

Мессбаэровские и магнитные исследования высокожелезистых образцов энергетических зол

© Н.Н. Аншиц*, О.А. Баюков**,***, Е.В. Еремин***, Л.А. Соловьев*, Е.В. Рабчевский*, А.Г. Аншиц**

* Институт химии и химической технологии СО РАН,
Красноярск, Россия

** Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

*** Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: helg@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 29 июля 2009 г.)

Проведены мессбаэровские, магнитные и рентгеновские исследования магнитных микросфер, выделенных из энергетических зол. Основной состав микросфер — дефектный магнетит с катионными вакансиями, в котором реализуются позиции трехвалентного железа и железа смешанной валентности, характерные для стехиометричного магнетита. Кроме того, идентифицированы позиции Fe^{3+} и $\text{Fe}^{2.5+}$, имеющие катионную вакансию среди ближайших соседей, и позиции с частичной локализацией $3d$ -электронов.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта № 77 СО РАН.

Одним из компонентов энергетических зол от сжигания угля в топках ГРЭС являются магнитные микросферы, образующиеся в результате термохимических превращений минеральной части угля. Сочетание магнитных свойств и высокой термической устойчивости позволяет использовать их в качестве функциональных материалов и катализаторов окисления. Каталитические и магнитные свойства зависят от специфических состояний железа в материале.

В настоящей работе делается попытка исследовать состояния железа, реализующиеся в микросферах, выделенных из летучих зол от пылевидного сжигания углей Березовского (S) и Тунгуйского (B) месторождений на тепловых электростанциях.

Микросферы представляют собой ансамбль микрокристаллитов дефектного магнетита и гематита в матрице алюмосиликатного стекла [1]. В результате магнитной сепарации, гравиметрической и гранулометрической классификации магнитных концентратов летучих зол выделены узкие фракции магнитных микросфер, различающихся размером глобул и содержанием железа [2].

Мессбаэровские спектры измерены при комнатной температуре с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ на поглотителях толщиной $10\text{--}15\text{ mg/cm}^2$ по естественному содержанию железа. Спектры представляют собой сумму зеэмановских секстетов с небольшой долей парамагнитной составляющей (рис. 1). Из рисунка видно, что разрешение секстетов в микросферах S -серии лучше, чем в микросферах B -серии. Расшифровка спектров проведена в два этапа. На первом этапе воспроизведены распределения вероятности сверхтонких полей $P(H)$ в экспериментальных спектрах. Максимумы и особенности на $P(H)$ свидетельствуют о возможных неэквивалентных позициях железа в материале. На основе величин максимумов и их положений строится модельный спектр, который на втором этапе подгоняется к экспериментальному спек-

тру при варьировании всего набора мессбаэровских параметров. На рис. 2 в качестве примера показаны распределения вероятности $P(H)$ для микросфер $S_{-0.1+0.063}$ и $B_{-0.1+0.063}$ для трех валентных состояний железа. В качестве исходной группы использовалась сумма групп секстетов с химсдвигами 0,2, 0,3 и 0,7 мм/с, характерными для тетраэдрической, октаэдрической координации Fe^{3+} и железа смешанной валентности соответственно. В процессе воспроизведения $P(H)$ подгонялись значения изомерного химического сдвига IS и квадрупольного сдвига QS , общие для каждой группы исходных секстетов. Результат подгонки приведен на рис. 2. Результат второго этапа расшифровки для этих образцов сведен в табл. 1. Параметры секстета с наибольшим расщеплением соответствуют гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Магнетит идентифицируется по наличию железа смешанной валентности $\text{Fe}^{2.5+}$. Для стехиометричного магнетита секстет с полем $\sim 490\text{ kOe}$ и химсдвигом $\sim 0.3\text{ mm/s}$ соответствует катионам Fe^{3+} , занимающим тетраэдрические A - и октаэдрические B -позиции, спектры которых не разрешаются из-за близости параметров. В таблице эти позиции мы обозначаем, как $\text{Fe}^{3+}(A+B)$. В стехиометричном магнетите секстет с полем $\sim 460\text{ kOe}$ имеет величину изомерного сдвига $\sim 0.7\text{ mm/s}$, среднюю между Fe^{2+} и Fe^{3+} , из-за быстрого электронного обмена между соседними октаэдрическими катионами. Этот секстет приписывается железу смешанной валентности, и его обозначаем как $\text{Fe}^{2.5+}$. Кроме позиций, характерных для стехиометричного магнетита, в микросферах обнаруживаются дополнительные позиции, характеристические параметры которых сведены в табл. 2. Небольшая примесь железа, находящегося в парамагнитном состоянии, отнесена к железу, вошедшему в алюмосиликатную матрицу микросфер.

Согласно данным химического анализа, исследованные микросферы имеют в своем составе $1\text{--}6\text{ wt.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$,

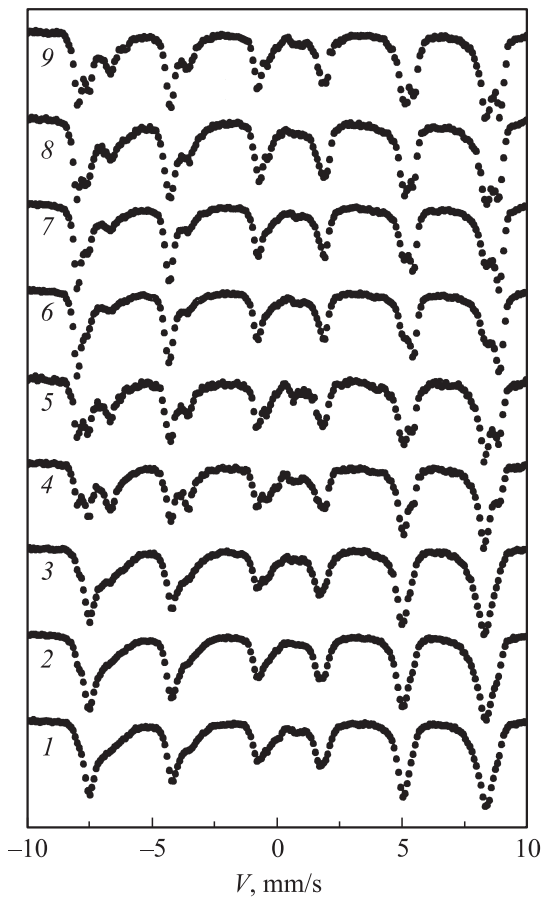
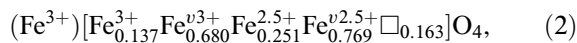
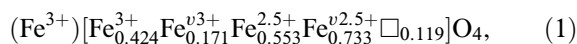


Рис. 1. Мессбауэровские спектры микросфер, измеренные при комнатной температуре, в порядке возрастания содержания железа в микросферах. 1 — $B_{-0.63+0.05}$ (53.32), 2 — $B_{-0.05}$ (54.82), 3 — $B_{-0.1+0.063}$ (55.34), 4 — $S_{-0.4+0.2}$ (59.59), 5 — $S_{-0.2+0.16}$ (61.84), 6 — $S_{-0.05}$ (61.84), 7 — $S_{-0.63+0.05}$ (62.42), 8 — $S_{-0.1+0.063}$ (63.27), 9 — $S_{-0.16+0.1}$ (64.71). В скобках указано содержание железа (wt.%).

4–8 wt.% CaO и 1–3 wt.% MgO. Пренебрегая этими примесями, т.е. считая магнетит незамещенным, можно оценить формульную единицу шпинели на основании мессбауэровских данных. Если полагать кислородную и тетраэдрическую подрешетки совершенными, условие электронейтральности молекулы феррита приводит к следующим формулам шпинели для образцов $S_{-0.1+0.063}$ и $B_{-0.1+0.063}$ соответственно:



Здесь круглые скобки означают тетраэдрические, квадратные скобки — октаэдрические позиции шпинели, \square означает катионную вакансию. Из формул видно, что шпинель содержит заметное количество катионных вакансий, т.е. представляется дефектным магнетитом. На языке агрегатного состояния микросферы содержат твердый раствор магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наличие катионных вакансий наводит на мысль связать

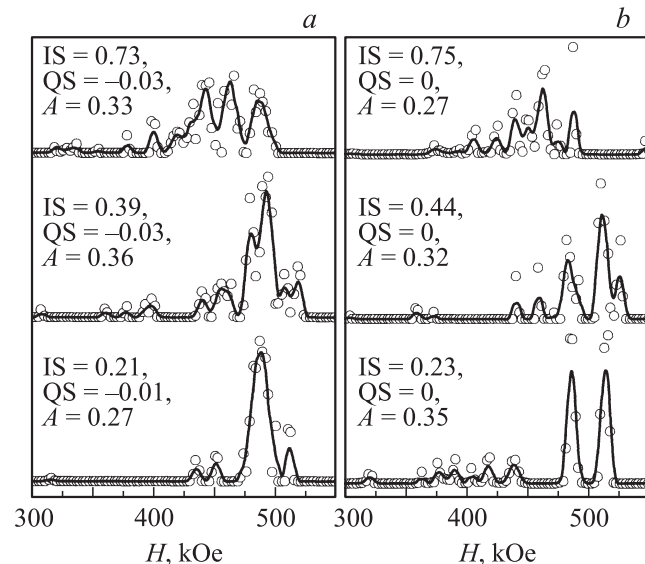


Рис. 2. Распределение вероятности сверхтонких полей для микросфер $S_{-0.1+0.063}$ (a) и $B_{-0.1+0.063}$ (b) для трех состояний железа. Около зависимостей указаны значения подогнанных при воспроизведении $P(H)$ химического изомерного сдвига (IS), квадрупольного сдвига (QS) и заселенности (A) данного состояния железа.

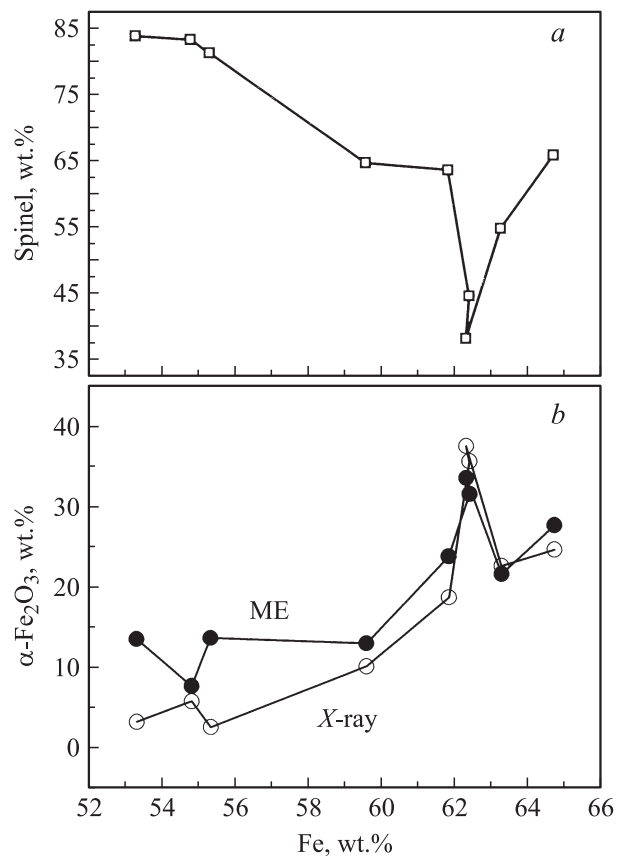


Рис. 3. Зависимость содержания фаз шпинели (a) и гематита (b) от содержания железа в микросферах. Содержание гематита определено мессбауэровской (ME) и рентгеновской (X-ray) методиками.

Таблица 1. Мессбауэровские параметры фракции $S_{-0.1+0.063}$ и $B_{-0.1+0.063}$ микросфер (изомерный химический сдвиг указан относительно α -Fe)

	IS, ± 0.005 mm/s	H, ± 5 kOe	QS, ± 0.01 mm/s	W, $\pm 0.03\%$	A, $\pm 0.03\%$	Позиция
$S_{-0.1+0.063}$	0.371	519	-0.32	0.31	0.22	α -Fe ₂ O ₃
	0.321	495	-0.05	0.59	0.36	Fe ³⁺ (A + B)
	0.548	470	0	0.37	0.05	Fe ^{v3+}
	0.680	457	-0.05	0.43	0.15	Fe ^{2.5+}
	0.477	415	0.43	1.14	0.19	Fe ^{v2.5+}
	0.433	0	0	1.84	0.05	PMFe ³⁺
$B_{-0.1+0.063}$	0.406	505	-0.10	0.43	0.14	α -Fe ₂ O ₃
	0.303	489	0.08	0.41	0.30	Fe ³⁺ (A + B)
	0.447	468	-0.21	0.61	0.19	Fe ^{v3+}
	0.667	459	-0.01	0.35	0.07	Fe ^{2.5+}
	0.721	435	-0.01	0.81	0.22	Fe ^{v2.5+}
	0.467	0	0	2.32	0.07	PMFe ³⁺

Таблица 2. Основные мессбауэровские параметры октаэдрических позиций шпинели, содержащейся в микросферах

	IS, mm/s	H, kOe	Октаэдрическая позиция
Fe ³⁺	~ 0.30	~ 490	Стехиометричный магнетит, локализованное состояние, реализуется во всех сериях
Fe ^{v3+}	~ 0.44	~ 470	Сосед — катионная вакансия, локализованное состояние, реализуется в серии B
	~ 0.51	~ 470	Сосед — катионная вакансия, частичная локализация, реализуется в серии S
Fe ^{2.5+}	~ 0.67	~ 460	Стехиометричный магнетит, быстрый электронный обмен, реализуется во всех сериях
Fe ^{v2.5+}	~ 0.68	~ 432	Сосед — катионная вакансия, делокализованное состояние, реализуется в сериях B и S
	~ 0.48	~ 408	Частичная локализация, вызванная дефектом решетки или анионной вакансией, реализуется в серии S

дополнительные по отношению к стехиометричному магнетиту позиции железа с позициями, имеющими катионную вакансию среди ближайших соседей. Таким образом, для дефектного магнетита имеем набор из шести октаэдрических позиций, перечисленных в табл. 2. Предполагаемые состояния железа указаны в последнем столбце этой таблицы. Две позиции Fe^{v3+} могут соответствовать трехвалентным катионам, имеющим среди соседей катионную вакансию. В одной позиции электроны локализованы (IS = 0.44 mm/s), в другой частично делокализованы (IS = 0.51 mm/s). Две позиции Fe^{v2.5+} могут соответствовать катионам смешанной валентности, имеющим среди соседей катионную вакансию. Последняя позиция с малыми химсдвигом и сверхтонким полем может принадлежать катиону в дефектной позиции решетки шпинели или же имеющему соседнюю анионную вакансию.

Для всего ряда высокожелезистых микросфер методом рентгеновской спектроскопии определено содержание фаз шпинели и гематита. Эти результаты в зависимости от общего содержания железа в микросферах

приведены на рис. 3. Видно, что доля шпинельной фазы имеет тенденцию к уменьшению при одновременном увеличении содержания фазы гематита. Ранее на маложелезистых микросферах было замечено, что чем меньше диаметр микросферы, тем больше в ней железа, а соответственно и шпинельной фазы. Возможно, пики на зависимостях рис. 3 связаны с этим эффектом. Результаты мессбауэровской спектроскопии (ME) удовлетворительно согласуются с результатами рентгеновской спектроскопии (X-ray).

Результаты мессбауэровского эксперимента представлены на рис. 4 в виде графиков. Заселенности всех позиций и число катионных вакансий даны в расчете на формульную единицу шпинели, т.е. выражают, как меняются свойства шпинельной фазы при изменении содержания железа в микросферах. Заселенности позиций, не имеющих соседом катионную вакансию (Fe³⁺, Fe^{2.5+}) и имеющих (Fe^{v3+}, Fe^{v2.5+}) такого соседа, не проявляют заметной зависимости ни от содержания железа, ни от содержания шпинели в микросферах. Превышение заселенности позиций Fe^{v3+} над заселенностями Fe³⁺ просто

отражает тот факт, что катионные вакансии стремятся расположиться вблизи катионов максимальной валентности, чтобы обеспечить локальную электронейтральность. Заселенности позиций трехвалентного железа, железа смешанной валентности и катионных вакансий коррелируют между собой, так как в условиях электронейтральности введение в шпинель дополнительных ионов Fe^{3+} обуславливает появление вакансий.

В магнитном отношении шпинели относятся к ферромагнетикам [3]. Их магнитный момент определяется разностью магнитных моментов октаэдрических и тетраэдрических катионов. На рис. 4, *d* показан магнитный момент S формульной единицы шпинели, вычисленный на основе мессбауэровских данных при учете только спинового момента железа, в зависимости от общего содержания железа в микросферах. Видно, что поведение магнитного момента S удовлетворительно коррелирует с изменением содержания катионных вакансий в шпинели. Катионная вакансий провоцирует окисление $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ в своем ближайшем окружении, увеличивая тем самым магнитный момент октаэдрического железа ($4\mu_B \rightarrow 5\mu_B$ на атом).

Мы провели измерение намагниченности наших микросфер при комнатной температуре в полях от 0

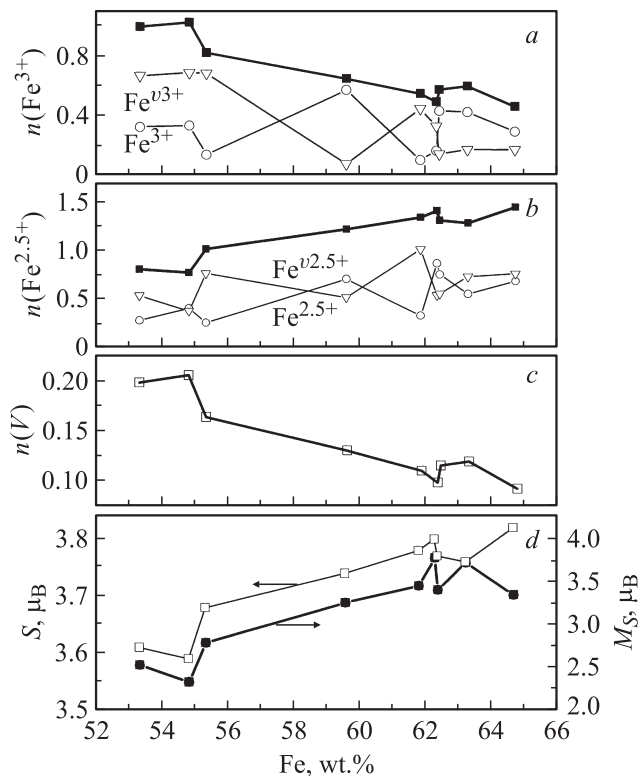


Рис. 4. Зависимости содержания Fe^{3+} (a), $Fe^{2.5+}$ (b) и катионных вакансий V (c) (в формульных единицах) в октаэдрических позициях шпинели; спинового момента S и магнитного момента насыщения M_S формулы шпинели (d) от содержания железа в микросферах.

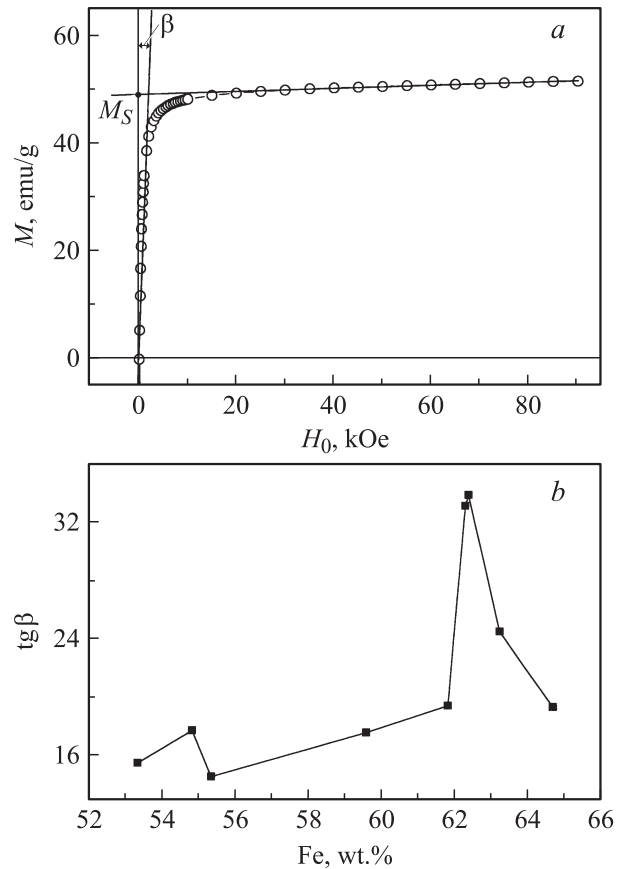


Рис. 5. Зависимости намагниченности M микросфер фракции $S_{-0.4+0.2}$ от внешнего магнитного поля H_0 (a) и тангенса угла наклона начального участка кривой намагничивания, характеризующего дефектность шпинельных образований, от содержания железа в микросферах (b).

до 90 kOe на установке Physical Properties Measurement System (Quantum Design). В качестве примера на рис. 5, *a* представлена полевая зависимость намагниченности для состава $S_{-0.4+0.2}$. Намагниченность насыщения M_S определялась линейной экстраполяцией к нулевому полю из области насыщения, где кривая имеет практически линейную зависимость.

Как уже было отмечено, кроме дефектного магнетита в микросферах содержатся также гематит и алюмосиликатное стекло. При комнатной температуре гематит является слабым ферромагнетиком и его намагниченность прямо пропорциональна магнитному полю, а величина момента на два порядка меньше магнитного момента магнетита. Следовательно, гематит, а также другие парамагнитные примеси, присутствующие в микросферах, дают только линейный вклад в полевую зависимость намагниченности, и при аппроксимации к $H_0 = 0$ этот вклад также равен нулю. Поэтому измеренная намагниченность насыщения M_S определяется намагниченностью шпинельной фазы. Нормированная на долю шпинельной фазы намагниченность насыщения показана на рис. 4, *d* в сравнении с магнитным моментом на формулу

шпинели. Качественное согласие поведений M_S и S и их корреляция с поведением катионных вакансий свидетельствуют о том, что идентификация позиций железа, обнаруженных мессбауэровской методикой, корректна.

Количественное расхождение величин S и M_S можно приписать дефектности решетки шпинели и форме шпинельных образований. Дефектность шпинельных образований при спекании ферритов оценивается „внутренней пористостью“, качественную оценку которой можно провести по наклону начального участка кривой намагничивания [4] (рис. 5, *a*). Чем больше угол β , тем больше несовершенство шпинельных образований. На рис. 5, *b* показана зависимость $\text{tg } \beta$, которая свидетельствует о том, что при увеличении содержания железа в микросферах дефектность шпинельных образований увеличивается, и это увеличение не линейно.

Итак, мессбауэровские исследования показали, что шпинельная фаза, образующаяся в микросферах летучих зол каменных углей, представляет собой дефектный магнетит, в котором кроме позиций, характерных для стехиометричного магнетита, обнаруживаются дополнительные позиции, происхождение которых связано с катионными вакансиями. Появление катионной вакансии приводит к частичной локализации электронов на соседних октаэдрических атомах железа и стремлению катионов железа к формальной валентности $3+$. Магнитные измерения подтверждают справедливость принятой модели. Появление анионной вакансии приводит к полному распаду пары катионов железа смешанной валентности до пары катионов трехвалентного железа. „Лишний“ в паре электрон, вероятно, захватывается анионной вакансией, но этот механизм не идентифицируется в рамках принятых приближений.

Список литературы

- [1] E.V. Fomenko, E.V. Kondratenko, A.N. Salanov, O.A. Bajukov, A.A. Talyshv, N.G. Maksimov, V.A. Nizov, A.G. Anshits. Catalysis Today **42**, 267 (1998).
- [2] Г.В. Акимочкина, О.М. Шаронова, А.Г. Аншиц. Материалы Всерос. науч. чтений, посвящ. 75-летию М.В. Мохосоева. Улан-Удэ (2007). С. 143.
- [3] С. Крупичка. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Мир, М. (1976). Т. 1. 353 с.
- [4] Я. Смит, Х. Вейн. Физика ферритов. ИЛ, М. (1962). С. 285.