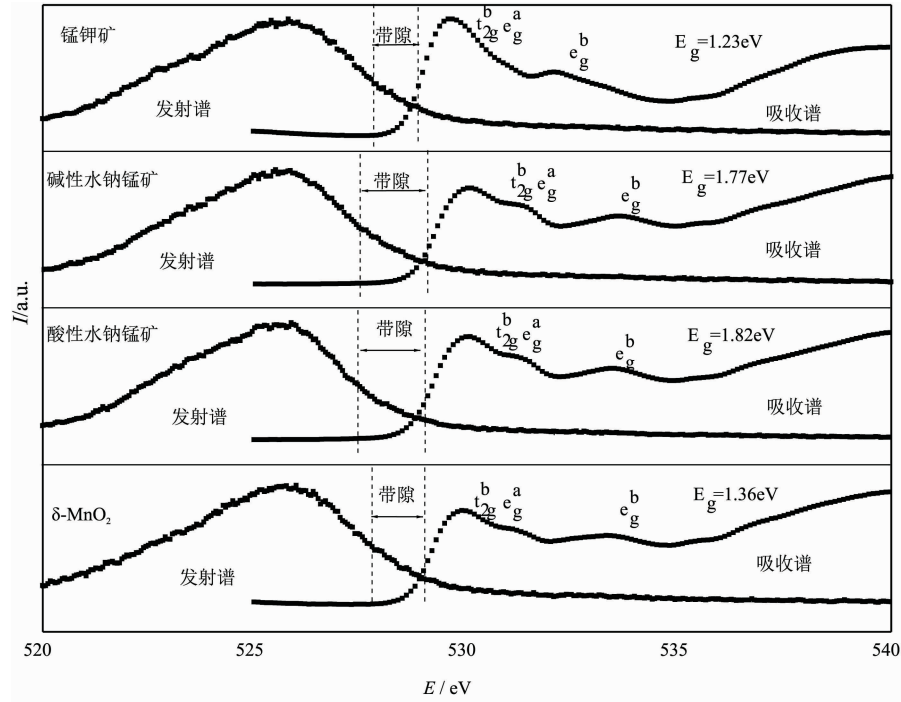


图 4 合成锰氧化物矿物氧 K 边 X 射线吸收谱和发射谱
Fig.4 Oxygen K-dge XAS and XES of synthetic Mn oxide minerals

(Huheey, 1972)。

根据经验公式和实验测得的禁带宽度、PZC、X (见表 2), 可计算锰氧化物矿物的导带、价带能级位置。表 3 为 $\text{pH}=\text{pH}_{\text{PZC}}$ 和 $\text{pH}=6$ 时样品导带、价带的

能级位置。

由于合成的锰氧化物矿物的禁带宽度能够在可见光下激发半导体产生载流子, 在 $\text{O}(2\text{p})$ 和 $\text{Mn}(3\text{d})$ 杂化轨道产生空穴, $\text{Mn}(3\text{d})$ 轨道生成电子, 光

表3 不同 pH 条件下导/价带能级位置与绝对电负性
Table 3 The energies of valence and conduction band at different pH condition and absolute electronegativity

矿物名称	E_C/V	E_V/V	E_C/V	E_V/V	χ/eV
	pH = pH _{PZC}		pH = 6		
锰钾矿	0.71	1.94	0.46	1.69	5.82
碱性水钠锰矿	0.26	2.03	0.09	1.86	5.65
酸性水钠锰矿	-0.07	2.25	-0.32	2.00	5.59
δ -MnO ₂	0.53	1.89	0.39	1.75	5.71

生空穴及电子可与环境介质中的有机物和无机物发生氧化还原反应 (Sherman, 2005)。Sunda 和 Kieber(1994)提出锰氧化物可以将不能被微生物利用的腐殖质降解为可促进生物生长的小分子化合物,并通过实验证明锰氧化物可以与腐殖质反应生成小分子有机物。Scott 等(1998)认为腐殖质的半醌自由基是微生物与环境介质反应电子传输的载体。Österberg 和 Shirshova(1997)在测量腐殖质氧化还原电动电势时认为腐殖质电动电势与溶液 pH 之间也符合能斯特方程线性关系。因而,在前人研究腐殖质电动电势和锰氧化物能带位置与 pH 相关性的基础上,结合半导体材料能级经验公式(3),笔者对不同 pH 条件下 4 种锰氧化物矿物的能级位置进行理论计算,并作图与 HA 氧化还原电势进行比较分析(图 5)(Struyk and Sposito, 2001)。

如图 5 所示,4 种锰氧化物矿物的导、价带电势随着 pH 的增大而降低,即随着 pH 的增加导带电子还原能力更强、价带空穴氧化能力减弱。在 pH = PZC 时,酸性水钠锰矿、碱性水钠锰、 δ -MnO₂、锰钾矿对应的导带电势分别为-0.07 V、0.26 V、0.53 V、0.71 V,价带电势为 2.25 V、2.03 V、1.89 V、1.94

V。在 pH = 6 时,酸性水钠锰矿、碱性水钠锰、 δ -MnO₂、锰钾矿对应的导带电势分别为-0.32 V、0.09 V、0.39 V、0.46 V,价带电势为 2.00 V、1.86 V、1.75 V、1.69 V。在任何 pH 条件下合成的 4 种锰氧化物矿物导带电极电势:酸性水钠锰矿<碱性水钠锰矿< δ -MnO₂<锰钾矿,价带电势:酸性水钠锰矿>碱性水钠锰矿> δ -MnO₂>锰钾矿。因此,样品的光催化氧化还原能力为:酸性水钠锰矿>碱性水钠锰矿> δ -MnO₂>锰钾矿。与腐殖质氧化还原电势相比较,4 种锰氧化物矿物在任何 pH 范围内均有比腐殖质电极电势更高的价带电势,所以在热力学上 4 种锰氧化物矿物均能吸收太阳光中的可见光催化氧化腐殖质。

样品的光催化氧化还原能力为:酸性水钠锰矿>碱性水钠锰矿> δ -MnO₂>锰钾矿,同时,酸性水钠锰矿、碱性水钠锰、 δ -MnO₂、锰钾矿的禁带宽度分别为:2.32 eV、1.77 eV、1.36 eV、1.23 eV,从结构上来看:3 种层状结构的锰氧化物矿物(酸性水钠锰矿、碱性水钠锰、 δ -MnO₂)比隧道结构的锰钾矿具有更大的禁带宽度和更强的氧化还原能力。所以吸附在合成的层状结构锰氧化物矿物表面的腐殖质更能有效的利用光生空穴和电子发生氧化还原反应。故在热力学上,合成的层状的锰氧化物矿物相比于隧道结构的锰钾矿利用可见光光催化氧化腐殖质的能力更强。

3 结论

合成的锰氧化物矿物:酸性水钠锰矿、碱性水钠锰、 δ -MnO₂、锰钾矿禁带宽度小于 3.1 eV,均能吸收可见光激发产生光电子和空穴。样品的光催化氧化还原能力为:酸性水钠锰矿>碱性水钠锰矿> δ -MnO₂>锰钾矿,与腐殖质氧化还原电势相比较,合成的 4 种锰氧化物矿物在任何 pH 范围内均有比腐殖质电极电势更高的价带电势,所以在热力学上合成的 4 种锰氧化物矿物均能吸收太阳光中的可见光催化氧化腐殖质。层状结构的锰氧化物比隧道结构的锰氧化物可见光催化氧化还原能力更强。

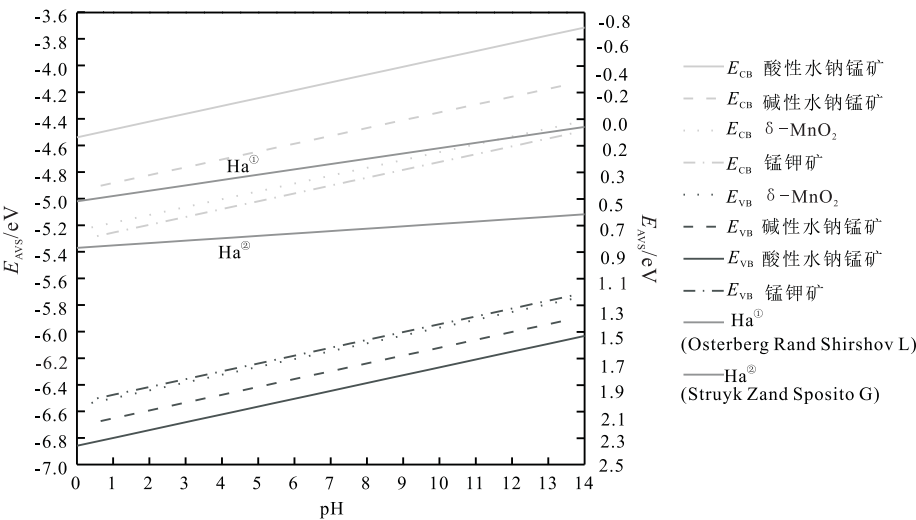


图5 锰氧化物能级位置与 HA 氧化还原电势关系图

Fig.5 The relationship between energy edge of Mn oxides and redox potential of HA

参考文献 (References):

- Ahmed K A M, Huang K X. 2012. Synthesis, Characterization and catalytic activity of birnessite type potassium manganese oxide nanotubes and nanorods. *Materials Chemistry and Physics*, 133(2-3): 605-610
- Armaroli N, Balzani V. 2006. The future of energy supply: Challenges and opportunities. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(1-2): 52-66
- Balistreri L S, Murray J W. 1982. The surface chemistry of δMnO_2 in major ion seawater. *Geochim Cosmochim Acta*, 46(6): 1041-1052
- Butler M A, Ginley D S. 1978. Temperature dependence of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces. *Nature*, 273(5663): 524-525
- Cao H, Suib S L. 1994. Highly efficient heterogeneous photooxidation of 2-propanol to acetone with amorphous manganese oxide catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 116(12): 5334-5342
- Chukhrov F V, 1980, On vernadite. *International Geology Review*, 22(1): 58-74
- Dasgupta J, Tyryshkin A M, Baranov S V, Dismukes G C. 2010. Bicarbonate coordinates to Mn^{3+} during photo-assembly of the catalytic Mn_4Ca core of photosynthetic water oxidation: EPR characterization. *Applied Magnetic Resonance*, 37: 137-150
- Fateley W G, Mcdevitt N T, Bentley F F. 1971. Infrared and Raman selection rules for lattice vibrations: The correlation method. *Applied Spectroscopy*, 25(2): 155-173
- Gao T, Glerup M, Krumeich F, Nesper R, Fjellvåg H, Norby P. 2008. Microstructures and spectroscopic properties of cryptomelane-type manganese dioxide nanofibers. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(34): 13134-13140
- Giovanoli R, Bühler H, Sokolowska K. 1973. Synthetic lithiophorite: Electron microscopy and X-ray diffraction. *Journal de Microscopie*, 18: 271-284
- Halouani F E, Deschanvres A. 1982. Interfaces semi-conducteur-electrolyte: Correlations entre le potentiel de bande plate et les échelles d'électronégativité. *Materials Research Bulletin*, 17(8): 1045-1052
- Huheey J E. 1972. *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*. New York: Harper & Row
- Julien C M, Massot M, Poinson C. 2004. Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(3): 689-700
- Julien C, Massot M, Baddour-Hadjean R, Franger S, Bach S, Pereira-Ramos J P. 2003. Raman spectra of birnessite manganese dioxides. *Solid State Ionics*, 159(3-4): 345-356
- Julien C, Massot M, Rangan S, Lemal M, Guyomard D. 2002. Study of structural defects in $\gamma\text{-MnO}_2$ by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33(4): 223-228
- Kijima N, Yasuda H, Sato T, Yoshimura Y. 2001. Preparation and characterization of open tunnel oxide $\alpha\text{-MnO}_2$ precipitated by ozone oxidation. *Journal of Solid State Chemistry*, 159(1): 94-102
- Kosmulski M. 2002. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253(1): 77-87
- Ma S B, Lee Y H, Ahn K Y, Kim C M, Oh K H, Kim K B. 2005. Spontaneously deposited manganese oxide on acetylene black in an aqueous potassium permanganate solution. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(1): C27-C32
- Matsumoto Y, Yoshikawa T, Sato E. 1989. Dependence of the band bending of the oxide semiconductors on pH. *Journal of Electrochemical Society*, 136(5): 1389-1391
- Mckenzie R M. 1971. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. *Mineralogical Magazine*, 38(296): 493-502
- Morita M, Iwakura C, Tamura H. 1977. The anodic characteristics of manganese dioxide electrodes prepared by thermal decomposition of manganese nitrate. *Electrochimica Acta*, 22(4): 325-328
- Morrison S R. 1990. *The chemical physics of surfaces*. New York: Springer, 438
- Österberg R, Shirshova L. 1997. Oscillating, nonequilibrium redox properties of humic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21): 4599-4604
- Pinaud B A, Chen Z B, Abram D N, Jaramillo T F. 2011. Thin films of sodium birnessite-type MnO_2 : Optical properties, electronic band structure, and solar photoelectrochemistry. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(23): 11830-11838
- Post J E. 1992. Crystal structures of manganese oxide minerals. *Catena Supplement*, 21: 51-73
- Post J E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7): 3447-3454
- Robinson D M, Go Y B, Mui M, Gardner G, Zhang Z J, Mastrogianni D, Garfunkel E, Li J, Greenblatt M, Dismukes G C. 2013. Photochemical water oxidation by crystalline polymorphs of manganese oxides: Structural requirements for catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 135(9): 3494-3501
- Scott D T, Mcknight D M, Blunt-Harris E L, Kolesar S E, Lovley D R. 1998. Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms. *Environmental Science & Technology*, 32(19): 2984-2989
- Sherman D M. 2005. Electronic structures of iron(III) and manganese(IV) (hydr)oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13): 3249-3255
- Struyk Z, Sposito G. 2001. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma*, 102(3-4): 329-346
- Sunda W G, Kieber D J. 1994. Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic substrates. *Nature*, 367(6458): 62-64
- Trasatti S. 1980. Electrocatalysis by oxides-Attempt at a unifying approach. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 111(1): 125-131
- Turekian K K, Wedepohl K H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72(2): 175-192
- 丁聪, 李艳, 李岩, 鲁安怀. 2016. 同步辐射软 X 射线吸收谱与发射谱测定天然针铁矿能带结构. *岩石矿物学杂志*, 35(2): 349-354
- 冯雄汉, 谭文峰, 刘凡, 许永胜. 2003. 碱性介质中水钠锰矿的合成与转化. *矿物岩石地球化学通报*, 22(2): 184-187
- 冯雄汉. 2003. 几种常见氧化锰矿物的合成、转化及表面化学性质. 武汉: 华中农业大学

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 高剑峰)