

FRI-LCR-P-1-CT(R)-13

SYNTHESIS AND STUDY OF Ni - MULLITE CERAMIC PIGMENTS OBTAINED BY SOL-GEL TECHNOLOGY

Prof. Tsvetan Dimitrov, PhD

Department of Chemistry, Food and Biotechnologies
University of Rousse "Angel Kanchev" - Razgrad Branch
E-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Chef Assistant Fila Yovkova, PhD

Eng. Mariela Minova, PhD student

Prof. Irena Markovska, PhD

Assoc. Prof. Adriana Georgieva, PhD

Department of Chemical Technology,
Prof. Dr. Assen Zlatarov University Bourgas
E-mail: fila_03@abv.bg
E-mail: minova_m@abv.bg
e-mail: imarkovska@btu.bg
E-mail: adriana_georgieva79@yahoo.com

***Abstract:** In order to obtain high temperature ceramic pigments using colorless stable crystal carcasses turns out to be quite suitable in the case of mullite and their coloring. In the paper presented experiments have been carried out on synthesis of mullite pigments with the participation of chromophore element - Ni. The technology of sol-gel have been applied for their obtaining. Pure grade raw materials such as TEOS - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and nitrate of Ni^{2+} have been used for the synthesis. Series of mullite ceramic pigments were synthesized via sol-gel method and sintering at 1000, 1100 and 1200°C. The resulting ceramic pigments were studied by powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy, electron microscopy, electron paramagnetic resonance. The ceramic pigments obtained by sol-gel method mainly contain mullite, which crystallizes even at 1000°C. The color of the ceramics is determined and presented with color coordinates. The best pigments have been added to white faience glaze and tested as a pigment for sanitary ceramics.*

***Key words:** mullite, ceramic pigments, sol-gel, CIELab, color measurement*

ВЪВЕДЕНИЕ

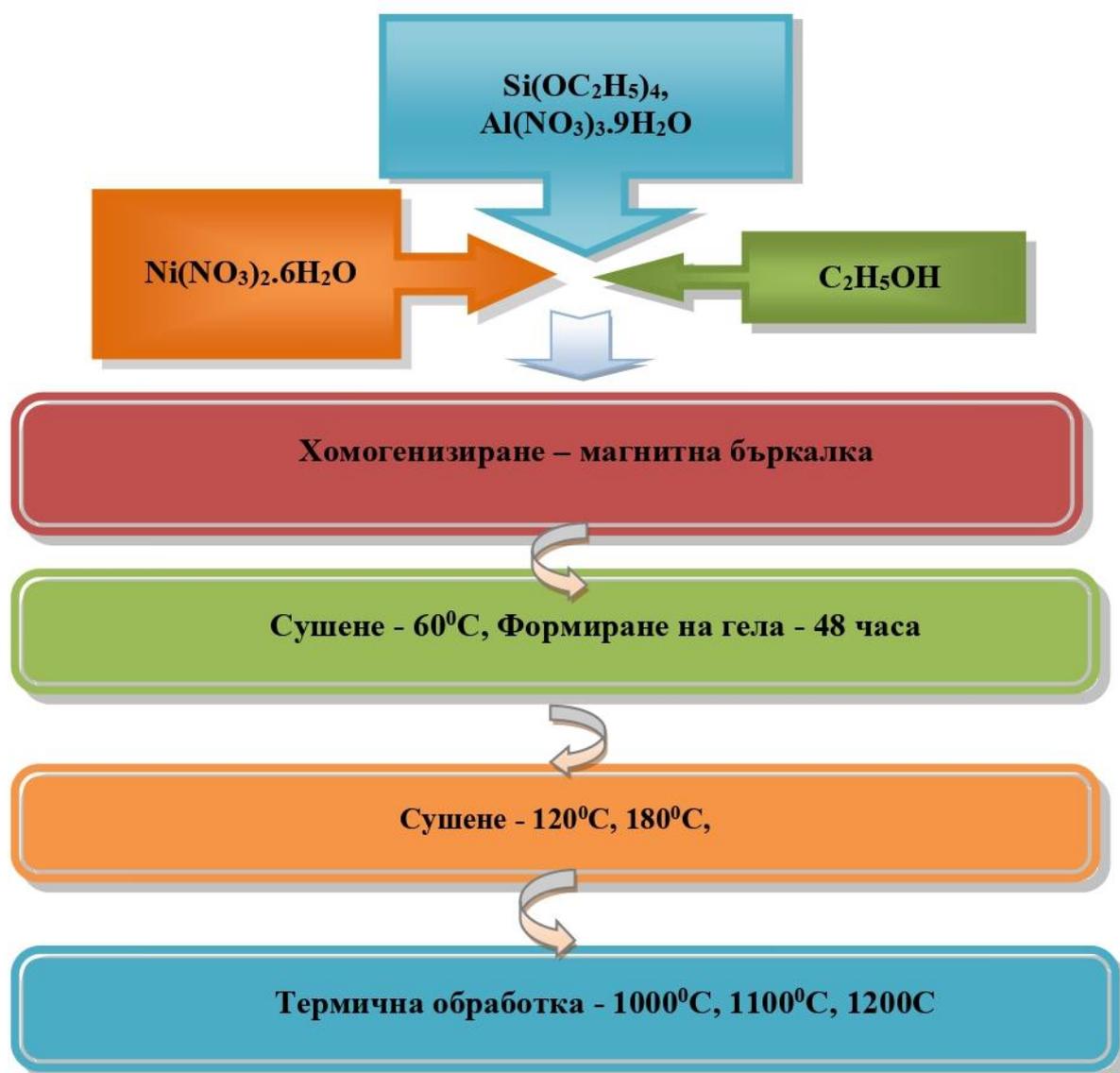
Керамични пигменти, базирани на мулитова матрица и дотирани с различни хромофорни елементи в различни концентрации, са получени по метода на твърдофазно спичане при различни температури (Dimitrov et al., 2022). Основният недостатък на този метод на синтез е получаването на странични минерални фази, които също влияят върху цвета на получената керамика. Поради това са извършени синтези чрез прилагане на зол-гел технологията. Зол-гел методът намира широко приложение за синтез на различни материали - стъкла, стъклокерамика, керамични прахове, керамични пигменти (Eppler R., 2000), (Ganguli D. & M. Chatterjee Cooper, 1997). През годините доста изследователи като Eppler, Carda, Monros, Eskribano, Tena, Alarcon (Eppler R., 1987), (Monros G., M. Tena, P. Escribano, V. Cantavella and J. Carda. 1994), (Eric-Anionic S., L. Kostic-Gvozdenovic, R. Dimitrijevic, S. Despotovic and L. Filipovic-Petrovic. 1997) са работили по синтеза на керамични пигменти по този метод. Основните предимства за получаването на мулитови пигменти по този метод се свързват с това, че кристализацията на мулит се осъществява при по-ниски температури и се наблюдават по-малко количество странични фази.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Начин на приготвяне на съставите

Поради силната склонност на тетраетилортосиликата (TEOS) към хидролиза при непрекъснато разбъркване към него се прибавя 35 мл. етилов алкохол. Нитратите на другите основни суровини и съответните хромофорни елементи също предварително се разтварят в етилов алкохол. След смесване на разтворите, сместа интензивно се разбърква с магнитна бъркалка в продължение на 30 минути за по-пълно хомогенизиране. Полученият зол при температура 60°C след около 48 часа се превръща в гелообразна маса, след което се суши при температура 120°C, а след това при 180°C за окончателно отделяне на нитратите. След пълното изсушаване пробите се стриват в ахатов хапан и се подлагат на термична обработка при температури 1000°C, 1100°C, 1200°C с изотермична задръжка от 2 часа при максималната температура. На фиг.1 е показана технологична схема за синтез по метода зол-гел.

За получаването на мулитови керамични пигменти по зол-гелната технология са използвани следните материали: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и като разтворител е използван безводен $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

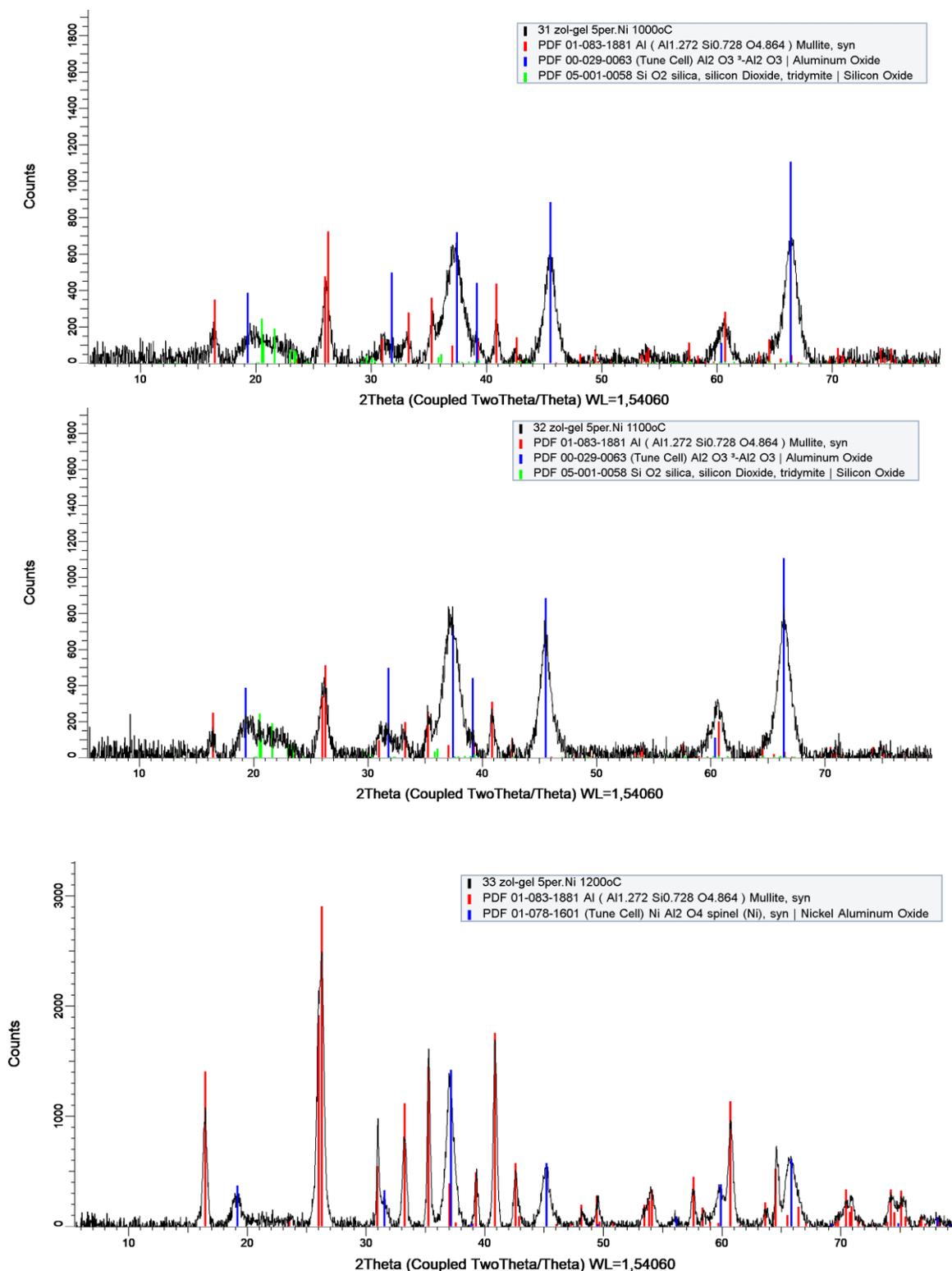


Фиг.1 Технологична схема за синтез на пигментите по зол-гел метода

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Рентгенофазов анализ

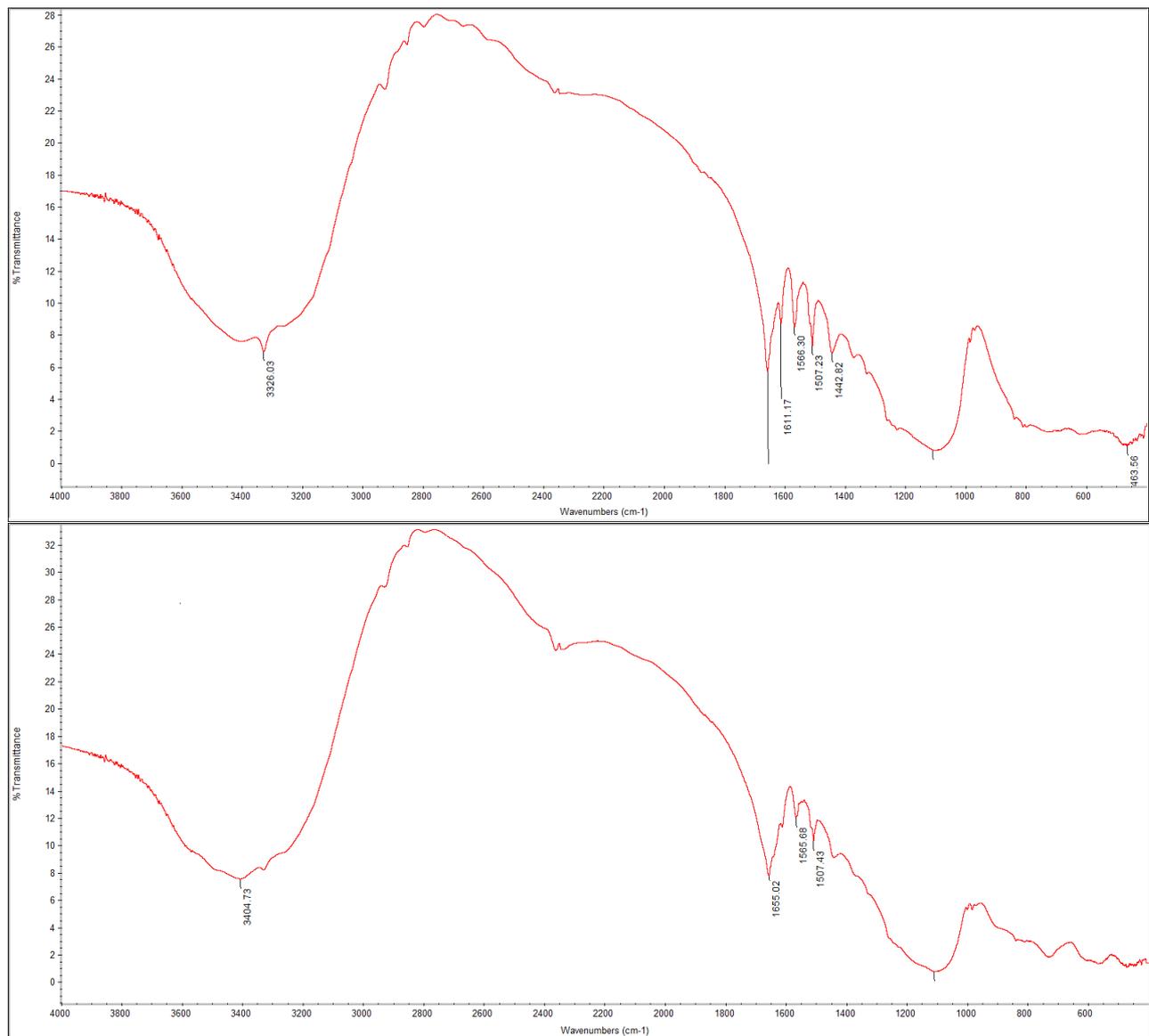
На фиг. 2 са представени рентгенограмите на синтезираните Ni - мулитови керамични пигменти получени по зол - гел технологията. От представените рентгенограми се вижда, че при температура 1100°C вече преобладаващата фаза е мулит. Образува се също шпинел, но в по-малки количества. С повишаване на температурата при 1200°C количеството мулит се увеличава.



Фиг. 2 Рентгенови дифрактограми на Ni-мулитови керамични пигменти синтезирани по зол-гел метода при 1000°C, 1100°C и 1200°C

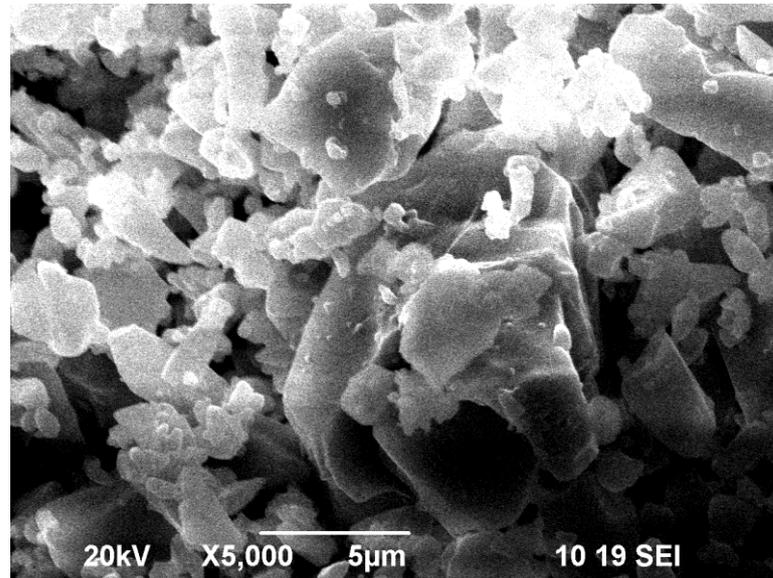
Представените рентгенограми за синтез на пигментите по зол-гел технологията потвърждават основното предимство на тази технология - намаляване температурите за синтез (с 100-200°C в зависимост от пигмента) в сравнение с класическата технология на твърдофазно спичане. Това се дължи най-вече на обстоятелството, че при зол-гел технологията процесите протичат на молекулярно и атомно ниво и се получават пигменти със висока дисперсност, висока чистота и много добра хомогенност.

Получените резултати от рентгенофазовия анализ се потвърждават напълно от представените инфрачервени спектри на фиг. 3 на синтезираните Ni-мулитови керамични пигменти по зол-гел технологията при 1000°C и 1200°C.



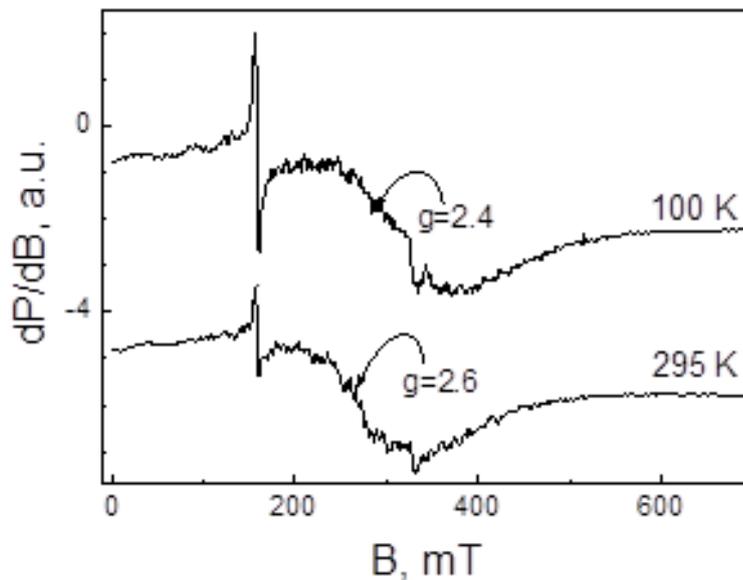
Фиг. 3 ИЧ - спектри на синтезираните Ni-мулитови керамични пигменти по зол-гел технологията при 1000°C и 1200°C

На Фиг. 4 са представени СЕМ изображение на керамични пигменти на основата на мулит с хромофор никел при 1200 °C, получена по зол-гел метод



Фиг. 4 СЕМ изображение на керамика на основата на мулит с хромофор никел при 1200 °С, получена по зол-гел метод

На Фиг.5 е представен ЕПР спектър на Ni заместен мулит ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$), регистриран при температури 100 и 295 К.



Фиг.5. ЕПР спектър на Ni заместен мулит ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$), регистриран при температури 100 и 295 К.

В ЕПР спектрите на Ni заместен мулит (1200°C) (5% Ni, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), се наблюдава широк сигнал с g-фактор 2.6 при 295 К и ширина на линията около 120 mT. С понижаване на температурата на измерване линията се измества към по-силно магнитно поле, като при това се стеснява и интензитетът ѝ нараства.

Описаният сигнал се приписва на обменно свързани Ni^{2+} йони. Подобен сигнал от Ni^{2+} йони наблюдават други автори в телур бариено боратно стъкло при стойности на g-факторите в областта 2.0 – 2.5. Наблюдаваният сигнал е с нисък интензитет, тъй като Ni^{2+} йоните не са Крамерови йони ($S=1$), характеризират се с целочислено електронно спиново число ($S=1$) и обикновено се наблюдават при по-високи микровълнови честоти и магнитни полета.

Спектрофотометрично измерване на цвета на синтезираните пигменти

В таблица 1 са представени резултатите от измерването на цветовете координати на Ni - мулитовите пигменти, синтезирани по зол - гел в метода.

Таблица 1. Цветови координати на синтезираните Ni - мулитови пигменти при различни температури

№	Composition	T, °C	Colour	L*	a*	b*
1	5%Ni сурово			94,3	-9,3	18,1
2	5%Ni	1000		80,5	-11,2	-6,0
3	5%Ni	1100		79,8	-11,5	-8,9
4	5%Ni	1200		78,7	-13,1	-5,9

От представените данни се вижда, че синтезираните пигменти са със син цвят. С повишаване на температурата на изпичане има тенденция към намаляване на светлотата L* и увеличаване на стойностите на -a* и -b*.

ИЗВОДИ

Резултатите от настоящото изследване показват, че при зол-гел метода образуването на желаната фаза мулит става при по-ниска температура в сравнение с получените пигменти по метода на твърдофазно спичане. При 1100°C синтезираните прахове се състоят почти изцяло от мулит и малко количество примеси (шпинел), които не включат изоморфно добавеният хромофор. Цветовете са сини и са по-бледи, в сравнение с получените по метода на твърдофазно спичане.

Благодарност: Настоящото изследване е проведено с финансовата помощ на дог. КП-06-Н87/14-2024 г. на Фонд научни изследвания, за което авторите изказват благодарност.

REFERENCES

Pishch I., (1981), Synthesis diopside-containing pigments, *Glass and Ceramics*, 3, 143-145

Sedelnikova M. and V. Pogrebenkov, (2006), Production of ceramic pigments with diopside and anorthite structure using the gel method, *Glass and Ceramics*, 7/8, 271-273

Pogrebenkov V., M. Sedelnikova and V. Vereshchagin, (1999), Ceramic pigments with diopside and anorthite structures based on wollastonite, *Glass and Ceramics*, 1/2, 55-57

Eppler R., (2000) Putting Colour into Glazes and Enamels. *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, 62, 181-191.

Ganguli D. and M. Chatterjee, (1997) *Ceramic Powder Preparation: A Handbook*, Kluwer Academic, Boston, 235.

Eppler R., (1987) Selecting Ceramic Pigments. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 1600-1604.

Monros G., M. Tena, P. Escribano and J. Carda. (1994) Classical Ceramic Colours through Colloidal and from Alkoxide Gels, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2, 377-380.

Eric-Anionic S., L. Kostic-Gvozdenovic, R. Dimitrijevic, S. Despotovic and L. Filipovic-Petrovic. (1997) Sol-Gel Method used for Synthesis of Ceramic Pigments, *Key Engg.Mater.*, 132-136, 30-33.

Titorenkova R., V. Kostov-Kytin, Ts. Dimitrov. (2022) Synthesis, phase composition and characterization of Co-diopside ceramic pigments, *Ceramics International*, 48, 24, 2022, 36781-36788.

Chukanov N., *IR spectra of minerals: Extended library*, (2014) Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 1773.

Dimitrov Ts, R. Titorenkova, A. Zaichuk, Y. Tzvetanova. (2022) Synthesis and study of ferri-diopside ceramic pigments, *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 1, 39-46