

FRI -SSS-CT(R)-03

**SYNTHESIS AND STUDY OF SPINEL CERAMIC PIGMENTS
IN THE SYSTEM $\text{CuO.ZnO.Al}_2\text{O}_3^3$**

Tsvetalina Ibrevva PhD - Student

Department of Silicate Tehnology
Assen Zlatarov University, Bourgas, Bulgaria
E-mail: cvetila@abv.bg

Assoc. Prof. Tsvetan Dimitrov PhD

Department of Chemistry and Chemical Technologies,
University of Ruse "Angel Kanchev", Branch Razgrad
E-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Prof. Irena Markovska PhD

Department of Silicate Tehnology
Assen Zlatarov University, Bourgas, Bulgaria
E-mail: imarkovska@abv.bg

Synthesis and study of spinel ceramic pigments in the system $\text{CuO.ZnO.Al}_2\text{O}_3$: The aim of paper the synthesis of new spinel ceramic pigments. The blend prepared was ground in a ball mill and subjected to heat treatment. Spinel ceramic pigments were synthesized at 800°C - 1200°C . The optimal temperature for the synthesis and the most appropriate mineralizer were defined. The phases established by X-ray diffraction and infrared spectroscopy are determined. The colour characteristics were measured spectrophotometrically with Tintometr RT 100 Lovibond. The particle sizes of the pigments were determined by transmission electron microscopy. The best pigments are applied in white cover glaze for faience.

Key words: pigments, colour, ceramic, spinel

ВЪВЕДЕНИЕ

Керамичните пигменти са неорганични, оцветени фино-дисперсни прахове, които добавени към дадена среда и придават съответен цвят и променят някои нейни свойства. Оцветяването на пигмента възниква благодарение на избирателното поглъщане от кристалната му решетка, на светлинни вълни с определена дължина на вълната. В резултат на това пигментите се оцветяват в цвят, който допълва поглънатия. В пигментите най-често носители на цвета са хромофорите. Това са атоми и атомни групировки, които имат способността да придават един или друг цвят на веществата в чийто състав се намират. (Eppler R., 1987)

Една от най-съвършените се явява класификацията на Туманов въз основа на кристалната структура на основната фаза. Съгласно тази класификация пигментите са шпинелни, гранатови, цирконови, вилемитови, мулитови и др. Освен това използването на този класификационен признак е открило широки възможности за целенасочен синтез на пигменти с различни цветове.

Пигментите със структурата на шпинели са едни от най-старите употребявани в керамичната практика. Съществуват два вида шпинели - с нормална (права) и обърната структура. Шпинелите от първия тип имат структурата на природния шпинел $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$ или MgAl_2O_4 . Общата формула е AB_2O_4 . Тук А е двувалентен катион, напр. Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ,

³ Докладът е представен на студентската научна сесия на Русенски университет филиал - Разград на 10.05.2019г. в секция Химични технологии с оригинално заглавие на български език: Синтез и изследване на шпинелни пигменти в системата $\text{CuO.ZnO.Al}_2\text{O}_3$

Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} и др. От своя страна В е тривалентен катион - най-често Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Mo^{3+} и др. Шпинелите кристализират в кубичната сингония във вид на октаедри или ромбододекаедри, като кислородните атоми са близко до най-плътната кубична опаковка.

Сините пигменти от шпинелен тип са главно с участие на кобалт. Най-старият известен син пигмент е $CoO \cdot Al_2O_3$. За да се получат различни нюанси на синьото, в магнезиевия и цинковия алуминат MgO и ZnO постепенно се заместват с CoO . Синьо-зелени пигменти се получават на основа $ZnO \cdot Cr_2O_3$, в който цинковия оксид се замества с CoO . Когато в никеловия шпинел $NiO \cdot Cr_2O_3$, Cr_2O_3 се замества с Al_2O_3 , се получават тъмнозелени пигменти. В системата $CoO-Cr_2O_3-Al_2O_3$ се получават зелени, синьо-зелени и сини пигменти.

През последните години изследователи от различни страни работят по синтеза, охарактеризирането и свойствата на различни видове шпинелни керамични пигменти на основата на $CoAl_2O_4$, получени както от традиционни суровини, така и с използването на различни отпадъци. (Merikhi J. & C. Feldmann, 2000), (Zayat M. & D. Levy, 2000)=

ИЗЛОЖЕНИЕ

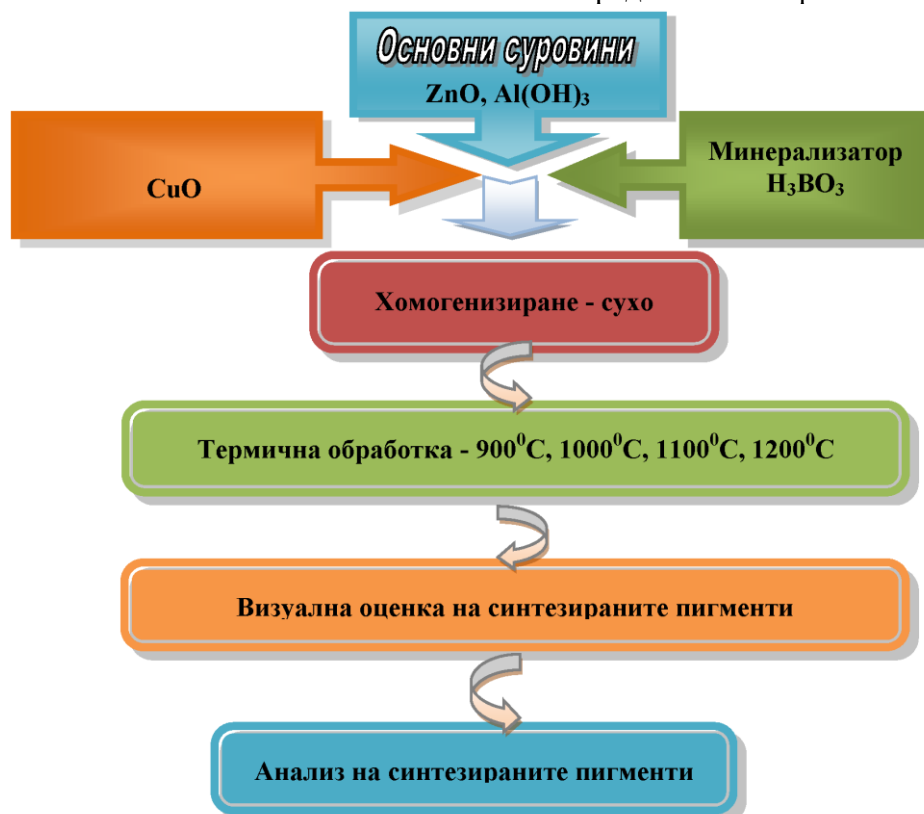
Суровини и метод на синтез

За получаването на шпинелни керамични пигменти в системата $CuO \cdot ZnO \cdot Al_2O_3$ са уточнени следните състави на синтедирани пигменти - $x \cdot CuO \cdot (1-x) \cdot ZnO \cdot Al_2O_3$, където $x = 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$.

При синтеза се използва минерализатор H_3BO_3 за намаляване температурата на синтеза и ускоряване процесите на образуване на новата фаза. Материалите използвани за синтеза са CuO , ZnO , $Al(OH)_3$ и H_3BO_3 .

Количествата от материалите по рецептата за 100g. шихта се претеглят на везни с точност до 0,1 g., след което се смесват и хомогенизират в планетарна мелница PULVERIZETE – 6 на фирмата “FRITCH” на сухо.

Изпичането се проведе в лабораторна муфелна пещ със скорост на нагриване - 300-400°C\час при атмосфера въздух в покрити порцеланови тигли с изотермична задръжка при крайната температура от 2 часа. Пигментите бяха изпечени при 900°C, 1000°C, 1100°C и 1200°C. Технологичната схема за синтез на пигментите е представена на фиг.1.



Фиг.1 Технологичната схема за синтез на пигментите

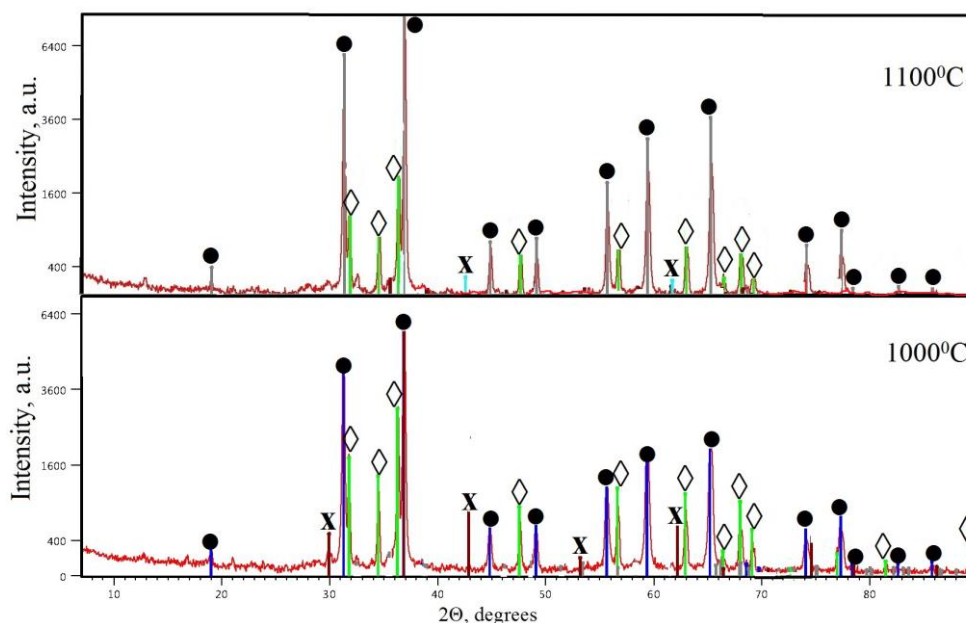
ИЗСЛЕДВАНЕ НА СИНТЕЗИРАНИТЕ ПИГМЕНТИ

Рентгенофазов анализ на получените керамични пигменти.

Рентгенофазовият анализ е пряк метод за идентификация на фазите. В основата на метода лежи дифракцията на рентгеновите лъчи. Основна задача при рентгенофазовия анализ е идентифициране на различни фази поотделно или в техни смеси на основата на дифракционната картина, давана от изследвания образец.

Основен метод на фазовия анализ е праховият, който е получил широко разпространение поради своята простота и универсалност. Рентгеноструктурните изследвания са извършени на прахов рентгенов дифрактометър Philips PW1050 при $\text{Cu K}\alpha$ излъчване в ъгловия интервал от 2 до 90°.

Рентгенограми на синтезираните керамични пигменти са представени на фиг.2. и фиг. 3.

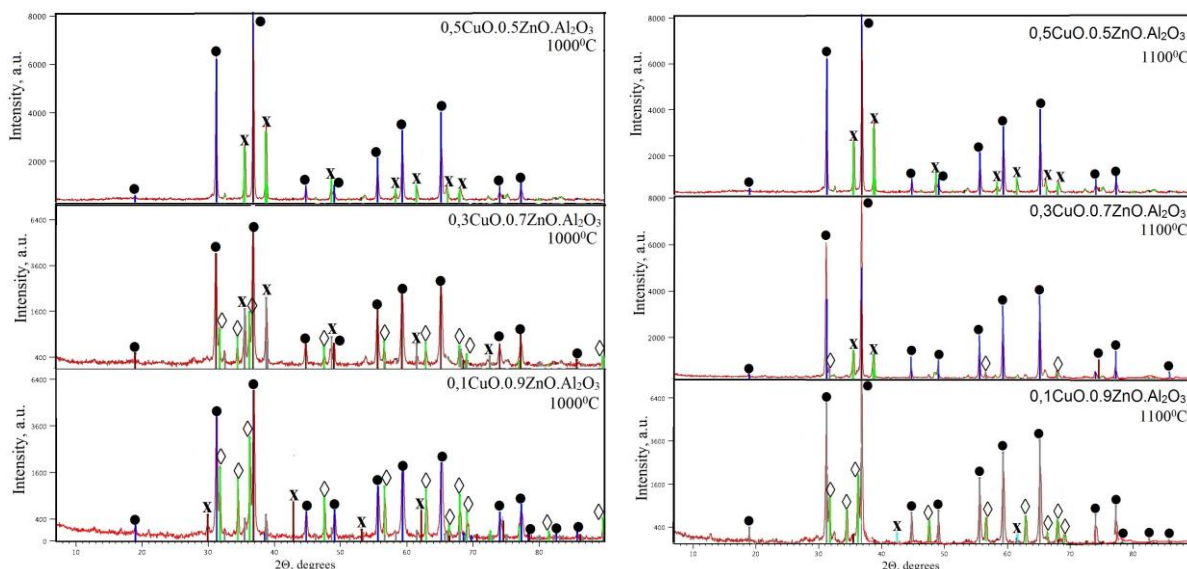


Фиг.2 Рентгенограми на синтезирани шпинелни пигменти в системата $0,1\text{CuO}.0,9\text{ZnO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ при различни температури:

● гаанит $/\text{ZnAl}_2\text{O}_4/$; ◇ - $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$; x - CuO

От представените рентгенограми на фиг. 2 се вижда, че основната фаза шпинела гаанит ZnAl_2O_4 е синтезиран още при 1000°C, като се наблюдават и рефлексии на $\text{ZnO}.\text{CuO}$ и на меден оксид. С повишаване температурата на термообработка се забелязва тенденция за увеличаване интензитета на пиковете на основната фаза гаанит за сметка на намаляването на интензитета на другите две фази.

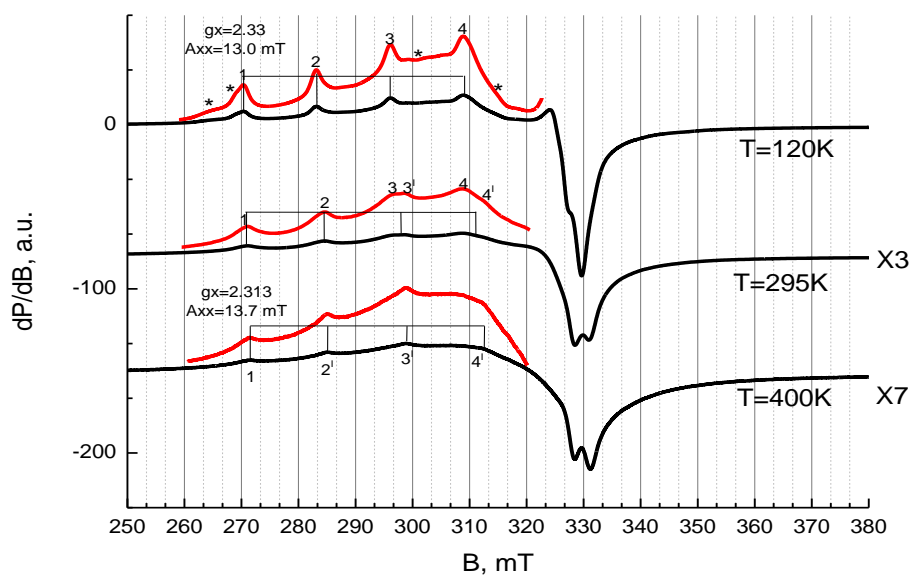
Рентгенограмите на фиг. 3 показват, че с увеличаване концентрацията на CuO се забелязва увеличаване интензитета на линиите на основната фаза гаанит. Избрана е оптимална температура за синтез - 1100°C.



Фиг.3 Рентгенограми на синтезирани шпинелни пигменти в системата $x\text{CuO} \cdot (1-x)\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $x=0,1; 0,3; 0,5$ при 1100°C и 1000°C :
 ● гаунит / ZnAl_2O_4 /, \diamond - $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$; x - CuO

Електронен парамагнитен резонанс на получените керамични пигменти.

ЕПР спектрите са снети на спектрометър BRUKER EMX PREMIUM X, оборудван със система, позволяваща вариране на температурата на измерване в интервала 120-450K. ЕПР спектъртът на пигмент $0.3\text{CuO} \cdot 0.7\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (1100°C) беше регистриран в температурния интервал $100 \div 295\text{K}$ (Фиг.4).



Фиг.4 ЕПР спектърт на $0.3\text{CuO} \cdot 0.7\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (1100°C) при температури на регистрация 120K, 295K и 400K. Червените линии представят усилените линии от свръхфината структура в успоредната част на спектърта.

Наблюдаваният спектърт е съставен от успоредна и перпендикулярна част, като $g_{\parallel(z)} > g_{\perp(x,y)}$. В успоредната компонента на спектърта се наблюдават четири линии от свръхфина структура, докато в перпендикулярната част на спектърта не се установява разрешаване на линии от свръхфино взаимодействие. Така описаният спектърт е характерен за изолирани Cu^{2+} йони, намиращи се в аксиално удължена октаедрична симетрия. Четирите линии, указващи наличие на свръхфина структура, произлизат от взаимодействието на електронния спин ($S=1/2$) на Cu^{2+} с ядрения спин на изотопите $^{63}\text{Cu}^{2+}$ и $^{65}\text{Cu}^{2+}$ ($I=3/2$).

При температура на регистриране 120К в успоредната част на спектъра се установяват четири ясно различни линии на свръхфино взаимодействие (отбелязани с 1, 2, 3 и 4), описващи се със следните ЕПР параметри - $g_{\parallel}=2.33$, и $A_{\parallel}=13.0$ mT (Фиг.1). Успоредно с тези линии, обаче, се установяват и допълнителни, по-слабоинтензивни линии (отбелязани със символ *).

При повишаване температурата на измерване до 450К се наблюдава изместване на квартета от линии на свръхфино взаимодействие (отбелязани с 1, 2¹, 3¹ и 4¹) към по-силно магнитно поле, като извършената симулация показва следните ЕПР параметри: $g_{\parallel}=2.313$, и $A_{\parallel}=13.7$ mT.

Спектърът при 295К е преходен и в него се наблюдават едновременно линии от свръхфините структури при 120 и 450К.

В целия температурен интервал на провеждане на анализа в перпендикулярната част на спектъра се наблюдават две ясно разграничими линии, променящи позициите си и интензитета си с промяна на температурата на измерване.

Можем да заключим, че регистрирането на повече от един квартет от линии на свръхфино взаимодействие в успоредната част на спектъра и наличието на две линии в перпендикулярната част указват съществуването на повече от един ЕПР сигнал. Тези сигнали произлизат от Cu^{2+} йони, характеризиращи се с различия в координационното си обкръжение. Успоредните части на техните спектри са частично припокрити, а промяната в интензитета на линиите от перпендикулярната област, при вариране на температурата на регистрация, указва различни температурни зависимости за наблюдаваните ЕПР сигнали.

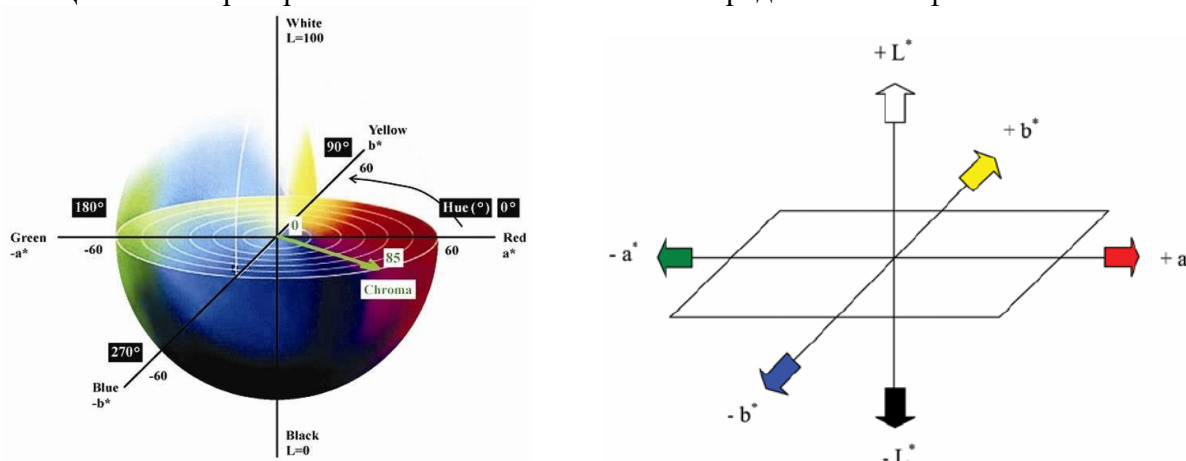
Измерване на цвета

Цветът е един от най-важните показатели за качеството на пигментите. Оцветените вещества поглъщат и преобразуват светлинни лъчи с определена дължина на вълната във видимата част на спектъра, което се дължи на атомния им строеж. Чрез системата CIELab се определят цветовете не само на керамични пигменти, но и на други материали, което показва че тази система е универсална и има широко приложение.

В системата CIELab цветовите координати са съответно :

- L^* - яркост, $L^*=0$ - черен цвят, $L^*=100$ - бял цвят
- a^* - зелен цвят (-) / червен цвят (+)
- b^* - син цвят (-) / жълт цвят (+)

Цветовото пространство на система CIELab е представено на фиг.5.



Фиг.5 Цветова диаграма на система CIELab

Цветът на пигментите е определен с тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин. В табл. 1 са представени резултатите от измерванията.

Таблица 1 Резултатите от измерванията на цветовете координати при 1100°C

PIGMENT	L*	a*	b*
0,1CuO.0,9ZnO.Al ₂ O ₃ - 900°C	82,90	-3,92	13,84
0,1CuO.0,9ZnO.Al ₂ O ₃ - 1000°C	68,28	-5,42	10,98
0,1CuO.0,9ZnO.Al ₂ O ₃ - 1100°C	57,68	-5,27	6,55
0,3CuO.0,7ZnO.Al ₂ O ₃ - 900°C	73,97	-9,95	12,98
0,3CuO.0,7ZnO.Al ₂ O ₃ - 1000°C	64,62	-4,60	10,64
0,3CuO.0,7ZnO.Al ₂ O ₃ - 1100°C	42,28	-3,53	3,75
0,5CuO.0,5ZnO.Al ₂ O ₃ - 900°C	60,06	-2,16	9,94
0,5CuO.0,5ZnO.Al ₂ O ₃ - 1000°C	58,23	-4,03	11,54
0,5CuO.0,5ZnO.Al ₂ O ₃ - 1100°C	39,84	-4,47	7,98

От представените данни се вижда, че цвета на синтезираните пигменти е сив. С увеличаване на температурата на изпичане се наблюдава намаляване на светлотата L*. С увеличаване концентрацията на CuO се забелязва намаляване стойностите на параметрите L* и b*, а a* първоначално расте и след това намалява.

ИЗВОДИ

Синтезирани са сини керамични пигменти на основата шпинели с участието на Cu като хромофорен елемент по метода на твърдофазно спичане. Установени са оптималните параметри на процеса на синтез. Най-добри резултати са получени при пигментите синтезирани при температура на изпичане 1100°C. Синтезираните пигменти са подходящи и могат успешно да се прилагат в глазури за облицовъчни плочки и санитарна керамика.

Благодарност: Настоящото изследване е проведено с финансовата помощ на дог. КП-06-Н27/14 от 2018 г. на Фонд научни изследвания, за което авторите изказват благодарност.

REFERENCES

- Eppler R., (1987), Selecting ceramic pigments, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 1600–1610
- Merikhi J., H. Jungk & C. Feldmann, (2000), Sub-micrometer CoAl₂O₄ pigment particles - synthesis and preparation of coatings, *J. Mater. Chem*, 10, 1311-1314.
- Zayat M. & D. Levy, (2000), Blue CoAl₂O₄ particles prepared by the sol-gel and citrate-gel methods, *Chem. Mater.* 12, 2763-2769
- Monari G. & T. Mandefrini, (1996), Coloring effects of synthetic inorganic cobalt pigments in fast-fired porcelainized tiles, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 17, 167-172
- Llusar M. , A. Forès, J. Badenes, J. Calbo, M. Tna & G. Monros, (2001), Color analysis of some cobalt-based blue pigments, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 1121-1130
- Melo D. , J. Cunha, J. Fernandes, M. Bernardi, M. Melo & A. Martinelli, (2003), Evaluation of CoAl₂O₄ as ceramic pigments, *Mat. Res. Bull.*, 2003, 38, 1559-1564
- Visinescu D., C. Paraschiv, A. Ianculescu, B. Jurca & B. Vasile,(2010), The environmentally benign synthesis of nanosized Co_xZn_{1-x}Al₂O₄ blue pigments, *Dyes Pigm.*, 87, 125-131
- Fernández-Osorio A. , E. Pineda-Villanueva & J. Chavez-Fernandez, (2012), Synthesis of nanosized (Zn_{1-x}Co_x)Al₂O₄ spinels: new pink ceramic pigments, *Mater. Res. Bul.*, 47, 445-452