

TUE-SSS-CT(R)-03

SYNTHESIS AND STUDY OF Cu - MULLITE CERAMIC PIGMENTS OBTAINED BY SOL-GEL TECHNOLOGY⁶

Boncho Bonev - student

Department of Chemistry, Food and Biotechnologies
University of Ruse "Angel Kanchev", Branch Razgrad

Prof. Tsvetan Dimitrov, PhD

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

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 - Cu. 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 Cu^{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 синтез 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

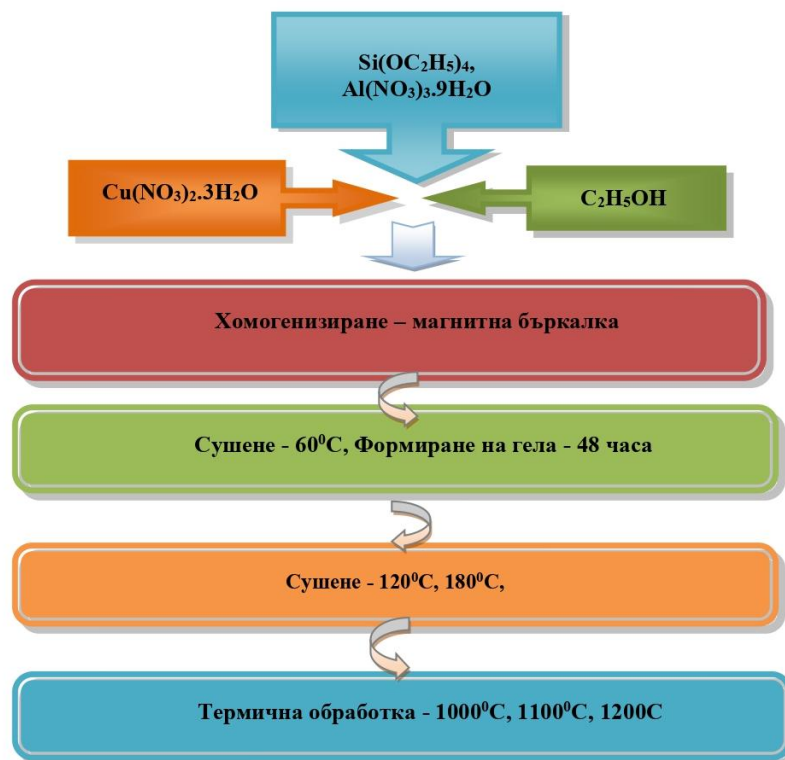
Начин на приготвяне на съставите

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

⁶ Докладът е представен на студентската научна сесия на Русенски университет филиал - Разград на 09.05.2025г. в секция „Химични технологии“ с оригиналното си заглавие на български език: „СИНТЕЗ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА CU - МУЛИТОВИ КЕРАМИЧНИ ПИГМЕНТИ, ПОЛУЧЕНИ ПО ЗОЛ-ГЕЛ ТЕХНОЛОГИЯТА“.

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: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и като разтворител е използван безводен $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

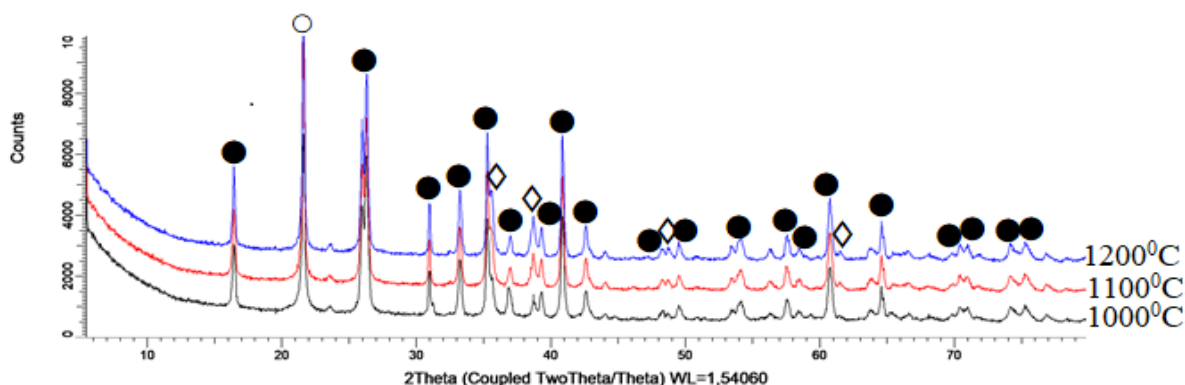


Фиг.1 Технологична схема за синтез на пигментите по зол-гел метода

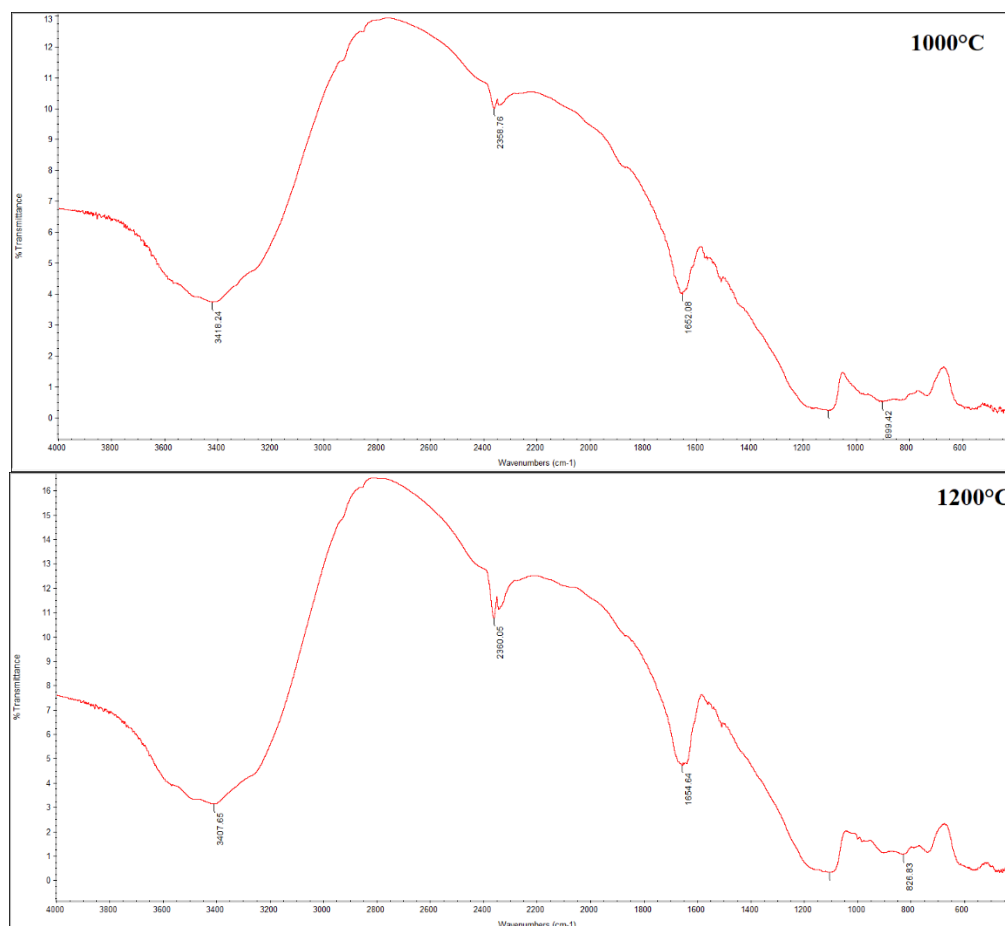
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Рентгенофазов анализ

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



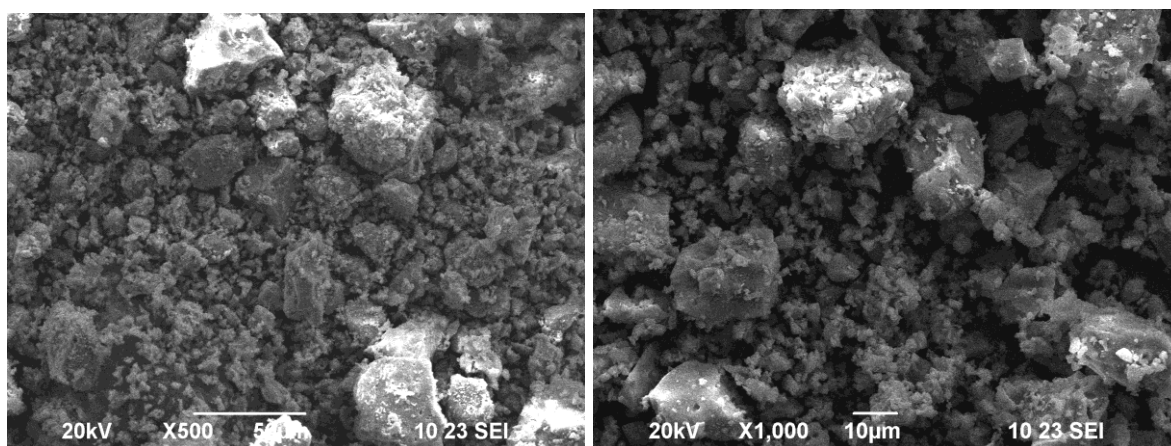
Фиг. 2 Рентгенови дифрактограми на Cu-мулитови керамични пигменти синтезирани по зол-гел метода при 1000 -1200°C



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

Представените на фиг. 3 ИЧ - спектри на синтезираните Си-мулитови керамични пигменти по зол-гел технологията при 1000°C и 1200°C потвърждават резултатите от рентгенофазовия анализ, на които е отбелязано поглъщането, дължащо се на мулит.

На фиг. 4 са представени СЕМ изображения на пигментите на основа мулит с хромофор мед при 1200°C, получени по зол-гел метод

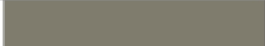


Фиг. 4 СЕМ изображение на керамика на основата на диопсид с хромофор мед при 1200 °C, получена по зол-гел метод

Спектрофотометрично измерване на цвета на синтезираните пигменти

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

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

№	Composition	T, °C	Colour	L*	a *	b *
1	5%Cu	1000		59,1	-1,5	15,5
2	5%Cu	1100		54,3	-1,8	9,8
3	5%Cu	1200		51,6	-0,8	7,7

От представените данни се вижда, че синтезираните пигменти са със зелен цвят. С повишаване на температурата на изпичане има тенденция към намаляване на светлотата L* и намаляване 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 по-бледи, в сравнение с получените по метода на твърдофазно спичане и са по-близо до жълтата гама, отколкото до кафявата .

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, V. Cantavella 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