

## Синтез на керамични пигменти с основен минерал от рутиловата група - обърнат шпинел

Михаил Дойнов, Цветан Димитров

*Synthesis of ceramic pigments with the essential mineral of rutile group: Invers spinel Synthesized and characterized are ceramic pigments having a composition of kandleite the same structure and  $A_2TiO_4$  general formula, wherein:  $A = Zn, Co, Ni, Cu, Mn$ . The compounds were synthesized in the laboratory, in addition to the optimum temperatures of the synthesis are set and their interplanar distances.*

**Key words:** *qandilite, ceramic technology, rutil group*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Синтезирани са нанокристали от  $Zn_2TiO_4$ , по метода на термичното окисление. Изходната смес е хомогенизирана с поливинилов алкохол и е накалявана в продължение на 24 h при 600, 700 и 800 °C и въздушна среда (1). Размерите на кристалите са от 30 до 300 nm.

При разлагане на смес от  $CoTiO_3$  и  $Co_3O_4$ , при температура под 1000 K и при термодинамично равновесие, са открити следи от обърнат шпинел –  $Co_2TiO_4$ . Установено е, че при повишаване на дифузионната агресия при намаляване на температурата нараства количеството на шпинела (2).

При изследване кинетиката на Ni съдържащ катализатор спрямо повишаване на температурата, при стойности над 600 °C активна безкислородна среда, се установява наличие на обърнат шпинел –  $Ni_2TiO_4$ . Установено е, че това съединение намалява активната повърхност на катализаторната смес. (3)

Обърнатите или инверсни шпинели, се наричат така, поради сходството им със структурата на обикновения шпинел –  $MgAl_2O_4$ , но с обърнатата структура. Общата им формула е  $A_2BO_4$  (4).

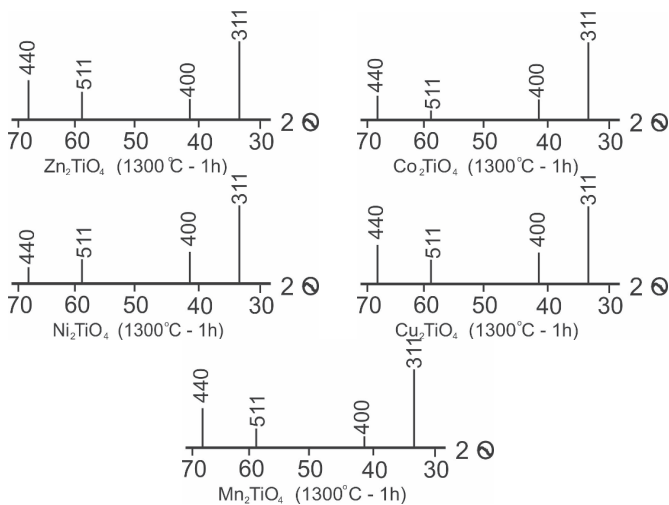
### ЕКСПЕРИМЕНТ

От оксиди с чистота ч и чза са синтезирани шпинели от втори тип с обща формула  $A_2TiO_4$ , където  $A = Zn, Co, Ni, Cu$  и  $Mn$ . Изходните оксиди ( $ZnO, CoO, NiO, CuO, MnO$  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 MPa и изпичат в суперканталова пещ "Naber" в температурния интервал от 600 до 1300 °C, през всеки (50) 100 °C, със задръжка при всяка температура от 1 h.

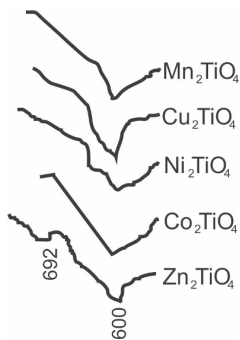
Химичният състав на изходните маси за шпинели от типа  $A_2TiO_4$  са дадени в табл. 1. Дифрактограмите на изпечените при различни температури образци са представени на фиг. 1, а инфрачервените им спектри – на фиг. 2. Параметрите на елементарните клетки, рентгеновата плътност и характерните междуплоскостни разстояния на синтетичните шпинели от втори тип са дадени в табл. 2. Индексирването на дифрактограма на кандилит  $Mg_2TiO_4$  и нейното сравнение с еталонна дифрактограма се дава в табл. 3. Установените цветови координати са изобразени графично на фиг. 3.

Таблица 1. Състав на масите за шпинели от типа  $A_2TiO_4$

Шпинели $A_2TiO_4$	Компоненти, мас. %						Сума
	ZnO	CoO	NiO	CuO	MnO	TiO <sub>2</sub>	
$Zn_2TiO_4$	67,08					32,92	100,00
$Co_2TiO_4$		65,23				34,77	100,00
$Ni_2TiO_4$			65,15			34,85	100,00
$Cu_2TiO_4$				66,62		33,43	100,00
$Mn_2TiO_4$					63,97	36,03	100,00



Фиг. 1. Щрих дифрактограми на шпинелите от втори тип



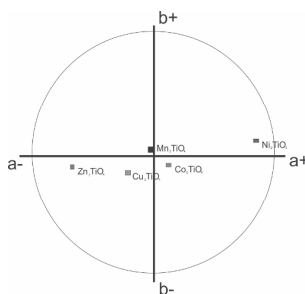
Фиг. 2. Инфрачервени спектри на шпинели от втори тип ( $1100^\circ C - 1h$ )

Таблица 2. Параметри на елементарните клетки ( $a_0$ ), рентгенова плътност ( $\rho_p$ ), характерни междуплоскостни разстояния ( $d$ ), ивици на поглъщане ( $u$ ) и абсорбция ( $A$ ) на шпинели от типа  $A_2TiO_4$

Шпинели $A_2TiO_4$	$a_0$ , nm	$\rho_p$ , g/cm <sup>3</sup>	$d$ , nm ( $I/I_1$ , %)	$u$ , cm <sup>-1</sup> ( $A$ , %)	Цвят
$Zn_2TiO_4$	0,842	5,44	0,253(100) – 0,149(50) – 0,210(40)	692(68)-600(100)	светло-зелен
$Co_2TiO_4$	0,836	5,26	0,251(100) – 0,148(50) – 0,211(40)	590(100)-404(72)	светло-син
$Ni_2TiO_4$	0,837	5,23	0,253(100) – 0,148(60) – 0,210(50)	542(100)-411(95)	кафяв
$Cu_2TiO_4$	0,842	5,36	0,253(100) – 0,149(50) – 0,210(60)	504(100)	син
$Mn_2TiO_4$	0,844	4,93	0,253(100) – 0,149(60) – 0,162(40)	500(100)	черен

Таблица 3. Индексиране на дифрактограма на  $Zn_2TiO_4$  и сравнението и с еталонна дифрактограма на кандилит по ICPDS

$Zn_2TiO_4$ , $a_0$ 0,842 nm			Кандилит $Mg_2TiO_4$ 25 - 1157	
$d$ , 10, nm	$I/I_1$ , %	$hkl$	$d$ , Å	$I/I_1$ , %
4,874	20	111	4,876	45
2,531	100	311	2,544	100
2,104	40	400	2,110	60
1,620	40	511	1,624	30
1,491	50	440	1,492	50



Фиг. 3. Цветови координати на керамични пигменти по системата CIElab

### РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Шпинелите от втори тип имат обща формула  $A_2TiO_4$ , където  $A^{2+}$  може да бъде  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и др.

Като изходни суровини за получаване на шпинели от типа  $A_2TiO_4$  са използвани оксидите:  $ZnO$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ ,  $MnO$  и  $TiO_2$  (Табл. 1). 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 600 до 1300 °C през (50) 100 °C, за време 1 h.

Оптималната температура за синтез на  $Zn_2TiO_4$ ,  $Co_2TiO_4$  и  $Ni_2TiO_4$  е  $1200\text{ }^\circ\text{C} - 1\text{h}$ ; за  $Cu_2TiO_4 - 1000\text{ }^\circ\text{C} - 1\text{h}$ , а за  $Mn_2TiO_4 - 1100\text{ }^\circ\text{C} - 1\text{h}$ .

Шпинелите от типа  $A_2TiO_4$  се характеризират със следните параметри на елементарната клетка ( $a_0$ ), рентгенова плътност ( $\rho_p$ ) и междуплоскостни разстояния ( $d$ ):

$Zn_2TiO_4 - a_0\ 0,842\ \text{nm}$ ,  $\rho_p\ 5,44\ \text{g/cm}^3$ ,  $d,\ \text{nm}: 0,253-0,149-0,210$ .

$Co_2TiO_4 - a_0\ 0,836\ \text{nm}$ ,  $\rho_p\ 5,26\ \text{g/cm}^3$ ,  $d,\ \text{nm}: 0,251-0,148-0,211$ .

$Ni_2TiO_4 - a_0\ 0,837\ \text{nm}$ ,  $\rho_p\ 5,23\ \text{g/cm}^3$ ,  $d,\ \text{nm}: 0,253-0,148-0,210$ .

$Cu_2TiO_4 - a_0\ 0,842\ \text{nm}$ ,  $\rho_p\ 5,36\ \text{g/cm}^3$ ,  $d,\ \text{nm}: 0,253-0,210-0,149$ .

$Mn_2TiO_4 - a_0\ 0,844\ \text{nm}$ ,  $\rho_p\ 4,93\ \text{g/cm}^3$ ,  $d,\ \text{nm}: 0,253-0,149-0,162$ .

Съединенията  $Zn_2TiO_4$ ,  $Co_2TiO_4$ ,  $Ni_2TiO_4$ ,  $Cu_2TiO_4$  и  $Mn_2TiO_4$  са изотипни на кандилита, кристализиращ в хексоксaedричния клас на кубичната сингония със симетрия  $Fd\bar{3}m$ . Рентгеновата плътност на получените шпинели варира от 3,58 до  $5,44\ \text{g/cm}^3$ .

Инфрачервените спектри на шпинелите от втори тип имат интензивни ивици на поглъщане в нискочестотната област от  $1000$  до  $400\ \text{cm}^{-1}$ :  $692$  и  $600\ \text{cm}^{-1}$  за  $Zn_2TiO_4$ ;  $590$  и  $404\ \text{cm}^{-1}$  за  $Co_2TiO_4$ ;  $542$  и  $411\ \text{cm}^{-1}$  за  $Ni_2TiO_4$ ;  $504\ \text{cm}^{-1}$  за  $Cu_2TiO_4$  и  $500\ \text{cm}^{-1}$  за  $Mn_2TiO_4$ .

Инфрачервените спектри на шпинелите от втори тип  $A_2TiO_4$ , където  $A^{2+}$  - тетраедричен, а  $Ti^{4+}$  - октаедричен катион, позволяват да се проследи изменението на спектъра и да се разкрият кристалохимични нюанси при замаята на един тетраедричен катион с друг. Замаяната на  $Mg$  в структурата на кандилита  $Mg_2TiO_4$  с  $Zn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$  и  $Mn$  води до изместване на интензивната ивица на поглъщане при  $608\ \text{cm}^{-1}$  към нискочестотната област ( $\nu,\ \text{cm}^{-1}$ ):  $600$  - за  $Zn_2TiO_4$ ,  $590$  - за  $Co_2TiO_4$ ,  $542$  - за  $Ni_2TiO_4$ ,  $504$  - за  $Cu_2TiO_4$ ,  $500$  - за  $Mn_2TiO_4$ .

## ИЗВОДИ

Чрез твърдофазов синтез са получени шпинели от типа  $A_2TiO_4$ , изотипни с кандилита. Установени са техните оптимални температури на синтез:  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  за  $Zn_2TiO_4$ ,  $Co_2TiO_4$  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 диагностичните им спектри - параметрите на елементарните им клетки, рентгеновата плътност, характерните междуплоскостни разстояния и ивици на поглъщане в инфрачервената област.

## ЛИТЕРАТУРА:

[1] Santhaveesuk T., D. Wongratanaphisan, N. Mangkorntong, S. Choopun,  $Zn_2TiO_4$  Nanostructures Prepared by Thermal Oxidation Method, *Advanced Materials Research* Vols. 55-57 (2008) pp 641-644.

[2] Inagaki M., S. Naka, Decomposition of  $Co_2TiO_4$  spinel below 1000 K, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 13, Issue 4, 1975, Pages 365-367.

[3] Jong-Woo Jeong, Jong-Hui Park, Sung-Woo Choi, Kyung-Hee Lee, Chang-Seop Lee, Catalytic Effects and Characteristics of Ni-based Catalysts Supported on  $TiO_2$ - $SiO_2$  Xerogel, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2007, Vol. 28, No. 12.

[4] Рябухин А., Оксидшпинели типа 2 - 4, Челябин. Науч. Центра, 1, 26-28, 2002.

## За контакти:

Д-р Михаил Дойнов, Лукойл Нефтохим АД гр. Бургас, e-mail: mihaildoy@abv.bg  
Доц. д-р Цветан Димитров, РУ"Ангел Кънчев" Филиал Разград, катедра „Химия и химични технологии“; e-mail: tz\_dimitrow@abv.bg

Докладът е рецензиран