

ПРИМЕСНЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ Fe(III) И Mn(II) В ОБРАЗЦАХ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА РАЗНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© Л.А.Земнухова¹, Т.А.Бабушкина², А.М.Зиатдинов¹, А.Н.Холомейдик¹

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва
E-mail: laz@ich.dvo.ru

Поступило в Редакцию 27 июля 2011 г.

Методом электронного парамагнитного резонанса определены некоторые важные магнитные и локальные структурные характеристики аморфного кремнезема, выделенного из биогенного (плодовые оболочки риса и овса, хвоя лиственницы и ели корейской, стебли хвоща; диатомовые водоросли) и минерального сырья. Полученные данные могут быть полезны при выборе исходного сырья и разработке технологической схемы извлечения из него оксида кремния(IV) с требуемыми характеристиками.

Области применения аморфного диоксида кремния(IV) (кремнезема) весьма обширны [1] и зависят от его свойств, которые в свою очередь определяются исходным сырьем и условиями его переработки. Ранее были изучены некоторые характеристики образцов аморфного кремнезема, полученного из растительного сырья – отходов производства риса и овса [2–8], методами химического и рентгенофазового анализа, спектроскопии (ИК, ЯМР и РФЭС). Качественное и количественное определение присутствующих в диоксиде кремния примесей важно для характеристики качества вещества и выявления перспектив его использования. Литература, посвященная изучению парамагнитных центров в одной из кристаллической форм диоксида кремния(IV) – кварце, весьма обширна [9] в отличие от информации для аморфных объектов.

Настоящая работа продолжает исследования свойств аморфного кремнезема и посвящена изучению методом ЭПР наличия и природы примесных парамагнитных центров в образцах, полученных разными способами из кремнефильных растений (соломы и шелухи риса и овса, хвои лиственницы и ели, стеблей хвоща), диатомовых водорослей в сравнении с коммерческими образцами, которые производятся в промышленности из минерального сырья.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили образцы аморфного кремнезема, полученные из кремнефильных растений: плодовых оболочек (шелухи) риса (*Oryza*

sativa L., отобраны в Краснодарском и Приморском краях), шелухи овса (*Avena sativa* L.), хвои лиственницы даурской (*Larix duherica* Turcz.), хвои ели корейской (*Picea koraiensis*) и стеблей хвоща лесного (*E. Sylvaticum* L.), которые отобраны в Приморском крае.

Оксид кремния(IV) из растений выделяли двумя способами: окислительным двустадийным обжигом сырья (без или с предварительной обработкой его раствором соляной кислоты) [2, 3] или путем осаждения раствором соляной кислоты при pH 4 из щелочных растворов, образовавшихся после обработки сырья раствором гидроксида натрия [10].

Для сравнения были также изучены диатомит из Австралии; образцы кремнезема, выделенные из термальных вод Камчатки [11] и отходов производства ферросплавов [12]; коммерческие реактивы «Кремниевая кислота, SiO₂·nH₂O» (ГОСТ 4214–78); кремнезем для тонкослойной хроматографии (ТСХ) (производитель «Красный пролетарий», Санкт-Петербург) и продукт «Полисорб МП» (производитель ЗАО «Полисорб», Челябинск). Ряд аморфных образцов оксида кремния(IV) был переведен в кристаллическую форму путем прокаливании их при 1000°C в течение 1 ч. Все образцы предварительно анализировали методами химического, атомно-абсорбционного, рентгенофазового (РФА), термогравиметрического и ИК спектроскопического анализа [2, 3]. Перечень образцов № 1–21 и их характеристики представлены в табл. 1.

Согласно данным РФА (табл. 1) образцы оксида кремния(IV) № 1, 3–6, 9, 11–13, 15, 17 и 21 нахо-

Таблица 1
Образцы диоксида кремния и их характеристики

№ образца	Источник SiO ₂ , схема получения	Состояние вещества по данным РФА	Содержание, %				Спектр ЭПР
			SiO ₂	H ₂ O	Fe	Mn	
Растительное сырье							
1	Шелуха риса (Далянь, Китай) → → обработка HCl → обжиг [2, 3]	Аморфное	99.2	0.4	0.056	0.023	Есть (см. рисунок, 1)
2	Тот же; после нагрева до 1000°C	Кристаллическое (кristобалит)	99.7	—	0.056	0.023	Нет (см. рисунок, 2)
3	Шелуха риса (Черниговка, Приморский край) → обработка HCl → → обжиг [2, 3]	Аморфное	99.3	0.1	0.091	0.015	Есть (схожий с рисунком, 1)
4	Шелуха риса (Черниговка, Приморский край) → обработка NaOH → → фильтрация → осаждение из фильтрата раствором HCl [10]	»	88.5	11.3	0.028	0.015	Нет
5	Шелуха овса → обжиг [6]	»	75.7	0.2	0.091	0.093	Есть (см. рисунок, 5)
6	Шелуха овса → обработка HCl → → обжиг [6]	»	94.3	0.5	0.049	0.015	Есть (схожий с рисунком, 1)
7	Стебли хвоща лесного → → обработка HCl → обжиг	Аморфно-кристаллическое (кварц)	88.4	1.6	0.140	0.031	Есть (схожий с рисунком, 5)
8	Стебли хвоща зимующего → обжиг	То же	67.8	0.6	1.895	0.379	Есть (схожий с рисунком, 5)
9	Хвоя лиственницы даурской → обжиг	Аморфное	83.7	1.7	0.587	0.248	Есть (схожий с рисунком, 5)
10	Хвоя ели корейской → обжиг	Аморфно-кристаллическое (силикат, оксид и карбонат кальция)	39.6	2.7	0.378	0.743	Есть (см. рисунок, 10)
Минеральное сырье							
11	Реактив SiO ₂ ·nH ₂ O (ГОСТ 4214-78)	Аморфное	88.4	11.5	0.028	н/о	Нет
12	Тот же, после нагрева до 1000°C	»	99.9	—	0.028	н/о	»
13	Термальные воды Камчатки [11]	»	94.5	3.4	0.301	0.008	Есть (см. рисунок, 13)
14	Тот же, после нагрева до 1000°C	Кристаллическое (кristобалит)	97.9	—	0.308	0.008	Есть (схожий с рисунком, 5)
15	Силикагель для ТСХ	Аморфное	91.5	8.2	0.021	н/о	Нет
16	Тот же, после нагрева до 1000°C	Аморфно-кристаллическое (кristобалит)	99.7	—			Есть (см. рисунок, 16)
17	Полисорб МП	Аморфное	92.1	7.8	н/о*	н/о	Есть (схожий с рисунком, 16)

Таблица 1 (Продолжение)

№ образца	Источник SiO ₂ , схема получения	Состояние вещества по данным РФА	Содержание, %				Спектр ЭПР
			SiO ₂	H ₂ O	Fe	Mn	
Минеральное сырье							
18	Тот же, после нагрева до 1000°C	Аморфно-кристаллическое (кristобалит, кварц)	99.9	–	н/о	н/о	Нет
19	Диатомит	Аморфно-кристаллическое (тридимит)	67.0	14.0	1.860	0.008	Есть (схожий с рисунком, 13)
20	Микрокремнезем (отходы производства ферросплавов) → обработка HCl → → сушка при 105°C [12]	Аморфно-кристаллическое (маггемит, кристобалит)	91.3	0.2	2.035	0.364	Есть (схожий с рисунком, 5)
21	Микрокремнезем (отходы производства ферросплавов) → обработка NaOH → → фильтрация → осаждение из фильтрата раствором HCl [12]	Аморфное	87.7	3.3	0.140	0.008	Нет

* н/о – не обнаружено (предел обнаружения атомно-абсорбционным методом ионов Fe и Mn менее 0.001%).

дятся в аморфном состоянии, о чем свидетельствует размытый пик на рентгенограмме в области $2\theta = 18-30^\circ$. Ряд образцов кроме аморфной фазы содержат кристаллические: кристобалит (№ 16, 18, 20), кварц (№ 7, 8, 18), тридимит (№ 19), силикат, оксид и карбонат кальция (№ 10), маггемит (№ 20). После нагревания при 1000°C происходит кристаллизация аморфных образцов (№ 1 и 13) с образованием кристобалита (№ 2, 14).

Содержание основного вещества – SiO₂ в исследуемых образцах изменяется от 99.9 до 39.6%. Количество воды в кремнеземе, как показывают результаты термогравиметрического анализа, зависит от исходного сырья, способа получения вещества и изменяется в интервале 0.1–11% (табл. 1).

Из примесных элементов в работе приведены данные атомно-абсорбционного анализа лишь для Fe и Mn, поскольку при комнатной температуре только Fe(III) и Mn(II) имеют спектры ЭПР. Содержание общего железа в исследуемых образцах составляет 0.02–2.03%, марганца – <0.001–0.36% (табл. 1).

Спектры ЭПР одинаковых навесок образцов были записаны на стандартном приборе X-диапазона марки EMX 6.1 (Bruker, ФРГ) при амплитуде ВЧ модуляции постоянного магнитного поля 0.5 мТл и мощности СВЧ поля 20 мВт. Значения g-фактора линий ЭПР калибровали по значению g-фактора

линии спинового резонанса на электронах проводимости наноразмерных частиц металлического лития в эталонном образце LiF:Li (ширина указанного сигнала и значение его g-фактора равны соответственно ~0.027 мТл и 2.002293 ± 0.000003).

Предварительно было установлено, что при откачке исследуемых образцов до 10^{-6} мм рт.ст. ширина линий ЭПР примесных парамагнитных ионов не изменяется. Это свидетельствует о пренебрежимо малом влиянии парамагнитных молекул кислорода, адсорбированных на частицах образца, на скорость релаксации спинов (об отсутствии так называемого «кислородного» эффекта).

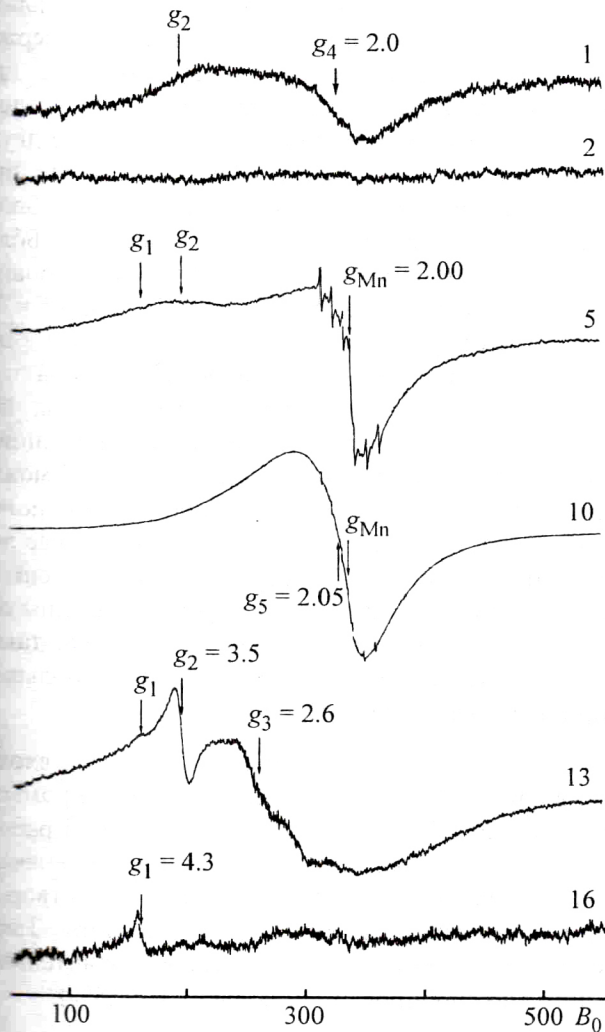
Большинство образцов кремнезема, представленных в табл. 1, имеют спектры ЭПР, состоящие из нескольких резонансных линий. По характерным особенностям спектров ЭПР их можно объединить в пять групп (табл. 2). На рисунке приведены спектры ЭПР шести образцов.

Спектры ЭПР образцов первой группы (№ 5, 7–9, 10, 14, 20) (см. рисунок, 5, 10) являются типичными для высокоспиновых состояний ионов с $3d^5$ -конфигурацией [Mn(II) или Fe(III)] в кристаллическом поле слабоискаженного октаэдра или тетраэдра [13–16]. Наличие характерного секстета линий сверхтонкой структуры на широкой асимметричной линии с $g \approx 2.05$ указывает на присутствие в них

Таблица 2

Классификация образцов диоксида кремния по их спектрам ЭПР

Группа	№ образца SiO ₂ (табл. 1)	Особенности спектра ЭПР
I	5, 7-9, 10, 14, 20	Интенсивные сигналы ионов Fe(III) и Mn(II), находящихся в слабоискаженном октаэдрическом кристаллическом поле
II	16, 17	Слабые сигналы ионов Fe(III), находящихся в сильноискаженном октаэдрическом кристаллическом поле
III	13, 19	Сигналы суперпарамагнитных частиц Fe ₂ O ₃ с разной структурой
IV	1, 3, 6	Сигналы ионов Fe(III), занимающих не менее двух структурно неэквивалентных позиций существенно различного типа
V	2, 4, 11, 12, 15, 18, 21	Спектр ЭПР отсутствует



Спектры ЭПР образцов диоксида кремния.
 B_0 – напряженность магнитного поля (мТл).
 X-Диапазон, 300 К.

Номера спектров – номера образцов в табл. 1.

ионов Mn(II), что согласуется и с данными элементного анализа (табл. 1). Значения постоянной сверхтонкой структуры $A_{СТС} = 8.6$ мТл и фактора спектроскопического расщепления $g_{Mn} \approx 2.00$, рассчитанные по значениям магнитного поля для линий указанного секстета, присущи ионам марганца в кислородном окружении [13]. Большая ширина ($\delta B \approx 60$ мТл) и асимметричность линии с g_5 могут быть следствием наложения линий сверхтонкой структуры Mn(II) для четырех электронных магнитных квантовых переходов при всех возможных ориентациях частичек порошка исследуемого вещества относительно внешнего постоянного магнитного поля. Однако в спектре образца № 10 указанные две особенности линии с g_5 могут быть объяснены и наложением линий ЭПР Mn(II) и Fe(III), так как согласно данным табл. 1 содержание железа в этом веществе составляет 0.38%. Отметим, что спектры образцов № 5, 7-9, 14, 20 содержат также слабые линии с $g_1 = 4.3$ и $g_2 = 3.5$.

Группа I состоит из образцов, полученных из разных растений двустадийным окислительным обжигом исходного сырья (образцы № 5, 7-9, 10), зола которых содержит большое количество примесных элементов, как и отходы производства ферросплавов (№ 20) и термальные воды (№ 14). Содержание сорбированной воды в этих (непрокаленных) образцах находится в интервале 0.2-2.7%.

К следующим трем группам относятся образцы, спектры ЭПР которых содержат резонансные линии с эффективными значениями g -факторов, существенно большими значения g -фактора свободного электрона (2, 0023).

В спектре ЭПР образцов № 16, 17 (см. рисунок, 16) (группа II) регистрируется только слабоинтенсивная линия с $g_1 \approx 4.3$. Согласно расчетам [13, 14] этот сигнал может принадлежать изолированным высокоспиновым ионам Fe(III) и(или) Mn(II), находящимся в октаэдрическом кристаллическом поле с сильным ромбическим или тетрагональным искажением. С учетом данных атомно-абсорбционного анализа образца № 16, в котором отсутствуют ионы Mn(II) (табл. 1), линия с $g_1 \approx 4.3$ была отнесена к ионам Fe(III). Указанная линия регистрируется также в образце № 13 (см. рисунок, 13) и, возможно, вносит некоторый вклад в широкие низкополевые линии спектров ЭПР образцов № 1 (см. рисунок, 1) и 5 (см. рисунок, 5), содержащих 0.05–0.3% железа и 0.008–0.9% марганца (табл. 1).

В спектре ЭПР образцов № 13 и 19 (см. рисунок, 13) (группа III) хорошо наблюдаются линии с g_1 и g_2 около 3.5. Эти же линии, но меньшей интенсивности присутствуют также в спектрах ЭПР образцов № 1, 3 и 5. Линия с g_2 , как и линия с g_1 , может принадлежать высокоспиновым ионам Fe(III) и(или) Mn(II) в октаэдрическом кристаллическом поле с сильным ромбическим или тетрагональным искажением [13, 14]. Однако отсутствие в спектре ЭПР образца № 13 (см. рисунок, 13) линий сверхтонкой структуры Mn(II) свидетельствует о том, что основной вклад в них вносят ионы Fe(III). Широкий сигнал ЭПР, характеризующийся эффективным значением $g_3 \approx 2.6$, состоит из нескольких частично разрешенных компонент. Поскольку эффективные значения их g -фактора существенно больше значения g -фактора свободного электрона, их можно интерпретировать как принадлежащие суперпарамагнитным частицам оксида железа с различной структурой [17]. Например, наряду с частицами с тригональной решеткой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образце могут присутствовать и частицы с кубической решеткой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также кластеры переменного состава Fe_xO_y . В образцах кремнезема этой группы, полученных из термальных вод (№ 13) и диатомита (№ 19), спектр ЭПР ионов железа наиболее разнообразен.

В спектре ЭПР образцов № 1, 3 и 6 (см. рисунок, 1) (группа IV) наряду с линией с g_2 присутствует также линия с $g_4 \approx 2.0$. Как уже отмечалось, наличие в железосодержащих образцах линии с таким значением g -фактора указывает на присутствие в них ионов Fe(III), расположенных в кристаллическом поле слабоискаженного октаэдра или тетраэдра [13–16]. Следовательно, в этом образце ионы Fe(III) занимают не менее двух структурно неэквивалентных позиций существенно различного типа.

В группу V входят образцы № 2 (см. рисунок, 2), 4, 11, 12, 15, 18, 21, спектр ЭПР которых не наблюдается. В то же время по данным атомно-абсорбционного анализа во всех них содержится некоторое количество как Fe (от <0.001 до 0.14%), так и Mn (от <0.001 до 0.02%) (табл. 1). Кроме того, в нескольких образцах этой группы (№ 4, 11, 12, 15 и 18) железа содержится даже больше, чем в образцах № 16 и 17, не проявляющих резонансного сигнала с g_1 . Спектр ЭПР фиксируется также и в образце № 6, притом, что содержание железа и марганца в нем примерно такое же, как в образце № 2, и значительно меньше, чем в образце № 21 (табл. 1). Поскольку чувствительность метода ЭПР определяется отношением концентрации парамагнитных центров к ширине резонанса, отсутствие спектра ЭПР в образцах № 2, 4, 11, 12, 15, 18 и 21 очевидно, можно объяснить как малым содержанием в них парамагнитных примесей, так и большей шириной резонансных линий. Меньшее содержание парамагнитных ионов Fe(III) в образце при большем суммарном содержании в нем железа можно истолковать увеличением доли ионов двухвалентного железа, спектр ЭПР от которых при комнатной температуре не наблюдается из-за большой скорости спин-решеточной релаксации. Большая, чем в образцах № 6, 16 и 17, ширина резонансных линий в образцах № 2, 4, 11, 12, 15, 18 и 21 может быть обусловлена большим разбросом в последних потенциала кристаллического поля на примесных парамагнитных ионах, приводящим, как известно [18], к неоднородному уширению линий. Другой причиной сильного уширения линий может быть упорядоченное расположение спинов ионов железа в частицах его оксидов. В этом случае эффективное значение g -фактора резонансного сигнала будет зависеть от размера и формы частицы образца, и как следствие сигнал от порошка таких частиц может не регистрироваться из-за большой ширины результирующей линии.

Большинство образцов оксида кремния(IV), входящих в группу V (табл. 2), получены как в промышленности (№ 11, 12, 15, 18), так и в данной работе (№ 4, 21) по одной схеме: кремнезем вначале выщелачивался из исходного сырья в раствор, а затем осаждался раствором соляной кислоты. Такие (непрокаленные) продукты содержат значительное количество сорбированной воды (3.3–11.5%).

Таким образом, метод ЭПР является перспективным методом экспресс-определения магнитных и локальных структурных характеристик аморфного кремнезема: а) наличия изолированных примесных

ионов в $3d^5$ -конфигурации (железа и марганца), а также примесных магнитно-упорядоченных кластеров и(или) частиц оксидов железа; б) природы ближайших лигандов примесных ионов; в) наличия структурно-неэквивалентных позиций примесных ионов; г) степени искажения октаэдрического кристаллического поля в месте расположения примесного парамагнитного иона; д) степени разброса искажений кристаллического поля по объему зерен (частиц) образца. Информативность метода ЭПР при изучении аморфного кремнезема может быть значительно увеличена путем его совместного использования с другими методами, например методами элементного анализа.

Выводы

1. Методом ЭПР получены сведения о магнитных и локальных структурных особенностях образцов аморфного оксида кремния(IV), выделенных из биогенного сырья (плодовые оболочки риса и овса, хвоя лиственницы и ели корейской, стебли хвоща), в сравнении с образцами, источником которых было минеральное сырье.

2. Установлено, что наличие и природа парамагнитных примесей железа(III) и(или) марганца(II) в аморфном оксиде кремния(IV) зависят от ряда факторов: сырья, из которого получен образец, способа извлечения кремнезема и его термической обработки. По характерным особенностям спектров ЭПР исследованные образцы на пять групп.

Список литературы

[1] Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г. и др. // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И.Менделеева). 2004. Т. 48. № 3. С. 116–124.

- [2] Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 2. С. 324–328.
- [3] Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А. и др. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 1. С. 27–32.
- [4] Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Климова Т.П. // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 6. С. 917–922.
- [5] Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Климова Т.П., Холмеедик А.Н. // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 2. С. 203–206.
- [6] Земнухова Л.А., Будаева В.В., Федорищева Г.А. и др. // Химия раст. сырья. 2009. № 1. С. 147–152.
- [7] Земнухова Л.А., Николенко Ю.М. // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 4. С. 602–608.
- [8] Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Николенко Ю.Н., Куравый В.Г. // Тез. докл. 18-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 2. М.: Граница, 2007. С. 33.
- [9] Матяш И.В., Брик А.Б., Заяц А.П., Мазыкин В.В. Радиоспектроскопия кварца. Киев: Наук. думка, 1987. 168 с.
- [10] Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г.Линдсена. М.: Мир, 1973. 248 с.
- [11] Потанов В.В. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 101–111.
- [12] Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Шкорина Е.Д. и др. // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 4. С. 529–535.
- [13] Nicklin R.C., Farach H.A., Poole C.P. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. N 8. P. 2998–3005.
- [14] Fucheng L. // Scientia Sinica A. 1982. V. 25. N 12. P. 1298–1304.
- [15] Toderas M., Ardelean I. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2007. V. 9. N 3. P. 629–632.
- [16] Ardelean I., Andronache C., Cimpean C., Pascuta P. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2006. V. 8. N 4. P. 1372–1376.
- [17] Wejchan-Judek M., Hoffmann S.K., Goslar J., Garbarczyk J. // Acta Phys. Polonica A. 2005. V. 108. N 1. P. 107–112.
- [18] Weil J., Bolton J.R. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. New Jersey: Wiley-Intersci., 2007. 664 p.