

DOI: 10.11766/trxb201901110021

王锐, 方敦, 牛鹏举, 许海娟, 魏世勇. Mn^{2+} 掺杂对晶质氧化铁结构与红外光谱特征的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57(4): 898–907.

WANG Rui, FANG Dun, NIU Pengju, XU Haijuan, WEI Shiyong. Influence of Mn-doping on Structure and FT-IR Properties of Crystalline Iron Oxides[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(4): 898–907.

Mn^{2+} 掺杂对晶质氧化铁结构与红外光谱特征的影响*

王锐^{1,2}, 方敦³, 牛鹏举^{1,4}, 许海娟^{1,2}, 魏世勇^{1,2†}

(1. 湖北民族大学化学与环境工程学院, 湖北恩施 445000; 2. 生物资源保护与利用湖北省重点实验室(湖北民族大学), 湖北恩施 445000; 3. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430000; 4. 安阳工学院文法学院, 河南安阳 455000)

摘要: 制备针铁矿和赤铁矿的混合晶质氧化铁(CIO)和不同摩尔比例(R)的 Mn^{2+} 掺杂晶质氧化铁(CIO- Mn_x ($x=0.1$ 、 0.2 、 0.3 和 0.5))样品。根据样品的X-射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)结果分析 Mn^{2+} 掺杂对晶质氧化铁结构与形貌的影响;对样品的傅里叶红外图谱(FT-IR)的高波数($3\ 000\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$)和低波数($450\sim 750\text{ cm}^{-1}$)两个区间做分峰拟合,分析 Mn^{2+} 掺杂晶质氧化铁的羟基官能团和晶体结构化学键的变化特征。结果显示, R 为 $0.1\sim 0.3$ 的 Mn^{2+} 掺杂抑制了针铁矿和赤铁矿等晶质氧化铁的形成; R 为 0.5 的 Mn^{2+} 掺杂导致样品中形成了掺锰磁铁矿,且存在少量的针铁矿而没有明显的赤铁矿。CIO样品中存在自由羟基、吸附水羟基、表面缔合羟基和结构羟基共四类羟基。在 R 为 $0.1\sim 0.3$ 范围内,随着 R 的增大,样品中自由羟基和吸附水羟基的相对含量降低,而表面缔合羟基和结构羟基的相对含量增大。此外, Mn^{2+} 掺杂导致样品中自由羟基和结构羟基的吸收带波数降低,而吸附水羟基和表面缔合羟基的吸收带波数随 R 的增大而增大。CIO样品中Fe-O振动在 455 cm^{-1} 和 619 cm^{-1} 附近红外吸收带的强度和峰形与样品中针铁矿颗粒的形貌有关, 478 cm^{-1} 和 560 cm^{-1} 附近的红外吸收与样品中赤铁矿的结晶度密切相关。分析表明,CIO- Mn_x 样品中的赤铁矿结构中阳离子空位与 Mn^{2+} 耦合产生了 $567\sim 589\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收,其强度随着 R 的增大而增强。CIO- $Mn_{0.5}$ 样品中形成了 Mn^{2+} 替代 Fe^{2+} 的掺锰磁铁矿,导致样品在 593 cm^{-1} 处出现了Mn-O晶格振动吸收带。

关键词: 晶质氧化铁; 锰掺杂; 红外; 羟基; 晶体结构

中图分类号: S153.6 文献标志码: A

Influence of Mn-doping on Structure and FT-IR Properties of Crystalline Iron Oxides

WANG Rui^{1,2}, FANG Dun³, NIU Pengju^{1,4}, XU Haijuan^{1,2}, WEI Shiyong^{1,2†}

(1. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Minzu University, Enshi, Hubei 445000, China; 2. Hubei Key Laboratory of Biologic Resources Protection and Utilization(Hubei Minzu University), Enshi, Hubei 445000, China; 3. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430000, China; 4. School of Literature and Law, Anyang Institute of Technology, Anyang, Henan 455000, China)

Abstract: 【Objective】 Manganese (Mn) doping may affect iron oxide in structure and property, and then influence its

* 国家自然科学基金项目(41561053)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41561053)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: ylwang@nuist.edu.cn

作者简介: 王锐(1992—),男,湖北黄冈人,硕士研究生,主要从事材料与环境化学研究。E-mail: 1750620006@qq.com

收稿日期: 2019-01-11; 收到修改稿日期: 2019-03-04; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2019-07-01

performance in adsorption, catalysis and so on, especially its utilization in soils and environment. However, it is still little known about the detailed influence of Mn^{2+} doping in microstructure owing to complex hydrogen bonding and similar chemical bonding of the iron oxide crystallines. 【Method】 In this study, samples of crystalline iron oxides (CIO) and samples of Mn^{2+} doped CIO different in molar ratio (R) ($CIO-Mn_x$, $x=0.1, 0.2, 0.3$ and 0.5 , separately) were prepared out of goethite and hematite. Influences of Mn^{2+} doping on iron oxide in crystal structure and morphology were analyzed with the aid of XRD and TEM. Peak fitting was performed of the two wave number ranges, high ($3\ 000-3\ 700\ cm^{-1}$) and low ($450-750\ cm^{-1}$) of the FT-IR graphs of the samples, and changes in hydroxyl functional group and crystalline chemical bonding of Mn^{2+} -doped CIO were analyzed. 【Results】 Results show that Mn^{2+} -doping just inhibited the formation of CIO, such as goethite and hematite, when R was less than 0.3 , but promoted the formation of Mn-doped magnetite, some goethite and no visible hematite, when R was 0.5 . In the CIO samples existed four types of hydroxyls, that is free hydroxyls, adsorbed hydrohydroxyls, surface associated hydroxyls and structural hydroxyls. With R rising from 0.1 to 0.3 , relative content of the first two types decreased, while the latter increased. Adsorption peaks of the free hydroxyls and structural hydroxyls red shifted with Mn^{2+} doped, but those of adsorbed hydrohydroxyls decreased and those of surface associated hydroxyls behaved on the contrary when R increased from 0.1 to 0.3 . When R was 0.5 , structural hydroxyls almost disappeared, relative content of the surface associate hydroxyls varied between that of CIO and that of $CIO-Mn_x$, and wavenumber of the adsorption band of surface associated hydroxyls was close to that of the CIO sample. Intensity and shape of the adsorption peaks of crystal structure Fe-O around $455\ cm^{-1}$ and $619\ cm^{-1}$ were related to the morphology of goethite, and those of the adsorption peaks around $478\ cm^{-1}$ and $560\ cm^{-1}$ were to the crystallinity of hematite. Intensity and wavenumber of the adsorption peak of hematite at $560\ cm^{-1}$ decreased when R increased from 0.1 to 0.3 , and adsorption peaks at $478\ cm^{-1}$ disappeared with Mn^{2+} doped. When the R was 0.5 , adsorption peaks almost disappeared at $543\ cm^{-1}$, widened and intensified at $474\ cm^{-1}$ and $593\ cm^{-1}$, and remained the same as that of CIO at $619\ cm^{-1}$. According to analysis, the vacant sites for cations in the structure of hematite in $CIO-Mn_x$ samples might get coupled with Mn^{2+} to form adsorption peaks around $567\sim 589\ cm^{-1}$, of which intensity increased with rising R . In $CIO-Mn_{0.5}$ samples, Mn-doped magnetite formed with Mn^{2+} replacing Fe^{2+} , thus forming a lattice vibrated Mn-O adsorption band around $593\ cm^{-1}$. 【Conclusion】 According to the results of the study for CIO and $CIO-Mn_x$, a spot of Mn^{2+} inhibited the crystallization of CIO, which increased the varieties of hydroxy on the surface of $CIO-Mn_x$ and changed the composition of hydroxyl in the samples. That the Mn^{2+} replaced the Fe^{3+} adsorbed at vacancies in CIO caused a strong absorption around $567\sim 589\ cm^{-1}$ in IR spectra. But the mass of Mn^{2+} doping could change the CIO from goethite and hematite to Mn-doped magnetite, which appeared the different FT-IR characterizations of hydroxyl and crystalline structure.

Key words: Crystalline iron oxides; Mn^{2+} -doping; FT-IR; Hydroxyl; Crystal structure

铁氧化物是土壤中具有重要意义的活性成分, 其对土壤-水体系中的营养元素和污染物的迁移转化有重要的影响, 能够起到调控土壤肥力并且控制环境污染物迁移的作用^[1-3]。土壤中的铁氧化物主要包括了水铁矿等非晶质氧化铁和多种晶质氧化铁, 其中针铁矿可存在于亚热带湿润区的棕壤和黄棕壤等类型土壤中, 而赤铁矿是土壤发育程度较高的代表性晶质氧化铁^[4-6]。

在自然土壤环境中, Mn 与 Fe 往往共存, 可形成铁锰二元氧化物或锰掺杂铁氧化物^[7-10]。研究显示, 在针铁矿的合成条件下, 摩尔掺杂比例为 $0.1\sim 0.2$ 的 Mn^{2+} 可促进针铁矿晶体颗粒沿 b 轴方向伸长而形成大长径比的针状颗粒; 当 Mn^{2+} 的摩尔掺杂比

例为 $0.3\sim 0.5$ 时, 针铁矿晶体的 b 轴方向受到严重的抑制导致晶体沿 a 轴方向生长成纤细须状, 同时生成了大量的掺锰磁铁矿^[11]。由于 Mn^{2+} 掺杂比例不同, 导致产物具有不同的晶体结构与形貌、比表面积和表面分形度等表面结构以及羟基密度等表面性质, 进而导致样品对水体中硒的吸附性能产生较大的差异^[11]。Liu 等^[10]研究了 Mn^{2+} 掺杂针铁矿的结构及对 Pb^{2+} 的吸附性能, 得到了类似的研究结果。Madden 和 Hochella^[12]研究发现, 吸附在赤铁矿中的 Mn^{2+} 与赤铁矿之间的耦合作用形成了扭曲的 Mn^{2+} 八面体配位结构, 进而提高了 Mn^{2+} 被 O_2 氧化的速率。Ristic 等^[13]制备了低浓度锰掺杂针铁矿, 经过空气热处理以后制备了锰掺杂赤铁矿, 发现低浓度

的锰掺杂 ($\leq 10\%$) 仅仅改变了针铁矿的形貌和磁性, 但对针铁矿和衍生赤铁矿的晶体结构和红外光谱特征并没有明显的影响。而 Gurudayal 等^[14]研究发现, 低浓度的 Mn^{2+} 掺杂赤铁矿由于具有晶格 Mn 导致掺锰赤铁矿的费米能级向导带方向移动而增大了电子供体密度, 最终改善了赤铁矿的半导体性能。可见, Mn^{2+} 掺杂对针铁矿、赤铁矿等晶质氧化铁的结构、性质和性能具有重要的影响。然而, 已有的研究主要关注点在于通过 Mn^{2+} 掺杂改善晶质氧化铁的应用性能, 而未能充分研究晶质氧化铁及 Mn^{2+} 掺杂晶质氧化铁的结构与性质变化等特征, 导致 Mn^{2+} 掺杂晶质氧化铁自身的结构与性质变化特征仍不清晰。

傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 是一种被广泛用于表征各种铁氧化物官能团的技术, 关于针铁矿和赤铁矿等晶质氧化铁的 FT-IR 已有较多报道^[6, 15-17]。尽管各种晶质氧化铁的 FT-IR 均有明显的特征吸收带, 然而各种铁氧化物在羟基等高波数范围 ($>3\ 000\ cm^{-1}$) 和结构铁氧键 (Fe-O) 等低波数范围 ($<800\ cm^{-1}$) 的红外吸收因氢键作用和相似的晶体结构 Fe-O 化学键而导致严重的重叠, 导致 FT-IR 在铁氧化物的羟基等精细官能团结构和晶体结构的认识存在困难。为了解决 FT-IR 吸收带重叠而导致细节信息被掩盖的不足, 已有较多的研究者对 FT-IR 进行分峰拟合数据处理 (尤其是在煤炭领域的应用^[18-19]), 以便得到被掩盖的化学键结构信息^[20-21]。但是, 运用 FT-IR 分峰的数据处理方法研究针铁矿和赤铁矿等晶质氧化铁及其掺杂产物的羟基官能团和晶体结构的红外特征却鲜有报道。刘海波^[22]结合傅里叶变换红外发射光谱 (FT-IES) 和傅里叶变换全衰变红外光谱 (FT-ATR), 并利用分峰拟合数据处理方法对针铁矿的羟基进行研究, 确定了针铁矿中存在 4 种羟基和 3 层表面吸附水等不同类型的羟基官能团。可见, 红外光谱的分峰拟合数据处理技术是一种可以克服因吸收带重叠而造成干扰的有效方法。

综上, 锰掺杂对氧化铁的结构和性质均能产生重要的影响, 但是有关锰掺杂氧化铁自身结构的认识还不够深入。FT-IR 分析是认识物质的结构和表面基团的重要手段, 且 FT-IR 分峰技术可有效消除红外吸收带重叠导致的干扰。因此, 本研究拟以针铁矿和赤铁矿两种晶质氧化铁为研究对象, 通过制

备不同摩尔比例的 Mn^{2+} 掺杂样品; 根据不同摩尔比例 Mn^{2+} 掺杂晶质氧化铁样品的 X-射线衍射 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 测试结果, 研究 Mn^{2+} 掺杂晶质氧化铁的结构与形貌特征; 通过 FT-IR 结合分峰拟合数据处理方法, 分析 Mn^{2+} 掺杂晶质氧化铁的羟基 ($3\ 000\sim 3\ 700\ cm^{-1}$) 和 Fe-O 键 ($450\sim 750\ cm^{-1}$) 的红外光谱特征变化。这些研究有助于深入认识土壤中晶质氧化铁及 Mn^{2+} 掺杂产物的微观结构、表面基团和表面化学特性。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

制备样品所用的主要试剂包括 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 和 NaOH 均为分析纯级, 超纯水 ($18.25\ M\Omega \cdot cm^{-1}$) 由超纯水机 (HK-UP-11-20) 制备。

1.2 样品的制备

根据文献[23-24]的方法合成晶质氧化铁和 Mn^{2+} 掺杂晶质氧化铁样品。制备晶质氧化铁样品的主要步骤如下: 取 $10.10\ g\ Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶解于 $50\ mL$ 超纯水的塑料烧杯中, 在搅拌状态下快速加入 $175\ mL\ 2\ mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 静置 $20\ min$ 以后离心并用超纯水洗涤, 再取 $250\ mL$ 超纯水均匀分散沉淀物, 用 $2\ mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 溶液将悬浮液的 pH 调节至 $7.0\sim 8.0$ 之间。然后在 $90\ ^\circ C$ 下用保鲜膜密封老化 $15\ d$, 最后离心并用超纯水洗清 3 次以上, 将所得沉淀在 $40\ ^\circ C$ 烘箱中烘干、研磨。所得样品即为晶质氧化铁, 记为 CIO。

制备 Mn^{2+} 掺杂晶质氧化铁样品的主要步骤为: 向 4 份 $50\ mL\ 0.5\ mol \cdot L^{-1}\ Fe^{3+}$ 溶液中分别加入 0.625 、 1.25 、 1.875 和 $3.125\ g\ Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 溶解, 各反应体系中 Mn^{2+} 的摩尔掺杂比例 (R) 分别为 0.1 、 0.2 、 0.3 和 0.5 。其他步骤与制备 CIO 样品相同, 所得样品即为 R 的 Mn^{2+} 掺杂晶质氧化铁样品, 样品分别记为 CIO-Mn_{0.1}、CIO-Mn_{0.2}、CIO-Mn_{0.3} 和 CIO-Mn_{0.5}。

1.3 样品的表征

X 射线衍射 (XRD) 测试在 X-射线衍射仪 (XRD-7000, 日本岛津) 上进行。仪器条件及参数设置为: $Cu\ K\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 06\ nm$), 扫描速度 $8^\circ \cdot min^{-1}$, 步长 0.01° , 扫描角度范围 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。

透射电镜 (TEM) 测试: 样品用无水甲醇分散后, 在透射电子显微镜仪 (Tecnai G2 F20, 美国 FEI)

上进行透射电镜 (TEM) 测试。

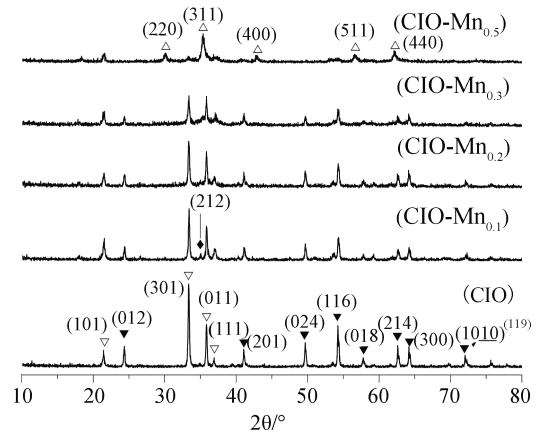
傅里叶红外光谱 (FT-IR) 测试: 采用 KBr 压片法, 取适量的粉末样品与 KBr 混合研磨均匀, 在红外灯下烘干压片后用傅里叶红外光谱分析仪 Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific) 采集红外数据, 测试范围为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} 。对采集的红外数据做基线校准后, 用仪器自带的软件对测试结果中样品的羟基红外吸收带 ($3\ 000\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$) 和矿物晶格振动红外吸收带 ($450\sim 750\text{ cm}^{-1}$) 做分峰拟合, 峰形设为 Gauss-Lorentz 混合函数, 基线设为常数。

2 结果与讨论

2.1 Mn^{2+} 掺杂对晶质氧化铁的结构与形貌的影响

图 1 为 CIO 及 $CIO-Mn_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.5) 样品的 XRD 图, 样品的 TEM 形貌图见图 2。图 1 显示, CIO 样品具有针铁矿 ($FeOOH$, PDF#01-081-0464) 和赤铁矿 (Fe_2O_3 , PDF#01-089-8104) 两种晶质氧化铁的衍射峰, 这表明本研究所采用的晶质氧化铁合成方法得到的产物为针铁矿和赤铁矿混合相产物 (图 2 中 CIO 样品的 TEM 图片中针铁矿为针状颗粒, 赤铁矿为六边形短柱状颗粒), 这与文献 [6] 相符。当 R 为 0.1 时, 样品的针铁矿的 (301) 和 (011) 等晶面衍射峰以及赤铁矿的 (012)、(201)、(024)、(116)、(214)、(300) 和 (1010) 等晶面衍射峰明显减弱, 类弱晶质施威特曼石 (Schwertmannite) (212) 晶面结构的衍射峰^[6]增强; 针铁矿颗粒呈长薄片状, 赤铁矿颗粒不规则程度增大。当 R 增大至 0.3 时, 随着 R 的增大, 样品中赤铁矿各衍射峰均减弱且相对强度变化不明显; 尽管针铁矿的各衍射峰均减弱, 但针铁矿的 (011) 晶面衍射峰相对增强, 高晶面指数 (301) 晶面衍射峰显著减弱而低晶面指数 (101) 晶面衍射峰相对变化较小。这表明当 $R\leq 0.3$ 时, 适量的 Mn^{2+} 掺杂抑制了针铁矿晶体颗粒的形成, 且对晶质氧化铁晶化的抑制作用程度与 Mn^{2+} 的摩尔掺杂比例正相关; 此时样品中针铁矿的针状形貌特征消失, 而赤铁矿则依次退化为纺锤体形和不规则球状颗粒。当 R 增大至 0.5 时, 样品中的针铁矿的 XRD 衍射峰微弱 (针铁矿形貌表现为针状),

赤铁矿 XRD 衍射峰基本消失, 而出现了明显的球状颗粒 (图 2) 掺锰磁铁矿 (PDF#01-089-3854) 的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 等晶面衍射峰^[11]。这可能是 R 为 0.5 的 Mn^{2+} 掺杂使合成体系满足 $n_{Mn(II)}/n_{Fe(III)}\approx 0.5$ 而形成了 Mn^{2+} 替代 Fe^{2+} 的掺锰磁铁矿^[6]。此前的研究显示, 在 $pH>12$ 且温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的针铁矿合成体系中, 当 Mn^{2+} 摩尔掺杂比例为 0.3 时导致产物中形成了掺锰磁铁矿^[11]。而本研究中, 在 pH 为 $7\sim 8$ 且温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的晶质氧化铁的合成体系中, $CIO-Mn_{0.3}$ 样品的 XRD 图中并没有出现掺锰磁铁矿的衍射峰。可见, Mn^{2+} 掺杂晶质氧化铁的产物与体系的 pH 、温度等合成条件有关。



注: 图中 ∇ 表示针铁矿的衍射峰, \blacktriangledown 表示赤铁矿的衍射峰, \blacklozenge 表示类弱晶质施威特曼石的衍射峰, \triangle 表示掺锰磁铁矿的衍射峰。Note: ∇ , \blacktriangledown , \blacklozenge and \triangle stands for XRD peak of goethite, hematite, schwertmannite and Mn-doped magnetite, respectively.

图 1 CIO 及 $CIO-Mn_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.5) 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of CIO and $CIO-Mn_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ and 0.5) samples

2.2 Mn^{2+} 掺杂对晶质氧化铁中羟基的影响

CIO 样品在 $3\ 000\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外图谱及分峰曲线见图 3, 相应的拟合参数列于表 1。CIO 样品的羟基吸收带出现了 4 个拟合吸收峰, 相应的拟合峰波数分别为 $3\ 573, 3\ 433, 3\ 240$ 和 $3\ 123\text{ cm}^{-1}$ 。根据文献 [25-27], 氢键羟基的吸收带波数与形成氢键的电子供体和氢键构型密切相关; 可大致分为四类: 自由羟基、 $O-H\cdots\pi$ 氢键羟基、 $O-H\cdots O-H$ 自缔合氢键羟基和 $O-H\cdots O/N$ 等羟基。

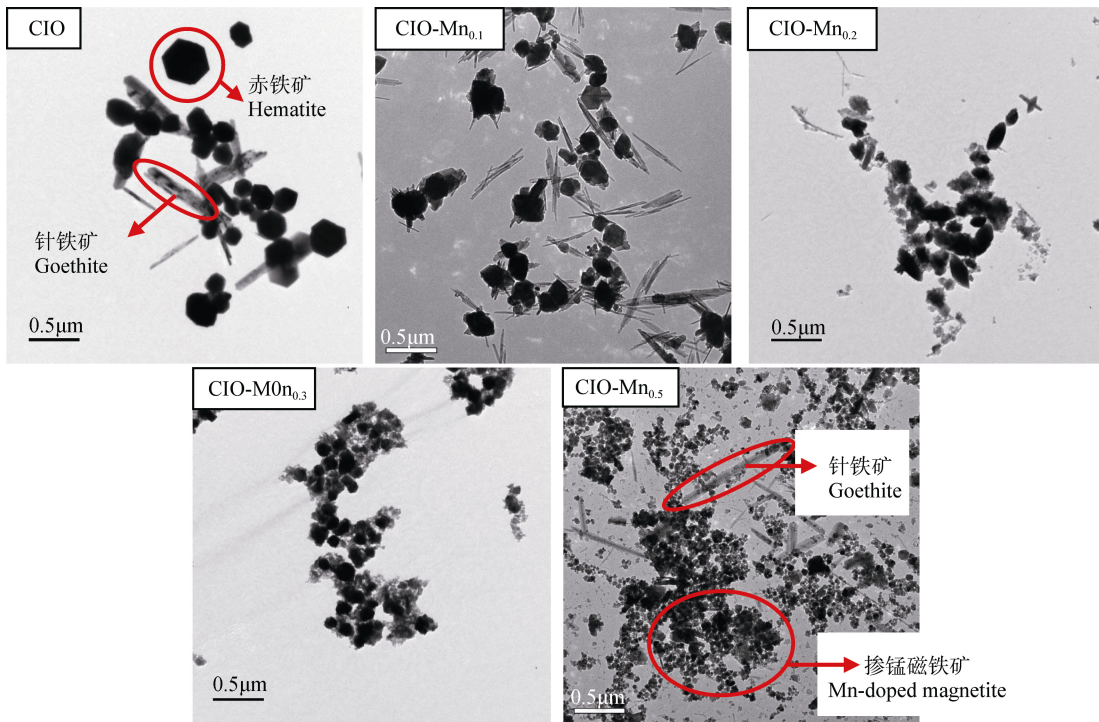


图 2 CIO 及 CIO-Mn_x 样品的 TEM 图
Fig. 2 TEM images of CIO and CIO-Mn_x samples

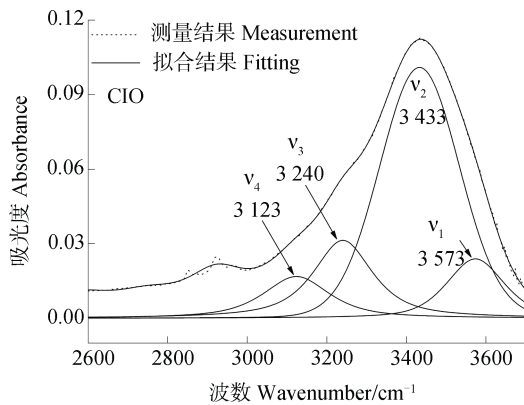


图 3 CIO 样品在 3 000~3 700 cm⁻¹ 范围的红外分峰图谱
Fig. 3 FT-IR peak-fitting graph of CIO between 3 000 and 3 700 cm⁻¹

铁氧化物表面通常因表面铁羟基 (Fe-OH) 发生质子化-去质子化作用而带电荷。与醇羟基相比, 铁氧化物的表面 Fe-OH 键力常数较小, 相应的红外吸收带会向低波数方向移动。因此, CIO 样品羟基吸收带中拟合曲线中出现的拟合峰 v₁ 可归属为 CIO 样品表面少量的自由 Fe-OH。铁氧化物表面的吸附水分子通常在 3 400 cm⁻¹ 附近出现强烈的氢键羟基吸收峰^[22, 28]。因此, CIO 样品在 3 433 cm⁻¹ 处的拟合峰 v₂ 可归属为样品表面吸附水分子形成的氢键羟

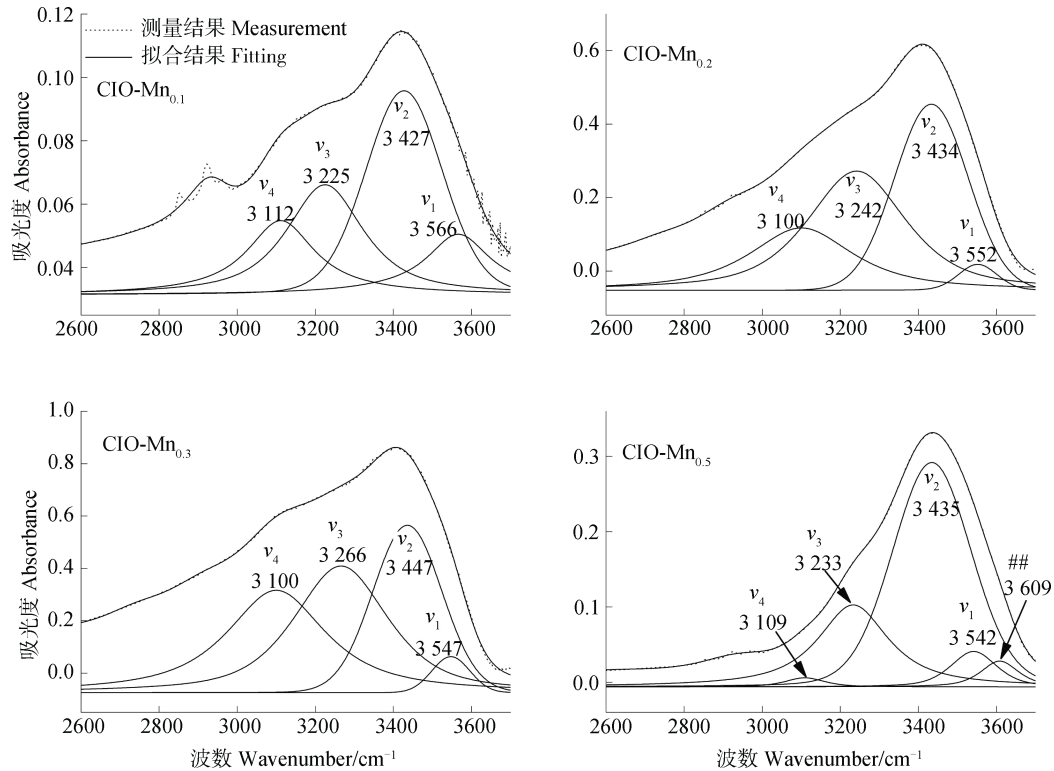
基。CIO 样品的 XRD 及 TEM 结果显示, 样品中存在针铁矿和赤铁矿两种晶体结构的晶质氧化铁以及微量的类施威特曼石矿物的弱晶质铁氧化物。针铁矿的晶体结构既有结构氢键羟基, 同时也存在表面悬挂羟基和结构缺陷位点自由羟基^[6]。Fe³⁺在低温 (<100 °C) 下水解脱水形成的赤铁矿的转化并不完全可导致赤铁矿样品中同样存在少量的羟基。CIO 样品中多种类型表面 Fe-OH 可自缔合或与表面的吸附水分子之间形成多种缔合结构的氢键羟基, 因此可能导致 CIO 样品的羟基吸收带中拟合曲线中出现拟合峰 v₃, 这与刘海波^[22]的研究结果一致。根据文献^[6], 针铁矿的体相结构氢键羟基 (Fe-O-H···O-Fe) 的伸缩振动吸收带出现在 3 140 cm⁻¹ 附近, 因此 CIO 样品的红外分峰结果中出现了 3 123 cm⁻¹ 处的拟合峰 v₄ 为针铁矿的体相结构氢键羟基特征振动吸收带, 这与纯针铁矿的红外表征结果非常接近^[15, 22]。

CIO-Mn_x 样品中羟基官能团的红外图谱及分峰曲线见图 4, 相应的拟合参数列于表 2。CIO-Mn_{0.1}、CIO-Mn_{0.2} 和 CIO-Mn_{0.3} 样品均在 3 000~3 700 cm⁻¹ 范围内出现了 4 个拟合峰, 而 CIO-Mn_{0.5} 则出现了 5 个拟合峰。与 CIO 样品相比, R 为 0.1~0.3 时, CIO

表 1 CIO 样品在 3000~3700 cm⁻¹ 范围的红外分峰拟合参数Table 1 FT-IR peak-fitting parameters of CIO between 3 000 and 3 700 cm⁻¹

区间 Region /cm ⁻¹	波数 Wavenumber/cm ⁻¹				相对积分面积比 Relative ratio of integral area/% ¹⁾				半峰宽 Half peak width/cm ⁻¹			
	v ₁	v ₂	v ₃	v ₄	v ₁	v ₂	v ₃	v ₄	v ₁	v ₂	v ₃	v ₄
	3 000~3 700	3 573	3 433	3 240	3 123	12.0	59.0	18.3	10.7	170	237	177

1) 吸附水羟基的红外吸收积分面积为参考。With integral area of infrared adsorption of hydroxy as reference.

图 4 CIO-Mn_x 样品在 3 000~3 700 cm⁻¹ 范围的红外分峰图谱Fig. 4 FT-IR peak-fitting graph of CIO-Mn_x samples between 3 000 and 3 700 cm⁻¹表 2 CIO-Mn_x 样品在 3 000~3 700 cm⁻¹ 范围的红外分峰拟合参数Table 2 FT-IR peak-fitting parameters of CIO-Mn_x samples between 3 000 and 3 700 cm⁻¹

峰序号 Peak serial number	波数 Wavenumber/cm ⁻¹				相对积分面积比 Relative ratio of integral area/%				半峰宽 Half peak width/cm ⁻¹			
	CIO- Mn _{0.1}	CIO- Mn _{0.2}	CIO- Mn _{0.3}	CIO- Mn _{0.5}	CIO- Mn _{0.1}	CIO- Mn _{0.2}	CIO- Mn _{0.3}	CIO- Mn _{0.5}	CIO- Mn _{0.1}	CIO- Mn _{0.2}	CIO- Mn _{0.3}	CIO- Mn _{0.5}
	v ₁	3 566	3 552	3 547	3 542	14.9	2.7	3.2	6.5	206	117	115
v ₂	3 427	3 434	3 447	3 435	39.4	35.3	27.3	60.9	233	222	208	238
v ₃	3 225	3 242	3 266	3 233	27.5	39.1	35.9	26.9	233	297	284	216
v ₄	3 112	3 100	3 100	3 109	18.1	22.9	33.6	1.5	212	314	303	120
##	—	—	—	3 609	—	—	—	4.1	—	—	—	114

样品没有出现新的相结构,相应样品的羟基吸收带红外图谱中均没有出现新的拟合峰,但是拟合峰 $v_1 \sim v_4$ 的峰位波数、含量(各种羟基含量用红外吸收的积分面积相对比例计,以吸附水羟基的红外吸收积分面积为参考)和半峰宽随着 Mn^{2+} 掺杂量的增大而变化。当 R 为 0.1 时,样品中吸附水羟基的拟合峰 v_2 波数降低,随着 R 增大至 0.3,拟合峰 v_2 波数逐渐增大至 $3\ 447\ cm^{-1}$ 。此外,当 R 由 0 增大至 0.3,样品中吸附水羟基的含量显著降低(相关系数 $r=-0.950\ 6$,显著性指数 $P=0.049\ 4$)。

当 R 为 0.1~0.3 时, $CIO-Mn_x$ 样品中的自由羟基拟合峰 v_1 波数随着 R 的增大而明显降低($r=-0.984\ 1$, $P=0.015\ 9$),相应的半峰宽由 $206\ cm^{-1}$ 降至 $115\ cm^{-1}$ ($r=-0.944\ 1$, $P=0.055\ 9$),且 $CIO-Mn_{0.1}$ 样品的自由羟基含量略有增大而 $CIO-Mn_{0.2}$ 和 $CIO-Mn_{0.3}$ 样品中的自由羟基含量显著降低。尽管 $CIO-Mn_{0.1}$ 样品中表面缔合 Fe-OH 的拟合峰 v_3 波数降低,但是 $CIO-Mn_x$ 样品中拟合峰 v_3 波数却随 R 的增大而增大($r=-0.995\ 2$, $P=0.062\ 6$),且含量以及半峰宽明显增大。这表明 Mn^{2+} 掺杂导致 CIO 的结晶度降低而形成具有丰富表面 Fe-OH 的铁氧化物,并且 Mn^{2+} 掺杂产生的表面 Mn-OH 也可与 CIO 中表面 Fe-OH 之间形成氢键而增大样品表面 M-OH (M=Fe 和 Mn) 自缔合氢键结构的多样性。样品的 XRD 显示,随着 R 的增大,样品中晶质氧化铁的结晶度降低,导致形成了更多的表面缔合 M-OH,然而样品中的吸附水羟基含量却降低,这表明 Mn^{2+} 掺杂比例的增大促使样品中表面缔合 M-OH 含量增大且倾向于自缔合而导致吸附水分子含量降低。随着 R 由 0 增大至 0.3, $CIO-Mn_x$ 样品中 CIO 的体相结构氢键羟基拟合峰 v_4 波数由 $3\ 123\ cm^{-1}$ 降低至 $3\ 100\ cm^{-1}$ 且受 Mn^{2+} 掺杂比例的影响较小。但样品中体相结构羟基的含量由 10.7% 增大至 33.6%,这可能与样品中吸附水羟基的含量降低有关($r=-0.951\ 5$, $P=0.048\ 5$); Mn^{2+} 掺杂样品中体相结构羟基拟合峰 v_4 的半峰宽明显增大,这表明锰掺杂导致样品中体相结构羟基多样性增大。

当 R 为 0.5 时, $CIO-Mn_{0.5}$ 样品中的针铁矿和赤铁矿结构消失,形成了新的磁铁矿晶体结构。这导致了样品的拟合峰 v_4 几乎消失(含量仅为 1.5%),同时样品中的表面缔合 M-OH 含量(26.9%)介于 CIO 样品中表面缔合 Fe-OH 含量和 $CIO-Mn_x$ 样品中

表面缔合 M-OH 含量之间,且吸收峰 v_3 的波数与 CIO 样品中表面缔合 Fe-OH 接近;而自由 M-OH 含量略有降低,并且在波数为 $3\ 609\ cm^{-1}$ 处出现了新的拟合峰(图、表中标记为##),这可能是 $CIO-Mn_{0.5}$ 样品中形成了 Mn^{2+} 替代 Fe^{2+} 的掺锰磁铁矿,因此导致样品中形成了与自由 Fe-OH 类似的自由 Mn-OH ($3\ 609\ cm^{-1}$)。

2.3 Mn^{2+} 掺杂对晶质氧化铁晶体结构的影响

CIO 样品在 $450 \sim 750\ cm^{-1}$ 范围内的红外图谱及分峰曲线见图 5,相应的拟合参数列于表 3。CIO 样品在 $450 \sim 750\ cm^{-1}$ 范围内的红外拟合图谱中出现了 6 个拟合峰,其波数分别为 $690(v_5)$ 、 $619(v_6)$ 、 $595(v_7)$ 、 $560(v_8)$ 、 $478(v_9)$ 和 $455(v_{10})\ cm^{-1}$ 。其中,拟合峰 v_6 为 CIO 中针铁矿晶格 Fe-O 的对称伸缩振动吸收峰,拟合峰 v_{10} 为 CIO 中针铁矿结构的特征峰;拟合峰 v_8 和 v_9 均为 CIO 中赤铁矿的晶格 Fe-O 振动吸收峰,且相应吸收带的波数与赤铁矿的结晶度以及阳离子掺杂密切相关^[6, 13, 15, 29-30]。

$CIO-Mn_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.5) 样品 $450 \sim 750\ cm^{-1}$ 范围的红外图谱见图 6,相应的拟合参数列于表 4。样品 $450 \sim 750\ cm^{-1}$ 范围内的红外分峰结果显示, $CIO-Mn_{0.1}$ 和 $CIO-Mn_{0.5}$ 显示出了与 CIO 中针铁矿的 Fe-O 对称伸缩振动吸收带相同波数和峰形的拟合峰 v_6 ,而拟合峰 v_{10} 消失;尽管 $CIO-Mn_{0.2}$ 样品中出现了拟合峰 v_6 和 v_{10} ,但是其半峰宽均显著增大; $CIO-Mn_{0.3}$ 样品中的拟合峰 v_6 则趋于消失且波数增大,而拟合峰 v_{10} 与 $CIO-Mn_{0.2}$ 样品中的拟合峰 v_{10} 特征一致。样品的 XRD 和 TEM 图片显示, $CIO-Mn_{0.1}$ 和 $CIO-Mn_{0.5}$ 中针铁矿均具有与 CIO 样品中类似的

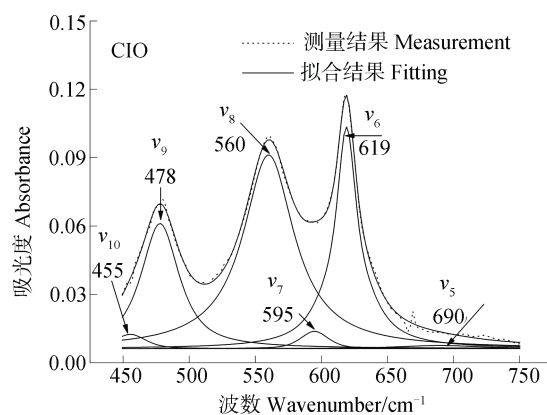
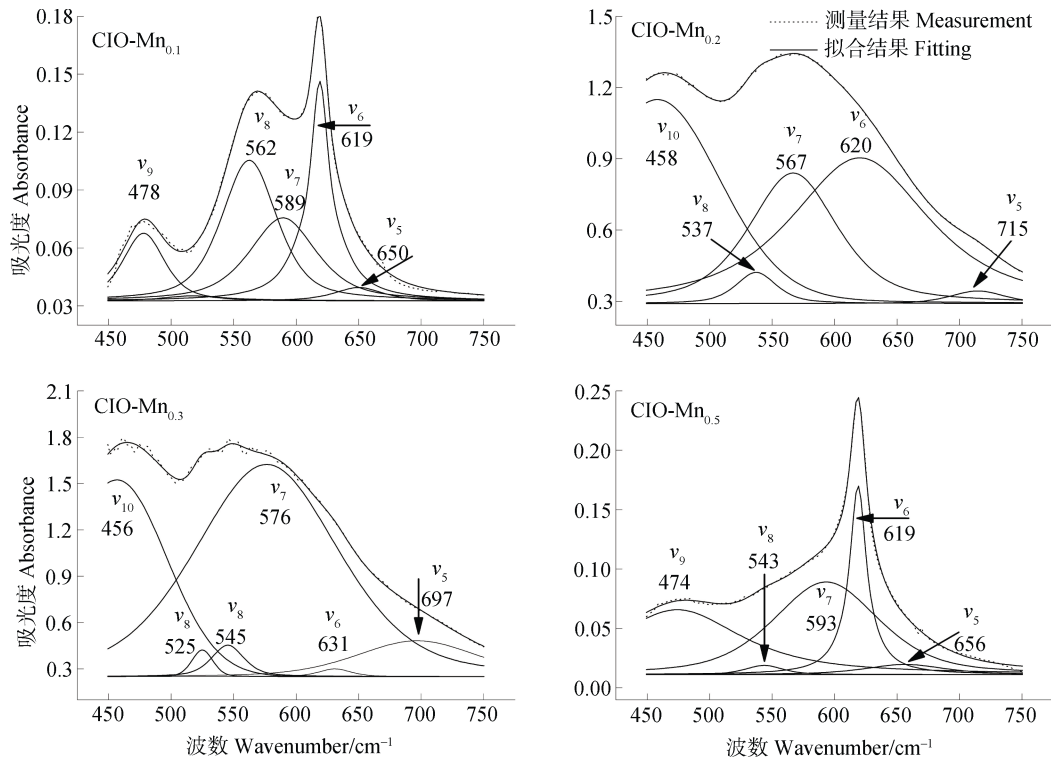


图 5 CIO 样品在 $450 \sim 750\ cm^{-1}$ 范围的红外分峰图谱
Fig. 5 FT-IR peak-fitting graph of CIO between 450 and $750\ cm^{-1}$

表 3 CIO 样品在 450~750 cm⁻¹ 范围的红外分峰拟合参数Table 3 FT-IR peak-fitting parameters of CIO between 450 and 750 cm⁻¹

区间 Region /cm ⁻¹	波数 Wavenumber/cm ⁻¹						半峰宽 Half peak width/cm ⁻¹					
	v ₅	v ₆	v ₇	v ₈	v ₉	v ₁₀	v ₅	v ₆	v ₇	v ₈	v ₉	v ₁₀
450~750	690	619	595	560	478	455	75	21	25	47	34	28

图 6 CIO-Mn_x 样品在 450~750 cm⁻¹ 范围的红外分峰图谱Fig. 6 FT-IR peak-fitting graph of CIO-Mn_x samples between 450 and 750 cm⁻¹表 4 CIO-Mn_x 样品在 450~750 cm⁻¹ 范围的红外分峰拟合参数Table 4 FT-IR peak-fitting parameters of CIO-Mn_x samples between 450 and 750 cm⁻¹

峰序号 Peak serial number	波数 Wavenumbers/cm ⁻¹				半峰宽 Half peak width/cm ⁻¹			
	CIO-Mn _{0.1}	CIO-Mn _{0.2}	CIO-Mn _{0.3}	CIO-Mn _{0.5}	CIO-Mn _{0.1}	CIO-Mn _{0.2}	CIO-Mn _{0.3}	CIO-Mn _{0.5}
v ₅	650	715	697	656	46	61	114	75
v ₆	619	620	631	619	20	130	30	17
v ₇	589	567	576	593	64	83	135	100
v ₈ (v' ₈)	562	537	545 (525)	543	52	38	30 (20)	35
v ₉	478	—	—	474	39	—	—	123
v ₁₀	—	458	456	—	—	119	94	—

针状形貌针铁矿, 尽管 CIO-Mn_{0.2} 和 CIO-Mn_{0.3} 样品中均存在针铁矿的 XRD 衍射峰, 但是其形貌均没有表现出典型的针状。因此, 针铁矿的拟合峰 v₆ 和 v₁₀

的吸收强度和峰形可能与针铁矿颗粒的晶体形貌密切相关。

与 CIO 样品相比, CIO-Mn_x (x=0.1、0.2 和 0.3)

样品红外图谱中赤铁矿拟合峰 ν_8 波数降低, 这与铝掺杂赤铁矿的红外图谱特征类似^[6]。此外, CIO-Mn_{0.3} 样品分别在 525 和 545 cm^{-1} 处出现了两个分裂峰, 这可能是较高比例的 Mn^{2+} 掺杂抑制了赤铁矿形成的同时, Mn^{2+} 进入赤铁矿晶格阳离子空位与赤铁矿的 Fe-O 振动耦合所致^[31]。由于 Mn^{2+} 掺杂比例的增大抑制了赤铁矿的形成, 导致 CIO-Mn_{0.1} 样品中拟合峰 ν_9 的吸收强度相对降低, CIO-Mn_{0.2} 和 CIO-Mn_{0.3} 中拟合峰 ν_9 消失或被半峰宽增大的拟合峰 ν_{10} 所掩盖。

CIO 样品在 595 cm^{-1} 出现了一个弱的拟合峰 ν_7 , 而 CIO-Mn_x ($x=0.1, 0.2$ 和 0.3) 样品的红外图谱中, 随着 R ($0.1\sim 0.3$) 的增大, 样品分别在 589、567 和 576 cm^{-1} 处出现了相对吸收强度逐渐增强的拟合峰 ν_7 。赤铁矿的晶体结构中存在 1/3 的阳离子富氧空位^[6], 这可导致赤铁矿晶体结构中的阳离子富氧空位吸附 Fe^{3+} 或 Mn^{2+} 等阳离子而产生红外振动吸收带^[12]。因此, CIO-Mn_x 样品中拟合峰 ν_7 可能是 Mn^{2+} 取代 Fe^{3+} 吸附并进入赤铁矿晶格阳离子空位, 导致样品的红外图谱中拟合峰 ν_7 的吸收随着 R 增大而增强, 且波数降低而半峰宽增大。

CIO-Mn_{0.5} 样品中没有明显的赤铁矿结构, 而出现了明显的掺锰磁铁矿结构。磁铁矿 (Fe_3O_4) 的晶体结构中, 铁氧四面体结构共用铁氧八面体的氧原子而出现铁氧八面体夹层四面体结构^[6]。磁铁矿与赤铁矿具有一定程度类似的化学键结构 (赤铁矿中保留了铁氧八面体结构之间的空位, 磁铁矿中的 Fe 原子占据铁氧八面体之间的空位而共用铁氧八面体中的氧原子形成四面体结构), 而 CIO-Mn_{0.5} 样品中的主要物相为掺锰磁铁矿, 且 CIO-Mn_{0.5} 样品的红外图谱中出现了微弱的拟合峰 ν_8 以及 474 cm^{-1} 处明显的拟合峰 ν_9 。因此 474 cm^{-1} 处出现的拟合峰 ν_9 可归属为磁铁矿的 Fe-O 晶格振动吸收带。由于 CIO-Mn_{0.5} 样品中形成了 Mn^{2+} 替代 Fe^{2+} 的掺锰磁铁矿, CIO-Mn_{0.5} 样品的红外图谱中没有出现 CIO-Mn_x 样品中波数降低的 Mn^{2+} 耦合赤铁矿 Fe-O 的 ν_7 拟合峰, 而是在 593 cm^{-1} 出现了强烈的吸收。因此, CIO-Mn_{0.5} 样品中 593 cm^{-1} 处的拟合峰 ν_7 可能是掺锰磁铁矿中的 Mn-O 晶格振动所致。

3 结 论

在中性 pH 和较低温度下, 摩尔比例 R 为 $0.1\sim$

0.3 的 Mn^{2+} 掺杂抑制了针铁矿和赤铁矿等晶质氧化铁的形成, R 为 0.5 的 Mn^{2+} 掺杂可导致生成球状掺锰磁铁矿。CIO 及 Mn^{2+} 掺杂 CIO 样品的羟基可分为 4 类: 自由羟基、吸附水羟基、表面缔合羟基和体相结构羟基, 其羟基种类、红外吸收带波数及相对含量与 R 密切相关。CIO 样品中 619 cm^{-1} 和 455 cm^{-1} 附近红外吸收带的强度和峰形与针铁矿晶体颗粒结晶度和形貌有关, 而 560 cm^{-1} 和 478 cm^{-1} 附近红外吸收带则与样品中赤铁矿的结晶度相关。当 R 为 $0.1\sim 0.3$ 时, Mn^{2+} 吸附并进入赤铁矿阳离子空位处与 Fe-O 振动耦合而产生了 567~589 cm^{-1} 附近的红外吸收峰; 当 R 为 0.5 时, 在 474 cm^{-1} 和 593 cm^{-1} 处产生了强烈的掺锰磁铁矿晶格振动吸收。

参考文献 (References)

- [1] Bradham K D, Diamond G L, Nelson C M, et al. Long-term in situ reduction in soil lead bioavailability measured in a mouse model[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (23): 13908—13913.
- [2] Wang J B, Xu J, Xia J, et al. A kinetic study of concurrent arsenic adsorption and phosphorus release during sediment resuspension[J]. *Chemical Geology*, 2018, 495: 67—75.
- [3] Sø H U, Postma D, Hoang V H, et al. Arsenite adsorption controlled by the iron oxide content of Holocene Red River aquifer sediment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 239: 61—73.
- [4] Zhang Z Y. Composition and evolution characteristics of clay minerals in several horizontal zonality soil particles[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016. [张志毅. 几种水平地带性土壤颗粒中粘土矿物的组成与演化特征[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016.]
- [5] Ji J F, Chen J, Balsam W, et al. Quantitative analysis of hematite and goethite in the Chinese loess-paleosol sequences and its implication for dry and humid variability[J]. *Quaternary Sciences*, 2007, 27 (2): 221—229. [季峻峰, 陈骏, W. Balsam, 等. 黄土剖面中赤铁矿和针铁矿的定量分析与气候干湿变化研究[J]. 第四纪研究, 2007, 27 (2): 221—229.]
- [6] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides, structure, properties, reactions occurrences, uses[M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.
- [7] Marino E, González F, Lunar R, et al. High-resolution analysis of critical minerals and elements in Fe-Mn crusts from the Canary Island Seamount Province (Atlantic Ocean) [J]. *Minerals*, 2018, 8 (7): 285.
- [8] Dorau K, Papenfuß S, Mansfeldt T. Temperature-dependent oxide removal from manganese- and iron oxide-coated soil redox bars[J]. *Journal of Soils and*

- Sediments, 2018, 18 (3): 680—687.
- [9] Luo Y, Ding J Y, Shen Y G, et al. Symbiosis mechanism of iron and manganese oxides in oxic aqueous systems[J]. *Chemical Geology*, 2018, 488: 162—170.
- [10] Liu H, Lu X C, Li M, et al. Structural incorporation of manganese into goethite and its enhancement of Pb (II) adsorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (8): 4719—4727.
- [11] Wang R, Niu P J, Xu H J, et al. Effects of Mn-doping on structure, surface properties and selenium adsorption of goethite[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57 (1): 108—118. [王锐, 牛鹏举, 许海娟, 等. 锰掺杂对针铁矿的结构、表面性质及吸附硒的影响[J]. *土壤学报*, 2020, 57 (1): 108—118.]
- [12] Madden A S, Hochella M F Jr. A test of geochemical reactivity as a function of mineral size: Manganese oxidation promoted by hematite nanoparticles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69 (2): 389—398.
- [13] Ristić M, Kuzmann E, Homonnay Z, et al. Synthesis and properties of 1D manganese-doped hematite particles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 767: 504—511.
- [14] Gurudayal, Chiam S Y, Kumar M H, et al. Improving the efficiency of hematite nanorods for photoelectrochemical water splitting by doping with manganese[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (8): 5852—5859.
- [15] Wang R, Zhu C J, Xiang W J, et al. Interactions between goethite and humic acid and the stability of goethite-humic acid complex[J]. *Environmental Science*, 2017, 38 (11): 4860—4867. [王锐, 朱朝菊, 向文军, 等. 针铁矿与胡敏酸的交互作用及其复合物的稳定性[J]. *环境科学*, 2017, 38 (11): 4860—4867.]
- [16] Liu H T, Guo Y K, Wang N N, et al. Controllable synthesis and photocatalytic activity of ultrathin hematite nanosheets[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 771: 343—349.
- [17] Sallman B, Rakshit S, Lefèvre G. Influence of phosphate on tungstate sorption on hematite: A macroscopic and spectroscopic evaluation of the mechanism[J]. *Chemosphere*, 2018, 213: 596—601.
- [18] Painter P C, Snyder R W, Starsinic M, et al. Concerning the application of FT-IR to the study of coal: A critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs[J]. *Applied Spectroscopy*, 1981, 35 (5): 475—485.
- [19] Ibarra J, Muñoz E, Moliner R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24 (6/7): 725—735.
- [20] Yang W C, Hore D K. Broadband models and their consequences on line shape analysis in vibrational sum-frequency spectroscopy[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2018, 149 (17): 174703.
- [21] Manjushree M, Revanasiddappa H D. Interpretation of the binding interaction between bupropion hydrochloride with human serum albumin: A collective spectroscopic and computational approach[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 209: 264—273.
- [22] Liu H B. Research on structural evolution of thermally treated Al-substituted goethite and its response of surface reactivity[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013. [刘海波. 热处理铝代针铁矿的结构演化及其表面反应性[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.]
- [23] Schwertmann U, Cornell R M. Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization[M]. New York: John Wiley & Sons, 2008.
- [24] Niu P J. Effects of Mn and Cr-doping on formation, surface Properties and adsorption selenium of iron oxides[D]. Enshi, Hubei: Hubei University for Nationalities, 2017. [牛鹏举. 锰铬掺杂对氧化铁的形成、表面性质及吸附硒的影响[D]. 湖北恩施: 湖北民族学院, 2017.]
- [25] Hong J K, Han C J, Hu Y. Molecular thermodynamics for alcohol-hydrocarbon systems (I) association constants of alcohols from infrared spectra[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering: China*, 1993, 44 (1): 1—9. [洪建康, 韩崇家, 胡英. 醇/烃系统的分子热力学 (I): 红外光谱法研究醇的缔合常数[J]. *化工学报*, 1993, 44 (1): 1—9.]
- [26] Wang K, Du F, Wang G D. The influence of methane and CO₂ adsorption on the functional groups of coals: Insights from a fourier transform infrared investigation[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2017, 45: 358—367.
- [27] Painter P C, Sobkowiak M, Youtcheff J. FT-i.r. study of hydrogen bonding in coal[J]. *Fuel*, 1987, 66 (7): 973—978.
- [28] Weng S F. Fourier translation infrared spectrum analysis[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2010. [翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2010.]
- [29] Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds part A: Theory and applications in inorganic chemistry[M]. 6th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [30] Bishop J L, Murad E, Dyar M D. Akaganeite and schwertmannite: Spectral properties and geochemical implications of their possible presence on Mars[J]. *American Mineralogist*, 2015, 100 (4): 738—746.
- [31] Zhao W, Liu F, Feng X H, et al. FTIR study on the variance of substructure of birnessite before and after Pb²⁺ adsorption[J]. *Geochimica*, 2011, 40 (1): 99—107. [赵巍, 刘凡, 冯雄汉, 等. 水钠锰矿吸附 Pb²⁺ 亚结构变化的红外光谱研究[J]. *地球化学*, 2011, 40 (1): 99—107.]

(责任编辑: 卢 萍)