

## مراکز $Ti^{3+}$ در مولیت

عباس بخشنده خیری<sup>۱</sup>، هلموت راگر<sup>۲</sup>

۱. دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان گروه معدن

۲. دانشگاه فیلیپس ماربورگ (آلمان)

*drbakhshandeh@yahoo.com*

### چکیده

در سالین اخیر مولیت اهمیت روزافزونی در صنایع الکترونیک، اپتیک و نسوز بدست آورده است. ساختار مولکولی مولیت دارای تقارن ارتورمبیک با گروه فضایی Pbnm است، که از زنجیره های اکتاهدر  $[AlO_6]$  موازی محور بلوری c تشکیل شده است. این زنجیره های اکتاهدری توسط زنجیره های دوگانه تتراهدر  $[AlO_4]$  و  $[SiO_4]$  بصورت توالی اتفاقی به یکدیگر متصل شده اند. ساختمان مولیت قابلیت به اشتراک گرفتن انواع مختلفی از کاتیون های بیگانه بویژه فلزات واسطه را دارد، که از آن جمله می توان به  $Ti^{3+}$ ،  $Ti^{4+}$ ،  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  اشاره نمود. در این مقاله، مولیت های ذوب شده ریخته گری (Fused-cast mullites) حاوی Ti به روش ERP (Electron Paramagnetic Resonance) مورد مطالعه قرار گرفته اند. هدف از انجام بررسی های EPR بر روی توزیع کاتیون  $Ti^{3+}$  در مولیت، پاسخ به این سؤال است که آیا مراکز تیتان در ساختمان مولیت بیش از یک موقعیت را اشغال می نمایند. بدین منظور نسبت اکسیداسیون احیا تیتان و آهن در مولیت مورد مطالعه، بررسی شد. اندازه گیری های EPR بر روی نمونه های پودری چند بلوری (Polycrystalline) انجام گرفت. طیف های ثبت شده غالباً در دمای متعارف و در باند X (9.5 GHz) اندازه گیری شد.

واژه های کلیدی: مولیت،  $Ti^{3+}$ ، EPR.

## مقدمه

مولیت یک سیلیکات است که در صنایع الکترونیک، اپتیک و نسوز کاربرد بسیار زیادی پیدا کرده است [۱]. آنالیزهای میکروشیمیایی روی مولیت هایی که در آنها حداقل بخشی از تیتان بصورت  $Ti^{3+}$  قرار گرفته است، یک وابستگی معکوس و مستقیم مولکولی مابین  $Ti_2O_3$  و  $Al_2O_3$  نشان می دهند [۲]. بررسی ها توسط اندازه گیری های EPR نشان می دهند که  $Ti^{3+}$  جایگاه یون  $Al^{3+}$  در موقعیت اکتاهداری اشغال می کند [۳].

مولیت دارای فرمول شیمیایی عمومی  $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}\square_x$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) می باشد [۴ و ۵]. بطوریکه  $\square$  یک جای خالی اکسیژن است. ساختار مولکولی مولیت دارای تقارن اورتورومبیک است و با گروه فضایی Pbnm تشریح می شوند. در مقایسه با سیلیمانیت ثابت شبکه ای C نصف می شود. مولیت از زنجیرهای اکتاهدر  $[AlO_6]$  موازی محور بلوری C تشکیل شده است. این زنجیرهای اکتاهداری توسط زنجیرهای دو گانه تتراهدر  $[SiO_4]$  و  $[AlO_6]$  به یکدیگر متصل شده اند [۶ و ۵].

در این کار مولیت های ذوب شده حاوی تیتان توسط EPR مورد بررسی قرار گرفته است. جهت بررسی توزیع کاتیون  $Ti^{3+}$  در ساختمان مولیت نسبت اکسیداسیون احیا تیتان و آهن در مولیت مورد مطالعه، بررسی شد. توسط اندازه گیری های طیف های EPR بایستی مشخص گردد، به چه مقدار اکسید اسیون و احیا  $Ti^{3+}$  در مولیت توسط تغییر اتمسفر و دما تحت تأثیر واقع می شوند.

واکنش  $Ti^{3+} \longrightarrow Ti^{4+}$  به این جهت جالب است، چونکه تیتان به مقدار کمتر از ۴ درصد وزنی  $TiO_2$  به هنگام اکسید اسیون و احیا در شبکه مولیت باقی می ماند. این واکنش را می توان توسط EPR مورد مطالعه قرار داد.

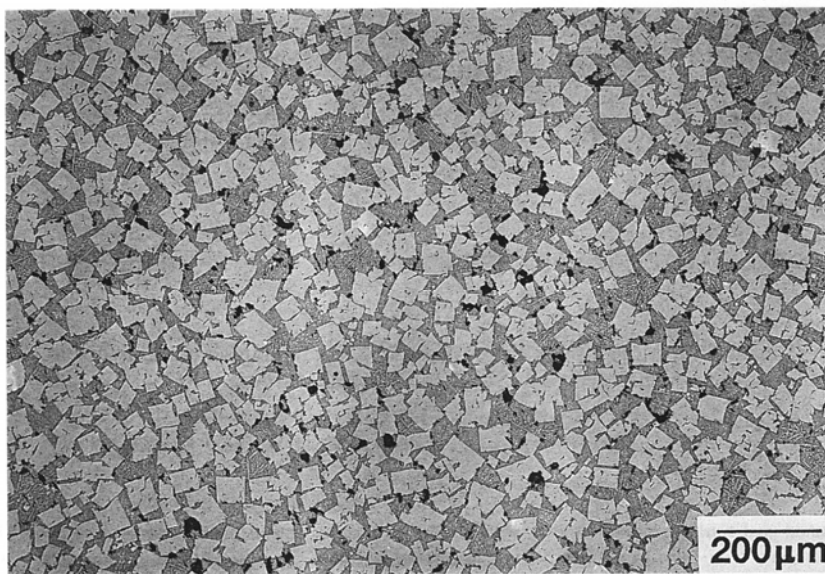
مولیت های حرارت داده توسط پراش با اشعه X نیز مورد بررسی قرار گرفته اند. بدینوسیله تغییرات احتمالی در ساختار نمونه ها به هنگام فرآیند اکسید اسیون احیا دنبال شده و مشخص می شوند. به این جهت ثابت های شبکه ای به کمک پراش با اشعه X (XRD) محاسبه گردیده اند.

## سنتز و آماده سازی نمونه

مولیت های ذوب شده از ترکیب اکسید ها، در دمای  $2000^\circ C$  سنتز شدند. ترکیب شیمیایی مولیت ها  $SiO_2$  wt% ۴۶/۷ و  $Al_2O_3$  wt% ۴۸/۶ و  $TiO_2$  wt% ۴/۱۸ و  $Fe_2O_3$  wt% ۰/۱۵ و wt% ۰/۲۸  $Na_2O$  هستند. جهت به وجود آوردن یک اتمسفر احیا کننده  $C$  wt% ۰/۸ نیز به مخلوط اولیه اضافه می گردد.

در مرحله بعدی پس از سرد شدن، مذاب را به صورت پودر در آورده ( $\leq 10 \mu m$  اندازه دانه) و برای ۱، ۲، ۴، ۶، ۱۶، ۲۴ و ۷۲ ساعت در دماهای ۱۵۴۰، ۱۵۷۰، ۱۶۱۰ و  $1650^\circ C$  حرارت داده شدند. همه

نمونه‌های مولیت بعد از مرحله حرارت دادن به عبارت دیگر قبل از اندازه گیری با EPR با محلول HCL – (30%) HF مورد واکنش قرار گرفتند تا بدینوسیله شیشه های سیلیکاتی موجود از بین بروند. مولیت سنتز شده از کریستال های سوزنی (به اندازه  $0.3 \times 4.0 \text{ mm}$ ) که در یک زمینه با ماتریکس شیشه ای قرار گرفته اند، تشکیل شده است (شکل ۱). ماتریکس شیشه ای حاوی بلورهای ریز مولیت (به اندازه  $20 \mu\text{m}$ ) و کریستوبالیت می باشد. بلورهای درشت ترمولیت در مرکز بطور نسبی غلظت پایین تری از  $TiO_2$  (۱/۱ wt%) ولی در حاشیه این بلورها غلظت بالاتری از  $TiO_2$  ( $> 1/7 \text{ wt}\%$ ) را نشان می دهند. بلورهای کوچکتر مولیت بطور قابل ملاحظه ای میزان بالاتری از عیار  $TiO_2$  (۳ wt%) را دارا می باشند. آنالیزهای مربوط روی مقاطع پولیش داده شده توسط میکرو پروپ انجام گرفته است.



شکل ۱: مقطع پولیش داده شده تیتان مولیت، بلورهای مولیت در بستری با ماتریکس شیشه ای

## آزمایشات

جهت تغییرات احتمالی در ساختار نمونه ها هنگام فرآیند اکسیداسیون احیا و جهت بررسی ناخالصی احتمالی، نمونه‌های مولیت توسط پراش با اشعه X (XRD) مورد بررسی قرار گرفته اند. تمام نمونه ها از خودشان رفلکس‌های مشابه با  $d$  و  $2\theta$  مشابه نشان دادند. در این بررسی ها ثابت های شبکه ای نمونه های مولیت محاسبه گردیده اند. طیف های EPR بوسیله باند X ( $9.5 \text{ GHz}$ ) با  $100 \text{ KHz}$  مودولاسیون و یک میدان مغناطیس در محدوده صفر و یک تسلا اندازه گیری شد. میدان مغناطیسی با دستگاه اندازه گیری گوس سنج (Bruker BH15) کنترل می شد. یک هدف مهم طیف سنجی EPR مشخص کردن مقدار کاتیون های پارامغناطیسی توسط اندازه‌گیری شدت طیف های EPR می باشد. شدت نسبی  $I/I_0$  یونهای  $Ti^{3+}$  به میلی گرم نمونه اندازه گیری شد.  $I_0$  شدت طیف یک تیتان مولیت (مولیت حاوی تیتان) استاندارد می باشد. مولیت های ذوب شده ریخته گری در دماهای  $1540$ ،  $1570$ ،  $1610$  و  $1650^\circ \text{C}$  برای

۱، ۲، ۴، ۱۶، ۲۴ و ۷۰ ساعت حرارت داده شدند. به این وسیله می‌توان فرآیند اکسیداسیون احیا از یک طرف در خود نمونه و از طرف دیگر مابین نمونه های مختلف حرارت داده شده را ثابت کرد. اندازه گیری های رُنتگن و همچنین اندازه گیری های EPR هیچ فاز بیگانه ای را نشان نمی دهند.

### نتایج بررسی های XRD (پراش با اشعه X)

جهت مشخص کردن مشخصات بلوری نمونه های مولیت، جهت مشخص نمودن وجود احتمالی فازهای بیگانه و جهت مقایسه ساختاری مابین نمونه های مختلف حرارت داده شده، تمام نمونه ها توسط اشعه رُنتگن مورد بررسی قرار گرفته اند. شکل ۲ نمودارهای رُنتگن که با دستگاه مدل Siemens D-500 دیفراکتومتری مشخص گردیده است، نشان می دهند. جدول ۱ مقادیر ثابت های شبکه ای محاسبه شده برای چهار نمونه که در دماهای مختلف حرارت داده شده اند، را نشان می دهد.

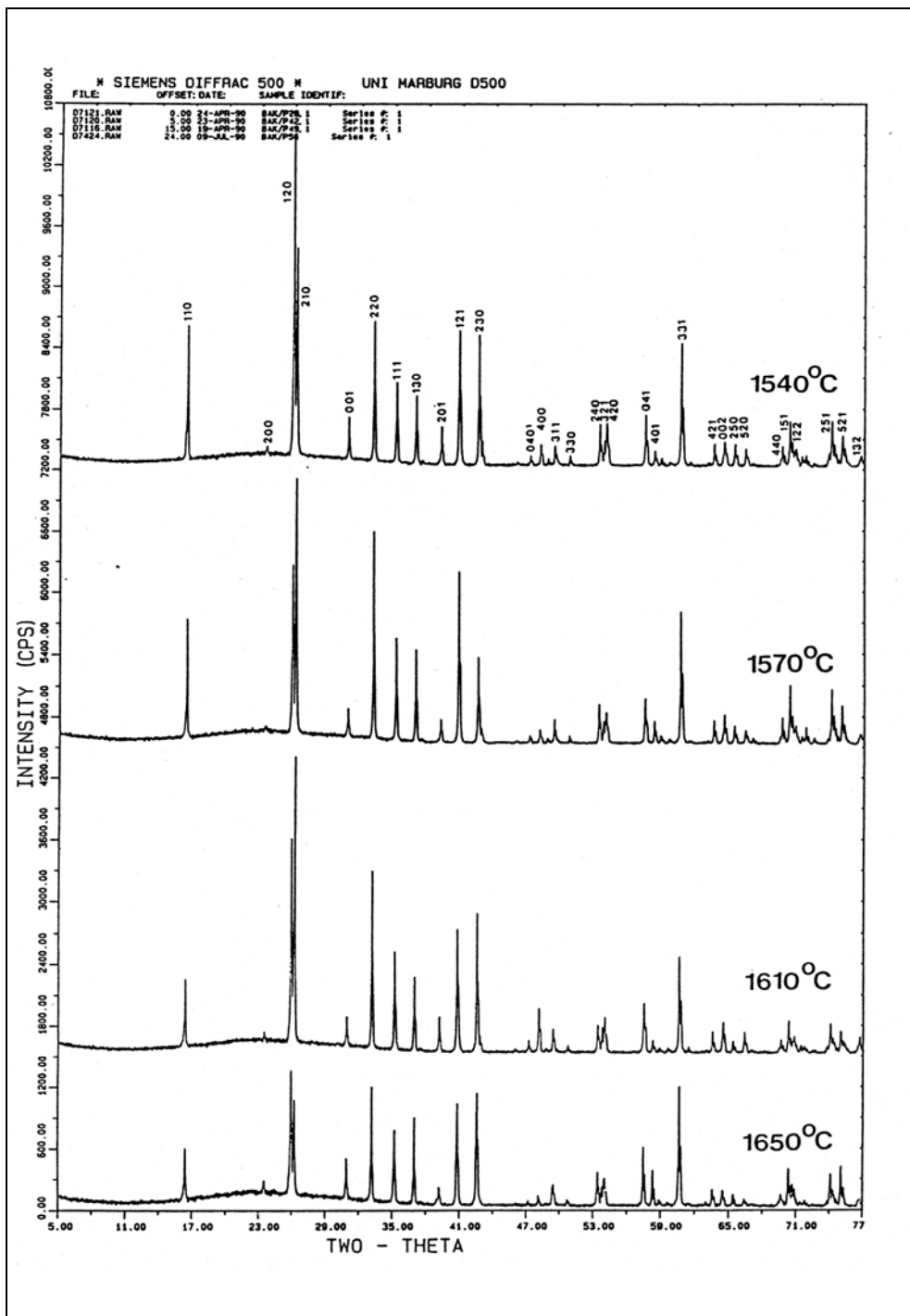
جدول ۱: ثابت های شبکه ای محاسبه شده

حرارت / [°C]	مدت زمان / [h]	ثابت های شبکه ای / [Å]		
		a	b	c
۱۶۵۰	۶	۷,۵۵۵ (۲)	۷,۶۹۲ (۲)	۲,۸۸۸ (۲)
۱۶۱۰	۶	۷,۵۶۲ (۱)	۷,۶۹۴ (۱)	۲,۸۸۷ (۲)
۱۵۷۰	۶	۷,۵۶۰ (۱)	۷,۶۹۴ (۲)	۲,۸۸۷(۲)
۱۵۴۰	۶	۷,۵۵۵ (۱)	۷,۶۹۵ (۱)	۲,۸۸۸(۲)

ثابت های شبکه ای تمام مولیت های بررسی شده با منابع همخوانی دارند.

GUSE and SAALFELD, (۱۹۷۶), [۷]: a = ۷, ۵۸۲Å, b = ۷, ۶۸۵Å, c = ۲, ۸۸۵Å

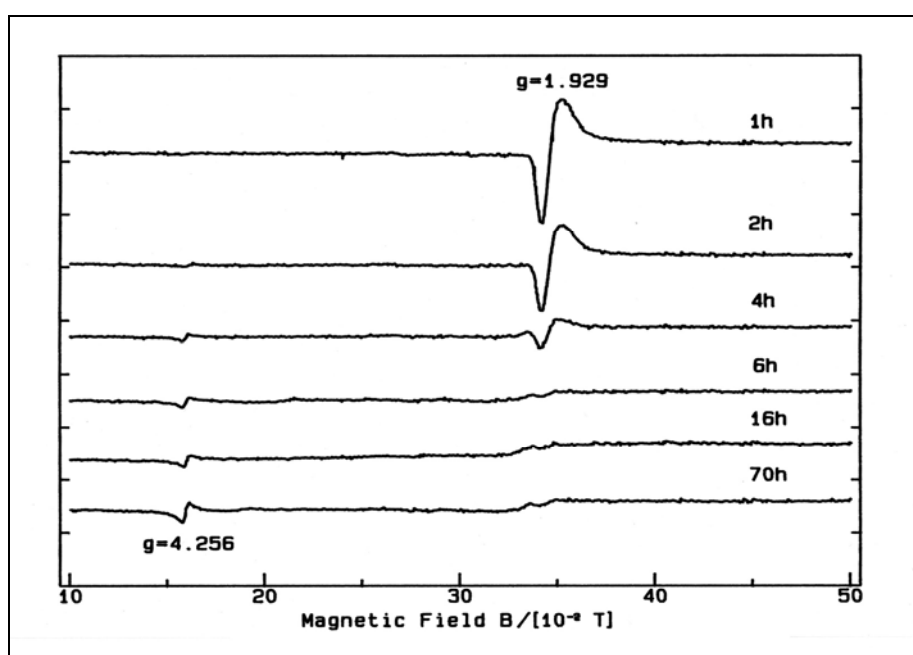
NEUHAUS and RICHARTZ, (۱۹۵۸), [۸]: a = ۷, ۵۶۳Å, b = ۷, ۶۶۵Å, c = ۲, ۸۷۹Å



شکل ۲: نمودارهای XRD به روش پودری از نمونه های مولیت که در دماهای ۱۵۴۰، ۱۵۷۰، ۱۶۱۰ و ۱۶۵۰°C حرارت داده شده اند

### نتایج بررسی های EPR

طیف های EPR از  $Ti^{3+}$  در مولیت یک سیگنال مشخص با  $g_{eff} = 1/929$  می دهند. این مقدار با بررسی شیشه های، اکسید های و سیلیکات های حاوی تیتان توسط [۹ و ۱۰] مطابقت دارد. تشدیدهای جهش الکترونی با  $g_{eff} = 4/256$  متعلق به  $Fe^{3+}$  می باشد. اندازه گیری های EPR از مولیت حاوی آهن و تیتان نشان می دهند که در شرایط احیاکننده یونهای  $Fe^{2+}$  و  $Ti^{3+}$  و در شرایط اکسیداسیون یونهای  $Fe^{3+}$  و  $Ti^{4+}$  در دسترس می باشند. به این جهت می توان فرآیند اکسیداسیون احیا  $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$  و  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  را در مولیت بررسی نمود (شکل ۳).



شکل ۳: طیف های EPR متعلق به یونهای  $Ti^{3+}$  ( $g=1/929$ ) و  $Fe^{3+}$  ( $g=4/256$ ) در مولیت بعد از  $1650^{\circ}C$  حرارت دادن بعنوان تابعی از زمانهای حرارت دادن ( $T = 295 K$  و  $\nu = 9,239 GHz$ ).

در جدول ۲ شدت نسبی طیف های اندازه گیری شده متعلق به  $Ti^{3+}$  و  $Fe^{3+}$  داده شده است.

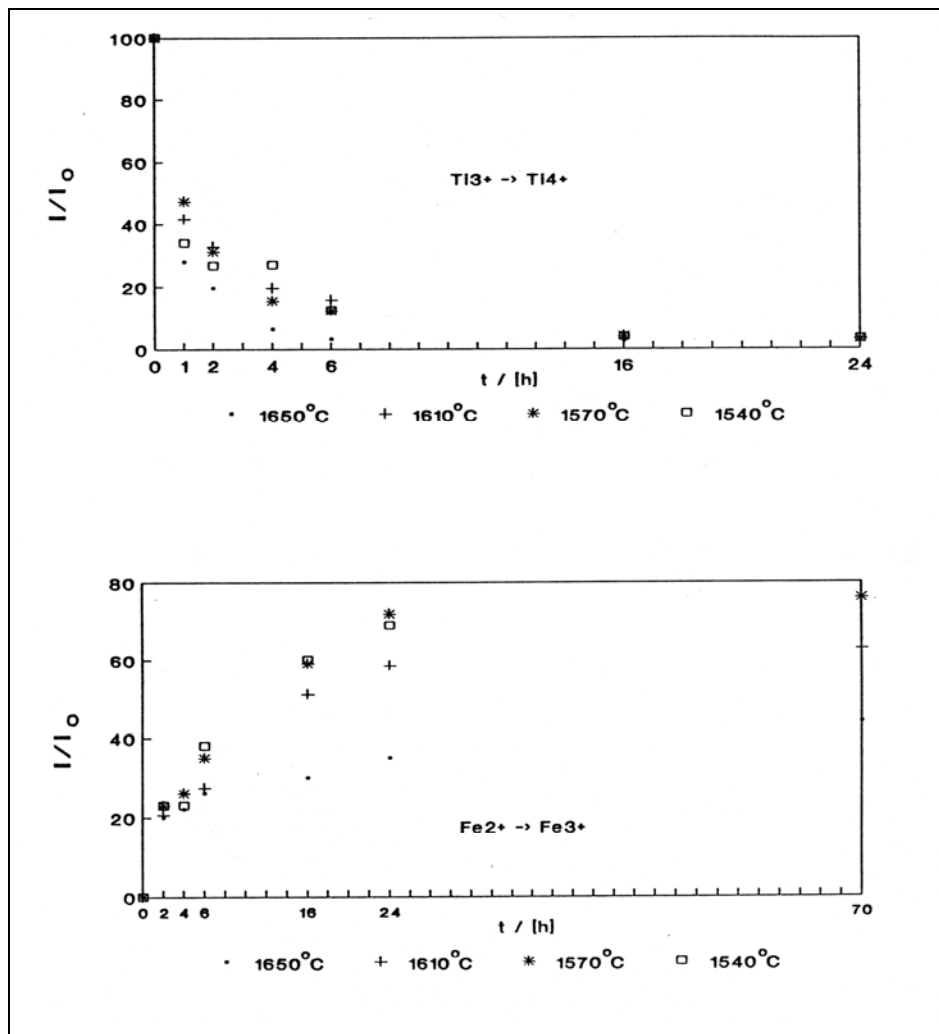
جدول ۲: شدت نسبی سیگنال‌ها در هر میلی گرم برای  $Ti^{3+}$  و  $Fe^{3+}$  در مولیت ( $1650^{\circ}C$  = درجه حرارت)

دما [°C]	مدت زمان [h]	$I/I_0$ % $Ti^{3+}$	$I/I_0$ % $Fe^{3+}$
۱۶۵۰	۱	۲۷/۸	*)-
۱۶۵۰	۲	۱۹/۴	۲۰
۱۶۵۰	۴	۶/۴	۲۲
۱۶۵۰	۶	۳/۲	۲۶
۱۶۵۰	۱۶	۲/۶	۳۰
۱۶۵۰	۷۰	۲/۴	۴۴

(\* غیر قابل اندازه گیری

زمانهای فرآیند اکسیداسیون برای  $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$  و  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  کاملاً متفاوت است. تیتان بعد از تقریباً ۶ ساعت در دمای بالا در هوا تقریباً کاملاً به  $Ti^{4+}$  تبدیل می شود (اکسید می شود). در حالیکه این مدت زمان برای آهن تقریباً چهار برابر است (شکل ۴).

برعکس این آزمایشات، آزمایشات دیگری توسط [۱۱ و ۱۲] بر روی مولیت های کاملاً اکسیده شده در یک محیط احیا کننده، انجام گرفته است. در اینجا نمونه ها را برای ۲۰ ساعت در دمای  $500^{\circ}C$  یا جریان هیدروژن حرارت داده و بعد از آن طیف های EPR بررسی شدند. نتیجه این اندازه گیری های EPR دوباره وجود طیف  $Ti^{3+}$  را نشان می دهند که مشابه طیف های اولیه هستند.



شکل ۴: تابع شدت طیف های  $Ti^{3+}$  و  $Fe^{3+}$  در مولیت نسبت به زمان (تعداد علامت ها = تعداد نمونه های اندازه گیری شده)

### نتیجه گیری و بحث

سیگنال های EPR با  $g_{eff} = 4,256$  متعلق به یونهای آهن سه ظرفیتی و  $g_{eff} = 1,929$  متعلق به

یونهای تیتان سه ظرفیتی می باشند (شکل ۳).

زمانهای پایان یافتن فرآیندهای اکسیداسیون و احیا  $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$  و  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  با وجود اینکه

$Fe^{2+}$  و  $Ti^{3+}$  هر دو از یونهای John-Teller هستند، با همدیگر بطور قابل ملاحظه ای متفاوت هستند.

بعد از ۶ ساعت حرارت دادن یون  $Ti^{3+}$  کاملاً به  $Ti^{4+}$  اکسیده می شود، در حالیکه آهن به چهار برابر این

زمان نیاز دارد. این رفتار متفاوت را می توان از یک طرف توسط ردکس پتانسیل های متفاوت

$Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,77V$  و  $Ti^{4+}/Ti^{3+} = 0,06V$  یک عامل مؤثر دیگر در اکسیداسیون  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  می تواند

نسبت خود این یونها با همدیگر باشند. این عامل نیز خود به اکسیژن (Sauerstoff Partialdruck) حاکم

در هوا بستگی دارد.



با در نظر گرفتن این که در مراجع هیچگونه ترکیب حاوی تیتان داده نمی شود که در آن تیتان سه ظرفیتی کئوردیناسیون چهار داشته باشد، به این جهت می توان گفت که  $Ti^{3+}$  و همچنین  $Ti^{4+}$  جایگزین موقعیت Al در مکانهای اکتا هدری می شود و با در نظر گرفتن فرآیند اکسیداسیون احیا مکان تیتان در این جایگاه ها تغییر نمی کند.

با جایگزین شدن  $Ti^{4+}$  در ساختار بلورین مولیت جهت تعادل بار الکتریکی از نقطه نظر کریستال شیمی با در نظر گرفتن شعاع یونی  $Ti^{4+}$ ، می توان این احتمال را داد که تعادل بار الکتریکی توسط بالا بردن نسبت اکیومولار (Equimolare)  $Al^{3+}/Si^{4+}$  در چهار وجهی ها برقرار می شود.

بررسی های میکروشمی مولیت ها که در آنها حداقل قسمتی از تیتان بصورت  $Ti^{3+}$  در ساختار مولیت وجود دارد، یک رابطه غیرمستقیم و مستقیم میان  $Ti_2O_3$  و  $Al_2O_3$  نشان می دهند. ولی ما بین  $Ti_2O_3$  و  $SiO_2$  به این صورت نیست [۱۳]. با توجه به تغییر شدت سیگنال ها در طیف های EPR نسبت به مدت زمان حرارت دادن نمونه ها (و یا دمای فرآیند اکسیداسیون احیا Ti و Fe در مولیت) مشخص گردید که مولیت در ساختار بلورین خود تا چه اندازه تیتان را می تواند بپذیرد. اندازه گیرهای انجام شده در این تحقیق نشان داد که تیتان در فرآیند اکسیداسیون احیا مرکز موقعیت Al را ترک نمی کند. همچنین بررسی طیف های EPR از نمونه هایی با ترکیب شیمیایی  $38\%SiO_2$  ,  $x\%Ti_2O_3$  ,  $(62-x)\%Al_2O_3$  برای x برابر با ۴، ۶، ۸ و ۱۰٪ نشان داد که برای  $x=6\%$  شدت منحنی طیف EPR به بالاترین حد خود می رسد. لذا مولیت می تواند به موجب آن تنها در مقدار معین،  $Ti^{3+}$  را در ساختار بلورین خود بپذیرد.

## منابع

1. Aksay, Ilhan A., Dabbs, Daniel M. & Saikaya, Mehmet (1991) : “ Mullite for structural, electronic, and optical applications ” J. Am. Ceram. Soc. 74 [10] : 2343 – 2358.
2. Schneider, H. (1990): “ Transition metal distribution in mullite ” Ceramic Transactions 6: 135-158.
3. Schneider, H. & Rager, H. (1984) : “ Occurrence of  $Ti^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  in mullite ” Com. Am. Ceram. Soc. C248-C250.
4. Carmeron, W.E. (1977) : “ Mullite : a substituted alumina ” Am. Mineral. 62 : 747-755.
5. Angel, R.J. & Prewitt, C.T. (1986) : “ Crystal structure of mullite: A reexamination of the average structure ” Am. Mineral. 71 : 1476 – 1482.
6. Angel, R.J., McMullan, R.K. & Prewitt, C.T. (1991): “ Substructure and superstructure of mullite by neutron diffraction ” Am. Mineral. 76 : 332-342.
7. Guse W. & Saalfeld, H. (1976): “ Das diffuse Beugungsbild von Mullit ” Z. Kristallogr. 143 : 177-187.
8. Neuhaus, A. & Richartz, W. (1958): “ die Einkristallzuechtung und Zustandsverhaeltnisse von Mullit ” Ber.Dtsch.Keram.Ges.35: 108.
9. Kurkjian, C.R. & Peterson, G.E. (1972) : “ Resolution of  $^{47}Ti$   $^{49}Ti$  hyperfine lines in glass ” Solid State Commun. 11 : 1105-1107.
10. Boehm, H. & Bayer, G. (1970) : “ EPR spectra of sodium-titanium-silicate glasses and of titanium containing oxide Boehm compounds ” J. Phys. Chem. Solids 31 : 2125 – 2137.
11. Rager, H., Schneider, H. & Bakhshandeh, A. (1992): “  $Ti^{3+}$  in Mullit ” Z. Kristallogr. Suppl. Iss. No. 5: 196.
12. Rager, H., Schneider, H. & Bakhshandeh, A. (1993): “  $Ti^{3+}$  Centres in mullite ” Eur. J. Mineral. 5: 511-514.
13. Schneider, H., Rager, H. & Bakhshandeh, A. (1991): “ Kristallstruktur, Realbau, Gefüge und Eigenschaften von anorganischen nicht-metallischen Mineralen und Werkstoffen ” Abschlussbericht zum Projekt Schn 297/2-3 im DFG-Schwerpunktprogramm.