

## Синтез, изследване и свойства на кандилит

Михаил Дойнов

*Synthesis and study of properties qandilit: Using ceramic technology from pure oxides, synthesized from the mineral Rutile group - qandilit  $Mg_2TiO_4$ , which has inverse spinel structure. Resulting mineral has been studied and found that he could find application as a ceramic pigment.*

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

### ВЪВЕДЕНИЕ

Чрез рентгенофазов анализ и електронна макроскопия е изучена морфологията на тънък филм от  $Mg_2TiO_4$  - кандилит, на който е изчислена свободната и активираща енергия, както и конфигуриращата структурата ентропия [1]. Чрез зол-гел технология е синтезиран кандилит, като в последствие е изследвано изоморфното заместване на  $Ti^{4+}$  с  $Mn^{4+}$ [2].

Изследвани са диелектричните свойства на синтезирана керамика от много тънък филм  $Mg_2TiO_4$ , като са установени нарушения в структурата при изоморфно заместване с структурата на кандилит  $Mg^{2+}$  с  $Zn^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , дължащи се вероятно на различното различната кинетика при образуването на сплави [3]. Изследвано е нарастването на монокристали от кандилит посредством нагряване на изходна смес в четири различни пещи. С помощта на рентгенофазов анализ е установено, че структурата на  $Mg_2TiO_4$  остава инверсна и без промяна [4]. Относителността на минерала кандилит и изоморфните му модификации към групата на шпинела е изследвана и установена в [5]. Освен инверсната шпинелна структура е налице и неограничена смесимост между инверсните шпинели с кандилит.

На основа синтетичен кандилит са изработени и изследвани микровълнови диелектрични материали [6]. Наноматериали от кандилит с  $Mn^{4+}$  се използват за легиране на стомани и предпазването им от корозия [7].

### ЕКСПЕРИМЕНТ

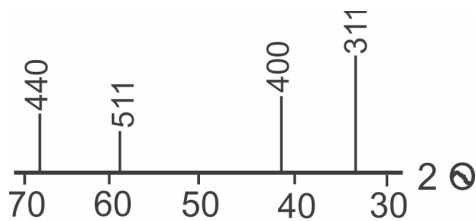
От оксиди с чистота ч и чза е синтезиран шпинел от втори тип, монерал от рутиловата група - кандилит  $Mg_2TiO_4$ . Изходните оксиди ( $MgO$  и  $TiO_2$ ) след претегляне поотделно и смесване, се подлагат на хомогенизация в порцеланова топкова мелница при съотношение материал : мливни тела 1:2. Така получената маса се пресува при налягане 50 МПа и изпича в суперканталова пещ "Naber" в температурния интервал от 1000 до 1400 °С, през всеки 100 °С, със задръжка при всяка температура от 1 h.

Химичният състав на изходната маса за кандилит е дадена в табл. 1. Дифрактограма на изпечения образец е представен на фиг. 1, а инфрачервения им спектр – на фиг. 2. Параметрите на елементарните клетки, рентгеновата плътност и характерните междуплоскостни разстояния на синтетичния кандилит е даден в табл. 2. Индексирането на дифрактограма на кандилит  $Mg_2TiO_4$  и нейното сравнение с еталонна дифрактограма се дава в табл. 3.

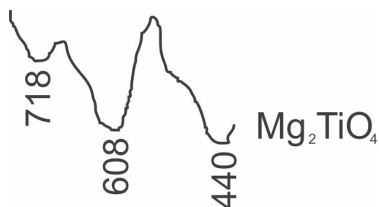
Цветът на синтетичния кандилит е установен посредством колориметрично измерване и е графично представен на фиг. 3.

Таблица 1  
Химичен състав на изходната маса за синтез на кандилит

Кандилит	Компоненти, мас. %		Сума
	MgO	TiO <sub>2</sub>	
$Mg_2TiO_4$	50,23	49,77	100,00



$Mg_2TiO_4$  (1300°C - 1h)  
Фиг. 1. Дифрактограма на кандилит



Фиг. 2. Инфрачервен спектър на кандилит

Таблица 2

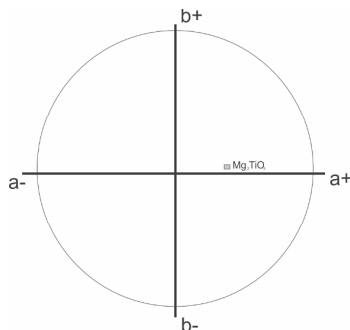
Параметър на елементарната клетка ( $a_0$ ), рентгенова плътност ( $\rho_p$ ), характерни междуплоскостни разстояния ( $d$ ), ивици на поглъщане ( $\mu$ ) и абсорбция ( $A$ ) на синтетичен кандилит  $Mg_2TiO_4$

Шпинели $A_2TiO_4$	$a_0$ , nm	$\rho_p$ , g/cm <sup>3</sup>	$d$ , nm ( $I/I_1$ , %)	$\mu$ , cm <sup>-1</sup> ( $A$ , %)
$Mg_2TiO_4$ кандилит	0,843	3,58	0,253(100)– 0,149(60) – 0,210(50)	718(70)- 608(100)-440(95)

Таблица 3

Индексиране на дифрактограма на кандилит  $Mg_2TiO_4$  и сравнението и с еталонна дифрактограма по ICPDS

Кандилит $Mg_2TiO_4$ , $a_0$ 0,843 nm			Кандилит $Mg_2TiO_4$ 25 - 1157	
$d \cdot 10$ , 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	50	400	2,110	60
1,620	40	511	1,624	30
1,491	60	440	1,492	50



Фигура 3. Графично изображение на цвета на синтетичния кандилит.

### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Шпинелите от втори тип, наричани още инверсни шпинели, 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 кандилит  $Mg_2TiO_4$  са използвани оксидите:  $MgO$  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 1000 до 1400 °C през 100 °C, за време 1 h. Оптималната температура за синтез на  $Mg_2TiO_4$  е 1300 °C - 1h (Фиг. 1).

Синтетичния кандилит  $Mg_2TiO_4$  се характеризира със следните параметри на елементарната клетка ( $a_0$ ), рентгенова плътност ( $\rho_p$ ) и междуплоскостни разстояния ( $d$ ):  $Mg_2TiO_4$  –  $a_0$  0,843 nm,  $\rho_p$  3,58 g/cm<sup>3</sup>,  $d$ , nm: 0,253-0,149-0,210.

Кандилита -  $Mg_2TiO_4$  е минерал от рутиловата група, кристализиращ в хексоксаедричния клас на кубичната сингония със симетрия  $Fd\bar{3}m$ . Рентгеновата му плътност варира от 3,58 до 5,44 g/cm<sup>3</sup>. Инфрачервения спектър на кандилита има интензивни ивици на поглъщане в нискочестотната област от 1000 до 400 cm<sup>-1</sup>: при 718, 608 и 440 cm<sup>-1</sup>. 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  $Mg_2TiO_4$ , води до изместване на интензивната ивица на поглъщане при 608 cm<sup>-1</sup> към нискочестотната област.

### ИЗВОДИ

Чрез твърдофазов синтез са получен инверсен шпинел кандилит  $Mg_2TiO_4$ . Установена е оптималната температура на синтез: 1300 °C. Определени са диагностичните спектри - параметрите на елементарните им клетки, рентгеновата плътност, характерните междуплоскостни разстояния и ивици на поглъщане в инфрачервената област. Измерен е цвета – синтетизания кандилит, който може да се използва и като керамичен пигмент.

### ЛИТЕРАТУРА

[1] Hugh S. C., O'neill D., Scott R., The free energy of formation of  $Mg_2TiO_4$  (synthetic qandilite), an inverse spinel with configurational entropy , Eur. J. Mineral. 2005, 17, 315-323.

[2] Ye T., Li S., Wu X., Xu M., Wei X., Wang K., Bao H., Wang J., Chen J., Sol-gel preparation of efficient red phosphor  $Mg_2TiO_4$ :  $Mn^{4+}$  and XAFS investigation on the substitution of  $Mn^{4+}$  for  $Ti^{4+}$ , J. Mater. Chem. C, 2013,1, 4327-4333.

[3] Chen Y., Dielectric properties and crystal structure of  $Mg_2TiO_4$  ceramics substituting  $Mg^{2+}$  with  $Zn^{2+}$  and  $Co^{2+}$ . Journal of Alloys and Compounds Volume 513, 2012, Pages 481–486.

[4] Golubovic A., Radovic M., The growth of  $Mg_2TiO_4$  single crystals using a four-mirror furnace, J. Serb. Chem. Soc. 76 (11) 1561–1566 (2011).

[5] Gittins J., Fawcett J.J., Rucklidge J.C., An occurrence of the spinel end-member  $Mg_2TiO_4$  and related spinel solid solutions, Mineralogical magazine, vol. 45, 1982, 135-7.

[6] Belous A., Ovchar O., Durilin D., Vernadskii V.I., Krzmann M.M., Valant M., Suvorov D., High-Q Microwave Dielectric Materials Based on the Spinel  $Mg_2TiO_4$ , J. Am. Ceram. Soc., 89 [11] 3441–3445 (2006) .

[7] Medic M.M., Brik M.G., Drazic Z., Antic Z.M., Lojpur V.M., Dramicanin M.D., Deep-Red Emitting  $Mn^{4+}$  Doped  $Mg_2TiO_4$  Nanoparticles, J. Phys. Chem. C, 2015, 119 (1), pp 724–730.

**За контакти:**

д-р Михаил Дойнов, Лукойл Нефтохим АД гр. Бургас, e-mail: mihaildoy@abv.bg

**Докладът е рецензиран**