

SAT-LCR-P-2-CT(R)-07

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF GARNET PIGMENTS OBTAINED FROM PURE AND WASTE RAW MATERIALS BY USING OF ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE

Chef Assistant Fila Yovkova, PhD

Assoc. Prof. Adriana Georgieva, PhD

Department of Chemical Technology,

Prof. Dr. Assen Zlatarov University Bourgas

E-mail: fila_03@abv.bg

E-mail: adriana_georgieva79@yahoo.com

Prof. Tsvetan Dimitrov, PhD

Department of Chemical, Food and Biotechnology

“Angel Kanchev” University of Ruse

E-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Eng. Mariela Minova, PhD student

Department of Chemical Technology,

Prof. Dr. Assen Zlatarov University Bourgas

E-mail: minova_m@abv.bg

Abstract: Garnet ceramic pigments were synthesized by the method of solid-phase sintering. The aim of the present work is to synthesize garnet pigments from pure and waste materials and to investigate their structure. As raw materials we used CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 and V_2O_3 , and as a source of silicon oxide - $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and rice husk burned at 650°C . The pigments were synthesized at a final firing temperature of 1000°C and 1100°C . The synthesized materials were investigated mainly by electron paramagnetic resonance.

Keywords: Garnet pigments, Rice husk, Solid-state sintering, Electron paramagnetic resonance

ВЪВЕДЕНИЕ

Декорацията на порцелан, фаянс, костен порцелан и друга керамика често изисква използването на керамични бои. Тези бои съдържат пигменти с висока температурна и химическа стабилност. Използват се основно в глазури и емайли (подглазурни, надглазурни бои) (Pfaff, G., 2017). Изискванията за цвят и приложение определят избора на конкретен състав за цвета на керамиката. Цветните керамични повърхности се постигат чрез разтваряне на метални оксиди директно в глазурата или емайла или чрез използване на керамични бои. Такива цветове се въвеждат в керамичните материали преди синтероване или с глазурата. Използването на керамични цветове е най-ефективният метод за възпроизводимо регулиране на дефинирани цветови тонове за композиция на глазура или емайл (Lakov, L., Jivov, B., Aleksandrova, M., Yordanov, S., & Toncheva, K., 2020). Химическата стабилност на нанесения керамичен цвят, включително керамичния пигмент в глазурата или емайла, трябва да бъде достатъчно висока (Cheng, S., Jiang, F., Feng, G., Liu, J., Liang, J., Miao, L., Bao, Z., & Yu Y., 2023), така че цветът да не се влияе съществено от образуването на стопилка по време на процедурата на изпичане (Pfaff, G., 2017).

След появата на мастиленоструйната технология, прилагана за керамични плочки, възниква нуждата от нови керамични пигменти. Дигиталната декорация на промишлена керамика допринася за намаляване на консумацията на пигменти и подобряване на естетическата декорация, това води до по-гъвкави производствени процеси, повишава се възпроизводимостта и се намаляват разходите (Enríquez, E., Reinoso, J.J., Fuertes, V., & Fernández, J.F., 2022).

Благодарение на определени свойства на граната структурата му се изследва и като приемна решетка за разработване на нови керамични пигменти. Такива свойства са, механична твърдост, химическа стабилност, добро термично и оптично поведение и възможността за промяна на силата на кристалното поле за хромофорния йон (Galindo, R., Llusar, M., Tena, M.A., Monrós, G., & Badenes, J.A., 2007).

ИЗЛОЖЕНИЕ

Експеримент

Целта на настоящата работа е да се синтезират гранатови пигменти от чисти и отпадъчни суровини, оцветени с три хромофорни елементи- Fe, V, Cr по метода на твърдофазния синтез и да се изследва тяхната структура.

Методи на анализ

Синтезираните материали бяха изследвани главно чрез електронен парамагнитен резонанс.

Електронен парамагнитен резонанс (EPR).

Пигментите са изследвани с помощта на електронен парамагнитен резонансен спектрометър (EMXplus EPR спектрометър) Bruker. Апаратът позволява пробите да бъдат облъчени с две честоти на електромагнитно лъчение, съответно за X-обхвата – 9.4GHz и за Q-обхвата – 35 GHz. Има възможност измерванията да са в широк температурен интервал: от 100 до 600 K.

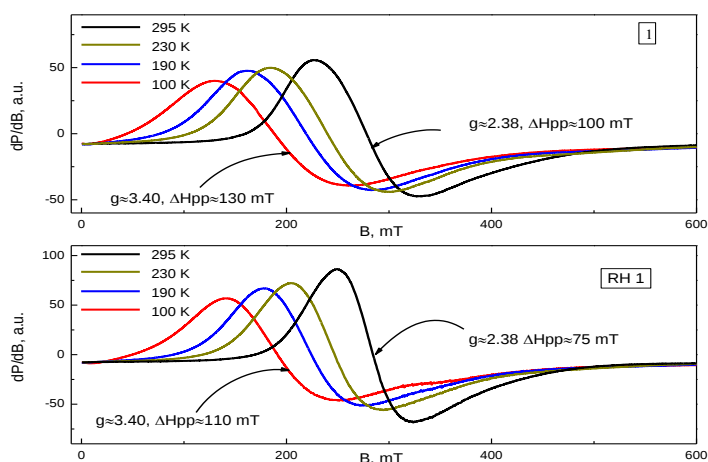
Материали

За получаването на гранатови керамични пигменти, сме се спрели на състави, дадени в Таблица 1. Избраните температури за синтез са 1000°C и 1100 °C, при трите вида хромофор. Като изходни суровини сме използвали CaO, Cr₂O₃, Fe₂O₃ и V₂O₃, а като източник на силициев оксид - SiO₂.nH₂O (проби 1, 3 и 9) или окислени при 650 °C оризови люспи (проби RH1, RH3 и RH9).

Таблица 1. Състави на синтезирани гранатови пигменти и температури на синтез

Проба №	Състав	Температура на синтез
1	3CaO.Fe ₂ O ₃ .3SiO ₂ (андрадит)	1000°C,
RH1		1100 °C
3	3CaO.V ₂ O ₃ .3SiO ₂ (ванадиев гранат)	1000 °C
RH3		1100 °C
9	3CaO.Cr ₂ O ₃ .3SiO ₂ (уваровит)	1000°C,
RH9		1100°C

ЕПР анализ на керамичен материал 3CaO.Fe₂O₃.3SiO₂ - проба 1 и проба RH1.

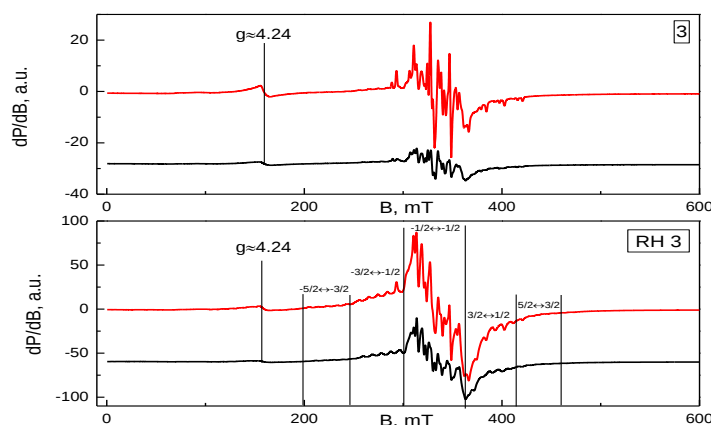


Фиг.1 ЕПР спектри на образци №1 и RH1, регистрирани при температури на измерване 100, 190, 230 и 295 K.

В ЕПР спектрите и проби №1 и RH1 се установява широк асиметричен сигнал. С понижаване на температурата на измерване се наблюдава изместване на позицията му към по-слабо магнитно поле, както и нарастване на ширината му. Намерените ефективни g -фактори и за двата сигнала са $g \approx 2.38$, при $T=295$ K, и $g \approx 3.4$, при $T=100$ K. Сигналите в двете анализирани проби се различават единствено по своята ширина – сигналът от проба RH1 е с около 20 mT по-тесен. В допълнение при ниски температури в ЕПР спектъра на RH1 се наблюдават изолирани Mn^{2+} йони.

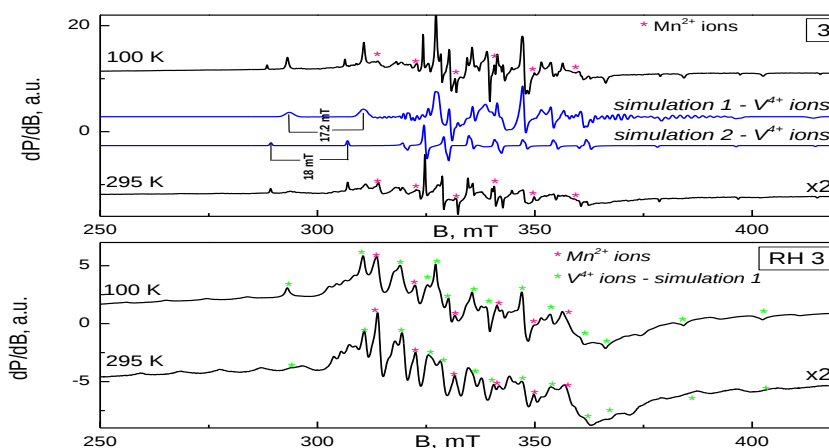
Характеристиките на регистрираните ЕПР сигнали, като изместване към слабо магнитно поле и асиметрична форма, ни позволяват да ги припишем на суперпарамагнитна фаза, съдържаща Fe^{3+} йони, от типа $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$. По-тесния сигнал в проба RH1 подсказва, че използването на пепел от оризови люспи влияе върху образуването на суперпарамагнитната фаза.

ЕПР анализ на керамичен материал $3CaO.V_2O_3.3SiO_2$ - проба 3 и проба RH3.



Фиг.2 ЕПР спектри на проби №3 и RH3 при температури на измерване 100 K и 295 K, обхват на магнитното поле – 0 ÷ 600 mT.

ЕПР спектри на проби №3 и RH3 бяха регистрирани при температури 100 K и 295 K. В двете проби се наблюдават групи от тесни сигнали, разположени в централната област на магнитното поле. При 295 и 100 K в спектъра на проба №3 се установяват 16 линии от свръхфино взаимодействие, като проведената симулация разкри следните ЕПР параметри – $g_x=1.977$, $g_y=1.968$, $g_z=1.915$, $A_x=5.96$ mT, $A_y=5.76$ mT, $A_z=18.01$ mT (симулация 2, фиг.3). В допълнение, ЕПР спектъра на проба №3, регистриран при 100 K, съдържа и допълнителни 16 линии с ЕПР параметри - $g_x=1.973$, $g_y=1.958$, $g_z=1.907$, $A_x=5.69$ mT, $A_y=3.68$ mT, $A_z=17.2$ mT, различаващи се от тези, установени със симулация 2 главно по отношение на константата на свръхфино взаимодействие (симулация 1, фиг.3). За разлика от проба 3 в централната област на спектъра на проба RH3 се откриват линии, съответстващи на симулация 1.



Фиг.3 ЕПР спектри на проби №3 и RH3 при температури на измерване 100 K и 295 K, обхват на магнитното поле – 250 ÷ 420 mT.

Намерените ЕПР параметри ни позволяват да припишем всяка група от 16 линии на изолирани V^{4+} йони, намиращи се в аксиална симетрия (най-вероятно VO^{2+}). При V^{4+} йоните, характеризиращи се с електронен спин, $S=1/2$, и ядрен спин, $I=7/2$, върху сигнала в успоредната и перпендикулярна компонента на спектъра се наслагват по 8 линии, дължащи се на магнитно взаимодействие между електронния и ядрения спин. Двете групи от 16 линии, симулиращи се съответно с ЕПР параметри 1 и 2 се приписват на магнитно нееквивалентни V^{4+} йони (може би под формата на VO^{2+}), които се характеризират с различна температурна зависимост. Интересно е да се отбележи, че тези два типа йони се наблюдават само в спектъра на проба 3, докато в спектъра на проба RH3 преобладава единият вид.

Успоредно със сигналите на V^{4+} , в проби №3 и RH3 - се регистрират 6 линии с константа на свръхfino взаимодействие $A_{hf} \approx 9.0$ mT (означени с * на фиг.3). Тези линии принадлежат на онечиствания от Mn^{2+} йони. Сравняването на спектрите показва, че количеството на Mn^{2+} йоните е по-голяма за проба RH3.

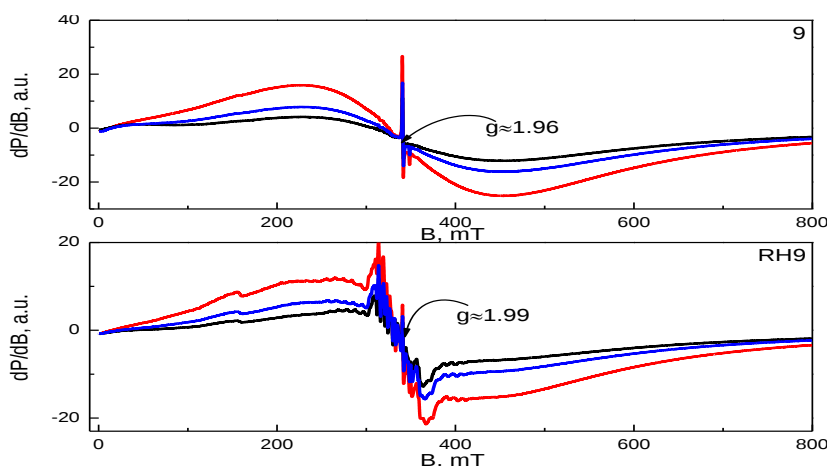
Описаните тесни линии от свръхfino взаимодействие са индикация за примеси от V^{4+} йони (може би под формата на VO^{2+}) в пигмента $3CaO.V_2O_5.3SiO_2$. Ще отбележим, че при тези условия на регистриране на спектрите V^{3+} йоните не се наблюдават с помощта на ЕПР.

В спектъра на двете анализирани проби се установяват освен Mn^{2+} линии от свръхfino взаимодействие, намиращи се в центъра на магнитното поле (дължащи се на прехода $m_s = -1/2 \leftrightarrow +1/2$) и Mn^{2+} линии от свръхfino взаимодействие, произлизащи от преходите $m_s = -5/2 \leftrightarrow -3/2$, $-3/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow +1/2$, $1/2 \leftrightarrow 3/2$, $3/2 \leftrightarrow 5/2$ (Фиг.2). Регистрирането на сигнали от преходи, различни от прехода $m_s = -1/2 \leftrightarrow +1/2$ е индикация за Mn^{2+} йони в силно изкривена симетрия.

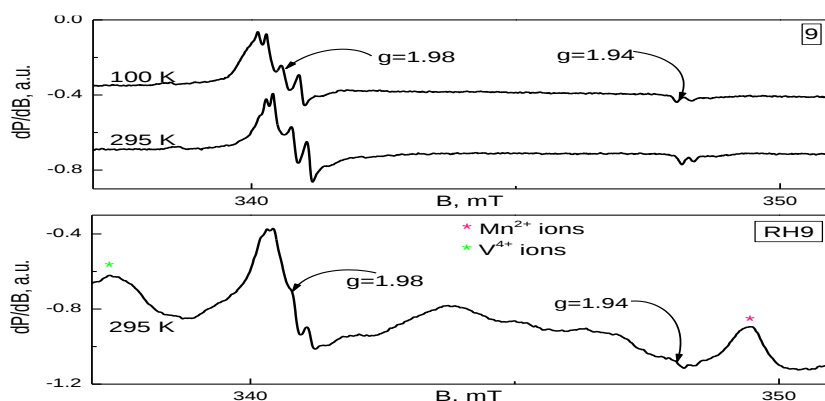
В проба RH3 се наблюдава около 5 пъти по-висок интензитет на сигналите от примесни Mn^{2+} йони. От спектрите, представени в обхват 0-800 mT (фиг. 2), се вижда, че в проба RH3 освен сигнали от изолирани Mn^{2+} йони се регистрира и широк сигнал в централната област на магнитното поле. (Произходът на този сигнал, най-вероятно, е свързан с допълнително внасяне на йони при използване на пепел от оризови люспи).

Наблюдаваните линии от V^{4+} са по-интензивни в спектъра на проба RH3, в сравнение с проба №3.

ЕПР анализ на керамичен материал $3CaO.Cr_2O_3.3SiO_2$ - проба 9 и проба RH9.



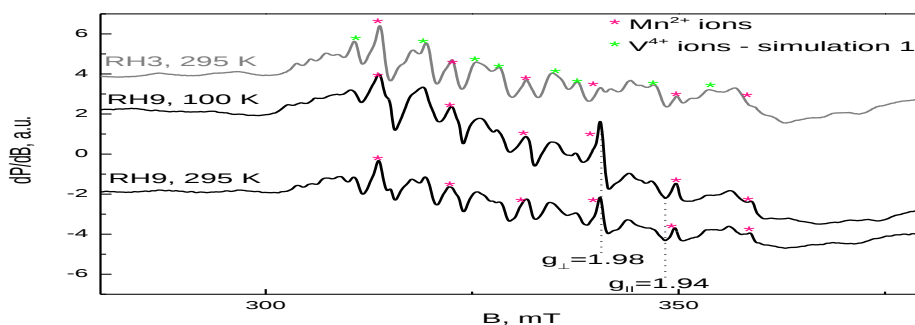
Фиг.4 ЕПР спектри на проби №9 и RH9 при температури на измерване 100 K и 295 K, обхват на магнитното поле – 0 ÷ 800 mT.



Фиг.5. ЕПР спектри на проби №9 и RH9 при температури на измерване 100 K и 295 K, обхват на магнитното поле – 337 ÷ 351 mT.

ЕПР спектрите на проба RH9 и №9 са съставени от широк сигнал и по-тесни сигнали, насложени върху широкия сигнал (Фиг.6). Широките сигнали, регистрирани и в двете проби, запазват позицията си при вариране на температурата от 100 K до 295 K, като в същото време слабо се разширяват с понижаване на температурата. За сигнала, регистриран в проба №9, бяха намерени следните ЕПР параметри – $g=1.96$, $\Delta H_{pp} 228$ mT, при $T=295$ K и $g=1.97$, $\Delta H_{pp} 225$ mT, при $T=100$ K. Точното определяне на ЕПР параметрите на широкия сигнал в проба RH9 е затруднено поради по-сложната форма на сигнала, но въпреки това беше определена стойност на g -фактора около 1.99.

В централната област от спектъра на проби №9 и RH9 се наблюдава анизотропен сигнал с $g_{\perp}=1.98$ и $g_{\parallel}=1.94$. Върху двете части на спектъра са разположени линии от недобре разрешено свръхfino взаимодействие. Това може да се дължи на изолирани Cr^{3+} йони. Само при проба RH9 в централната част на спектъра се регистрират и линии от примесни Mn^{2+} и V^{4+} йони, така, както е описано по-горе за спектъра на RH3 (Фиг.6).



Фиг.6 ЕПР спектри на проба RH9 при температури на измерване 100 K и 295 K, обхват на магнитното поле – 280 ÷ 380 mT. За сравнение е показан спектъра на проба RH3.

ЕПР параметрите на широките сигнали, установени в спектрите и на двете проби (№9 и RH9), ни позволяват да ги припишем на обменно свързани Cr^{3+} йони. Анизотропните сигнали с $g_{\perp}=1.98$ и $g_{\parallel}=1.94$ се приписват на изолирани Cr^{3+} йони. Откриването на изолирани V^{4+} и Mn^{2+} йони в проби със състав $3CaO.Cr_2O_3.3SiO_2$ може да се обясни с внасянето им с пепелта от оризови люспи.

ИЗВОДИ

1. Синтезирани са гранатови керамични пигменти по метода на твърдофазно спичане чрез въвеждането на Cr, Fe и V като хромофорни елементи. В качеството на суровини са използвани химически чисти и отпадъчни материали.

2. Изследвано е влиянието на пепелта от оризови люспи върху образуването и структурата на основния минерал и е установено следното:

- Характеристиките на регистрираните ЕПР сигнали в проби 1 и RH1, като изместване към слабо магнитно поле и асиметрична форма, ни позволяват да ги припишем на

суперпарамагнитна фаза, съдържаща Fe^{3+} йони, от типа $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$. По-тесния сигнал в проба RH1 подсказва, че използването на пепел от оризови люспи влияе върху образуването на суперпарамагнитната фаза.

- Описаните тесни линии от свръхфино взаимодействие са индикация за примеси от V^{4+} йони в пигмента $3\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$. Наблюдаваните линии от V^{4+} са по-интензивни в спектъра на проба RH3, в сравнение с проба №3. В проба RH3 се наблюдава висок интензитет на сигналите от примесни Mn^{2+} йони. Произходът на този сигнал, е свързан с допълнително внасяне на йони при използване на пепел от оризови люспи.

- ЕПР параметрите на широките сигнали, установени в спектрите на проби №9 и RH9, ни позволяват да ги припишем на обменно свързани Cr^{3+} йони. Анизотропните сигнали с $g_{\perp}=1.98$ и $g_{\parallel}=1.94$ се приписват на изолирани Cr^{3+} йони. Откриването на изолирани V^{4+} и Mn^{2+} йони в проби със състав $3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ се дължи на внасянето им с пепелта от оризови люспи.

Благодарност: Авторите изказват своята благодарност на Научноизследователския институт към Университет "Проф. д-р Асен Златаров" - Бургас (договор № ОУФ - НИ - 12/2022) за съдействието, оказано при реализирането на настоящото изследване.

REFERENCES

- Cheng, S., Jiang, F., Feng, G., Liu, J., Liang, J., Miao, L., Bao, Z., & Yu Y. (2023). Low-temperature synthesis of ultrafine Cr, Mg-codoped Al_2TiO_5 nanocrystals as high-temperature green ceramic pigment, *Ceramics International*, 49, (13), 22110-22117.
- Enríquez, E., Reinos, J.J., Fuertes, V., & Fernández, J.F. (2022). Advances and challenges of ceramic pigments for inkjet printing, *Ceramics International*, 48, (21), 31080-31101.
- Galindo, R., Llusar, M., Tena, M.A., Monrós, G., & Badenes, J.A. (2007). New pink ceramic pigment based on chromium (IV)-doped lutetium gallium garnet, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, (1), 199-205.
- Lakov, L., Jivov, B., Aleksandrova, M., Yordanov, S., & Toncheva, K. (2020). Synthesis, phase composition and microstructure of colored ceramic materials based on diopside, *International Scientific Journal "Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations"*, 6, (3), 77-79.
- Pfaff, G. (2017). *Inorganic Pigments*, Berlin, Boston: De Gruyter, <https://doi.org/10.1515/9783110484519>.