

ШПИНЕЛИ ОТ ТИПА A_2TiO_4

М. Дойнов, Л. Бозаджиев, Т. Димова

SPINELS FOR TYPE A_2TiO_4

M. Doynov, L. Bozadjiev and T. Dimova

E-mail: misho50078@abv.bg

ABSTRACT

The following spinels with converse structure were received from oxides with cleanness p and pa: Mg_2TiO_4 ; Zn_2TiO_4 ; Co_2TiO_4 ; Ni_2TiO_4 ; Cu_2TiO_4 and Mn_2TiO_4 . The synthesis was carried out using a ceramic technology in the temperature interval of 900 to 1500 °C at a step by 100 °C and retained for 1 hour. The optimal synthesis temperatures for the studied compounds were defined through X-ray analysis and infra - red spectroscopy.

Key words: spinel, A_2TiO_4 , kandilite

ВЪВЕДЕНИЕ

Чрез рентгенофазов анализ и електронна микроскопия е изучена морфологията на тънък филм от Mg_2TiO_4 , използван като подложка за свръхпроводящ $YBa_2Cu_3O_7$ (1). Изследвана е системата $MgAl_2O_4 - Mg_2TiO_4$, и е установено, че при температура над 1380 °C, компонентите на системата се разлагат и се образува $MgTiO_3$ (2).

Получен е много тънък филм от Mg_2TiO_4 , в реактор от металоорганични съединения (3). Филмът се е образувал от топлата страна на реактора и чрез рентгенофазов анализ е установено наличието на минерала.

Получен е минерален прах от Mg_2TiO_4 при температура 1500 °C от суровини - оксидите на магнезия и титана. Коефициентът на лъчепречупване на получения кристален прах е 2.05 (4-5).

Установена е областта на образуване на Zn_2TiO_4 в тройната система $ZnO-AO_2-Nb_2O_5$, където $A=Ti$; Zr и Sn, изследвана при температури до 1473 K. (6).

Установено е, че в системата $Zn_2TiO_4 - Co_2TiO_4 - Ni_2TiO_4$ има керамични пигменти с червен, портокалов и кафяв цвят (7).

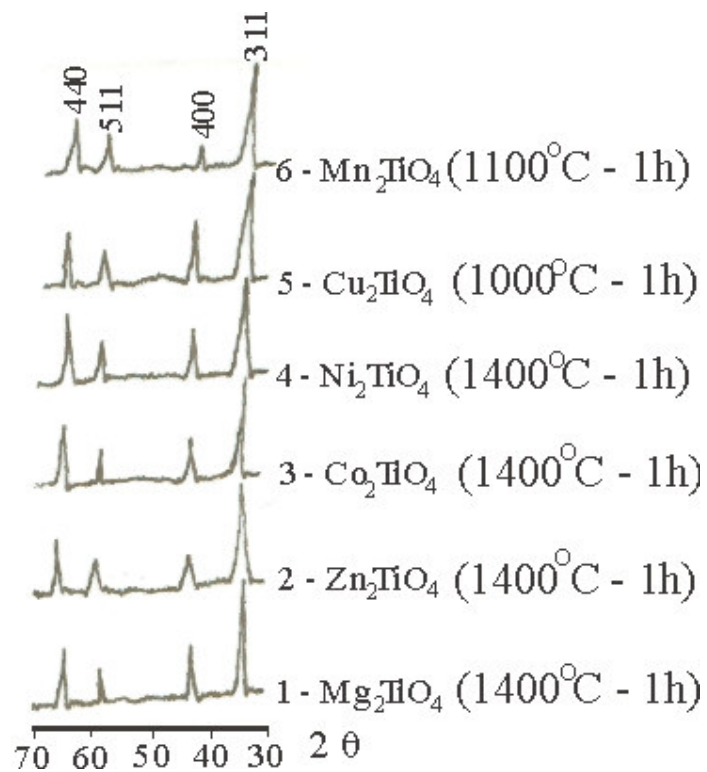
ЕКСПЕРИМЕНТ

От оксиди с чистота ч и чза са синтезирани шпинели от втори тип с обща формула - A_2TiO_4 , където $A = Mg, Zn, Co, Ni, Cu$ и Mn . Изходните компоненти – оксиди ($MgO, ZnO, CoO, NiO, CuO, MnO_2$ и TiO_2) след претегляне за всяка маса поотделно и смесване, се подлагат на хомогенизация в порцеланова топкова мелница при съотношение материал : мливни тела 1:2. Така получените маси се пресуват при налягане 50 МПа и изпичат в суперканталова пещ “Naber” в температурния интервал от 900 до 1500 °C, през всеки 100 °C, със задръжка при всяка температура от 1 h.

Химичният състав на изходните маси за шпинели се дава в таблица 1. Дифрактограмите на изпечените при различни температури образци са представени в таблица 2 и на фиг. 1, а спектрограмите им – на фиг. 2.

Таблица 1. Състав на масите за шпинели

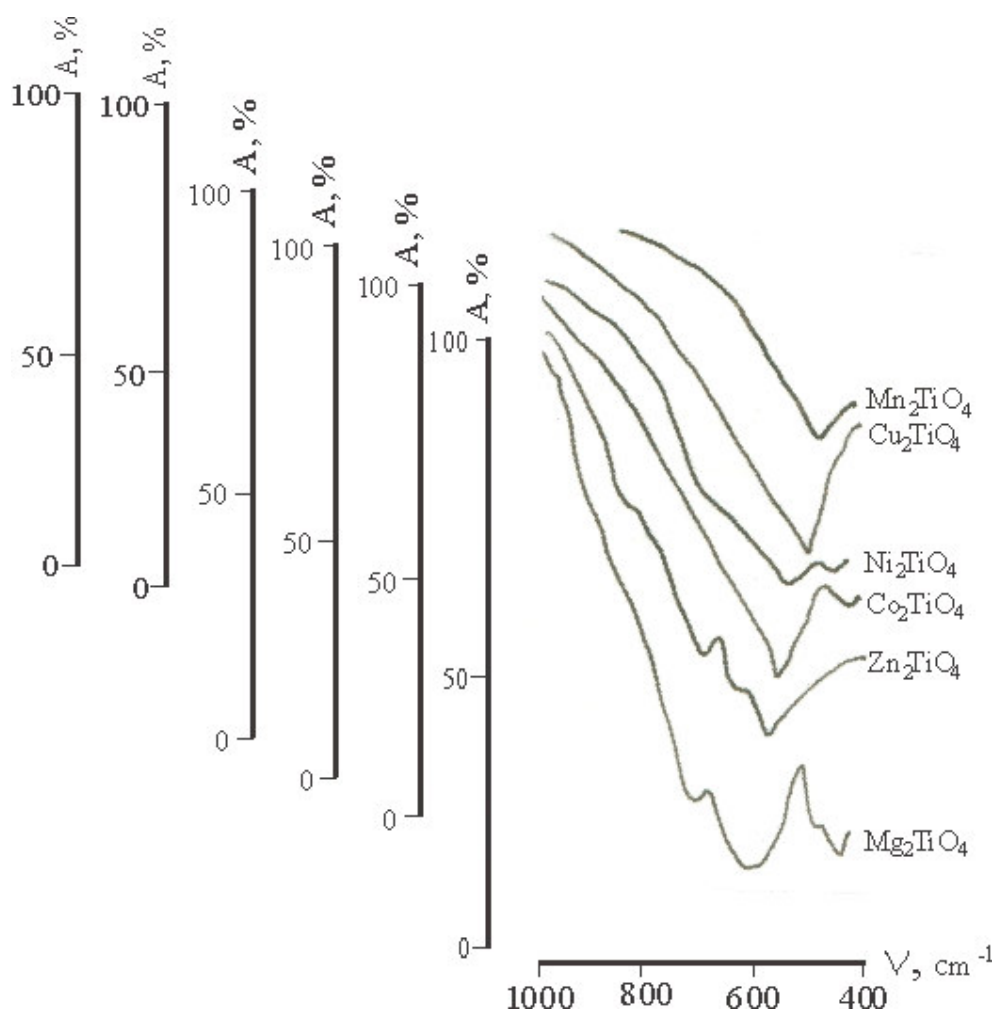
№	Шпинел	Компоненти, мас. %							Сума
		MgO	ZnO	CoO	NiO	CuO	MnO ₂	TiO ₂	
1	Mg ₂ TiO ₄	50.21						49.79	100.00
2	Zn ₂ TiO ₄		67.08					32.92	100.00
3	Co ₂ TiO ₄			65.23				34.77	100.00
4	Ni ₂ TiO ₄				65.15			34.85	100.00
5	Cu ₂ TiO ₄					66.62		33.43	100.00
6	Mn ₂ TiO ₄						63.97	36.03	100.00



Фиг. 1. Дифрактограми на синтезираните шпинели.

Таблица 2. Междуплоскостни расстояния (d), интензитет (I) и параметри на елементарната клетка (hkl) на шпинелните от типа A_2TiO_4

Mg_2TiO_4		Zn_2TiO_4		Co_2TiO_4		Ni_2TiO_4		Cu_2TiO_4		Mn_2TiO_4		h k l
1400 °C-1h		1400 °C-1h.		1400 °C -1h		1400 °C-1h		1000 °C-1h		1100 °C-1h		
d, nm	I/I ₁ ,%	d, nm	I/I ₁ ,%	d, nm	I/I ₁ ,%	d, nm	I/I ₁ ,%	d, nm	I/I ₁ ,%	d,nm	I/I ₁ ,%	
0.253	100	0.253	100	0.251	100	0.253	100	0.253	100	0.253	100	311
0.210	50	0.210	40	0.211	40	0.210	50	0.210	60	0.210	40	400
0.167	40	0.160	40	0.161	30	0.169	30	0.162	30	0.162	50	511
0.149	60	0.148	50	0.146	50	0.148	60	0.148	50	0.148	60	440



Фиг. 2. Спектрограми на шпинелите от втори тип

ДИСКУСИЯ

Съединението Mg_2TiO_4 е известно като Кандилит и е минерал от рутиловата група. Съединенията Zn_2TiO_4 , Co_2TiO_4 , Ni_2TiO_4 , Cu_2TiO_4 и Mn_2TiO_4 са изотипни на кандилита, кристализиращ в хексоксаедричния клас на кубичната сингония със симетрия $Fd\bar{3}m$ (8). Рентгеновата плътност на получените шпинели варира от 4030 до 4750 kg/m^3 а твърдостта по Моос – 7.

Като изходни суровини за получаване на шпинели са използвани оксидите: MgO , ZnO , CoO , NiO , CuO , MnO_2 и TiO_2 . Синтезът е осъществен по керамична технология, която включва смилане и хомогенизация на масите, пресуване при влажност 8 % и последващо изпичане в суперканталова пещ „Naber” при температури от 900 до $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ през $100 \text{ }^\circ\text{C}$, за време 1 час.

Оптималната температура за синтез на Mg , Zn , Co и Ni шпинели е $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ - 1h; за Cu_2TiO_4 – $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ – 1h, а за Mn_2TiO_4 – $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ – 1h. Инфрачервените спектри на шпинелите имат интензивни ивици на поглъщане в нискочестотната област: $580 - 500 \text{ cm}^{-1}$ и $540 - 440 \text{ cm}^{-1}$ (фиг. 2).

Шпинелите от типа A_2TiO_4 се идентифицират по характерните за тях междуплоскостни разстояния (d , nm), параметъра на елементарната клетка (a_0) и рентгеновата плътност (ρ , kg/m^3) (фиг. 1 и табл. 2):

Mg_2TiO_4 – a_0 0.832 nm, ρ_p 3580 kg/m^3 ,
 d , nm: 0.253-0.147-0.210.

Zn_2TiO_4 – a_0 0.837 nm, ρ_p 5540 kg/m^3 ,
 d , nm: 0.253-0.148-0.210.

Co_2TiO_4 – a_0 0.826 nm, ρ_p 5450 kg/m^3 ,
 d , nm: 0.251-0.146-0.211.

Ni_2TiO_4 – a_0 0.826 nm, ρ_p 5230 kg/m^3 ,
 d , nm: 0.253-0.148-0.210.

Cu_2TiO_4 – a_0 0.837 nm, ρ_p 5450 kg/m^3 ,
 d , nm: 0.253-0.210-0.148.

Mn_2TiO_4 – a_0 0.837 nm, ρ_p 5060 kg/m^3 ,
 d , nm: 0.253-0.148-0.210.

Инфрачервените спектри на шпинелите A_2TiO_4 имат широка интензивна ивица на поглъщане в областта от 608 до 500 cm^{-1} дължаща се на връзката $Ti - O$. При замяната на тетраедричния катион $A = Mg, Zn, Co, Ni, Cu, Mn$ при постоянен октаедричен катион $B = Ti$ в шпинела A_2BO_4 води до изместване на интензивната ивица на поглъщане към нискочестотната област (ν , cm^{-1}): 608 – за Mg_2TiO_4 , 600 – за Zn_2TiO_4 , 590 – за Co_2TiO_4 ,

542 – за Ni_2TiO_4 , 504 – за Cu_2TiO_4 500 – за Mn_2TiO_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Чрез твърдофазов синтез са получени шпинели от типа A_2TiO_4 изотипни с кандилита. Установени са техните оптимални температури на синтез: $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ за Mg_2TiO_4 , Zn_2TiO_4 , Co_2TiO_4 и Ni_2TiO_4 , $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ за Cu_2TiO_4 и $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ за Mn_2TiO_4 . Определени са техните диагностични спектри - параметрите на елементарните им клетки, рентгеновата плътност, характерните междуплоскостни разстояния и ивици на поглъщане в инфрачервената област.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heavke H., H. P.Lang, R.Sum, H.J.Guentherodt, L.Berthold and D.Hesse, Mg_2TiO_4 as a novel substrate for high-temperature superconducting thin films, *Applied Physics Letters*, vol. **61**, no. 9, (1992) p. 2359-2361.
2. Petrova M. A., G. A.Mikirticheva, A. S.Novikova and V.F.Popova, Spinel solid solutions in the systems $MgAl_2O_4 - ZnAl_2O_4$ and $MgAl_2O_4 - Mg_2TiO_4$, *J. Mater. Res.*, vol. **12**, No. 12 (1997) p. 2584.
3. Zeng J., H.Wang, S.Shang, Z.Wang and C.Lin, Preparation of textured Mg_2TiO_4 thin films on Si substrate by atmospheric pressure metallorganic chemical vapour deposition, *J. Materials Science*, vol. **8**, No 3 (1997) p. 159-162.
4. Shindo I., S.Kimura and K.Kitamura, Growth of Mg_2TiO_4 single crystals by the floating zone method, *J. Mater. Sci.*, vol. 14, No 8 (1979) p. 1901-1906.
5. Stubicar M., A.Tonejc and N.Stubicar, X-ray diffraction study of microstructural evolutions of some $MgO-TiO_2$ and $MgO-Al_2O_3$ powder mixtures during high-energy ball milling and postannealing, *J. Croatian Society*, (2001) 459-466.
6. Baumgartner A. and R. Blachnik, Isothermal sections in the systems $ZnO-AO_2-Nb_2O_5$ ($A=Ti, Zr, Sn$) at 1473 K, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. **210** (1994) p. 75-81.
7. Eppler R. A., Inverse spinel pigments, *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. **66**, Issue 11 (1983) p. 794.
8. Костов Н., *Минералогия*, Техника, София, 1993, с. 273.

Представена за печат на 12.10.2006 г.