

氧(氢氧)化铁界面的电子转移催化溶解机理及应用

王 平 贾振斌 魏 雨* 谌 岩[#]

(河北师范大学化学系 石家庄 050016 [#]燕山大学材料化工学院 秦皇岛 066004)

摘 要 本文对氧(氢氧)化铁的溶解机理如非还原溶解、还原溶解和电子转移催化溶解作了较为详细的总结。笔者将界面电子转移催化溶解机理应用于均匀铁红粒子的制备获得成功, 该机理有望在纳米材料、地球化学、金属腐蚀、土壤化学及环境化学等领域得到应用。

关键词 氧化铁 电子转移 催化溶解 制备

Catalyzed Dissolution Mechanism by Interfaced Electron Transfer of Iron(III)(Hydr)Oxides and Its Applications

WANG Ping, JIA Zhenbin, WEI Yu, CHEN Yan[#]

(Department of Chemistry Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

([#]College of Chemical Engineering, Yanshan University, Qianhuangdao 066004)

Abstract A detailed review was made on the dissociation mechanism of Iron(III) (hydr)oxides such as non-reduction dissociation, reduction dissociation and catalyzed dissociation of electron transfer. The ultrafine hematite particles were prepared to be successful from catalyzed dissociation mechanism of interfacial electron transfer. The mechanism can be applied to many fields such as nanomaterials, geoscience, metal corrosion, soil chemistry, environmental science, and so on.

Key words Iron oxide, Electron transfer, Catalyzed dissociation, Preparation

氧化铁的溶解在地球化学、生物科学和工程领域都有着重要意义。氧化铁溶解产生的 Fe(II) 促进了有机污染物在其表面的还原, 氧化铁的表面也为吸附许多无机和有机物提供了重要位置, 它的溶解伴随着这些物质的释放, 因此, 氧化铁的溶解对其它物质的循环起着催化作用。氧化铁的溶解还可影响土壤、气候及地下水的质量^[1]。通过铁的氧化-还原可将空气或水中的氧搬运到动物的组织细胞中去。在绿色植物中, 铁对叶绿素的形成是不可缺少的。另外, 氧化铁的溶解在金属的腐蚀与防护、湿法冶金、矿物提取、核污染控制及环境保护等领域均有广泛应用。因此, 国内外学者对此进行了大量而广泛的研究。

本文总结了近十余年来有关氧化铁溶解的报道, 重点介绍了氧化铁的界面电子转移催化溶解机理。近期笔者将该机理应用于超细均匀氧化铁的合成获得成功, 这不仅为超细金属氧化物粉体的制备找到了一条新途径, 而且该机理有望在地球化学中矿物的形成、土壤化学中铁的循环、金属腐蚀中的腐蚀速率、环境化学等领域得到应用。

1 氧化铁的溶解机理

尽管氧化铁在不同物质作用下和不同条件下的溶解机理千差万别, 但归结起来可分为三类:

王 平 女, 29, 硕士。*联系人

河北省自然科学基金项目(296168)

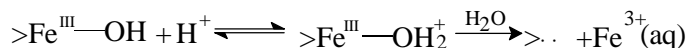
2001-12-04 收稿, 2001-03-15 修回

即非还原溶解、还原溶解和电子转移催化溶解。

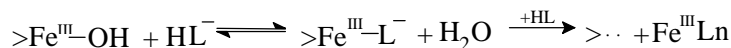
1.1 氧化铁的非还原溶解机理

氧化铁在 H^+ 作用下溶解、被有机或无机配位体溶解都属于非还原溶解^[2~5]。

被 H^+ 溶解的过程为:



被配位体的溶解过程为:

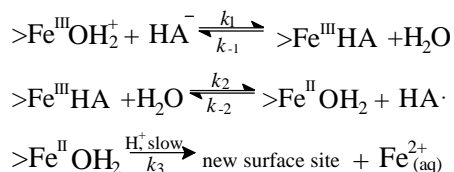


在被 H^+ 溶解的过程中, 质子吸附到氧化铁表面, 有助于 Fe^{III} 从氧化铁表面脱除。在被配位体溶解的过程中, 特定配位体在氧化铁表面的吸附也加速了 Fe^{III} 从晶格中溶解下来。与非还原溶解机理相比, 在自然界中还原溶解机理对氧化铁的溶解更为重要。

1.2 氧化铁的还原溶解机理^[1~6]

氧化铁的还原溶解通常比非还原溶解快, 因为从晶格表面释放出 Fe^{II} 比释放出 Fe^{III} 从能量角度更为有利。

Suter 等^[4]研究了抗坏血酸对氧化铁红($\alpha-Fe_2O_3$)溶解速率的影响。根据所得的实验结果, 提出了三步反应的机制来描述这一过程: (1)抗坏血酸通过形成表面 $Fe(III)$ -抗坏血酸络合物在氧化铁的表面发生吸附; (2)表面络合物内部发生电子转移, 在表面产生 $Fe(II)$ 和抗坏血酸自由基; (3) $Fe(II)$ 从氧化铁的表面释放进入溶液中。他认为前两步为快速步骤, 在溶解过程中处于平衡, 第三步为速控步骤。各步骤表示如下:

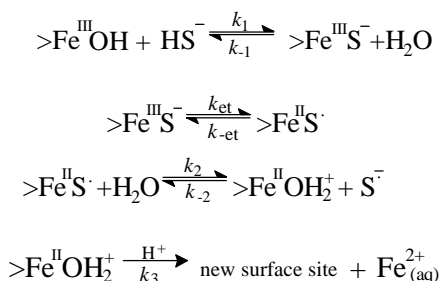


用稳态近似法导出 $Fe(II)$ 溶解速率与抗坏血酸表面络合物浓度关系为准一级反应。

Deng 等^[6]研究了氢氧化铁在不同 pH 时在抗坏血酸作用下的还原溶解。结果表明, 在 pH 4.3~6.0 范围内, 溶解速率相对恒定。在 pH 6.0~7.6 范围内, 其溶解速率迅速下降。pH 对氢氧化铁还原溶解速率的影响和 pH 对抗坏血酸吸附程度的影响具有相同的趋势。

Amirbahnam 等^[1]研究了氧化铁被半胱氨酸还原溶解的动力学和机理。导出了氧化铁的溶解速率方程。得出结论是氧化物表面的起始溶解速率与前体表面络合物的浓度成正比。

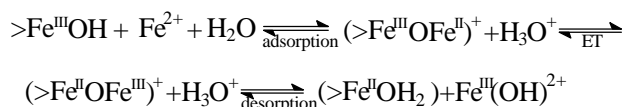
除有机配体能够还原溶解氧化铁外, 无机还原性物质也可以还原溶解氧化铁。Pyzik 等^[8]研究了硫化物与 $Fe(OH)_3$ 和 $FeOOH$ 的反应, 溶解下来的 $Fe(II)$ 是基于水合硫化物在其表面的吸附。Richard^[9,10]提出了一个两阶段反应机理, 即 H_2S 扩散到固体表面并与溶解了的 Fe^{3+} 反应。Canfield 和 Berner 研究了 Fe_3O_4 在缺氧的海沉积物体系中的溶解和硫化。Luther^[11]用前线轨道理论对该体系进行了分析, 认为在低 pH 条件下, $Fe(III)$ 与 S^{2-} 形成内层配体, 并伴随着电子转移反应的发生。Afonso 等^[6]在恒定 H_2S 分压, pH 3~7 和 25℃时, 研究了氧化铁红被 H_2S 的还原溶解过程, 提出了如下反应机理:



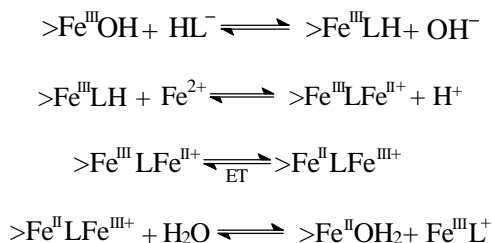
对于初始物是 β -FeOOH 或 α -FeOOH 时,可得出同样的结论。用稳态近似法,导出了 Fe^{2+} 的溶解速率方程,认为在中间物 $[\text{S}^{2-}]$ 处于稳态的情况下,溶解速率仅依赖于表面硫化物的浓度。

1.3 氧化铁界面上的电子转移催化溶解机理^[3~5,12~15]

在氧化铁的还原溶解过程中,首先在表面形成 Fe(III) -配体络合物,而后表面络合物内部发生电子转移,溶解下来的为 Fe(II) ,Wehrli 等^[12]发现, Fe(II) 可吸附到氧化铁界面,通过氧化-还原对氧化铁溶解起催化作用,并提出了非均相的内层电子转移的假设。



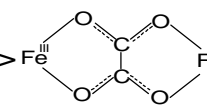
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{II}}$ 是作为电子转移的桥式络合物而存在的。动力学上二价铁离子在氧化物表面上的吸附是快步骤, Hachiya 等实验证明此步骤弛豫时间为百万分之几秒到数秒^[15]。因此,影响上述反应速率的主要因素为 pH 和 Fe(III) 的脱附速率,因为 pH 值影响 Fe(II) 的吸附即前体络合物 $>\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{II}}$ 的相对浓度。Suter 等^[17]发现,当 $\text{pH}<5$ 时, Fe(II) 不能在氧化铁表面吸附形成桥式络合物。Wehrli 等^[12]又提出有机桥式配体 L 可代替羟桥来催化这一溶解过程。

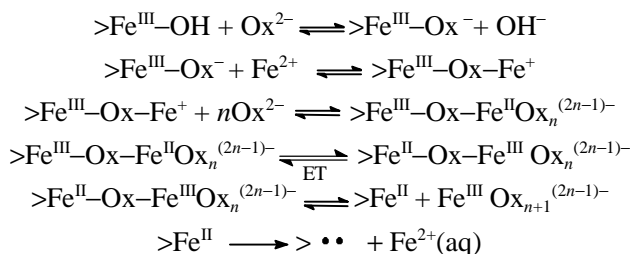


在第一、二步反应中,有机配体可通过配体交换吸附到 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}$ 表面形成三元络合物 $>\text{Fe}^{\text{III}}\text{LFe}^{\text{II}}$,其催化作用强烈的依赖于配体的吸附性质和 pH。

Suter 等^[4]研究了草酸盐和草酸盐- Fe^{2+} 同时存在时对氧化铁溶解速率的影响。发现草酸盐单独存在时,其溶解为还原溶解机理。当相同浓度的草酸盐和少量的 Fe^{II} 同时存在时,氧化铁的溶解速率明显加快,并且溶解下来的 Fe(III) 总量远远大于加入的 Fe(II) 量,说明 Fe(II) 起到了催化剂的作用。实验发现草酸盐浓度一定时,在一定范围内溶解速率随 Fe(II) 浓度增加而增大。 Fe(II)

首先通过草酸根作为桥式配位体与氧化铁表面结合,形成三元表面络合物 $>\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-C(=O)-O-C(=O)-O-Fe}^{\text{II}}$

或  此三元表面络合物为环状共轭体系，电子通过此环状共轭键从 Fe^{II} 转移到 Fe^{III} ，其溶解过程可表示为：



经过电子转移后， $\text{Fe}(\text{III})$ 被还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ ， $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}$ 键比 $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ 键更容易断裂， $\text{Fe}(\text{III})$ 溶解下来进入溶液。另外，还研究了丙二酸- $\text{Fe}(\text{II})$ 和柠檬酸- $\text{Fe}(\text{II})$ 体系，结果表明它们对氧化铁的溶解有着相同的催化作用。

Blesa 等^[13,14]研究了草酸盐单独存在时对 Fe_3O_4 溶解的影响，表明这是一个自催化反应。Matijevic 等^[15]研究了金属氧化物与 EDTA 以及它的热分解产物亚氨基乙酸（IDA）和 *N*(2-羟乙基)亚氨基乙酸（HIDA）或草酸等配体存在下对 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 溶解速率的影响。

2 电子转移溶解机理在均匀铁红胶粒制备中的应用

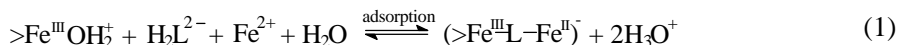
电子转移反应是均相体系中最简单、最基本的化学行为，在无机及有机反应中普遍存在。近年来以电子转移理论为基础的研究已成为化学研究的前沿课题之一，在新的合成方法、光能捕获及生物化学等方面研究成果令人瞩目。而关于非均相体系如高分散固液体系中的界面电子转移反应的研究成果很少。

本实验室多年从事液相合成超细铁红及形成机理的研究，对水热法^[18]，凝胶-溶胶法^[19]和强迫水解法^[20]等有较系统的研究。 $\text{Fe}(\text{III})$ 盐的沸腾回流强迫水解法制备超细铁红是最简单的方法，但由于 $\text{Fe}(\text{III})$ 盐水解是一个脱质子过程，当反应物浓度增加至 0.2 mol/L，不仅反应时间需延长至 70h 左右，而且收率有所降低。同时，若增大反应体系的 pH 值发现中间物铁黄（ FeOOH ）的溶解为反应的控制步骤。能否将 Fe^{2+} 加入该体系并通过界面电子转移加速铁黄的溶解呢？经过多次实验发现，在 100℃ 下铁黄在 pH 近中性范围内，加入 Fe^{2+} 的确可加速铁红粒子的形成，不同铁黄的转化速率为：

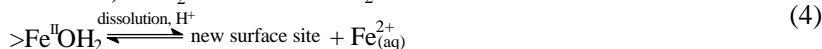
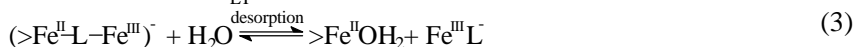


为此，采用 FeSO_4 为反应物，在 EDTA 存在下，空气氧化首先制得 $\gamma\text{-FeOOH}$ ，而后在 Fe^{2+} 和 EDTA 作用下， $\gamma\text{-FeOOH}$ 于 100℃ 快速(2h 之内)转化为均匀铁红颗粒^[21,22]。通过改变反应条件，可控制产物颗粒的尺寸。与其它制备工艺比较，该工艺的主要特点为：反应条件温和，反应时间短，工业化生产成本较低等。

通过与电子转移溶解机理比较，该反应机理可能为：



EDTA 等配体首先通过配体交换置换铁黄表面的水分子, 在表面以“类配体”形式吸附, 并与 Fe^{2+} 离子形成内配位的三元表面络合物。



在第(3)步反应中, 由于 EDTA 对 Fe^{3+} 的络合能力较强, 很容易脱附进入溶液, 同时铁黄粒子表面 Fe^{II} 在 H^+ 的作用下被溶解下来, 重复反应(1)的步骤。由第(3)步反应脱附下来的大量 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}$ 相当于极稀浓度 $\text{Fe}(\text{III})$ 离子, 其迅速水解团聚形成铁黄的初级粒子, 该初级粒子在高温下快速溶解再结晶变为铁红晶核。为了对该机理进行验证, 笔者还研究了纳米级铁酸盐的液相合成, 证明了 Fe^{2+} 的存在的确可加速产物的形成。

3 结论

氧化铁的溶解机理可分为非还原溶解、还原溶解和界面电子转移催化溶解。后二种溶解都涉及到电子转移反应, 但还原溶解下来的为 $\text{Fe}(\text{II})$ 而界面电子转移溶解下来的为 $\text{Fe}(\text{III})$ 。以 γ - FeOOH 为反应的初始物将界面电子转移催化溶解机理应用于均匀超细氧化铁红及纳米铁酸盐的制备获得成功。对该机理的深入研究有望在地球化学中的矿物的形成、金属腐蚀与防护、土壤化学中铁的循环及环境化学等领域得到应用。另外, 对某些多变价的金属盐溶液有可能找到一个合适的电子转移反应助剂, 若把这种技术应用于金属氧化物材料的制备, 将会使得大规模、低成本液相合成纳米新材料成为可能。

参考文献

- [1] Amirbahman A, Sigg L, Gunten U V. J. Colloid Interface Sci., 1997, 194: 194~206.
- [2] Cornell R M, Schwertmann U. The Iron Oxides, NY: VCH, 1996.
- [3] Suter D, Siffert C, Sulzberger B et al. Naturwissenschaften, 1988, 75: 571~573.
- [4] Suter D, Banwart S, Stumm W. Langmuir, 1991, 7: 809~813.
- [5] Sulzberger B, Suter D, Siffert C et al. Marine Chemistry, 1989, 28: 127~144.
- [6] Deng Y. Langmuir, 1997, 13: 1835~1839.
- [7] Dos Santos Afonso M, Stumm W. Langmuir, 1992, 8: 1671~1675.
- [8] Pyzik A J, Sommer S E. Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, 45: 687~689.
- [9] Rechar D T. Am. J. Sci., 1974, 274: 941~952.
- [10] Rechar D T. Am. J. Sci., 1975, 275: 636~652.
- [11] Luther G W. III In Aquatic Chemical Kinetic, Stumm W. Ed. Wiley Interscience, NY, 1990.
- [12] Wehrli B, Sulzberger B, Stumm W. Chem. Geol., 1989, 78: 167~179.
- [13] Blesa M A, Marinovich H A, Baumgartner E et al. Inorg. Chem., 1987, 26: 3713~3717.
- [14] Baumgartner E, Blesa M A, Marinovich H et al. Inorg. Chem., 1983, 22: 2224~2226.
- [15] Torres R, Blesa M A, Matijevic E. J. Colloid Interface Sci., 1990, 134(2): 475~485.
- [16] Hachiya K, Sasaki M, Ikeda T et al. J. Phys. Chem., 1984, 88: 27~31.
- [17] Suter D, Ph. D. Thesis, ETH(Fed. Inst. Technol), Zürich, No. 8933: 97 Fischer, W.R., in: Pseudogley and Gley Weinheim: verlag Chemie
- [18] 魏 雨, 刘晓林, 郑学忠. 物理化学学报, 1996, 12(6): 551~553.
- [19] 魏 雨, 郑学忠, 刘晓林. 功能材料与器件学报, 1997, 3(4): 267~270.
- [20] 魏 雨, 贺会兰, 刘晓林. 物理化学学报, 1997, 13(6): 564~568.
- [21] 马子川, 魏 雨, 郑学忠 等. 磁性材料及器件, 1998, 29(2): 43~49.
- [22] 马子川, 魏 雨, 郑学忠 等. 精细化工, 1998, 15(4): 45~47.