



## UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA I CIÈNCIES EXPERIMENTALS

*Programa de doctorat en Tecnologies Industrials i Materials*

---

# DESARROLLO DE PIGMENTOS CERÁMICOS CON ESTRUCTURA ESPINELA MEDIANTE EL MÉTODO DE SÍNTESIS POR COMBUSTIÓN DE UNA DISOLUCIÓN

---

Memoria de tesis doctoral presentada por

**Jessica Gilabert Albiol**

Director de tesis doctoral

**Dr. Sergio Mestre Beltrán**

**Castellón 2018**







**UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ**

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA I CIÈNCIES EXPERIMENTALS

*Programa de doctorat en Tecnologies Industrials i Materials*

**DESARROLLO DE PIGMENTOS  
CERÁMICOS CON ESTRUCTURA ESPINELA  
MEDIANTE EL MÉTODO DE SÍNTESIS POR  
COMBUSTIÓN DE UNA DISOLUCIÓN**

Memoria de tesis doctoral presentada por

**JESSICA GILABERT ALBIOL**

Director de tesis doctoral

**Dr. SERGIO MESTRE BELTRÁN**

**Castellón, Octubre 2018**





D. SERGIO MESTRE BELTRÁN, PROFESOR TITULAR DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN

CERTIFICA:

Que D<sup>a</sup> JESSICA GILABERT ALBIOL ha realizado bajo su dirección, dentro del programa de doctorado en Tecnologías Industriales y Materiales por la Universitat Jaume I de Castellón, el trabajo que bajo el título “DESARROLLO DE PIGMENTOS CERÁMICOS CON ESTRUCTURA ESPINELA MEDIANTE EL MÉTODO DE SÍNTESIS POR COMBUSTIÓN DE UNA DISOLUCIÓN” presenta en esta Memoria y que constituye su tesis doctoral para optar al grado de Doctora en Ingeniería Química.

Y, para que conste a los efectos oportunos, firma el presente certificado en Castellón, a 18 de Octubre de 2018.

Fdo. Dr. Sergio Mestre Beltrán  
Profesor titular de Ingeniería Química



*Al meus pares i germana,  
els meus pilars en la vida,  
A David i Àlex*



## Agraïments

Aquest treball ha sigut realitzat en l'Institut de Tecnologia Ceràmica (ITC) de la Universitat Jaume I de Castelló, gràcies al finançament del projecte titulat "*Síntesis por Combustión de una Disolución (SCD) aplicada a la obtención de pigmentos cerámicos*", dintre del pla propi d'investigació de la UJI P11B2015-04.

En primer lloc, m'agradaria expressar el meu més sincer agraïment al meu director de tesi, el Dr. Sergio Mestre Beltrán, per haver-me dut fins a aquest punt en la meua vida. Gràcies per tot l'esforç personal aplicat en la realització i direcció de la tesi i gràcies per la confiança depositada en mi per a realitzar tot aquest treball. La seva ajuda ha sigut inestimable, a tots els nivells.

Faig extensiu el meua agraïment a una persona que, per circumstàncies, no ha pogut ser codirectora de la tesi però que, a tots els efectes, considere que forme part de la mateixa, la Dra. M<sup>a</sup> José Orts. Gràcies per totes les hores dedicades a madurar aquest projecte que hem dut entre mans.

També vull donar les gràcies a tots els meus companys de l'Institut de Tecnologia Ceràmica que han col·laborat en la realització d'aquest treball, així com a certs estudiants que varen realitzar les seues pràctiques en el marc d'aquest projecte (Jose Manuel González-Dávila). Especialment, vull agrair la seva ajuda a les meves companyes del Laboratori de Caracterització Físico-Estructural que sempre en tot moment m'han prestat la seva ajuda i col·laboració, no tan sols a nivell professional, sinó també a nivell personal, de vegades més necessària, inclús. També agraeixo la seva ajuda i col·laboració a les companyes del Laboratori de Microscòpia i Anàlisi Superficial que han treballat en la caracterització dels pigments sintetitzats en el treball y sempre han atés les meves demandes amb un somriure. A David Lores, el meu benvolgut tècnic de l'Àrea de Tecnologies i Ciències de la Informació per la seua gran ajuda, i sobretot paciència, en la preparació de la maquetació i presentació de tot el treball. I per supost, a la resta de doctorands, amb els que he compartit y aclarit dubtes i preguntes, sobretot a Eulalia Zumaquero i Magda Lorente.

I per últim, vull agrair enormement a la meua família pel seu recolzament incondicional en tots el moments que he viscut fins arribar a culminar la presentació d'aquest treball. Ells han sabut donar-me el què necessitava en cada moment. A la meua mare, gràcies per totes eixes hores de llargues converses per tal d'animar-me. A David, per ajudar-me a relativitzar tots els assumptes i escoltar-me sempre que ho he necessitat i, com no, al meu fill Àlex el qual, a la seua manera, m'ha ajudat a veure la vida amb un altre prisma i a aprendre a gestionar el temps de formes inimaginables.

No puc encara creure que estiga escrivint aquesta fulla d'agraïments, després de tot l'esforç depositat, pareix que aquesta etapa arriba a la seua fi.

Gràcies a tots els que en algun moment us heu preocupat per mi i per l'estat en què es trobava aquest treball. Gràcies de tot cor.



# Índice





<b>1. Resumen .....</b>	<b>17</b>
<b>2. Introducción.....</b>	<b>21</b>
2.1 Pigmentos cerámicos.....	25
2.1.1 Definición .....	25
2.1.2 Clasificación de los pigmentos .....	26
2.1.3 Líneas a destacar en el desarrollo de pigmentos cerámicos.....	32
2.2 Pigmentos con estructura de espinela .....	33
2.2.1 Estructura cristalina.....	34
2.2.2 Tipos de espinelas objeto de estudio .....	36
2.3 Métodos de síntesis de pigmentos cerámicos .....	39
2.3.1 Método convencional: vía cerámica .....	40
2.3.2 Métodos no convencionales.....	44
2.3.3 Vías alternativas.....	67
2.4 Análisis estadístico sobre investigación en Síntesis por Combustión de una Disolución .....	68
2.5 Fundamento teórico de las técnicas experimentales ..	71
2.5.1 Colorimetría .....	71
2.5.2 Análisis mineralógico por difracción de rayos X.....	81
2.5.3 Análisis microestructural y microanalítico .....	86
2.5.4 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico .....	89
2.5.5 Determinación de la distribución de tamaño de partícula .....	91
2.5.6 Determinación de la superficie específica por adsorción de gases .....	97
<b>3. Objetivos y plan de trabajo .....</b>	<b>103</b>

3.1	Objetivos .....	106
3.2	Plan de trabajo .....	108
<b>4.</b>	<b>Materiales y procedimiento experimental.....</b>	<b>111</b>
4.1	Reactivos .....	113
4.2	Selección de los pigmentos .....	114
4.3	Preparación de las composiciones a ensayar .....	114
4.3.1	Sistema $\text{FeCr}_2\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ .....	115
4.3.2	Sistema $\text{CoCr}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (I).....	116
4.3.3	Sistema $\text{CoCr}_2\text{O}_4 - \text{NiCr}_2\text{O}_4$ .....	117
4.3.4	Sistema $\text{NiCr}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ .....	119
4.3.5	Sistema $\text{NiCr}_2\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$ .....	120
4.3.6	Sistema $\text{CoCr}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (II) .....	121
4.4	Metodología experimental.....	122
4.4.1	Dosificación de precursores .....	122
4.4.2	Mezclado.....	122
4.4.3	Síntesis del pigmento .....	123
4.4.4	Calcinación .....	125
4.4.5	Molienda vía húmeda .....	127
4.4.6	Esmaltado .....	128
4.4.7	Cocción .....	129
4.5	Equipamiento y técnicas de caracterización .....	135
4.5.1	Identificación y cuantificación de fases cristalinas .....	135
4.5.2	Determinación de la microestructura .....	136
4.5.3	Análisis elemental .....	137
4.5.4	Análisis por espectroscopía de fotoelectrones (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) .....	138

4.5.5	Análisis térmico simultáneo (ATD-TG) .....	139
4.5.6	Determinación de las coordenadas cromáticas .....	140
4.5.7	Determinación del tamaño de partícula .....	141
4.5.8	Determinación de las isothermas de adsorción de gases y la superficie específica .....	142
<b>5.</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>143</b>
5.1	ARTÍCULO 1 .....	147
5.2	ARTÍCULO 2 .....	169
5.3	ARTÍCULO 3 .....	195
5.4	ARTÍCULO 4 .....	219
5.5	ARTÍCULO 5 .....	245
5.6	ARTÍCULO 6 .....	273
<b>6.</b>	<b>Discusión de resultados .....</b>	<b>297</b>
6.1	Influencia de la composición .....	299
6.1.1	Efecto sobre la estructura cristalina de la espinela .....	299
6.1.2	Efecto sobre la microestructura .....	301
6.1.3	Efecto sobre el desarrollo de color .....	304
6.2	Influencia del combustible .....	308
6.3	Influencia de la concentración de la disolución inicial .....	309
6.4	Influencia de la temperatura del horno .....	310
6.5	Influencia de los tratamientos térmicos post-síntesis .....	311
6.6	Aplicaciones posibles .....	312
<b>7.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>315</b>
<b>8.</b>	<b>Futuras líneas a desarrollar .....</b>	<b>319</b>

<b>9. Anexo .....</b>	<b>323</b>
<b>10. Bibliografía.....</b>	<b>331</b>

# 1. Resumen



En el presente documento se expone parte de la investigación llevada a cabo en el proyecto subvencionado en 2005 por la Universitat Jaume I titulado *Síntesis por Combustión de una Disolución (SCD) aplicada a la obtención de pigmentos cerámicos* (P11B2015-04).

Los pigmentos cerámicos son productos inorgánicos de alto valor añadido, utilizados en el sector cerámico en la etapa de decoración del producto. En la actualidad, los pigmentos cerámicos se están sintetizando mediante el método tradicional, el cual se caracteriza por aplicar elevadas temperaturas y largos tiempos de permanencia durante la síntesis, además de requerir una etapa adicional de molienda enérgica para acondicionar los productos al tamaño de partícula adecuado al proceso de decoración que se requiera en cada caso (esmaltado, serigrafía, inkjet, etc.).

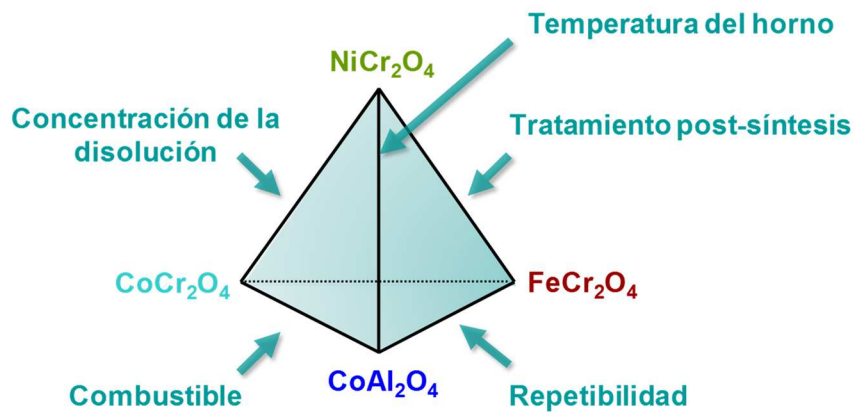
La necesidad de cumplir con la normativa europea (*Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals (REACH)*), junto con la llegada de la decoración digital fomentó la creación de nuevas líneas de investigación relacionadas con el desarrollo de pigmentos cerámicos mediante técnicas alternativas al proceso cerámico tradicional.

La Síntesis por Combustión de una Disolución (SCD) es una tecnología efectiva para la síntesis de materiales a escala tanto nano como micrométrica, ampliamente utilizada en la producción de materiales cerámicos pulverulentos. El método SCD consiste en una reacción de combustión autopropagada tipo redox, que se desencadena aplicando temperaturas moderadas ( $T \cong 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y requiere tiempos cortos de reacción (apenas 3 minutos), favoreciendo la reducción del consumo energético. La SCD sintetiza los materiales a partir de la combinación de los nitratos de los elementos metálicos en una solución acuosa, adicionando un combustible. Las propiedades de los materiales cerámicos resultantes del proceso SCD (estructura cristalina, presencia de fase amorfa, tamaño de cristalito, pureza, superficie específica y grado de aglomeración de las partículas) dependen en gran medida de las variables del proceso. Sin embargo, la información disponible respecto a los parámetros de combustión y mecanismos de reacción es bastante escasa, a pesar de todos los estudios de SCD realizados.

En este proyecto de investigación se ha estudiado la aplicabilidad del método SCD para la generación de pigmentos cerámicos tipo espinela. Además, se ha evaluado la influencia de diferentes variables del proceso (tipo de combustible, concentración de la disolución original, temperatura del horno y parámetros de un tratamiento térmico post-síntesis) sobre las propiedades finales del producto obtenido, tales como la estructura cristalina, microestructura y poder colorante.

Para ello, se estableció un esquema de trabajo inicial basado en un *Tetraedro de Composiciones*, a partir del cual se organizó todo el diseño de experimentos. Se seleccionaron cuatro espinelas puras (vértices del tetraedro) que dotaran al estudio de la posibilidad de abarcar una porción apreciable del espacio de color. Cada arista del tetraedro ha permitido analizar el efecto de la composición correspondiente, junto con el efecto de una variable del proceso SCD previamente seleccionada. Utilizando dicho planteamiento se

analizaron las diferentes variables de forma secuencial, sin necesidad de incrementar exponencialmente el número de ensayos a realizar. En la figura 1.1 se muestra el diagrama de trabajo planteado, que se explicará en detalle en posteriores apartados.



**Figura 1.1 Tetraedro de Composiciones**

Todos los pigmentos cerámicos desarrollados a partir del *Tetraedro de Composiciones* se caracterizaron utilizando diferentes técnicas analíticas para evaluar las propiedades finales del producto obtenido. Se analizó la estructura cristalina desarrollada, la microestructura de las partículas de pigmento, el comportamiento térmico y el poder colorante en un vidriado industrial.

Cada arista del *Tetraedro de Composiciones* está asociada también a una publicación en una revista SCI. De este modo, se dispuso de un planteamiento general que permitió la generación de publicaciones diversificadas, aunque compartiendo un tronco común.

De acuerdo con los resultados obtenidos es posible concluir que el método SCD es una alternativa viable al método cerámico tradicional, que permite obtener pigmentos cerámicos muy esponjosos, con estructura de espinela y un elevado poder colorante, sin la necesidad de aplicar un tratamiento térmico posterior. Por otra parte, los pigmentos SCD presentan características altamente deseables en la decoración digital (inkjet) ya que no requieren procesos de molturación intensivos para acondicionar el tamaño de partícula al nivel submicrónico.



## 2. Introducción



El sector de los pigmentos cerámicos es una de las líneas de producción de la industria cerámica en la que se ha realizado menos investigación básica. El estudio y optimización de los pigmentos se ha quedado relegado a un segundo plano frente a otros productos como los esmaltes o soportes cerámicos, productos de mayor demanda [1].

Una de las principales razones que ha limitado la I+D+i dentro del sector de los pigmentos es, principalmente, la dificultad de coordinación con las empresas, justificada por la falta de motivación básicamente económica (la cantidad de pigmento necesario es mínima en comparación con las toneladas de esmalte que deben fabricar las empresas). Como consecuencia, en el sector de los soportes y esmaltes se han producido grandes avances en la investigación y desarrollo, tanto de producto como de maquinaria asociada, mientras que el pigmento cerámico apenas ha sufrido modificaciones con respecto al procesado tradicional. Además, otro factor que ha jugado en contra de los pigmentos son los cambios sociales de modas que ha experimentado el mercado, lo que obliga a modificar la producción de forma significativa en función de las técnicas decorativas más demandadas en cada momento (granillas, fumés, serigrafías, aplicaciones inkjet, etc.), haciendo más rentable la importación que la propia fabricación.

La entrada de España en el Mercado Común Europeo supuso un cambio importante en la producción de pigmentos por parte del sector cerámico. A partir de dicho momento, se generó la necesidad de controlar la producción al más alto nivel para poder cumplir con la normativa europea, lo que hizo que se crearan nuevas líneas de investigación relacionadas con los pigmentos y colores: medidas colorimétricas para el control de color, estudios de contaminación durante el procesado, desarrollo de productos menos contaminantes con el medio ambiente, búsqueda de nuevas intensidades de color, intervalos mayores de estabilidad, etc., para alcanzar mayor rentabilidad y competitividad de la producción frente a la fuerte competencia en el Mercado Común Europeo.

La fuerza impulsora que ha potenciado la innovación en el sector de los colorantes cerámicos ha sido necesidad de reducir costes e impactos en la salud y el medioambiente. Los principales avances tecnológicos generados en la industria fueron principalmente dirigidos a la obtención de líneas de síntesis más rápidas, como por ejemplo los hornos rotatorios, así como la molienda con molinos jet. El objetivo principal se fijó en la obtención de costes más competitivos. Además, para poder cumplir con las estrictas normativas de impacto medioambiental, se minimizó el uso de componentes y aditivos tóxicos y peligrosos para el medioambiente [2].

Esta tendencia general, que impulsó la producción de pigmentos cerámicos a gran escala, fue además alterada por la llegada de la decoración digital. Su rápida extensión a toda la industria cerámica provocó la generación inmediata de nuevos requisitos en el desarrollo de pigmentos cerámicos y modificó los criterios de diseño de los mismos.

La introducción de la impresión digital como técnica de decoración cerámica fomentó el desarrollo de nuevos pigmentos obtenidos mediante técnicas alternativas al proceso cerámico tradicional.

Una limitación importante de la impresión digital es el tamaño de partícula de los pigmentos, ya que el diámetro de los orificios de los cabezales de inyección es muy pequeño y, para evitar el bloqueo de las boquillas, habitualmente se considera que el tamaño de las partículas de la tinta debe ser, al menos, 20 veces inferior al diámetro de las boquillas. Como consecuencia, con los cabezales habitualmente empleados, el tamaño de partícula de los sólidos utilizados en las tintas debe ser inferior a 1  $\mu\text{m}$  [3]. La industria comprobó entonces que los pigmentos obtenidos por la vía tradicional no eran adecuados para la decoración digital, forzando a los productores de pigmentos a mejorar el proceso (introduciendo una etapa de micronizado) o a desarrollar nuevas metodologías de síntesis de pigmentos cerámicos. Los principales desafíos de la tecnología digital son la preparación de tintas estables con el tiempo, la síntesis directa de pigmentos de tamaño de partícula submicrométrico y la obtención de una amplia paleta de colores, la cual en la actualidad es mucho más estrecha que la conseguida con los colorantes cerámicos tradicionales.

Por los tres motivos expuestos, se incrementó la demanda de vías alternativas para la síntesis de pigmentos cerámicos que presentaran propiedades mejoradas en comparación con las vías tradicionales como es el método cerámico. Dentro de este tipo de nuevas alternativas existen dos vías para la síntesis de nanomateriales: a) Proceso *Building up* o de *soft process* y b) Proceso *Breaking down* o *brute force method* [4]. Los procesos *building up* fueron los más utilizados para asegurar un mejor control de la estequiometría, estructura y pureza de la fase que se sintetiza. La vía *soft* se utiliza en procesos como la vía sol-gel [5,6], el método de coprecipitación [7,8], el método del precursor sólido [9,10] o la síntesis por combustión de una disolución (SCD), entre otros, los cuales están siendo ampliamente utilizados en la preparación de una gran variedad de óxidos nanocristalinos.

Entre estos métodos, la síntesis por combustión es un proceso novedoso, simple, rápido y económico. La SCD es un método de combustión autopropagado de alta temperatura que se inicia a bajas temperaturas. El método utiliza la energía liberada en la reacción exotérmica entre oxidantes y combustible para elevar la temperatura del sistema gracias a una combustión espontánea. La exotermicidad de la reacción se utiliza en la cristalización del producto deseado. Los nitratos metálicos actúan como oxidantes y compuestos como la urea, glicina, acetatos metálicos e hidracinas actúan como agentes reductores (combustibles). Cada uno de los combustibles utilizados presenta diferente cantidad de átomos de C, H, N y O, lo que modifica la cantidad de gases emitidos durante la combustión. La SCD se ha revelado como una técnica viable para la preparación de cerámicas avanzadas, catalizadores, aleaciones, composites, nanomateriales y, atendiendo a la presente investigación, también pigmentos cerámicos.

## 2.1 Pigmentos cerámicos

### 2.1.1 Definición

Por razones tanto técnicas como económicas, el uso de pigmentos es la forma más eficaz de conferir color de forma estable a un producto [11,12].

Un pigmento es un sólido particulado, orgánico o inorgánico, de color o fluorescente, insoluble y estable, desde el punto de vista tanto químico como físico, en la matriz a la que se adiciona [13]. El pigmento imparte color simplemente a través de su propia dispersión mecánica en el medio que se desea colorear.

Para ser considerados adecuados al uso, los pigmentos cerámicos deben mostrar las siguientes características:

1. Presentar estructuras cristalinas estables a altas temperaturas. Según su estabilidad térmica se debería diferenciar entre pigmentos de baja temperatura (decoración de vajilla doméstica, revestimiento y pavimento cerámico) y de alta temperatura (cerámica fina, loza, porcelana).
2. Ser insolubles en la matriz (vidriado o esmalte) al que se adiciona el colorante.
3. Tener características adecuadas para evitar modificar las propiedades del producto original, como la resistencia mecánica y química, ausencia de cuarteo y estabilidad frente a agentes atmosféricos.

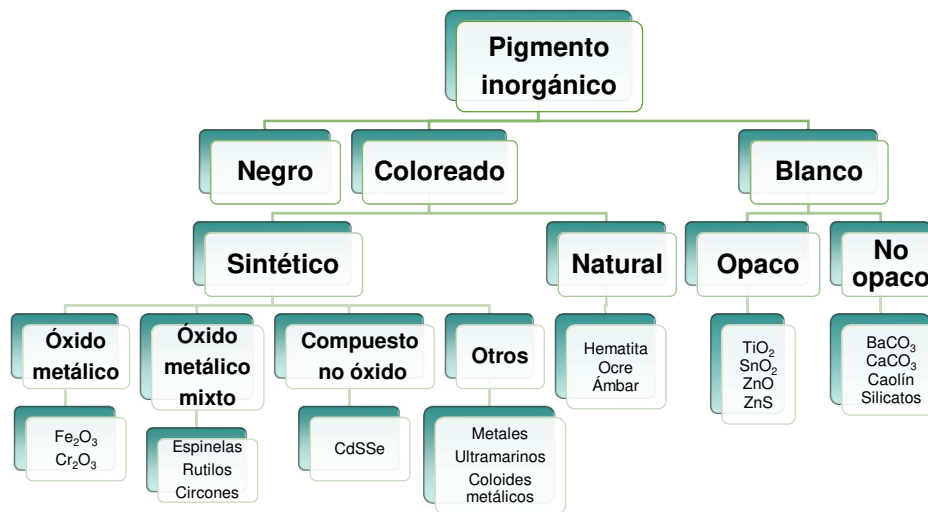
Desde el punto de vista estructural, un pigmento cerámico está formado por una red huésped donde se integra el componente pigmentante o cromóforo (normalmente un catión de transición o de transición interna) y los posibles componentes modificadores que estabilizan, confieren o reafirman las propiedades pigmentantes, como son el poder colorante y el tono del color [14].

La estructura cristalina en la que se inserta el elemento cromóforo puede ser simple (óxidos de metales de transición y tierras raras) o, por el contrario, puede ser una estructura compleja con una amplia variedad cristaloquímica [15].

El color de un pigmento se debe a la capacidad de absorción/dispersión de ciertas longitudes de onda del espectro de la luz visible por parte de las partículas que lo forman. Un pigmento con partículas de dimensiones comprendidas entre 0.16 y 0.28  $\mu\text{m}$  proporciona la máxima dispersión de la luz visible [13].

### 2.1.2 Clasificación de los pigmentos

Los pigmentos cerámicos se han clasificado atendiendo a diferentes criterios. Una clasificación inicial que se realizó según la naturaleza química y el color desarrollado [16] se muestra en la figura 2.1. Sin embargo, este criterio no presenta ninguna base científica, ya que no tiene en cuenta la estructura ni la composición química del sistema.



**Figura 2.1 Clasificación de pigmentos cerámicos según la naturaleza química y el color [17]**

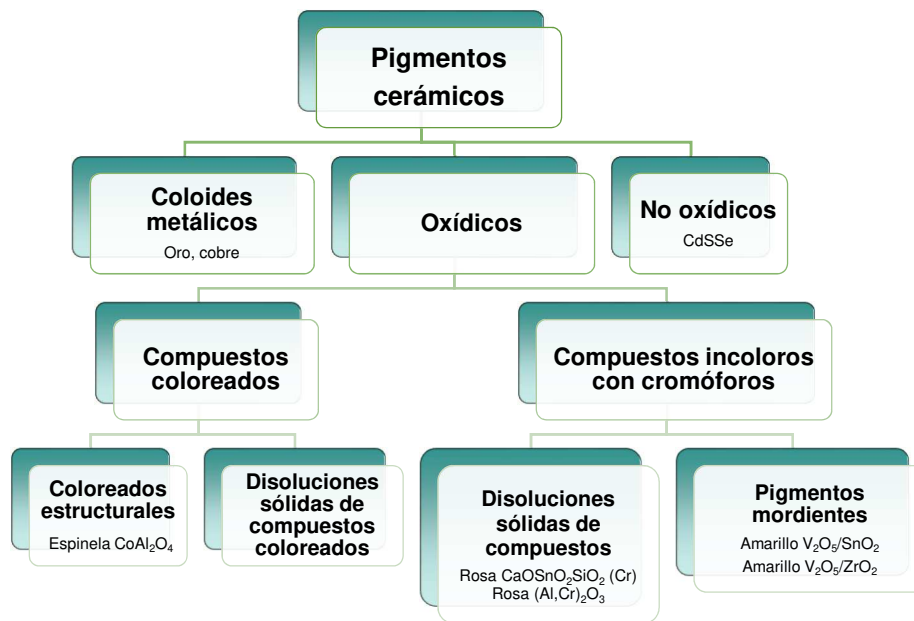
W.D. Evans (1968) [18] estableció una nueva clasificación de los colorantes de forma sistemática, atendiendo a la estructura cristalina (Fig. 2.2). De acuerdo al mecanismo de generación del color en el esmalte por parte del colorante, esta clasificación se divide en dos grandes grupos: colores solubles (*Dyes*) y colores insolubles (*Pigments*). Los primeros, generan el color gracias a los iones de los elementos de transición y dan esmaltes coloreados transparentes en los que influye el color propio del soporte cerámico. Los segundos, dentro de los cuales se incluyen los pigmentos cerámicos, se caracterizan por presentar fuerte inercia a la disolución en la matriz, manteniéndose en suspensión dispersa en la misma. A su vez, los colorantes insolubles se dividen en colores generados por metales, por compuestos no oxídicos y por óxidos.

La coloración por metales se consigue formando una dispersión coloidal de nanopartículas metálicas. Cuando el tamaño de estas partículas es inferior a la longitud de onda de la luz visible, se produce el fenómeno de resonancia de plasmones superficiales, que implica una acusada absorción de determinadas longitudes de onda.

Los pigmentos considerados no oxídicos son más utilizados para colorear vidrio que en productos cerámicos propiamente dichos. Con el vidrio se

utilizan sulfuros de antimonio (rojos), de molibdeno (verdes), de hierro (marrón), de telurio (púrpura), de fósforo (rojos), etc. Un caso especial es el sistema Cd(S,Se) que forma soluciones sólidas en todo el intervalo de composiciones para dar una amplia gama de colores desde el amarillo hasta el rojo.

La mayor parte de los pigmentos son de naturaleza oxidica y poseen diferentes estructuras cristalinas tales como silicatos, espinelas, granates, rutilos, etc.



**Figura 2.2 Clasificación de pigmentos cerámicos de Evans**

Finalmente, dado que las clasificaciones existentes no fueron capaces de atender a las necesidades del sector y tener en cuenta todos los factores relacionados con los pigmentos, se realizó una nueva clasificación que englobara los requerimientos de la *Toxic Substances Control Act. (TSCA)*, ley norteamericana 94-469, para incluir todas las sustancias químicas que son procesadas, manufacturadas o importadas por Estados Unidos. El problema principal estribó en la identificación de los productos de la industria de pigmentos cerámicos para cumplir las exigencias del inventario de la TSCA. Como consecuencia, en el año 1977, se reunieron diferentes representantes de fabricantes de pigmentos cerámicos bajo los auspicios de la *Dry Color Manufactures Assn. (DCMA)*, actualmente conocida como *Color and Pigments Manufacturers Association (CPMA)*, debido al cambio de nombre de la entidad que la generó, y se desarrolló una terminología uniforme que abarcara todos los colores cerámicos fabricados. La clasificación resultante

conocida como clasificación CPMA [19] tiene un criterio de clasificación químico-estructural.

De acuerdo con esta nueva y ampliamente aceptada clasificación, los pigmentos oxídicos existentes se dividieron en 14 grupos. A partir de ahí, se identifica numéricamente cada una de las categorías mediante un código de tres cifras: La primera cifra, identifica el grupo estructural o mineralógico (1-14); la segunda, especifica los elementos químicos que contiene la estructura (1-44); y la tercera, indica el color que desarrolla (1-9).

En la tabla 2.1 se presentan los códigos de colores según la norma CPMA.

**Tabla 2.1 Códigos de colores según la clasificación químico-estructural de la norma CPMA [19]**

Color	Código
Violeta y rojo púrpura	1
Azul y turquesa	2
Verde	3
Amarillo y amarillo verdoso	4
Rojo, rosa y orquídea	5
Ante o crema	6
Marrón	7
Gris	8
Negro	9

A pesar de que esta es una de las clasificaciones más completas publicadas hasta la fecha, no se contempla dentro de los pigmentos cerámicos los sistemas no oxídicos, como Cd(S,Se). En la tabla 2.2 se presenta la clasificación definitiva de los pigmentos cerámicos según la CPMA.



**Tabla 2.2 Clasificación estructural de los pigmentos cerámicos según la CPMA [19]**

Grupo	Número CPMA	Nomenclatura	Fórmula característica
<b>I. Baddeleyita</b>	1-01-4	Baddeleyita amarillo de circonio-vanadio	$(Zr,V)O_2$
<b>II. Borato</b>	2-02-1	Borato púrpura de cobalto-magnesio	$(Co,Mg)B_2O_3$
<b>III. Corindón-Hematita</b>	3-03-5	Corindón rosa de cromo-alúmina	$(Al,Cr)_2O_3$
	3-04-5	Corindón rosa de manganeso-alúmina	$(Al,Mn)_2O_3$
	3-05-3	Hematita verde oscura de cromo	$Cr_2O_3$
	3-06-7	Hematita marrón de hierro	$Fe_2O_3$
<b>IV. Granate</b>	4-07-3	Granate verde victoria	$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$
<b>V. Olivino</b>	5-08-2	Olivino azul de silicato de cobalto	$Co_2SiO_4$
	5-45-3	Olivino verde de silicato de níquel	$Ni_2SiO_4$
<b>VI. Periclasa</b>	6-09-8	Periclasa gris de cobalto-níquel	$(Co,Ni)O$
<b>VII. Fenancita</b>	7-10-2	Fenancita azul de silicato de cobalto-cinc	$(Co,Zn)_2SiO_4$
<b>VIII. Fosfato</b>	8-11-1	Fosfato violeta de cobalto	$Co_3(PO_4)_3$
	8-12-1	Fosfato violeta de cobalto-litio	$LiCoPO_4$
<b>IX. Priderita</b>	9-13-4	Priderita amarillo-verdosa	$Ba_3Ni_2Ti_{17}O_{39}$

Continuación tabla 2.2 Clasificación estructural de los pigmentos cerámicos según la CPMA [19]

Grupo	Número CPMA	Nomenclatura	Fórmula característica
<b>X. Pirocloro</b>	10-14-4	Pirocloro amarillo de antimoniato de plomo	$Pb_2Sb_2O_7$
<b>XI. Rutilo-Casiterita</b>	11-15-4	Rutilo amarillo de Ni, Ti y Sb	$(Ni,Ti,Sb)O_2$
	11-16-4	Rutilo amarillo de Ni, Ti y Nb	$(Ni,Ti,Nb)O_2$
	11-17-6	Rutilo ante de Ti, Cr y Sb	$(Ti,Cr,Sb)O_2$
	11-18-6	Rutilo ante de Ti, Cr y Nb	$(Ti,Cr,Nb)O_2$
	11-19-6	Rutilo ante de Ti, Cr y W	$(Ti,Cr,W)O_2$
	11-20-6	Rutilo ante de Ti, Mn y Sb	$(Ti,Mn,Sb)O_2$
	11-21-8	Rutilo gris de Ti, V y Sb	$(Ti,V,Sb)O_2$
	11-22-4	Cassiterita amarilla de estaño-vanadio	$(Sn,V)O_2$
	11-23-4	Casiterita roja de cromo-estaño	$(Sn,Cr)O_2$
	11-24-8	Casiterita gris de estaño-antimonio	$(Sn,Sb)O_2$
	11-46-7	Rutilo marrón de Ti-Sb-Cr-Mn	$(Ti,Sb,Cr,Mn)O_2$
11-47-7	Rutilo marrón de Ti, Nb y Mn	$(Ti,Nb,Mn)O_2$	
<b>XII. Esfena</b>	12-25-5	Esfena carmín de estaño-cromo	$(CaSnSiO_5 \cdot Cr_2O_3)$

Continuación tabla 2.2 Clasificación estructural de los pigmentos cerámicos según la CPMA[19]

Grupo	Número CPMA	Nomenclatura	Fórmula característica
<b>XIII. Espinela</b>	13-26-2	Espinela azul de aluminato de cobalto	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$
	13-27-2	Espinela gris-azul de estannato de cobalto	$\text{Co}_2\text{SnO}_4$
	13-28-2	Espinela azul de aluminato de cobalto y cinc	$(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$
	13-29-2	Espinela verde-azul de cromo-aluminato de cobalto	$\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$
	13-30-3	Espinela verde de cromita de cobalto	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$
	13-31-3	Espinela verde de titanato de cobalto	$\text{Co}_2\text{TiO}_4$
	13-32-5	Espinela rosa de cromo-aluminato de cinc	$\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$
	13-33-7	Espinela marrón de hierro-cromo	$\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
	13-34-7	Espinela marrón de titanato de hierro	$\text{Fe}_2\text{TiO}_4$
	13-35-7	Espinela marrón de ferrita de níquel	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$
	13-36-7	Espinela marrón de ferrita de cinc	$(\text{Zn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$
	13-37-7	Espinela negra de cromita de cinc-hierro	$(\text{Zn,Fe})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$
	13-38-9	Espinela negra de cromita de cobre	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$
	13-39-9	Espinela negra de hierro-cobalto	$(\text{Fe,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$
	13-40-9	Espinela negra de cromita de cobalto de hierro	$(\text{Fe,Co})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
	13-41-9	Espinela negra de ferrita de manganeso	$(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_4$
	13-48-7	Espinela marrón de Mn, Fe y Cr	$(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn,Cr})_2\text{O}_4$
	13-49-2	Espinela azul de aluminio, estaño y cobalto	$(\text{Sn,Co})(\text{Al,Co})_2\text{O}_4$
13-50-9	Espinela negra de níquel, hierro y cromo	$(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	
13-51-7	Espinela marrón de cinc, cromo y manganeso	$(\text{Zn,Mn})(\text{Mn,Cr})_2\text{O}_4$	
<b>XIV. Circón</b>	14-42-2	Circón azul de vanadio-circonio	$(\text{Zr,V})\text{SiO}_4$
	14-43-4	Circón amarillo de praseodimio-circonio	$(\text{Zr,Pr})\text{SiO}_4$
	14-44-5	Circón rosa de hierro-circonio	$(\text{Zr,Fe})\text{SiO}_4$

### **2.1.3 Líneas a destacar en el desarrollo de pigmentos cerámicos**

En la actualidad, cinco son las grandes líneas en las que se está basando la investigación en el área de pigmentos cerámicos, definidas como:

1. Profundización en el conocimiento de los sistemas pigmentantes conocidos, con el objetivo de:
  - a. Mejorar la estabilidad de los colores
  - b. Intensificar el poder colorante
2. Desarrollo de pigmentos encapsulados o de inclusión
3. Descubrimiento de pigmentos no oxídicos
4. Búsqueda de nuevos pigmentos que sustituyan a los ya conocidos, en respuesta a motivaciones socioeconómicas, sanitarias o medioambientales.
5. Búsqueda de nuevas metodologías de síntesis en respuesta a cambios socioeconómicos, sanitarios o mediambientales.

El presente estudio se centra en el punto 5 ya que, de acuerdo con los objetivos planteados, se pretende desarrollar pigmentos por el método de síntesis por combustión de una disolución, alternativo al método cerámico tradicional. Por otra parte, el sector de pigmentos ha experimentado cambios importantes en las últimas dos décadas debido a la llegada de la decoración digital en la industria cerámica.

Durante el desarrollo inicial de los nuevos sistemas de decoración, se demostró que los pigmentos tradicionales no funcionaban adecuadamente en la preparación de las tintas de decoración inkjet [20]. Su limitación principal radicaba en el hecho de poseer tamaños de partícula demasiado elevados, lo cual generaba problemas de obturación en los cabezales de impresión digital [21,22]. Como consecuencia, los fabricantes de pigmentos dirigieron sus esfuerzos a la implantación de una etapa adicional de micronizado sobre los pigmentos originales, que permitía reducir el tamaño de las partículas hasta los valores límites deseados [23]. Sin embargo, esta nueva etapa, además del alto coste económico que introducía en el proceso, trajo consigo nuevas limitaciones sobre el sistema ya que algunos de los pigmentos clásicos (altamente pigmentantes, de alta estabilidad y fuerte poder colorante) perdieron su capacidad de desarrollar tonalidades adecuadas debido a la alteración de la estructura cristalina básica por la intensa molienda y a la mayor solubilidad de las partículas de pequeño diámetro.

A partir de ese momento, la demanda potencial del mercado de pigmentos cerámicos submicrométricos con alto poder colorante y una amplia paleta de color, fomentó la investigación de nuevas técnicas de síntesis de pigmentos que superaran todas las limitaciones halladas hasta el momento. Se inició entonces una nueva etapa en el desarrollo de pigmentos, que favoreció el

estudio de vías alternativas con nuevas y mejoradas posibilidades con respecto al método tradicional.

Los nuevos métodos alternativos trabajaron con ahínco en la mejora de la estabilidad de los sistemas pigmentantes, intensificación del color y ampliación de la paleta de colores y en la obtención de propiedades físicas que permitieran su uso en equipos de decoración digital.

#### **a) Mejora de la estabilidad**

Los factores a considerar en la mejora de la estabilidad de un pigmento se pueden dividir en:

- Estequiometría de partida y grado de avance de la reacción.
- Reactividad química con fundentes, vidriados y otros colores.
- Estabilidad frente a la atmósfera de cocción.
- Características físicas: distribución de tamaño de partícula, superficie específica, etc.

#### **b) Intensificación de la coloración**

Otra de las líneas que se ha desarrollado en los últimos años y que tiene como objetivo la intensificación del color, fue la utilización de tierras raras que por sus propiedades ópticas (espectros de absorción) permiten incrementar la reflexión en la zona de interés del espectro visible [24,25,26]. Sin embargo, el alza en el precio de las tierras raras ha complicado su implementación.

#### **c) Parámetros físicos adecuados**

Las vías de síntesis alternativas mostraron especial interés en el desarrollo de pigmentos cerámicos submicrométricos o incluso nanométricos, para evitar la necesidad de tratamientos de molienda posteriores. De este modo, la estructura cristalina desarrollada mantenía sus propiedades físicas y químicas intactas hasta el momento de someterse al proceso de cocción con el vidriado.

## **2.2 Pigmentos con estructura de espinela**

La clasificación de la CPMA recoge que las espinelas constituyen el grupo más numeroso de pigmentos cerámicos. Las espinelas están formadas por un amplio grupo de cristales inorgánicos cuya fórmula general es  $AB_2X_4$  (donde A y B son cationes y X es el anión (O, S, Se, Te), los cuales cristalizan con la misma estructura que el mineral  $MgAl_2O_4$  [27,28,29]. Las espinelas presentan importantes propiedades eléctricas, magnéticas y físicas, dotando a este tipo de materiales de características únicas.

### 2.2.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina de la espinela se determinó de forma independiente tanto por Bragg [30] como por Nishikawa [31]. La mayor parte de las espinelas pertenecen al mismo grupo espacial Fd-3m ( $F_{1/d}32/m; O_h$ ; n° 227 en las tablas internacionales). La celda unidad tetraédrica primitiva de la espinela se muestra en la figura 2.3. Esta celda está formada por dos unidades moleculares de la estructura  $AB_2O_4$ . Cuatro celdas unidad primitivas se ordenan y combinan para formar la celda unidad cúbica de la espinela. Como consecuencia, hay  $Z=8$  unidades de la fórmula por celda unidad cúbica, cada una de las cuales consiste en 32 aniones y 24 cationes, es decir, un total de 56 átomos. De acuerdo con las redes de Bravais, la celda unidad es cúbica centrada en las caras (fcc), basada en dos unidades de la fórmula.

La figura 2.3 muestra la celda unidad formada por ocho unidades moleculares que presentan la fórmula  $AB_2X_4$  con estructura diferente: NaCl y ZnS, ambas cúbicas. Concretamente, la celda unidad contiene 32 aniones que empaquetan de forma compacta atendiendo a la fórmula  $A_8B_{16}X_{32}$ . Respecto al ordenamiento, los 96 huecos que se forman entre los aniones de la celda unidad cúbica de la espinela se dividen en dos grupos: 64 son espacios tetraédricos (donde sólo 8 están ocupados por cationes) y 32 octaédricos (ocupados por 16 cationes) [27,32]. De lo que se deduce que tan sólo 24 de los 96 huecos están ocupados por cationes.

Existen diferentes parámetros que definen la estructura de la espinela: el parámetro de red ( $a$ ), el parámetro aniónico ( $u$ ) y el grado de inversión ( $i$ ).

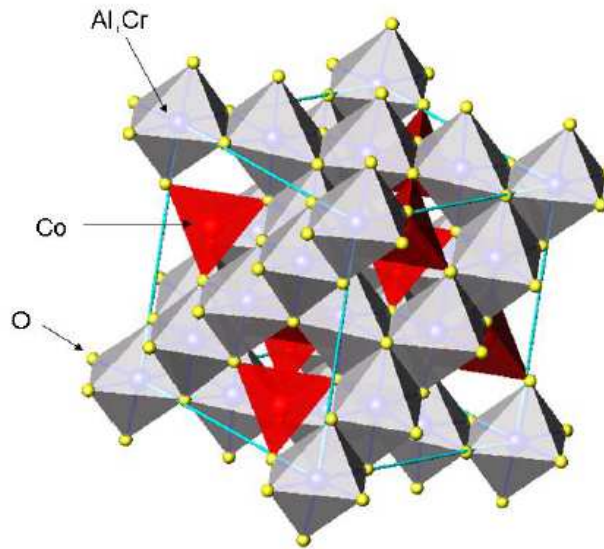
El parámetro de red de la espinela, denominado  $a$ , se define de acuerdo a la periodicidad con la que se repiten los dos tipos de ordenaciones estructurales (coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente). Dicho parámetro presenta valores entre 8 Å y 9 Å, dependiendo del tipo de iones que formen la espinela.

El parámetro aniónico ( $u$ ) se define de acuerdo con las posiciones que la red de aniones forma según la estructura ideal tipo cúbica centrada en las caras, siendo en este caso  $u=3/8$ . El parámetro  $u$  está íntimamente relacionado con el parámetro de red,  $a$ . De modo que también puede desplazarse en un intervalo de valores entre 0.37 y 0.40 Å, dependiendo del tipo de cationes que formen parte de la estructura.

Existen dos factores que determinan la capacidad de reestructuración de los átomos para obtener una estructura tipo espinela: la carga catiónica y los tamaños relativos de los cationes. En la estructura tipo  $AB_2O_4$  se generan ocho cargas negativas a neutralizar. Esta anulación de la carga puede producirse únicamente mediante tres posibles combinaciones entre cationes:  $A(II)B(III)_2$ ;  $A(IV)B(II)_2$ ;  $A(VI)B(I)_2$  (referenciándose como espinelas 2-3; 4-2 y 6-1, respectivamente) [32,33].

Las espinelas 2-3 son las que se presentan con mayor frecuencia y constituyen aproximadamente un 80% de los casos. En este caso, los radios

catiónicos divalente oscilan entre 0.65 y 1.0 Å, mientras que los radios de los cationes trivalentes lo hacen en el intervalo 0.5-0.8 Å.



**Figura 2.3** Espinela de una cromita azul-verde de cobalto  $\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$  [19]

Dentro del grupo 4-2 de espinelas, tan sólo presentan este tipo de estructura el 15% de las espinelas conocidas.

Por último, la relación de cargas menos abundante, alrededor del 5%, es la 6-1. Tan sólo se conocen sistemas oxídicos, debido a la gran polarización que producen los cationes con carga VI.

Las posibles combinaciones entre los aniones y los cationes de los diferentes tipos de espinelas, se muestran en la tabla 2.3.

**Tabla 2.3** Combinaciones de anión/catión entre espinelas

Espinela	Anión	Catión A*	Catión B*
2-3	$\text{O}^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{Se}^{2-}$ , $\text{Te}^{2-}$	Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn	Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh
4-2	$\text{O}^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$	Ti, V, Mo, Si, Ge, Sn, Pb	Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn
6-1	$\text{O}^{2-}$	Mo, W	Li, Ag

\*Espinelas 2-3: A(II), B(III). Espinelas 4-2: A(IV), B(II). Espinelas 6-1: A(VI), B(I)

En general, se supuso que en las espinelas los cationes A ocupan las posiciones tetraédricas y los cationes B las octaédricas. Sin embargo, Verwey

y Heilmann [34,35], introdujeron la terminología *espinela normal* y *espinela inversa*, al demostrar que una parte de los cationes A ocupaban parcialmente posiciones octaédricas y viceversa. Se define, entonces, el concepto de espinela normal como aquella en la que todos los cationes A ocupan posiciones tetraédricas y los B en posiciones octaédricas, es decir  $(A)_t[B_2]_oO_4$ ; mientras que se establece que la espinela inversa se produce al desplazarse la mitad de cationes B hacia posiciones tetraédricas y la otra mitad en posiciones octaédricas, y los cationes A ocupando posiciones únicamente octaédricas, esto es  $(B)_t[AB]_oO_4$  [32,36]. Los tipos de espinela normal e inversa puras se definen como casos extremos. Sin embargo, en general, es posible encontrar diferentes grados de *inversión*. De modo que la fórmula genérica de la estructura espinela se puede definir del siguiente modo:

$$\left[ B_i^{q+} A_{1-i}^{p+} \right]^t \left[ A_{i/2}^{p+} B_{2-i/2}^{q+} \right]^o X_4 \quad (1)$$

A y B se corresponden con los cationes minoritario y mayoritario respectivamente. El primer término entre corchetes se corresponde con los cationes que ocupan las posiciones tetraédricas, mientras que el segundo corchete representa la ocupación octaédrica. Finalmente, el factor  $i$  es el denominado parámetro de inversión, está relacionado con el grado de *inversión* que presentan los cationes en la estructura, siendo  $i=0$ , para una espinela normal;  $i=1$ , para una espinela inversa.

De acuerdo con los tres parámetros presentados ( $u$ ,  $a$  e  $i$ ) es posible afirmar que la ordenación de los cationes no es la misma para todas las espinelas, sino que cada uno de los compuestos con estructura espinela presenta al menos tres grados de libertad que permiten la máxima estabilidad en la estructura.

El parámetro  $u$  se modifica de acuerdo con la relación entre los radios catiónicos  $r(A)/r(B)$ . El parámetro  $a$ , está relacionado con el radio de los huecos catiónicos y, por lo tanto, la red de la celda unidad se modifica para adaptarse al tamaño de los cationes que deben acomodarse en la estructura. Respecto al parámetro de inversión,  $i$ , éste puede verse afectado por un número mayor de factores, entre los que se pueden destacar la temperatura, la contribución electrostática a la energía de estabilización de la red, los radios catiónicos, la carga de los cationes formadores de la estructura y los efectos del campo cristalino. Cada uno de ellos determinará la estructura final de la espinela y el grado de inversión que debe adoptar [32].

### 2.2.2 Tipos de espinelas objeto de estudio

Los materiales con la estructura cristalina tipo espinela se estudian desde hace varias décadas debido a su versatilidad respecto a la amplia gama de aplicaciones que pueden desarrollar, bien como materiales magnéticos, semiconductores, pigmentos o refractarios, y también como una estructura modelo para los estudios que exploran la estabilidad de los iones en coordinaciones octaédricas y tetraédricas. Además, es una estructura bien



definida que permite estudiar la influencia del tipo de método de síntesis utilizado y el efecto de las variables de procesado, como en este caso [37].

La estructura tipo espinela es el grupo estructural más ampliamente utilizado como pigmento cerámico, según la clasificación CPMA, ya que incluye el mayor número de éstos. Concretamente 18 de los 44 pigmentos que componen dicha clasificación pertenecen al grupo espinela.

A continuación, se detallarán cada una de las diferentes espinelas seleccionadas como vértices del tetraedro de composiciones en el que se basa el presente trabajo, analizando sus características básicas y su clasificación.

Las espinelas se seleccionaron de acuerdo con el tetraedro de composición mencionado en el Resumen (Apartado 1) y explicado en detalle en el Plan de Trabajo (Apartado 3) del presente documento. La elección se realizó teniendo en cuenta la viabilidad de sintetizar las espinelas por SCD y el hecho de poder abarcar un espacio de color lo más amplio posible. En posteriores apartados se analizará dicha propiedad y el espacio de color obtenido en el estudio.

### 2.2.2.1 Espinelas basadas en aluminio

El aluminio se clasifica como elemento metálico tipo boroideo en la tabla periódica y presenta valencia III. Dicho elemento se caracteriza por encontrarse abundantemente en la corteza terrestre y poseer diversas aplicaciones dada su elevada versatilidad, entre las que se destaca su uso como componente de pigmentos, debido a las coloraciones que poseen algunos de sus compuestos.

Algunas estructuras cristalinas pigmentantes, que poseen aluminio en su composición son el corindón rosa de cromo  $(Al,Cr)_2O_3$  o las espinelas “azul Thenard”  $CoAl_2O_4$  o rosa de cinc  $Zn(Al,Cr)_2O_4$ , entre otras [38].

#### 2.2.2.1.1 Espinela $CoAl_2O_4$

Entre los pigmentos cerámicos, la espinela de cobalto-aluminio puede que sea la más conocida, donde el Co(II) ocupa posiciones tetraédricas y el Al(III) las posiciones octaédricas.

Este pigmento, también llamado *azul de ultramar de aluminato de cobalto* o *azul de Thenard* (código CPMA 13-26-2) puede incluir como cationes modificadores de la red Li(I), Mg(II), Zn(II) o Ti(IV). Es un pigmento bastante refractario y presenta un buen desarrollo de color en esmaltes opacos.

Respecto a sus características, la espinela  $CoAl_2O_4$  muestra propiedades ópticas destacables y adecuada estabilidad térmica y química, razón por la cual tiene un amplio uso como pigmento y catalizador [39,40,41]. Dada su versatilidad, el compuesto  $CoAl_2O_4$  ha sido sintetizado por diferentes métodos como hidrotermal [42], sol-gel [43], Pechini [44], además del método tradicional cerámico [45]. Los resultados de las investigaciones han mostrado

cambios en las coloraciones obtenidas en función de la temperatura de síntesis [46].

#### 2.2.2.2 Espinelas basadas en cromo

El cromo es un elemento ampliamente utilizado en la síntesis de pigmentos cerámicos. Una de las principales características del cromo es su gran versatilidad como ion cromóforo, la cual aporta a los pigmentos una gran variedad de tonalidades, propiedades diferentes y distintos grados de estabilidad, dependiendo del estado de oxidación en el que éste se incorpora a la estructura cristalina y, también, de acuerdo con el efecto de los iones con los que interactúa en la propia estructura. El ion cromo puede aparecer en estados de oxidación II, III, IV y VI, aunque el más frecuente en pigmentos cerámicos es el III.

El óxido de cromo trivalente puede encontrarse en la naturaleza y no es peligroso a nivel medioambiental ni para los seres vivos [47], mientras que los compuestos de Cr (VI) son tóxicos. El ion Cr(III) tiene una fuerte preferencia por ocupar los sitios octaédricos en espinelas, es decir, en la posición del catión trivalente. La distribución catiónica y la interacción con el resto de los iones de la estructura potencia el hecho de que los compuestos obtenidos absorban luz visible a diferentes longitudes de onda, por lo cual el color percibido se modifica considerablemente. De esta forma, el cromo genera espinelas con tonos diferentes como marrón  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , azul verdoso  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , o café  $(\text{Zn,Mn})(\text{Mn,Cr})_2\text{O}_4$  entre otros [19]. Además, forma parte de otros pigmentos con estructuras cristalinas diferentes como el verde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y el rosa  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  [38].

##### 2.2.2.2.1 Espinela $\text{CoCr}_2\text{O}_4$

El verde intenso de cromita de cobalto  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  posee el código CPMA 13-30-3 y puede incluir como cationes modificadores de red Al(III), Zn(II), Mg(II), Zr(IV), Si(IV) o Ti(IV). Puede presentar diferentes tonalidades, virando de verde claro a verde-azulado, siendo más estable en ambientes oxidantes.

La espinela verde  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  presenta ciertas características magnéticas, por dicha razón se ha sintetizado para muy diversas aplicaciones [48]. Sin embargo, dado el objetivo del estudio, el interés que presenta dicha espinela en el campo del color es que su elevada estabilidad química y térmica permite su uso como pigmento azul-verdoso en la industria cerámica. Esta espinela se ha sintetizado por el método cerámico, pero también por sol-gel y los resultados obtenidos han sido de gran interés para el sector cerámico tradicional [49].

##### 2.2.2.2.2 Espinela $\text{FeCr}_2\text{O}_4$

En decoración cerámica, los tonos negros y marrones se obtienen a través de dos tipos de pigmentos: las soluciones sólidas de eskolaita-hematites con estructura tipo corindón  $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$  y mediante las espinelas complejas del

sistema Cr-Fe [50]. El hecho de que la solución sólida sea menos estable en vidriados ha provocado que los pigmentos negros más utilizados en la industria cerámica se basen en la estructura de espinela [51,52,53].

La espinela  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  presenta una tonalidad oscura marrón-negrucza, por ello también se le denomina el *marrón de hierro-cromo*. Se clasifica con el código CPMA 13-33-7 y puede incluir como modificadores de red B(III), Al(III), Mg(II), Zn(II), Si(IV), Zr(IV) o Ti(IV).

En general, la espinela  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  se sintetiza a partir de los óxidos que la componen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , calcinando a temperaturas superiores a 1000 °C [54]. Algunos pigmentos negros presentan otros óxidos como el óxido de cobalto, manganeso o níquel en su composición para generar coloraciones negras más intensas. Sin embargo, los pigmentos Fe-Cr libres de cobalto han sido objeto de muchos estudios en los últimos años debido al elevado coste del cobalto y a la aparición de problemas medioambientales relacionados con este elemento [55]. Estudios recientes sobre la expansión térmica de cromitas y espinelas de cinc han mostrado que el catión Cr siempre actúa en estado trivalente y se localiza exclusivamente en posiciones octaédricas en las cromitas, mientras que el catión Fe puede actuar como catión divalente o trivalente y se localiza en posiciones tanto octaédricas como tetraédricas [56].

La cromita de hierro es un compuesto importante utilizado tanto como pigmento cerámico para vidriados y soportes, como como materia prima de refractarios. Presenta una elevada estabilidad química y térmica en comparación con otros óxidos disponibles en el mercado. Además, su precio es muy competitivo, ya sea como pigmento o como materia prima para otros productos. Otros estudios también realizados analizan la adición de cromita natural en pigmentos negros comerciales para reducir el coste de colorear el vidriado.

#### 2.2.2.2.3 Espinela $\text{NiCr}_2\text{O}_4$

La espinela  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  presenta una tonalidad verdosa, prácticamente pura. Es un pigmento menos estable respecto al resto de pigmentos mencionados en el sistema, ya que el níquel interfiere en la estructura [10]. El efecto del ion Ni en la posición tetraédrica modifica considerablemente la estructura de la espinela y dota al sistema de propiedades altamente interesantes desde el punto de vista funcional [57].

Esta espinela no presenta código como tal, ya que suele fabricarse con adición de hierro para generar la *espinela negra de níquel, hierro y cromo* con código 13-50-9. Se suele encontrar dentro del sistema de espinelas complejo formado por Fe-Co-Ni-Cr-Mn.

### 2.3 Métodos de síntesis de pigmentos cerámicos

La síntesis de pigmentos cerámicos se realiza tradicionalmente por el método cerámico o de *reacción en estado sólido*. Sin embargo, el avance en la industria cerámica ha llevado al desarrollo de nuevos procesos, llamados vías

de síntesis no convencionales, que permiten obtener pigmentos con mejores características y/o con menores impactos ambientales.

De acuerdo con el apartado 2.2, ha quedado patente la inmensa aplicabilidad que presentan las espinelas y la multitud de campos donde esta estructura juega un papel importante. Por lo tanto, es fundamental desarrollar metodologías de síntesis que permitan la obtención de este tipo de materiales de la forma más pura, rápida y económica posible. Estos dos últimos requisitos no son tan importantes en el caso de la obtención de materiales para aplicaciones tecnológicas de alto valor añadido, pero sí que son de vital importancia en el caso de aplicaciones industriales de alto volumen como los materiales refractarios o los pigmentos cerámicos.

A continuación, se desarrolla un pequeño resumen de las diferentes vías de síntesis empleadas en la obtención de espinelas, tanto de los métodos convencionales (vía cerámica) como de los no convencionales (síntesis por combustión de una disolución, vía sol-gel, método de coprecipitación y otras vías alternativas a destacar).

Dado el objetivo del presente estudio, tan sólo el método de síntesis por combustión de una disolución se plasmará de forma detallada y en profundidad. El resto de metodologías se presentarán con una breve descripción, con el objetivo de dar una visión del conjunto de técnicas disponibles.

### **2.3.1 Método convencional: vía cerámica**

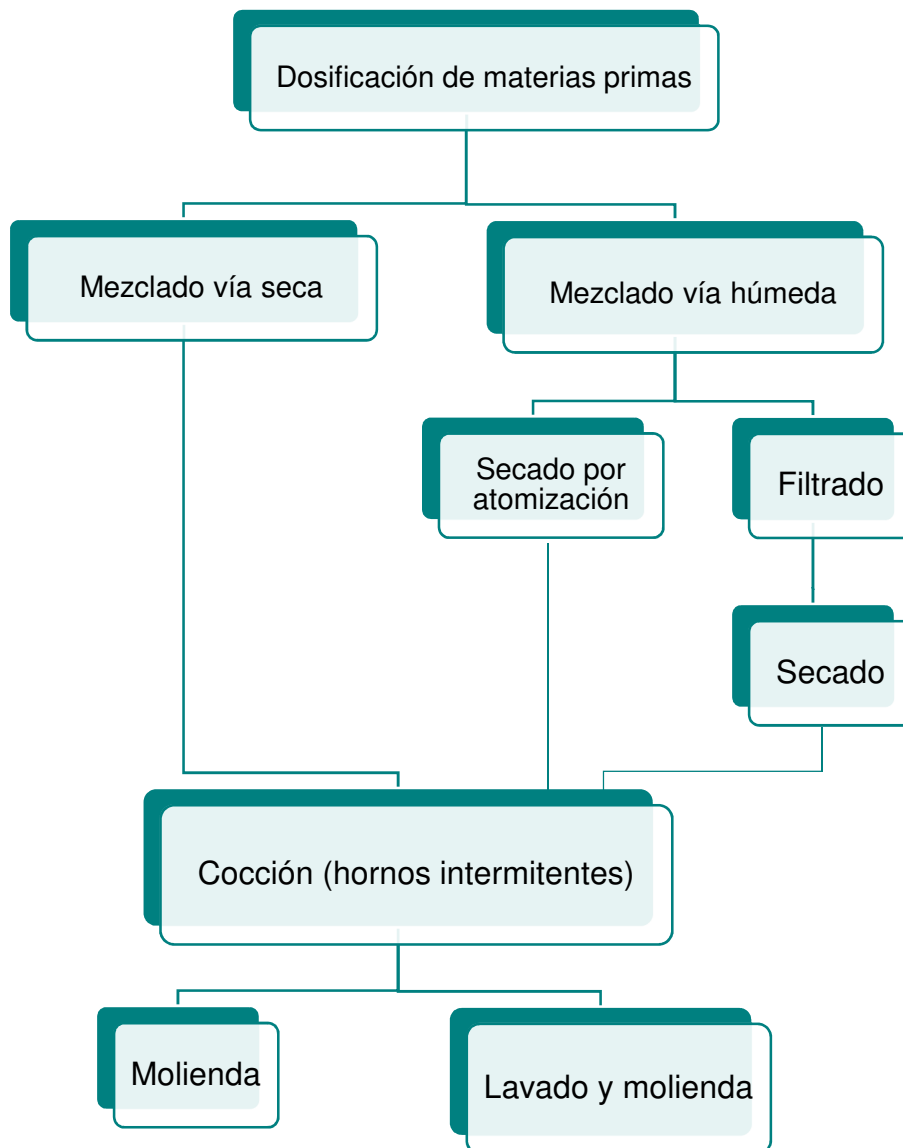
Ésta es la vía clásica de síntesis mediante la cual se han sintetizado espinelas desde el descubrimiento de esta estructura [58]. Todavía en la actualidad es el método de síntesis más extendido en la industria de los materiales refractarios y de pigmentos cerámicos [59,60,61,62].

El método conocido también como *reacción en estado sólido* consiste en la sucesión de diferentes procesos detallados en la figura 2.4.

#### **a) Mezclado de materias primas**

Esta etapa consiste en la homogeneización mecánica de precursores (normalmente óxidos, carbonatos o sales inorgánicas) de los elementos que componen la estructura [63,64].

El color final del pigmento se ve afectado considerablemente por la naturaleza de sus constituyentes, por consiguiente, las sucesivas cargas han de ser idénticas en composición y propiedades de las materias primas. El método de mezcla puede ser por vía seca o húmeda, seguida de un secado, y debe llevar los componentes individuales a una situación tal que puedan reaccionar completamente durante la calcinación.



**Figura 2.4 Principales etapas del método cerámico**

Asimismo, conviene que los materiales de partida tengan un tamaño de partícula muy pequeño, de forma que se aumente la superficie de contacto entre las partículas sólidas y pueda acelerarse la reacción.

### **b) Tratamiento térmico**

Es la operación principal en el proceso de fabricación de pigmentos. Su objetivo es favorecer la difusión de los iones y, en su caso, la nucleación y crecimiento de las fases cristalinas que constituyen el pigmento deseado. Este tipo de reacciones se caracteriza por una cinética muy lenta ya que normalmente están controlados por la difusión a través de la red cristalina. Por tanto, requiere el uso de temperaturas de calcinación muy elevadas y tiempos de tratamiento prolongados para obtener el producto en un tiempo razonable [65].

La temperatura de tratamiento térmico depende del tipo de pigmento a sintetizar, aunque en general será, al menos, igual que la temperatura máxima de cocción de las piezas sobre las que se ha de aplicar posteriormente (entre 700 y 1400 °C). El tratamiento térmico se suele realizar en hornos intermitentes, utilizando ciclos térmicos cuya duración oscila entre 12 y 40 horas a la temperatura máxima. Sin embargo, recientemente se han comenzado a implantar hornos rotatorios continuos.

### **c) Lavado**

Tras el tratamiento térmico, el pigmento se tritura y, a continuación, se lava para eliminar todas las sustancias solubles, en particular, si éstas son coloreadas. Esta etapa puede no existir en el proceso de obtención de ciertos pigmentos en cuya síntesis no se usan materiales solubles.

### **d) Molienda**

Para la obtención de un producto final homogéneo, es aconsejable la realización de ciclos molturación, que puede ser en vía húmeda o seca, hasta el tamaño de partícula deseado.

El principal inconveniente que presenta esta metodología de síntesis es la necesidad de recurrir a altas temperaturas de sinterización y tiempos largos de permanencia. Una de las soluciones adoptadas a dicha limitación, es el empleo de compuestos con distinta naturaleza química, denominados mineralizadores, tales como el ácido bórico, fluoruros, carbonatos de litio, bórax, etc., que facilitan la transferencia de materia creando fases fluidas de baja viscosidad en torno a la temperatura de reacción de las fases cristalinas, o incluso aceleran la difusión iónica [66,67]. Sin embargo, su uso presenta inconvenientes adicionales como son la alta reactividad con los refractarios y el problema medioambiental, debido a las emisiones relacionadas con los agentes mineralizadores, altamente contaminantes (contaminación de las aguas de lavado por fosfatos, nitratos, boratos, etc., por metales pesados (Cr, V); la emisión de gases contaminantes a la atmósfera de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, HF que originan lluvias ácidas; y la destrucción de la capa de ozono provocada por la emisión de Cl) [68]. Además, también pueden provocar que el pigmento se genere como una masa muy sinterizada, difícil de disgregar y molturar.

El sector de fritas, esmaltes y colores cerámicos está expuesto a las normativas medioambientales cada vez más exigentes, que establecen límites estrictos en los residuos y las emisiones. Por lo tanto, en los últimos

años se han invertido numerosos recursos en el campo de la investigación y desarrollo para mejorar los productos y adecuarlos a la legislación [65,69].

Otro inconveniente que presenta esta vía es la necesidad de reducir el tamaño de partícula mediante molturación [70]. Sobre todo, si dichos pigmentos se utilizan para decoración mediante tecnología Inkjet [71,72]. En este caso, los pigmentos se molturan en distintas fases, realizando una primera premolienda (vía húmeda o seca) donde se produce la reducción del tamaño de partícula de 30-35  $\mu\text{m}$  a 3-5  $\mu\text{m}$ , para posteriormente ser sometido a una molienda fina en un molino de bolas de alta energía, junto con el resto de componentes de la tinta (vehículo y aditivos), donde el pigmento pasa de un tamaño micrométrico a un tamaño submicrométrico (diámetro medio entre 0.2 y 0.5  $\mu\text{m}$ ). Para ello, es necesario introducir en el sistema la energía suficiente para disgregar los aglomerados de pigmento en sus partículas individuales y romperlas en partículas más pequeñas hasta alcanzar los valores de tamaño de partícula deseados. Paralelamente, se produce la estabilización de la suspensión gracias al aditivo tensoactivo que envuelve las partículas de pigmento formando una corona de cierto volumen a su alrededor que evita que las partículas de pigmento se aproximen entre ellas, formen aglomerados y sedimenten, desestabilizando la tinta.

La reducción del tamaño de partícula puede modificar la estructura cristalina por amorfización mecánica y reducir el poder colorante del pigmento. Además, también puede provocar un cambio en la reología de la tinta, si durante la molturación se generan muchas partículas excesivamente finas, causado por un tiempo de molturación muy elevado.

Debido a la necesidad de un proceso tedioso de molturación y a la posibilidad de reducir el poder colorante de los pigmentos sintetizados por la vía cerámica, han aparecido vías alternativas, cada una de las cuales presenta ciertas ventajas como la síntesis de polvos sin necesidad de calcinación o a bajas temperaturas de calcinación, la obtención de pigmentos con una distribución de tamaño de partícula estrecha, o el control de la morfología y el tamaño de la partícula.

Las ventajas e inconvenientes del método cerámico se pueden resumir:

*Ventajas:*

- Productos cristalinos
- Proceso simple

*Inconvenientes:*

- Altas temperaturas de síntesis
- Ciclos térmicos prologados y repetitivos
- Necesidad de mineralizadores
- Micronizado y homogenizaciones múltiples

- Escaso control del tamaño y la geometría de las partículas
- Se aplica solo para materiales termodinámicamente estables
- Dificultad de completar la reacción y, por tanto, presencia de reactivos o fases secundarias en el producto final

Poder superar algunas de estas limitaciones ha sido uno de los objetivos de la presente investigación, ya que se desea desarrollar una vía de síntesis alternativa que evite el empleo de mineralizadores y que además adecúe el producto final a la tecnología inkjet, reduciendo costes energéticos a través de disminución de la temperatura y duración del tratamiento térmico, así como reduciendo la intensidad de la molienda.

### **2.3.2 Métodos no convencionales**

La implementación de métodos de síntesis no convencionales permite el desarrollo de pigmentos cerámicos con características superiores a las obtenidas por la vía tradicional, posibilitando su uso en nuevos procesos de decoración, que exigen pigmentos con calidades elevadas y distribuciones de tamaño de partícula estrechas. Estos métodos no convencionales pueden ser clasificados según el estado en el que se encuentran las materias primas, ya sea sólido, líquido o gaseoso, o de acuerdo a como se realiza el aporte energético para inducir la reacción, mecánico, químico o térmico [73,74].

Dentro de los métodos más estudiados en la actualidad, se destacan los métodos de sol-gel, coprecipitación, método Pechini o de precursor polimérico, la síntesis hidrotermal o la síntesis por combustión de una disolución (SCD). Dichos métodos están basados en el mezclado de las materias primas de partida a nivel molecular, lo que supone una mejora importante en el control de las características finales del producto. Sin embargo, también presentan ciertas limitaciones a la hora de ser escalados a nivel industrial cuando el volumen de producción se incrementa.

El método de síntesis por combustión de una disolución podría ser una alternativa viable como proceso de alta eficacia para la obtención de pigmentos cerámicos dadas sus excepcionales capacidades para la obtención de estructuras cristalinas altamente pigmentantes, con bajo coste energético.

Seguidamente, se describen los rasgos más destacados de cada uno de los métodos de síntesis mencionados y, posteriormente se analiza en detalle el método de síntesis por combustión de una disolución, utilizado en el presente estudio para la síntesis de los pigmentos.

#### **2.3.2.1 Vía sol-gel**

El método sol-gel tiene sus inicios en el año 1860. Sin embargo, a pesar de que es ampliamente conocido desde principios del siglo XX, tan sólo en las últimas décadas se ha extendido como alternativa en la preparación de



muchos materiales con propiedades y texturas controladas frente a otras vías como la coprecipitación o el método hidrotermal.

Dentro de la denominada vía sol-gel, se han empleado multitud de variantes diferentes para la obtención de espinelas con el fin de reducir la temperatura de síntesis respecto al método cerámico tradicional, así como intentar incrementar la pureza de los productos obtenidos [37, 65]. Cada una de estas variantes se diferencian, por un lado, en la naturaleza de los precursores empleados en la síntesis y, por otro, respecto a la forma de desestabilización de las disoluciones de partida para obtener el gel: cambios químicos (variación del pH de la disolución inicial) o cambios físicos (evaporación de parte del disolvente).

El proceso consiste en la formación de un sol (suspensión dispersa de partículas coloidales en el seno de una fase líquida), como etapa intermedia, y su posterior transformación en gel, formando una red tridimensional infinita que se extiende a través del líquido. El método tiene muchas variantes, pero se distinguen dos grandes ramas: sol-gel polimérico y sol-gel coloidal. La primera vía se basa en la hidrólisis y posterior condensación de alcóxidos metálicos, mientras que la segunda vía se fundamenta en la desestabilización de una dispersión coloidal en un medio líquido.

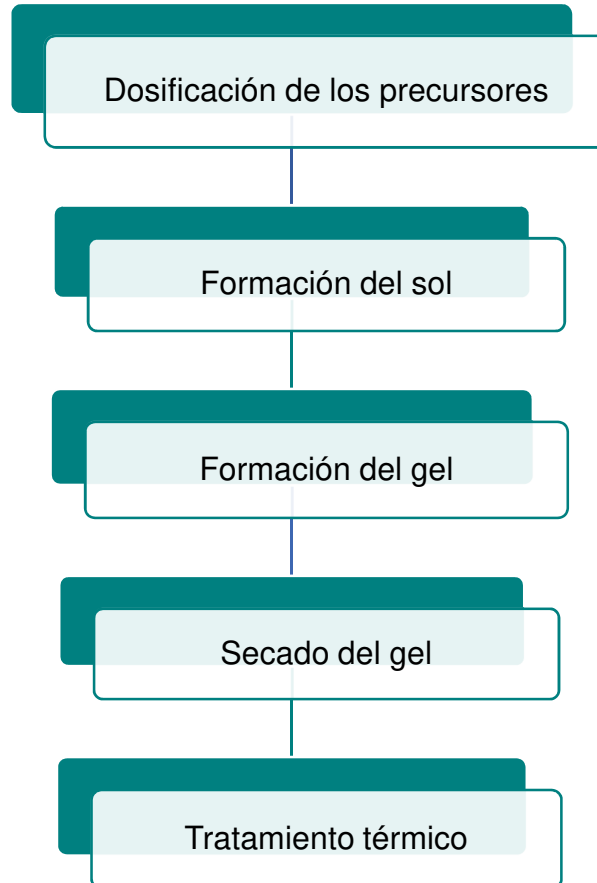
En el caso de la síntesis a partir de alcóxidos, se parte de una disolución de precursores (alcóxidos metálicos o/y acetatos) en un alcohol. La hidrólisis se lleva a cabo en condiciones controladas de pH (como catalizador se emplean ácidos o bases), relación molar de agua/alcóxidos, temperatura y tipo de disolvente. La reacción implica el ataque de un grupo hidroxilo de la molécula del agua a un átomo metálico que conlleva la sustitución de un grupo -OR, del alcóxido, por un grupo -OH, del H<sub>2</sub>O. Las reacciones de hidrólisis vienen seguidas de las reacciones de condensación que continúan hasta la elaboración de una macromolécula polimérica denominada gel polimérico. El éxito para la obtención de un gel homogéneo se encuentra en el control estricto de los parámetros del proceso (pH, temperatura, relación molar agua/alcóxidos, catalizador, etc.).

La metodología sol-gel coloidal parte de una dispersión de partículas coloidales ( $\phi < 500$  nm) en un medio líquido, para formar el sol. Posteriormente, se transforma en gel (tipo físico), manipulando interacciones de Van der Waals o electrostáticas que facilitan la agregación controlada de las partículas [75].

Los métodos sol-gel presentan una gran cantidad de variantes, cada una de las cuales encierra sus propias características y metodologías de preparación, pero, en líneas generales, todas presentan unas etapas comunes que se resumen en el diagrama que se presenta en la figura 2.5.

Las etapas más íntimamente ligadas con la variante concreta del proceso sol-gel son la dosificación de los precursores y la formación del sol y del gel. Las etapas de secado y tratamiento térmico están ligadas al proceso en general y no dependen de la vía elegida. El secado del gel se produce una vez éste se ha formado y con él se pretende eliminar el disolvente. Cuando el gel ya está

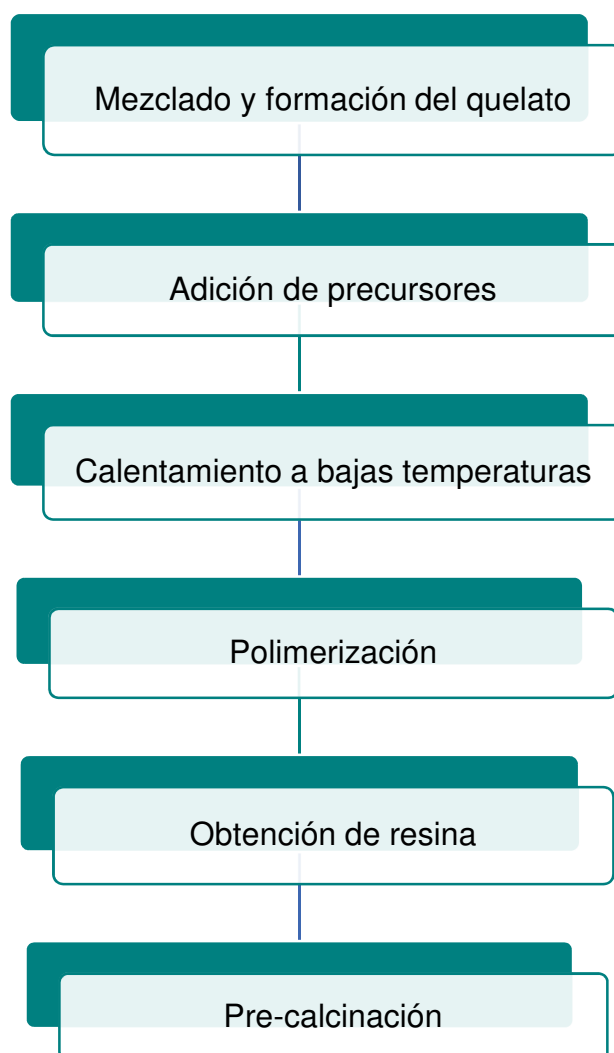
seco, éste debe ser tratado térmicamente para cristalizar el material cerámico final. Dependiendo de la naturaleza del gel obtenido y de las condiciones de formación se pueden producir diferentes procesos durante el tratamiento térmico como la descomposición de sales, la carbonización o combustión de grupos residuales orgánicos, la polimerización con liberación de H<sub>2</sub>O, la cristalización y la densificación.



**Figura 2.5 Principales etapas del método sol-gel**

### 2.3.2.2 Método del precursor polimérico (Método Pechini)

Otra tecnología ampliamente utilizada en la síntesis de pigmentos cerámicos a escala de laboratorio es el método del precursor polimérico, también conocido como método Pechini, cuyas etapas se detallan en la figura 2.6 [76,77]. Este método mejora muchas de las dificultades y desventajas del proceso sol-gel [78].



**Figura 2.6 Principales etapas del método del precursor polimérico**

El método precursor polimérico es una metodología accesible, económica y que permite obtener partículas con elevada pureza química. Además, permite sintetizar una gran variedad de compuestos oxídicos simples y mixtos en forma de polvos nanométricos cristalinos y muy homogéneos [79, 80].

El principio en el que se basa la técnica radica en la redistribución de los cationes metálicos a través de toda una estructura polimérica y su éxito depende de la selección adecuada de los parámetros de síntesis.

El proceso de obtención de las partículas se inicia a través de la formación de un quelato entre los cationes metálicos presentes en una solución acuosa con

un ácido carboxílico (generalmente ácido cítrico) y mezclándola luego con un alcohol polihidroxilado (p. ej. Etilenglicol). Bajo calentamiento y en agitación constante, se obtiene una solución líquida que, tras someterse a temperaturas moderadas (300-400 °C), se poliestérifica formando una resina. Debido a su elevada viscosidad, la resina mantiene la homogeneidad de los iones del sistema a escala atómica. Posteriormente, la resina se calcina a una temperatura relativamente baja (500-650 °C), obteniéndose compuestos oxidicos en forma de partículas finas y de composición química definida [81,82].

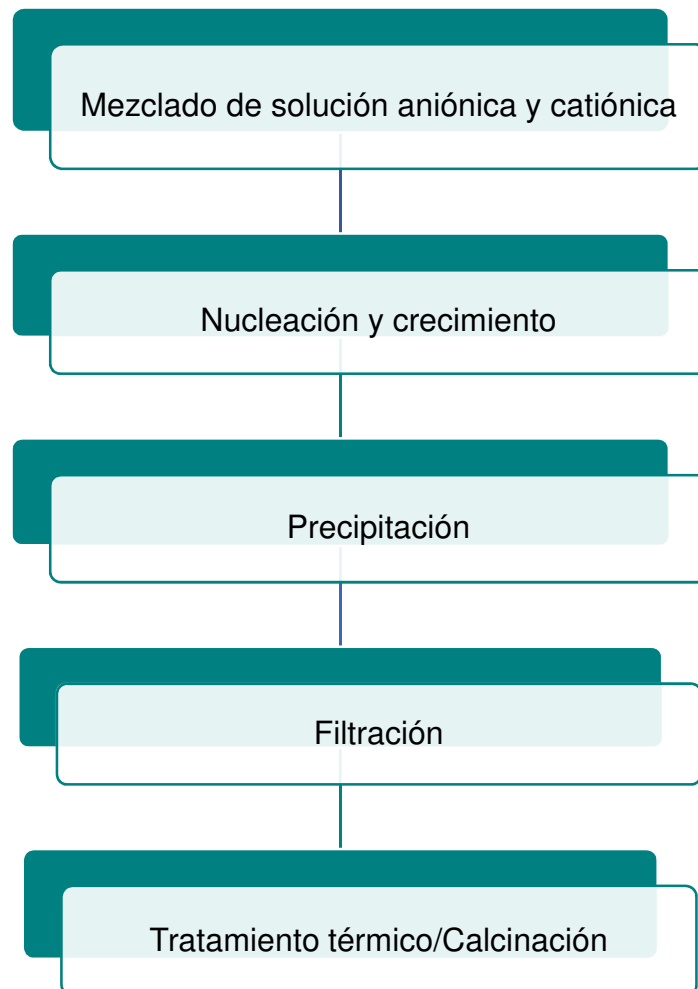
### 2.3.2.3 Coprecipitación

Otro método ampliamente citado en la bibliografía es la coprecipitación. Se inicia con una disolución de iones metálicos multicarga que coprecipitan en forma de hidróxido. Dicho precipitado se separa de la disolución, se seca y se calcina para obtener el pigmento [7, 8]. En la figura 2.7 se muestran las etapas generales del proceso de coprecipitación. En cada caso particular, dichas etapas se modifican en función de los precursores.

La coprecipitación de hidróxidos presenta ciertas características específicas [83]. Se ha observado que durante el proceso de coprecipitación de hidróxidos metálicos, el precipitado no es una mezcla mecánica de dos hidróxidos, ya que presenta propiedades diferentes a las correspondientes a los hidróxidos individuales. Los iones metálicos pueden interactuar entre ellos durante la precipitación creando una pre-estructura del material inorgánico que se forme finalmente. Dicha pre-estructura se genera inicialmente como un hidróxido complejo amorfo. Sin embargo, tras un simple proceso de secado y posterior calcinación con tiempos cortos de permanencia a temperaturas moderadas, se transforma fácilmente en el pigmento cerámico final que se desea obtener.

El método de coprecipitación se ha revelado como una tecnología adecuada para la síntesis de pigmentos cerámicos [84,85,86,87,88]. Este método genera pigmentos con propiedades cromáticas notables y, a su vez, reduce la energía consumida durante el proceso de síntesis ya que el tratamiento térmico de los precipitados se produce a temperaturas 100-200 °C por debajo de las temperaturas correspondientes al método cerámico tradicional, para el pigmento en cuestión.

La técnica de coprecipitación probablemente sea el método más simple y eficiente químicamente para obtener nanopartículas magnéticas. Los óxidos de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o bien  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) se preparan generalmente a partir de una disolución estequiométrica de sales ferrosas y férricas en medio acuoso [89].



**Figura 2.7 Principales etapas del método de coprecipitación**

La coprecipitación, en general, presenta las siguientes ventajas:

- El tamaño de partícula y la composición son fáciles de controlar
- Versatilidad para modificar el estado de la superficie de las partículas y su homogeneidad
- Alto rendimiento
- Bajos costos de producción

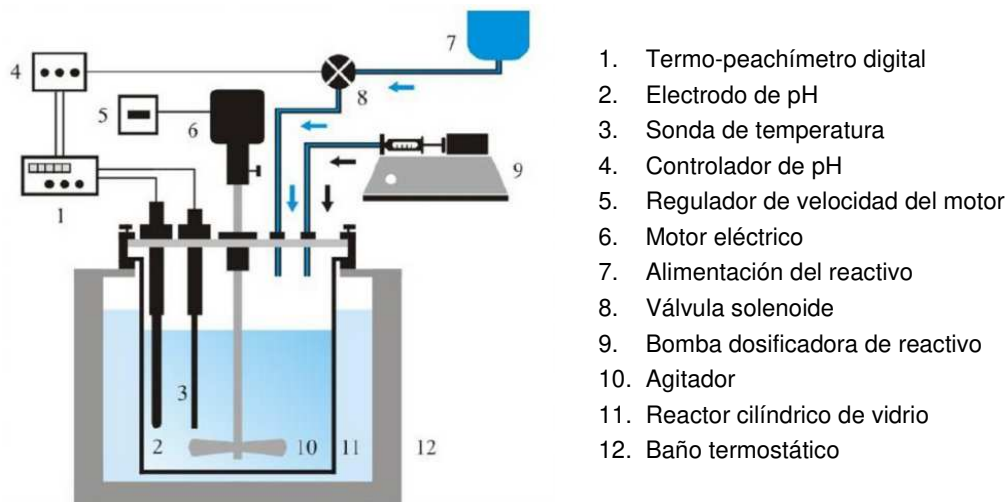
Para llevar a cabo el método de coprecipitación, se requiere partir de sales solubles de cada ion para obtener el hidróxido final. Se pueden utilizar sulfatos, cloruros, oxiclорuros, nitratos, etc. Las condiciones de síntesis se modifican en función de diferentes parámetros.

- Tipología de las sales que aportan los cationes
- Introducción de componentes adicionales (P.ej. silicato de sodio) en el sistema de los hidróxidos coprecipitados
- Tipo de precipitador (soluciones acuosas de NaOH, KOH, NH<sub>3</sub>)
- Ratio del precipitador/sales
- Secuencia de precipitación (directa o inversa)
- Concentración de las disoluciones de las sales y del álcali

El método de coprecipitación permite la síntesis de pigmentos cerámicos con tamaño nanométrico. La principal ventaja de este método radica en la gran cantidad de nanopartículas que se pueden sintetizar. Pero, el control de la distribución de tamaño es limitado, porque son factores cinéticos los que controlan el crecimiento del cristal.

El tamaño y la forma de las nanopartículas se puede controlar con relativo éxito ajustando correctamente el pH, la fuerza iónica, la temperatura, la naturaleza de las sales, o el coeficiente de concentración. El pH es una variable que influye enormemente en este tipo de procesos y, por tanto, para cada sistema, hay que hacer un estudio exhaustivo de la evolución del precipitado por titración. La adición de aniones orgánicos quelantes (carboxilatos como ácido oleico, etc.) o polímeros que actúen como agentes complejantes (dextrano, alcohol polivinílico, etc.) puede ayudar al control del tamaño de la nanopartícula.

En la figura 2.8 se muestra el equipamiento necesario para llevar a cabo la síntesis por coprecipitación.



**Figura 2.8** Equipo empleado en la síntesis por el método de coprecipitación [90]

#### 2.3.2.4 Síntesis hidrotermal

El procesado hidrotermal es un método no convencional para obtener materiales nanocristalinos inorgánicos. Existe una correlación directa precursor-producto que permite llevar a cabo prácticamente cualquier tipo de síntesis de materiales sin la presencia adicional de agentes que dirijan el crecimiento de la estructura cristalina como ocurre en el caso de las zeolitas [91,92].

El principio general de la técnica se basa en utilizar la solubilidad en agua de prácticamente todas sustancias inorgánicas a elevadas temperaturas y presiones, y posterior recristalización del material disuelto a partir del propio fluido. Como el propio nombre indica, el agua a temperaturas elevadas juega un papel esencial en la transformación del material precursor. En general pueden distinguirse dos modos de operación diferentes: modo de presión autógena y alta presión.

En el intervalo de presión autógena, la presión del proceso se debe a la existencia de una fase gaseosa en equilibrio con el líquido. Aquí, la presión del sistema está fijada por la temperatura y corresponde a la curva de equilibrio líquido-vapor. En el caso del agua, el límite se encuentra por encima de 374 °C, y se corresponde con una presión de 221 bar (punto crítico), punto a partir del cual la fase gas y la fase líquida no se pueden distinguir. Sin embargo, la presión autógena a una temperatura dada a menudo no es suficiente para las necesidades del procesado hidrotermal, aunque es posible llevar a cabo experimentos de síntesis convencionales en la región por debajo del punto crítico.

En el modo de alta presión, el ensayo se lleva a cabo a una presión externa superior a la presión de vapor de agua de equilibrio. Bajo estas condiciones, pueden obtenerse notables resultados de síntesis porque la solubilidad de los materiales inorgánicos aumenta generalmente con la presión.

Generalmente, a este método de síntesis se lo conoce como solvotermal [93], que significa que utiliza agua, pero también es posible utilizar otros disolventes, de acuerdo con el principio del proceso general. También es posible que se utilicen aditivos para modificar las propiedades iniciales del agua hidrotermal pura. Disolventes polares (por ejemplo, NH<sub>3</sub>, soluciones acuosas que contienen HF, CO<sub>2</sub> u otros ácidos o bases) o incluso disolventes no polares (por ejemplo, CO<sub>2</sub> supercrítico) pueden ser utilizados para el proceso de disolución-recristalización con el fin de ampliar el intervalo de aplicabilidad de este método de síntesis. Aunque presentan algunas ventajas, estos disolventes también tienen desventajas específicas. Principalmente, presentan problemas de toxicidad y corrosión sobre los materiales del autoclave. Además, la simplicidad y éxito del proceso original empiezan a verse afectados.

En la figura 2.9 se muestran las etapas en las que se divide el método de síntesis hidrotermal.



**Figura 2.9 Principales etapas del método de síntesis hidrotermal**

- Durante el tratamiento hidrotermal, pueden ajustarse sistemáticamente tanto parámetros físicos como químicos de manera que, en cierto sentido, se puede establecer una correlación precursor-producto. Sin embargo, el procesado hidrotermal es bastante complejo, porque existe una gran interacción entre los parámetros de procesado, los cuales ejercen un papel importante dentro de la síntesis [94]. La temperatura, la presión del agua y el tiempo de reacción son los tres parámetros físicos principales.
- La temperatura juega un papel importante en la cinética de la formación del producto, así como en la estabilidad termodinámica del mismo.



- La presión es esencial para controlar la solubilidad, el intervalo de sobresaturación que dirige proceso de recristalización, así como para la estabilidad termodinámica de la fase de producto (por ejemplo, una presión de síntesis demasiado alta conduce a la cristalización de las fases más densas).

El tiempo también es importante debido a que la síntesis de fases cinéticamente estables se ve favorecida en los procesos rápidos mientras que las fases termodinámicamente estables generalmente se forman en experimentos de larga duración, debido a los procesos de redisolución y recristalización de las fases ya formadas. En general, la síntesis hidrotermal se utilizaba para obtener materiales orgánicos y productos farmacéuticos. Sin embargo, posteriormente, se estudió la posibilidad de aplicarse a productos inorgánicos, observándose una elevada tasa de éxito en condiciones de flujo dinámico, evitando condiciones estacionarias.

#### 2.3.2.5 Síntesis por combustión de una disolución (SCD)

La síntesis por combustión de una disolución (SCD) es un método efectivo para la síntesis de materiales a escala tanto nano como micrométrica. Este método ha sido ampliamente utilizado en la producción de polvos cerámicos para una gran variedad de aplicaciones avanzadas [95,96].

Los pigmentos cerámicos nanométricos se sintetizan a partir de la combinación de los nitratos de sus correspondientes elementos metálicos en una solución acuosa con un combustible. Glicina y urea, en particular, son ejemplos de combustibles adecuados por dos razones principales: en primer lugar, son compuestos que actúan como agentes complejantes de los cationes metálicos en la disolución y, en segundo lugar, sirven como combustible en la síntesis de óxidos metálicos nanocristalinos. Este método puede producir directamente el producto final deseado, aunque en ciertos casos, se requiere el uso de posteriores tratamientos térmicos adicionales para favorecer la cristalización de la fase requerida en el pigmento [97].

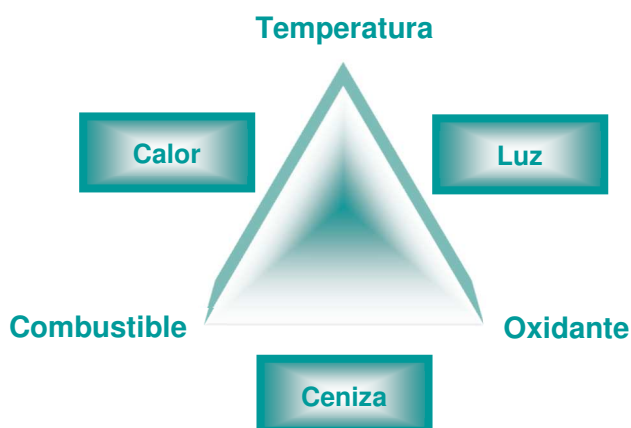
Las propiedades de los materiales cerámicos resultantes del proceso SCD (estructura cristalina, presencia de fase amorfa, tamaño de cristalito, pureza, superficie específica y aglomeración de partículas) dependen en gran medida de las variables del proceso. Es sorprendente, sin embargo, la escasa cantidad de información publicada respecto a los parámetros de combustión y mecanismos de reacción, a pesar de todos los estudios de SCD realizados, ya que normalmente se enfatiza la caracterización de los materiales sintetizados.

En el caso de la síntesis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}_x$  y  $\text{CoO}_x$  nanocristalinos mediante el método de SCD, por ejemplo, se evidencia la necesidad de realizar un estudio amplio de la influencia de las variables de proceso para evaluar el efecto de la temperatura, la concentración de la disolución inicial o el tipo de combustible utilizado sobre las propiedades finales del óxido generado, como el tamaño de cristalito o la superficie específica.

### 2.3.2.5.1 Principios de la técnica

La síntesis por combustión también se conoce por el nombre de síntesis por autopropagación de alta temperatura (SAT). A la hora de llevar a cabo un proceso de combustión, es necesario disponer de tres componentes esenciales: un agente oxidante, un combustible y una temperatura de procesamiento adecuada. Todos estos elementos forman el denominado triángulo del fuego. En general, la formación o aparición de la llama durante una combustión puede describirse como un proceso incontrolado, el cual produce calor, luz y cenizas (Figura 2.10). El proceso utiliza reacciones químicas tipo redox que se producen entre el oxidante y el combustible. Una reacción redox implica que se lleven a cabo procesos de oxidación y reducción de forma simultánea.

El método SAT descubierto por Merzhanov [98] se ha utilizado para preparar un gran número de materiales muy útiles desde el punto de vista tecnológico, tanto oxídicos (productos refractarios, magnéticos, semiconductores, dieléctricos, catalizadores, sensores, etc.) como no oxídicos (carburos, nitruros, boruros, siliciuros) mediante reacciones en estado sólido entre los correspondientes reactivos. El proceso es altamente exotérmico ( $T \sim 4000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y se autopropaga dando como resultado productos secundarios. Sin embargo, el proceso SAT debido al hecho de ser una reacción en estado sólido, no genera productos homogéneos y los materiales pulverulentos desarrollados poseen un elevado tamaño de partícula. Como consecuencia, dicha metodología evolucionó hacia su vertiente en disolución, conocida como el método de Síntesis por Combustión de una Disolución (SCD), la cual permitió obtener materiales oxídicos de composición, estructura y propiedades deseadas.



**Figura 2.10 El triángulo del fuego**

El método SCD aplicado a la obtención de materiales oxídicos fue descubierto por casualidad durante la reacción entre un nitrato de aluminio y urea. Se mezcló en disolución  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y urea y, tras calentarse rápidamente a

500 °C en una mufla, se generó una estructura esponjosa que se inflamó de forma espontánea hasta combustionar con una llama incandescente, generando un producto blanco y voluminoso que fue identificado como  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [99].

Para entender la naturaleza exotérmica de esta reacción, se requieren conceptos utilizados en la química de propulsión, como temperatura adiabática y ratio equivalente oxidante/combustible.

Se define temperatura adiabática ( $T_{ad}$ ) como la temperatura máxima de combustión que se alcanzaría bajo condiciones adiabáticas. La mayor temperatura adiabática se produce cuando la ratio equivalente ( $\phi_e$ =ratio oxidante/combustible) es igual a 1.

La ratio equivalente de la mezcla oxidante/combustible expresado en términos de los coeficientes estequiométricos elementales se muestran en la ecuación (1).

$$\phi_e = \frac{\sum (\text{Coeficientes de elementos oxidante})x(\text{Valencia})}{(-1)\sum ((\text{Coeficientes de elementos reductores})x(\text{Valencia}))} \quad (1)$$

La disolución es estequiométrica cuando  $\phi_e=1$ , es pobre en combustible cuando  $\phi_e > 1$  y es rica en combustible cuando  $\phi_e < 1$ . Las disoluciones estequiométricas son las más energéticas.

La relación molar oxidante/combustible (O/C) para que una disolución sea estequiométrica ( $\phi_e=1$ ) se determina sumando el total de valencias oxidantes y reductoras en los compuestos oxidantes y dividiéndolo por la suma de todas las valencias oxidantes y reductoras de los compuestos que actúan como combustible. En este tipo de cálculos el oxígeno es el único elemento oxidante; mientras que el carbono, hidrógeno y cationes metálicos son elementos reductores. El nitrógeno no modifica su estado de oxidación.

### 2.3.2.5.2 Síntesis de polvos cerámicos por SCD

En la actualidad, los procesos en disolución van adquiriendo importancia debido a las características tan peculiares que los polvos obtenidos desarrollan. El objetivo principal es la producción de polvos de alta pureza con tamaños de partícula muy finos, en general con un bajo grado de aglomeración y/o agregación y a bajo coste. El proceso elegido, sin embargo, depende del material que se desee sintetizar, de la aplicación final y de la cantidad de producto que se requiera [100].

La síntesis por combustión de una disolución (SCD) es un método especialmente interesante para la obtención de polvos nanocristalinos como son los pigmentos cerámicos, ya que permite preparar polvos homogéneos de alta pureza.

El método SCD se inicia diluyendo una sal como agente oxidante y precursora del producto (nitratos, sulfatos metálicos o carbonatos) y un combustible

(glicina, urea, sacarosa u otros carbohidratos solubles en agua) como agente reductor. Los nitratos actúan como un oxidante para el combustible durante la reacción de combustión [101]. El polvo puede ser un producto pirolizado monofásico, pero habitualmente es una combinación de óxidos metálicos y, en algunos casos, requiere un tratamiento térmico posterior para poder reorganizar las estructuras y obtener productos monofásicos, los cuales son el objetivo principal del proceso.

La Síntesis por Combustión de una Disolución es un método basado en el principio de que una vez la reacción se ha iniciado bajo calentamiento, se produce una reacción exotérmica automantenida durante cierto intervalo de tiempo, lo que tiene como resultado la obtención de un polvo específico como producto final.

La reacción exotérmica empieza a la temperatura de ignición y genera cierta cantidad de calor que se manifiesta como una temperatura máxima alcanzable durante la combustión, también conocida como la temperatura de combustión [102]. Debido a ser una reacción exotérmica, con proceso autopropagado y con una elevada velocidad de emisión de calor, puede ser incluso explosiva y debe llevarse a cabo tomando siempre las debidas precauciones.

SCD es un proceso rápido y fácil de llevar a cabo, cuya ventaja principal radica en el hecho de que permite generar grandes ahorros de tiempo y energía. Es un método versátil para la síntesis de materiales dentro de un gran intervalo de tamaños de partícula, incluyendo polvos de alúmina nanométricos de acuerdo con Patil y Mimani [103]. El éxito de este proceso está altamente relacionado con la disolución de constituyentes ya que se ponen en contacto un combustible adecuado, que también puede actuar como agente complejante (ácido cítrico, urea o glicina, por ejemplo) en un medio acuoso y se produce una reacción redox exotérmica entre el combustible y el agente oxidante (nitratos).

Aunque el proceso parezca sencillo, el mecanismo de combustión por el que transcurre la reacción es bastante complejo. Sobre el proceso actúan diferentes tipos de parámetros que influyen en la reacción como el tipo de combustible, la relación combustible-oxidante, el uso de un exceso de oxidante, la temperatura de ignición o la cantidad de agua contenida en la disolución precursora. En general, el combustible ideal en una síntesis por combustión actúa como complejante de los cationes metálicos, no reacciona violentamente y no produce gases tóxicos.

Las características de los polvos, como por ejemplo el tamaño de cristalito, superficie específica, naturaleza de la aglomeración (fuerte y débil), están controlados principalmente por la entalpía y la temperatura de llama alcanzada durante la combustión, lo cual a su vez depende de la naturaleza del combustible y el tipo de mezcla combustible-oxidante utilizados durante la reacción.

**Tabla 2.4 Ejemplos de compuestos oxidicos preparados por SCD [95]**

Material	Combustible*	Tamaño partícula	Aplicación
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	4 μm	Abrasivo
MAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M=Mn y Zn)	AM + U/CH/ODH/GLI	15-28 nm	Soporte catalizador
M/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M= Fe-Co/Ni)	U	10nm	Catalizador
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	0.2-0.3 μm	Pigmento
Eu/Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	U	60-90 nm	Fósforo rojo
Ce <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> MgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	CH	10-20 nm	Fósforo verde
M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> M=Pt, Pd, Ag	U	7-10 nm	Catalizador
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	10-18 nm	Catalizador
CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	ODH	18 nm	Almacenamiento de oxígeno
	GLI	100 μm	Capacitor
M/CeO <sub>2</sub> M=Pt,Pd,Ag	ODH	1-2 nm	Catalizador
Ce <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	CH	4-6 nm	Catalizador mixto H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>
Ni-YSZ (Ni,Co/Fe/Cu)-YSZ	U	40 nm	Combustión SOFC
LaSrFeO <sub>3</sub>	CH/ODH	20-30 nm	Cátodo SOFC
LaCrO <sub>3</sub>	U	20 nm	Interconexión para SOFC
LiCo <sub>0.5</sub> M <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	U	5-10 μm	Batería de litio
MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	ODH	60-100 nm	Óxido magnético
BaTiO <sub>3</sub>	GLI/AC	18-25 nm	Material dieléctrico
Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub>	AC	60 nm	Material piezoelectrico
ZnO	U	<100 nm	Varistor

\* U urea, CH carbohidrazinas, ODH oxalildihidrazina, GLI glicina, AC ácido cítrico, AM acetato de un metal

La generación de un alto volumen de gases durante la combustión disipa el calor del proceso y limita el aumento de temperatura, reduciendo la posibilidad de una sinterización prematura entre las partículas originales. La generación de gases también ayuda a favorecer el contacto limitado entre partículas, lo cual resulta en la obtención de un producto más pulverulento.

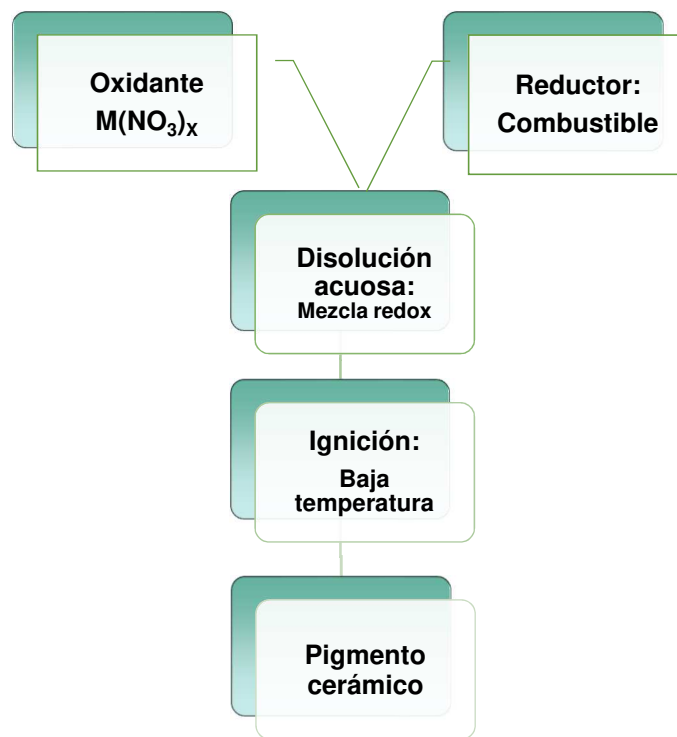
La combustión parece estar controlada por la masa de la disolución y el volumen del contenedor donde se produce la combustión. Estudios realizados por Kingsley y Patil [99] demostraron que la relación masa/volumen es crítica para que se produzca la SCD, ya que las composiciones con menos de 5 gramos en recipientes de 300 mL no presentaron proceso de ignición.

El método de síntesis por combustión de una disolución se ha revelado como una gran técnica para obtener varios tipos de compuestos oxídicos a escala nano y micrométrica y se ha utilizado para una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, como se observa en la tabla 2.4. Este amplio intervalo de compuestos oxídicos se ha preparado teniendo en cuenta como objetivo las propiedades magnéticas, mecánicas, dieléctricas, catalíticas, ópticas o luminiscentes, según el caso.

#### 2.3.2.5.3 Metodología del proceso

El mecanismo por el que se produce la síntesis se desarrolla de modo casi instantáneo en apenas 3 minutos de duración. El proceso modelo propuesto, según la bibliografía [95], transcurre siguiendo tres etapas sucesivas (Figura 2.11).

1. **Formación del gel:** Se realiza la disolución de los nitratos precursores junto con el combustible adecuado con la estequiometría perfecta entre ellos y se calienta rápidamente hasta una temperatura de 300-500 °C, según el caso. En los primeros 2 minutos se produce la deshidratación de la disolución y posteriormente la gelificación.
2. **Formación de la espuma:** El gel se descompone formando una espuma por la generación de un gel de hidróxido a consecuencia de la descomposición de los nitratos originales  $(X(OH)NO_3)_2$  junto con otros productos como nitrato de urea, biuret ( $H_2CONHCONH_2$ ), HNCO y  $NH_3$ . Esta composición desarrolla una estructura espumosa debido a la generación de productos de descomposición intermedios gaseosos. Estos gases se caracterizan por ser hipergólicos cuando entran en contacto. La espuma puede estar formada por varios polímeros como el ácido cianúrico o nitrato polimérico, los cuales son altamente combustibles.
3. **Proceso de ignición:** Durante el tercer minuto del proceso, se produce la ignición debido a la acumulación de gases hipergólicos. La combustión alcanza temperaturas de hasta 1350 °C y, por tanto, toda la masa espumosa oxida con incandescencia. A tal temperatura la espuma reacciona para obtener el pigmento.



**Figura 2.11 Principales etapas del método de síntesis por combustión de una disolución**

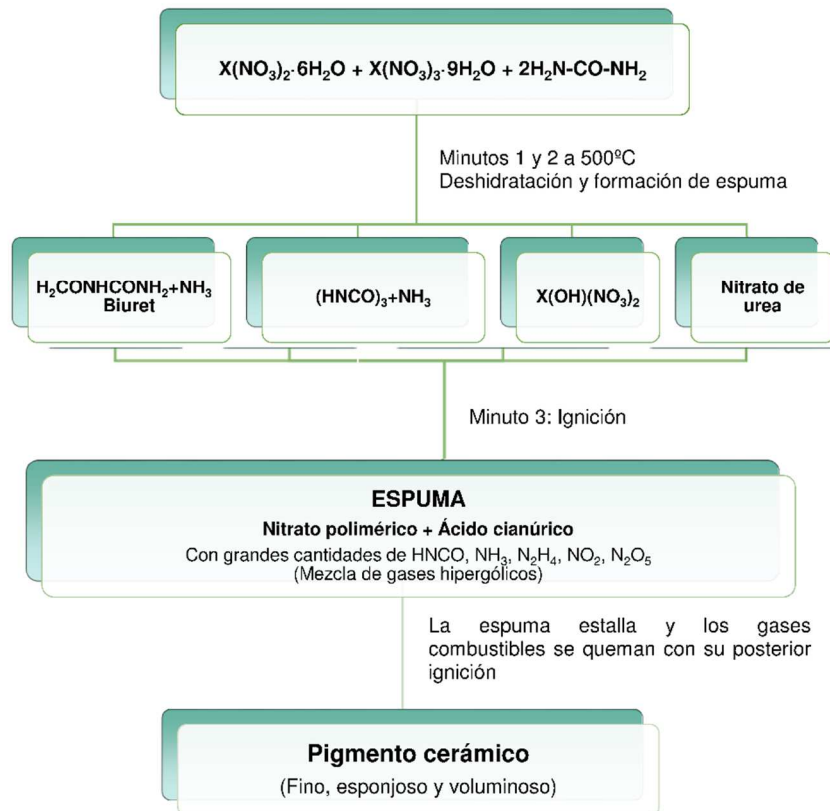
Dentro del proceso de ignición, se suceden toda una serie de etapas que desencadenan las síntesis del pigmento. En la figura 2.12 se muestra un esquema del mecanismo propuesto para la síntesis por combustión de una disolución (SCD).

#### 2.3.2.5.4 Ventajas de la síntesis por combustión de una disolución

Tras evaluar el principio en el que se basa la técnica y el procedimiento de obtención de los polvos cerámicos, a continuación, se detallan las principales ventajas que ofrece esta metodología frente a otras utilizadas en la síntesis de pigmentos.

- Los reactivos utilizados en la mezcla son de bajo coste, tanto el oxidante (nitratos) como el combustible (urea, glicina, etc.) a diferencia de los productos necesarios para llevar a cabo la síntesis sol-gel, por ejemplo (alcóxidos).
- Los tiempos de reacción son muy cortos (1-2 min) y, por lo tanto, el proceso es eficiente tanto desde el punto de vista energético como técnico. No se requieren procesos de filtración, secado o calcinación necesarios por otras técnicas como en la técnica de precipitación.

- La exotermicidad de la reacción de combustión suministra los requerimientos energéticos necesarios para llevar a cabo la síntesis. Es un proceso autosostenido.
- Debido a la formación de elevadas cantidades de gases durante la combustión, se generan productos porosos uniformemente dispersos, adecuados para procesos de catálisis.



**Figura 2.12 Mecanismo de SCD de un pigmento durante el proceso de combustión**

- No se requiere el uso de equipamiento sofisticado (vaso de precipitados y horno o mufla) y, por tanto, es un proceso simple y de bajo coste para llevar a cabo.



- Es posible preparar compuestos oxídicos nanométricos modificando el tipo de llama de combustión.
- En la mayoría de los casos, no se requiere un tratamiento térmico posterior para obtener productos cerámicos bien cristalizados, a diferencia de otros procesos como el método sol-gel.

### 2.3.2.5.5 Parámetros de combustión

Los parámetros de proceso que influyen en la síntesis por combustión de una disolución de acuerdo con la literatura consultada son: tipología de llama, temperatura, gases generados, relación aire/combustible/oxidante y naturaleza química de los agentes precursores [100].

#### a) **Tipología de llama**

La formación de la llama en el método SCD se produce por la liberación de calor durante la combustión química de las sustancias involucradas en la reacción. La combustión genera diferentes tipologías de llama como se muestra en la tabla 2.5.

Bajo condiciones controladas, la combustión en la SCD puede generarse de dos modos: combustión con llama (*flaming*) o sin llama (*smouldering*). En el caso de la combustión con llama, ésta puede mantenerse durante un intervalo de tiempo (varios segundos o incluso minutos). Por el contrario, en el caso de la combustión sin llama, o no existe llama durante todo el proceso o, si se origina, se extingue en pocos segundos. El tipo de llama juega un papel importante en la combustión ya que controla el tamaño de partícula de los polvos sintetizados.

**Tabla 2.5 Tipologías de llama**

Tipología	Temperatura	Velocidad de combustión
<b>Con llama (fase gas)</b> <i>(Flaming)</i>	>1000 °C	---
<b>Sin llama (fase sólido-gas)</b> <i>(Smouldering)</i>	<1000 °C	~ cm/s
<b>Explosión</b>	Elevada temperatura y presión	4000-8000 m/s

Se ha de comentar también que, en cualquier proceso de combustión, la mezcla de precursores (combustible y oxidante) puede ser hipergólica (se genera la ignición por contacto) o puede estar controlada por una fuente

externa. Estas condiciones son esenciales para la generación de llama. Hay una gran dependencia entre el tipo de llama, ligado al combustible utilizado, como puede observarse en el caso de la urea, la cual actúa de un modo más reactivo, generando un mayor halo de llama que en el caso de utilizar glicina, por ejemplo, cuya llama es más ardiente. La reactividad de la combustión depende de los grupos de las moléculas del combustible y la relación combustible/oxidante en la disolución.

### **b) Temperaturas características**

Durante la reacción de síntesis por combustión, aparecen tres temperaturas importantes, además de la temperatura adiabática ( $T_{ad}$ ) ya definida anteriormente, que pueden afectar al proceso de reacción y las propiedades finales del producto:

- Temperatura inicial ( $T_0$ ): Es la temperatura media de la solución reactiva antes de que la reacción se produzca.
- Temperatura de ignición ( $T_{ig}$ ): Representa el punto en el cual la reacción de combustión se activa dinámicamente sin la necesidad de un aporte adicional de calor externo.
- Máxima temperatura de llama ( $T_m$ ): Es la máxima temperatura alcanzada con la configuración real del sistema, es decir, bajo las condiciones del sistema, sin ser adiabático.

El cálculo de la temperatura de ignición no es tan simple como la temperatura de llama adiabática. La temperatura de ignición es un parámetro complejo, no únicamente se relaciona con la termodinámica y las características térmicas del sistema, sino también con los detalles del mecanismo de reacción. Como regla general, el proceso de ignición se obtiene con una cantidad pequeña, pero significativa de solución reactiva. Cuando dicha solución se calienta rápidamente por encima de la temperatura a la cual la velocidad de la reacción química es suficiente, se produce una liberación de calor superior al que es disipado por el sistema, consiguiendo que el proceso se automantenga.

Las temperaturas de llama están influenciadas por una gran cantidad de factores. Éstas pueden ser incrementadas por la adición de un exceso de oxidante, como puede ser nitrato de amonio, o incrementando la relación combustible/oxidante. Las medidas de la temperatura de llama son casi siempre mucho más bajas que los valores adiabáticos calculados. Las pérdidas por radiación, combustiones incompletas o calentamiento del aire contribuyen a un descenso de la temperatura de llama real.

### **c) Generación de gases**

Es un hecho establecido que, durante la SCD, la morfología del polvo, tamaño de partícula y superficie específica están directamente relacionados con la cantidad de gases que se generan durante la combustión. Los gases son

capaces de romper grandes aglomerados y crear o generar poros entre las partículas. De hecho, los aglomerados son desintegrados en condiciones de elevadas emisiones de gases de combustión y, bajo estas condiciones, se extrae más cantidad de calor del sistema, impidiendo el crecimiento de partícula. La diferencia entre tamaño de partícula, utilizando diferentes combustibles, depende del número de moles de productos gaseosos emitidos durante la combustión. Teniendo en cuenta los modelos termodinámicos, se produce un incremento de generación de gases a medida que se incrementa la relación combustible/oxidante.

#### **d) *Atmósfera***

El efecto de la composición de la atmósfera y las propiedades de los productos de combustión sintetizados en solución todavía no se ha estudiado en profundidad según la bibliografía.

La interferencia del ambiente ( $O_2$  y  $CO_2$  en el aire) y las temperaturas de reacción insuficientes pueden dar como resultado una combustión incompleta, formando productos con varias fases sólidas metaestables en lugar de óxidos puros y gases  $NO_x$  y  $CO$ . Como ejemplo, algunos experimentos llevados a cabo en atmósferas de argón permitieron la síntesis de la fase magnetita ( $Fe_3O_4$ ), la cual reacciona con el oxígeno atmosférico generando la formación de fase hematites ( $Fe_2O_3$ ) [104].

#### **e) *Relación combustible/oxidante***

Un combustible es una sustancia con enlaces C-H fácilmente oxidables. Un oxidante o comburente es una sustancia que favorece la combustión, suministrando oxígeno (donante de electrones). Únicamente cuando el oxidante y el combustible están íntimamente mezclados en las proporciones adecuadas se produce una reacción química exotérmica, generando la emisión de una gran cantidad de calor. La temperatura alcanzada cuando la reacción comienza en la solución inicial, se conoce como la temperatura de ignición. La relación combustible/comburente se considera uno de los parámetros más importantes para determinar las propiedades de los polvos sintetizados obtenidos por combustión. Las propiedades del producto como el tamaño de cristalito, superficie específica, morfología, fases, grado y naturaleza de los aglomerados son generalmente controladas mediante el ajuste de esta relación, ya que ésta determina la influencia de los gases en la morfología de las partículas. El tamaño de poro depende de la relación combustible/oxidante ya que cuanto mayor es la cantidad de combustible, mayor el tamaño de poro de las partículas. Investigaciones recientes de SCD han estudiado el efecto del combustible en el control del tamaño de partícula y microestructura de los productos bajo diferentes relaciones combustible/oxidante (Tabla 2.6).

**Tabla 2.6 Estudio de la influencia de la relación combustible/oxidante en la obtención de compuestos oxídicos cerámicos por SCD [95]**

Material	Combustible*	Tamaño partícula (nm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	72-141
		33-56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GLI	84-123
AlTiO <sub>5</sub>	U	927
Ce <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	CH/ODH	5-18
CeO <sub>2</sub>	GLI	3-28
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	AC	10-110
CoO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Co	GLI	23-90
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CrO <sub>3</sub>	U/GLI	18-50
CuO-CeO <sub>2</sub>	U	5-24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y	GOL	169-228
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	20-105
La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CrO <sub>3</sub>	GLI	5-40
Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> /LiNO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	U/GLI/AC	30
LnCrO <sub>3</sub>	GLI	11-59
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	U/S	3-32
NiO/NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Cu	GLI	<10
NiO/Ni	GLI	4-18
Ni-YSZ (Cermet)	CH	250-800
Ni-YSZ	U	36-545
Pb(Zr <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.4</sub> )O <sub>3</sub>	PVA	100-400
SrBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	U	22-145
ThO <sub>2</sub>	GLI	15-23
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GOL	3-17
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> /Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>27</sub>	U/GLI/CH	>200
YFeO <sub>3</sub>	GLI	6-50
ZnO	U	<100
ZrO <sub>2</sub>	PVA	10-160

\* U urea, CH carbohidrazinas, ODH oxalildihidrazina, GLI glicina, AC ácido cítrico, GOL glicol, S sacarosa, PVA ácido polivinílico

### **f) Naturaleza química de los precursores**

La tipología y cantidad de los productos químicos utilizados en las reacciones generan un efecto directo sobre los materiales resultantes. La solubilidad y tipología del combustible y la presencia de agua son críticos. En disolución, las mezclas de nitratos metálicos (oxidante) y urea o glicina (combustibles) son desestabilizadas rápidamente vía deflagración o por combustión. Con ellas, se alcanza un producto de excelente homogeneidad ya que los precursores químicos utilizados se han mezclado a escala molecular.

En general, la combustión suele producirse cuando los oxidantes y los combustibles están disueltos en agua. Como se ha comentado, el combustible también sirve para complejar los reactivos y evitar la precipitación de los iones del precursor original antes de la ignición. La adición de una sal inerte en la mezcla de la disolución redox para la síntesis por combustión puede favorecer la adecuada dispersión de nanopartículas con un mayor incremento de la superficie específica. Dicha adición debería romper la estructura porosa en tres dimensiones que se genera en los polvos resultantes durante la combustión y actuar como inhibidor de la aglomeración. La sal inorgánica suele ser de bajo coste si se compara con las sales orgánicas, preparadas para ser solubles en agua, estable térmicamente a altas temperaturas, fácilmente eliminable de la mezcla y reciclable.

### **g) Combustible**

En la síntesis por combustión de una disolución se han ensayado gran cantidad de combustibles. El combustible puede ejercer un marcado efecto sobre la reacción exotérmica de combustión, condicionando las propiedades físico-químicas del producto resultante tales como el tamaño de partícula, la cristalinidad, la composición, la pureza, la superficie específica, la morfología y el grado y naturaleza de los agregados [105,106,107].

Los combustibles más utilizados en los procesos de combustión síntesis, de acuerdo con la bibliografía consultada, son la urea y la glicina, debido a su elevada solubilidad en agua, baja temperatura de descomposición (<400 °C), amplia disponibilidad y bajo precio [108].

En el presente estudio, tres fueron los combustibles seleccionados para estudiar la influencia de los mismos sobre la síntesis de pigmentos cerámicos. La selección de los tres combustibles se realizó atendiendo a criterios económicos, químicos y de eficiencia de la reacción. Los combustibles elegidos fueron: urea, glicina y hexametilentetramina (HMT).

- Urea (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>)

La urea (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>) es un combustible atractivo para favorecer la formación de polvos con tamaños de cristalito en el intervalo submicrométrico/nanométrico y actúa además como agente complejante de los iones metálicos por el hecho de contener dos grupos amino localizados en

ambos extremos de la molécula. Deshpande et al. [109] hallaron cierta actividad química del ligando  $\text{NH}_2$  promoviendo la generación de reacciones de combustión más vigorosas con los iones nitrato.

El uso de urea ha sido ampliamente estudiado en la síntesis de alúmina por SCD [110] La urea presenta una temperatura de descomposición de  $168\text{ }^\circ\text{C}$  [111], lo cual la hace altamente atractiva como combustible para llevar a cabo el proceso SCD [112, 113, 114].

- Glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ )

La glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) es uno de los aminoácidos más baratos y es un ligando altamente complejante para una gran cantidad de iones metálicos. La molécula de glicina presenta un grupo carboxílico localizado en uno de sus extremos de la cadena y un grupo amino en el otro. Ambos grupos funcionales pueden participar en el fenómeno de formación de complejos con los iones metálicos. Este carácter bipolar de la glicina es el responsable de actuar como agente complejante para iones de varios tamaños. Los cationes alcalinos y alcalinotérreos se complejan de modo más eficiente con el grupo carboxílico, mientras que la mayoría de metales de transición se complejan de un modo más efectivo con el grupo amino. La elevada solubilidad de los iones metálicos en cuestión, así como la relativamente alta viscosidad de la disolución precursora, tiende a inhibir la precipitación selectiva de compuestos heterogéneos y mantiene la homogeneidad en la composición entre los constituyentes. Además, en la síntesis por combustión, la glicina sirve como combustible durante la reacción, siendo oxidado por los iones nitrato [115, 116].

- Hexametilentetramina (HMT) ( $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ )

La hexametilentetramina es un compuesto orgánico heterocíclico cuya fórmula es  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ . También es conocida como hexamina, metenamina, urotropina, formamina, HMT y hexaformo. El HMT se sintetiza a partir de la condensación del amoníaco y un formaldehído [117].

A temperatura ambiente, la hexametilentetramina es un sólido con una densidad de  $1.331\text{ g/L}$ . Su aspecto es el de polvo o cristales de color blanco prácticamente inodoros; los cristales formados en alcohol son rómbicos. Sublima cuando se calienta a  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , siendo su vapor 4.9 veces más denso que el aire. Es muy soluble en agua —en torno a  $895\text{ g/L}$ —y también soluble en etanol y acetona.

La hexametilentetramina es una sustancia higroscópica. El valor de su  $\text{pKa}$  es igual a 5,138 y se descompone cuando es tratada con ácidos fuertes o ácidos orgánicos concentrados. Es también incompatible con oxidantes fuertes, reaccionando violentamente con peróxido de sodio. A más de  $90\text{ }^\circ\text{C}$  reacciona de forma explosiva con el 1-bromopentaborano. Es, además, corrosiva para algunos metales como aluminio y zinc.

El compuesto HMT se ha utilizado en la síntesis de diversos óxidos binarios, ternarios y cuaternarios por el método SCD, ya que es un reactivo muy versátil en las síntesis con productos orgánicos. Mediante este combustible, se han sintetizado compuestos oxídicos importantes desde el punto de vista tecnológico como la zircona, ceria y sus soluciones sólidas,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, espinelas, MAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ca, Mg, Zn y Ni), perovskitas, LaMO<sub>3</sub> (M = Mn, Cr y Al) y componentes de pilas SOFC (La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> y La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>) [118].

### **h) Oxidantes**

Los nitratos son los precursores frecuentemente elegidos para aportar el ion metálico necesario para llevar a cabo la síntesis de pigmentos cerámicos. No sólo porque ellos son fundamentales para el método de combustión, ya que son oxidantes fuertes, sino también debido a su gran solubilidad en agua, favoreciendo obtener disoluciones más concentradas.

Algunos materiales pulverulentos sintetizados por combustión se obtienen combinando el nitrato metálico con el combustible. Los grupos NO<sub>3</sub> actúan como agentes oxidantes. En ocasiones, el nitrato de amonio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) se utiliza en la reacción como agente oxidante adicional que no modifica la proporción de los otros participantes en la reacción química, y es de bajo coste.

El exceso en la adición de nitrato de amonio produce un incremento del volumen de gas de combustión, y el efecto de expansión de la microestructura y, en algunos casos, incrementa la superficie específica del polvo producido. Esto se debe a que dicha sal genera los mismos gases tras su descomposición que los que se generan en la reacción entre nitratos metálicos y glicina, por ejemplo.

El dicromato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> se caracteriza por descomponer mediante una reacción exotérmica y autocatalizada en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Esta sal presenta ventajas frente a los nitratos ya que descompone como cromo a bajas temperaturas (170 °C) y es más exotérmico ( $\Delta H = -476.4 \pm 0.4$  kJ/mol), aunque sólo es adecuada si el pigmento final contiene cromo. Por otra parte, plantea problemas de toxicidad por contener Cr (VI).

### **2.3.3 Vías alternativas**

En anteriores apartados se han visto las vías de síntesis alternativas más habituales en la obtención de pigmentos cerámicos, si bien existen otras vías alternativas no tan conocidas pero que también se han investigado, dando lugar a buenos resultados.

- En 1990, C. Pommier y colaboradores [119] relatan la obtención de espinelas mediante la reacción en un fluido supercrítico. En su estudio emplearon la descomposición de alcóxidos en etanol en condiciones

supercríticas (350 °C y 15MPa). El producto obtenido permite sintetizar la espinela después de someterlo a un ciclo térmico de 1200 °C.

- La técnica de deposición química de vapor, ha sido descrita por varios autores a destacar entre ellos a Rocheleau y colaboradores [120]. Mediante la deposición de un propóxido de magnesio y aluminio sobre diferentes sustratos, se consigue recubrir dichos sustratos con un precursor de  $MgAl_2O_4$ , el cual cristaliza al tratarlo a 500 °C.

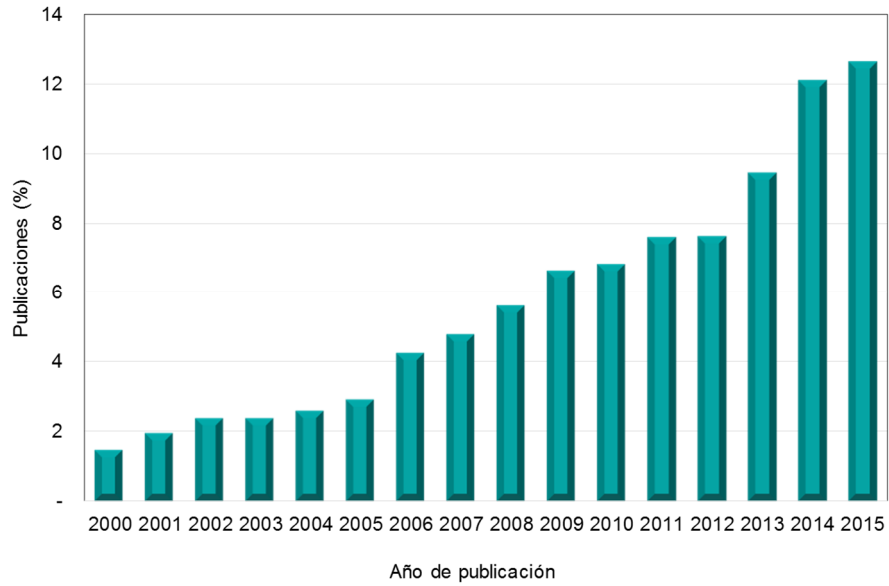
## 2.4 Análisis estadístico sobre investigación en Síntesis por Combustión de una Disolución

La investigación realizada en los últimos años en materia de preparación de polvos nanométricos por el Método de Síntesis por Combustión de una Disolución puede describirse como ascendente. Para conocer el grado de interés en este método de síntesis, la página *Web of Science* permite obtener datos estadísticos para analizar las publicaciones realizadas y el crecimiento experimentado por número, áreas de trabajo y distribución geográfica, datos que presentaron un cambio de patrón importante a partir de 2012. Las palabras claves fueron *Solution Combustion Synthesis* y los resultados exponen la evolución en el intervalo 2000-2016. Es interesante analizar cómo se distribuye el número total de publicaciones sobre SCD en el intervalo 2000-2016 en cada uno de los años de este intervalo, expresado como porcentaje (Figura 2.13). A partir de los datos, se puede observar que se produjo un crecimiento exponencial en el número de publicaciones en este campo debido al interés que ha suscitado en los últimos años esta técnica para la obtención de productos de elevada pureza con un consumo energético sumamente bajo. Además, presenta la ventaja de ser muy versátil a la hora de obtener diferentes tipos de productos.

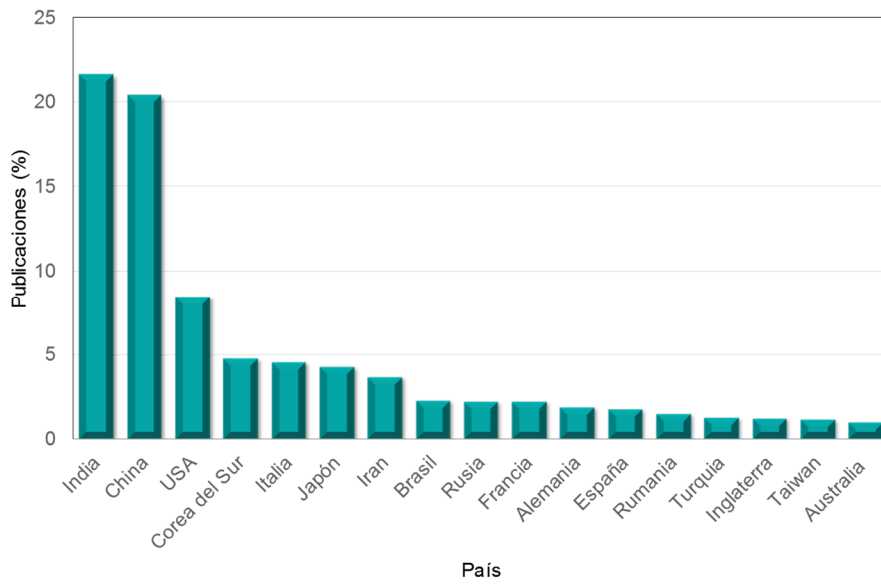
La figura 2.14 ilustra la distribución por países del porcentaje de publicaciones en SCD en el intervalo 2000-2016. De acuerdo con la figura, se observa claramente que India, China y Estados Unidos parecen ser los países que más contribuyen a la expansión de la investigación en SCD. Es lógico pensar que, dado el mayor volumen de población de dichos países, la cantidad de publicaciones en los mismos sea superior al resto de países implicados en el mismo tipo de estudios. España, por otro lado, se halla lejos de los primeros puestos de la clasificación, pero, aun así, su implicación en el campo de la combustión síntesis la coloca en el doceavo puesto a nivel mundial.

Por otro lado, la primacía de China e India parece indicar una mayor apertura hacia la investigación en vías alternativas, que podría estar relacionada con sectores industriales emergentes.





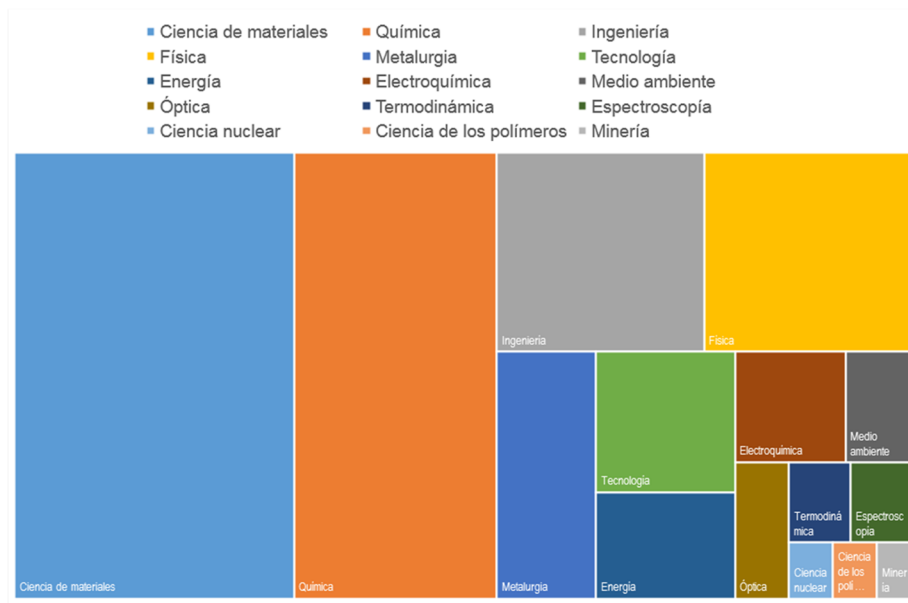
**Figura 2.13 Diagrama evolutivo del porcentaje de publicaciones en SCD en función del tiempo (2000-2016)**



**Figura 2.14 Porcentaje de publicaciones en materia de SCD por nacionalidades (2000-2016)**

## 2. Introducción

El diagrama de la figura 2.15 claramente indica que la mayoría de artículos publicados en SCD pertenecen al área de ciencia de los materiales. El campo de la cerámica está creciendo cada vez más y alcanza porcentajes del 13% entre los sectores en los que se realizan más publicaciones.



**Figura 2.15 Porcentaje de publicaciones en materia de SCD por sectores (2000-2016)**

## 2.5 Fundamento teórico de las técnicas experimentales

La importancia de las técnicas instrumentales se hace evidente en la investigación, en el desarrollo tecnológico y el control de las variables de proceso en la industria. El avance de la electrónica y la informática, aplicados a este tipo de técnicas, permite la realización de ensayos de una forma rápida y precisa, minimizando los errores obtenidos en la generación de datos y su evaluación.

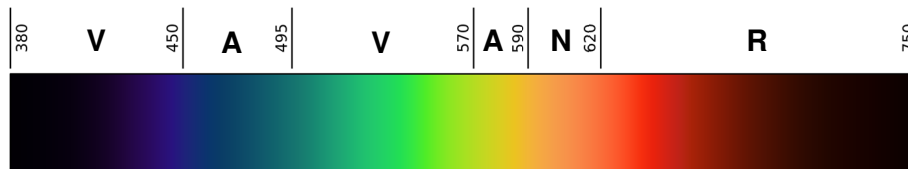
En el presente apartado se describen los fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización utilizadas en la presente investigación. Se ha de comentar, sin embargo, que se explicará más detalladamente las técnicas que han tenido más peso dentro del estudio, como son la medida del color y la identificación/cuantificación de fases cristalinas por difracción de rayos X.

### 2.5.1 Colorimetría

#### 2.5.1.1 El color: descripción y origen

La luz es el medio que nos permite ver cualquier objeto de nuestro entorno. Siendo la luz visible una pequeña parte del espectro de la radiación electromagnética, comprendida entre 400 y 700 nm (Fig. 2.16), el color se define subjetivamente como el atributo de la percepción visual que puede ser descrito por nombres de color como blanco, verde, amarillo o una combinación de los mismos [37,51].

El color percibido es el resultado de los fenómenos de absorción/reflexión de las diferentes fracciones de la radiación visible en el objeto iluminado.



**Figura 2.16 Espectro de color/longitudes de onda del visible [121]**

El color puede ser atribuido a una fuente de luz (emisión de radiación), a cuerpos que al ser atravesados por la luz absorban ciertas longitudes de onda, o cuerpos que reflejen parte de la luz, absorbiendo de un modo selectivo determinadas longitudes de onda. En resumen, el color en los sólidos aparece porque interaccionan con la luz visible.

#### 2.5.1.2 Mecanismo responsable del color

Los pigmentos más usados en la industria cerámica son aquellos que incluyen elementos de transición, los cuales se caracterizan por presentar los orbitales

d (para los metales de transición) o f (para las tierras raras) incompletos y que posibilitan dos fenómenos que son los responsables de las absorciones selectivas de la luz:

- *Las transiciones electrónicas dentro de los niveles d o f:* Los elementos que no presentan electrones en las capas d o f, o bien tienen las capas d o f completas, son incoloros. El resto de metales de transición y tierras raras presentan cierta coloración característica dependiendo del número de electrones de las capas d o f. Entre los orbitales d o f de estos elementos existen diferencias de energía debido al efecto de las interacciones con la red cristalina en la que se ubican. La energía suministrada al irradiar un ion metálico con luz visible, permite realizar promociones electrónicas entre orbitales d o f, dando lugar a absorciones selectivas de la radiación visible responsables de la aparición del color.
- *Las transferencias de carga,* en la cual un electrón es transferido entre un anión y un catión, gracias a la energía de la radiación visible con la correspondiente absorción selectiva.

Como ejemplo, en la tabla 2.7 se detallan los colores de diferentes iones metálicos en función del número de electrones en la capa d.

**Tabla 2.7 Colores de iones metálicos y electrones en los orbitales d [122]**

Número total de electrones en la capa d	Ion	Color
0	K(I), Ca(II), Sc(III)	Incoloro
1	Ti(III)	Violeta-rojizo
2	V(III)	Verde
3	Cr(III)	Violeta
4	Cr(II)	Azul
5	Fe(III)	Violeta pálido
6	Fe(II)	Verde
7	Co(II)	Rojizo-rosa
8	Ni(II)	Verde
9	Cu(II)	Azul
10	Cu(I), Zn(II), Ga(III)	Incoloro

En los sólidos inorgánicos aún hay otro fenómeno que también es responsable de la aparición del color, que implica las transiciones de electrones entre bandas de energía, que es característico de

semiconductores, si bien este mecanismo es muy raro en los pigmentos cerámicos.

Por lo tanto, el color de un pigmento puede variar en función del número de coordinación de los iones metálicos y de la naturaleza del entorno cristalino, de esa forma además el ion concreto y su estado de oxidación tienen una marcada influencia el tipo de posición que ocupa en la red (huecos tetraédricos u octaédricos) y la geometría de la misma (sistema cristalino).

### 2.5.1.3 Estandarización de la medida de color

La percepción del color depende de tres factores principales: la distribución espectral de la fuente de luz, el objeto y el receptor (en este caso, el observador humano). Estos factores se estandarizaron por la Comisión Internacional de Iluminación (CIE-*Commission Internationale de L'Eclairage*) que formuló los criterios comunes en la realización de las medidas de color.

#### a) **Iluminantes estándar**

Para tener sensación de color, el cuerpo debe ser necesariamente iluminado por una fuente luminosa y la luz devuelta por el mismo alcanzar el ojo humano. La luz visible se puede generar de dos formas, de forma natural o artificial. Por ello, puede poseer diferente composición espectral según las distintas fuentes de las que provenga [123].

El color de la fuente, también denominado espectro de energías  $S$ , o distribuciones espectrales relativas- $DER$ , del iluminante, ejerce una influencia considerable en el color del objeto.

Las fuentes artificiales normalizadas y recomendadas por la CIE, son:

- **Fuente A:** Lámpara de incandescencia con filamento de tungsteno en atmósfera gaseosa trabajando a una temperatura de color correlacionada de 2856 K.
- **Fuente B:** Fuente A con un filtro líquido especificado para dar una radiación con una temperatura de color correlacionada de 4874 K. Representa la luz solar directa.
- **Fuente C:** Fuente A con un filtro líquido especificado para dar una radiación con una temperatura de color correlacionada de 6774 K. Representa la luz diurna media.

De la misma forma que la luz diurna cambia su distribución espectral continuamente, las lámparas incandescentes están sujetas a influencias tales como el envejecimiento o fluctuaciones en la tensión eléctrica. Como la composición de la luz influye en el color que percibimos de los objetos, en colorimetría se definen unos iluminantes estándar, caracterizados por una distribución espectral fija, aunque no correspondan a ninguna fuente luminosa real [124].

Existen cuatro tipos de iluminantes normalizados por la CIE, los dos primeros son:

- **Iluminante A:** con una distribución espectral relativa con una temperatura de color de 2856 K, usando la fuente A.
- **Iluminante C:** con una distribución espectral relativa con una temperatura de color correlacionada de 6774 K, representando la luz diurna media sin excitación ultravioleta.

Posteriormente, la CIE recomendó un procedimiento para calcular numéricamente la distribución espectral de la luz diurna a cualquier temperatura de color. Tales curvas representan diferentes fases de la luz diurna, variando desde temperaturas de color de 4000 K hasta 25000 K. Dentro de este grupo, el iluminante más utilizado es el Iluminante D65, que presenta una distribución relativa con una temperatura de color correlacionada de 6504 K. Representa la luz diurna media con excitación ultravioleta. El inconveniente que presenta este iluminante es que no hay ninguna fuente real que sea capaz de suministrar tal distribución. Aunque la CIE no ha recomendado una fuente de iluminación específica para simular el D65, se puede obtener una buena aproximación con la radiación de una lámpara de xenón, que presenta una temperatura de color correlacionada de 6050-6350 K, con uso de un filtro adecuado.

Finalmente, la CIE adoptó el iluminante F para la medida del fenómeno de la metamería. Presenta una distribución espectral relativa similar a la radiación emitida por un tubo fluorescente tipo blanco cálido.

### **b) Objeto**

Cuando un objeto que es iluminado presenta color, parte de esta luz incidente es absorbida y otra reflejada. La parte de luz reflejada, se caracteriza con el factor de reemisión " $R$ ", que se define como la razón de la luz reflejada por el objeto iluminado a una cierta longitud de onda y la luz reflejada a la misma longitud de onda por un objeto idealmente blanco, que se denomina *blanco*. Esa curva se representa como un función  $R=f(\lambda)$ , esto es, la magnitud física de todo color, siendo la energía luminosa que alcanza el ojo humano igual a  $R \times S$ , siendo  $S$  la distribución espectral de la energía radiante del iluminante.

### **c) Observador estándar**

El campo visual del observador también es un factor influyente en la medida del color. El primer Observador estándar propuesto por la CIE se definió dentro del intervalo de visión entre 1 y 4°, concretamente a 2°. Este campo visual equivale a una moneda grande a una distancia mediana de observación. Sin embargo, dado que en la práctica industrial se utilizan campos de observación mayores para comparar colores, la CIE en 1964 estableció un observador suplementario con un intervalo de visión de 10°, que sirve como modelo del observador medio cuando se realizan medidas de color que superan los 4° de ángulo de visión.

#### 2.5.1.4 Atributos de color

El color se puede considerar como función de tres características, un atributo de luminosidad y dos atributos cromáticos, denominados tono y saturación:

- **Luminosidad**, sensación visual que se percibe de una superficie al emitir o reflejar ésta más o menos luz. Es la característica que se corresponde con la variable fotométrica correspondiente al flujo luminoso.
- **Tono**, es la sensación visual correspondiente a los colores observados (azul, verde, amarillo o rojo, entre otros). Presenta una longitud de onda característica que corresponde a cada color en el espectro.
- **Saturación**, es un atributo de la sensación visual donde se estima la proporción o concentración de color en la sensación total.

Además de los diferentes sistemas usados para caracterizar un color, que serán expuestos en siguientes apartados, también hay otras variables que se utilizan para cualificar un objeto en relación con su apariencia visual, como son el brillo y la opacidad.

- **Brillo**: Está basado en la medida de la distribución espacial del flujo luminoso devuelto por el objeto, o sea, el grado de dispersión. En la dirección especular de reflexión es donde hay más diferencia entre las muestras o superficies distintas. Los ángulos rasantes ( $80^\circ$ ) son más apropiados para la medida en las superficies más brillantes y los ángulos pequeños ( $20^\circ$ ) para las superficies más mates.
- **Opacidad**: Se define como la cualidad que presenta un cuerpo determinado para evitar que la luz lo atraviese [125]. Es decir, un material es opaco cuando la fracción de la radiación incidente que lo atraviesa (transmitancia) es nula. En la industria cerámica esta característica está presente en los esmaltes y su medida es de suma importancia. Para esas mediciones se deben usar las ecuaciones de Kubelka-Munk [126], que para el caso de vidriados cerámicos se hace necesario simplificar. Estas simplificaciones, a su vez, hacen el método poco fiable para medir otros materiales, tales como vidrios planos y otros utilizados en la industria del papel, donde es posible el uso de fondos blancos y/o negros.

#### 2.5.1.5 Sistemas de medida del color

##### a) Cálculo de los valores triestímulo

En el ojo existen tres tipos de receptores luminosos con sensibilidades espectrales diferentes. Estas tres zonas de sensibilidad fueron determinadas

por los ensayos de la CIE y son conocidas por ser el fundamento fisiológico de los valores triestímulos.

Inicialmente, se intentó desarrollar un sistema de coordenadas cromáticas, que trabajara con estímulos primarios reales (rojo\_R, verde\_V y azul\_B). Sin embargo, se acabaría demostrando que la totalidad de los colores reales no podía ser representada por un conjunto de valores (RGB) reales y positivos.

Por este motivo se eligieron tres nuevas fuentes primarias, definidas por las llamadas *funciones colorimétricas*  $\bar{x}()$ ,  $\bar{y}()$ ,  $\bar{z}()$ , que componen el Sistema Colorimétrico Patrón CIE 1931. Las coordenadas que especifican un color cualquiera en este sistema colorimétrico se definen como *valores triestímulos espectrales* (X, Y, Z). En las ecuaciones (2) se muestran los factores que intervienen en el cálculo de los valores triestímulos. Con estas medidas se pueden calcular las tres coordenadas cuya definición resulta del cálculo de las tres integrales a lo largo del espectro visible (ecuación (3)), siendo la longitud de onda la variable independiente:

$$X = k \int_{360}^{750} R_{\lambda} S_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} d_{\lambda} \quad Y = k \int_{360}^{750} R_{\lambda} S_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} d_{\lambda} \quad Z = k \int_{360}^{750} R_{\lambda} S_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} d_{\lambda} \quad (2)$$

$$k = \frac{100}{\int_{360}^{750} S_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} d_{\lambda}} \quad (3)$$

Siendo

- R = espectro de reflexión o reemisión (radiación devuelta por el cuerpo opaco) para cada longitud de onda. Dicha variable se determina con un espectrofotómetro y es el único dato experimental que hay que obtener, los demás se encuentran en tablas estandarizadas.
- S = distribución espectral de la energía radiante del iluminante escogido para especificar el color (A, C, D65...).
- $\bar{x}()$ ,  $\bar{y}()$ ,  $\bar{z}()$  = funciones de igualación correspondientes al observador estándar (CIE 2° o CIE 10°).
- $d_{\lambda}$  = diferencial de la longitud de onda
- k = constante a la que se le da el valor indicado para que Y sea igual a 100 en el caso del blanco perfecto para el iluminante estándar y observador estándar escogidos.

En la práctica, el cálculo se reduce a los siguientes sumatorios, ecuaciones (4) y (5), tomándose los intervalos constantes de  $\lambda$ .

$$X = \sum_{400}^{700} K_{\lambda x} R_{\lambda} \quad Y = \sum_{400}^{700} K_{\lambda y} R_{\lambda} \quad Z = \sum_{400}^{700} K_{\lambda z} R_{\lambda} \quad (4)$$

$$K_{\lambda x} = k S_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} \quad K_{\lambda y} = k S_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} \quad K_{\lambda z} = k S_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} \quad (5)$$



### b) De los valores triestímulos a escalas uniformes de color

El problema del sistema XYZ es que las diferencias de color percibidas como iguales por el ojo humano no corresponden a diferencias de la misma magnitud entre las coordenadas. Por ello, se propusieron diferentes modificaciones del sistema XYZ para conseguir la igualdad entre las diferencias percibidas y las medidas experimentalmente.

- **Sistema Hunter Lab**

Entre las más sencillas están las transformaciones propuestas por Hunter en 1958, donde se propuso una nueva transformación rectangular del espacio CIE para mejorar su correspondencia con la sensación visual.

Al desarrollar nuevos instrumentos para la medición de diferencias de color, Hunter trató de obtener empíricamente una transformación sencilla que pudiera calcularse con los nuevos aparatos y para ello creó el sistema L, a, b, conocido como el sistema Hunter Lab (ecuaciones (6)-(8)).

$$L = 10\sqrt{Y} \quad (6)$$

$$a = \frac{17.5(1.02X - Y)}{\sqrt{Y}} \quad b = \frac{7(1Y - 0.847Z)}{\sqrt{Y}} \quad (7) \text{ y } (8)$$

En estas ecuaciones, el parámetro  $L$  mide la *Luminosidad* y varía desde cero a cien (negro a blanco); el parámetro  $a$  mide el valor rojo de un color si es positivo, gris si es cero y el color verde si es negativo; el parámetro  $b$  mide el color amarillo si es positivo, gris si es cero y azul si es negativo.

La ecuación (9) permite calcular diferencias de color entre dos muestras o una muestra y un patrón estándar:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (9)$$

- **Sistema CIE  $L^*a^*b^*$**

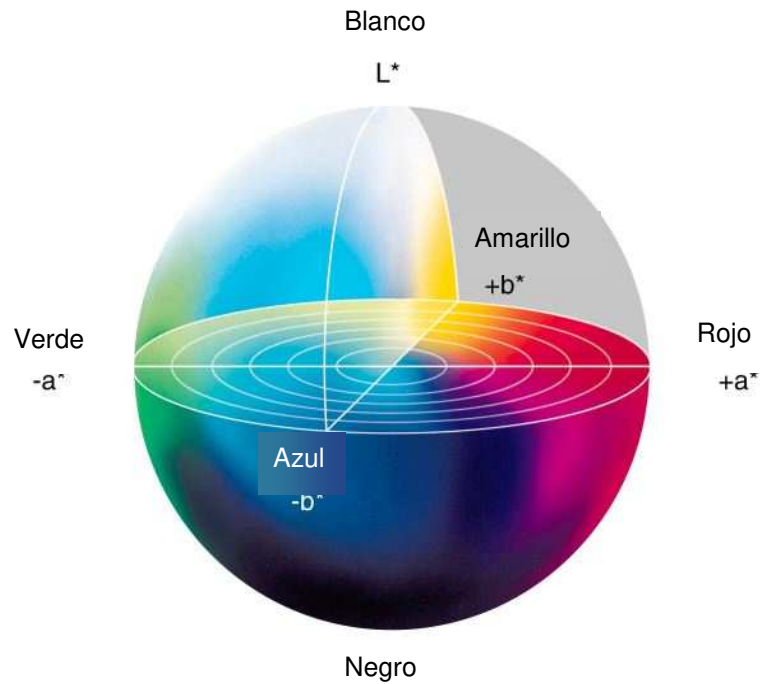
En 1976 la CIE desarrollo un nuevo sistema donde el espacio de color es un sistema coordinado cartesiano definido por tres coordenadas colorimétricas:  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ , que son calculadas por las siguientes fórmulas matemáticas:

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - 16 \quad (10)$$

$$a^* = 500 \left( \left( \frac{X}{X_0} \right)^{1/3} - \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} \right) \quad (11)$$

$$b^* = 200 \left( \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - \left( \frac{Z}{Z_0} \right)^{1/3} \right) \quad (12)$$

La figura 2.17 representa la distribución espacial para las coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ .



**Figura 2.17 Distribución espacial de las coordenadas cromáticas  $L^*a^*b^*$  [127]**

El conjunto  $(a^*, b^*)$  recibe el nombre de *Cromaticidad* y, junto con la *Luminosidad* ( $L^*$ ), definen el color de un estímulo.

La diferencia de color se calcula a través de la ecuación (13).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (13)$$

Donde

$$\Delta L^* = L^*_2 - L^*_1$$

$$\Delta a^* = a^*_2 - a^*_1$$

$$\Delta b^* = b^*_2 - b^*_1$$

Siendo 1 y 2 los subíndices que distinguen las muestras.

El color de un pigmento cerámico se define normalmente mediante el empleo del espacio CIEL\*a\*b\*. En la figura 2.18 se muestran los principales pigmentos cerámicos encontrados en la bibliografía, representados en el plano de cromaticidad.

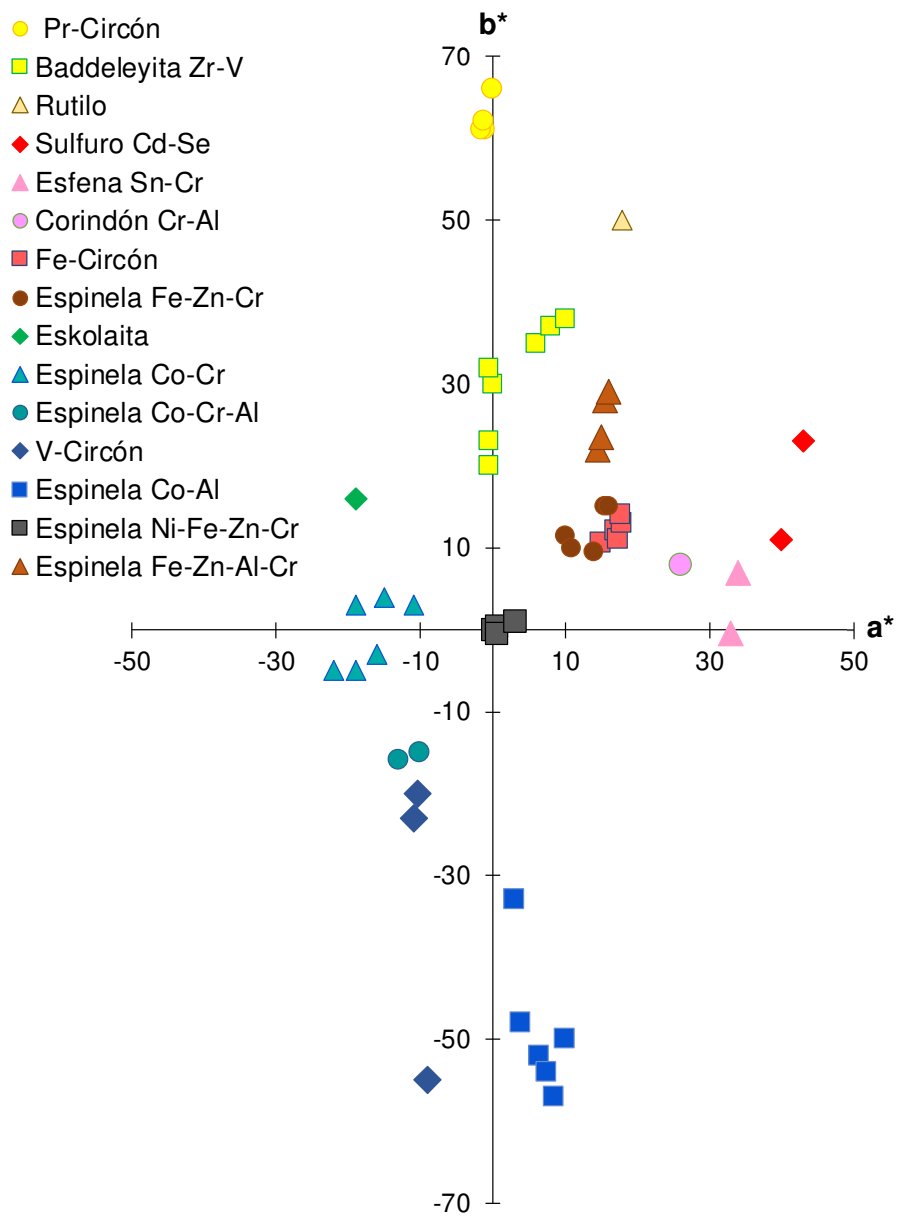


Figura 2.18 Posición de los pigmentos cerámicos en el plano  $a^*b^*$  del sistema CIEL\*a\*b\* [128]

### 2.5.1.6 Determinación de las coordenadas cromáticas

Los instrumentos para medir el color se pueden dividir en dos tipos según el modo de seleccionar las longitudes de onda y el dispositivo de evaluación: colorímetros triestímulo y espectrofotómetros [129].

Los colorímetros triestímulo son aparatos diseñados para responder a la distribución espectral de la luz de la misma forma que el ojo. La duplicación de la respuesta del ojo se lleva a cabo ajustando con filtros la respuesta espectral de los fotodetectores, de modo que sean espectralmente equivalentes al observador estándar. Se dividen en reflectómetros y colorímetros.

Los espectrofotómetros miden la reflectancia espectral del objeto, sin embargo, estos aparatos están limitados a determinadas longitudes de onda específicas para sus medidas. El término espectrocolorímetro identifica a los espectrofotómetros empleados como colorímetros triestímulo. Generalmente, son aparatos dotados de un paso de banda de 10 o 20 nm, sensibles al espectro visible y dotado de procesadores para realizar los cálculos necesarios para obtener los valores de las coordenadas cromáticas.

Como ejemplo, en la figura 2.19 se muestran las curvas de reflectancia de cada uno de los patrones de color utilizados para verificar el funcionamiento de un espectrofotómetro.

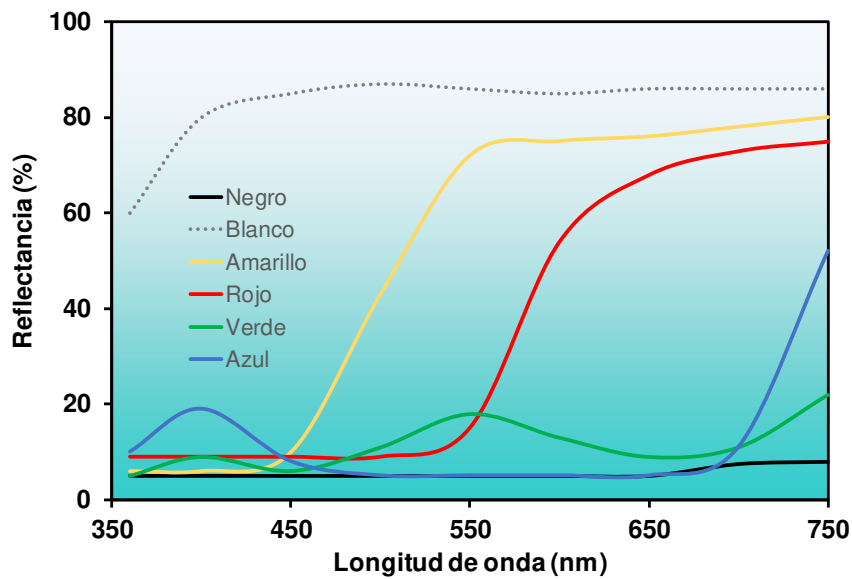


Figura 2.19 Curvas de reflexión de diferentes patrones de color para un espectrofotómetro

## 2.5.2 Análisis mineralógico por difracción de rayos X

### 2.5.2.1 Fundamentos de la técnica

Dentro de las técnicas que emplean el fenómeno de la difracción para la caracterización de materiales destaca, en el caso de materiales cerámicos, la difracción de los rayos X, concretamente el método de polvo [130,131,132]. Esta técnica se basa en el fenómeno de difracción que tiene lugar al hacer incidir un haz de rayos X, generado por un tubo de Coolidge, sobre una muestra cristalina. La importancia de los rayos X en las experiencias de difracción realizadas sobre cristales radica en que las longitudes de onda de estas radiaciones tienen el mismo orden de magnitud que las dimensiones interatómicas en los cristales, de modo que puede aportar información relevante de la ordenación periódica de los átomos, existente en los materiales cristalinos [133,134].

Para el tratamiento geométrico de la difracción es permisible la siguiente simplificación. Al incidir un haz de rayos X sobre un cristal, cada átomo se comporta como un radiador puntual que dispersa coherentemente la radiación en todas las direcciones del espacio, con simetría esférica. Rigurosamente, son las nubes electrónicas del átomo las que producen la dispersión. De este modo, el fenómeno consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas electromagnéticas, producido en direcciones del espacio muy estrictas y bien definidas. La condición de difracción en su sentido más estricto exige que las ondas dispersadas por un conjunto de átomos del cristal presenten interferencias completamente constructivas, de modo que estén completamente en fase, condición que sólo se produce en determinadas direcciones concretas del espacio [135]. El tratamiento matemático riguroso del fenómeno de la difracción escapa a los objetivos de este apartado, por ello se prescindirá de su desarrollo. Para nuestro objetivo, baste indicar que la condición citada de difracción se traduce en las tres ecuaciones de Laue (14), que determinan las condiciones de difracción para las tres dimensiones del espacio, cuyas soluciones nos dan las direcciones de difracción de un cristal concreto.

Ecuaciones de Laue:

$$\begin{aligned} \vec{a} \left( \vec{S} - \vec{S}_0 \right) &= h\lambda \\ \vec{b} \left( \vec{S} - \vec{S}_0 \right) &= k\lambda \end{aligned} \quad (14)$$

$$c \left( \vec{S} - \vec{S}_0 \right) = l\lambda$$

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  = Vectores solidarios a los ejes cristalográficos

S y  $S_0$  = Vectores en la dirección del haz incidente ( $S_0$ ) y difractado (S)

h, k, l = Índices de Miller

$\lambda$  = Longitud de onda de la radiación incidente

Tras el descubrimiento de Laue, en 1912, W.H. Bragg e hijo concluyeron que la difracción podía describirse como una “reflexión” de los rayos X sobre los planos de los cristales. Reformularon la difracción y desarrollaron una expresión analítica sencilla, equivalente a las ecuaciones de Laue [136].

En dichos estudios se comprobó que el fenómeno observado no tenía mucho que ver con la reflexión, sino que como se demostró más adelante, se trataba de difracción, representado esquemáticamente en la figura 2.20. Sin embargo, se utiliza la palabra “reflexión” como sinónimo de “difracción”.

La diferencia de caminos recorrida por el haz 2 respecto al haz 1 será de  $2d\sin\theta$ . Para que los rayos interfieran constructivamente, deben estar en fase, es decir, la diferencia de camino recorrido debe ser cero o un número entero de longitudes de onda, de acuerdo con la ecuación (15):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (15)$$

Siendo

$n$  = es el orden de la difracción ( $n = 1, 2, 3\dots$ )

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación incidente

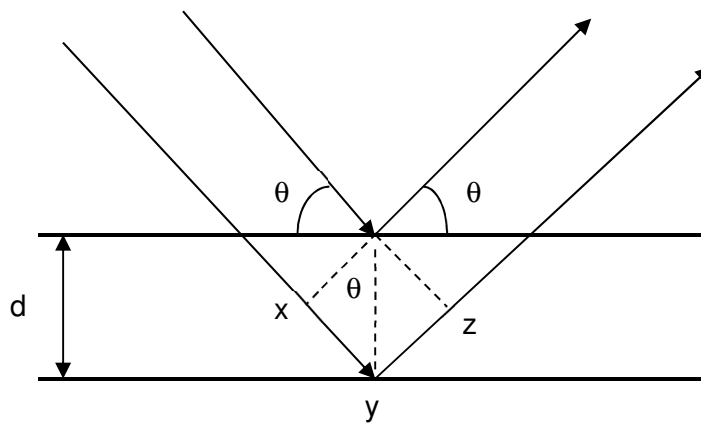
$d$  = distancia interplanar

$\theta$  = ángulo de Bragg

En resumen, la difracción es un fenómeno de dispersión al que contribuyen un elevado número de átomos. Puesto que en los cristales los átomos están ordenados periódicamente, la radiación dispersada presenta determinadas relaciones de fase. Como consecuencia de estas relaciones de fase, en la mayoría de las direcciones de dispersión se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones la interferencia es constructiva, dando lugar a haces difractados. Para que tenga lugar la difracción se necesita radiación capaz de interferir (en este caso los rayos X) y una serie de centros de dispersión periódicamente ordenados (que, en este caso, son los átomos de los cristales), con distancias entre ellos del orden de la  $\lambda$  del haz incidente.

Existen diversos modos de realizar medidas de difracción, dependiendo de la naturaleza de la muestra. En este caso concreto, la descripción se centrará

en el método de difracción de rayos X sobre polvo, también conocida como de Debye-Scherrer, que ha sido el utilizado en este trabajo de investigación. En el método de polvo cristalino, se parte de dos supuestos. Por un lado, se emplea radiación monocromática y, por otro, la muestra debe estar formada por un número elevado de fragmentos cristalinos (cristalitos) finamente pulverizados. Además, las condiciones de preparación de la muestra en polvo deben garantizar que esté formada por un número elevado de cristalitos distribuidos idealmente al azar, no existiendo ninguna orientación relativa preferente de alguno de los planos cristalográficos. De este modo, se puede garantizar que, para cualquier dirección arbitraria de incidencia del haz, existe un número significativo de cristales con una orientación tal que cumpla la ley de Bragg.



**Figura 2.20 Representación esquemática de la ley de Bragg**

Por lo tanto, las condiciones de preparación de la muestra serán aspectos a tener en cuenta en los experimentos de difracción de rayos X de polvo, en lo que respecta al tamaño de partícula (molturándola, si es preciso, con las precauciones debidas para no alterar la estructura cristalina de la muestra) y, generalmente, evitando en lo posible los efectos de orientaciones preferentes.

Los difractómetros de polvo estructuralmente están compuestos, como se aprecia en la figura 2.21, por diferentes componentes [137]:

- **Generador:** Transforma la corriente de red (220 V) en el voltaje necesario para acelerar los electrones en el tubo (entre 5 kV y 50 kV). Debe ser altamente estable con objeto de no introducir fluctuaciones en la intensidad de la radiación incidente.
- **Tubo de rayos X:** Es un tubo de Coolidge en el que los rayos X se generan por frenado brusco de partículas subatómicas cargadas eléctricamente, que emiten la diferencia de energía cinética en forma de un fotón de rayos X, cuya energía no está cuantizada. Existen diferentes tipos de tubos en función de las muestras a analizar

(molibdeno, cobre, cobalto, hierro y cromo). La radiación más habitualmente utilizada es la del Cu K $\alpha$  (1.542 Å), como es el caso de los ensayos realizados en este trabajo.

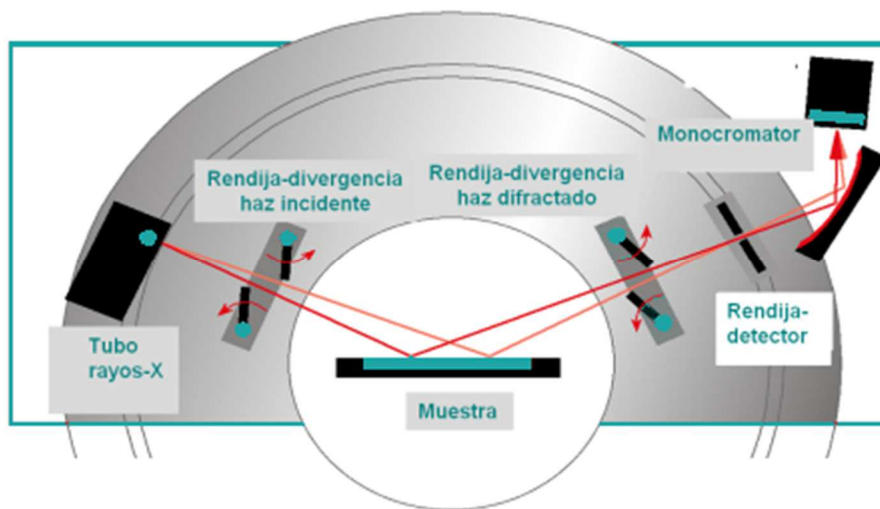
- Goniómetro. Es el elemento central del difractómetro. Un goniómetro es un instrumento para la medida de ángulos, utilizándose la palabra en DRX para referirse a la circunferencia del difractómetro. En él se sitúan todos los elementos de la óptica, el detector y, en el centro, el soporte portamuestras. El goniómetro puede ser horizontal (posición vertical de la muestra) o vertical (posición horizontal de la muestra). Esta última configuración es la más habitual en muestras en polvo.
- Óptica: Bajo este nombre se engloban todos los componentes del equipo encargados de dirigir la radiación desde el tubo de rayos X a la superficie de la muestra (óptica primaria o incidente) y desde la superficie de la muestra hasta el detector (óptica secundaria o de difracción).
  - Óptica incidente (primaria): Está formada por el foco, la rendija de divergencia y el colimador (soller)
  - Óptica secundaria (de difracción): Formada por la rendija receptora y la rendija antidispersión.
- Portamuestras: Es el dispositivo que permite situar la muestra en el centro del goniómetro.
- Detector: Es el elemento encargado de recoger la radiación difractada. Los hay de varios tipos y todos ellos se basan en la capacidad de los rayos X para producir ionizaciones. El detector debe tener una alta eficacia recogiendo la señal incidente, el proceso de conversión de fotones a pulsos de voltaje debe ser rápido y debe presentar elevada resolución en la distinción entre fotones de energía próxima. Existen diferentes tipos de detectores (de centelleo, proporcional de gas, sensible a la posición y en estado sólido). En este caso, el detector utilizado fue sensible a la posición (PSD).
- Monocromadores: Los métodos instrumentales para obtener radiación monocromática son el uso de filtros  $\beta$ , del detector de estado sólido o el uso de cristales monocromadores. La monocromatización de la radiación se realiza con objeto de obtener un difractograma de una única longitud de onda.

La metodología de trabajo, así como los parámetros instrumentales de medida, dependen mucho de la información que se desee obtener de la muestra y de la propia naturaleza de ésta. Las variables a considerar para la obtención de un difractograma son:

- Condiciones de generación del haz de rayos X en el tubo: Diferencia de potencial e intensidad de corriente (kV, mA).
- Intervalo angular de barrido



- Paso angular de barrido
  - Paso angular lento: origina un espectro con picos más resueltos con tiempos largos de registros.
  - Paso angular rápido: Se reduce la resolución, aunque se mantiene adecuada, con tiempos de registro más cortos.
- Tiempo de registro. Caben las mismas consideraciones que en el caso anterior. Éste debe ser el adecuado para que se obtenga un difractograma de calidad.



**Figura 2.21 Difractómetro BRUKER Theta Theta modelo D8 Advance [138]**

Las aplicaciones de la difracción de rayos X en polvo son muy variadas, sin pretender dar una clasificación exhaustiva de todas ellas las más importantes a nivel de aplicación en cerámica son [139]:

- Identificación de fases cristalinas. Parte de la interpretación de las diferentes reflexiones halladas y de las intensidades de éstas. El difractograma de una fase cristalina concreta constituye una “huella dactilar” identificativa y característica de ésta.
- Cuantificación de fases cristalinas. La intensidad de las reflexiones de una determinada fase cristalina en una mezcla depende de la concentración de ésta.
- Asignación de índices de Miller y obtención de los parámetros reticulares. Las posiciones angulares en las que se registran las reflexiones están relacionadas con la estructura y simetría de la red cristalina. La información cristalográfica está implícita en las reflexiones.

- Estudios de soluciones sólidas. Todas aquellas transformaciones que conlleven modificación en la estructura pueden estudiarse mediante las reflexiones. En un sentido estricto estos estudios son un caso concreto de la obtención de parámetros cristalográficos, ya indicada.
- Medida del tamaño de cristalitas (entidades mínimas detectables por difracción). La anchura de las reflexiones puede aportar información acerca de este parámetro.
- Estudios de transformaciones cristalinas. Como, por ejemplo, por efecto de la temperatura o atmósfera.

### 2.5.2.2 Cuantificación de fases cristalinas por DRX

Para llevar a cabo la cuantificación de las fases cristalinas presentes en cada muestra, se utilizó un refinado mediante el método de Rietveld. Este método consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales (o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc.) así como aquellos que dependen de las condiciones de experimentación, al perfil completo del difractograma en polvo, suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas.

Posteriormente los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia entre los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. Los valores ajustados de los factores de escala y las densidades de las fases presentes permiten obtener sus fracciones en peso.

### 2.5.3 Análisis microestructural y microanalítico

El análisis microestructural y el microanálisis de un material cerámico puede aportar información de su morfología y de su composición. La herramienta instrumental para llevar a cabo un estudio de este tipo es el microscopio electrónico de barrido con microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) [140,141,142].

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica muy utilizada dentro del sector cerámico para análisis de vidriados, investigación de defectos superficiales, caracterización de microestructuras, composiciones, etc. Las posibilidades de la técnica son extensas y compensan el alto coste de este tipo de equipos, principalmente en lo que respecta al estudio de microestructuras y microanálisis.

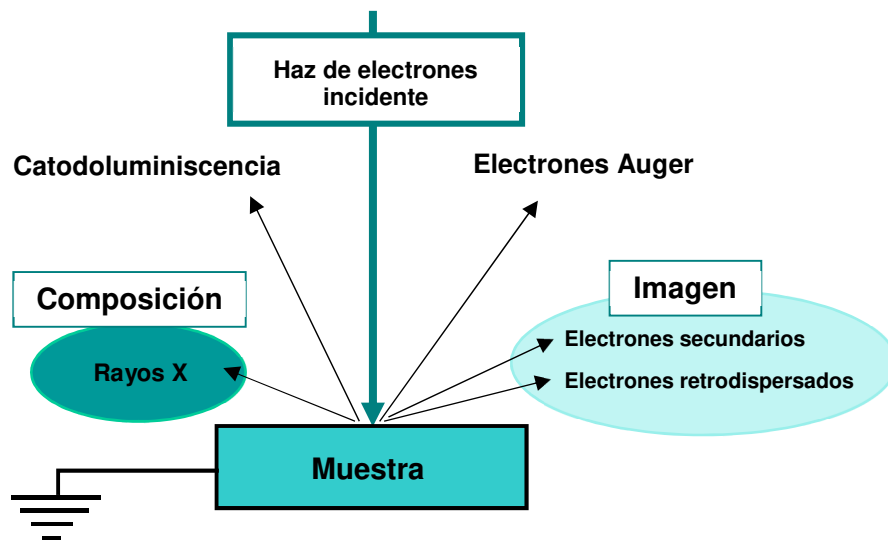
La gran resolución y profundidad de campo obtenida mediante este tipo de microscopía han hecho de esta técnica una herramienta esencial en el campo de la caracterización de nuevos materiales.

### 2.5.3.1 Fundamentos de la técnica

La microscopía electrónica de barrido tiene como fundamento el estudio de cada una de las señales que genera una muestra sobre la cual incide un haz de electrones acelerado. La información recibida a partir de estas señales es muy completa y diversa, siendo la topografía, microestructura y composición química algunos de los aspectos más característicos [143].

Fundamentalmente, los detectores más utilizados son los que recogen los tres tipos de señales, producidas en la interacción haz de electrones/muestra, que a continuación se detallan (Figura 2.22):

- *Electrones secundarios*: Son electrones de baja energía procedentes de los átomos de la muestra, que han sido arrancados por el haz de electrones incidente. La información obtenida es, fundamentalmente, de tipo topográfico, debido a la morfología de la superficie de la muestra.
- *Electrones retrodispersados*: Son electrones de alta energía procedentes del propio haz incidente, que han rebotado en los núcleos de los átomos que componen la muestra. La información obtenida de los electrones retrodispersados es una imagen con diferentes contrastes y brillos, que pueden relacionarse con la composición de la muestra.



**Figura 2.22** Señales usualmente registradas en un microscopio electrónico de barrido [144]

- *Rayos X característicos*: Este espectro facilita el análisis cualitativo y cuantitativo, que permite la identificación de elementos y la cuantificación, a nivel semicuantitativo de la muestra. Los detectores modernos permiten la identificación de todos los elementos de la tabla

periódica a partir del boro ( $Z=5$ ). El análisis semicuantitativo realizado tiene generalmente una precisión del 1%.

Aunque las señales descritas son las que se utilizan con mayor frecuencia para obtener información de la muestra, se producen otras señales a destacar sobre la misma:

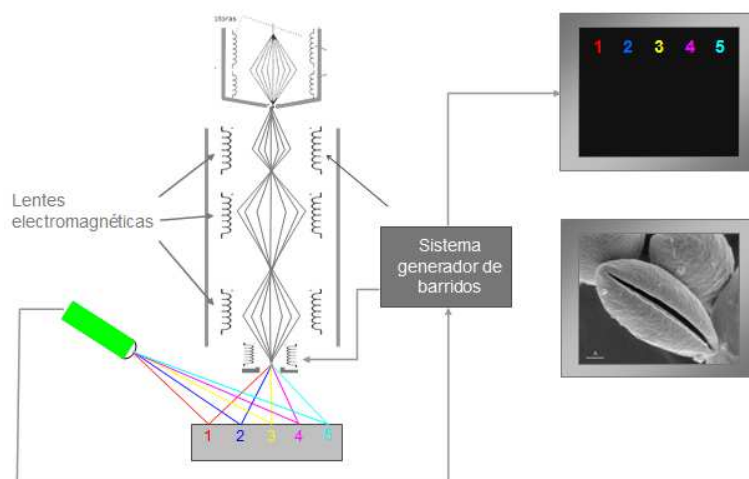
- *Electrones absorbidos*, para realizar un estudio de conductividad de la muestra.
- *Electrones transmitidos*, utilizada en la microscopía electrónica de transmisión.
- *Electrones Auger*, los cuales se generan a partir de la interacción de un fotón de rayos X con un electrón de los átomos de la muestra que se expulsa hacia el exterior.

Respecto al equipamiento utilizado, a continuación, se detallan las partes fundamentales de un microscopio electrónico de barrido [145] (Figura 2.23):

- Cañón de electrones que genera el haz de electrones, que actúa como emisor. El filamento puede ser termoiónico (de wolframio o hexaboruro de lantano) o de efecto campo.
- Sistema de lentes condensadoras electromagnéticas formado por bobinas electromagnéticas con una envoltura de hierro dulce. Su función es la de focalizar el haz de electrones y transformarlo en un haz de sección transversal mínima al alcanzar la superficie de la muestra.
- Sistemas de detección, formados por una secuencia en serie de detectores sensibles a cada una de las señales producidas, las cuales son transformadas en un impulso eléctrico o en una imagen.
- Sistema de portamuestras, formado por una cámara portamuestras en la que se introduce un número determinado de muestras.
- Sistema de vacío, para facilitar la detección de todas las señales comentadas.
- Sistema electrónico e informático, para realizar el control del sistema, adquisición de datos y realización de medidas e interpretación de resultados.

El haz de electrones que llega a la muestra con el diámetro adecuado interacciona con ella y genera un haz de los diferentes tipos de electrones ya descritos, el cual es direccionado por las bobinas deflectoras hacia los detectores, los cuales transmiten a su vez las señales generadas por la muestra hacia el sistema electrónico. A partir de la señal de los electrones secundarios y retrodispersados se genera una imagen en una pantalla de rayos catódicos, requiriendo cierta sincronización entre el barrido realizado sobre la muestra y la recepción de la imagen en la pantalla. A su vez, el detector de rayos X capta la señal correspondiente, produciéndose de forma simultánea una traducción de señales eléctricas cuantificables que genera un

espectro de rayos X que se coordina con el avance de la secuencia de barrido [146].



**Figura 2.23 Esquema del microscopio electrónico de barrido [143]**

La muestra debe cumplir una serie de requisitos para poder ser analizada en un microscopio electrónico de barrido convencional. Afortunadamente, los pigmentos cerámicos no suelen presentar grandes dificultades para su observación en el microscopio electrónico. Generalmente es suficiente aplicar por *sputtering* una capa conductora de unos nanómetros de espesor, de carbono, de oro o de platino. El carbono es el más adecuado para el estudio microanalítico, el oro y platino, sin embargo, generan imágenes de mayor resolución en electrones secundarios, para el estudio topográfico de muestras.

Una vez preparada la muestra es introducida en la cámara portamuestras del microscopio, alcanzando el vacío adecuado se aplica el valor de potencial de aceleración necesario para la correcta observación de la muestra, en el caso de muestras cerámicas como son los pigmentos suele tener un valor de unos 20 kV para poder generar los rayos X característicos de los elementos que componen las muestras.

#### **2.5.4 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico**

La técnica del análisis térmico diferencial (ATD) determina la diferencia de temperaturas entre una muestra objeto de estudio y un patrón de referencia que no sufre transiciones, durante la aplicación de un ciclo térmico, a una velocidad de calentamiento determinada ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) y con una atmósfera en el horno controlada [37,147].

De este modo se registra la diferencia de temperatura  $\Delta T = T_{\text{referencia}} - T_{\text{patrón}}$  frente a la temperatura del horno, para dar un termograma diferencial [148].

Al calentar una muestra, se producen en la misma diferentes procesos tanto físicos como químicos. Cuando los procesos liberan o absorben energía en forma de calor por tratarse de procesos exotérmicos o endotérmicos, se produce una variación de la temperatura de la muestra respecto a la temperatura del patrón, que es una sustancia inerte a las temperaturas de trabajo.

En general, se representan con picos aquellos procesos exotérmicos ya que se desprende calor y la muestra presenta temperaturas superiores a las de la referencia y con valles los procesos endotérmicos. Son procesos exotérmicos la formación de cristales, las combustiones, las oxidaciones y las polimerizaciones. Por el contrario, la deshidratación, deshidroxilación de materias primas arcillosas, la descomposición de carbonatos, la reducción en atmósfera inerte, y los procesos físicos de fusión, vaporización, sublimación, adsorción y desorción, son procesos endotérmicos.

Habitualmente, la curva de ATD de un compuesto es característica del mismo. Sin embargo, la forma y amplitud de las señales presentes en la curva dependen en gran medida de las condiciones de ensayo (velocidad de calentamiento y atmósfera) y las características propias de la muestra (tamaño de partícula, porosidad, etc.).

El análisis termogravimétrico (TG) es un estudio de la variación de masa que sufre un compuesto al aplicarle un ciclo de calentamiento en una atmósfera determinada [149]. En el experimento se registra la masa o el porcentaje de masa del compuesto en función de la temperatura aplicada al horno en el que se encuentra la muestra.

Un equipo de análisis termogravimétrico consta de un pequeño horno, calentado con resistencias eléctricas y una balanza de precisión en su interior sobre la que se coloca el crisol de alúmina o platino conteniendo la muestra, generalmente en polvo. La balanza puede tener sensibilidades del orden de los microgramos [147]. Existen dos termopares que permiten controlar la temperatura del horno y de la muestra, además de un sensor que controla la variación de masa. La atmósfera del horno está monitorizada continuamente y puede ser modificada según las condiciones deseadas.

Actualmente, muchos equipos realizan simultáneamente los dos análisis y, por ello, se denomina análisis térmico simultáneo.

En este caso concreto, la técnica permite conocer la estabilidad de los pigmentos sintetizados ya que puede determinarse la presencia de fases no reaccionadas como óxidos o hidróxidos amorfos, que no son detectables por otras técnicas, como DRX.

### **2.5.5 Determinación de la distribución de tamaño de partícula**

En todos los sistemas o fenómenos donde intervienen partículas sólidas, las propiedades primarias de las mismas resultan de gran importancia para comprender el comportamiento del sistema. Entre las propiedades de interés es posible destacar la distribución de tamaños de partícula, forma, superficie específica y densidad, entre otras [150].

Es importante caracterizar el tamaño de las partículas que se sintetizan ya que dicho tamaño puede condicionar los usos de las mismas y sus propiedades posteriores a la hora de utilizar el pigmento. Por ejemplo, puede justificar su resistencia a la disolución en los vidriados, o condicionar el flujo de una tinta inkjet a través de los cabezales de impresión.

El tamaño de partícula de un sólido suele obtenerse como promedio estadístico a partir de la distribución de tamaños de partícula experimental. Estas distribuciones pueden darse en forma de tabla, pero en general, su interpretación es más intuitiva a partir de gráficos que muestran las curvas de frecuencia de tamaño y acumulada. En el primer caso, se representa la frecuencia relativa de las partículas frente al tamaño de las mismas, en un intervalo de tamaño. En el segundo caso, se representa el porcentaje de partículas mayores, o menores, que un determinado tamaño, frente al mismo.

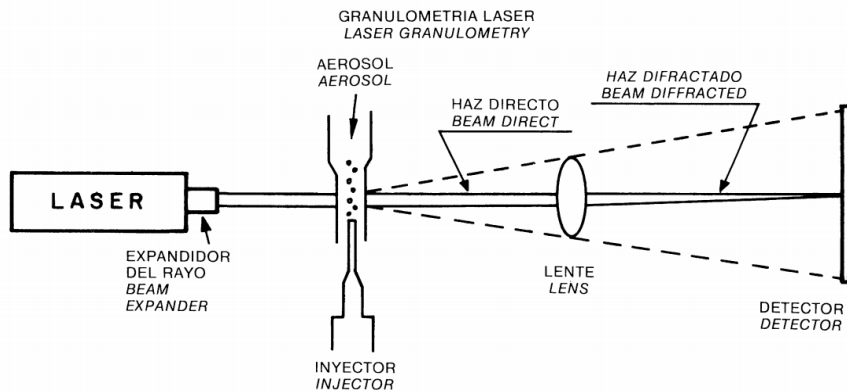
Se han propuesto numerosos métodos para determinar la distribución de tamaño de partícula de un sólido pulverulento, los cuales se fundamentan en diferentes fenómenos físicos (propiedades eléctricas, de transporte, movilidad electroforética, propiedades ópticas, etc.) [151]. Sin embargo, se ha de tener en cuenta que el tamaño de partícula medido depende de la forma de la partícula, la técnica de medida y el parámetro específico que se mide [152]. En consecuencia, no son directamente comparables los resultados obtenidos a partir de técnicas diferentes, para establecer cuál genera una descripción de la granulometría más ajustada al objetivo deseado.

Los métodos ópticos se han utilizado en forma creciente desde hace años para la medida de las distribuciones de los tamaños de partícula. En la actualidad, la tecnología láser ha alcanzado un gran protagonismo, ya que es capaz de proporcionar resultados con rapidez, precisión y reproducibilidad, por lo que actualmente se sitúa como un método alternativo a los ya existentes y anteriormente mencionados [153].

#### **2.5.5.1 Métodos basado en la dispersión de la luz**

El principio físico en el que se fundamentan estas técnicas es la dispersión que sufre la luz cuando interacciona con las partículas. Cuando un haz colimado de luz monocromática incide sobre una partícula, se producen fenómenos de dispersión, los cuales pueden ser interpretados basándose en la teoría de la difracción de Fraunhofer, para partículas de tamaño superior a la longitud de onda de la radiación incidente, o en la dispersión de Mie, si el tamaño es del mismo orden o inferior que la longitud de onda de la luz (Figura

2.24). En ambos casos, se asume que las partículas son esféricas para interpretar los resultados [154].



**Figura 2.24 Principio de funcionamiento de los aparatos de difracción de luz coherente [155]**

### a) Teoría de Fraunhofer

Según la teoría de Fraunhofer, el tamaño de las partículas afecta tanto a la intensidad de la luz dispersada como a su ángulo de dispersión [155]. Al hacer pasar un haz láser monocromático expandido a través de una muestra pulverizada, en seco o en suspensión en un líquido no reactivo, la luz se difracta y se produce una figura de difracción con simetría radial en el plano focal de la lente. Si todas las partículas iluminadas son de tamaño único, el haz láser formará una figura de difracción, cuya distribución de energías sigue la Ley de Airy [156]. La intensidad luminosa de los anillos es directamente proporcional al número de partículas vistas con el haz luminoso, y los radios de los anillos son inversamente proporcionales al diámetro de las partículas. Cuando las partículas tienen tamaños diferentes, la figura de difracción obtenida se basa en una superposición de imágenes de AIRY, cada una de las cuales corresponde a un diámetro diferente de partícula. Y cuya intensidad disminuye con la distancia al centro. A partir de esta figura de difracción se obtiene la distribución granulométrica de una muestra, mediante una serie de tratamientos y aproximaciones matemáticas. Por lo tanto, el análisis de los datos de intensidad de luz dispersada y el ángulo de dispersión, proporciona información sobre la distribución de los tamaños de partícula [157].

En aparatos de amplio intervalo, hay típicamente 16 ó 32 detectores concéntricos situados de tal forma, que los intervalos de tamaño correspondientes estén en progresión geométrica.

Como la gran mayoría de los métodos, el analizador por difracción de luz requiere una suspensión diluida, para evitar difracciones múltiples.



Una particularidad del análisis granulométrico mediante el espectro de difracción de Fraunhofer, es que la intensidad de la luz dispersada no depende del índice de refracción de la partícula, puesto que la difracción se produce sobre la superficie exterior a la misma.

### **b) Teoría de Mie**

La teoría aceptada actualmente para explicar la dispersión de luz de las partículas por difracción láser se basa en las investigaciones de Lorenz (1890) y Mie (1908) [158], que desarrolló una teoría para estudiar la dispersión en suspensiones coloidales. Esta teoría es una buena aproximación para caracterizar los fenómenos de dispersión que se producen en una partícula esférica, isótropa y homogénea, iluminada por ondas planas homogéneas [159]. La teoría de Mie es muy compleja y excede con mucho los objetivos de esta introducción. Sólo se exponen aquí algunos fundamentos físicos de la misma y los resultados más significativos que proporciona.

Las bases físicas de la teoría de Mie estudian la interacción de una onda electromagnética con cargas eléctricas. Además, debido a que el tamaño de las partículas es comparable a la longitud de onda de la radiación incidente, se originan diferencias de fase, espaciales y temporales, entre dichas ondas parciales. De esta forma, cuando éstas se superponen para formar la onda secundaria dispersada, aparecen interferencias debidas a estas diferencias de fase. Estas interferencias dependen de la longitud de onda de la radiación incidente, del tamaño y del índice de refracción de la partícula y de la posición angular del observador.

La teoría de Mie se aplica de forma rigurosa sólo a esferas isótropas. Si asumimos que la partícula es esférica, la relación entre el tamaño de la partícula y la longitud de onda se expresa por el parámetro de tamaño  $\alpha = 2\pi r/\lambda$ , que es el factor fundamental que interviene en la dispersión de Mie.

En la dispersión de Mie es de gran importancia el índice de refracción relativo entre la muestra y el líquido suspensionante. Si la absorción es despreciable, el índice de refracción se expresa mediante un número real,  $n(\lambda)$ . Cuando la absorción adquiere relevancia, el índice de refracción se expresa mediante un número complejo  $m(\lambda) = n(\lambda) - n_i(\lambda)$ , donde la parte imaginaria es idéntica al índice de absorción del material.

Desde el punto de vista matemático, las características angulares de la dispersión de Mie se expresan mediante dos funciones de distribución de intensidades, que corresponden a las intensidades de luz polarizada en las direcciones perpendicular y paralela al plano de observación. Estas funciones constituyen el fundamento de la teoría de Mie y se expresan en función de

- parámetro de tamaño ( $\alpha=2\pi r/\lambda$ )
- índice de refracción complejo ( $m$ )
- ángulo de incidencia de la onda primaria ( $\varphi$ ).

### 2.5.2.1.3 Equipo utilizado

El equipo basado en la dispersión dinámica de luz, más comúnmente conocido como “*Low Angle Laser Light Scattering*” (LALLS) es uno de los más utilizados en la industria cerámica para la determinación de la distribución de tamaño de partícula.

En la práctica existen diversos dispositivos que emplean la dispersión de la luz para determinar la distribución granulométrica, que se diferencian en la forma de analizar la luz dispersada por las partículas. Los aparatos pueden dividirse en dos tipos:

- Los que analizan una media temporal de la luz dispersada (*time averaged scattering*), que realizan el recuento y medida de las partículas a partir de la intensidad o distribución espacial de la radiación dispersada.
- Los que están basados en la distribución espacial de la media temporal de la luz dispersada, conocida como análisis del espectro de difracción de Fraunhofer.

El intervalo de tamaños medible de acuerdo con la ISO13320 [160] es de 0.1 a 3000  $\mu\text{m}$ . Este tipo de instrumentación presenta ciertas características:

- Láser: Es la fuente de luz coherente con una longitud de onda fija. Los láseres de HeNe ( $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ ) son los más comunes, ya que proporcionan mayor estabilidad (especialmente con respecto a la temperatura) y una mejor relación señal – ruido, que los láseres de diodo que emiten similares longitudes de onda. Hay algunos equipos que incorporan, además, una fuente de luz azul adicional de 466 nm de longitud de onda, que proporciona un incremento extraordinario de la resolución en la región submicrónica.
- Detector: Normalmente suele ser una estructura muy fina tipo lámina de silicio fotosensible, que dispone de un número de detectores discretos. Se sabe que existe un número óptimo de detectores (16 – 50) y que incrementando éste, no se incrementa la resolución.
- Medios de paso de la muestra a través del haz del láser: En la práctica es posible medir aerosoles de sprays de forma directa, únicamente haciéndolos pasar por dicho haz. Un polvo seco se puede soplar a través del haz por medio de aire comprimido y recoger con la ayuda de una aspiradora para evitar la contaminación ambiental. Las partículas en suspensión pueden medirse con la ayuda de un sistema de recirculación, que las haga pasar al interior de la célula de medida, donde se irradian con el haz láser.

Los instrumentos más antiguos y algunos actuales, sólo aplican la teoría de Fraunhofer que asume lo siguiente:

- Una partícula es mucho más grande que la longitud de onda de la luz empleada (La norma ISO13320 lo define para valores superiores a 40 veces la longitud de onda, esto es, 25  $\mu\text{m}$  para un láser de HeNe).
- Todos los tamaños de partícula dispersan luz con la misma eficiencia.
- La partícula es opaca y no transmite la luz.

Estas suposiciones nunca son correctas para muchos materiales y además para muestras con tamaños pequeños, pueden llegar a dar errores de hasta el 30%, especialmente cuando el índice de refracción relativo entre la partícula y el medio está cercano a la unidad. Cuando el tamaño de partícula se aproxima a la longitud de onda de la luz del láser, el *scattering* provoca una compleja función con un máximo y un mínimo presentes. Los últimos instrumentos desarrollados incluyen el uso de la teoría *Mie*, que resuelve completamente las ecuaciones de interacción de la luz con la materia. Esto permite una total seguridad y precisión de la medida en todo el intervalo de tamaño entre 0.02 y 2000  $\mu\text{m}$  típicamente. La teoría *Mie*, asume el volumen de la partícula en contraposición de la teoría de Fraunhofer, que implica una predicción del área proyectada. El único inconveniente para esta completa precisión, es la necesidad de conocer el índice de refracción, (tanto de la partícula como del medio) y la parte de absorción del índice de refracción (absorbancia), o por lo menos suponerla. En el caso, por ejemplo, de las pinturas o pigmentos, esto no es un problema, ya que todos los valores generalmente son conocidos, o de fácil accesibilidad.

La tecnología de Difracción Láser proporciona las siguientes ventajas:

- Es un método absoluto basado en principios científicos fundamentales. Por tanto, no se necesita calibrar el instrumento periódicamente de forma estándar. De hecho, no existe un camino real para calibrar un instrumento de difracción láser. Sin embargo, el equipo puede ser validado a través de estándares, para confirmar las especificaciones del mismo.
- Dispone de un amplio intervalo dinámico. El equipo utilizado en el laboratorio permite medir en un intervalo entre 0.02 y 2000 micras.
- Flexibilidad. Por ejemplo, es posible medir a la salida de una boquilla de spray en una cabina de pintura. Esto ha sido usado por fabricantes de boquillas, junto con la optimización de la viscosidad,  $\Delta P$  y tamaño y disposición del agujero para proporcionar un correcto tamaño de gota. Esto ha sido extendido a muchas aplicaciones en agricultura e industria farmacéutica. En éstos momentos ya hay un estándar ASTM para sprays usando difracción de láser.
- Se pueden medir directamente polvos secos, aunque a veces pueden provocar peores dispersiones que en un medio dispersante líquido. Sin embargo, con la ayuda de un análisis en suspensión, se puede evaluar la cantidad de aglomerados de material, que se producen en el estado seco.

- Se pueden medir emulsiones y suspensiones líquidas en sistemas de recirculación que proporcionan una alta reproducibilidad y permite, además, la incorporación de aditivos, dispersantes y surfactantes (calgón, hexametáfosfato sódico, nonidet P40, daxad 11, etc.) que ayudan a determinar el correcto tamaño de partícula. Posiblemente el método preferido es la medida en suspensiones líquidas (acuosas u orgánicas) por las razones antes descritas.
- Se mide la totalidad de la muestra. Si bien las cantidades de muestra son pequeñas (4 – 10 gramos para polvos secos y 1-2 gramos para suspensiones), debe ser obtenida una muestra representativa para que toda la muestra pase a través del haz del láser y sea obtenida la difracción de todas las partículas.
- Es un método no destructivo ni intrusivo, por lo que la muestra puede ser recuperada para una posterior evaluación. Se genera una distribución en volumen directamente, que es igual a la distribución en peso, si la densidad es constante. Esta es la distribución preferida por los ingenieros químicos. Es un método rápido, produciendo resultados en menos de 1 minuto y se regenera rápidamente, para volver a realizar otro análisis de una forma muy sencilla. Es una técnica altamente reproducible.
- El sistema a analizar está contenido en un recipiente de vidrio y la suspensión, no está en contacto con ninguna parte del aparato. No hay problemas de limpieza ni de taponamiento de orificio.
- Se cambia el intervalo de análisis con un simple cambio de lente; no hay que cambiar celda ni orificio, lo que es una ventaja considerable sobre otro tipo de aparatos.
- No hay inercia mecánica en el proceso, como en el caso del paso de una gota a través de un orificio; por otra parte, el principio no es de conteo secuencial, sino de detección paralela en los canales, durante una fracción de segundo.

#### 2.5.2.1.4 Diámetros de partícula

De acuerdo con las características del equipamiento para la determinación de las distribuciones de tamaño de partícula, es posible calcular por métodos estadísticos unos diámetros característicos de las mismas y que se utilizan para reducir las distribuciones de tamaño de partícula (DTP) a parámetros más fáciles de comparar, aunque realmente se pierde información de los materiales analizados.

- **D (4, 3):** que es el diámetro medio del volumen equivalente. También denominado media de “De Broucker”.
- **D (v, 0.1):** Se define como el diámetro por debajo del cual la muestra presenta un 10% de la distribución de tamaños de partícula. También se denomina  $D_{10}$  ó  $D_{0.1}$ .

- **D (v, 0.5):** Se define como el diámetro por debajo del cual la muestra presenta un 50% de la distribución de tamaños de partícula. También se puede definir como mediana en volumen de la distribución. Se denomina coloquialmente  $D_{50}$  ó  $D_{0.5}$ .
- **D (v, 0.9):** Se define como el diámetro por debajo del cual la muestra presenta un 90% de la distribución de tamaños de partícula. También se denomina  $D_{90}$  ó  $D_{0.9}$ .
- **D (3, 2):** que es el diámetro medio de la superficie equivalente. Denominado también “Diámetro medio Sauter”

### **2.5.6 Determinación de la superficie específica por adsorción de gases**

#### *2.5.6.1 Fundamentos de la técnica*

En materiales con tamaños de partícula muy pequeños, una gran proporción de átomos se halla en la superficie del material. Si, además, las partículas de polvo no son esféricas, sino que contienen grietas o porosidad interna, la proporción de átomos expuestos es incluso superior. Esto produce que los polvos sintetizados muestren propiedades diferentes, aunque se trate del mismo material. Dicho comportamiento condicionará la reactividad del polvo durante su tratamiento y manipulación. Cuantitativamente, esta cualidad puede cuantificarse mediante a la determinación de superficie específica del material [161].

La superficie específica es una medida media de la superficie en contacto con el exterior de un gran número de partículas [162]. Es una propiedad importante de los sólidos pulverulentos, puesto que a menudo está relacionada con la reactividad [161], características cinéticas [87] y geométricas [163] de las partículas que las componen.

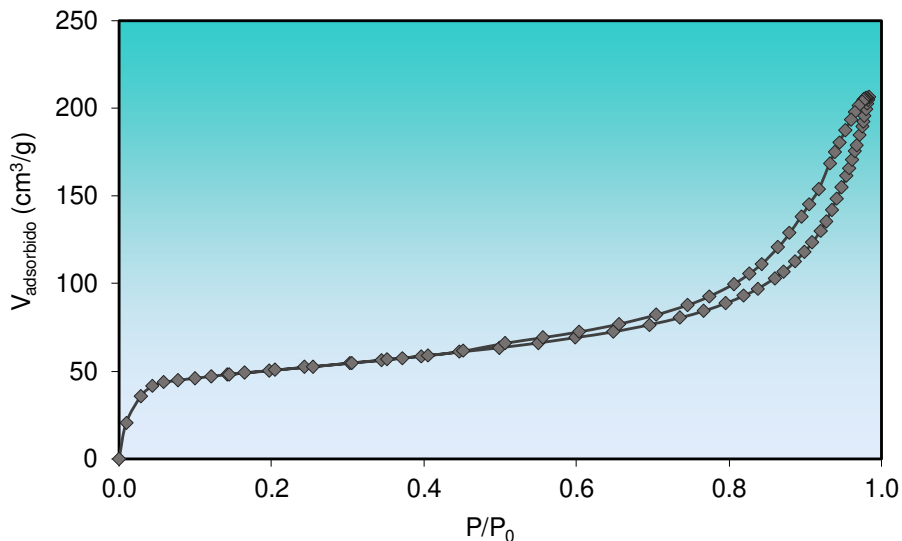
Uno de los métodos más ampliamente utilizados en la medida de la superficie específica consiste en su determinación por adsorción de gases. La adsorción de gas en superficies sólidas y en espacios porosos es un fenómeno complejo que tiene en cuenta interacciones de masa y energía, así como cambios de fases. Multitud de teorías se han desarrollado para dar respuesta al comportamiento de los gases sobre las superficies de los materiales, pero básicamente las más aceptadas se han desarrollado por los autores Gregg y Sing [162,163] y Ross y Olivier [164].

Según las leyes físicas, la adsorción de un gas sobre la superficie de los sólidos se produce en mayor grado a medida que se reduce la temperatura y se aumenta la presión, siendo el proceso exotérmico. Para cuantificar la cantidad de gas adsorbido sobre una superficie es necesario determinar la isoterma de adsorción que consiste en la medida de la cantidad molar de gas  $n$  (o volumen estándar  $V_a$ ) adsorbido o liberado a una temperatura constante (T) por una superficie de un sólido, inicialmente limpia, en función de la presión del gas. Frecuentemente, el ensayo se realiza a temperatura

criogénica, generalmente a la temperatura del nitrógeno líquido ( $L_{N_2}$ ) en su punto de ebullición (77.35 K a 1 atm). Por convención, se ha establecido que la cantidad de gas adsorbido se exprese como volumen de gas en condiciones estándar de presión y temperatura y la presión como presión relativa, la cual se calcula como la presión real medida dividida por la presión de vapor del gas adsorbido a la temperatura que se realice el ensayo ( $P/P_0$ ). Estos datos generan lo que se conoce como isoterma de adsorción-desorción, característica para cada una de las muestras analizadas. La representación de  $V_a$  frente a  $P/P_0$  puede revelar mucha información de la estructura del material analizado, únicamente por su forma.

### 2.5.6.2 Teoría de BET

En general, la isoterma de adsorción para un material se comporta de forma sigmoideal creciendo rápidamente a bajas presiones, de forma moderada a presiones intermedias y de nuevo de modo importante a grandes presiones (Figura 2.25). El crecimiento inicial se debe a la interacción de las moléculas del gas que se adsorben con las regiones más energéticas de la superficie del sólido. A medida que dichas regiones se van ocupando, el crecimiento de la curva decrece progresivamente. A presiones relativas intermedias, se produce un nuevo fenómeno en el que moléculas de gas adicionales se depositan sobre la superficie en puntos ya ocupados por moléculas anteriores. Se produce el fenómeno de multicapa. El crecimiento final de la curva se debe al inicio del proceso de condensación de las moléculas de gas. La información necesaria para determinar la superficie específica del material se halla en la parte más baja de la curva, previamente a la formación del fenómeno de multicapa.



**Figura 2.25** Ejemplo de isoterma de adsorción-desorción de un pigmento cerámico

A partir de la isoterma de adsorción es posible calcular el valor de superficie específica de las muestras, mediante el uso de diferentes teorías desarrolladas por varios autores. Una de las más utilizadas para las isotermas obtenidas en los pigmentos cerámicos es la teoría desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller, también conocida como la teoría de BET [165].

Dicha teoría evolucionó a partir de la teoría de adsorción de Langmuir [166] y fue un gran avance dentro del campo de la adsorción ya que generalizó el tratamiento de Langmuir e incorporó el concepto de adsorción de capas multimoleculares. La presunción fundamental de la teoría es que las fuerzas activas en la condensación de los gases también son responsables de la energía ligante en la adsorción multicapa. Si se relaciona la velocidad de condensación de las moléculas de gas sobre una capa ya adsorbida con la velocidad de evaporación de la propia capa y se extrapola a un número infinito de capas, la relación entre el volumen adsorbido ( $V_a$ ) y la presión del gas ( $P$ ) sigue la ecuación (16).

$$V_a = \frac{V_m CP}{(P_0 - P) \left[ 1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (16)$$

Donde la  $V_m$  es el volumen de la monocapa,  $C$  es una constante y  $P_0$  la presión de saturación del gas.

El valor de  $C$  se define como:

$$C \propto \exp \frac{q_1 - q_L}{RT} \quad (17)$$

Donde  $q_1$  es el calor de adsorción de la primera capa,  $q_L$  es el calor de liquefacción del adsorbato,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta.

Si se reescribe la ecuación (17) de la siguiente forma:

$$\frac{P}{V_a (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (18)$$

A partir de la cual si se representa el primer término frente a  $P/P_0$  es posible obtener una ecuación lineal de pendiente  $(C-1)/(V_m C)$  y ordenada en el origen  $1/V_m C$ .

La superficie específica ( $m^2/g$ ) se obtiene a partir de los valores calculados mediante la expresión (19).

$$Se = \frac{V_m \sigma N_A}{m V_0} \quad (19)$$

Siendo  $\sigma$  una constante relacionada con el área ocupada por una única molécula de gas ( $16.2 \text{ \AA}^2$  en el caso del nitrógeno);  $N_A$ , la constante de Avogadro;  $m$ , la masa del gas adsorbido y  $V_0$  el volumen molar de gas a  $T_{LN_2}$ .

En la mayor parte de los sólidos estudiados y siempre que se utilice nitrógeno como gas adsorbato, la representación de los datos de adsorción en la forma  $P/(V_a(P-P_0))$  vs.  $(P/P_0)$  en el intervalo de presiones relativas 0.05-0.3 muestra una línea prácticamente recta a partir de la cual es posible calcular el valor de superficie específica de los materiales.

Para asegurar que la teoría de BET se ha aplicado correctamente, el parámetro  $C$  debe mostrar valores entre 50 y 300 cuando se trabaja a temperaturas del nitrógeno líquido. Valores de  $C$  demasiado elevados o negativos son indicativos de que la muestra presenta microporosidad y las medidas no deberían ser realizadas mediante este método [167,168].

### 2.5.6.3 Caracterización de meso y macroporosidad (Curva BJH)

Está bien establecido y demostrado por diferentes autores [163] que el espacio poroso de los sólidos mesoporosos (20-50 nm) se puede llenar completamente cuando condensa el adsorbato a presiones por encima de su presión de vapor de saturación. Cuando se combina una función correlacionando el tamaño de poro con la presión crítica de condensación, es posible caracterizar la distribución de tamaños de poro del adsorbente a nivel mesoporoso. La función más comúnmente utilizada es la ecuación de Kelvin (20) [169].

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma v \cos\theta}{RT r_m}\right) \quad (20)$$

Siendo  $P$  la presión crítica de condensación, y la tensión superficial del líquido,  $v$  el volumen molar del adsorbato condensado,  $\theta$ , el ángulo de contacto entre el sólido y la fase condensada,  $r_m$  el radio medio de curvatura del menisco, y  $P/P_0$ ,  $R$  y  $T$  se han definido previamente. El radio de poro determina si se produce la condensación o no para una presión relativa determinada.

Sin embargo, el método para la determinación de la distribución de tamaños de poro según Kelvin requiere un llenado imaginario del adsorbato condensado en los poros de forma escalonada a medida que la presión relativa incrementa. El cálculo matemático asociado a la técnica es igualmente aplicable tanto si se sigue la curva de adsorción como la curva de desorción de la isoterma. En cualquier caso, la condición debe ser fijada de forma arbitraria en el punto donde los poros se considera que están completamente llenos. En general, dicho punto se considera sobre el 99.5% de presión relativa ( $P/P_0=0.995$ ). Esta forma de proceder, a partir de la isoterma de desorción es el que propusieron Barret, Joyner y Halenda [170], también llamado método BJH.

Dicho método divide la curva de desorción en pasos constantes de presión relativa y asocia un volumen de adsorbato desorbido en cada paso. Dicho



volumen se relaciona con los volúmenes que forman parte de cada tamaño de poro considerado.

La determinación de la superficie específica y distribuciones de tamaños de poro se han calculado en este trabajo para poder cuantificar la variación morfológica experimentada por las partículas de pigmento sintetizadas por SCD y correlacionar dichos valores con los cambios de textura superficial de las partículas observadas en micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido.

En la práctica, tanto el valor de superficie específica como la distribución de tamaños de poro BJH se obtienen a partir de una misma isoterma de adsorción. Para llevar a cabo la medida, es necesario eliminar la suciedad, polvo adherido, humedad y cualquier otro gas adsorbido sobre la superficie del material a analizar. Este proceso recibe el nombre de desgasificación y se puede llevar a cabo en vacío o por calefacción en atmósfera inerte.



# 3. Objetivos y plan de trabajo



La presente tesis doctoral se enmarca dentro del proyecto de investigación financiado por la Universitat Jaume I en 2015 titulado *Síntesis por Combustión de una Disolución (SCD) aplicada a la obtención de pigmentos cerámicos* (P11B2015-04). El proyecto se centró en la realización de una investigación exhaustiva sobre la capacidad del método SCD para obtener diferentes sistemas estructurales o familias de pigmentos cerámicos basados en estructuras tipo espinela, circón y corindón entre otras, analizando la versatilidad e identificando las posibles limitaciones del método SCD en la obtención de pigmentos cerámicos.

La técnica SCD puede constituir una alternativa altamente eficiente al proceso cerámico tradicional de síntesis de pigmentos, el cual implica la calcinación a alta temperatura durante tiempos prolongados de una mezcla de óxidos y la posterior molturación del producto hasta el tamaño de partícula deseado. El método SCD permite notables mejoras, la primera de las cuales consiste en reducir la temperatura de operación, desde el intervalo 1000-1300 °C en el proceso cerámico tradicional al intervalo 400-700 °C. Otra ventaja es el reducido tiempo de reacción que requiere la SCD, unos pocos minutos, frente a ciclos térmicos de 8 a 24 horas en el proceso cerámico tradicional. Finalmente, cabe destacar que la SCD, debido a la naturaleza de la reacción (muy rápida, exotérmica y con generación de gases), proporciona un producto muy esponjoso, constituido por aglomerados de partículas con un tamaño próximo o dentro del intervalo nanométrico, a diferencia del proceso cerámico tradicional que genera partículas de tamaño muy superior a la micra, las cuales forman grandes aglomerados fuertemente sinterizados y, por tanto, difíciles de molturar. Esta última característica resulta muy interesante debido a que la impresión inkjet (técnica de decoración ya completamente implementada en la industria cerámica) requiere pigmentos con tamaños de partícula por debajo de una micra.

En un estudio anterior llevado a cabo por Mestre et al. [171], dentro del proyecto titulado *Diversificación de productos y procesos* (IMDEEA/2012/124), financiado por el Instituto de la Pequeña y Mediana empresa (IMPIVA), se desarrolló una prueba de concepto para la síntesis de pigmentos cerámicos vía SCD. En dicho estudio se comprobó la viabilidad del método SCD para obtener ciertos pigmentos con estructura tipo espinela y alto poder colorante en vidriados cerámicos. En base a dicha investigación inicial, se planteó la posibilidad de seguir con esta línea de trabajo y se planteó un diseño de experimentos mucho más amplio, que profundizase en la capacidad del método SCD para la síntesis de un abanico más amplio de pigmentos cerámicos tradicionales con estructura de espinela, modificando composición y condiciones de proceso.

El principal objetivo se centró en determinar los efectos que ejercen la composición y las condiciones de operación durante la síntesis sobre las características de los pigmentos finales (especialmente poder colorante, cristalinidad y morfología de la partícula). De este modo, por un lado, se trataba de optimizar su rendimiento cromático, y por otro, de predeterminar el tamaño de partícula del producto, para ajustarlo a la aplicación decorativa

deseada, tanto respecto a la tecnología inkjet como también respecto a otras técnicas tradicionales como la serigrafía, la cual también requiere un tamaño de partícula específico para el pigmento.

### 3.1 Objetivos

La presente investigación plantea cuatro objetivos principales definidos de acuerdo con las directrices establecidas en el proyecto de investigación financiado por la Universitat Jaume I:

1. *Validar el método de Síntesis por Combustión de una Disolución a partir de precursores acuosos como técnica de síntesis para la obtención de pigmentos cerámicos con estructura tipo espinela*

Inicialmente, la investigación pretende centrarse en identificar, seleccionar y establecer tanto las materias primas como la metodología de trabajo más adecuadas para llevar a cabo la síntesis de pigmentos cerámicos por SCD de forma efectiva. Como consecuencia, será posible conocer la reproducibilidad del método SCD para la síntesis de pigmentos cerámicos.

2. *Desarrollar nuevos pigmentos cerámicos mediante Síntesis por Combustión de una disolución (SCD), que permita ampliar y dotar de nuevas tonalidades la paleta de colores de la industria cerámica*

Los pigmentos cerámicos a sintetizar se han seleccionado según su interés industrial, en base a definir una paleta de color lo más amplia posible. Se han seleccionado tonalidades desde los matices verdes hasta los negros, modificando los iones que intervienen en la reacción. En este sentido, cabe resaltar que en las últimas décadas muy pocos pigmentos se han incorporado a la producción industrial.

3. *Estudiar el efecto de la composición sobre las soluciones sólidas entre espinelas, desarrolladas a partir de los pigmentos originales seleccionados inicialmente.*

Una vez identificadas las estructuras a desarrollar, se pretende evaluar las soluciones sólidas que pueden generarse a partir de las espinelas originales para estudiar el efecto de la composición y poder obtener una paleta de color más amplia y definida debido a la combinación de varios cationes dentro de la misma estructura.

4. *Determinar las relaciones entre condiciones de operación del método de Síntesis por Combustión de una Disolución y las características del pigmento final atendiendo al poder colorante, cristalinidad y morfología del producto obtenido*

Para obtener un producto de síntesis totalmente estable y con las características funcionales deseadas, es fundamental tener bajo control todas

las variables que puedan afectar al proceso de producción. Por dicha razón, el estudio de las variables del proceso SCD es indispensable para conocer los efectos que cada una de ellas ejerce sobre el producto final, tanto respecto a la morfología como respecto al desarrollo de color del pigmento. Esta información es básica para abordar el paso a la escala industrial, aspecto que no suele incluirse en la bibliografía sobre nuevos pigmentos.

Las variables de proceso seleccionadas en la presente investigación han sido el efecto del combustible, concentración de los precursores en la disolución inicial, temperatura del horno e influencia de las condiciones de operación de los tratamientos de post-síntesis (temperatura y atmósfera). En principio la SCD no requiere un tratamiento térmico posterior pero este estudio puede aportar información sobre lo que les ocurre a los pigmentos durante la etapa de calentamiento correspondiente a la cocción de los productos a los que se incorporan.

El objetivo es optimizar cada una de las condiciones de síntesis y desarrollar pigmentos cerámicos que permitan un mayor control sobre el poder colorante, la morfología y el tamaño de partícula, para poder adaptarse a los diferentes métodos de aplicación de la industria cerámica.

Desde el punto de vista científico, la investigación se justifica en la delimitación de las posibilidades de una nueva técnica de síntesis aplicada a un segmento específico de materiales con gran interés para la industria cerámica, los pigmentos cerámicos. Definir los pigmentos que es posible sintetizar, así como identificar las relaciones entre las condiciones de síntesis y las características de los productos finales siempre es un desafío para cualquier técnica de síntesis que se ha tratado de introducir en el sector cerámico.

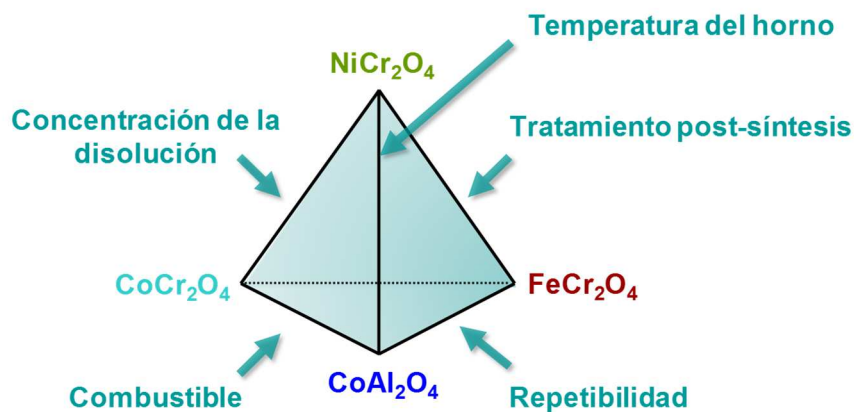
El presente estudio puede ser el precursor para fomentar que el sector de pigmentos cerámicos cuente con una tecnología propia, mucho más eficiente energéticamente, para generar pigmentos más adecuados a las demandas actuales, e incluso incorporar nuevos pigmentos a su catálogo de productos.

### 3.2 Plan de trabajo

Para llevar a cabo los objetivos propuestos, se estableció un plan de trabajo inicial que se fue desarrollando, modificando y optimizando progresivamente, de acuerdo con los resultados obtenidos en cada etapa.

La propuesta inicial se centró en la síntesis de las soluciones sólidas entre diferentes espinelas con un diseño inicial, llamado *Tetraedro de Composiciones*. El diseño de experimentos partió de la síntesis por SCD de las espinelas puras (vértices del tetraedro) y continuó con el estudio del efecto de la composición, generando las respectivas soluciones sólidas entre ellas (aristas del tetraedro). Simultáneamente, sobre cada sistema de soluciones sólidas, se investigó una variable de proceso diferente, con el fin de obtener una visión general de los efectos sin multiplicar la cantidad de ensayos a realizar. En la figura 3.1 se detalla el espacio de composiciones propuesto inicialmente.

Como se ha mencionado, las espinelas que configuran dicho espacio se seleccionaron en base a definir una paleta de color lo más amplia posible de acuerdo con el grado de interés analizado en la industria cerámica.



**Figura 3.1 Tetraedro de Composiciones**

La exploración inicial del tema se llevó a cabo inicialmente por Mestre et al. en un estudio previo que concluyó con la publicación de un artículo de investigación titulado "*Solution combustion synthesis of (Co,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments*" y permitió sentar las bases de la presente investigación. Concretamente, se estudiaron las soluciones sólidas  $\text{Co}_\psi\text{Fe}_{1-\psi}\text{Cr}_2\text{O}_4$  con valores de  $\Delta\Psi = 0,1$ . Dicho artículo fue el precursor de los siguientes estudios y de la propuesta del plan de trabajo consiguiente para llevar a cabo el desarrollo de la presente tesis doctoral.



De acuerdo con el plan de trabajo diseñado, el *Tetraedro de Composiciones* propuesto plantea las siguientes etapas para el desarrollo de la presente tesis doctoral:

1. *Estudio del sistema  $FeCr_2O_4 - CoAl_2O_4$ : Análisis de la reproducibilidad*
2. *Estudio del sistema  $CoCr_2O_4 - CoAl_2O_4$ : Efecto del combustible*
3. *Estudio del sistema  $CoCr_2O_4 - NiCr_2O_4$ : Efecto de la concentración de la disolución inicial*
4. *Estudio del sistema  $NiCr_2O_4 - CoAl_2O_4$ : Efecto de la temperatura de síntesis*
5. *Estudio del sistema  $NiCr_2O_4 - FeCr_2O_4$ : Efecto del tratamiento térmico posterior (recristalización)*
6. *Estudio del sistema  $CoCr_2O_4 - CoAl_2O_4$ : Efecto del tratamiento térmico posterior (recristalización)*

De este modo se cierra el *Tetraedro de Composiciones* propuesto, estudiando tanto la variación de composición como los parámetros que influyen en el proceso.

En el caso de la variable “tratamiento térmico posterior”, como puede observarse, se llevó a cabo un estudio duplicado de la misma, modificando el sistema de espinelas seleccionado. La razón de dicha ampliación del diseño original se debió a que los resultados obtenidos con la solución sólida propuesta mostraron un fenómeno de oxidación no previsto inicialmente y, por tanto, fue necesario ampliar el estudio. En posteriores apartados se explicará con mayor profundidad las razones de dicha ampliación.



## 4. Materiales y procedimiento experimental



En el presente apartado se expone la metodología experimental seguida en todo el estudio para poder alcanzar los objetivos marcados. Seguidamente, se detallan los reactivos y composiciones utilizados en cada una de las síntesis desarrolladas, así como el procedimiento de trabajo seguido y equipamiento utilizado en el laboratorio para llevar a cabo la caracterización cada uno de los pigmentos sintetizados.

#### 4.1 Reactivos

En la tabla 4.1 se especifican los reactivos, junto con sus características, utilizados en la síntesis de todos los pigmentos desarrollados en el presente estudio.

**Tabla 4.1 Reactivos utilizados para la síntesis de pigmentos SCD**

	Reactivo	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)	PM (g/mol)
<b>Comburente</b>	<b>Nitrato de cobalto hexahidratado</b>	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Panreac	98%	291.03
	<b>Nitrato de hierro hexahidratado</b>	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Panreac	98%	404.00
	<b>Nitrato de níquel hexahidratado</b>	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Panreac	98%	290.81
	<b>Nitrato de cromo nonahidratado</b>	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Panreac	98%	400.15
	<b>Nitrato de aluminio nonahidratado</b>	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Panreac	98%	375.13
<b>Combustible</b>	<b>Urea</b>	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Panreac	99%	60.06
	<b>Glicina</b>	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COCH}$	Panreac	99%	75.07
	<b>HMT</b>	$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4$	Panreac	99%	140.19

De acuerdo con la bibliografía consultada, los precursores más utilizados para la obtención de productos por SCD son los nitratos de los elementos que van a formar parte de la estructura final del producto.

La selección de los combustibles se realizó atendiendo a tres criterios básicos en el sector de la producción como son el menor coste, menor grado de toxicidad y mejor desarrollo del producto deseado. Tras una consulta bibliográfica en profundidad sobre la gran variedad de posibles combustibles a utilizar para llevar a cabo la síntesis por SCD, los tres combustibles seleccionados fueron: urea, glicina y hexametiltetramina (HMT), ampliamente detallados en la *Introducción Teórica*.

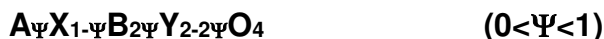
En cuanto a las disoluciones, se prepararon con agua destilada para no introducir nuevos cationes a la reacción y, de este modo, evitar la obtención de productos indeseados en el pigmento final.

## 4.2 Selección de los pigmentos

Los sistemas seleccionados para llevar a cabo la síntesis por SCD fueron espinelas, ampliamente utilizadas en el sector cerámico tradicional de acuerdo con la CPMA. La selección se realizó siguiendo el *Tetraedro de Composiciones* detallado en el apartado 3 del presente documento. El objetivo fue seleccionar espinelas que abarcaran un amplio volumen del espacio de color y que tuvieran interés para la industria cerámica.

La estructura de los pigmentos cerámicos seleccionada fue tipo espinela  $AB_2O_4$ , siendo los elementos teóricamente que van a ocupar la posición tetraédrica  $A(II) = Co(II), Fe(II), Ni(II)$ ; y los elementos correspondientes a la posición octaédrica  $B(III) = Cr(III), Al(III)$ .

Todas las mezclas se desarrollaron como soluciones sólidas entre los elementos que intervenían en cada caso. La fórmula establecida para la solución sólida atendió la siguiente estructura:



siendo  $\Psi$  el parámetro indicativo del grado de sustitución de una espinela por otra para formar soluciones sólidas.

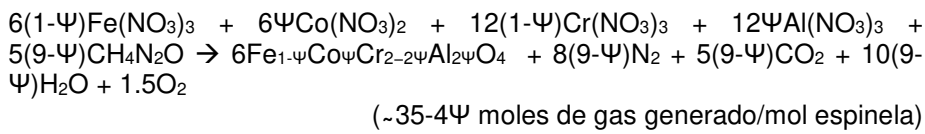
El parámetro  $\Delta\Psi$  fue 0.2 para todas las series sintetizadas en el presente trabajo. En los estudios iniciales llevados a cabo por Mestre et al. [171] se utilizó  $\Delta\Psi=0.1$ . Sin embargo, se observó que en algunos casos se producían solapamientos entre propiedades debido a la proximidad de la composición de las muestras. De modo que, en el presente trabajo, se decidió analizar las muestras en intervalos de 0.2 y, de este modo, observar más claramente los efectos de las variaciones de composición sobre las propiedades estudiadas.

## 4.3 Preparación de las composiciones a ensayar

En este apartado se presenta en forma de tablas cada una de las composiciones preparadas para llevar a cabo la síntesis de los pigmentos detallados en el diseño de experimentos.

### 4.3.1 Sistema $FeCr_2O_4-CoAl_2O_4$

La variable a analizar en el sistema  $FeCr_2O_4 - CoAl_2O_4$ , además del estudio de la composición de la propia solución sólida entre espinelas, fue la reproducibilidad de las propiedades del producto sintetizado por SCD. Para ello, se sintetizaron por triplicado espinelas de la misma composición para estudiar la variabilidad de cada una de las propiedades del pigmento resultante. En la tabla 4.2 se muestran las composiciones preparadas para la obtención de la solución sólida de espinelas  $Fe_{1-\Psi}Co_{\Psi}Cr_{2-2\Psi}Al_{2\Psi}O_4$  en intervalos de  $\Delta\Psi=0.2$ . La relación de masas fue estequiométrica para cada valor del parámetro  $\Psi$ , de acuerdo con la siguiente reacción:



La cantidad de combustible se modificó con la composición debido al efecto del nitrato de hierro el cual presenta iones hierro trivalentes que, al incorporarse en las espinelas objetivo lo hace teóricamente como ion divalente. Por lo tanto, se requirió llevar a cabo un ajuste de la estequiometría de la reacción modificando las adiciones de combustible en cada caso.

**Tabla 4.2 Composiciones estudiadas del sistema  $Fe_{1-\Psi}Co_{\Psi}Cr_{2-2\Psi}Al_{2\Psi}O_4$**

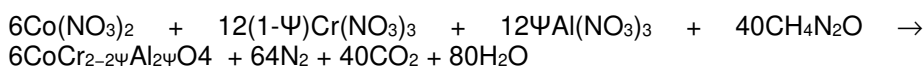
$\Psi$	Comburentes (g)				Combustible (g)	$H_2O$ (g)
	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Urea	
0.0	12.1	0.0	24.0	0.0	13.5	25.0
0.2	9.7	1.7	19.2	4.5	13.2	25.0
0.4	7.2	3.5	14.4	9.0	12.9	25.0
0.6	4.8	5.2	9.6	13.5	12.6	25.0
0.8	2.4	7.0	4.8	18.0	12.3	25.0
1.0	0.0	8.7	0.0	22.5	12.0	25.0

### 4.3.2 Sistema $\text{CoCr}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (I)

En el sistema  $\text{CoCr}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ , además del estudio de la propia solución sólida entre espinelas, se investigó el efecto del combustible. En este caso, se llevó a cabo con la misma composición de la espinela original, ajustando la cantidad de combustible necesario en función del tipo de combustible a utilizar. Como se ha mencionado en el apartado de reactivos, los combustibles seleccionados fueron urea, glicina y HMT.

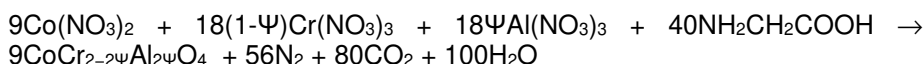
A continuación, a modo de ejemplo, se detallan las reacciones estequiométricas generales desarrolladas para las soluciones sólidas estudiadas:

- Reacción SCD utilizando **urea** como combustible:



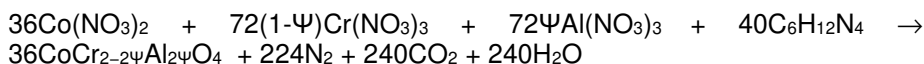
(~31 mol de gas generado/mol de espinela)

- Reacción SCD utilizando **glicina** como combustible:



(~26 mol de gas generado/mol de espinela)

- Reacción SCD utilizando **HMT** como combustible:



(~20 mol de gas generado/mol de espinela)

En la tabla 4.3 se muestran las composiciones preparadas para la obtención de la solución sólida de espinelas  $\text{CoCr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  en intervalos de  $\Delta\Psi=0.2$ . La relación de masas fue estequiométrica para cada valor del parámetro  $\Psi$ .

Se ha de comentar que, en este caso, la cantidad de muestra sintetizada es superior al primer estudio ya que se incrementó el volumen del recipiente en el que se desarrolla la reacción. El hecho de ir modificando el volumen y masa de los reactivos está determinado por el volumen alcanzado por el pigmento dentro del recipiente. Cuando el pigmento generado era tan esponjoso que llenaba el volumen del recipiente, se redujo el volumen de disolución para evitar que la combustión se desarrollase en un volumen inferior al necesario con el objetivo de que el sólido se sintetizase sin restricciones.



Tabla 4.3 Composiciones estudiadas del sistema  $\text{CoCr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$ 

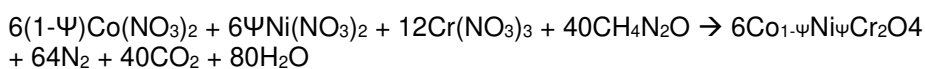
$\Psi$	Comburente (g)			Combustible (g)			$\text{H}_2\text{O}$ (g)
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Urea	Glicina	HMT	
0.0	17.5	48.0	---	24.0			50.0
0.2	17.5	38.4	9.0	24.0			50.0
0.4	17.5	28.8	18.0	24.0			50.0
0.6	17.5	19.2	27.0	24.0			50.0
0.8	17.5	9.6	36.0	24.0			50.0
1.0	17.5	---	45.0	24.0			50.0
0.0	17.5	48.0	---		20.0		50.0
0.2	6.9	15.4	3.60		8.00		20.0
0.4	6.9	11.5	7.20		8.00		20.0
0.6	8.7	9.6	13.5		10.0		25.0
0.8	8.7	4.8	18.0		10.0		25.0
1.0	8.7	---	22.5		10.0		25.0
0.0	17.5	48.0	---			9.3	50.0
0.2	17.5	38.4	9.0			9.3	50.0
0.4	17.5	28.8	18.0			9.3	50.0
0.6	17.5	19.2	27.0			9.3	50.0
0.8	17.5	9.60	36.0			9.3	50.0
1.0	8.7	---	22.5			4.7	25.0

#### 4.3.3 Sistema $\text{CoCr}_2\text{O}_4 - \text{NiCr}_2\text{O}_4$

El tercer sistema a estudiar consistió en la solución sólida de las espinelas  $\text{CoCr}_2\text{O}_4 - \text{NiCr}_2\text{O}_4$ , desarrollada empleando  $\Delta\Psi=0.2$ . En este caso, además del efecto de la composición, se investigó el efecto del grado de dilución o concentración molar de la disolución original, dado que la concentración es una variable que influye considerablemente en cualquier proceso de síntesis. Se fijaron tres concentraciones dentro de los intervalos descritos en la bibliografía, en proporciones 1:2:4, siendo la concentración intermedia próxima a las más frecuentemente citadas. Las concentraciones estudiadas en este caso fueron 2.4 M, 1.2 M and 0.6 M, respectivamente.

4. Materiales y procedimiento experimental

En la tabla 4.4 se muestran las composiciones preparadas para la obtención de la solución sólida de espinelas  $\text{Co}_{1-\Psi}\text{Ni}_{\Psi}\text{Cr}_2\text{O}_4$  en intervalos de  $\Delta\Psi=0.2$ . La relación de masas fue estequiométrica para cada valor del parámetro  $\Psi$ , de acuerdo con la ecuación:



(-31 moles de gas generado/mol espinela)

Tabla 4.4 Composiciones estudiadas del sistema  $\text{Co}_{1-\Psi}\text{Ni}_{\Psi}\text{Cr}_2\text{O}_4$

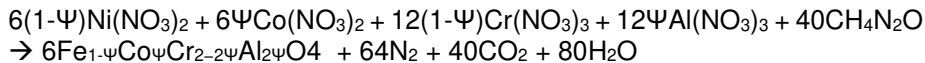
$\Psi$	Concen- tración (M)	Comburente (g)			Combustible (g)	$\text{H}_2\text{O}$ (g)
		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .6 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .6 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .9 $\text{H}_2\text{O}$	Urea	
0.0	0.6	17.5	---	48.0	24.0	100.0
0.2	0.6	13.9	3.5	48.0	24.0	100.0
0.4	0.6	10.5	6.9	48.0	24.0	100.0
0.6	0.6	5.8	8.7	40.0	20.0	84.0
0.8	0.6	2.9	11.6	40.0	20.0	84.0
1.0	0.6	---	14.5	40.0	20.0	84.0
0.0	1.2	17.5	---	48.0	24.0	50.0
0.2	1.2	13.9	3.5	48.0	24.0	50.0
0.4	1.2	10.5	6.9	48.0	24.0	50.0
0.6	1.2	5.8	8.7	40.0	20.0	42.0
0.8	1.2	2.4	9.8	33.6	16.8	35.0
1.0	1.2	---	12.2	33.6	16.8	35.0
0.0	2.4	17.5	---	48.0	24.0	25.0
0.2	2.4	11.6	2.9	40.0	20.0	21.0
0.4	2.4	8.7	5.8	40.0	20.0	21.0
0.6	2.4	5.8	8.7	40.0	20.0	21.0
0.8	2.4	2.9	11.6	40.0	20.0	21.0
1.0	2.4	---	12.2	33.6	16.8	17.5

#### 4.3.4 Sistema $NiCr_2O_4 - CoAl_2O_4$

El cuarto sistema a estudiar consistió en la solución sólida de las espinelas  $NiCr_2O_4 - CoAl_2O_4$ , con  $\Delta\Psi=0.2$ . En este caso, además del efecto de la composición, se investigó el efecto de la temperatura inicial de síntesis, que se consideró equivalente a la temperatura a la que se estabilizó el horno para el experimento. De acuerdo con la revisión bibliográfica, la temperatura inicial  $T_0$  es un factor importante a considerar en el estudio de la evolución de los productos sinterizados por SCD ya que puede influir sobre la máxima temperatura alcanzada durante la combustión y sobre los gases generados durante la misma. Por dicha razón, se decidió estudiar el efecto de  $T_0$ , partiendo de una temperatura estándar utilizada en la bibliografía y trabajar alrededor de dicho valor para poder optimizar la síntesis de los pigmentos en función de esta variable. De este modo, se eligieron tres temperaturas de trabajo para llevar a cabo el estudio: 400, 500 y 600 °C.

En este caso, las disoluciones sintetizadas fueron idénticas para cada valor de  $\Psi$ , ya que el efecto de la temperatura tan sólo afectó a la selección de las condiciones del horno en el que se llevó a cabo la combustión.

En la tabla 4.5 se muestran las composiciones preparadas para la obtención de la solución sólida de espinelas  $Ni_{1-\Psi}Co_{\Psi}Cr_{2-2\Psi}Al_{2\Psi}O_4$  en intervalos de  $\Delta\Psi=0.2$ . La relación de masas fue estequiométrica para cada valor del parámetro  $\Psi$ , de acuerdo con la ecuación:



(-31 moles de gas generado/mol espinela)

**Tabla 4.5 Composiciones estudiadas del sistema  $Ni_{1-\Psi}Co_{\Psi}Cr_{2-2\Psi}Al_{2\Psi}O_4$**

$\Psi$	Comburente (g)				Combustible (g)	$H_2O$ (g)
	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Urea	
0.0	---	17.5	48.0	---	24.0	50.0
0.2	3.5	13.9	38.4	9.0	24.0	50.0
0.4	6.9	10.5	28.8	18.0	24.0	50.0
0.6	10.5	6.9	19.2	27.0	24.0	50.0
0.8	13.9	3.5	9.6	36.0	24.0	50.0
1.0	17.5	---	---	45.0	24.0	50.0

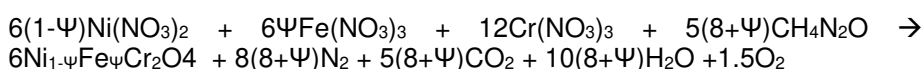
La síntesis para cada composición se repitió tres veces modificando la  $T_0$  en cada una de ellas.

### 4.3.5 Sistema $\text{NiCr}_2\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$

El último sistema contemplado en el estudio, consistió en la solución sólida entre las espinelas  $\text{NiCr}_2\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$ , en tamaños de paso de  $\Delta\Psi=0.2$ . En este caso, además del efecto de la composición, se decidió estudiar el efecto sobre los pigmentos de un tratamiento térmico posterior a mayor temperatura durante un tiempo establecido. Tras la síntesis de cada una de las soluciones sólidas propuestas, éstas se sometieron a un tratamiento térmico posterior a 800 °C y 1000 °C para estudiar su efecto sobre la estructura cristalina, microestructura y desarrollo de color.

En este caso, las composiciones sintetizadas fueron semejantes en todos los casos, ya que el efecto de la temperatura tan sólo afectó a la selección de las condiciones de calcinación a las que se sometieron posteriormente cada una de las muestras.

En la tabla 4.6 se muestran las composiciones preparadas para la obtención de la solución sólida de espinelas  $\text{Ni}_{1-\Psi}\text{Fe}_\Psi\text{Cr}_2\text{O}_4$  en intervalos de  $\Delta\Psi=0.2$ . La relación de masas fue estequiométrica para cada valor del parámetro  $\Psi$ , de acuerdo con la ecuación:



(~31 + 4 $\Psi$  moles de gas generado/mol espinela)

**Tabla 4.6 Composiciones estudiadas del sistema  $\text{Ni}_{1-\Psi}\text{Fe}_\Psi\text{Cr}_2\text{O}_4$**

$\Psi$	Comburente (g)			Combustible (g)	$\text{H}_2\text{O}$ (g)
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .6 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .6 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .9 $\text{H}_2\text{O}$	Urea	
0.0	17.4	0.0	47.9	24.0	50.0
0.2	13.6	4.7	46.8	24.0	50.0
0.4	9.9	9.2	45.7	24.0	50.0
0.6	5.4	11.3	37.2	20.0	42.0
0.8	2.6	14.7	36.3	20.0	42.0
1.0	0.0	17.9	35.5	20.0	42.0

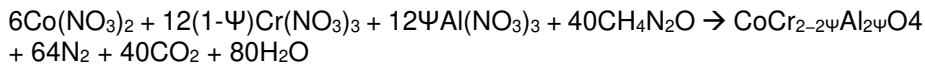
Para cada composición, se realizaron cuatro síntesis y el material obtenido se agrupó y mezcló con el objetivo de disponer de una muestra homogénea para los tratamientos térmicos. Porciones de dicha muestra se extrajeron para ser calcinadas 1 hora a 800 °C ó 1000 °C.

### 4.3.6 Sistema $\text{CoCr}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (II)

Tras observar la evolución del sistema propuesto para estudiar el efecto del tratamiento térmico posterior sobre el pigmento cerámico, se manifestó un fenómeno no contemplado inicialmente que modificó el desarrollo del estudio. Una de las espinelas seleccionadas presentaba el ion Fe en su composición con el objetivo de que actuara como ion divalente. Pero dada la naturaleza del elemento, éste se comportó de modo diferente y su capacidad de incorporarse a la red cristalina como ion di y trivalente provocó un cambio inesperado en la mineralogía del pigmento, de modo que no era posible estudiar el efecto del tratamiento térmico sobre la solución sólida de espinelas, tal como se había considerado en el diseño inicial.

Por dicha razón, se decidió repetir el estudio de la variable propuesta con otro tipo de solución sólida estudiada previamente, que pudiese evitar el efecto observado en el caso anterior, seleccionando iones que tan sólo pudieran actuar como ion divalente o trivalente, pero no en ambos estados de oxidación a la vez. En este caso, la solución sólida seleccionada para realizar el estudio sobre la influencia del tratamiento térmico fue  $\text{CoCr}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ , en tamaños de paso de  $\Delta\Psi=0.2$ .

Al igual que en el caso anterior, las composiciones sintetizadas fueron semejantes en todos los casos, ya que el efecto de la temperatura tan sólo influyó en la selección de las condiciones de calcinación a las que se sometieron posteriormente cada una de las muestras (tabla 4.7). La relación de masas fue estequiométrica para cada valor del parámetro  $\Psi$ .



(-31 moles de gas generado/mol espinela)

**Tabla 4.7 Composiciones estudiadas del sistema  $\text{CoCr}_2\text{Al}_{2-\Psi}\text{O}_4$**

$\Psi$	Comburente (g)			Combustible (g)	$\text{H}_2\text{O}$ (g)
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Urea	
0.0	17.5	48.0	---	24.0	50.0
0.2	17.5	38.4	9.0	24.0	50.0
0.4	17.5	28.8	18.0	24.0	50.0
0.6	17.5	19.2	27.0	24.0	50.0
0.8	17.5	9.6	36.0	24.0	50.0
1.0	17.5	---	45.0	24.0	50.0

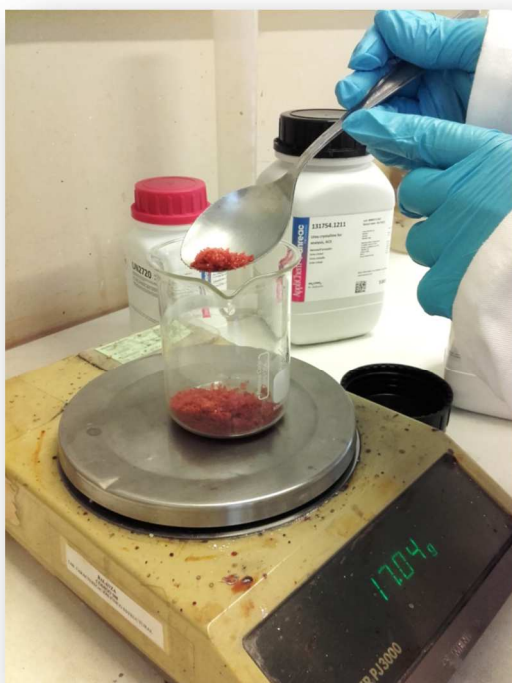
Para cada composición, se realizaron cuatro síntesis y el material obtenido se agrupó con el objetivo de disponer de una muestra homogénea para los tratamientos térmicos. Porciones de dicha muestra se extrajeron para ser calcinadas 1 hora a 800 °C ó 1000 °C.

## 4.4 Metodología experimental

El método experimental llevado a cabo en el laboratorio para la síntesis de pigmentos cerámicos mediante el método SCD presenta las siguientes etapas:

### 4.4.1 Dosificación de precursores

El desarrollo experimental se inicia con la dosificación por pesada de los precursores de la reacción (Figura 4.1). En este caso, se seleccionaron los respectivos nitratos de los iones que intervienen en la reacción, adicionando un combustible (urea, glicina o HMT) y agua destilada como medio de dilución, en las proporciones estequiométricas adecuadas.



**Figura 4.1** Dosificación de precursores por pesada

### 4.4.2 Mezclado

A continuación, se aplicó a la mezcla agitación mecánica durante 30 minutos para favorecer la total disolución de las materias primas y su homogeneización a escala molecular para, de este modo, favorecer el contacto entre los iones (Figura 4.2).



**Figura 4.2** *Agitación magnética de la disolución*

#### **4.4.3 Síntesis del pigmento**

La reacción de combustión se realizó en un horno eléctrico (BLF 1800, Carbolite Furnaces Ltd, UK) (Figura 4.3).

Para ello, se vierte la disolución en un cristalizador. El cristalizador puede ser de cualquier material que sea resistente a las temperaturas de trabajo y no reaccione con los iones que intervienen en la reacción. En el presente estudio se utilizaron dos tipos de cristalizadores:

- **Cristalizador de vidrio Pyrex de 11 cm de diámetro y 350 mL de capacidad**

Fue el tipo de cristalizador seleccionado inicialmente para llevar a cabo todo el estudio, debido a la elevada estabilidad del material Pyrex respecto a los iones implicados y su alta resistencia al choque térmico a temperaturas entorno a los 500 °C a los que se somete en el horno.

- **Cristalizador de acero inoxidable de 11 cm de diámetro y 350 mL de capacidad**

#### 4. Materiales y procedimiento experimental

---

Para llevar a cabo el estudio del efecto de la temperatura del horno sobre el proceso SCD se utilizó un segundo tipo de cristalizador de acero inoxidable. La razón de dicha modificación radica en el intervalo de temperaturas elegido para llevar a cabo el estudio. En este caso, se trabajó con temperaturas de hasta 600 °C, limitando la integridad del cristalizador de vidrio Pyrex debido a la cercanía del punto de reblandecimiento del vidrio. Por dicha razón se decidió seleccionar otro tipo de material como fue el acero inoxidable.

En todos los casos, independientemente del cristalizador, el recipiente se cubrió con una tapa específica diseñada para tal fin. La tapa debía cumplir los siguientes requisitos: por un lado, ser capaz de retener el pigmento sintetizado por SCD, el cual debido a su esponjosidad es altamente pulverulento y, por otro, permitir la liberación de los gases generados durante la combustión. De modo que no era una tapa estanca, sino que presentaba una pieza superior desplazable para permitir el flujo de los gases generados durante la combustión y retener en lo posible el sólido arrastrado.

Una vez se depositó en el cristalizador y tapada, la disolución original se introdujo en un el horno precalentado a la temperatura seleccionada para iniciar la síntesis (generalmente 500 °C) y se mantuvo a dicha temperatura durante 20 min antes de apagar el horno y proceder a su enfriamiento.



**Figura 4.3 Síntesis SCD del pigmento en el horno: a) Cristalizador de Pyrex, b) Cristalizador de acero inoxidable**

Tras la apertura del horno, se obtiene un pigmento esponjoso que ocupa prácticamente todo el volumen del cristalizador que lo contiene (Figura 4.4).





**Figura 4.4 Pigmento cerámico obtenidos por SCD**

#### **4.4.4 Calcinación**

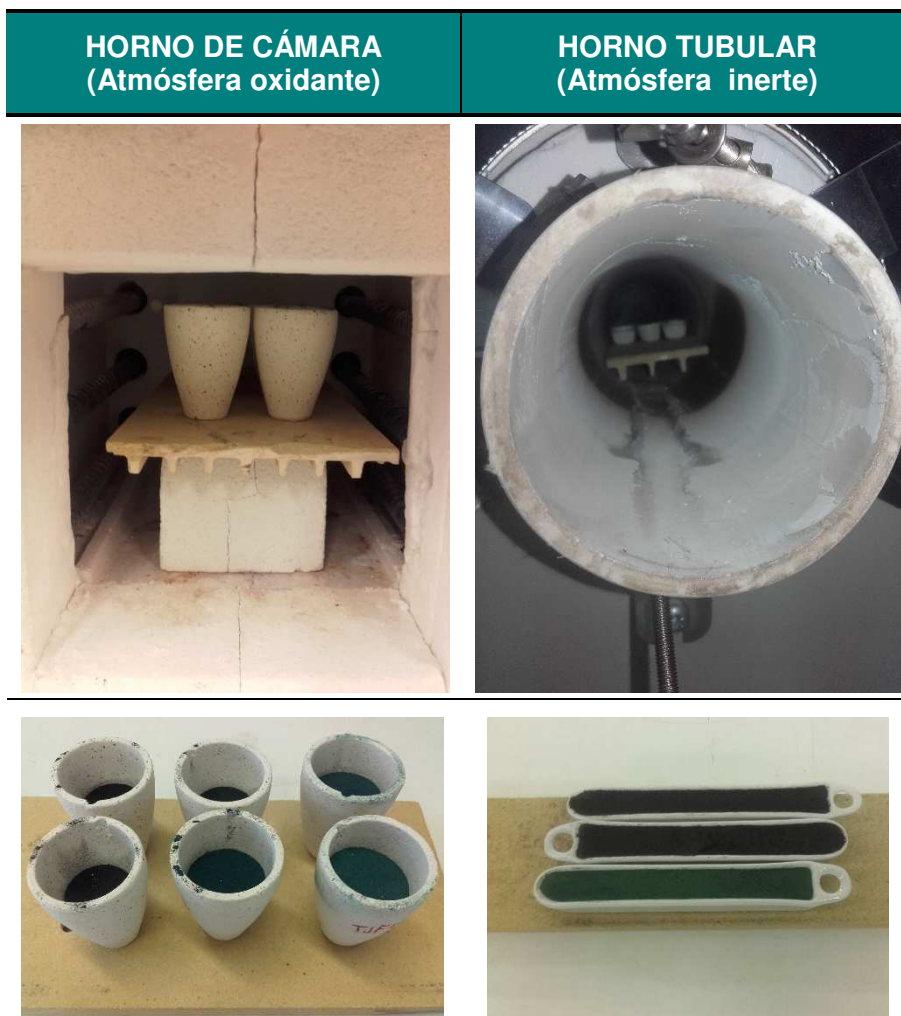
De acuerdo con el plan de trabajo establecido, una de las variables del proceso que se estudió fue la aplicación de tratamientos térmicos de post-síntesis a los pigmentos obtenidos por SCD.

El tratamiento de post-síntesis consiste en someter la muestra a un proceso térmico adicional a elevadas temperaturas, también conocido como calcinación. Para estudiar el efecto de dicha etapa sobre el pigmento se analizó tanto el efecto de la temperatura como de la atmósfera del horno.

Las calcinaciones se llevaron a cabo en dos hornos diferentes. Las calcinaciones en atmósfera oxidante se realizaron en un horno eléctrico de cámara (modelo RHF1600, Carbolite Ltd, UK) a diferentes temperaturas. En cambio, las calcinaciones en atmósfera inerte ( $N_2$ ) se llevaron a cabo en un horno tubular horizontal dotado de un sistema específico de alimentación de gases (modelo HST 12/400, Carbolite Ltd, UK). Ambos equipos y disposición de las muestras se presentan en la figura 4.5.

En el primer caso, las muestras fueron calcinadas en crisoles de alúmina sin tapa a dos temperaturas diferentes (800 °C y 1000 °C) durante 1h. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min. Las muestras se dejaron enfriar

en el horno tras la calcinación. En el caso del horno tubular, las muestras se dispusieron en navecillas de porcelana con una altura adaptada a la configuración del horno, tal como se muestra la figura 4.5. En este caso, las temperaturas y velocidades de calentamiento aplicadas fueron las mismas, con una atmósfera dinámica de nitrógeno.



**Figura 4.5** Calcinación de los pigmentos: a) horno de cámara (atm. oxidante), b) horno tubular (atm. inerte)

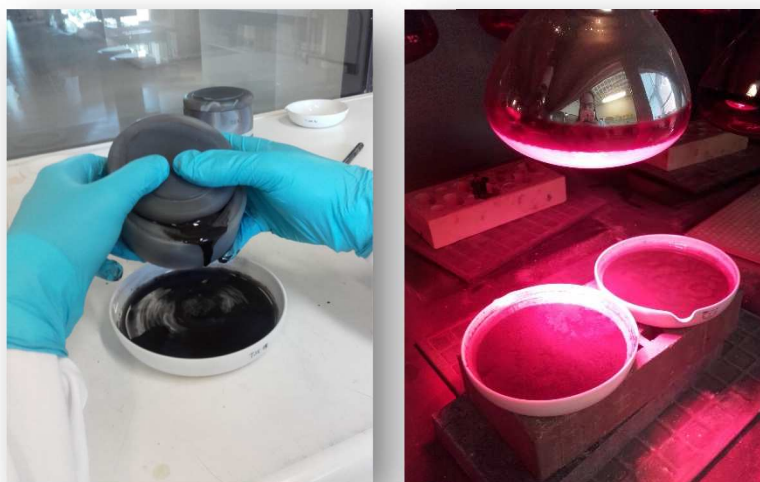
Para romper y disgregar los agregados formados tras la calcinación, los polvos calcinados con los tratamientos térmicos anteriormente citados fueron homogeneizados y disgregados mecánicamente en un mortero de ágata.

#### 4.4.5 Molienda vía húmeda

Tras el proceso de síntesis y calcinación posterior en su caso, el pigmento se molió vía húmeda con agua con jarra y bolas de ágata durante 60 min a una velocidad de 260 rpm (modelo Pulverisette 5, Fritsch GmbH., Germany) como se muestra en la figura 4.6 y se descarga en cápsulas de porcelana para proceder a su secado bajo lámparas de infrarrojo (Figura 4.7).



**Figura 4.6** Molturación vía húmeda en molino planetario



**Figura 4.7** Proceso de descarga de pigmento del molino y posterior secado en lámparas infrarrojo

Finalmente, el pigmento seco, se tamiza a través de una malla de 200  $\mu\text{m}$  para asegurar la completa disgregación del mismo y evitar la presencia de aglomerados de gran tamaño (Figura 4.8).



**Figura 4.8** Proceso de tamizado del pigmento

#### 4.4.6 Esmaltado

Con el objetivo de evaluar el poder colorante de los pigmentos, las diferentes muestras se incorporaron a un vidriado transparente.

El proceso de esmaltado se realiza incorporando el pigmento a una fritada industrial para vidriados transparentes de monococción (cortesía de Kerafrit, S.A.), cuya composición química se detalla en la tabla 4.8. El vidriado se preparó con una relación pigmento/frita igual a 2/98% en peso. A esta mezcla se adicionó caolín como suspensionante, carboximetilcelulosa (CMC) como adhesivo y tripolifosfato sódico (TPF) como desfloculante.

**Tabla 4.8** Análisis químico de la fritada utilizada para evaluar el desarrollo de color (% en peso)

$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	$\text{K}_2\text{O}$ (%)	$\text{CaO}$ (%)	$\text{MgO}$ (%)	$\text{ZnO}$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{B}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{SiO}_2$ (%)
0.5	4.0	15.3	0.9	9.0	7.4	3.0	59.5

Tras la dosificación de los componentes, se preparó la suspensión de esmalte, que se molturó en un molino de bolas utilizando jarras de esteatita (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Alemania) durante 30 minutos a 230 rpm (Figura 4.9).

Finalmente, el pigmento se aplicó sobre soportes bizcochados de revestimiento blanco empleando la técnica del patín con un paso de 0.8 mm (Figura 4.10), para obtener un espesor de capa uniforme.

#### **4.4.7 Cocción**

Las piezas esmaltadas se cocieron en un horno eléctrico capaz de simular los ciclos de monococción industriales (modelo Rápido, Pirometrol, S.L., España) (Figura 4.11). El ciclo de cocción aplicado se había optimizado previamente para asegurar el perfecto desarrollo del esmalte. Dicho ciclo se caracterizaba por: Temperatura máxima de 1100 °C y 6 min de tiempo de permanencia a máxima temperatura. En la figura 4.12 se muestra el ciclo de cocción seguido por el horno para realizar la cocción.



**Figura 4.9** Suspensión de esmalte obtenida tras el proceso de molturación y homogeneización en molino de bolas

#### *4. Materiales y procedimiento experimental*

---

La optimización de la temperatura máxima de cocción se llevó a cabo realizando diferentes ensayos de aplicación del esmalte transparente (sin pigmento) con patín simulando las condiciones reales y cocinando a diferentes temperaturas máximas. Tras el proceso de cocción se midió el brillo desarrollado por el vidriado resultante.

El brillo es una propiedad característica de los vidriados, y sirve como indicativo para conocer si el esmalte se ha tratado a la temperatura que le corresponde. Temperaturas por debajo de su óptima generan esmaltes con menor brillo debido a que la viscosidad de la fase vítrea no ha sido lo suficientemente baja para lograr el buen estirado del vidriado (superficie lisa y sin defectos). Por otro lado, temperaturas superiores a la óptima generarían defectos sobre la superficie vidriada (pinchados y burbujas) que reducirían considerablemente el brillo de la superficie.

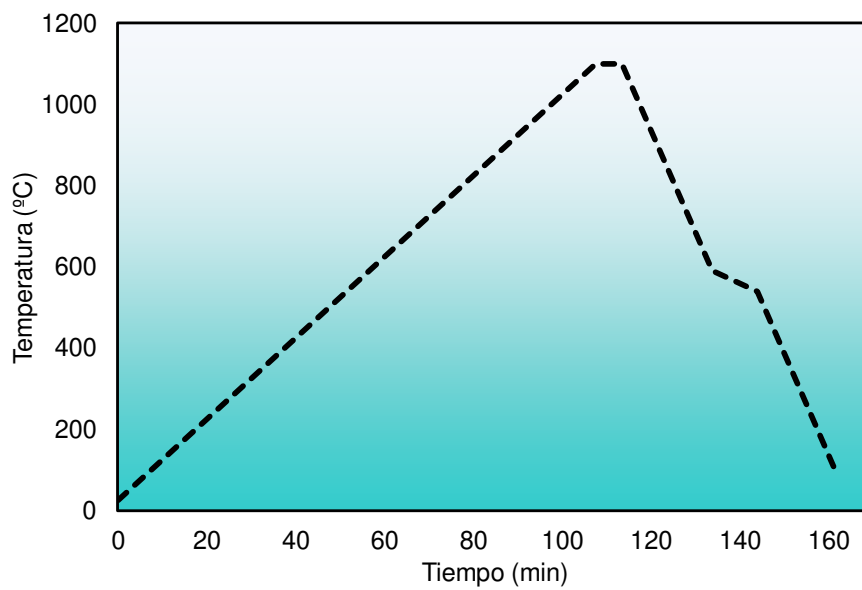


***Figura 4.10 Proceso de esmaltado con patín***



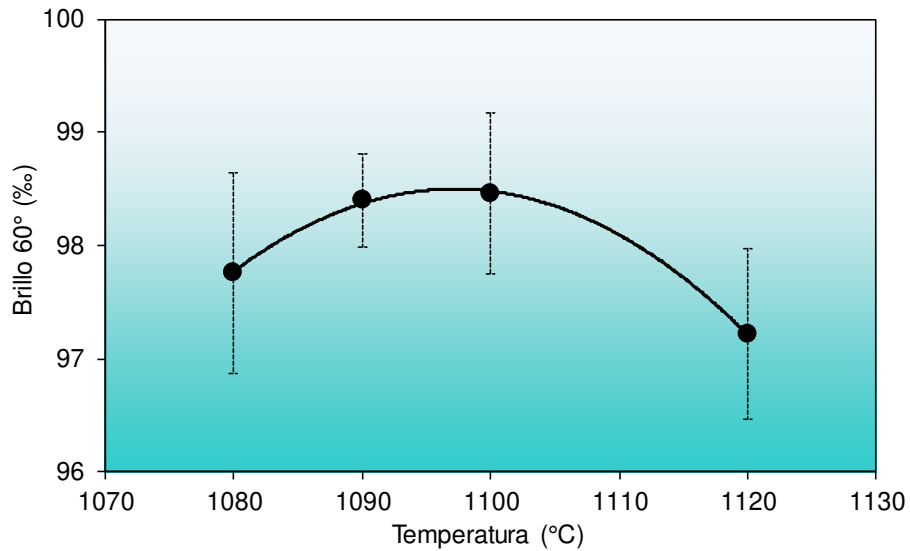


**Figura 4.11 Cocción de las piezas en horno**



**Figura 4.12 Ciclo térmico utilizado para cocer los vidriados**

A continuación, en la figura 4.13 se muestra el gráfico correspondiente al proceso de optimización de la temperatura de cocción para el esmalte transparente con el que se llevó a cabo el estudio.



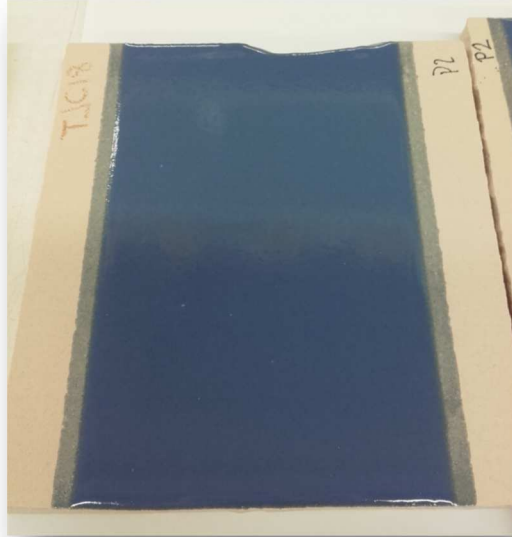
**Figura 4.13 Brillo de las probetas de vidrio transparente cocidas a varias temperaturas**

Se observa que el esmalte presenta un máximo en  $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temperatura a la cual el esmalte desarrolla un brillo más elevado, que corresponde a la superficie más lisa y con menos defectos.

Finalmente, en la figura 4.14 se muestra una imagen del tipo de muestra final con el que se caracterizó el desarrollo del poder colorante de los pigmentos sintetizados por SCD.

Todos los pigmentos sintetizados por SCD en el presente estudio desarrollaron un elevado poder colorante generando vidriados homogéneos y sin defectos superficiales (pinchados o imperfecciones).





**Figura 4.14** Imagen del desarrollo final de la muestra esmaltada con pigmento obtenido por SCD

En la figura 4.15 se muestra un esquema resumen de las etapas del proceso seguido con cada uno de los pigmentos sintetizados.



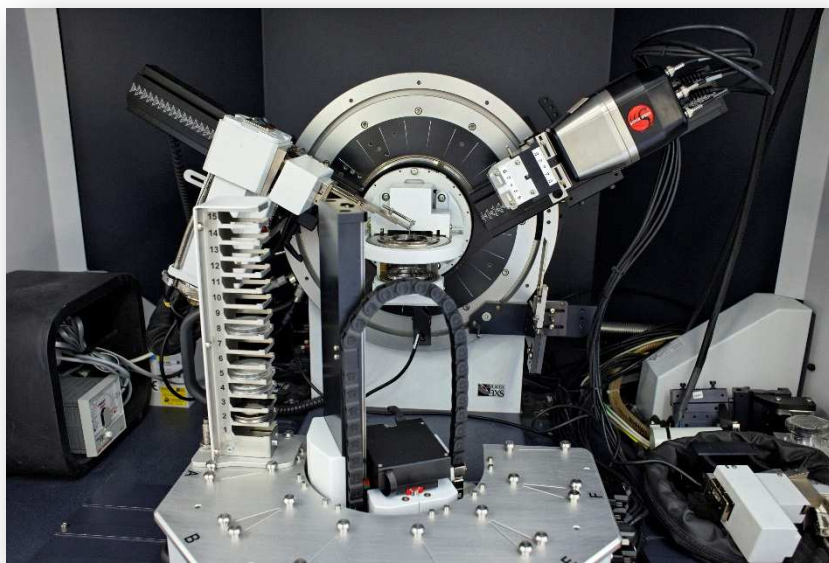
**Figura 4.15 Metodología experimental para la obtención de piezas vidriadas con pigmentos sintetizados por SCD**

## 4.5 Equipamiento y técnicas de caracterización

En el presente apartado se especifican las técnicas instrumentales y equipamiento asociado utilizado en la caracterización de los pigmentos sintetizados. Dependiendo de la variable de síntesis estudiada en cada caso, se escogieron las técnicas más adecuadas para analizar los efectos sobre el pigmento.

### 4.5.1 Identificación y cuantificación de fases cristalinas

La identificación de estructuras cristalinas se realizó por difracción de rayos X de la muestra en polvo, usando un difractómetro BRUKER Theta-Theta modelo D8 Advance (Figura 4.16) con una radiación CuK ( $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ ). El generador aplicó una diferencia de potencial de 45 kV y una intensidad de 40 mA. Los datos del difractograma se obtuvieron en un intervalo de  $2\theta$  desde  $5^\circ$  a  $90^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.015^\circ$  y un tiempo de 1.2 s/paso mediante un detector VÁNTEC-1.



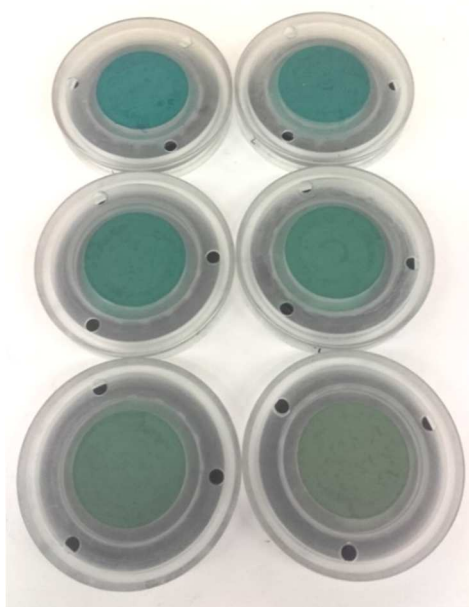
**Figura 4.16 Difractómetro BRUKER Theta-Theta modelo D8 Advance**

Tal como se ha especificado con más detalle en la introducción teórica, la técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X, de longitud de onda conocida, sobre una muestra en polvo. El haz de rayos se difracta y se refleja con ángulos característicos de los planos de los cristales, obteniéndose el correspondiente difractograma, a partir del cual se identifican las fases cristalinas presentes utilizando las fichas JCPDS para fases cristalinas puras.

Para llevar a cabo la cuantificación de las fases cristalinas presentes, se utilizó un refinado mediante el método de Rietveld. Los datos originales (*raw data*) se analizaron utilizando la versión 4.2 del programa de análisis por Rietveld DIFFRACplus TOPAS. Se asumió una función de pseudo-Voight para describir la forma de los picos. El protocolo de refinamiento incluyó el fondo, los factores de escala e instrumentación global, los parámetros de red, perfil y parámetros de textura.

Para llevar a cabo la cuantificación se utilizó circonita como patrón interno. De este modo fue posible cuantificar el porcentaje de fases cristalinas presentes en las muestras.

En la figura 4.17 se muestra un ejemplo de la preparación de muestra llevada a cabo para realizar el ensayo de DRX.



**Figura 4.17** Ejemplo de una serie de pigmentos SCD preparados para analizar por DRX

#### **4.5.2 Determinación de la microestructura**

Se obtuvieron micrografías de las muestras de pigmento con las señales de electrones retrodispersados y de electrones secundarios de un microscopio electrónico de barrido, FEG ESEM Quanta 200 F (FEI. Co, USA) (Figura 4.18).

La señal de electrones retrodispersados proporciona información sobre la topografía y la composición de la muestra. Dicha señal es tanto más intensa cuanto mayor es el número atómico medio de la muestra, de manera que las zonas más claras contienen elementos más pesados (contraste de composición).



**Figura 4.18 Microscopio electrónico de barrido FEG ESEM Quanta 200F**

Los electrones secundarios proceden de las capas externas de los elementos de la muestra y son expulsados de la misma por interacción con el haz incidente. Son electrones de baja energía, por lo que solo los que se generan en las proximidades de la superficie de la muestra pueden salir de la misma y llegar al detector. La intensidad de la señal varía con el “*tilt*” (ángulo haz incidente-muestra) y proporciona información sobre la morfología de la muestra, resaltando las irregularidades de la superficie, como grietas, poros, bordes de grano o de cristales. Para obtener imágenes de electrones secundarios con buena resolución es necesario trabajar a vacío y, por tanto, la muestra debe ser conductora para que no se acumule carga en su superficie.

Para realizar una correcta observación de las muestras en el microscopio electrónico de barrido, es necesario realizar una adecuada preparación de muestra con el objetivo de obtener la mayor resolución posible en las imágenes. Las muestras de pigmento original (sin molturar) se depositaron sobre un portamuestras de aluminio, metalizando la superficie con una fina capa de platino para evitar que la muestra se cargara eléctricamente.

#### **4.5.3 Análisis elemental**

El equipo FEG-SEM mencionado está dotado de un accesorio de microanálisis EDX (PV6770/68-ME, EDAX, Estados Unidos) que permitió evaluar la composición elemental de los pigmentos sintetizados para los casos en que dicho dato se consideró oportuno durante el transcurso de la investigación.

En este caso, las muestras se analizaron tras ser disgregadas en mortero de ágata, pero sin someterse a ningún proceso de metalizado, para evitar interferencias.

#### 4.5.4 Análisis por espectroscopía de fotoelectrones (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

En ciertos casos específicos, concretamente en aquellas espinelas que presentaron hierro en su composición, se requirió el estudio de los enlaces superficiales de dicho elemento, para conocer en mayor profundidad la tipología del enlace que formaba dentro de la estructura de espinela. Para ello, las muestras seleccionadas se analizaron mediante XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) también denominado ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) mediante el equipo Sage 150 (Specs Surface Nano Analysis GMBH, Alemania, Figura 4.19).



**Figura 4.19** Equipo de XPS

El análisis XPS emplea un haz de rayos X para excitar los átomos en la superficie de la muestra, lo que resulta en la emisión de fotoelectrones. Un análisis energético de éstos proporciona información sobre los elementos y los enlaces químicos presentes en la superficie de la muestra.

Los análisis se efectuaron utilizando radiación no monocromática Al-K $\alpha$  (1486.6 eV) a 20 mA y 13 kV, y una constante de paso de energía de 30 eV.

La presión de la cámara durante los análisis fue de  $7 \cdot 10^{-7}$  Pa. La evaluación de los espectros XPS se efectuó con el programa de tratamiento de datos CasaXPS. La corrección energética de los espectros debida a los efectos de



carga superficial se efectuó considerando como referencia el C 1s debido a la materia orgánica de acuerdo con la energía de enlace 284.8 eV.

#### **4.5.5 Análisis térmico simultáneo (ATD-TG)**

Los ensayos se realizaron en un equipo de análisis térmico simultáneo de la firma Mettler, modelo TGA/SDTA 851e (Figura 4.20). Esta técnica permite conocer los cambios energéticos y másicos provocados por un tratamiento térmico determinado. De este modo es posible caracterizar la estabilidad del pigmento sintetizado, así como detectar la presencia de fases amorfas generadas durante la síntesis.



**Figura 4.20 Equipo ATD-TG SDTA-e de Mettler Toledo**

Las condiciones del ensayo fueron:

- Temperatura máxima 1205 °C
- Velocidad de calentamiento 10 °C/min
- Crisol de platino
- Atmósfera dinámica de aire

La muestra se secó en estufa a 110 °C y enfrió en un desecador, previamente a la realización del ensayo.

#### 4.5.6 Determinación de las coordenadas cromáticas

Las coordenadas cromáticas de las probetas esmaltadas se midieron con un espectrofotómetro de reflectancia difusa, X-Rite modelo Color-Eye 7000A (Fig. 4.21). Las condiciones de medida del equipo fueron:

- Iluminante estándar CIE D65.
- Observador estándar CIE 10°.
- Componente ultravioleta incluida.
- Componente especular incluida.



**Figura 4.21 Espectrofotómetro de reflectancia difusa**

Las medidas se realizaron utilizando el sistema de coordenadas cromáticas CIELab, cuyo significado es:

- L\*: Eje de luminosidad ( $L^* = 100$  blanco,  $L^* = 0$  negro).
- a\*: Eje rojo – verde ( $a^* > 0$  rojo,  $a^* < 0$  verde).
- b\*: Eje amarillo – azul ( $b^* > 0$  amarillo,  $b^* < 0$  azul).



#### **4.5.7 Determinación del tamaño de partícula**

La distribución de tamaños de partícula se determinó utilizando un equipo de difracción de láser MASTERSIZER 2000 de la firma MALVERN (Fig. 4.22), de acuerdo con la norma ISO 13320-1: 2009. En este equipo, las partículas en suspensión acuosa atraviesan un haz láser visible y la luz que dispersan es recogida en 52 detectores.

Los cálculos se realizaron con el software que incorpora el equipo, utilizando la teoría de Mie para interpretar la señal de dispersión de luz recogida por los detectores, considerando el índice de refracción de la muestra y su valor del coeficiente de absorción.

Las muestras se pusieron en suspensión utilizando una disolución acuosa de 1.8 gramos de hexametafosfato sódico y 0.4 gramos de carbonato sódico anhidro en 1 litro de agua. A continuación, se sometieron a la acción de ultrasonidos durante 5 minutos y se dejaron en reposo al menos durante 24 horas con el fin de lograr la total dispersión de las partículas. Una vez pasado este tiempo, se sometieron de nuevo a 5 minutos de ultrasonidos y agitación magnética antes de introducirlas en la cubeta del equipo para efectuar las medidas correspondientes.



**Figura 4.22** Equipo de determinación del tamaño de partícula Mastersizer 2000

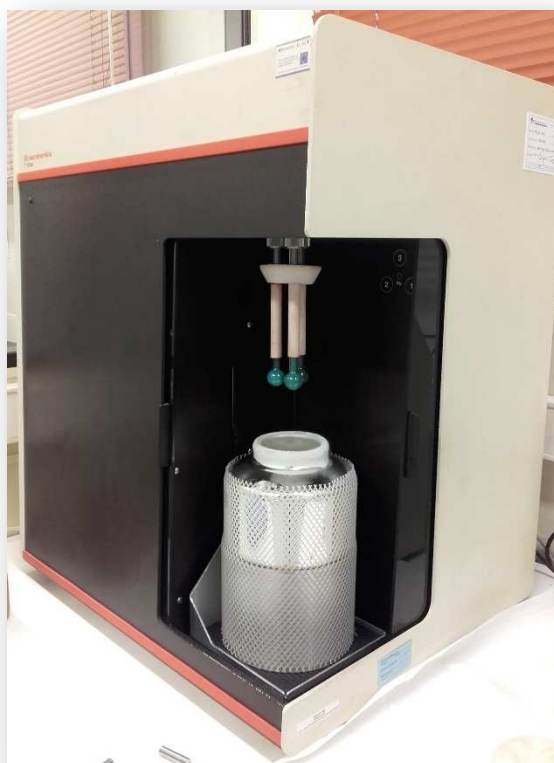
#### **4.5.8 Determinación de las isothermas de adsorción de gases y la superficie específica**

Las isothermas de adsorción/desorción, utilizando como adsorbente nitrógeno gas, se realizaron con un equipo TriStar 3000 de Micromeritics (Fig. 4.23), de acuerdo con la norma ISO 9277:2010.

La cantidad de nitrógeno adsorbido se midió a la temperatura del N<sub>2</sub> líquido mediante un método volumétrico estático.

La curva BJH para determinar la distribución de tamaños de poro de las muestras se calculó a partir de la curva de desorción de la isoterma de adsorción-desorción inicial.

Antes de realizar el ensayo, las muestras se secaron en estufa a 110 °C durante 2 horas y, a continuación, fueron sometidas a desgasificación por corriente de nitrógeno a 150 °C.



**Figura 4.23** Equipo de determinación de la superficie específica TriStar 3000, de Micromeritics

## 5. Resultados



Atendiendo al *Tetraedro de composiciones* establecido en el plan de trabajo original, se llevaron a cabo seis líneas de investigación diferentes que finalizaron con la publicación de seis artículos en diferentes revistas indexadas. El presente apartado de resultados está formado por la presentación y análisis de cada uno de los artículos publicados a partir de los diferentes sistemas de soluciones sólidas entre espinelas analizados.

A continuación, se detallan cada uno de los artículos publicados en los que se incluye la referencia bibliográfica.

### 5.1 Artículo 1

**Referencia:** J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Characteristics reproducibility of  $(\text{Fe,Co})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  pigments obtained by Solution Combustion Synthesis, *Ceramics International*, 42 (2016) 12880–12887.

**Doi:** [10.1016/j.ceramint.2016.05.054](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.054)

### 5.2 Artículo 2

**Referencia:** J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Fuel effect on solution combustion synthesis of  $\text{Co}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  pigments, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56 (2017) 215–225.

**Doi:** [10.1016/j.bsecv.2017.03.003](https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.03.003)

### 5.3 Artículo 3

**Referencia:** J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Solution combustion synthesis of  $(\text{Co,Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$  Pigments: Influence of initial solution concentration, *Ceramics International*, 43 (2017) 10032–10040

**Doi:** [10.1016/j.ceramint.2017.05.019](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.019)

### 5.4 Artículo 4

**Referencia:** J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Effects of composition and furnace temperature on  $(\text{Ni,Co})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  pigments synthesized by solution combustion route, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15 (2018) 179–190.

**Doi:** [10.1111/ijac.12761](https://doi.org/10.1111/ijac.12761)

### 5.5 Artículo 5

**Referencia:** J. Gilabert, M.D. Palacios, M.J. Orts, S. Mestre, Solution combustion synthesis of (Ni,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments: Effect of post-synthesis thermal treatments, *Ceramics International*, 43 (2017) 12789–12798

**Doi:** [10.1016/j.ceramint.2017.06.168](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.168)

### 5.6 Artículo 6

**Referencia:** J. Gilabert, M.P. Gómez-Tena, V. Sanz, S. Mestre, Effect of secondary thermal treatment on crystallinity of spinel-type Co(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments synthesized by Solution Combustion route, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 501 (2018) 62-70

**Doi:** [10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.026](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.026)

Seguidamente, se muestran en detalle cada uno de los artículos publicados. Todos los artículos se presentan siguiendo la misma estructura:

- **Título**
- **Referencias bibliográficas**
- **Resumen en castellano**
- **Manuscrito publicado en la revista con figuras y tablas incluidas**
- **Referencias bibliográficas mencionadas en los artículos**

5.1 ARTÍCULO 1

**CHARACTERISTICS REPRODUCIBILITY OF  
(Fe,Co)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PIGMENTS OBTAINED BY  
SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS**





## CHARACTERISTICS REPRODUCIBILITY OF (Fe,Co)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PIGMENTS OBTAINED BY SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS

**AUTORES:** J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre

**REVISTA:** *Ceramics International*, 42 (2016) 12880–12887

**DOI:** 10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.026

### RESUMEN

En el presente artículo se estudió la síntesis de pigmentos cerámicos Fe<sub>1-ψ</sub>Co<sub>ψ</sub>Cr<sub>2-ψ</sub>Al<sub>2ψ</sub>O<sub>4</sub> (0≤ψ≤1) obtenidos mediante el método de Síntesis por Combustión de una Disolución (SCD), utilizando urea como combustible. Las composiciones se prepararon siguiendo el procedimiento experimental ya descrito, manteniendo la relación estequiométrica entre los nitratos precursores, añadiendo agua y urea como combustible.

Además de la influencia de la composición de la disolución inicial, también se evaluó la reproducibilidad del método SCD, tanto desde el punto de vista de la cristalinidad como del poder colorante. Para caracterizar las propiedades finales de los pigmentos obtenidos por SCD, se estudió la estructura cristalina por difracción de rayos X (DRX), se analizó la microestructura y composición química de los pigmentos mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis EDX y, finalmente, se evaluó el poder colorante del pigmento en un vidrioado transparente en el que se midieron las curvas de reflectancia y las coordenadas cromáticas.

Los pigmentos sintetizados por SCD presentaron una estructura cristalina tipo espinela Fd-3m en todo el rango de composición. La composición inicial de la disolución (ψ) mostró una influencia muy significativa sobre los parámetros cristalográficos de la espinela, tanto en el parámetro de celda como en la cristalinidad y tamaño de cristalito. La máxima cristalización de las espinelas se obtuvo con bajas proporciones de cobalto y aluminio en la mezcla (0.2≤ψ≤0.4). Un incremento de ψ redujo considerablemente el ordenamiento de la estructura obteniendo pigmentos de muy baja cristalinidad y pequeño tamaño de cristalito en ψ=1.0.

El efecto de la composición también se observó en la microestructura de las partículas. En todos los casos, las partículas estaban constituidas por granos prácticamente nanométricos con un grado variable de sinterización entre ellos. Las composiciones ricas en Fe<sup>2+</sup> y Cr<sup>3+</sup> presentaron una microestructura

formada por granos redondeados y perfectamente sinterizados, mientras que el enriquecimiento de la composición en  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  condujo a una microestructura formada por aglomerados de partículas laminares de mayor tamaño y con un grado inferior de sinterización. Esta evolución de la microestructura se cuantificó, observando una clara evolución de la superficie específica, que se incrementó de modo prácticamente exponencial con el aumento de  $\Psi$ .

Todos los pigmentos obtenidos mostraron un elevado poder colorante en el esmalte transparente sin necesidad de aplicarles un tratamiento térmico posterior. La variación de la composición permitió obtener una amplia paleta de colores desde el marrón intenso hasta el azul profundo. Por otro lado, el color de los pigmentos obtenidos por SCD mostró una reproducibilidad aceptable.

Este estudio permitió validar la tecnología SCD como un método adecuado para la síntesis de pigmentos cerámicos diseñados a partir de la solución sólida entre dos espinelas y confirmó que era esperable cierta variabilidad en las características de los pigmentos, ciertamente apreciable en la cristalinidad para algunas composiciones, pero aceptable en cuanto al poder colorante que es el parámetro fundamental de cara a su aplicación.

*Ceramics International*, 42 (2016) 12880–12887

## CHARACTERISTICS REPRODUCIBILITY OF (Fe,Co)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PIGMENTS OBTAINED BY SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS

J. Gilabert<sup>1,\*</sup>, M.D. Palacios<sup>2</sup>, V. Sanz<sup>2,3</sup>, S. Mestre<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Castellón (Spain)

<sup>2</sup>Instituto Universitario de Tecnología Cerámica. Universitat Jaume I. Castellón (Spain)

<sup>3</sup>Departamento de Ingeniería Química. Universitat Jaume I. Castellón (Spain)

\*Corresponding Author (jessica.gilabert@itc.uji.es)

### Abstract

Synthesis reproducibility of mixed spinels  $\text{Fe}_{1-\Psi}\text{Co}_{\Psi}\text{Cr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  ( $0 \leq \Psi \leq 1$ ), obtained by Solution Combustion Synthesis using urea as fuel, has been studied. Pigments with spinel structure Fd-3m have been obtained for all the compositional range analyzed. Characteristics such as crystallinity, cell parameter, crystal size and specific surface area show a noticeable dependence with  $\Psi$ , but some of them present a low reproducibility, indicating a pronounced dependency with process conditions in each batch.

Colouring power of synthesized pigments is highly significant, so they can be directly integrated in ceramic glasses without introducing a second thermal treatment. However, the generated colour also suffers from a limited reproducibility.

Keywords: Powders: chemical preparation (A); colour (C); spinels (D); reproducibility

### 1 Introduction

Solution combustion synthesis (SCS) is an innovative method to synthesize ceramic pigments, which allows obtaining materials in a direct pathway, with a low particle size, using short reaction times and moderate temperatures [1].

Experimental results reported on this topic show that the traditional methodology for preparation of spinels via ceramic method involves annealing at temperatures up to 1400 °C and long soaking times [2]. During this thermal treatment, solid state reactions take place and the chromophore cations are

incorporated into the newly generated host lattice. However, due to the elevated temperature reached during the process, the resulting pigment presents low specific surface area and high particle size, which is reflected in a low colouring power. For this reason, in the industrial practice a milling operation of the pigment is mandatory in order to obtain a marketable product. In addition, the inkjet technology applied to ceramic decoration requires pigments with a particle size around 500 nm, which supposes an increase in the cost of the milling stage and a change in the milling technology. As a consequence, there is a growing demand for alternative routes for synthesizing pigments that give directly particle sizes near to the interval recommended for inkjet machines. SCS is a method suitable to overcome some important disadvantages of ceramic pigment traditional processing because it could generate pigments as low cohesive masses formed of nanograins, easier to mill up to the submicrometer interval.

SCS method begins with a concentrated aqueous solution of precursors of the desired product (being the nitrates the most frequently used), and a suitable fuel (glycine, urea, hexamethylentetraamine, hydrazine and their derivatives, etc.). The solution is heated at high rate in order to evaporate all water and, afterwards, to ignite the fuel present in the solid residue, which supplies enough energy to carry out the synthesis reaction. The reaction product is frequently obtained as a spongy mass.

SCS has been used to synthesize large number of inorganic materials, either simple oxides ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3], ceria [4],  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5], magnetite [6], anatase [7], zirconia [8] and cobalt oxides [9]), or mixed oxides with different complexity (wollastonite [10], CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [11], YAG [12], doped MgO [13], Ti<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> [14], perovskites [15-17]). In addition, due to SCS high versatility to obtain complex structures, some research groups have investigated the synthesis of ceramic pigments by means of this method. Patil et al. have obtained many spinels, as CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [18], Cr<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> [19], and also Zn and Ni ferrites [20] and Co, Cu and Fe chromites [21]. Afterwards, other groups have studied other mixed oxides as the ones derived from the ZnO-NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22], CoO-FeO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23] and ZnO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24] systems.

Most of the spinel-type ceramic industrial pigments include more than three metals in their composition to adjust the final colour. As a consequence, it was investigated whether SCS was adequate to synthesize complex spinels. The system FeO-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was selected for the research, because it could cover a wide palette of colours, being the extreme spinels FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> two of the most common pigments used in the traditional ceramic sector as the Color Pigments Manufacturers Association defines [25]. On the other hand, since the pigments prepared by SCS are candidates to develop suitable inks to be used in the inkjet technology, the reproducibility of the synthesis process was analysed because it would be an essential factor to consider in regards to a possible scaling-up of the method to an industrial level.

## 2 Experimental procedure

The pigments were designed as solid solutions of two spinels with high colouring power, such as brown FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and blue CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Consequently, their compositions corresponded to the formula Fe<sub>1- $\Psi$</sub> Co <sub>$\Psi$</sub> Cr<sub>2-2 $\Psi$</sub> Al<sub>2 $\Psi$</sub> O<sub>4</sub> (0 $\leq$  $\Psi$  $\leq$ 1 in steps of 0.2). Solutions were prepared from their corresponding nitrates, using urea as fuel (all reactants were from Panreac Química, S.A.U. Spain), and distilled water as solvent. The addition of urea was calculated following the reaction stoichiometry in order to assure the complete combustion of the mixture (table 1).

**Table 1 Composition of each synthesized spinel (0 $\leq$  $\Psi$  $\leq$ 1 in steps of 0.2)**

Ref.	$\Psi$	Urea (g)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (g)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (g)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (g)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (g)	H <sub>2</sub> O (mL)
A1	0.0	13.51	24.01	12.12	0.00	0.00	25
A2	0.2	13.21	19.21	9.70	1.75	4.50	25
A3	0.4	12.87	14.41	7.27	3.49	9.00	25
A4	0.6	12.61	9.60	4.85	5.24	13.50	25
A5	0.8	12.31	4.80	2.42	6.98	18.01	25
A6	1.0	12.01	0.00	0.00	8.73	22.51	25

The solution was placed in a pyrex container of 11 cm in diameter and 350 mL capacity which was introduced in a kiln preheated at 500 °C (BLF 1800, Carbolite Furnaces Ltd, UK). After 20 minutes of soaking time, the kiln was turned off and allowed to cool the sample. Three replicas were obtained for every composition.

Every synthesized pigment was wet milled in water in a ball mill, using agate jars (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Germany). The evolution of the crystalline phases present, the crystal size and the cell parameters as a function of composition were monitored by XRD (Theta-Theta D8 Advance, Bruker, Germany), with CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54183$  Å). The generator settings were 45 kV and 40 mA. The XRD data were collected in a  $2\theta$  of 5–90° with a step width of 0.015° and a counting time of 1.2 s/step by means of a VANTEC-1 detector. The collected data were used in a Rietveld refinement. The 4.2 version of the Rietveld analysis program DIFFRACplus TOPAS was used, assuming a pseudo-Voigt function to describe peak shapes. The refinement protocol included the background, the scale factors and the global-instrument, lattice, profile and texture parameters. The specific surface area was

determined according to the BET method using the adsorption isotherm and nitrogen gas as adsorbent (Tristar 3000, Micromeritics, USA). The microstructure of the samples was characterized by FEG-SEM (QUANTA 200F, FEI Co, USA). Chemical composition was determined by an energy-dispersive X-ray microanalysis instrument (Genesis 7000 SUTW, EDAX, USA) coupled to the FEG-SEM. Moreover, oxidation state of the elements was studied by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a Specs SAGE 150 instrument. In order to identify all the elements present, the range of binding energies was analysed between 1100 eV and -5 eV. The analyses were performed using non-monochrome AlK $\alpha$  irradiation (1486.6 eV) at 20 mA and 13 kV, a constant energy pass of 75 eV for overall analysis, 30 eV for analysis in the specific binding energy ranges of each element, and a measurement area of 1x1 mm<sup>2</sup>. The pressure in the analysis chamber was 8·10<sup>-9</sup> hPa. The energy corrections of the spectra were performed considering a reference value of C 1s owing to the organic matter at 284.8 eV.

Colour development was evaluated by introducing every pigment into a transparent fast-firing wall tile glaze (chemical composition 0.5% Na<sub>2</sub>O 4.0 % K<sub>2</sub>O, 15.3% CaO, 0.9 MgO, 9.0% ZnO, 7.4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 59.5% SiO<sub>2</sub>). A 2/98 wt% slip was applied over a fired wall tile, and afterwards, fired together in an electric laboratory kiln according to a thermal cycle of single-fired floor tiles (maximum temperature 1100 °C and 6 min of soaking time at this temperature). The spectrophotometric curve and CIE Lab chromatic coordinates of the glazed surfaces were determined using CIE Illuminant D<sub>65</sub> and CIE 10° standard observer (Color Eye 7000A, X-Rite Inc, USA).

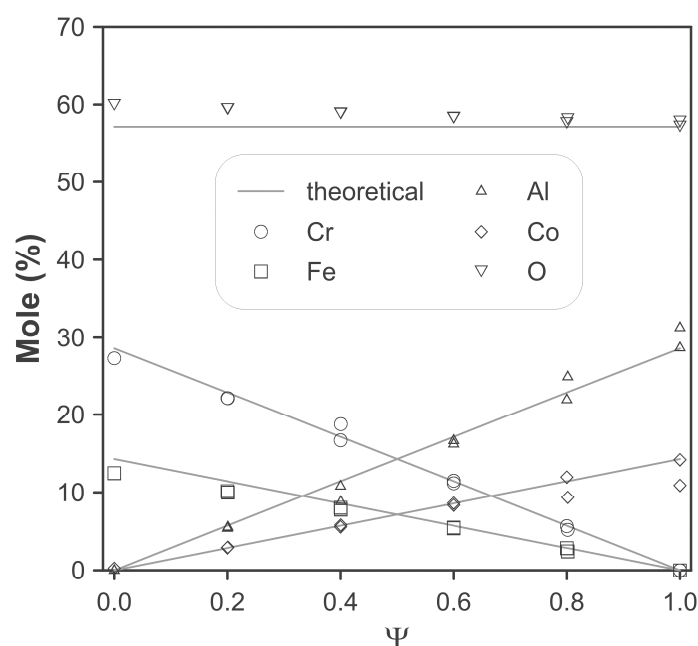
### 3 Results and discussion

Synthesized pigments covered a wide colour palette, from dark brown to dark green, passing through different grey intensities and even black. Colour gradients were absent in the as-obtained mass, which indicates a good chemical homogeneity in the pigments. Regarding their consistence, an important evolution in the final product was observed, due to the fact that when  $\Psi = 0.0$  a very spongy mass was obtained, but while as  $\Psi$  was increasing, the mass was progressively reducing their porosity, indicating a gradual change in the reaction mechanism. The spongy consistence of the pigments can be justified because of the high volume of gases generated during the combustion process. However, it has also been described that in the case of urea the volume of gases is not high enough to dissipate rapidly the heat of reaction, which favours the product sintering [21], which could be the cause of the change in the consistence.

#### 3.1 Chemical composition

EDX analysis was used to evaluate the chemical homogeneity of the pigments. Figure 1 shows the molar percentage of the five elements as a function of  $\Psi$ . The results confirmed that pigment synthesis have been developed in a very effective way. The homogeneity in the distribution of metals was good, since

experimental values follow the theoretical path. That behaviour means the reaction takes place following stoichiometric proportions, so the energy generated by the combustion of urea is far enough to synthesize the desired spinel, always talking from a chemical homogeneity point of view.

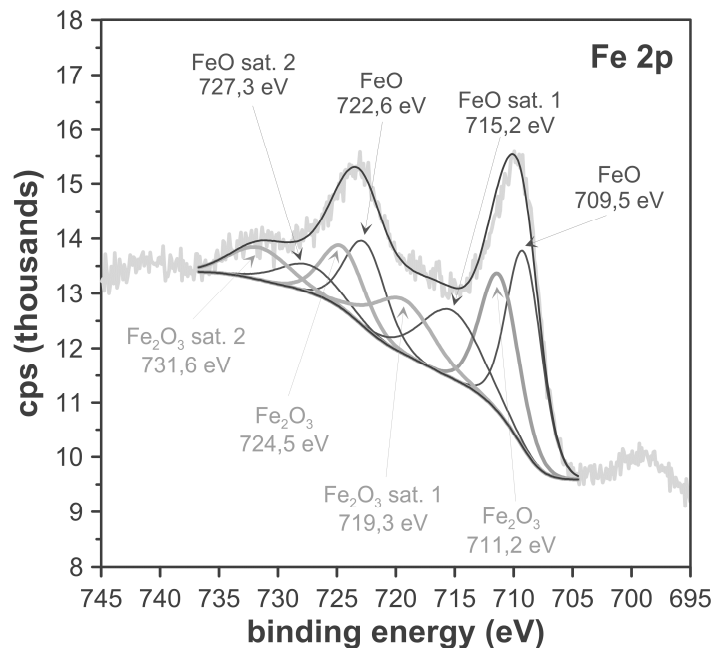


**Figure 1 Comparison of theoretical stoichiometric composition (solid lines) with EDX data of pigments obtained by SCS (points)**

With respect to oxygen, pigments with higher percentages of Fe and Cr showed an O content slightly superior to the theoretical value, which could be associated to changes in the state of oxidation of iron. In figure 2 can be observed that the peak deconvolution of the XPS spectrum obtained to measure the electronic state of iron in the FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ( $\Psi=0.0$ ) clearly indicates the presence of both Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> cations in the structure. By contrast, pigments richer in Al and Co presented an oxygen content more similar to the theoretical one.

According to the reproducibility of data, the pigment composition was relatively stable, independently of the  $\Psi$ -value considered. However, it has been observed a higher deviation from the stoichiometric composition when  $\Psi \geq 0.8$ , phenomenon that could reveal some difficulties to obtain a completely homogeneous composition for the CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel in the short time of reaction.

The results demonstrate the effectiveness of SCS reaction to develop a homogeneous product which includes more than three metals.



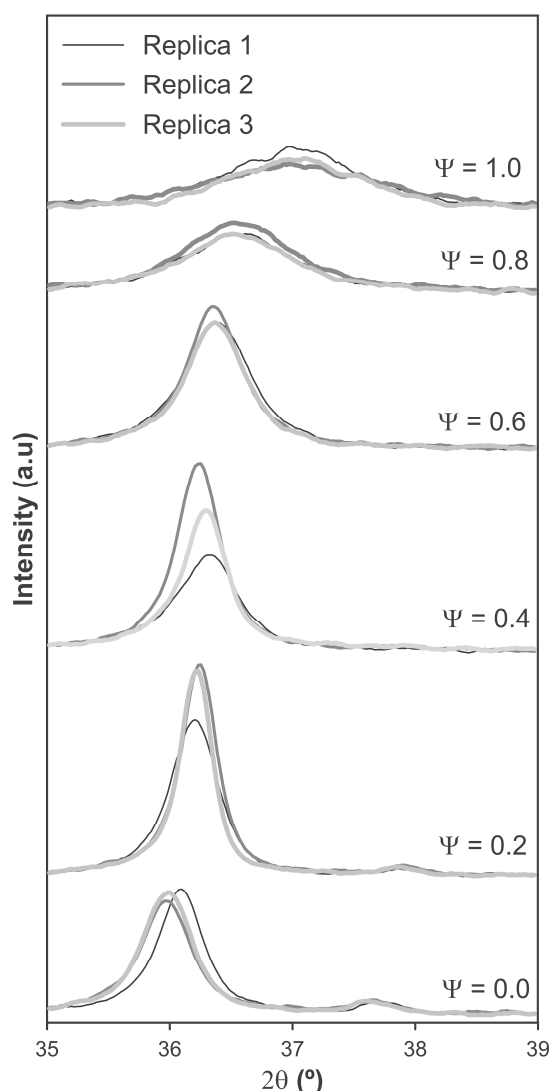
**Figure 2** XPS spectrum obtained to study the electronic state of iron in the  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  spinel ( $\Psi=0.0$ )

### 3.2 Crystalline structures

XRD analysis showed that all samples possessed a spinel structure, face centred cubic crystal phase (space group Fd-3m) whose main intensity peaks ranged between the reflections of pure  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinels. No signals of free oxides not integrated in the structure were detected, indicating a perfect development of spinel-type structure. However, composition of initial mixture exerted a pronounced effect on cell parameters and crystal size of spinels.

The evolution of the main X-ray reflection pattern of the spinel ( $110_0$ ), as function of  $\Psi$ -value, shows important events regarding the formation of the spinel structure (Fig. 3). Contrary to what might be expected, pure spinels are not the ones that present the highest crystallinity. In fact, the intensity of the main peak increases as reduced proportions of Co and Al cations are integrated in the  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  spinel. Mixtures with  $\Psi$  values between 0.2 and 0.4 promote a considerable improvement of the pigment crystallinity, since their  $I_{100}$  is higher than in the rest of the cases. However, if  $\Psi$  is further increased, the pigments show a progressive decrease in their crystallinity and, as a consequence, the diffraction peak becomes practically an amorphous halo for  $\Psi=1.0$ . In other words, when the composition of the solution is designed to obtain the  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ( $\Psi=1.0$ ), the product has a low crystallinity because this spinel is highly difficult to crystallize in SCS conditions.



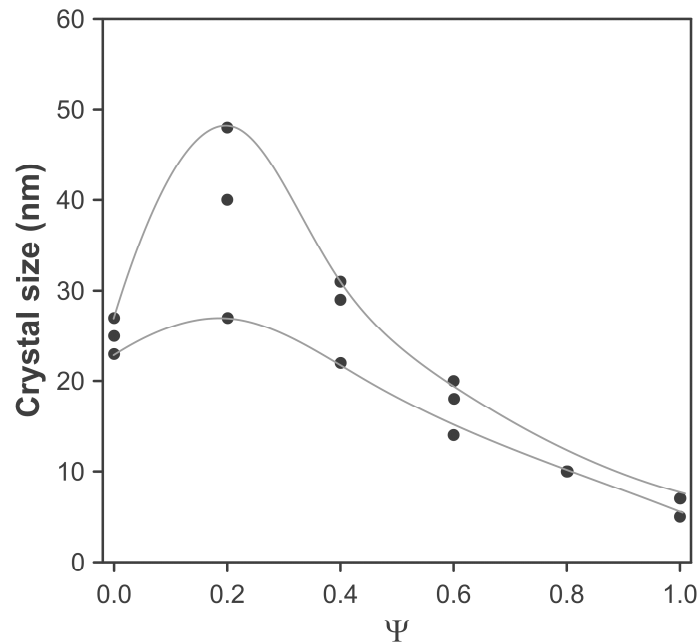


**Figure 3 Evolution of the XRD's main reflection ( $I_{100}$ ) of the pigments in function of  $\Psi$  and the number of replica**

Experimental behaviour observed in the XRD patterns is consistent with the evolution of crystal size (Fig. 4) determined by Rietveld adjustment since a maximum in crystal size was observed when the spinel crystallinity was the highest ( $\Psi=0.2$ ). The smallest crystals were measured in the cobalt aluminate pigments, and the biggest ones in the cobalt-rich chromite structures, but the descending progress was more pronounced for  $\Psi \geq 0.6$ , corroborating the negative effect of aluminium and cobalt ions on the crystallization of the spinel.

As some authors have studied [1], SCS is adequate to prepare non-transition metal aluminates that are totally crystalline and spongy; but there are some

disadvantages when transition metal aluminates like  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  are synthesized because they are thermally unstable at that temperature. Referring to its equilibrium phase diagram [26],  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  is absolutely stable at temperatures achieved during SCS process ( $\sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ), as long as the mixture follows the correct stoichiometry because sample temperature is far below its melting point ( $1980\text{ }^\circ\text{C}$ ). Thus, taking into account both references, it could be thought that one of the reasons for the lack of crystallinity for  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel is the fast kinetics of the reaction. In fact, the process is too fast to allow the cation reorganisation to obtain a highly crystalline spinel because during the drying process to obtain the gel, there could be a segregation between the different salts. This phenomenon only happens in the case of Co and Al precursors but not in the case of Fe and Cr ones.

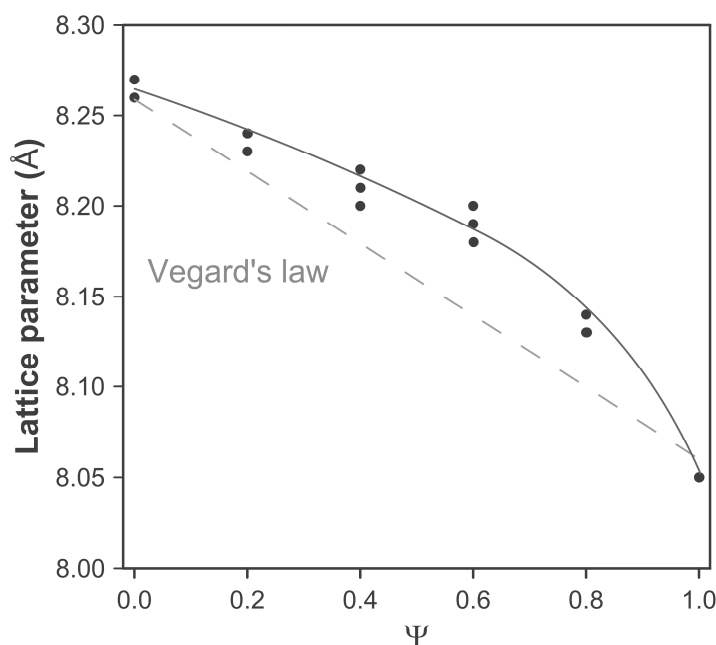


**Figure 4 Evolution of crystal size depending on parameter  $\Psi$**

Regarding crystallinity of the mixtures, the effect of exchanging  $\text{Fe}^{2+}$  ion by  $\text{Co}^{2+}$  in the iron-chromite spinel was studied in previous works [23], observing an improvement in the pigment crystallinity as the Co content increased. Therefore, taking into account the isolated effect of the Co element, what it seems to happen is that Co helps to improve crystallinity of chromite remaining unalterable spinel structure. However,  $\text{Al}^{3+}$  cation acts in a different way, possibly because it has lower ionic radii than  $\text{Cr}^{3+}$ , and this fact could difficult crystallization under SCS conditions.

The general trend of lattice parameters of the cell was consistent with the lower ionic radius of the  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.39\text{ \AA}$ ) with respect to the  $\text{Cr}^{3+}$  ( $0.62\text{ \AA}$ ) in octahedric coordination, since the ionic radii of the divalent ions in tetrahedric coordination

are similar (0.65 and 0.61 Å for  $Co^{2+}$  and  $Fe^{2+}$ , respectively). The lower the ion size is, the shorter the distance between ions becomes and, as a consequence, the lattice parameter decreases since dimensions of the spinel cell are reduced [27]. Figure 5 shows the evolution of the cell parameter obtained by Rietveld method as a function of  $\Psi$ . As it can be observed, lattice parameter ranges from pure Fe-chromite (reported value 8.26 Å [28]) to Co-aluminate (8.06 Å [29]). The evolution was less linear than expected according to the Vegard's law, because a positive deviation from the estimated values was clearly observed. Experimental data decrease at an approximate constant rate from  $\Psi=0.0$  to  $\Psi=0.6$ , which could mean that the pigment structure remains relatively similar to  $FeCr_2O_4$ . But at  $\Psi \geq 0.6$  appears an inflexion point from which lattice parameter undergoes a more pronounced downward trend, and the lattice parameter resembles to  $CoAl_2O_4$  spinel. This behaviour has been previously observed in other spinel systems by Shou-Yong et al. [30] and Nlebedim et al. [31], however, no generally accepted explanation has been proposed yet for this phenomenon.



**Figure 5 Comparison of cell parameters of the spinel with the prediction of Vegard's law, based on the ICCD data from the spinels  $FeCr_2O_4$  ( $\Psi=0.0$ ) and  $CoAl_2O_4$  ( $\Psi=1.0$ )**

Apart from the general trend obtained for crystallinity and crystal size, it has been observed certain variability of these properties in some compositions. The reproducibility of the method indicates that the fast reaction kinetics of SCS difficulties to reach the equilibrium structure of the spinels. This effect is especially appreciable when the highest grades of crystallinity are expected ( $0.2 \leq \Psi \leq 0.4$ ). Unless all process conditions in the synthesis are maintained

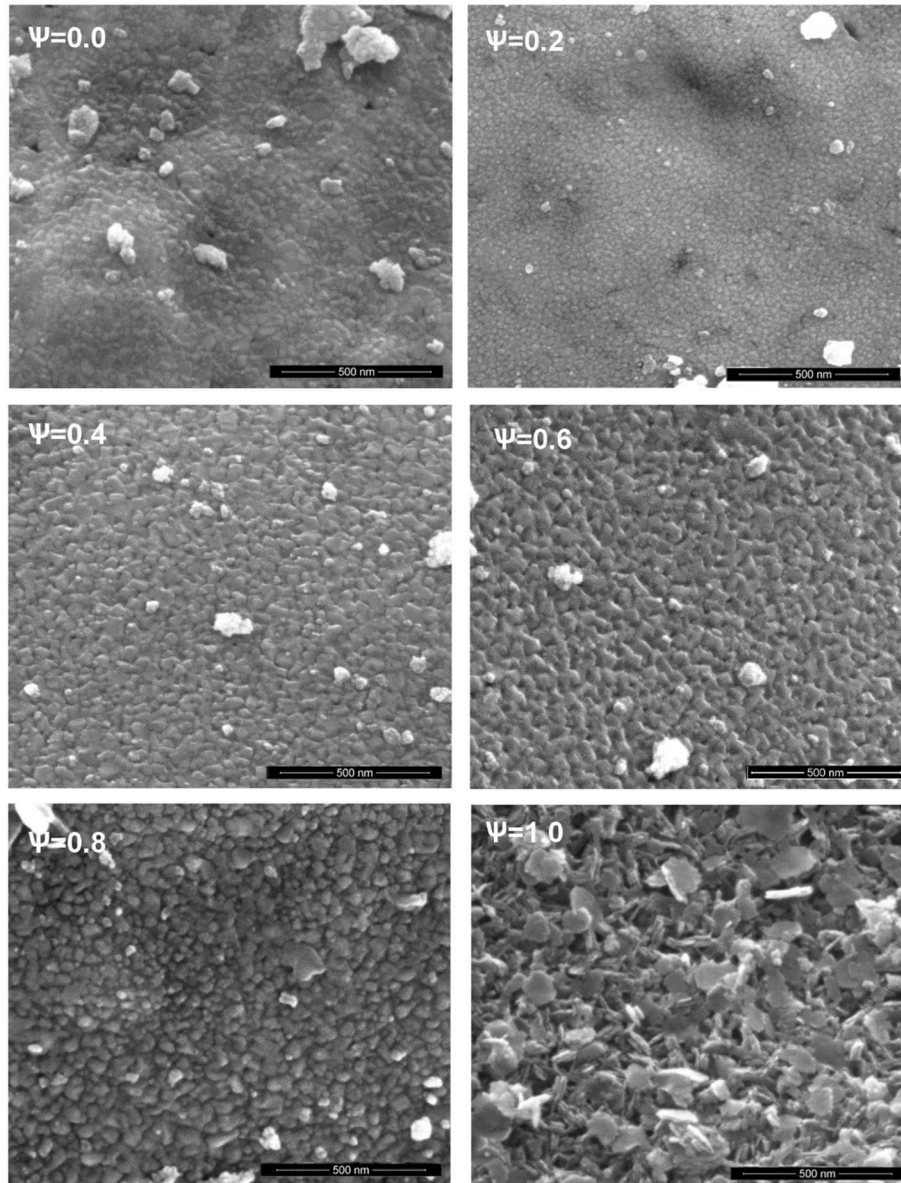
under strict control, pigment crystallinity could show wide variations because of their fast kinetics.

### 3.3 Morphology and grain size

Specific surface area was selected as a parameter directly related to pigment microstructure, allowing the study of pigment morphology related to the change in the composition of spinel. Only for the composition with  $\Psi=0.2$ , which was the one that presented more variability in XRD analysis, the measurements were carried out in the three replicas, and thus it was possible to evaluate the variability of this parameter.

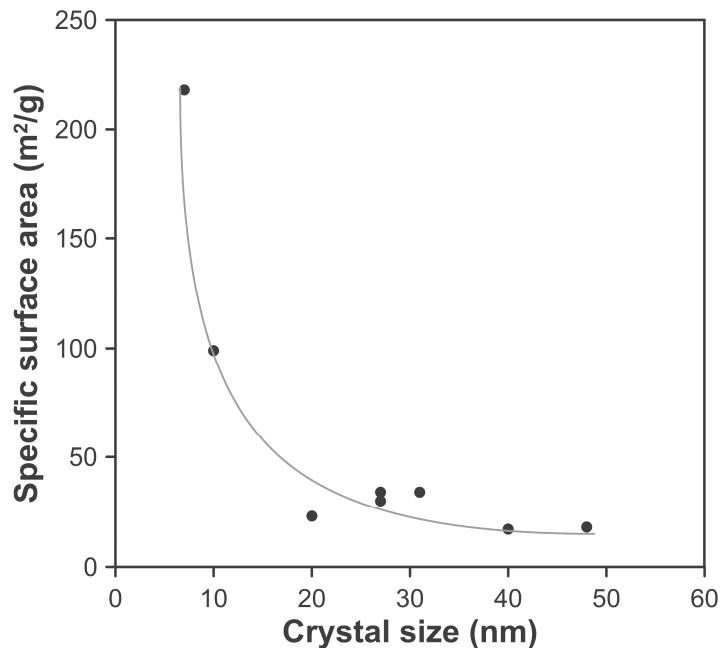
Specific surface area was maintained practically stable in the range from  $\Psi=0.0$  to  $\Psi=0.6$ , since it oscillated inside a defined band of  $26 \pm 8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . However, it was observed a change in the trend for higher values of  $\Psi$ . This is because the specific surface area increased considerably from this point, until achieving values around  $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  for the pigment corresponding to  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel. This fact pointed out an important modification in the microstructure of the pigment.

In this case, the SEM images allowed understanding the results of a specific surface area (Fig. 6). Pigments corresponding to  $\Psi$  values from 0.0 to 0.6 showed a microstructure composed by well-sintered rounded grains. These were forming agglomerates with low porosity and practically smooth surfaces, which correlates with a moderate specific surface area. However, the grain size was not homogeneous, presenting a minimum in  $\Psi=0.2$ . Pigment with  $\Psi=0.8$  also maintained rounded grains, but the sintering grade was notably inferior, thus the agglomerates were rougher. This was totally coherent with the observed increase in the specific surface area. The microstructure changed completely for the pigment richest in cobalt ( $\Psi=1.0$ ). In fact, its morphology consisted of laminar-shaped grains with a high diameter (up to 150 nm) and a reduced thickness, being less sintered and forming porous agglomerates. All this features promoted the sharp increase in specific surface area for  $\Psi=1.0$  sample [32].



**Figure 6** Micrographies obtained by SEM of synthesized pigments

In addition, there is a relation between  $S_e$  and crystal size (Fig. 7), the lowest values of crystal size corresponded to the highest values of specific surface area due to the generation of intergrain porosity when the laminar-shaped grains of the Co-rich pigment are formed. On the other hand, however, high crystal sizes developed round-shaped grains with no intergrain porosity for Fe-rich chromites.



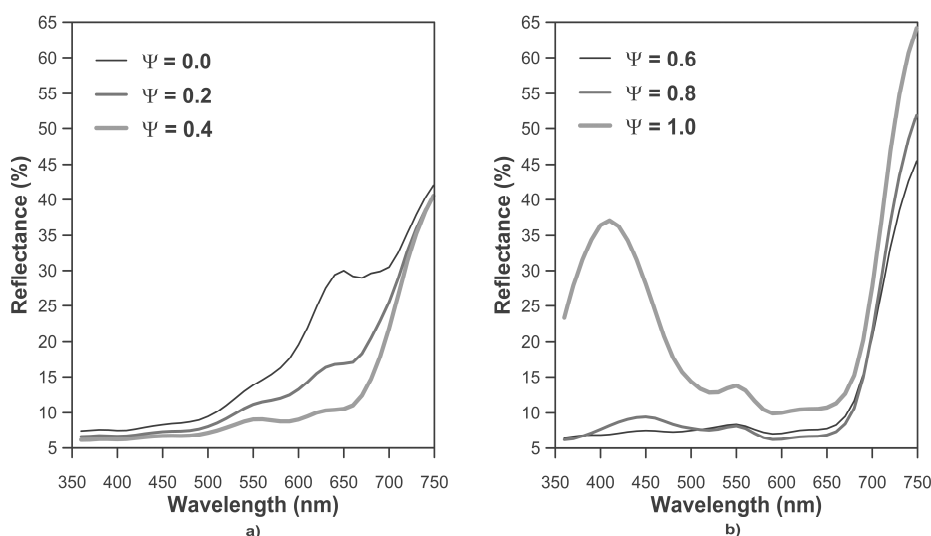
**Figure 7** Evolution of specific surface area as a function of crystal size

### 3.4 Determination of colouring power

The incorporation of the pigment samples into a transparent glaze generated intense coloured surfaces in all cases. This confirmed that all synthesized spinels behave as ceramic pigments, despite their particles were formed by nanosized grains.

The colour palette covers from reddish brown ( $\Psi=0.0$ ) to intense blue ( $\Psi=1.0$ ), through relatively pure but little saturated blacks. It was observed in the glaze reflectance curves (Fig. 8) that as  $\Psi$  increases, the characteristic absorption band of  $\text{Fe}^{2+}$  in tetrahedral position (occurring between 570 and 700 nm) was progressively soften. However, the characteristic reflexion of Co at 410 nm only appeared for pigment with  $\Psi=1.0$  [24]. Regarding the rest of reflexion curves, their main characteristic was the reflexion queue getting into the infrared range.

The CIELab coordinates exhibited strong correlations with the theoretical spinel composition, but with quite different trends (Fig. 9). It should be pointed out the high variability detected in the colouring power of the different replicas, which could be the consequence of the limited reproducibility observed in the XRD results.

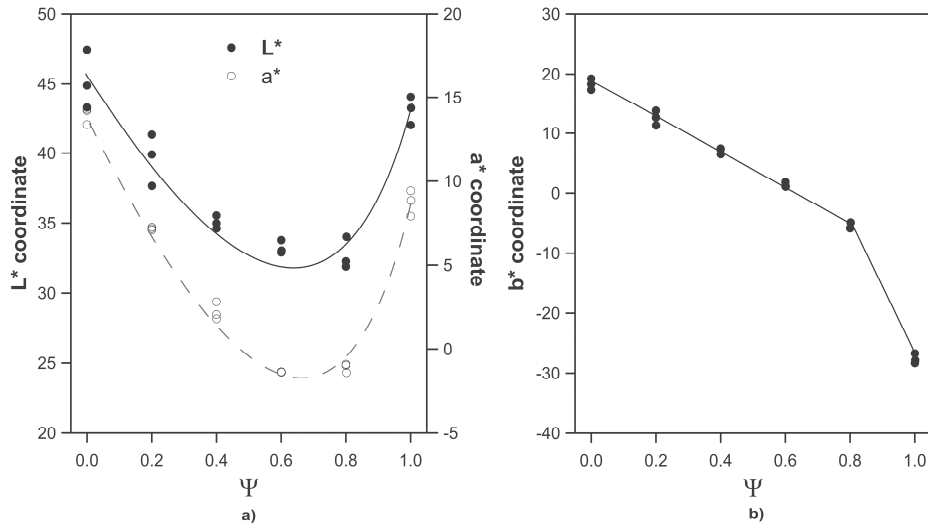


**Figure 8** Reflectance curves of the glazes that contain the synthesized pigments

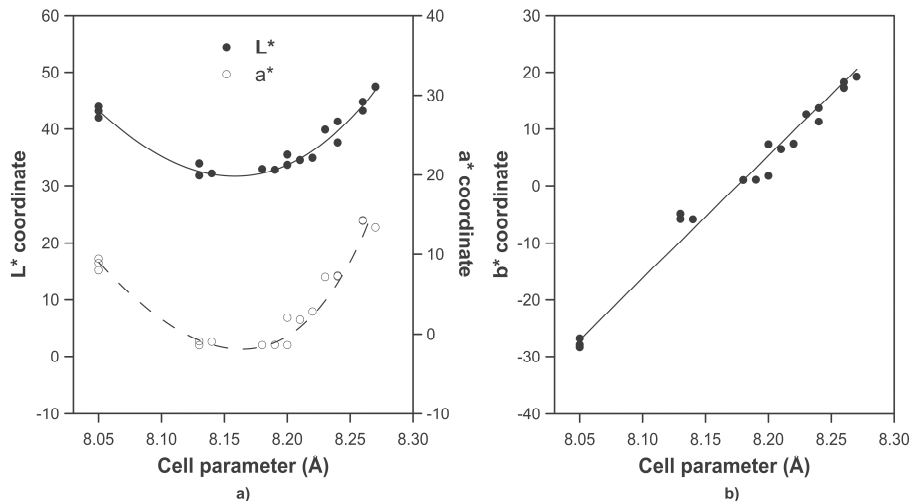
$L^*$  showed the most complex evolution, but within the narrowest range of variation. Luminosity presented a strong minimum around  $\Psi=0.8$ , with a variation range of about 18 units and without any symmetry regarding composition (Fig. 9a). On the other hand,  $L^*$  coordinate presented a significant variability, since the mean variation range between the highest and the lowest value for every  $\Psi$  reached 2.3 units ( $\sigma$ -parameter). As it was deduced in previous works of Mestre et al., such marked changes in colour brightness generated by some spinels are due in part to their lower crystallinity. This would facilitate the attack by the molten glaze generated during firing [23].  $a^*$  coordinate also showed a significant minimum (Fig. 9a), with a variation range similar to  $L^*$ . The variability of  $a^*$  coordinate was the lowest, since  $\sigma$ -parameter reached 0.7 units. By contrast,  $b^*$  coordinate presented a behaviour completely different, because it showed a diminishing trend without critical points and the maximum variation range (practically 50 points, fig. 9b).  $b^*$  coordinate progress exhibited two different segments, but both practically linear: The first one,  $0 \leq \Psi \leq 0.8$ , presented a moderate slope, while the second one showed a more pronounced descending. The variability of this coordinate was intermediate between the other two ones, since  $\sigma$ -parameter was 1.5 units.

Some visual similarities between crystallographic parameter behaviour and the chromatic coordinates were observed, but not with the crystal size. It is possibly because the pigments are integrated in the vitreous matrix as big-size agglomerates and not as individual crystals. Regarding cell parameters, some good correlations were identified due to the fact that cell parameters are directly influenced by composition. Luminosity ( $L^*$ ) and  $a^*$  coordinate showed well-defined parabolic correlation with cell parameter (Fig. 10a). Nevertheless, it has to be pointed out that the synthesizing of pigments with the same cell parameter not assures the development of the same colour. This fact indicated that colouring power also depend on other non-identified factors. Regarding  $b^*$

coordinate, figure 10b shows that this parameter presents a practically linear relation with cell parameter. This result correlates with the fact that the major content in cobalt and aluminium reduces the cell parameter and the generated colour tend to be more bluish.



**Figure 9 Evolution of chromatic coordinates of glaze as function of the composition of the incorporated pigment: a) L\* and a\* coordinates and b) b\* coordinate**



**Figure 10 Evolution of chromatic coordinates of glaze as function of the incorporated pigment cell parameter: a) L\* and a\* coordinates, b) b\* coordinate**



## 4 Conclusions

Solution combustion synthesis has been validated as a suitable method to synthesize ceramic pigments designed as solid solutions between two spinels with a composition  $\text{Fe}_{1-\Psi}\text{Co}_{\Psi}\text{Cr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  (being  $0.0 \leq \Psi \leq 1.0$ ) using urea as fuel. The process is very fast and chemically homogeneous pigments are obtained, with a spongy aspect that makes them easy to disintegrate. The composition of the raw material mixture has a significant effect on the spinel cell parameter, crystallinity, crystal size and grain size. The best crystallized spinels are obtained when a slight proportion of cobalt and aluminium is incorporated to the spinel structure of Fe-chromite ( $0.2 \leq \Psi \leq 0.4$ ). A further increase in  $\Psi$  reduces considerably the crystallinity of the structure till obtaining nearly an amorphous product due to the small size of crystals formed. SCS pigment properties show an important dependency with process parameters because the higher crystallinity, the wider variability they present. Cell parameter is less influenced by the process because it depends basically on composition. The effect of the composition is also observed in the microstructure of particles, consisting of sintered nanosized grains. By increasing the cobalt and aluminium content in the structure, pigment grains reorganize their geometry from a sintered round-shaped nanosized particles to a completely different structure based on laminar-shaped agglomerates with higher size. All spinels exhibit a high colouring power in a transparent glaze without any additional thermal treatment, covering a fairly broad colour palette.

## Acknowledgements

The authors thank Universitat Jaume I for their support in the development of this research (Project Nr. P11B2015-04).

## Bibliography

- [1] K.C. Patil, M.S. Hedge, T. Rattan, S.T. Aruna, *Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion synthesis, properties and applications*, World Scientific Publishing, Singapore, 2008.
- [2] M. Llusar, A. Forés, J.A. Badenes, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monrós, *Colour analysis of some cobalt-based blue pigments*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1121–1130. doi:10.1016/S0955-2219(00)00295-8
- [3] J.J. Kingsley, K.C. Patil, *A novel combustion process for the synthesis of fine particle  $\alpha$ -alumina and related oxide materials*, *Mater. Lett.* 6 (1988) 427-432. doi:10.1016/0167-577X(88)90045-6
- [4] M. A. Sekar, S. S. Manohar, K.C. Patil, *Combustion synthesis of fine particle ceria*, *J. Mater. Sci. Lett.* 9 (1990) 1205-1206. doi:10.1007/BF00721893
- [5] K. Suresh, K.C. Patil, *A combustion process for the instant synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *J. Mat. Sci. Lett.* 12 (1992) 572-574. doi:10.1007/BF00278328

- [6] R. Ianoş, A. Tăculescu, C. Păcurariu, I. Lazău, Solution combustion synthesis and characterization of magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , nanopowders, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 2236-2240. doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05159.x
- [7] S.T. Aruna, K.C. Patil, Synthesis and properties of nanosized titania, *J. Mater. Synth. Proces.* 4 (1996) 175-176.
- [8] N. Arul Dhas, K.C. Patil, Combustion synthesis and properties of tetragonal, monoclinic and partially and fully stabilized zirconia powders, *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth.* 1(4) (1992) 576-589.
- [9] W. Wen, J.M. Wu, J.P. Tu, A novel solution combustion synthesis of cobalt oxide nanoparticles as negative-electrode materials for lithium ion batteries, *J. Alloys Compd.* 513 (2012) 592– 596. doi:10.1016/j.jallcom.2011.11.019
- [10] R.P. Sreekanth Chankrandhar, B.M. Nagabhushana, G.T. Chandrappa, K.P. Ramesh, J.L. Rao, Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics, *Mater. Chem. Phys.* 95(2006) 169-175. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.06.002
- [11] M.A. Rodríguez, C.L. Aguilar, M.A. Aghayan, Solution combustion synthesis and sintering behaviour of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , *Ceram. Int.* 38 (2012) 395-399. doi:10.1016/j.ceramint.2011.07.020
- [12] K. Laishram, , R. Mann, N. Malhan, Single step synthesis of yttrium aluminum garnet ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) nanopowders by mixed fuel solution combustion approach, *Ceram. Int.* 37 (2011) 3743-3746. doi:10.1016/j.ceramint.2011.05.052
- [13] V.R. Orante-Barrón, L.C. Oliveira, E.D. Kelly, J.B. Milliken, G. Denis, L.G. Jacobsohn, J. Puckette, E.G. Yukihara, Luminescence properties of MgO produced by solution combustion synthesis and doped with lanthanides and Li, *J. Lumin.* 131 (2011) 1058-1065. doi:10.1016/j.jlumin.2011.01.022
- [14] K. Nagaveni, M.S. Hedge, G. Madras, Structure and photocatalytic activity of  $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{V}, \text{Ce}, \text{Zr}, \text{Fe}$  and  $\text{Cu}$ ) synthesized by solution combustion method, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 20204-20212. doi: 10.1021/jp047917v
- [15] B.M. Nagabhushana, R.P. Sreekanth Chankrandhar, K.P. Ramesh, C. Shivakumara, G.T. Chandrappa, Combustion synthesis, characterization and metal-insulator transition studies of nanocrystalline  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ), *Mater. Chem. Phys.* 102 (2007) 47-52. doi:10.1016/j.matchemphys.2006.11.002
- [16] M.A. Raza, I.Z. Rahman, S. Beloshapkin, Synthesis of nanoparticles of  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCM) perovskite by solution combustion method for solid oxide fuel cell application, *J. Alloy Compd.* 485 (2009) 593–597. doi: 10.4236/njgc.2011.12010
- [17] T. Striker, J.A. Ruud, Effect of fuel choice on the aqueous combustion synthesis of lanthanum ferrite and lanthanum manganite, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2622-2629. doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03799.x

- [18] T. Mimani, S. Ghosh, Combustion synthesis of cobalt pigments: blue and pink, *Curr. Sci. India* 78 (2000) 892-896.
- [19] J.J. Kingsley, N. Manickam, K.C. Patil, Combustion synthesis and properties of fine particle fluorescent aluminous oxides, *Bull. Mater. Sci.* 13 (1990) 179-189. doi: 10.1007/BF02744944
- [20] K. Suresh, N.R.S. Kumar, K.C. Patil, A novel combustion synthesis of spinel ferrites, orthoferrites and garnets, *Adv. Mater.* 3 (1991) 148-150. doi: 10.1002/adma.19910030306
- [21] S.S. Manoharan, K.C. Patil, Combustion synthesis of metal chromite powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1012-15. doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04177.x
- [22] A.C.F.M. Costa, A.M.D. Leite, H.S. Ferreira, R.H.G.A. Kiminami, S. Cava, L. Gama, Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2033-2037. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.039
- [23] S. Mestre, M.D. Palacios, P. Agut, Solution combustion synthesis of (Co,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (9) (2012) 1995–1999. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.044
- [24] R. Ianoş, R. Lazău, P. Barvinschi, Synthesis of Mg<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> blue pigments via combustion route, *Adv. Powder Technol.* 22 (2011) 396-400. doi:10.1016/j.appt.2010.06.006
- [25] Color Pigments Manufacturers Association, Classification and chemical descriptions of the complex inorganic color pigments, fourth ed., Alexandria (VA), 2013.
- [26] E.M. Levin, H.F. McMurdie, (Eds.) Phase diagrams for ceramists, vol. III Westerville: American Ceramic Society, 1975.
- [27] D.R. Lide (Ed), CRC handbook of chemistry and physics, 74th ed, CRC Press, Boca Raton, 1993.
- [28] A. Kyono, S.A. Gramsch, T. Yamanaka, D. Ikuta, M. Ahart, B.O. Mysen, H. Mao, R.J. Hemley, The Influence of the Jahn-Teller effect at Fe<sup>2+</sup> on the structure of chromite at high pressure, *Phys. Chem. Miner.* 39 (2012) 131–141. doi: 10.1007/s00269-011-0468-6
- [29] R. Griessbach, P.D. Reinhardt, Untersuchungen über Erscheinungen und Veränderungen an Kobaltoxydkontakten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 281 (1955) 241-261. doi: 10.1002/zaac.19552810503
- [30] J. Shou-Yong, L.Z. Jin, L. Yong, Investigation on lattice constants of Mg-Al spinels, *J. Mat. Sci, Lett.* 19 (2000) 225-227. doi: 10.1023/A:1006710808718
- [31] I.C. Nlebedim, J.E. Snyder, A.J. Moses and D.C. Jiles, Effect of deviation from stoichiometric composition on structural and magnetic properties of cobalt

ferrite,  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=0.2$  to  $1.0$ ), J. Appl. Phys. 111 (2012) 07D704. doi: 10.1063/1.3670982

[32] M.P. Gómez-Tena, J. Gilabert, J. Toledo, E. Zumaquero, C. Machí, Relationship between the specific surface area parameters determined using different analytical techniques, Qualicer 2014: XIII World congress on ceramic tiles. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2014.

5.2 ARTÍCULO 2

**FUEL EFFECT ON SOLUTION COMBUSTION  
SYNTHESIS OF  $\text{Co}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  PIGMENTS**



## FUEL EFFECT ON SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS OF $\text{Co}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ PIGMENTS

**AUTORES:** J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre

**REVISTA:** *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56 (2017) 215–225

**DOI:** 10.1016/j.bsecv.2017.03.003

### RESUMEN

En el presente estudio se analizó el efecto del combustible en la síntesis de pigmentos cerámicos tipo  $\text{CoCr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  ( $0 \leq \Psi \leq 1$ ), obtenidos mediante Síntesis por Combustión de una Disolución (SCD). Se seleccionaron tres tipos de combustible diferentes: urea, glicina y hexametilentetramina (HMT).

La caracterización de los pigmentos se llevó a cabo utilizando difracción de rayos X para el estudio de la estructura cristalina, microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX) para el análisis de la microestructura y composición química de las espinelas y espectrofotometría para la determinación de las curvas de reflectancia y coordenadas colorimétricas  $L^*a^*b^*$  de los vidriados a los que se incorpora el pigmento.

Todos los pigmentos obtenidos presentaron una textura altamente esponjosa y con muy baja densidad aparente. Las estructuras cristalinas desarrolladas en todos los casos fueron tipo espinela Fd-3m. Sin embargo, tanto la cristalinidad como el tamaño de cristalito presentaron diferencias significativas dependiendo de la composición y combustible utilizado. El uso de glicina, junto con una composición más rica en cromo, favorecieron la reorganización de los iones para obtener estructuras más ordenadas y con mayor cristalinidad. El parámetro de red no pareció verse afectado por el combustible, aunque sí evolucionó con  $\Psi$  de acuerdo a la Ley de Vegard.

Todos los pigmentos, una vez introducidos en un vidriado cerámico transparente, desarrollaron colores intensos, mostrando un elevado poder colorante sin heterogeneidades ni defectos en superficie. A pesar de ello, el poder colorante mostró variaciones importantes por el efecto de la composición evolucionando desde tonalidades verde-azuladas a tonos azul intenso. Respecto al efecto del combustible, prácticamente no se evidenciaron variaciones, ya que se obtuvieron tonos de color similares entre las muestras, aunque sí es posible apuntar cierto efecto sobre la luminosidad ( $L^*$ ).





*Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56 (2017) 215–225

## FUEL EFFECT ON SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS OF $\text{Co}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ PIGMENTS

## EFECTO DEL COMBUSTIBLE EN LA SÍNTESIS DE PIGMENTOS $\text{Co}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ POR COMBUSTIÓN DE UNA DISOLUCIÓN

J. Gilabert<sup>1,\*</sup>, M.D. Palacios<sup>2</sup>, V. Sanz<sup>2,3</sup>, S. Mestre<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Castellón (Spain)

<sup>2</sup>Instituto Universitario de Tecnología Cerámica. Universitat Jaume I. Castellón (Spain)

<sup>3</sup>Departamento de Ingeniería Química. Universitat Jaume I. Castellón (Spain)

\*Corresponding Author (jessica.gilabert@itc.uji.es)

### Abstract

The fuel effect on the synthesis of a ceramic pigment with a composition  $\text{CoCr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  ( $0 \leq \Psi \leq 1$ ) by means of solution combustion synthesis process (SCS) has been studied. Three different fuels were selected to carry out the synthesis (urea, glycine and hexamethylentetramine (HMT)). Highly foamy pigments with very low density were obtained. Fd-3m spinel-type structure was obtained in all the experiments. Nevertheless, crystallinity and crystallite size of the spinels show significant differences with composition and fuel. The use of glycine along with the chromium-richest composition favours ion rearrangement to obtain the most ordered structure. Lattice parameter does not seem to be affected by fuel, although it evolves with  $\Psi$  according to Vegard's law.

Colouring power in a transparent glaze shows important variations with composition. On the other hand, fuel effect presents a rather low influence since practically the same shades are obtained. However, it exerts certain effect on luminosity ( $L^*$ ).

### Resumen

Se ha estudiado el efecto del combustible en la síntesis de pigmentos cerámicos tipo  $\text{CoCr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  ( $0 \leq \Psi \leq 1$ ), obtenidos mediante Síntesis por Combustión de una Disolución (SCD). Se seleccionaron tres tipos de

combustible diferentes: urea, glicina y hexametilentetramina (HMT). Todos los pigmentos obtenidos presentaron una textura altamente esponjosa y con muy baja densidad. Las estructuras cristalinas desarrolladas en todos los casos fueron tipo espinela Fd-3m. Sin embargo, tanto la cristalinidad como el tamaño de cristalito presentaron diferencias significativas dependiendo de la composición y combustible utilizado. El uso de glicina, junto con las composiciones más ricas en cromo, favorecen la reorganización de los iones para obtener estructuras más ordenadas y con mayor cristalinidad. El parámetro de red no parece verse afectado por el combustible, aunque sí evoluciona con  $\Psi$  de acuerdo con la Ley de Vegard.

El poder colorante desarrollado por los pigmentos, una vez introducidos en un esmalte cerámico transparente, muestra variaciones importantes por el efecto de la composición. Por el contrario, prácticamente no se aprecia el efecto del combustible, ya que se obtienen tonos de color similares entre las muestras. Sin embargo, sí es posible destacar cierto efecto sobre la componente responsable de la luminosidad ( $L^*$ ).

Keywords: Solution combustion synthesis, pigment, spinel, colour, crystalline structure

Palabras clave: Combustión síntesis, pigmento, espinela, color, estructura cristalina

## 1 Introduction

Traditionally, ceramic pigments have been obtained by means of a long-established process which involves solid state reactions between oxides. The technology requires applying really high temperatures ( $\sim 1300$  °C) and long soaking times [1] which results in pigments with high particle sizes which need an intensive grinding. Therefore, new wet-chemical methodologies have been recently developed in order to overcome these limitations of the traditional ceramic process. Some authors have studied in depth the sol-gel route [2, 3], the co-precipitation method [4, 5] as well as other alternative routes like the polymeric precursor method [6-8]. These advanced processes allow controlling the stoichiometry as well as obtaining well-developed spinel-type structures with high purity, which fosters an improvement in the colouring power.

Solution combustion synthesis (SCS) has emerged as an innovative wet-chemical method to synthesize ceramic materials like pigments. Low-particle size products are obtained by means of SCS, using short reaction times and moderate temperatures [9]. This synthesis technique is suitable to overcome some important disadvantages of the traditional process. From an economic and technical point of view, SCS involves lower preparation costs, as is easy to scale up. In addition, SCS generates very homogeneous pigments as foamy masses made up of nanosized grains, without needing a further intense milling process. This last property makes SCS pigments really useful for inkjet technology which requires submicronic particle sizes.

SCS synthesis is carried out by mixing a concentrated aqueous solution of precursors (nitrates are frequently used) with a specific fuel (urea, hexamethylenetetramine, glycine, hydrazine and their derivatives, etc.). After stirring the solution to mix the reactants at atomic scale, water is evaporated in a fast-heating process up to 500 °C so that the remaining solid sediment ignites to burn spontaneously in a highly exothermic reaction, providing enough energy to synthesize the desired product. The release of large quantities of gases during the reaction ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{N}_2$ ) generates a product with a foamy appearance.

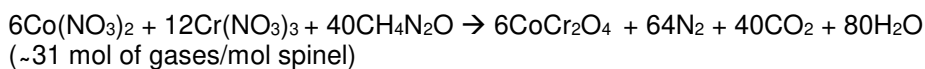
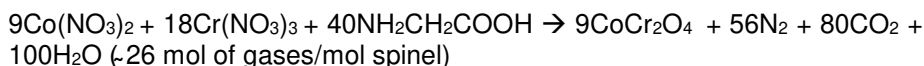
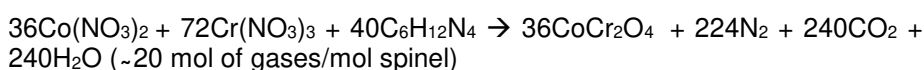
SCS is a broadly used technique to synthesize large number of inorganic materials, either simple or mixed oxides [10-15]. Spinel is one of the most characteristic group SCS has worked in [9], because a relevant number of pigments included in CPMA classification, have this structure [16]. Spinel-type materials have been perfectly developed using SCS method according to what Patil et al. [17, 18], Costa et al. [19], Ianos et al. [20] or Mimani et al. [21] have reported. In addition, Mestre et al., in previous works, demonstrated that SCS was also adequate to synthesize complex spinels using urea as fuel [22, 23].

Many variables must be considered when developing a new pigment by SCS: mixture composition, fuel, solution concentration or even thermal treatment are some of the most important [24, 25]. The selection of the suitable fuel is supposed to be a critical parameter because it is responsible for modifying the mechanism and kinetics of the combustion and, consequently, it grants the possibility to control the product characteristics. Many fuels are reported to ignite a SCS mixture, being the urea the most frequently used by their low cost and harmlessness. However, every fuel could act in different ways and, as a consequence, its influence in the final product's properties should be analysed. There are no systematic studies about the feasibility of selecting the right fuel to develop new or improved spinel pigments with higher colouring power. As a consequence, this research is aimed to study the synthesis of mixed spinels  $\text{Co}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  to evaluate the fuel influence into the pigment final properties (mainly crystallinity and tinting strength). Green  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  and blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  were the original spinels selected to develop the study because they are two of the most characteristic spinels used in the traditional ceramic industry [26, 27].

## 2 Materials and methods

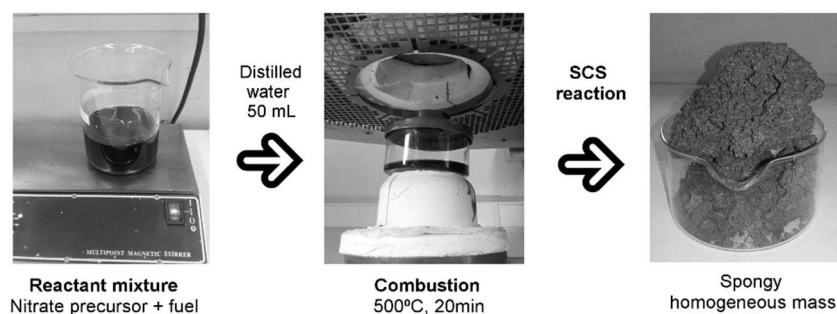
Samples were formulated following the general formula  $\text{CoCr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  ( $0 \leq \Psi \leq 1$  in steps of 0.2). Three different fuels were selected in order to study the effect of the fuel nature in the synthesis of the pigments, urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), glycine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) and hexamethylenetetramine (HMT,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ). They are the most popular and attractive fuels to yield highly uniform, complex oxide ceramic powder with precisely controlled stoichiometry.

The molar reaction for one of the composition with each fuel is shown as an example:

**Spinel reaction using urea as a fuel:****Spinel reaction using glycine as a fuel:****Spinel reaction using HMT as a fuel:**

The precursor nitrates from the corresponding metal ions of each composition and the selected fuel were weighted following the reaction stoichiometry and dissolved in 50 mL of distilled water (all reactants from Panreac Química, S.A.U., Spain). Three different series of data were obtained depending on the fuel used. In the first series of experiments 24g of urea were used. The second series was carried out with 20g of glycine and the third one with 9.3g of HMT.

The aqueous solution contained in a 700 mL Pyrex dish was inserted into a muffle furnace stabilized at 500 °C (BLF 1800, Carbolite Furnaces Ltd, UK). The sample was maintained 20 min at maximum temperature before cooling the kiln camera to ambient temperature (Fig. 1).



**Figure 1** Scheme to detail experimental method to synthesize pigments by SCS

During soaking time, the sample dries, boils, foam ignites and burns achieving temperatures around 1500 °C [9]. When the furnace is opened, the product presents a spongy aspect, and practically all the container volume is fulfilled. Finally, the pigment was milled for 15 min in a ball mill, using agate jars and water as a fluid (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Germany).

The mineralogical characterization of the structures was carried out by XRD (Theta-Theta D8 Advance, Bruker, Germany), with CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ ). The generator settings were 45 kV and 40 mA. The XRD data

were collected in a  $2\theta$  of 5–90° with a step width of 0.015° and a counting time of 1.2 s/step by means of a VANTEC-1 detector. The diffraction patterns were treated by the Rietveld analysis program DIFFRACplus TOPAS (4.2 version), assuming a pseudo-Voigt function to describe peak shapes. The refinement protocol included the background, the scale factors and the global-instrument, lattice, profile and texture parameters. In addition, simultaneous thermal analyses were carried out to assure the perfect development of combustion. Both differential and thermogravimetric analyses were conducted using a TGA-SDTA 851E/160 (Mettler Toledo, Switzerland). Approximately 20 mg of the samples were weighted in a platinum vessel and subjected to a thermal treatment from 25 to 1000 °C at 10 °C/min of heating rate using a dynamic air atmosphere (50 mL/min flow).

The evolution of sample morphology was studied carrying out microstructural and particle size tests. Sample microstructure was analysed by means of FEG-SEM technique (QUANTA 200F, FEI Co, USA). Energy-dispersive X-ray microanalysis instrument (Genesis 7000 SUTW, EDAX, USA) coupled to the FEG-SEM was used to determine pigment's chemical composition. Particle size distribution was determined using laser diffraction equipment (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd, UK). The size distribution was calculated using the MIE theory in order to interpret the light scattering signal collected by the detectors. The calculations were made considering the refractive index of the pigment (RI) and their absorption coefficient value (CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> RI=2.08, C<sub>abs</sub>=1; CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> RI=1.74, C<sub>abs</sub>=0.1). A wet dispersion of the samples was used. The sample was mixed in a hexametaphosphate diluted solution to disperse the particles. A 5-minute ultrasonic bath was further applied in order to completely individualise the particles. Finally, the sample was mechanically stirred before it was fed into the instrument.

The colouring power of every sample was measured by inserting the pigments in 2/98 % wt. proportion into a transparent glaze (classified as a single-fired porous tile glaze with 0.5% Na<sub>2</sub>O 4.0 % K<sub>2</sub>O, 15.3% CaO, 0.9 MgO, 9.0% ZnO, 7.4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 59.5% SiO<sub>2</sub> chemical composition). Immediately, a fired wall tile was coated with this mixture, which were fired together in an electric laboratory kiln according to a thermal cycle of single-fired floor tiles (maximum temperature 1100 °C and 6 min of soaking time). The spectrophotometric curve and CIE Lab chromatic coordinates of the glazes were determined using CIE Illuminant D<sub>65</sub> and CIE 10° standard observer (Color Eye 7000A, X-Rite Inc, USA).

### **3 Results and discussion**

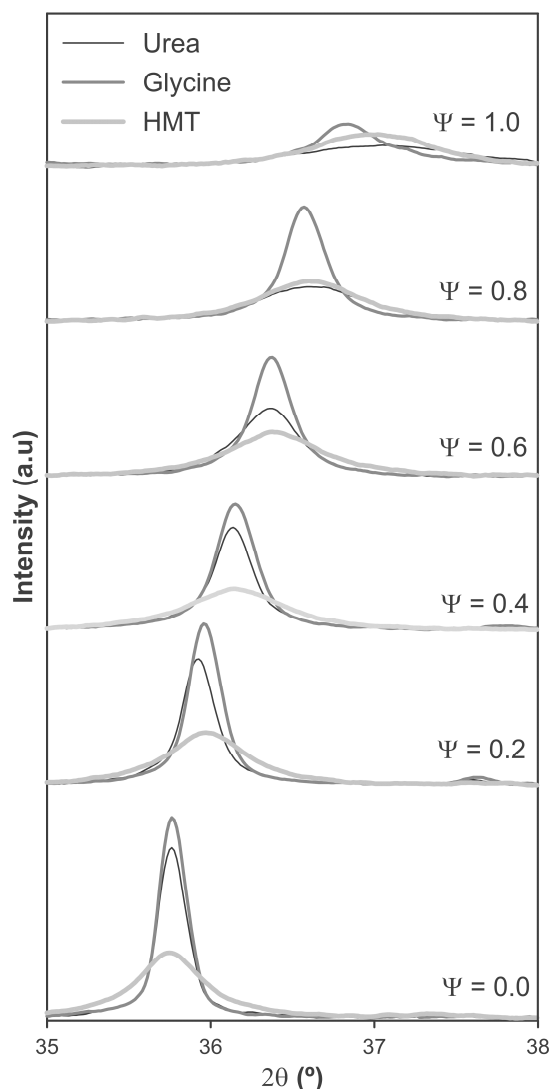
The synthesis experiments generated products with a foamy aspect, which occupied the whole volume of the combustion container. These products presented homogeneous and intense colours, not being observed any gradient in the whole spongy volume which pointed to some kind of ion segregation. Colour palette ranged from light greens, passing through dark green until obtaining intense blues. Pigments showed no difficulties to disaggregate until obtaining a finely grained powder.

### 3.1 Crystalline structure

XRD results show that all as-formed pigments had developed spinel structure (Fd-3m, face centred cubic crystal structure), characteristic of the target ceramic pigments [28], independently of composition and fuel (Fig. 2). In practically all samples, there is no evidence of additional peaks related to non-reacted oxides or other intermediate reaction products which could be formed instead of the spinel structure. Only in the sample with  $\Psi=1$  carried out with glycine the presence of an aluminium hydroxide in low proportions was identified, but it didn't appear again in the rest of samples. This phase could be present because of some aluminium cation that had not been completely integrated in the spinel structure during combustion, remaining as a very reactive alumina, which was hydrated during the wet milling. Nevertheless, its weight proportion was barely noticeable, practically less than 5% wt. and there was no a repetitive pattern observed in the rest of compositions. Thus, it is possible to consider that the combustion process among components was carried out in a highly effective way.

Despite developing the same spinel-type structure, a noticeable effect on crystallinity depending on the composition and fuel has been clearly produced. The developed structures show higher crystallinity when their composition was near to  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  ( $\Psi=0$ ) and it progressively decreases as the amount of  $\text{Al}^{3+}$  ions enriches the composition, independently of the fuel selected. As matter of fact, crystallinity is considerably reduced as  $\Psi$  grows until obtaining a low-crystallinity product when the composition reaches  $\Psi=1$ . It means that pure spinel  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  presents the lowest capacity of crystallization for the same combustion conditions. Furthermore, it is observed a progressive evolution of the characteristic angle towards higher values, being more pronounced as the crystallinity of the sample decreases. As reported in previous works [22], the low crystallinity for  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel is caused by the fast kinetics of the reaction that prevents the cation reorganisation, and consequently it makes it difficult to crystallize. This phenomenon happens in a more pronounced way as spinels are richer in aluminium.

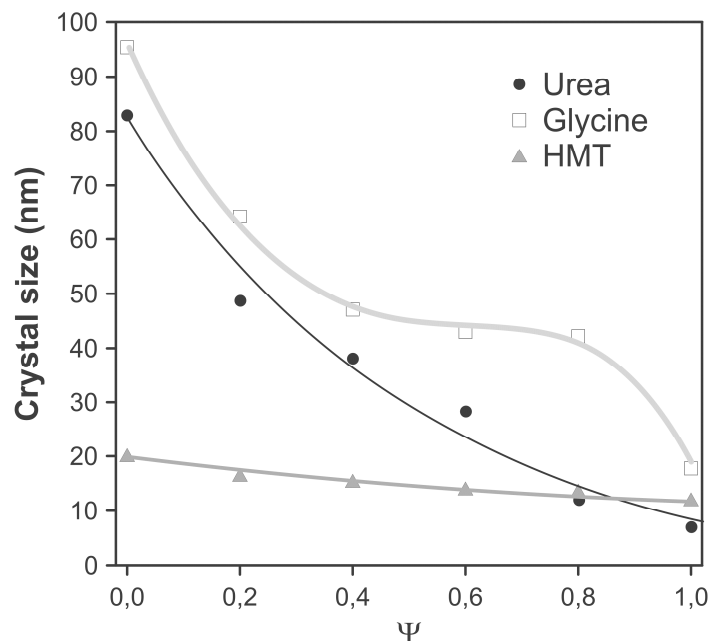
Fuel has an important effect over crystallinity. Either the areas or the peak heights in Fig. 2 are evidently dependent of the fuel used in the synthesis process. Glycine favours the spinel-structure formation since allows to obtain pigments with the highest crystallinity for every composition. Even when pure  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel is synthesized, glycine leads to certain crystallinity that was impossible to obtain with the other fuels. By the contrary, HMT is the fuel less prone to spinel crystallization as the pigments obtained with HMT show the lowest peak intensity for compositions that crystallizes with the other two fuels. However, the decreasing crystallinity of the obtained pigments with  $\Psi$  is practically regular in all compositional range, not being observed too pronounced changes in any case. Finally, the behaviour of urea is intermediate between the other fuels. Urea's effect is similar to glycine's for the compositions richer in Cr ( $\Psi \leq 0.4$ ), but for compositions richer in Al its effect resembles to HMT.



**Figure 2** Evolution of the XRD's main reflection ( $I_{100}$ ) of the pigments versus  $\Psi$  and fuel

A decrease in crystallite size of the pigments was observed as their aluminium content grows (Fig. 3). The evolution was more important when glycine and urea were used, while the HMT fuel showed a smooth reduction, practically constant, without any noticeable variation of crystallite size. The most remarkable trend is the glycine curve. A substantial decrease of crystallite size is observed as  $\Psi$  increases, until reaching an inflexion point when the pigment runs out of chromium in the structure ( $\Psi=1.0$ ). Thus, the combination Cr-glycine is the optimum to obtain the highest crystallite sizes (the most favourable case develops sizes around 100 nm) and favour spinel

crystallisation. No spinel-type structure obtained by means of SCS combustion, reported until this moment, had reached so considerable crystallite sizes [9].

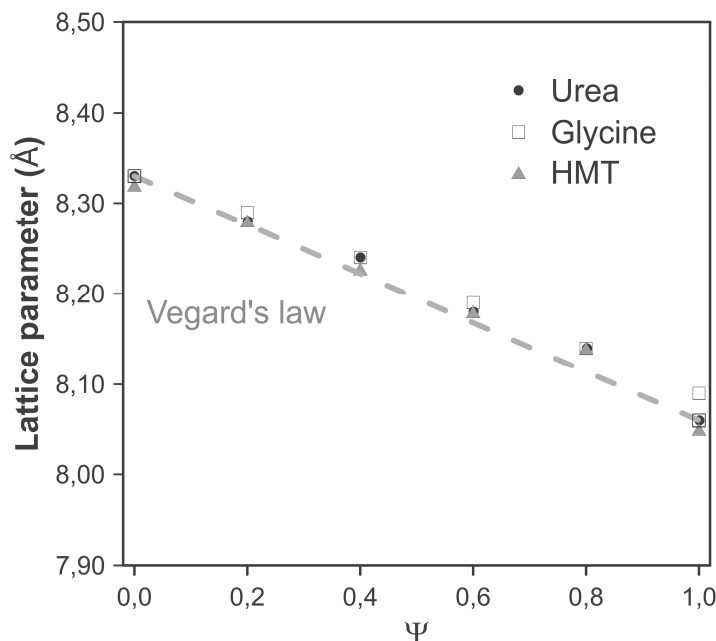


**Figure 3 Evolution of crystallite size depending on parameter  $\Psi$**

The mechanism of pigment formation is different depending on the selected fuel. Concretely, the three of them act as fuels being decomposed with frothing as a result of the formation of  $\text{Co}/(\text{Al}, \text{Cr})(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$  gel along with other secondary products like urea nitrate, biuret,  $\text{HNCO}$  and  $\text{NH}_3$  [9, 24, 25]. The mixture then foams due to the formation of gaseous decomposition products as intermediates, yielding to enormous swelling. These gas products are hypergolic in contact with each other and, as a result, the foam they develop breaks out with a flame because of their generation (flame temperature ranging from 1100 to 1500 °C). The whole foam further swells and heats to incandescence, generating the pigment spinel structure. The main difference between fuels lies in the molar ratio of emitted gases/spinel formed. The higher the amount of gaseous products released during combustion, the higher the porous voluminous masses are obtained, but the lower the maximum temperature they achieve in the process because they loss more heat. In the case of urea, glycine and HMT, the ratio is approximately 31, 26 and 20 mol gas/spinel respectively. In addition, the case of glycine is even more complex because it adds another effect in the combustion process since it complexes the metal cations (Co, Cr, Al) increasing their solubility and preventing selective precipitation as the water evaporates [29]. Crystallinity evolution observed in Fig. 2 and Fig. 3 can be explained according to these dissimilarities among fuels since their evolution during the combustion reaction alters the



properties of the resulting products. In this case, the glycine process yields spinels with high crystallinity because it favours the atomic contact among metal ions to develop spinel structure.



**Figure 4 Comparison of cell parameters of the spinel with the prediction of Vegard's law, based on the ICCD data from the spinels  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  ( $\Psi=0.0$ ) and  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ( $\Psi=1.0$ )**

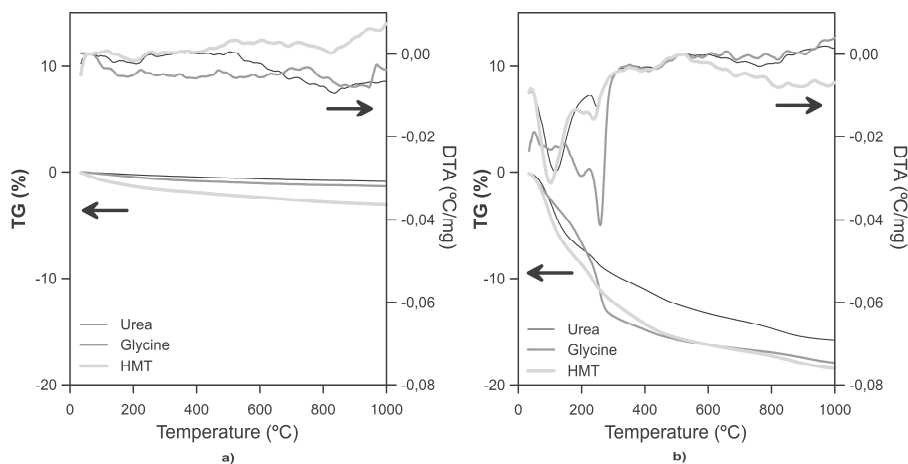
On the other hand, certain correlation between the fluffy aspect and crystallinity grade was observed, but further studies should be carried out in order to explain this phenomenon. No clear conclusion was obtained with only the  $\text{CoCr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  system.

Spinel's lattice parameters show no remarkable differences when fuel was modified and are a linear function of composition (Fig. 4), which was in accordance to the theoretical behaviour defined for solid solutions by Vegard's law. Concretely, lattice parameters calculated range from theoretical values of pure spinel  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  (reported value 8.33 Å [30]) to the  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  values (8.06 Å [31]), whose behaviour is consistent with the higher ionic radius of the  $\text{Cr}^{3+}$  ion (0.62 Å) with respect to the  $\text{Al}^{3+}$  ion (0.39 Å [32]).

The coincident lineal trend observed for all fuels points out that spinel unit cell doesn't depend on the nature of the fuel added to the system but on the nitrates mixture composition and, more concretely, on the ionic radius of the elements. In previous works carried out by Mestre et al. [23] and other authors [33, 34] no lineal trends were observed in mixed spinels. On the contrary, all cases deviate somehow sharply from the Vegard's law.

### 3.2 Thermal analysis

XRD analysis identified additional crystalline phases apart from spinel in one case ( $\Psi=1.0$  and glycine). So that, in order to verify the thermal stability of the pigments developed during the SCS synthesis, a simultaneous thermal analysis was carried out on the pigments obtained with the most extreme compositions ( $\Psi=0.0$  and  $\Psi=1.0$ ) for all fuels. The  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  pigments, which have higher crystallinity and crystallite size, hardly experience a loss of mass and no significant endothermic or exothermic transitions are observed during the test (Fig. 5 a). Nevertheless, the thermal behaviour of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  was completely different because important mass changes were observed (around 15% wt.), associated to endothermic peaks (Fig. 5 b). This difference pointed out that not all synthesized pigment rearranges completely in spinel-type structure, but other phases can appear. Moreover, taking into account DTA curves for the  $\Psi=1.0$  pigments, two characteristic endothermic peaks are observed, independently of the fuel used. The first endothermic peak appears around 100 °C, which could be related to adsorbed water. The second peak, and more important as far as the reaction development is concerned, is registered at approximately 270 °C. This peak is attributed to the presence of aluminium hydroxide in the pigments since it is associated with the loss of OH-groups [35]. This aluminium hydroxide phase was identified by XRD in one of the samples, but the STA test corroborated the suspicious that this compound is also present in the pigments with the same nominal composition, but in a nearly amorphous state, or in a proportion under the detection limit of XRD.



**Figure 5 Simultaneous thermal analysis of the two pure spinels and with the three fuels: a)  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  ( $\Psi=0.0$ ), b)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ( $\Psi=1.0$ )**

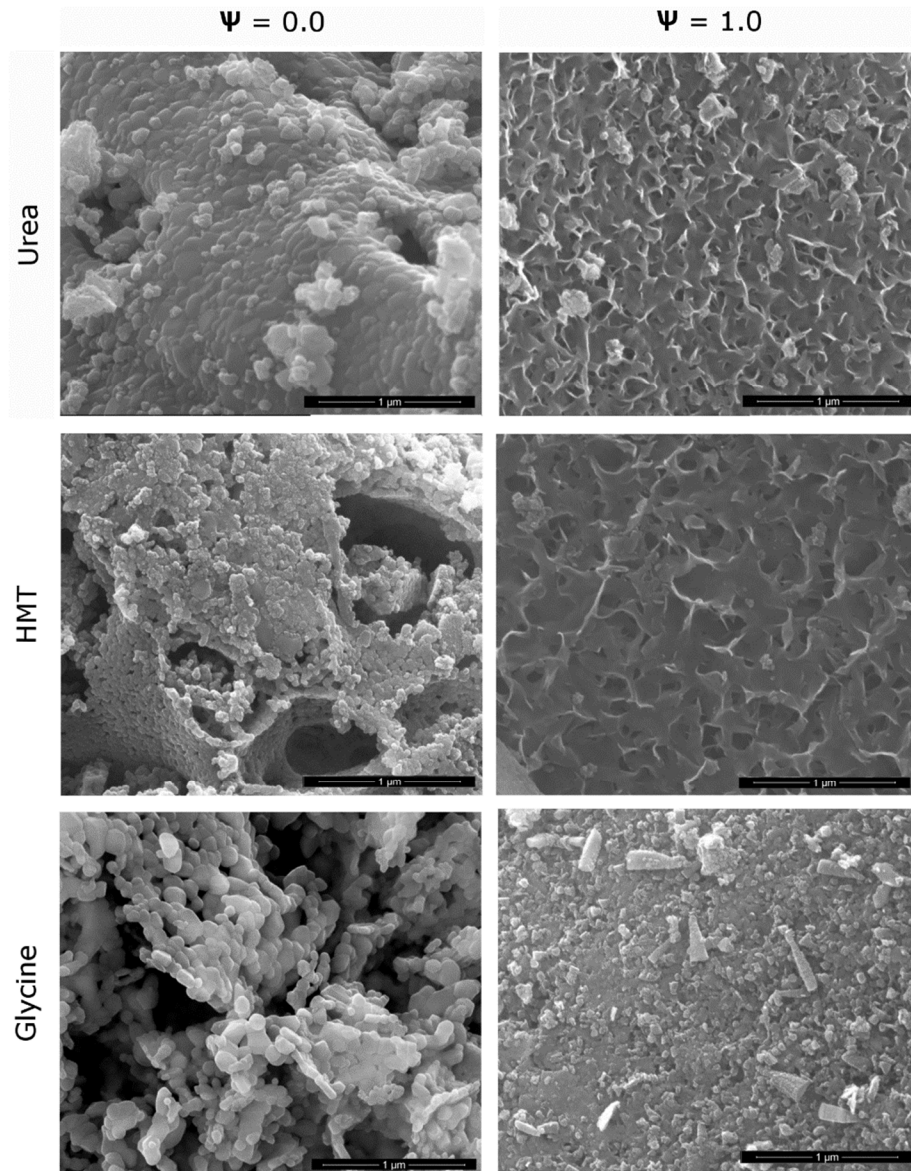
According to STA results, none of the fuels allows to obtain exclusively spinel structure for compositions with  $\Psi=1.0$ , because it has been clearly demonstrated that some aluminium oxide remains in combustion's product and, consequently, it became hydrated during the wet-milling process. Thus,

hydroxides are generated and the pigment thermal stability reduces considerably. Nevertheless, it must be said that the presence of hydroxides is not a severe inconvenient in colour development since these crystal phases are decomposed at low temperatures, avoiding the generation of any kind of defect on the final glaze surface. However, it is a factor to take into account for the process scale-up because it has been confirmed that the lower the crystallization is, the lower the likelihood to obtain a monophasic product with all ions integrated.

### **3.3 Morphological characterization**

A morphological analysis of the extreme spinels ( $\Psi=0.0$  and  $\Psi=1.0$ ) was carried out in order to identify the shape and size of the nanostructures developed during the synthesis. The MEB micrographs showed that composition and fuel influence the microstructure of the pigments (Fig. 6). The structure of CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigment synthesized with urea ( $\Psi=0.0$ ), consisted of well-sintered submicronic round-shaped grains. The rounded morphology of grains was maintained in the samples obtained with the two other fuels, but the densification decreased in the order urea > HMT > glycine. As a consequence, glycine generated a product with a more open structure. In addition, HMT generates the grains with lower size, and it seems that they were small cracks between them. The CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigment ( $\Psi=1.0$ ) showed a broader range of microstructures. The samples obtained with urea and HMT presented laminar-shape grains with an appreciable porosity between them, being of higher size the grains and the pores obtained with HMT. By contrast, glycine generated a pigment with mainly rounded but also prismatic grains, with lower porosity.

All observations correlated with crystallinity behaviour and, at the same time, with specific surface area results are shown in table 1. Specific surface area was considered as an important parameter which allows the detection of microstructural changes in pigments. In the light of the results, the higher the sample crystallinity, the bigger the grain size and more rounded his shape, being directly correlated with low specific surface area values. This phenomenon was justified because the described grains were forming agglomerates with low porosity and smooth surfaces. On the contrary, when morphology consisted of laminar-shaped grains ( $\Psi=1.0$ ) and a reduced thickness, the samples were sintered in a different way and resulted in porous agglomerates, favouring a sharp increase in specific surface area. As a result, it can be concluded that Cr-rich spinels synthesized with glycine promote the highest crystallisation of the pigment, allowing spinels to develop a spongier aspect with the lowest specific surface area. On the other hand, low-crystallinity spinels (Al-rich pigment with urea of HMT) generate high specific surface area pigments because of the laminar shape of the grains, and the high porosity.



**Figure 6 SEM micrographies obtained for simple pigments ( $\Psi=0.0$  and  $\Psi=1.0$ ) depending on the used fuel**

The particle size distribution of the wet-milled samples ( $\Psi=0.0$  and  $\Psi=1.0$ ) was also measured. Characteristic diameters from cumulative sample size distribution are shown in table 1. Diameters  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$  are the cut-off size particle below which 10%, 50% and 90% of the total particles volume lies. As reported, particle size is an important parameter to control in pigments. To give a good tinting strength, ceramic pigments should have an optimum particle size

of 1-10  $\mu\text{m}$  and possess a high refractive index (1.8-2.0) [9]. Both conditions are accomplished by synthesized pigments in this report, since the average particle diameter was around 8  $\mu\text{m}$  in all cases and no significant differences were observed. It means that final particle size is basically controlled by the milling process and not by the synthesis parameters. Probably, if the particle size interval corresponding to inkjet inks would have been reached, the differences in the microstructure of the pigments will have been reflected in the particle size distribution of the pigments.

**Table 1 Physical characterization of extreme pigments ( $\Psi=0.0$  and  $\Psi=1.0$ ) with the three fuels: Specific surface area and characteristic diameters from particle size distribution**

Composition	Fuel	$S_e$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
$\Psi=0.0$	Urea	11.8	1.1	8.8	20.8
	Glycine	10.4	0.8	5.5	16.4
	HMT	44.6	1.3	8.8	20.4
$\Psi=1.0$	Urea	221	1.6	6.0	18.9
	Glycine	95	2.4	8.5	21.4
	HMT	196	2.1	9.4	26.4

Parameters of particle size and specific surface area evolve in a different way. The reason lies in the porosity of particles. The most crystalline samples showed a practically smooth surface of particles (agglomerates of grains), but the less crystalline samples presented a significant intergrain porosity responsible for increasing specific surface area [36], as it can be seen in Fig. 6.

As mentioned before, both the dissimilar morphological microstructure and the differences observed in the grain size are the result of the way the fuels act during combustion. The main factors are the quantity of emitted gases and the homogeneity of ions in the mixture. In addition, higher flame temperature is reported to be responsible for particle's sintering [25]. Considering that a spongy microstructure is highly recommendable for ceramic pigments intended to inkjet inks because they could be milled with a lower effort, glycine seems to be the choice for developing spinel pigments with SCS method, since it allows obtaining pigments spongier than with the other investigated fuels.

### 3.4 Chemical analysis

EDX analyses were carried out in the most extreme compositions ( $\Psi=0.0$  and  $\Psi=1.0$ ), in order to check the effectiveness of the SCS method from the chemical point of view. Previous reports conducted in this regard have already demonstrated a fairly good correlation between theoretical and experimental composition of the solid solutions between spinels synthesized by SCS [23]. Table 2 and 3 show the molar percentage of both extreme spinels versus the fuel used.

**Table 2 Atomic composition of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  spinels measured in the outside and inside parts of the particles**

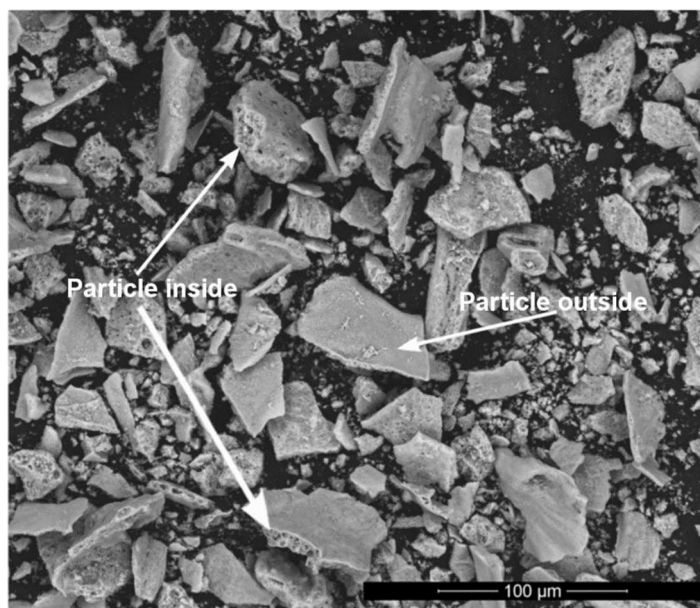
Composition	Fuel	Co (%at.)	Cr (%at.)	O (%at.)	Particle zone
$\Psi=0.0$	Urea	26	11	63	Outside
		28	14	59	Inside
	Glycine	24	12	64	Outside
	HMT	23	13	64	Outside
		28	14	58	Inside
Theoretical value for $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ spinel		28	14	57	

**Table 3 Atomic composition of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinels**

Composition	Fuel	Co (%at.)	Al (%at.)	O (%at.)
$\Psi=1.0$	Urea	26	13	61
	Glycine	24	11	65
	HMT	25	13	62
Theoretical value for $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ spinel		29	14	57

According to results, both compositions presented oxygen contents higher than theoretical values. In addition, during the study of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  spinels, it was

observed the presence of zones inside the particles which had a different composition from the one measured at the surface (Fig. 7). In these internal zones, the composition increased their cobalt and chromium content, practically equalling the theoretical values. This effect was not evidenced in Al-rich composition.



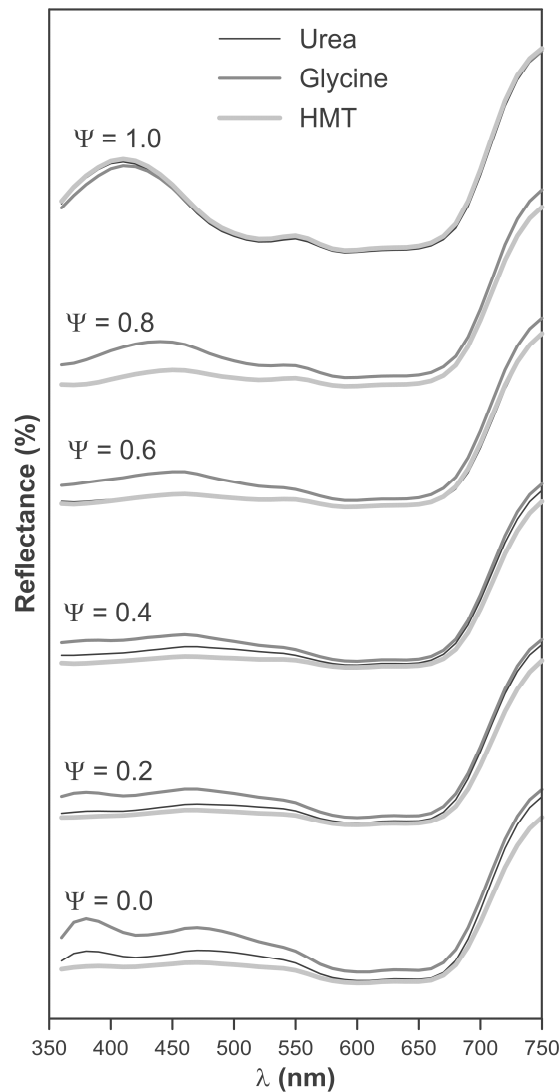
**Figure 7** Micrography obtained for  $\Psi=0.0$  with urea as fuel showing the two different parts of the particles: inside and outside

An interpretation can be proposed for the facts described. The wet-milling process causes hydration of the particles, and consequently an increase in oxygen content. However, this phenomenon only affects the surface of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  particles as their interior has nearly the expected composition. On the contrary, the hydration is more significant in  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  particles, due to the presence of a fraction of unreacted alumina. This hypothesis is consistent with the STA results, which showed a clear loss of mass in  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  samples, but very small loss in  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  samples. In addition, no significant differences were observed among samples when fuel effect was compared. This also suggests that differences in chemical analysis are due to a later stage to the synthesis. Results indicate that SCS is an effective method for synthesizing spinels with high chemical homogeneity. However, wet-milling may cause the hydration of the less crystallized fraction, increasing the proportion of oxygen respect to the theoretical.

### 3.5 Determination of colouring power

Highly intense colours were obtained when adding synthesized pigments into the ceramic glaze. Neither colour loss nor attenuation was observed in any of

the samples. Thus, developed spinels showed high stability against the glaze during firing (which can be highly aggressive with pigment structures). In addition, no visual defects (like pinholes) or colour heterogeneities were present in the glazed samples. As a consequence, all synthesized spinels worked suitably as ceramic pigments, independently of the fuel used (which is related with crystallinity, crystal size or specific surface).



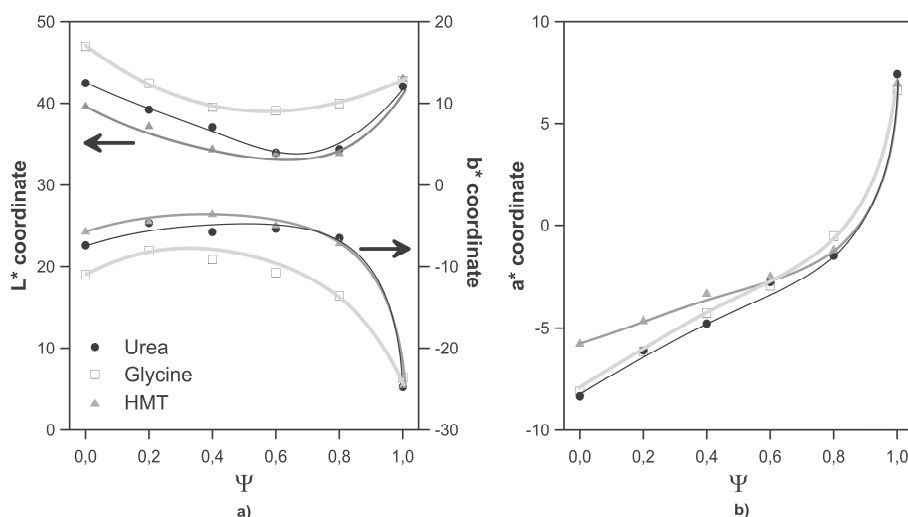
**Figure 8 Reflectance curves of the glazes that contain the synthesized pigments**

Obtained tones covered a wide colour palette from light green ( $\Psi=0.0$ ), passing through darker greens, to intense blue ( $\Psi=1.0$ ). The pigments obtained with



the three fuels presented a similar colour evolution with  $\Psi$ , a trend which was confirmed by the reflectance curves (Fig. 8). In consequence, the differences in crystallinity, crystal size or specific surface, exert little influence on the colouring power.

Broadly speaking, the evolution of the spectrophotometric curves can be interpreted considering that the  $\text{Al}^{3+}$  ion substitutes the  $\text{Cr}^{3+}$  ion. As a consequence, the broad but subtle absorption band between 350 and 550 nm, which is typical of green Cr-spinels, evolves to a better defined and intense absorption band characteristic of blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinels, which appears between 500 and 650 nm. In this last range the two characteristic transitions of  $\text{Co}^{2+}$  ion are produced according to Alarcon et al. [37]. The absence of  $\text{Cr}^{3+}$  ion in  $\Psi=1.0$  increases the reflectance of the spectrophotometric curve between 350 and 550 nm. There are no changes to remark when  $\lambda > 600$  nm, because this emission is typical for  $\text{Co}^{2+}$  ion. The fuel effect is not quite clear, but Fig. 8 seemed to point out that pigments synthesized with glycine generates glazes with a reflectance curve over the rest of the fuels, indicating that colours have a similar shade but with higher luminosity.



**Figure 9 Evolution of chromatic coordinates of glaze versus the pigment composition: a)  $L^*$  and  $b^*$  coordinates and b)  $a^*$  coordinate**

The evolution of glazes' CIELab chromatic coordinates with pigment composition is similar for the three fuels (Fig. 9).  $L^*$  coordinate show a minimum approximately when  $\Psi$  is around 0.8. Its evolution is progressive for  $\Psi < 0.8$ , which means that pigments darken progressively when  $\text{Al}^{3+}$  substitutes  $\text{Cr}^{3+}$  ion in the structure. However, the luminosity of the glaze increases in respect to the minimum when pigments are free of  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\Psi=1.0$ ).  $a^*$  coordinate undergoes a sharply variation, evolving from intense green shades when  $\Psi=0.0$ , to red shades as the system increases in  $\text{Al}^{3+}$ , but this trend intensifies for  $\Psi > 0.8$ .  $b^*$  coordinate for pigments with low content in aluminium

corresponds to a bluish shade which slightly loses intensity with  $\Psi$ , except for  $\Psi > 0.8$ , for which the blue component increases significantly.

Some subtle changes in colour development are observed when pigments are synthesized with glycine instead of urea or HMT. The  $L^*$  values are higher and  $b^*$  values are lower in all the range of compositions, indicating that obtained pigments have a little different colouring power. By contrast, the colouring power of the pigments obtained with HMT or urea was very similar. This fact can be interpreted considering that glycine generates the spongier pigments, which leave the surface grains more exposed to be attacked by the glaze, affecting directly to the intensity of the colour (lighter by the pigment's partial dissolution and bluer by the presence of  $\text{Co}^{2+}$  dissolved in the glaze). The more compact microstructure of the pigments obtained with urea and HMT offer a better protection against dissolution. In consequence, their colour is darker but with a higher  $b^*$  coordinate.

Spinel synthesized in this study show a high and relatively stable colouring power in spite of the differences in microstructure or crystallinity provoked by the fuel used in SCS process. This characteristic is very interesting from an industrial point of view because it opens the door to generate directly pigments suitable for inkjet inks, or at least with lower milling needs than the pigments synthesized by the traditional ceramic process.

## 4 Conclusions

SCS technique allows synthesizing mixed solid solution pigments between two pure spinels, following the composition  $\text{CoCr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  ( $0 \leq \Psi \leq 1$  in steps of 0.2). The nature and course of the decomposition products of the fuel and oxidiser seems to control the combustion behaviour.

Highly foamy pigments have been developed, being glycine the one that leads to the most voluminous and fluffy structures. The products showed the spinel-type Fd-3m structure, although in some specific cases some non-integrated aluminium generates oxides, which are highly reactive with water. Accused composition and fuel effects have been observed in crystallinity and crystallite size, whereas lattice parameter was only related with composition. The  $\text{Cr}^{3+}$ -richest compositions with glycine generated the best crystallized pigments with the highest crystallite size (up to approximately 100 nm). Regarding microstructural aspects, composition and fuel influenced the size and morphology of grains. However, particle size does not show significant variations neither because of composition nor fuel used, being the milling process the unique that controls the final particle size.

Finally, as far as colour development is concerned, all samples develop intense tones, with a high colouring power when added to a ceramic glaze, meaning good stability to be used as ceramic pigments. Cr-rich pigments allow obtaining higher green component while Al-rich spinels develop tones towards the blue component. Fuel effect has been only noticeable when brighter tones are wanted to be developed. Glycine generates the spongier pigments with

grains more exposed to be attacked by the glaze, affecting directly to the intensity of the colour, obtaining brighter colour hues.

SCS pigments are demonstrated to show high stability against temperature, fuel and glaze attack, which made it a suitable alternative to traditional process. Glycine fuel has revealed as the most suitable alternative to obtain pigments so as to be used in inkjet technology.

## **Acknowledgements**

The authors thank Universitat Jaume I for their support for the development of this research (Project Nr. P11B2015-04).

## **Bibliography**

- [1] P. Escribano, J.B. Carda, E. Cordoncillo, *Esmaltes y pigmentos cerámicos*, Faenza Editrice, Castellón, 2001.
- [2] S. Sanjabi, A. Obeydavi, Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel via modified sol–gel method, *J. Alloy Compd.* 645 (2015) 535–540. doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.107
- [3] P. Escribano, M. Marchala, M. L. Sanjuán, P. Alonso-Gutiérrez, B. Julián, E. Cordoncillo, Low-temperature synthesis of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by a modified sol–gel route: XRD and Raman characterization, *J. of Solid State Chem.* 178 (2005) 1978–1987. doi:10.1016/j.jssc.2005.04.001
- [4] I.V. Pishch, E.V. Radion, Use of the precipitation method in the synthesis of ceramic pigments, *Glass Ceram.* 62 (2005) 189-191. doi:10.1007/s10717-005-0069-2
- [5] I.V. Pishch, E.V. Radion, A pigment based on coprecipitated iron (III) and nickel (III) hydroxides, *Glass Ceram.* 53 (1996) 178–179. doi:10.1007/BF01166033
- [6] R.A. Candeia, M.A.F. Souza, M.I.B. Bernardi, S.C. Maestrelli, I.M.G. Santos, A. Souza et al. MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigment obtained at low temperature, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 183–190. doi:10.1016/j.materresbull.2005.07.019
- [7] L.K.C. de Souza, J.R. Zamian, G.N. da Rocha, L.E.B. Soledade, I.M.G. dos Santos et al. Blue pigments based on Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels synthesized by the polymeric precursor method, *Dyes Pigments* 81 (2009) 187–192. doi:10.1016/j.dyepig.2008.09.017
- [8] L. Gama, M. A. Ribeiro, B.S. Barros, R.H.A. Kiminami, I.T. Weber, A.C.F.M. Costa, Synthesis and characterization of the NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels by the polymeric precursors method, *J. Alloy Compd.* 483 (2009) 453-455. doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.111
- [9] K.C. Patil, M.S. Hedge, T. Rattan, S.T. Aruna, *Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion synthesis, properties and applications*, World Scientific Publishing, Singapore, 2008.

- [10] K. Suresh, K.C. Patil, A combustion process for the instant synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Mat. Sci. Lett.* 12 (1992) 572-574. doi:10.1007/BF00278328
- [11] J.J. Kingsley, K.C. Patil, A novel combustion process for the synthesis of fine particle  $\alpha$ -alumina and related oxide materials, *Mater. Lett.* 6 (1988) 427-432. doi:10.1016/0167-577X(88)90045-6
- [12] S.T. Aruna, K.C. Patil, Synthesis and properties of nanosized titania, *J. Mater. Synth. Proces.* 4 (1996) 175-176.
- [13] K. Nagaveni, M.S. Hedge, G. Madras, Structure and photocatalytic activity of Ti<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  (M = W, V, Ce, Zr, Fe and Cu) synthesized by solution combustion method, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 20204-20212. doi: 10.1021/jp047917v
- [14] M.A. Rodríguez, C.L. Aguilar, M.A. Aghayan, Solution combustion synthesis and sintering behaviour of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Ceram. Int.* 38 (2012) 395-399. doi:10.1016/j.ceramint.2011.07.020
- [15] B.M. Nagabhushana, R.P. S. Chankrandhar, K.P. Ramesh, C. Shivakumara, G.T. Chandrappa, Combustion synthesis, characterization and metal-insulator transition studies of nanocrystalline La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0≤X≤0.5), *Mater. Chem. Phys.* 102 (2007) 47-52. doi:10.1016/j.matchemphys.2006.11.002
- [16] Color Pigments Manufacturers Association (CPMA), Classification and chemical descriptions of the complex inorganic color pigments, fourth ed., Alexandria (VA), 2013.
- [17] K. Suresh, N.R.S. Kumar, K.C. Patil, A novel combustion synthesis of spinel ferrites, orthoferrites and garnets, *Adv. Mater.* 3 (1991) 148-150. doi: 10.1002/adma.19910030306
- [18] S.S. Manoharan, K.C. Patil, Combustion synthesis of metal chromite powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1012-15. doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04177.x
- [19] A.C.F.M. Costa, A.M.D. Leite, H.S. Ferreira, R.H.G.A. Kiminami, S. Cava, L. Gama, Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2033-2037. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.039
- [20] R. Ianoş, R. Lazău, P. Barvinschi, Synthesis of Mg<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> blue pigments via combustion route, *Adv. Powder Technol.* 22 (2011) 396-400. doi:10.1016/j.apt.2010.06.006
- [21] T. Mimani, S. Ghosh, Combustion synthesis of cobalt pigments: blue and pink, *Curr. Sci. India* 78 (2000) 892-896.
- [22] S. Mestre, M.D. Palacios, P. Agut, Solution combustion synthesis of (Co,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (9) (2012) 1995-1999. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.044

- [23] J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Characteristics reproducibility of  $(\text{Fe,Co})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  pigments obtained by solution combustion synthesis, *Ceram. Int.* 42 (2016) 12880-12887. doi:10.1016/j.ceramint.2016.05.054
- [24] M. C. Gardey Merino, A. L. Estrella, M. E. Rodríguez, L. Acuña, M. S. Lassa, G. E. Lascalea, P. Vázquez, Combustion syntheses of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  powders using different fuels, *Procedia Mater. Sci.* 8 (2015) 519-525. doi:10.1016/j.mspro.2015.04.104
- [25] K. Christine Stella, A. Samson Nesaraj, Effect of fuels on the combustion synthesis of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  spinel particles, *Iranian Journal of Materials Science & Engineering* 7 (2) (2010) 36-44.
- [26] M. Llusar, A. Forés, J.A. Badenes, J. Calbo, M.A. Tena, Guillermo Monrós, Colour analysis of some cobalt-based blue pigments, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1121-1130. doi:10.1016/S0955-2219(00)00295-8
- [27] S. A. Eliziário, M. A. Jeferson, S. J.G. Limac, C. A. Paskocimas, L. E.B. Soledade, P. Hammer, E. Longoa, A. G. Souza, I. M.G. Santos, Black and green pigments based on chromium–cobalt spinels, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 619–624. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.05.001
- [28] K.E. Sickafus, J.M. Wills, Structure of spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 82(1999) 3279–3292. doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x
- [29] A. Samson Nesaraj, Studies on materials and components for the intermediate temperature solid oxide fuel cells (ITSOFC), Ph.D. Thesis, Alagappa University, India, 2002.
- [30] International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF-4+ file, ICDD 04-014-1636.
- [31] International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF-4+ file, ICDD 04-008-3316.
- [32] D.R. Lide (Ed.), *CRC handbook of chemistry and physics*, 74th ed, CRC Press, Boca Raton, 1993.
- [33] J. Shou-Yong, L.Z. Jin, L. Yong, Investigation on lattice constants of Mg-Al spinels, *J. Mat. Sci. Lett.* 19 (2000) 225-227. doi:10.1023/A:1006710808718
- [34] I.C. Nlebedim, J.E. Snyder, A.J. Moses and D.C. Jiles, Effect of deviation from stoichiometric composition on structural and magnetic properties of cobalt ferrite,  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=0.2$  to  $1.0$ ), *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 07D704. doi:10.1063/1.3670982
- [35] D.N. Todor, *Thermal analysis of minerals*, Abacus Press, Tunbridge Wells, 1976.
- [36] M.P. Gómez-Tena, J. Gilabert, J. Toledo, E. Zumaquero, C. Machí, Relationship between the specific surface area parameters determined using different analytical techniques, *Qualicer 2014: XIII World congress on ceramic tiles*. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2014.

[37] J. Alarcón, P. Escribano, R.M<sup>a</sup>. Marín, Co(II) based ceramic pigments, Br. Ceram. Trans. J. 84 (1985) 170-172.

5.3 ARTÍCULO 3

**SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS OF  
(Co,Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PIGMENTS: INFLUENCE OF INITIAL  
SOLUTION CONCENTRATION**





## SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS OF (Co,Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PIGMENTS: INFLUENCE OF INITIAL SOLUTION CONCENTRATION

**AUTORES:** J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre

**REVISTA:** *Ceramics International*, 43 (2017) 10032–10040

**DOI:** 10.1016/j.ceramint.2017.05.019

### RESUMEN

En el presente artículo se estudió el efecto de la composición y concentración de la disolución inicial en la Síntesis por Combustión de una Disolución, de pigmentos Co<sub>1-Ψ</sub>Ni<sub>Ψ</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ Ψ ≤ 1). Se estudiaron tres niveles de concentración diferentes: 0.6, 1.2 y 2.4 M.

Experimentalmente, las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido combinada con análisis EDX y análisis térmico simultáneo (ATD-TG). Además, se utilizó la espectrofotometría para la medida de color de los vidriados que incorporaban los pigmentos sintetizados.

Independientemente de la concentración, todos los pigmentos sintetizados presentaron una estructura tipo espinela Fd-3m. A medida que se incrementó la proporción de Ni<sup>2+</sup> en la composición, se favoreció la aparición de una segunda fase cristalina con estructura tipo eskolaita (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), en porcentajes bajos. Por otro lado, la concentración modificó de forma considerable la capacidad de reorganización de los iones en la red cristalina, de modo que parámetros como la cristalinidad y tamaño de cristalito se vieron directamente afectados por dicha variable. De acuerdo con los resultados, un incremento de la concentración generó un aumento de la cristalinidad de la estructura y de su tamaño de cristalito, ya que se limita la posibilidad de segregación de iones y se favorece el contacto a nivel molecular entre los precursores de la reacción, mejorando la capacidad de organización de los iones en la red cristalina. El parámetro de celda, sin embargo, tan sólo se modificó en función de la composición, de acuerdo con la Ley de Vegard, a pesar de observarse una ligera desviación positiva respecto a la tendencia teórica.

La morfología del pigmento se modificó tanto con la composición como con la concentración. Las espinelas ricas en níquel presentaron granos redondeados; sin embargo, las muestras ricas en cobalto mostraron granos angulosos, más similares al hábito cristalino teórico de la espinela. Para Ψ=0.6 y la mayor concentración de la disolución inicial, el tamaño de grano

experimentó su máximo crecimiento, con unos bordes de grano perfectamente definidos y una estructura compacta.

El poder colorante fue intenso en todos los casos, no observándose una influencia significativa de la concentración de la disolución inicial. Por lo tanto, no se constató la necesidad de aplicar tratamientos térmicos adicionales. Los colores desarrollados abarcaron un amplio espectro de la paleta de color dentro de las tonalidades verdosas. La eliminación progresiva de cobalto generó un incremento importante de la luminosidad, una reducción de la componente verde y un cambio importante desde las tonalidades azuladas a las completamente verdosas. El presente estudio permitió desarrollar un tono verde prácticamente puro con la composición  $\Psi=0.5$ .

El método SCD se ha validado como una técnica altamente efectiva para la síntesis de pigmentos con estructura espinela ya que genera productos con un poder colorante elevado y estable frente a la variación de concentración de la disolución inicial.

*Ceramics International*, 43 (2017) 10032–10040

## **SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS of (Co,Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PIGMENTS: INFLUENCE OF INITIAL SOLUTION CONCENTRATION**

J. Gilabert<sup>a,\*</sup>, M.D. Palacios<sup>b</sup>, V. Sanz<sup>b,c</sup>, S. Mestre<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Castellón (Spain)

<sup>b</sup>Instituto Universitario de Tecnología Cerámica. Universitat Jaume I. Castellón (Spain)

<sup>c</sup>Departamento de Ingeniería Química. Universitat Jaume I. Castellón (Spain)

\*Corresponding Author (jessica.gilabert@itc.uji.es)

### **Abstract**

Initial solution concentration effect was studied on the synthesis of mixed spinels  $\text{Co}_{1-\Psi}\text{Ni}_{\Psi}\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq \Psi \leq 1$ ) obtained by Solution Combustion Synthesis. Fd-3m spinel structure was developed in all range of compositions analysed, regardless of the concentration. However, structural characteristics such as ion rearrangement and crystal size showed a noticeable dependence on the initial concentration, being the spinel network more ordered and with higher crystallite size as the concentration increased. Cell parameter, however, presented dependence on composition but not on initial solution concentration.

All as-synthesized pigments showed a significant colouring power in ceramic glazes without any significant influence of initial solution concentration. Therefore, a second thermal treatment was not needed. The coloured glazes covered a broad range of tones in the green section of colour space, which evolved as a function of composition.

Keywords: Powders: chemical preparation (A); colour (C); spinels (D); solution concentration

### **1 Introduction**

Submicronic materials with characteristic structural dimensions have been of interest for more than 20 years and continue to attract attention because of their unique properties [1]. Such materials have found a variety of applications in different branches of industry including microtechnology, biotechnology and surface coatings, as well as energy storage and conversion devices, such as fuel cells.

In the case of the traditional ceramic sector, submicronic powders are greatly welcomed when inkjet technology is wanted to be applied. Nanosized ceramic

pigments are needed in order to develop a good quality inks, which are able to pass through the printer nozzles without damaging the mechanical system. At the same time, pigments must be able to develop intense colours. These inks are currently manufactured by micronizing conventional ceramic pigments down to average diameters of 0.2-0.6  $\mu\text{m}$  [2]. To prevent print head nozzles from clogging, the most important requirement is to ensure that 99% of the pigment particles are less than 1  $\mu\text{m}$  in diameter [3,4]. This fact demands a very different approach to the comminution stage: from controlling average particle size during jet milling (conventional pigments) to ensure that practically all particles are submicronic.

A wide variety of techniques are used to obtain materials at microscale in industry. The most basic one used in ceramic sector is high-energy milling. However, this process is energy intensive and frequently consumes spare parts of the mill, resulting in high costs. Furthermore, this milling process presents the drawback of damaging ceramic pigment's crystalline structure and, as a consequence, their tinting strength is reduced [5]. All these inconveniences have encouraged companies and research centres to foster in the development of innovative synthetic routes with a lower cost of production of nanopigments with the optimum structure.

An alternative methodology that has stood out because of its capability for obtaining fine particles is the so-called solution combustion synthesis (SCS). This method is a combination of combustion and a reactive solution approach. SCS involves a self-sustained reaction in a solution of metal nitrates and different fuels as urea or glycine. The reaction between fuel and oxygen-containing species formed during decomposition of nitrates provides conditions for rapid high-temperature interaction [6]. The initial liquid solution of nitrate precursors, after fast preheating to moderate temperatures (500 °C) self-ignites over the whole volume (volume solution combustion mode (VSC)) leading to the formation of a very spongy mass with tailored composition.

SCS was reported to be a technology able to synthesize simple and complex oxides used as pigments or advanced ceramics [7-9]. It contributes to nanopigment development with special features [10-13] because of its characteristic combustion process. On one hand, the reactant mixing is really effective since starting media is an aqueous solution, which favours cations to be mixed on a molecular scale. On the other hand, under the appropriate conditions the high temperatures ( $\sim 1500$  °C) reached in the solution combustion synthesis method allow obtaining oxide products, as ceramic pigments are, with a high purity and good crystallinity [6]. Finally, as the whole combustion process is carried out in a few minutes (short reaction time), with the release of secondary products as a high volume of gases, there is an inhibition of particle size growth and a spongy microstructure development. These facts contribute to obtain a solid product with a very low bulk density, easy to mill.

Despite all advantages that SCS technology provides, the published studies are mainly focused on characterizing synthesized products and practically no information is available about the effect of modifying the process variables like

selected fuel, initial solution concentration or maximum temperature. Therefore, the aim of this study is centred on evaluating the effect of the initial solution concentration over the synthesis of pigments Co<sub>1-ψ</sub>Ni<sub>ψ</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> carried out by means of solution combustion synthesis. The solid solutions between spinels CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were selected as a result of being two of the most frequently pigments used in the ceramic industry, according to the Color Pigments Manufacturer Association (CPMA) [14]. The study is also intended to evaluate whether the final pigments are chemically and thermally stable against the ceramic glaze once applied.

## 2 Material and methods

Co<sub>1-ψ</sub>Ni<sub>ψ</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.0 ≤ ψ ≤ 1.0, in steps of 0.2) pigments were synthesized from their corresponding Co, Ni and Cr nitrates mixed with urea as fuel and water as a solvent (All reactants used were from Panreac Química, S.A.U. Spain). Urea proportion was calculated following the reaction stoichiometry in order to reach the combustion of the whole mixture. Table I shows the initial solutions' compositions. The proportion of water was changed in order to study the initial solution concentration effect in the synthesis of the pigments. Consequently, three complete series with different initial solution concentration of spinel precursors were prepared: 2.4 M, 1.2 M and 0.6 M, which from now on will be referenced as high, medium and low solution concentration, respectively.

Table I Composition of initial solutions

Ref.	ψ	Urea (g)	Co* (g)	Ni\$ (g)	Cr& (g)	H <sub>2</sub> O (mL)
S1	0.0	24.0	17.46	0.00	48.0	25 / 50 /100
S2	0.2	24.0	13.96	3.49	48.0	25 / 50 /100
S3	0.4	24.0	10.47	6.98	48.0	25 / 50 /100
S4	0.6	20.0	5.82	8.72	40.0	21 / 42 /84
S5	0.8	16.8	2.44	9.77	33.6	18 / 35 /70
S6	1.0	16.8	0.00	12.21	33.6	18 / 35 /70

\* Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

\$ Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

& Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O

The first aim was to maintain the volume of solution in each experiment constant, in order to avoid increasing the number of variables to be taken into account. However, due to the high volume of the combustion product obtained

in some experiments, it was necessary to readjust the original solution volume so as to avoid any contamination of the kiln chamber and their refractories.

All solutions were poured in a 700-mL pyrex container of 14 cm in diameter which was inserted in a preheated kiln at 500 °C (BLF 1800, Carbolite Furnaces Ltd, UK) during 20 min of soaking time. Then, the kiln was turned off and the as-synthesized pigment was progressively cooled down to ambient temperature.

Every pigment was wet milled to break the agglomerates in a ball mill using water as a fluid and agate jars (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Germany). Afterwards, the pigments were dried under infrared lights and sieved with a 200- $\mu$ m mesh.

Pigments were characterized from a chemical, microstructural, mineralogical, physical and colourimetric point of view. Chemical composition was determined by an energy-dispersive X-ray microanalysis instrument (EDX) (Genesis 7000 SUTW, EDAX, USA) coupled to a FEG-SEM (Field Emission Guns-Scanning electron microscope) (QUANTA 200F, FEI Co, USA) with which the microstructural characterisation was carried out.

Adsorption/desorption isotherms and specific surface area values were determined according to the BET method (Brunauer-Emmet-Teller) using nitrogen gas as adsorbate (Tristar 3000, Micromeritics, USA). Additionally, pore size distribution was obtained from the adsorption isotherms using the Barrett-Joyner-Halenda method (BJH).

Identification of crystalline phases and the posterior measurement of crystallite size and cell parameters evaluation were carried out by XRD (Theta-Theta D8 Advance, Bruker, Germany), with CuK radiation ( $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ ). The generator applied an intensity light source of 45 kV and 40 mA. XRD data were collected in a  $2\theta$  from 5 to 90° with a step width of 0.015° and a counting time of 1.2 s/step by means of a VANTEC-1 detector. Raw data were refined by Rietveld method using 4.2 version of the Rietveld analysis program DIFFRACplus TOPAS. A pseudo-Voigt function to describe peak shapes was assumed. The refinement protocol included the background, the scale factors and the global-instrument, lattice, profile and texture parameters.

To evaluate colour development, pigments were mixed in a proportion 2/98 wt% into a transparent single-fired porous tile glaze (chemical composition: 0.5% Na<sub>2</sub>O 4.0 % K<sub>2</sub>O, 15.3% CaO, 0.9 MgO, 9.0% ZnO, 7.4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 59.5% SiO<sub>2</sub>) and fired in an electric laboratory kiln according to a thermal cycle of single-fired floor tiles (maximum temperature 1100 °C and 6 min of soaking time). Spectrophotometric curves of the glazed tiles were obtained (Color Eye 7000A, X-Rite Inc, USA), and CIELab\* chromatic coordinates were calculated using CIE Illuminant D65 and CIE 10° standard observer.

### 3 Results and discussion

As-obtained pigments presented a highly fluffy texture, filling the whole synthesis glass container. Bulk density was quite low which made them easy

to disaggregate with a low effort. Pigment colours presented an evolution around the green tones, from a bluish green to a greyish green.

### 3.1 Chemical composition

EDX analysis of some of the synthesized pigments showed a good correlation with theoretical values according to the initial solution compositions (Fig. 1). When pure spinels were synthesized ( $\Psi=0.0$  and  $\Psi=1.0$ ) the differences among values were smaller than in solid solution spinels. However, it has to be taken into account that EDX method is semiquantitative and little oscillations around the exact value can be produced in some samples due to the lack of planarity of the spongy samples. This latter phenomenon is responsible for modifying the signal received by EDX detectors in order to determine the molar content. The lack of planarity of the samples affects particularly the oxygen percentage determination. In previous reports published about solid solutions of spinels, a good correlation between experimental and theoretical composition was demonstrated in all  $\Psi$  range [15]. For that reason, not all pigments developed in this study have been analysed by EDX, only the most representative pigments in this case.

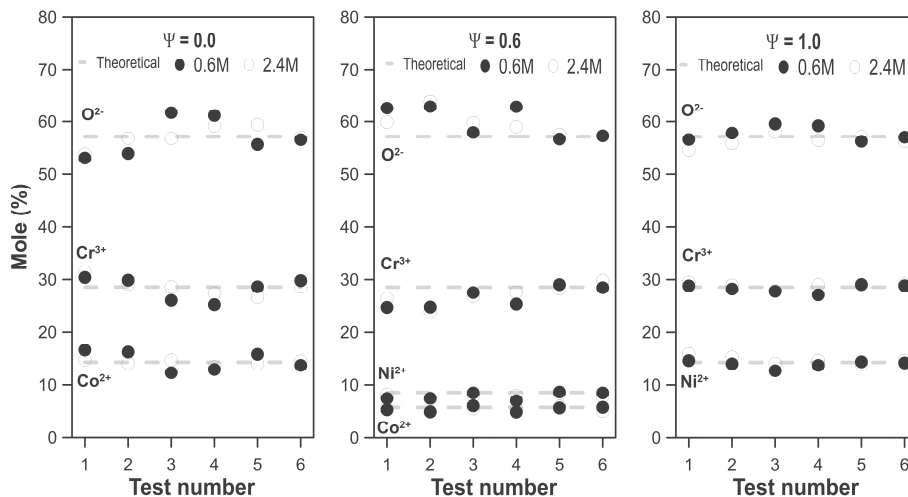
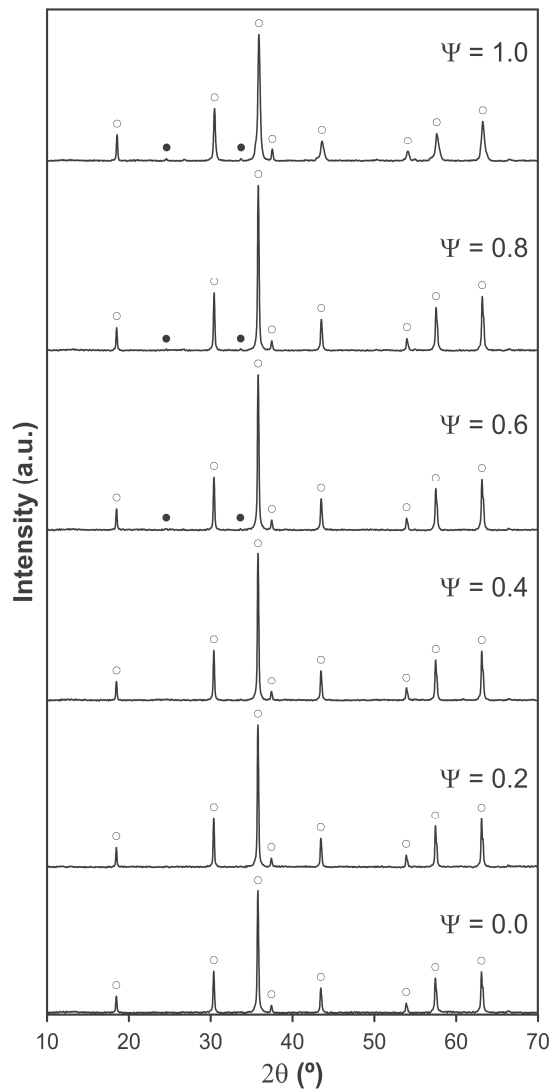


Figure 1 EDX chemical analysis of SCS spinels comparing experimental and theoretical values

According to obtained results, from a chemical point of view, SCS method allows obtaining homogeneous solid solutions of spinels with molar compositions practically adjusted to the theoretical ones.

### 3.2 Crystalline structures

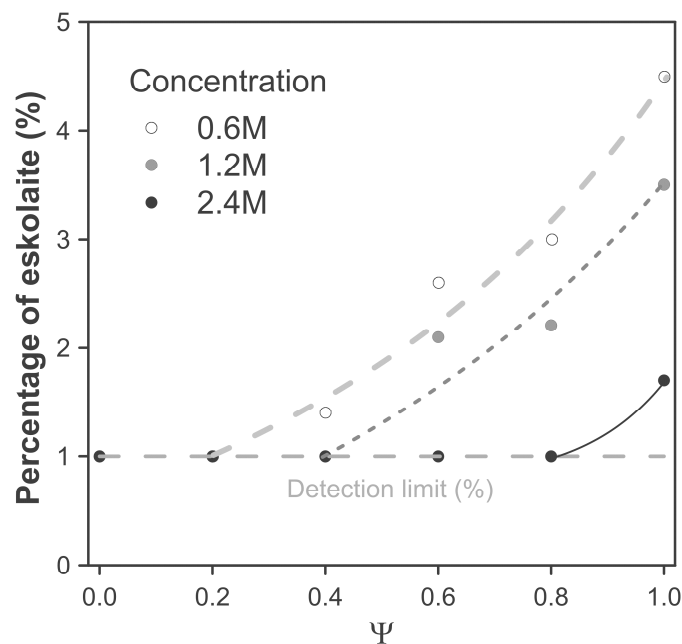
Diffraction patterns showed that the main crystalline phase obtained in all the range of compositions was of spinel type, concretely the Fd-3m class (face-centred structure) [16]. However, as Ni<sup>2+</sup> content increased in the composition ( $\Psi > 0.0$ ), a rise in the proportion of a secondary phase with eskolaite structure (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [17] was also observed in the samples.



**Figure 2** XRD phase identification for all composition range of (Co,Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples at 1.2M concentration (O spinel, ● eskolaite)

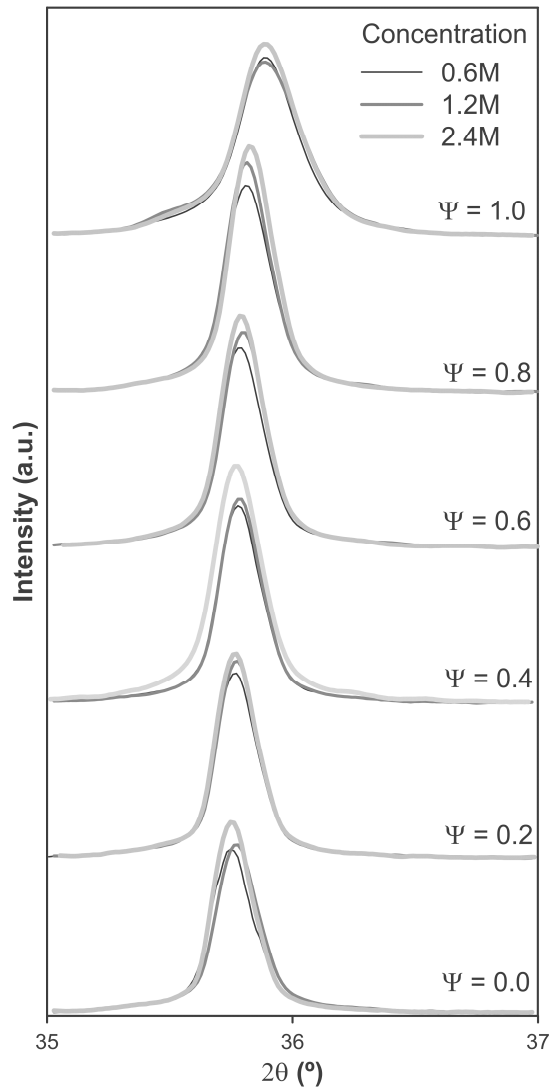


Fig. 2 shows the complete diffraction patterns for all composition range of (Co,Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples with both crystalline structures (spinel and eskolaite) identified by XRD at 1.2M concentration. According to Rietveld data, the eskolaite increasing effect was more pronounced when the solution concentration decreased (Fig. 3). This phenomenon pointed out that not all the trivalent ions were integrated into the spinel structure, although the percentage of eskolaite was not higher than a 5% in any case. Despite this circumstance, it was possible to consider that SCS technique is suitable for synthesizing spinel pigments because spinel-type industrial ceramic pigments frequently contain low proportions of unreacted oxides.



**Figure 3** Mass percentage of secondary eskolaite phase in pigments versus composition and initial solution concentration

On the other side, all synthesized pigments presented a high crystallinity, higher than  $98 \pm 4\%$  according to Rietveld analysis. Practically no amorphous phase was observed in the samples. Nevertheless, spinel structure evolution in the solid solutions indicated the presence of an improvement in ion rearrangement to obtain a more defined structure, reaching a maximum for the spinel with  $\Psi=0.8$  (Fig. 4). This phenomenon was deduced after observing that spinel main peak evolved towards higher heights and narrower and more defined shapes. Such behaviour suggested that the progressive enrichment with Ni<sup>2+</sup> ion improved the capacity of obtaining a more ordered spinel structure. On the other hand, the absence of Co<sup>2+</sup> provokes an obvious negative effect on spinel structure development because, as  $\Psi$  increases, a trend to increase eskolaite phase percentage at the cost of spinel formation was also observed.



**Figure 4 Evolution of the XRD main peak of the pigments versus  $\Psi$  and concentration of initial solution**

Regarding the initial solution concentration, an important effect was detected based on the progression of the main peak intensity of the diffraction patterns because, as the initial solution concentration increases, the intensity peak becomes higher and more defined, indicating the rearrangement of a more ordered spinel structure. In Fig. 4 diffraction patterns of the pigments synthesized with the most concentrated solutions showed the highest peaks, which meant a better capability to obtain a more ordered structure. Such behaviour can be interpreted considering that as the solution concentrates, the

volume of liquid in the synthesizing container is reduced. This phenomenon yields a faster heat transfer, which evaporates water in shorter times, limiting the possibility of ion segregation in the drying mixture and improving reactant contact during the combustion process. It can be supposed that as the concentration increases, the bulk density of the dry mixture of reactants is higher, so the energy generated by the reaction allows process to reach higher temperatures, which facilitates ions mobility and their rearrangement as spinel network.

Taking into account Fig. 3 and 4, it is possible that a relation between obtaining a more ordered structure and the eskolaite proportion exists. It could be related to different effects taking place during the synthesis. On one hand, it would be possible that some chromium could not be able to join the spinel structure. Therefore, the chromium positions would either be filled by other ions, such as Co<sup>3+</sup> or be left as a vacant. On the other hand, due to the important effect of the fluorescence in the diffraction pattern of the pigments, it could be possible that some Co and Ni compounds (oxides or hydroxides) were also present in the samples, but in proportions under the detection limit of XRD [18-21]. Consequently, the molar relation Co/Ni versus Cr was maintained in the spinel, although the network order was not favoured. To distinguish between both effects, it would be necessary the use of analytical techniques, capable of detecting crystalline phases in very low proportions.

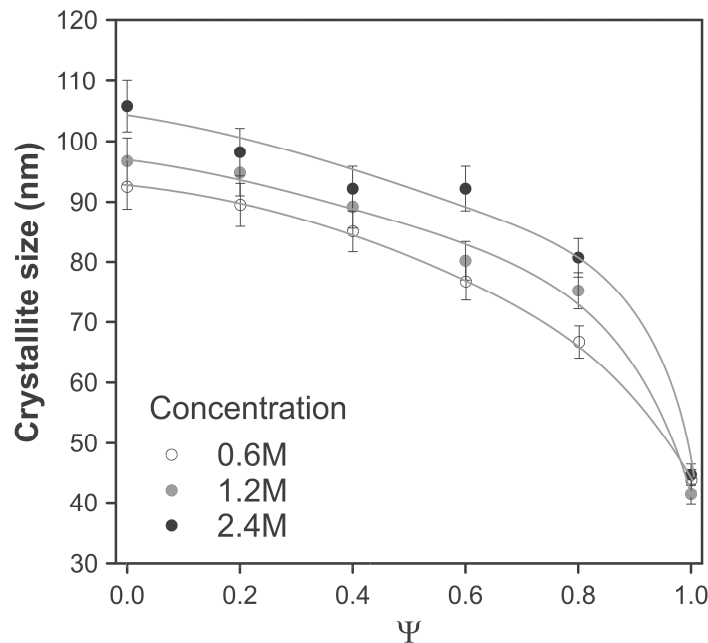
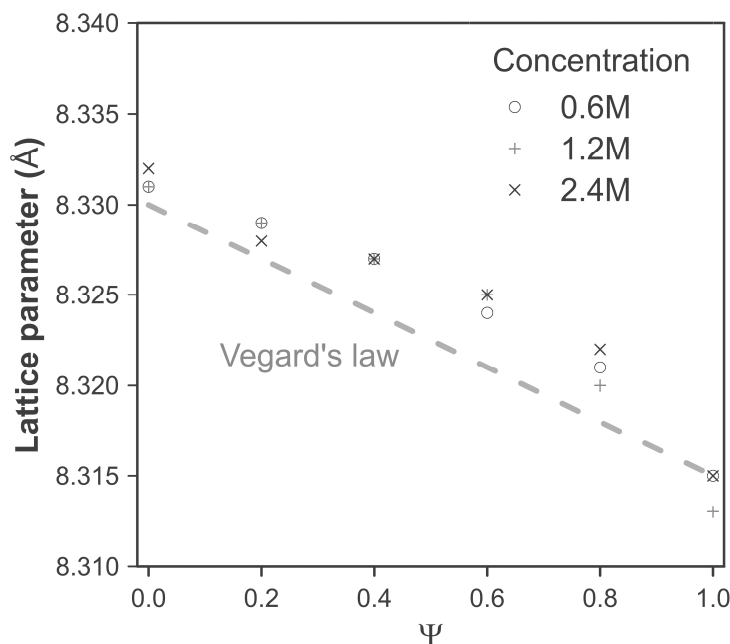


Figure 5 Evolution of crystallite size depending on parameter  $\Psi$

The crystallite size was calculated in each one of the pigments (Fig. 5). The data showed a progressive decrease of crystallite size as the cobalt content was reduced (from  $\Psi=0.0$  to  $\Psi=0.8$ ). However, the absence of cobalt ( $\Psi=1$ )

changed the global trend and crystallite size sharply plummeted, up to practically a half the previous data points. The cobalt enrichment in the structure seemed to favour the growth of the formed crystallite, whereas the  $\text{Ni}^{2+}$  ion exerted the opposite effect.

Molar concentration also influences crystallite size evolution since the most concentrated solution generates pigments with bigger crystallites than the diluted ones. This result agrees with the proposed hypothesis about the effects of thermal treatment based on X-ray diffraction patterns. According to which, it was interpreted that a higher solution concentration limits the possibility of ion segregation and, at the same time, improves reactant contact during combustion process, favouring ion rearrangement as spinel network.



**Figure 6 Comparison of cell parameters of the spinel with the prediction of Vegard's law, based on the ICDD data from the spinels  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  ( $\Psi=0.0$ ) and  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ( $\Psi=1.0$ )**

No clear trend was observed in lattice parameter data against initial solution concentration (Fig. 6). As expected, the lattice parameter showed a clear relation with composition, as predicted by Vegard's law. Theoretical lattice parameters evolved from 8.340 Å for  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  spinel [22] to 8.315 Å for  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  spinel [23]. However, a positive deviation from the theoretical line was observed. In fact, experimental values presented a curved shape in which a positive deviation from theoretical values is observed in  $\Psi < 0.8$ , but in  $\Psi = 1.0$ , the trend inverted, being the theoretical values higher than the obtained ones. Deviations from theoretical path were previously described in some works by Mestre et al. [9], Shou-Yong et al. [24] and Nlebedim et al. [25], but no explanation has been proposed.

The general trend of lattice parameters of the cell was consistent with the lower ionic radius of the Ni<sup>2+</sup> (0.49 Å) with respect to the Co<sup>2+</sup> (0.56 Å) in tetrahedral coordination [26]. The lower the ion size is, the shorter the distance between ions becomes and, therefore, the lattice parameter decreases since dimensions of the spinel cell are reduced [15].

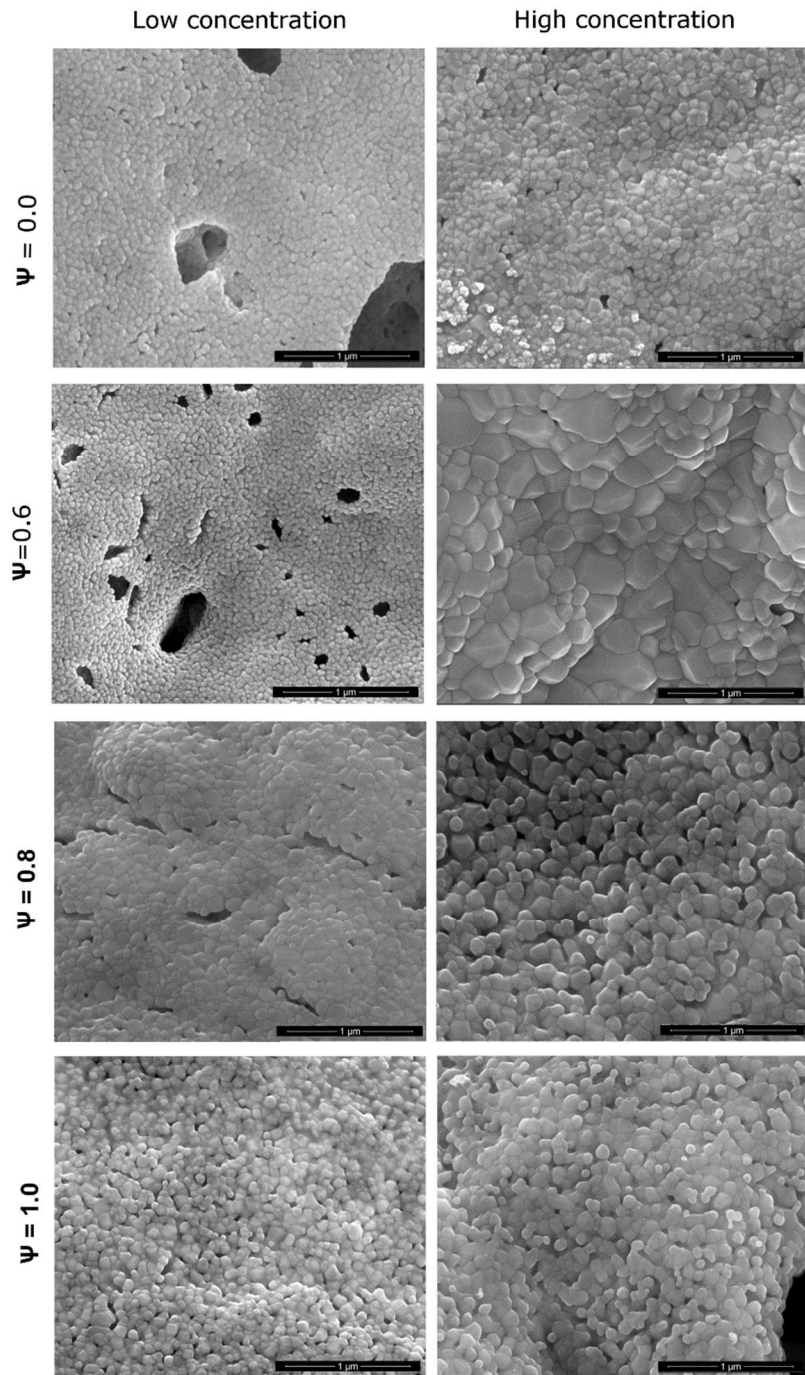
### **3.3 Morphological characterisation**

The study of morphology and grain size was carried out over the as-synthesized samples, prior to the wet-milling process, since in previous studies some modifications in the composition and structure were observed due to the hydration of certain non-perfectly reacted phases [15].

Obtained micrographies demonstrated the development of round-shaped grains in all samples (Fig. 7), regardless of the composition and solution concentration. In NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels case ( $\Psi=1.0$ ) grains were near spherical, whereas a cobalt enrichment promoted more angular grains with a geometry more similar to theoretical crystalline habit of spinel [27].

Molar concentration exerted a significant influence in grain development since in all the compositions tested an increase in concentration favoured a grain growth in different degrees. The effect observed was similar to the effect over the crystallite size, but not equal. It can be assumed that an improvement in ion homogeneity, thanks to higher solution concentration, agrees with the fact that both the crystallite and, consequently, the grain experienced a growth [28]. Besides the general growth observed, it has to be highlighted the specific case of  $\Psi=0.6$ , where a singular phenomenon is produced. The grain size difference between the product of the diluted solution and the product of the concentrated one is the highest in comparison to rest of the samples. Grains in the pigment obtained from the concentrated solution with  $\Psi=0.6$  grew in a considerable way, acquiring a shape that practically reflects the theoretical crystalline habit of spinel. These grains are pretty angular and their faces fitted together perfectly, reducing the intragrain porosity of the system. By contrast, the grain size of the sample obtained with  $\Psi=0.8$  and 2.4 M (the highest crystallite size), only shows a grain size slightly higher than the sample with  $\Psi=1.0$ . This fact demonstrates that grain and crystallite sizes are not influenced in the same way by composition and concentration.

Specific surface data of the pigments showed lower values when initial solutions were more concentrated, which totally corroborates the behaviour observed in scanning electron microscopy analysis (SEM). The samples with most ordered structure presented less intergranular porosity and, consequently, lower specific surface area. At the light of the results (Table 2), it can be certainly said that all analysed samples exhibited well-sintered grains since all specific surface values evolved in a narrow range unlike the observed values in previous works in which they can reach values up to 200 m<sup>2</sup>/g in CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels [9, 15]. In addition, although in a subtle way, the absence of Ni<sup>2+</sup> in the composition improved sintering because specific surface area reduced slightly.

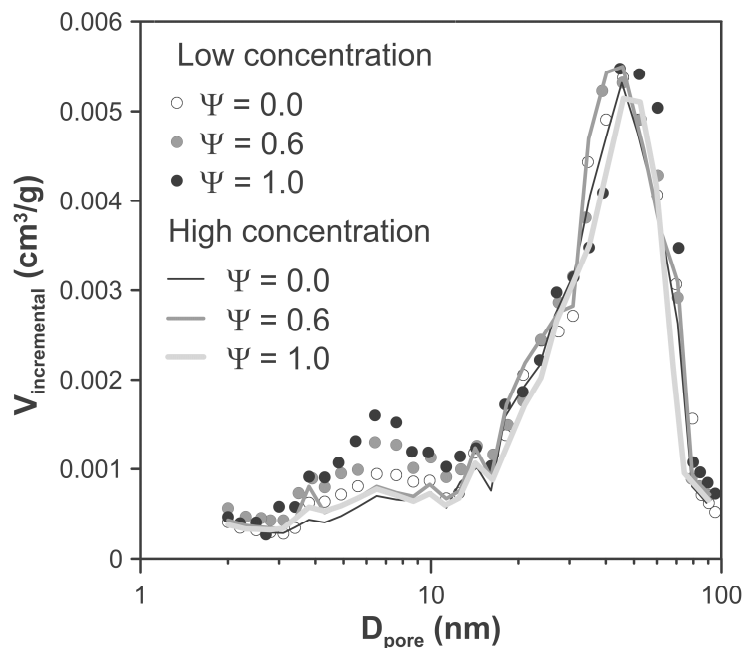


**Figure 7** Micrographies obtained by SEM of selected pigments

**Table 2 Specific surface area values (m<sup>2</sup>/g) for selected samples**

Composition	Initial solution concentration	
	Low	High
$\Psi = 0.0$	11.5	10.6
$\Psi = 0.6$	15.4	12.3
$\Psi = 1.0$	16.2	11.3

To study the porosity of pigments, BJH curves were calculated from the analysis carried out on isothermal curves (Fig. 8). No significant differences were observed among obtained curves. Nevertheless, mention can be made of the fact that the presence of certain small-size porosity (< 10 nm) in the pigments obtained from 0.6M solutions could be responsible for the subtle increase observed in specific surface area.

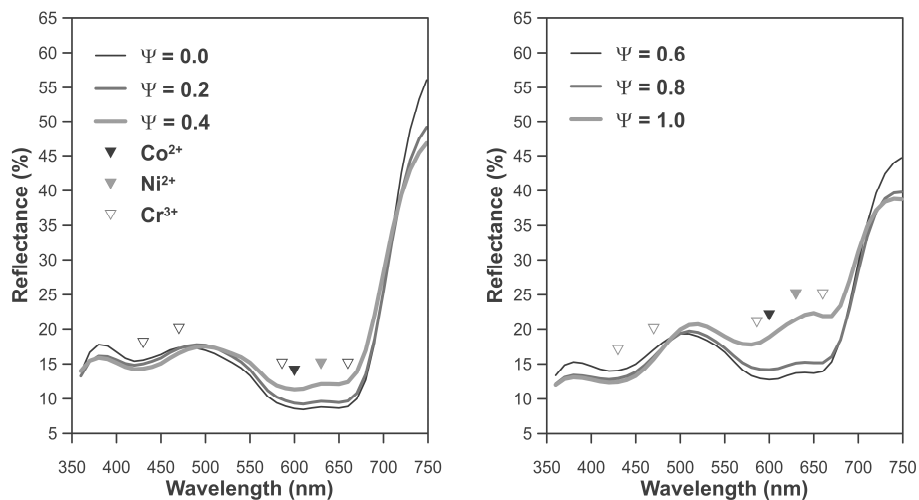


**Figure 8 BJH curves showing pore size distribution of selected samples**

### 3.4 Colouring power

All synthesized pigments presented a high colouring power in the selected glaze. No defects were observed on the surfaces like pinholes or colour heterogeneities. These facts are indicative of a good integration of the pigments into the ceramic glaze, without any unfavourable interaction. This behaviour is of relevant importance in order to determine the stability degree of ceramic pigments synthesized by SCS.

Final glazes covered a broad colour palette in the green sector of colour space evolving with the composition, from a blue-green tone to a greyish-green. The spectrophotometric curves (Fig. 9) showed a progressive variation as the pigments enriched in  $\text{Ni}^{2+}$ , which can be related with the absorption bands corresponding to electron transitions of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ions located in spinel crystals [29, 30]. In fact, as  $\Psi$  increased, the reflectance band characteristic for blue colour was reduced ( $350 < \lambda < 450$  nm), which was promoted by the gradual elimination of  $\text{Co}^{2+}$  [31]. Red reflectance band ( $\lambda > 700$  nm) also evolved negatively as  $\Psi$  increased. On the other hand, the yellow reflectance band ( $550 < \lambda < 680$  nm) was strengthened because of the  $\text{Ni}^{2+}$  content increase. All these changes generated less bluish colours with higher green components.

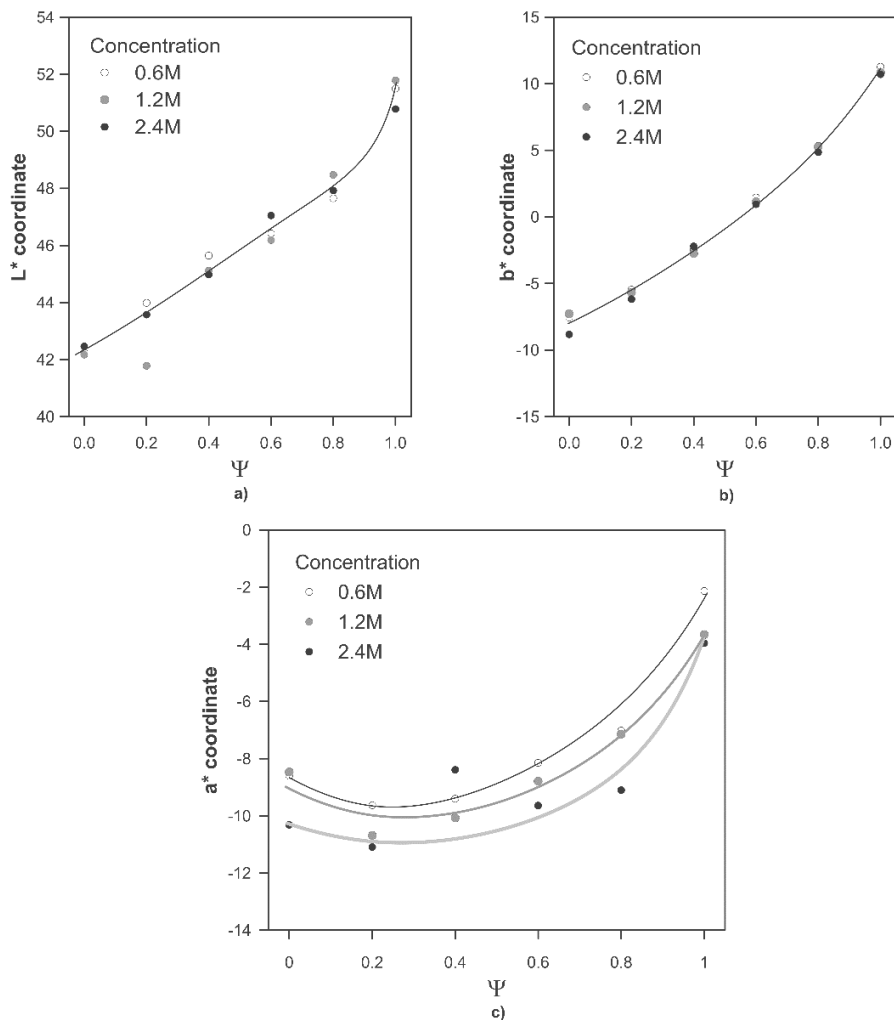


**Figure 9** Reflectance curves of the glazes that contain the synthesized pigments (2.4M samples), indicating the bands related to electron transitions of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ions located in spinel crystals

The CIELab\* coordinates, increased progressively with  $\Psi$  but with different trends.  $L^*$  coordinate experienced a 10 units' increase, indicative of the development of brighter colours as the proportion of  $\text{Ni}^{2+}$  was higher (Fig. 10 a).  $b^*$  coordinate showed the gradual elimination of blue component and, as a consequence, the evolution towards colours with yellow component (Fig. 10 b). The range of variation in this case was the highest, practically 20 points,



which was a significant change in this coordinate. Nevertheless, the coordinate that seemed to experience the smallest change regarding its evolution with Ni<sup>2+</sup> was a\* coordinate (Fig. 10 c). Its evolution showed a low-defined minimum for  $\Psi=0.2$ , and the green component reduces progressively as the proportion of Ni<sup>2+</sup> increases. When  $\Psi=1.0$ , a significant change is produced, due to the complete elimination of cobalt, which resulted in a sharp decrease in green component. Such variation was produced in an interval of 8 points, a minor change in comparison to the rest of the cases, but visually appreciable in the resulting colour. In addition, this coordinate showed an effect on initial solution concentration, since the green component was higher as the initial solutions were more concentrated.



**Figure 10 Evolution of the glaze's chromatic coordinates versus studied parameters of incorporated pigments ( $\Psi$  and initial solution concentration): a) L\*, b) b\* and c) a\* coordinates**

According to colorimetric results, it was possible to obtain a practically pure green shade when spinel composition moved around  $\Psi=0.5$  since no traces of neither blue nor yellow tones appeared in the colour.

## 4 Conclusions

Molar concentration of the initial solution effect on the evolution of the solution combustion synthesis has been evaluated in the present study. In this case, SCS method allows synthesizing the Fd-3m spinel structures, characteristic of ceramic pigments with the solid solution composition  $(\text{Co,Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$ . The presence of  $\text{Ni}^{2+}$  in the composition favours the appearance of a secondary phase with eskolaite structure, in a percentage lower than 5% wt. Certain influence of initial solution concentration was observed related to crystallinity parameters of the pigments. The products of the most concentrated solutions showed a more ordered spinel network and a higher crystallite size than the diluted ones. Spinel lattice parameter was not influenced by the initial solution concentration. Nevertheless, it was directly affected by composition attending to Vegard's law, regardless the positive deviation observed from theoretical trend. Pigment morphology was modified depending on both composition and mixture concentration. The most Ni-rich spinel presented spherical grain shapes; however, samples with cobalt showed more angled grains, which were more similar to theoretical crystalline habit of a perfect spinel. For composition  $\Psi=0.6$  and the highest concentration, grain sizes experienced a noticeable growth with well-defined grain borders and a compact structure.

Colouring power was intense in all cases and it was not highly affected by the concentration of initial solution. The colours generated in the selected glaze covered a broad palette of green shades. A progressive  $\text{Co}^{2+}$  content reduction provokes an increase in luminosity, a progressive reduction in green component and a change from a bluish hue towards a greenish one. In this study it has been possible to develop a green tone practically pure with the composition  $\Psi=0.5$ .

SCS method has been validated as an effective technique for spinel pigments synthesis since the products have high colouring power, and they are stable against variations in the molar concentration of the precursor's solution.

## Acknowledgements

This work was supported by Universitat Jaume I (Project Nr. P11B2015-04).

## Bibliography

- [1] A.S. Mukasyan, P. Dinka, Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials, *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth.* 16 (1) (2007) 23-35. doi: 10.3103/S1061386207010049
- [2] L.G. Gulsen, A. Kara, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelly, M. Dondi, Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part I: Grindability and particle size

distribution, *Ceram. Intern.* 41 (5) (2015) 6498-6506. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.093

[3] M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelli, P. Zannini, Ink technology for digital decoration of ceramic tiles: an overview, in: *Proceedings of the 13th World Congress on Ceramic Tile Quality, Qualicer 2014, Castellón (Spain), 17–18 February 2014*, pp. 1–14.

[4] I. Hutchings, Ink-jet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and opportunities, *Proceedings of the 12<sup>th</sup> World Congress on Ceramic Tile Quality, QUALICER, 2010, Castellón (Spain)*, 1–16.

[5] C. Zanelli, G. L. Güngör, A. Kara, M. Blosi, D. Gardini, G. Guarini, M. Dondi, Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part II. Effect on phase composition and color, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6507–6517. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.158

[6] K.C. Patil, M.S. Hedge, T. Rattan, S.T. Aruna, *Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion synthesis, properties and applications*, World Scientific Publishing, Singapore, 2008.

[7] A.C.F.M. Costa, A.M.D. Leite, H.S. Ferreira, R.H.G.A. Kiminami, S. Cava, L. Gama, Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2033-2037. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.039

[8] S.S. Manoharan, K.C. Patil, Combustion synthesis of metal chromite powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1012-1015. doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04177.x

[9] S. Mestre, M.D. Palacios, P. Agut, Solution combustion synthesis of (Co,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (9) (2012) 1995–1999. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.044

[10] S.T. Aruna, K.C. Patil, Synthesis and properties of nanosized titania, *J. Mater. Synth. Process.* 4 (3) (1996) 175-176.

[11] K. C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, Combustion synthesis: an update, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 507–512. doi:10.1016/S1359-0286(02)00123-7

[12] K. C. Patil, S. T. Aruna, S. Ekambaram, Combustion synthesis, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (2) (1997) 158-165. doi:10.1016/S1359-0286(97)80060-5

[13] S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 12 (2008) 44–50. doi:10.1016/j.cossms.2008.12.002

[14] Color Pigments Manufacturers Association (CPMA), *Classification and chemical descriptions of the complex inorganic color pigments*, fourth ed., Alexandria (VA), 2013

- [15] J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Characteristics reproducibility of  $(\text{Fe,Co})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  pigments obtained by solution combustion synthesis, *Ceram. Int.* 42 (2016) 12880-12887. doi:10.1016/j.ceramint.2016.05.054
- [16] K.E. Sickafus, J.M. Wills, Structure of spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3279–3292. doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x
- [17] International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF-4+ file, ICDD 04-004-8978
- [18] J. Gilabert, M.D. Palacios, M.J. Orts, S. Mestre, Influencia de la temperatura en la síntesis de espinelas por combustión de una disolución, in: *Proceedings of the LV Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, SECV 2016, Seville (Spain), 5-7 October 2016*, pp. 26-27
- [19] G. Vandersnickt, W. Denolf, B. Vekemans, K. Janssens,  $\mu$ -XRF/ $\mu$ -RS vs. SR  $\mu$ -XRD for pigment identification in illuminated manuscripts, *Appl. Phys. A92* (2008) 59–68. doi: 10.1007/s00339-008-4447-
- [20] P. A. Bland, G. Cressey, O. N. Menzies, Modal mineralogy of carbonaceous chondrites by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy, *Meteoritics & Planetary Sci.* 39(1) (2004) 3–16. doi: 10.1111/j.1945-5100.2004.tb00046.x
- [21] B. Fultz, J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, fourth ed., Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-29761-8\_1
- [22] International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF-4+ file, ICDD 04-014-1636
- [23] International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF-4+ file, ICDD 04-006-0279
- [24] J. Shou-Yong, L.Z. Jin, L. Yong, Investigation on lattice constants of Mg-Al spinels, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) 225-227. doi: 10.1023/A:1006710808718
- [25] I.C. Nlebedim, J.E. Snyder, A.J. Moses and D.C. Jiles, Effect of deviation from stoichiometric composition on structural and magnetic properties of cobalt ferrite,  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x = 0.2$  to  $1.0$ ), *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 07D704. doi: 10.1063/1.3670982
- [26] D.R. Lide (Ed), *CRC handbook of chemistry and physics*, 74th ed, CRC Press, Boca Raton, 1993.
- [27] F. J. Torres, E. Ruiz de Sola, J. Alarcon, Effect of some additives on the development of spinel-based glass-ceramic glazes for floor-tiles, *J. of Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 2453–2461. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.06.027
- [28] T. Maiyalagan, K. R. Chemelewski, A. Manthiram, Role of the morphology and surface planes on the catalytic activity of spinel  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  for oxygen evolution reaction, *ACS Catal.* 4 (2014) 421–425. doi: 10.1021/cs400981d

[29] S.A. Eliziário, J.M. de Andrade, S.J.G. Lima, C.A. Paskocimas, L.E.B. Soledade, P. Hammer, E. Longo, A.G. Souza, I.M.G. Santos, Black and green pigments based on chromium–cobalt spinels, *Mater. Chem. Phys.* 129 (1-2) (2011) 619–624. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.05.001

[30] M. Gaudon, L.C. Robertson, E. Lataste, M. Duttine, M. Ménétrier, A. Demourgues, Cobalt and nickel aluminate spinels: Blue and cyan pigments, *Ceram. Int.* 40 (4) (2014) 5201–5207. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.10.081

[31] J. Alarcón, P. Escribano, R.M<sup>a</sup>. Marín, Co(II) based ceramic pigments, *Br. Ceram. Trans. J.* 84 (1985) 170-172



**5.4 ARTÍCULO 4**

**EFFECTS OF COMPOSITION AND FURNACE  
TEMPERATURE ON (Ni,Co)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PIGMENTS  
SYNTHESIZED BY SOLUTION COMBUSTION  
ROUTE**





## EFFECTS OF COMPOSITION AND FURNACE TEMPERATURE ON (Ni,Co)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PIGMENTS SYNTHESIZED BY SOLUTION COMBUSTION ROUTE

**AUTORES:** J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre

**REVISTA:** *International Journal of Applied Ceramic Materials*, 15 (2018) 179-190

**DOI:** 10.1111/ijac.12761

### RESUMEN

En el presente artículo se estudió el efecto de la composición y la temperatura del horno en la Síntesis por Combustión de una Disolución de pigmentos cerámicos Ni<sub>1-Ψ</sub>Co<sub>Ψ</sub>Cr<sub>2-2Ψ</sub>Al<sub>2Ψ</sub>O<sub>4</sub> (0.0≤Ψ≤1.0). Las temperaturas aplicadas en este caso fueron 400, 500 y 600 °C.

Todos los pigmentos obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) combinada con análisis EDX, análisis térmico simultáneo (ATD-TG) y espectrofotometría para la medida de color de los vidriados que incorporaban los pigmentos.

Las muestras obtenidas mostraron una textura altamente esponjosa y de baja densidad aparente, fácilmente disgregable. La estructura cristalina desarrollada fue tipo espinela Fd-3m, en todos los casos. Sin embargo, se evidenciaron ciertas diferencias en función de la composición y temperatura del horno.

La composición como variable de síntesis se reveló como un factor clave en el desarrollo del pigmento, ya que influyó directamente sobre variables como la cristalinidad y microestructura de los productos. La temperatura del horno, por el contrario, mostró un efecto más sutil sobre la reacción SCD.

Las composiciones más ricas en níquel y cromo generaron productos con mayor cristalinidad y tamaño de cristalito, parámetros que fueron reduciéndose progresivamente a medida que se incrementó Ψ. La composición Ψ=1.0 presentó una muy baja capacidad de cristalización. El comportamiento térmico de los pigmentos con Ψ=1.0 evidenció la presencia de fases amorfas o de baja cristalinidad sin reaccionar. La temperatura del horno mostró un efecto notable sobre la reorganización de los iones para

formar la estructura de la espinela, siendo su influencia más importante en composiciones con  $\Psi \cong 0.5$ , cuando la capacidad de cristalización por parte de la composición era intermedia. La temperatura del horno puede considerarse como una variable complementaria para tener en cuenta en la síntesis de espinelas por SCD siempre que las propiedades finales del pigmento deban ser controladas de forma precisa.

Todos los pigmentos desarrollaron colores intensos en el vidriado transparente, cubriendo una amplia paleta de colores desde los verdes puros hasta los azules intensos. Sin embargo, la temperatura del horno apenas afectó al poder colorante.

Estructuras cristalinas estables, un tamaño de grano adecuado, elevada estabilidad frente al vidriado y baja influencia de las variables de síntesis son características que hacen de los pigmentos SCD unos candidatos adecuados para utilizar en la decoración inkjet de baldosas cerámicas.

*International Journal of Applied Ceramic Materials*, 15 (2018) 179-190

## **EFFECTS OF COMPOSITION AND FURNACE TEMPERATURE ON (Ni,Co)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PIGMENTS SYNTHESIZED BY SOLUTION COMBUSTION ROUTE**

J. Gilabert<sup>a,1</sup>, M.D. Palacios<sup>b</sup>, V. Sanz<sup>b,c</sup>, S. Mestre<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Castellón (Spain)

<sup>b</sup>Instituto Universitario de Tecnología Cerámica. Universitat Jaume I. Castellón (Spain)

<sup>c</sup>Departamento de Ingeniería Química. Universitat Jaume I. Castellón (Spain)

### **Abstract**

The effects of composition and furnace temperature on Ni<sub>1- $\Psi$</sub> Co <sub>$\Psi$</sub> Cr<sub>2-2 $\Psi$</sub> Al<sub>2 $\Psi$</sub> O<sub>4</sub> (0.0 $\leq\Psi\leq$ 1.0) pigments prepared by Solution Combustion Synthesis were studied. As-synthesized samples showed spinel-like spongy structure, very easy to grind. However, important differences on crystallinity, crystal size and microstructure were observed depending on composition and furnace temperature.

All pigments developed intense tones, covering a wide color palette because of composition influence, although little effect was observed with furnace temperature.

Stable crystalline structures, suitable grain size and high resistance against synthesizing variables and ceramic glazes make SCS pigments perfect candidates to be used in the ceramic inkjet decoration.

Keywords: Combustion synthesis, pigment, spinels, microstructure

---

<sup>1</sup> Corresponding Author (jessica.gilabert@itc.uji.es)

The authors thank Universitat Jaume I for their support for the development of this research (Project Nr. P11B2015-04).

## 1 Introduction

The ceramic colorants sector is probably one of the most conservative areas in traditional ceramic manufacturing since almost every pigment and dye have been known for decades.<sup>1</sup> Pigments are colored crystals specifically designed for their dispersion in glazes or bodies, which must withstand physical and chemical attacks from the liquid phase formed during firing.<sup>2</sup>

The growing diffusion of inkjet printing in the traditional ceramic sector implied a paradigm shift: the emphasis is moving from pigment (or dye) to ink.<sup>3</sup> Conventional micronized pigments proved to be unsuitable for digital decoration due to occlusion of nozzles, insufficient ink stability over time or low coloring power.<sup>4,5</sup> In order to overcome these drawbacks various strategies have been developed for traditional pigments as upgrading the manufacturing process by an expensive micronizing step. However, the high-energy milling can damage the pigment's crystalline structure and reduce its stability against chemical attack, decreasing the coloring power. In addition, optical properties change as function of particle size of pigments. Light absorption increases when pigment dimension decreases until a critical value. This phenomenon limits the gamut achievable with digital inks based on pigments synthesized by the traditional ceramic method. This circumstance is revitalizing the industrial interest towards alternative routes for pigment synthesis and technological solutions to improve the color performance. Co-precipitation method,<sup>6,7</sup> sol-gel route,<sup>8,9</sup> synthesis by using of polymeric precursors<sup>10,11</sup> or even reaction in molten salts<sup>12</sup> are some of them to highlight.

Solution combustion synthesis (SCS) is an effective method used worldwide for the synthesis of a variety of oxide materials in both nano and micro size interval.<sup>13</sup> In ceramic technology, this methodology has been used in the production of various ceramic powders for a variety of advanced applications. SCS method takes advantage of the energy resulting from the self-propagating highly exothermic redox reaction between a mixture of metal nitrates (oxidizers) and an optimal fuel (reducing agent). The ignition of the raw materials' solution is achieved by fast heating to relatively low temperatures, usually around 500 °C.<sup>14</sup> When synthesis conditions are properly selected, the temperature reached in the reaction system (~ 1500°C) is high enough to allow direct formation of the desired compound without any additional heat treatment.

SCS method presents the inherent feature of obtaining foamy products, as a result of the generation of an enormous quantity of gases during combustion. When the stoichiometric solution of reagents is heated rapidly, it undergoes dehydration during the first 2 min. Later it decomposes with frothing as a result of the formation of the corresponding hydroxide gel of the ions involved with other products like urea nitrate, biuret, HNCO, and NH<sub>3</sub>.<sup>15</sup> This mixture then foams due to the generation of gaseous decomposition products as intermediates, leading to enormous swelling. Reaction that decomposition products trigger because of their hypergolic characteristic in contact with each

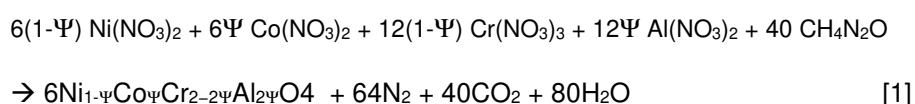
other, and leads to the generation of carbon dioxide, water vapor, nitrogen gas and ammoniac in important quantities.<sup>16</sup>

Many cases have been reported of successful application of SCS to obtain ceramic pigments,<sup>17-19</sup> and more concretely, to synthesize spinel structures.<sup>20,21</sup> Nevertheless, literature reports many cases of partial exploitation of combustion synthesis advantages due to the use of starting compositions and procedures that are not designed according to the desired product and targeted specifications.<sup>14,20-24</sup> Therefore, it is needed a better understanding and control of the parameters that can influence in SCS reaction, such as furnace temperature, atmosphere or initial composition.<sup>25</sup> The present paper is focused on the study of the influence of two important variables in the solution combustion synthesis process during the development of (Ni, Co)(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mixed spinels: initial composition and furnace temperature (T<sub>0</sub>), which is related with the transference of the heat needed to ignite the mixture of raw materials. As reported in bibliography,<sup>28-30</sup> variations in the SCS parameters can cause a significant modification of the grain size and other microstructural characteristics of the final pigment. Therefore, having a suitable knowledge of the composition and furnace temperature effects, based on the resulting powder characteristics point of view, is one of this research's objectives.

Extreme spinels selected, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, are two of the most important spinel-type pigments used in ceramic sector and cover a wide color palette from a deep blue, also known as Thenard's blue,<sup>31</sup> to an intense green.<sup>32</sup>

## 2 Experimental procedure

The development of Ni<sub>1-Ψ</sub>Co<sub>Ψ</sub>Cr<sub>2-2Ψ</sub>Al<sub>2Ψ</sub>O<sub>4</sub> pigment by SCS required the preparation of suitable stoichiometric aqueous solutions of the corresponding nitrates and urea (all reactants used were from Panreac Química, S.A.U. Spain), according to the following chemical equation.



(~31 mol of gases/mol spinel)

The solutions varied the proportions of nickel, cobalt, chromium and aluminium nitrates covering the range  $0.0 \leq \Psi \leq 1.0$  in steps of 0.2. Table I shows initial solution compositions used in each test carried out in the present study. Fuel/oxidizer ratio was maintained constant to limit the number of variables in the study.

Prepared solutions were magnetically stirred during 30 min to assure perfect dissolution of salts. In every experiment, solution was prepared in a glass container and transferred to a stainless steel container immediately before its insertion in a preheated kiln at the selected furnace temperature (BLF 1800,

Carbolite Furnaces Ltd, UK), where it remained during 20 min of soaking time. Each pigment was synthesized thrice modifying the furnace temperature ( $T_0$ ) in every one (400 °C, 500 °C and 600 °C). Selected temperatures ranged around the most suggested point in literature,<sup>14,33</sup> in order to determine the optimal  $T_0$  value for every spinel.

**Table I Composition of initial solutions**

Ref.	$\Psi$	Urea (g)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (g)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (g)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (g)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (g)	H <sub>2</sub> O (mL)
S1	0.0	24.0	17.45	---	48.0	---	50
S2	0.2	24.0	13.96	3.49	38.4	9.00	50
S3	0.4	24.0	10.47	6.98	28.8	18.00	50
S4	0.6	24.0	6.98	10.48	19.2	27.01	50
S5	0.8	24.0	3.49	13.97	9.6	36.01	50
S6	1.0	24.0	---	17.46	---	45.01	50

As-synthesized pigments were milled in agate jar ball mills with water (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Germany). Then, pigments were dried under infrared lamps and sieved through a 200- $\mu$ m mesh to completely disaggregate the particles.

Characterization of pigments was carried out using different techniques. An energy-dispersive X-ray microanalysis instrument (Genesis 7000 SUTW, EDAX, USA) coupled to an FEG-SEM (QUANTA 200F, FEI Co, USA) was selected to determine chemical composition and microstructure respectively. Specific surface area values were determined according to the BET method (Brunauer-Emmet-Teller) using nitrogen gas as adsorbate (Tristar 3000, Micromeritics, USA) and a degassing temperature of 150 °C for 3 hour. Identification of crystalline phases and crystallinity measurements was carried out by means of a XRD (Theta-Theta D8 Advance, Bruker, Germany), with CuK radiation ( $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ ). The generator applied an intensity light source of 45 kV and 40 mA. XRD data were collected in a  $2\theta$  interval from 5° to 90° with a step width of 0.015° and a counting time of 1.2 s/step by means of a VANTEC-1 detector. Raw data were refined by Rietveld method using 4.2 version of the Rietveld analysis program DIFFRACplus TOPAS. A pseudo-Voigt function to describe peak shapes was assumed. The refinement protocol included the background, the scale factors and the global-instrument, lattice, profile and texture parameters. Rwp (Weight profile R-factor) and GOF (Goodness of fit) parameters were obtained to evaluate the quality of the

refinement. Thermogravimetric analyses using a TGA-SDTA (851E/160, Mettler Toledo, Switzerland) were conducted in a platinum vessel from 25 °C to 1000 °C at 10 °C/min of heating rate using a dynamic air atmosphere (50 mL/min flow).

Pigments were added to a transparent single-fired porous tile glaze in a 2/98 proportion in weight for evaluating their coloring power (chemical composition in wt% of oxides 0.5% Na<sub>2</sub>O 4.0 % K<sub>2</sub>O, 15.3% CaO, 0.9 MgO, 9.0% ZnO, 7.4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 59.5% SiO<sub>2</sub>). The glazed tiles were fired in an electric laboratory kiln at maximum temperature 1100 °C and 6 min of soaking time. A spectrophotometer (Color Eye 7000A, X-Rite Inc, USA), was used to measure the reflectance curves of the glazes. CIELab\* chromatic coordinates were calculated using CIE Illuminant D65 and CIE 10° standard observer.

### 3 Results and discussion

All as-synthesized pigments presented a highly spongy aspect with very low bulk density (Fig.1), justified by the large volume of gases generated during SCS reaction. These gases are responsible for the increase of the final product volume. Nevertheless, the morphology was not the same in all cases but it substantially changed with composition. As Co<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> content increased ( $\Psi > 0.0$ ), the pigments evolved from occupying the whole volume of the reaction container (10 times larger than the volume of the initial solution), to practically be maintained as a lightly spongy coating on the bottom of the container (id est, similar to the initial solution volume). This fact indicated that the spongy effect was more pronounced when Ni<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> ions were involved in the synthesis. Moreover, the observed effect was even more strengthened as the furnace temperature increased. As a hypothesis, these morphological differences could be related with urea decomposition around 80 °C, which generates OH<sup>-</sup> ions.



**Figure 1** Images showing spinel spongy aspect evolution at three different composition steps ( $T_0 = 500$  °C)

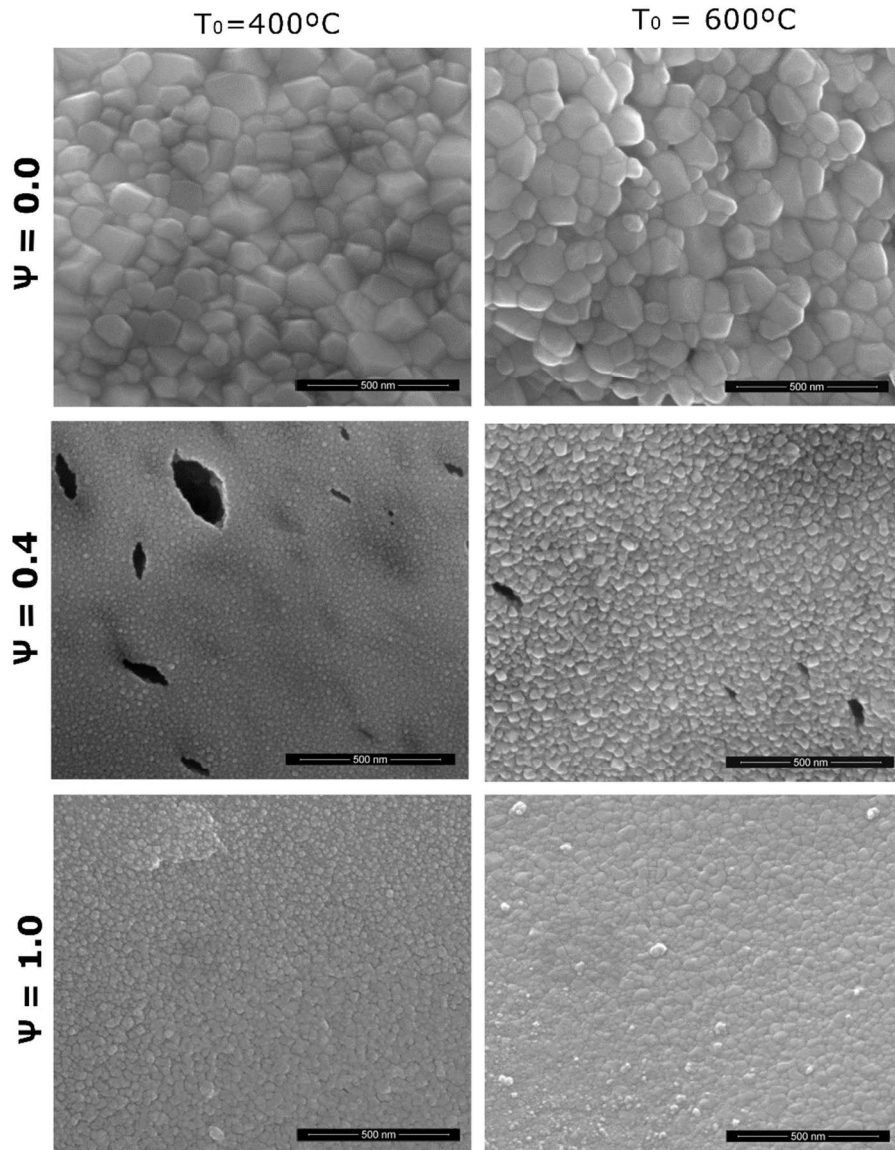
Therefore, the increase of pH can provoke the precipitation of hydroxides. In the case of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  and  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , they were more gelatinous and, therefore, they retain more solution, which favors the foaming process under the pressure of steam first, and combustion products after. In the case of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , they were less gelatinous, retain less water, and the expansion under the generated gases was lower. Under this hypothesis, a higher furnace temperature accelerates the heat transfer between the kiln and the solution, allowing that the time difference between hydroxides precipitation and steam generation was shorter. In consequence, more water was retained and the foaming effect of steam increased.

The consequences of foaming degree over the microstructure were studied by means of SEM. A relation was observed between the spongy aspect and the grain characteristics. Fig. 2 shows the evolution of pigment's grain morphology and size as function of composition and  $T_0$ . According to the images, grain sizes were higher while composition was richer in  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ , because of the best reaction effectiveness of SCS with this ion composition. The effect was even more pronounced in the samples with  $\Psi=0.0$ , which showed the highest grain size with a very angular-shape morphology, which approaches in some cases to the theoretical crystalline habit of spinel.<sup>34</sup> The grain size in  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  samples showed a broad size distribution since grains from 20 to 100 nm approximately were found during analysis. On the other hand, when  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ion content increased progressively, the grain size decreased and their shape appeared to be more rounded.

With respect to  $T_0$  effect, it is evident that higher temperatures favored the development of larger grain sizes. However, this phenomenon is more evident for the mixed spinels. By contrast, the effect for spinels with extreme compositions ( $\Psi=0.0$  or  $1.0$ ), although perceptible, is subtler. In consequence, furnace temperature is a variable to be controlled because it can induce important modifications in pigment's grain size. Mainly, when composition by itself works towards the opposite direction.

A more general view of the evolution of microstructure with composition and furnace temperature was obtained by measuring specific surface area of pigments (Table II).<sup>14,25,35</sup> Results showed an exponential-like trend in specific surface area with  $\Psi$ . Furnace temperature increase yielded a decrease in specific surface, also obvious and more pronounced as  $\Psi$  increased. This trend leads to the supposition that there is an intergrain porosity, which is favored as spinels are enriched in cobalt and aluminum, because the grains are smaller and probably less sintered. The  $T_0$  effect can be interpreted as the effect of an incipient sintering of the grains during the 20 minutes of soaking time employed in the synthesis, which must be more intense at higher temperatures.



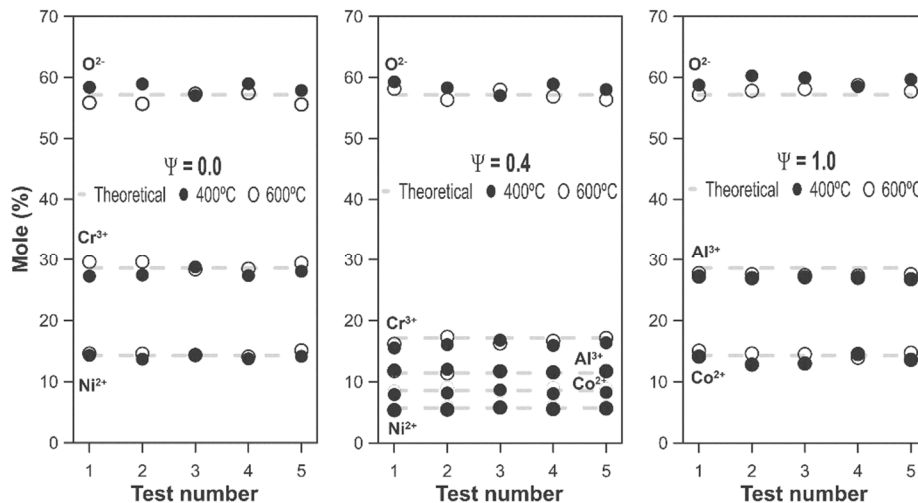


**Figure 2** Micrographies obtained on the as-synthesized pigments with different compositions ( $\Psi=0.0$ ,  $\Psi=0.4$  and  $\Psi=1.0$ ) and furnace temperatures ( $T=400^\circ\text{C}$  and  $T=600^\circ\text{C}$ )

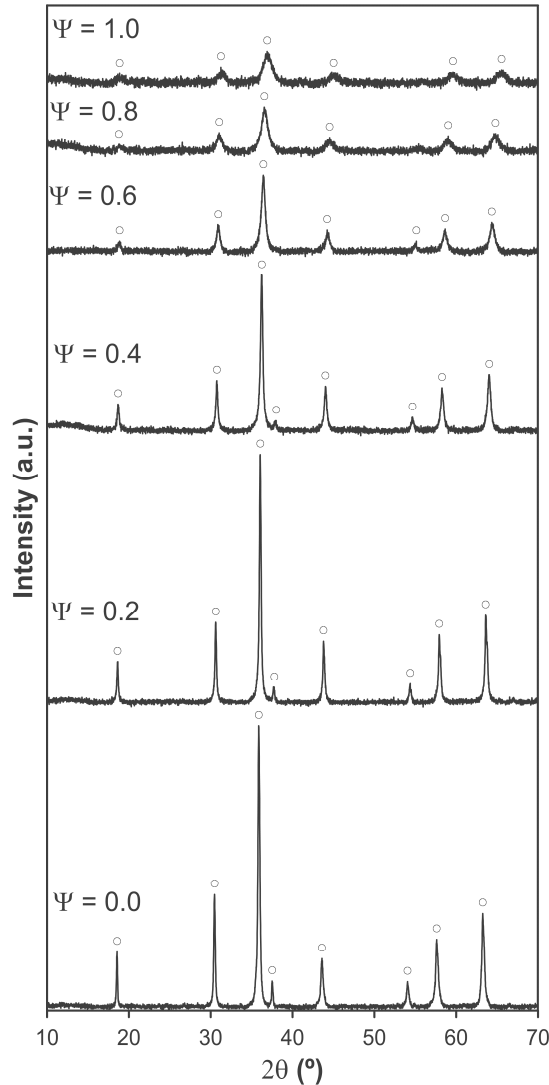
**Table II Specific surface area values ( $m^2/g$ ) for selected samples**

Composition	Furnace temperature	
	400 °C	600 °C
$\Psi=0.0$	13	10
$\Psi=0.4$	25	21
$\Psi=1.0$	227	167

Pigment chemical composition measured by EDX (Fig. 3) showed a good correlation with the theoretical atomic composition. In previous published reports about solid solution spinels, a good correlation between experimental and theoretical values was demonstrated in all compositional range.<sup>36</sup> For that reason, not all compositions developed in this study have been analyzed by EDX, only the most representatives for the research. All results obtained indicated that SCS is a method to consider for developing pigments with chemical composition very similar to the theoretical target.

**Figure 3 Chemical analysis by EDX of selected pigments with different compositions and furnace temperatures**

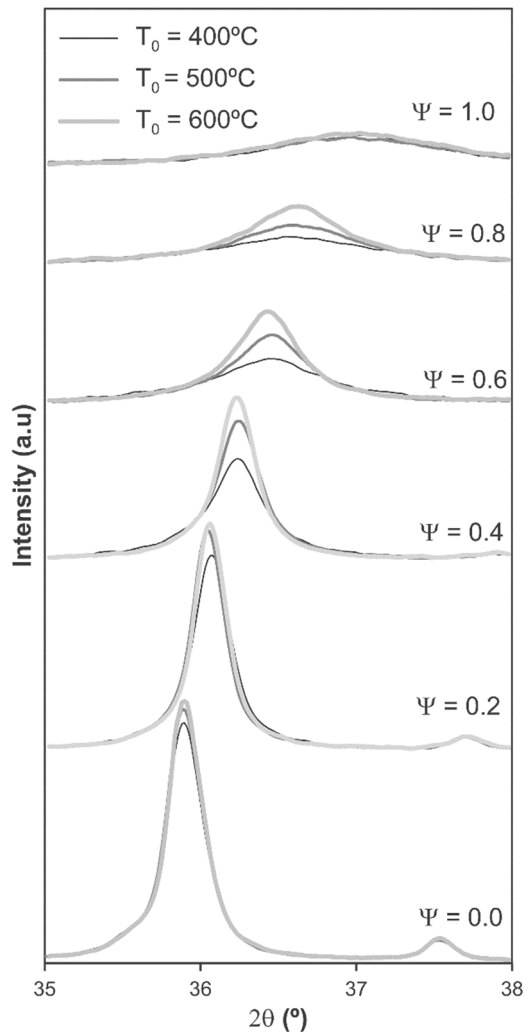
XRD analysis showed that all pigments presented the same spinel-type Fd-3m crystal structure (face-centered). As an example, Fig. 4 shows the complete diffraction patterns for all composition range of  $(Ni,Co)(Cr,Al)_2O_4$  samples synthesized at  $T_0=500$  °C. However, great differences in crystallinity were detected as function of composition and  $T_0$  (Fig. 5). In addition, no traces of non-reacted oxides or other secondary products were identified in the patterns.



**Figure 4** XRD phase identification for all composition range of  $\text{Ni}_{1-\Psi}\text{Co}_\Psi\text{Cr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  ( $0.0 \leq \Psi \leq 1.0$ ) samples synthesized at  $T_0 = 500^\circ\text{C}$  (O spinel)

$I_{100}$  reflection's intensity of spinel presented a decreasing trend as the structure was being enriched in Co and Al ( $\Psi$  increased), evolving from a well-defined pattern to a practically amorphous halo with very low crystallinity. The evolution was progressive and no evidence of inflexion points were observed. In consequence, it can be said that high contents of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  favors the rearrangement of ions into the spinel network during the SCS reaction while  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  presence reduces crystallization capability of the system. In other words, the compositions with  $\Psi$  next to or equal to 1.0 seemed to work against spinel structure development. In those cases, SCS does not allow ions to

rearrange adequately to a full-crystallized spinel. Possibly SCS fast kinetics makes the  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  rearrangement difficult as it was suggested by Mestre et al. in previous studies.<sup>37</sup> Another hypothesis is a salt segregation during the first steps of the synthesis (concretely during the drying of solution), which broke the solution's homogeneity in the ion spatial distribution. This last effect could be responsible for avoiding the suitable contact among ions, delaying the crystallization of the spinel. The problem seems to be related with the aluminium ion, which when it is involved in a SCS reaction, impedes a full crystallization in all previously studied systems.<sup>33,37</sup> This last conclusion will be studied in future research because of the lack of information about this concrete phenomenon.



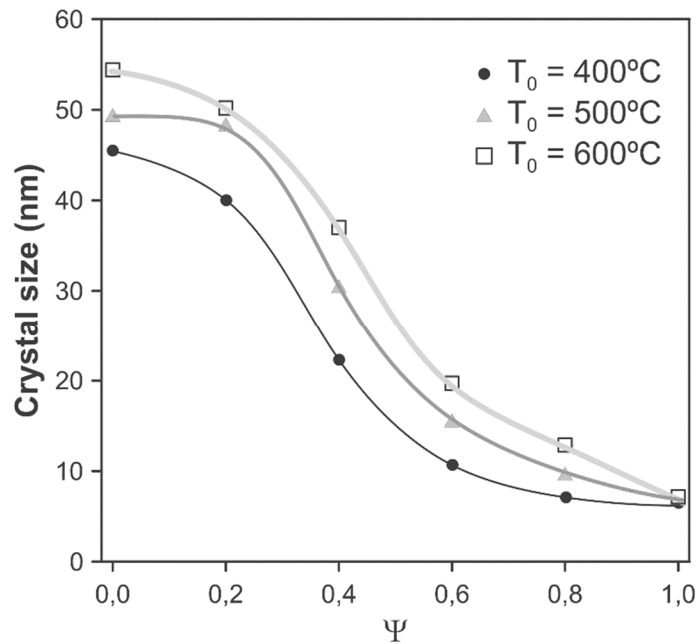
**Figure 5** Diffraction patterns around  $1_{100}$  of spinel structure of all synthesized pigments  $\text{Ni}_{1-\Psi}\text{Co}_{\Psi}\text{Cr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  ( $0.0 \leq \Psi \leq 1.0$ ) obtained at three different furnace temperatures

Furnace temperature effect acted in a different way as the composition did. In all studied cases, the trend was that the higher the temperature, the more crystalline the product. Thus, this variable can be considered an important candidate to control some crystal parameters in addition to composition. The most immediate hypothesis is a crystal growth during the 20 minutes that the sample remains at fixed temperature inside the furnace. However, according to Mukasyan et al.<sup>28</sup> the increase of  $T_0$  leads to an increase in the maximum combustion temperature ( $T_m$ ), because a reduction of water molecules attached to the nitrates reagents when the redox reaction starts. The increase in  $T_m$  is the phenomenon that justifies the direct influence of  $T_0$  versus crystallinity since it favors the rearrangement of ions and the development of a better-crystallized spinel structure. This effect was explained in self-propagating high-temperature synthesis (SHS) but, by means of this research, it has been corroborated that it is also applicable in the concrete of reactions that take place in volume combustion synthesis conditions (VCS).

Furthermore, furnace temperature showed another interesting effect in the (Ni, Co)(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system. The influence of an increase in  $T_0$  is different depending on the crystallinity degree obtained at the lowest  $T_0$  (which is a function of composition). In the sample with a well-defined structure ( $\Psi=0.0$ , NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), an increase in  $T_0$  subtly favors a crystallinity increase. At the same time, in systems with a low crystallinity ( $\Psi=1.0$ , CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), as composition does not favor ion rearrangement, neither a furnace temperature increase does. Nevertheless, in the intermediate range ( $0.2 \leq \Psi \leq 0.8$ ),  $T_0$  is a key factor that allows the ionic rearrangement, improving crystallinity in a very effective way. This phenomenon can be clearly observed at  $\Psi=0.4$  where furnace temperature reaches its maximum influence. Therefore, composition and  $T_0$  are complementary parameters to consider controlling pigment's crystallinity.

Crystallite size calculated from diffraction patterns by Rietveld refinement ( $1.11 \leq R_{wp} \leq 2.56$  and  $1.05 \leq GOF \leq 1.39$ )<sup>38</sup>, showed a sigmoidal trend, which was a function of composition and  $T_0$  (Fig. 6). Crystallite size decreased considerably as  $\Psi$  augmented, regardless of furnace temperature. This fact meant that a Co<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> enrichment produces a negative effect on crystallite growth, more pronounced when  $0.2 \leq \Psi \leq 0.8$ . Regarding furnace temperature effect, higher values of  $T_0$  clearly favors crystallite growth in nearly all composition range. However, as previously said, the effect was more marked in the middle range of compositions. By contrast, furnace temperature effect is negligible when a low-crystallinity system is being synthesized ( $\Psi = 1.0$ ).

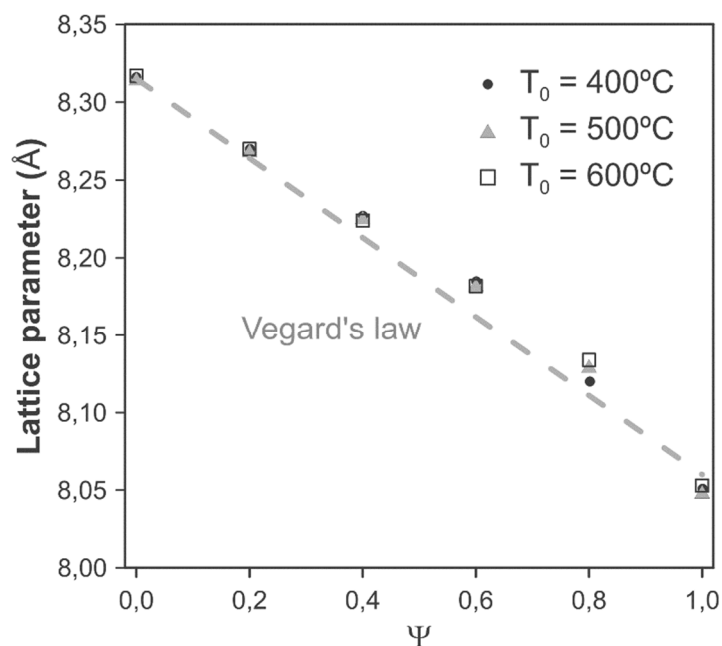
An exceedingly high  $T_m$  causes a significant growth of the crystallite size and, in some compositions, the grain size. Therefore, controlling furnace temperature, which is directly related, can be considered one important research direction in order to define the resulting powder characteristics.



**Figure 6 Crystallite size calculated by Rietveld refinement versus composition and furnace temperature**

Considering all phenomena observed whether in SEM, specific surface and DRX studies, some correlation can be inferred. Certain relation between grain size and crystallite size was observed because the crystallite size decreased as the grain size also did. And the effect of furnace temperature was also evidenced in both types of analyses, contributing to improve crystallite size and grain size at the same time.

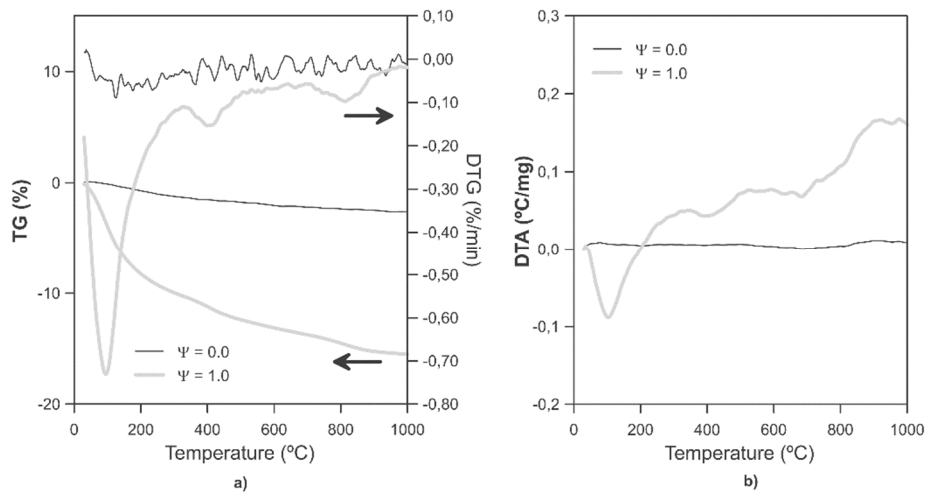
Lattice parameters were also influenced by composition, but no effect of furnace temperature was observed in the data (Fig. 7). The general trend of lattice parameters followed the theoretical one calculated with Vegard's law from the values correspondent to extreme spinels. This values were obtained from the International Centre of Diffraction Data for  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinels,  $8.315 \text{ \AA}$ <sup>39</sup> and  $8.060 \text{ \AA}$ <sup>40</sup> respectively. In fact, lattice parameter evolved according to the progressive decrease in the size of the ions in octahedral position, since  $\text{Cr}^{3+}$  ( $0.62 \text{ \AA}$ ) presented a greater ionic radius than  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.54 \text{ \AA}$ ).<sup>41</sup> Ions in tetrahedral position does not seem to affect the trend because of their similar ionic radius. Consequently, the effect of ions in octahedral position appeared to be responsible of the lattice parameter evolution due to their higher ion size difference.



**Figure 7** Lattice parameters with Vegard's law prediction versus composition and furnace temperature

Thermal analyses were carried out with samples of extreme spinels to study the thermal behavior of the as-formed pigments in order to corroborate the results obtained by DRX, in which all structures developed were of spinel-type. Well-crystallized spinel type pigments, as NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was, presented no thermal events to stand out (Fig. 8). However, in the case of the low crystallinity spinel CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> some phenomena were observed. This sample experimented three characteristic mass losses during the heating process,<sup>42</sup> as a result of different phenomena which had taken place during SCS reaction and the following wet-milling process. Firstly, at T ≈ 100 °C approximately, the loss observed is caused by two simultaneous processes. On one hand, a loss of water vapor can occur, indicative of a hydration process (humidity and adsorbed water). On the other hand, the initial loss could be a clear indicator of the amount of residual gasification components in the obtained powders, which can be emitted at those temperatures as a result of a lower reaction effectiveness.<sup>27,43</sup> For a complete reaction, this characteristic loss should be practically zero as it is in the case of NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. Secondly, at T ≈ 400 °C sample experiences another loss that would be related to a dehydroxylation process as a result of a previous formation of hydroxides in the sample, concretely Al(OH)<sub>3</sub> during wet-milling process. Finally, at T ≈ 800 °C another loss of mass is observed that would be related to the reduction of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to CoO. All these events also appeared in the differential thermal analysis test. In consequence, Co-rich and Al-rich samples were not as perfectly synthesized as it was expected, but they presented some unreacted components (fuel secondary products and aluminum and cobalt oxides) with low crystallinity and particle size. These

high-reactivity oxides would react during the milling process with the water, forming hydroxide-type compounds. The XRD test failed to detect these unreacted oxides mainly because of their own low crystallinity. In addition, the samples presented a very high fluorescence, which favored the increase of the diffraction pattern background, which could have masked low intensity reflections.

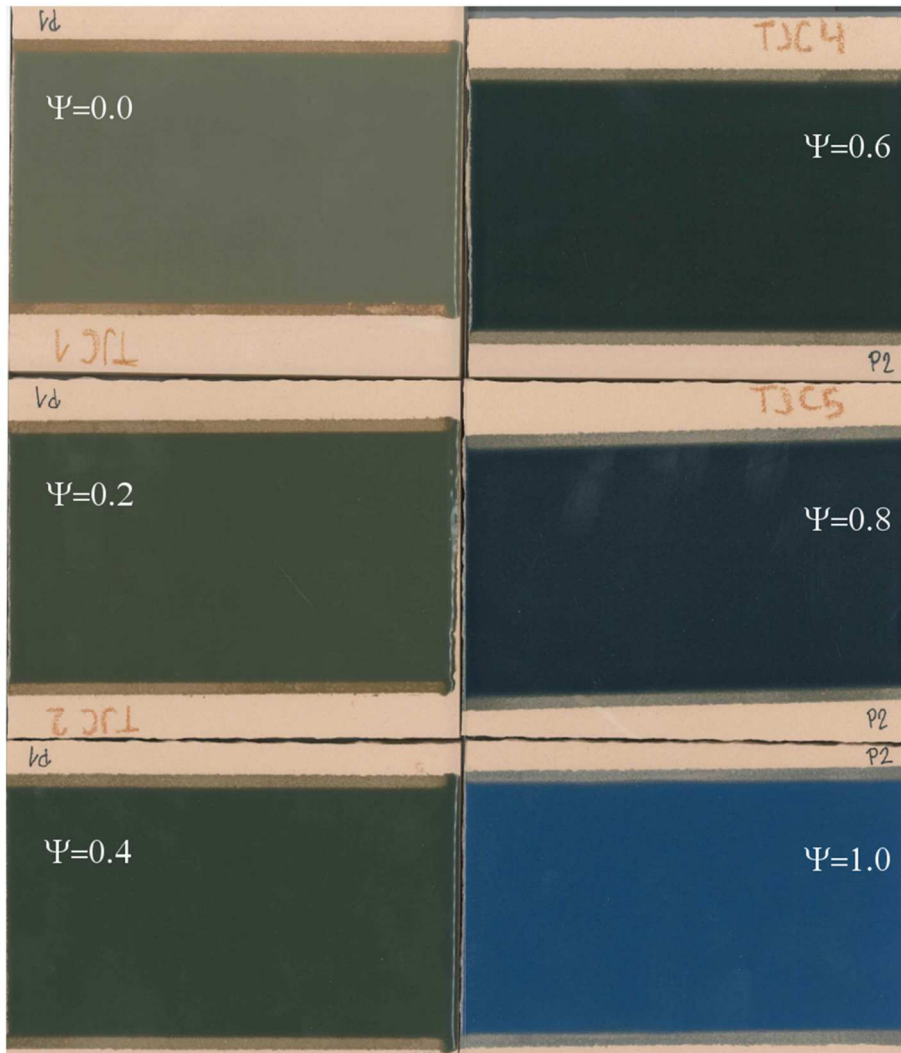


**Figure 8 Simultaneous thermal analyses of samples  $\Psi=0.0$  and  $\Psi=1.0$ : a) Thermogravimetric analyses, b) Differential thermal analyses**

The fact that some unreacted components were present in  $\Psi=1.0$  sample reinforces the evidence that aluminum-rich spinels with transition metals are difficult to synthesize by SCS,<sup>14</sup> because of their fast kinetics that avoids a correct rearrangement of ions in a crystalline network.

All as-synthesized samples possessed an intense color, ranging from a very pure green to a very intense blue. No heterogeneities were observed in the color of the powders, which was coherent with the absence of ion segregation in the first stages of the synthesis, specifically, the water evaporation and urea decomposition. The glazes that incorporated the pigments developed saturated colors without any kind of defects, as pinholes or bubbles as it can be observed in Fig. 9. Visually, the glazes covered a palette from a practically pure green to a deep blue, also known as Thenard's blue. Fig. 10 a shows a SEM and EDX analysis of particles present into the glaze which contains the pigment synthesized at  $\Psi=1.0$  and  $T_0 = 500$  °C. The EDX results demonstrate that particles contain cobalt. Given that the transparent frit employed to prepare the glaze was cobalt-free, the EDX confirms the survival of the pigment particles, at least partially. Obviously, a fraction of pigment particles, the ones with lowest size, could have been dissolved by the glaze.

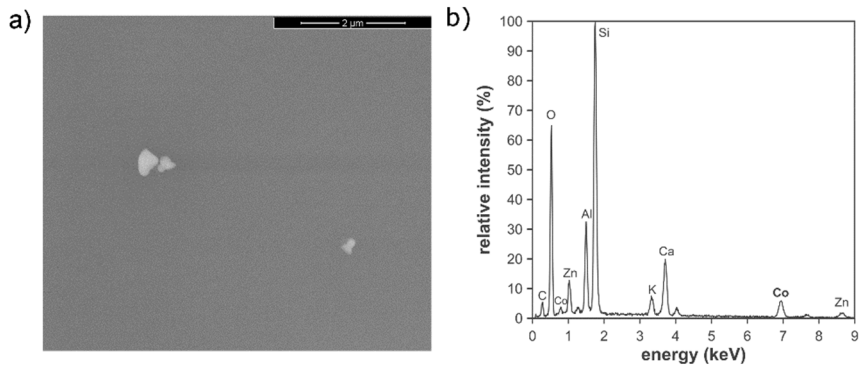




**Figure 9** Example of glazed samples at  $T_0 = 500^\circ\text{C}$  showing saturated colors with no defects on the surface

Spectrophotometric curves of glazes evolved progressively with composition (Fig. 11). The general trend observed was that as the composition increases their content in  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  the reflectance in the ranges of green ( $450 < \lambda < 550$ ) and yellow ( $600 < \lambda < 650$ ) progressively decreased because of the substitution of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  in the composition. Simultaneously, an important increase of the reflectance in the intervals of blue ( $350 < \lambda < 450$ ) and red ( $\lambda > 650$ ) was detected. Finally, the absorption band of  $\text{Co}^{2+}$  in tetrahedral position increases its intensity abruptly when pure spinel  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  is synthesized. No influence of the furnace temperature was observed and that

is the reason whereby only spectrophotometric curves for  $T_0=500\text{ }^\circ\text{C}$  are showed.



**Figure 10 SEM analysis of particles present in the glaze which contains the  $\Psi=1.0$  pigment: a) SEM micrography and b) EDX analysis of the pigment particles**

Regarding the CIELab\* coordinates a significant evolution with composition was observed, but no effect of  $T_0$  was detected, as expected from the spectrophotometric curves. One of the parameters that influence color development is the particle size of the pigment inserted in the ceramic glaze. In this case, the employed milling process of the pigments was not capable to individualize the grains, generating particles that grouped a big number of grains (typically the particle size was between 5 – 20  $\mu\text{m}$ , and the grains according to Fig. 2 were under 500 nm). In consequence, when pigments were added into the glaze and subjected to temperatures around 1100  $^\circ\text{C}$ , the differences observed in grain size are not relevant as the glaze interacts with the particles. This phenomenon would be a logical explanation for the lack of influence of  $T_0$ .

The evolution of chromatic coordinates showed that the progressive addition of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  to the spinel provokes a darker coloration in the glaze ( $L^*$  coordinate decreases progressively around 15 units) until achieving a minimum point ( $\Psi \approx 0.8$ ), after which an increase of 5 units in luminosity was produced, lightening the color (Fig. 12 a). Secondly,  $a^*$  was the coordinate that experienced the strangest behavior since it maintained practically constant its value (green component stable, Fig. 12 b) as  $\Psi$  grew up to 0.8 and, suddenly, skyrocketed 10 units when the composition was free of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\Psi = 1.0$ ), changing to a red component. Finally,  $b^*$  coordinate decreased gradually around 10 units as  $\Psi$  increased up to 0.8, nearly losing the yellow component, and at  $\Psi > 0.8$  an abrupt fall of 20 units was observed, indicating a marked increase in the blue component (Fig. 12 b). Consequently, it can be said that as  $\Psi \leq 0.8$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ions were able to maintain a smooth evolution of green tones. However, after this critical value, cobalt fully exerted its influence, provoking a change in the glaze's generated color to the typical Thenard's blue.

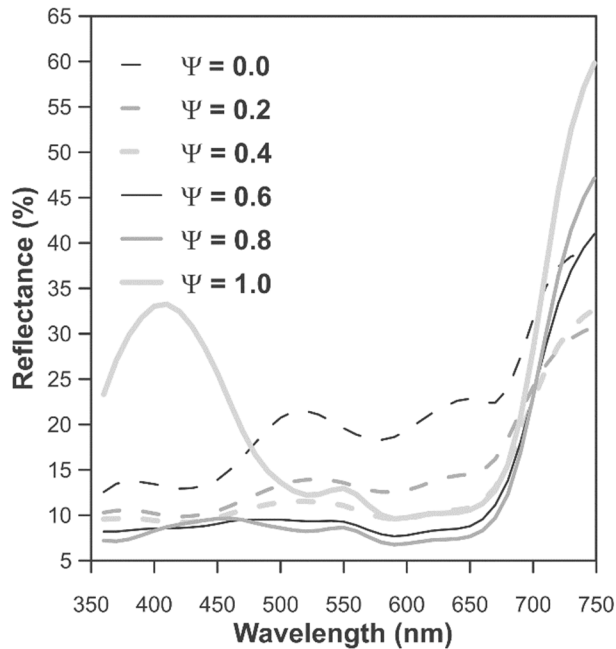


Figure 11 Spectrophotometric curves of the glazes which incorporated the pigments synthesized at  $T_0 = 500\text{ }^\circ\text{C}$

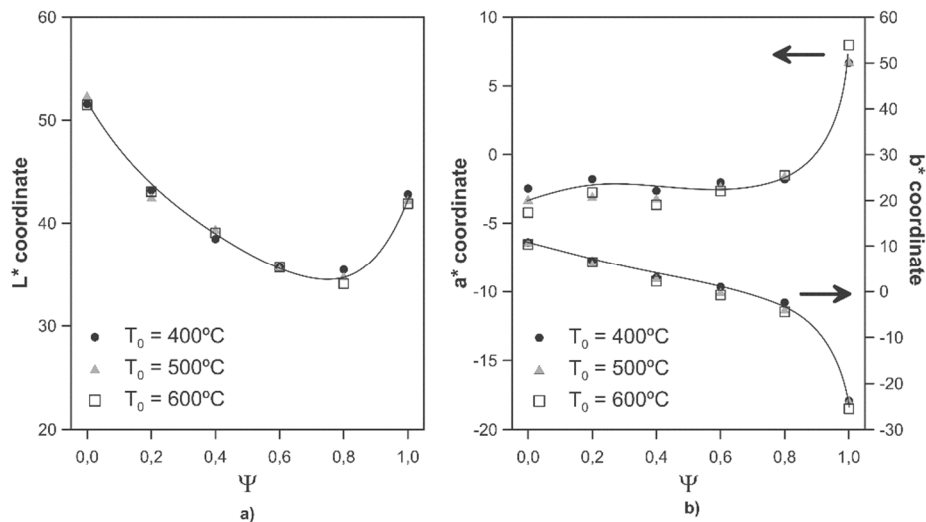


Figure 12 CIELab\* coordinates versus composition and furnace temperature, a)  $L^*$  coordinate and b)  $a^*$  and  $b^*$  coordinates

All the synthesized products showed a behavior similar to the industrial pigments,<sup>44,45</sup> manufactured through high-temperature solid-solid reactions. As

a reference, an industrial  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pigment generates in the same glaze and experimental conditions the coordinates  $L^* = 35.5$ ,  $a^* = 7.0$  and  $b^* = -21.9$ . The color was darker and bluer than the generated by the SCS equivalents, but the differences in particle size and morphology justify the difference. On the other hand, their spongy structure and low grain size are desired characteristics for their used in the inkjet technology, as it would ease their milling to the submicrometer particle size interval, overcoming some of the drawbacks that traditional ceramic pigments present.

## 4 Conclusions

Solution combustion synthesis have been revealed as an innovative wet-chemical method to develop  $\text{Ni}_{1-\Psi}\text{Co}_\Psi\text{Cr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  ( $0.0 \leq \Psi \leq 1.0$ ) spinel-type pigments. Synthesis variable as composition has been evidenced as a key factor, which directly influenced the crystallinity and microstructure of the products. Furnace temperature, on the contrary, showed a weaker effect on the SCS reaction.

The as-synthesized pigments presented a spongy aspect with a very low density, which made them very easy to crush. Ni and Cr richer compositions generated products with higher crystallinity and bigger crystallite sizes, properties which were progressively decreasing as the composition evolved to higher values of  $\Psi$ . For  $\Psi=1.0$  the spinel has a very low crystallinity and their thermal behavior points to the presence of amorphous unreacted phases. Furnace temperature exerted a noticeable effect in the ionic rearrangement to develop the spinel structure, being in the intermediate range of  $\Psi$  were their influence was more important. In consequence, furnace temperature can be considered a complementary variable to take into account when pigment final properties must be precisely controlled.

The pigments showed a high coloring power in a transparent glaze, ranging the generated tones from practically pure greens to deep blues. Although the composition was an important variable that influenced directly the final coloring power, this characteristic was practically independent of the furnace temperature. In consequence, SCS can be considered a robust fast single-step process to develop spinel-type ceramic pigments to be used in the inkjet technology.

## Acknowledgements

The authors thank Universitat Jaume I for their support for the development of this research (Project Nr. P11B2015-04).

## Bibliography

1. R. A. Eppler, "Colorants for ceramics", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-Interscience, New York, Vol. 6, 877–892, 1992.

2. R. A. Eppler, "Selecting Ceramic Pigments," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** (11), 1600-1604 (1987).
3. M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelli, and P. Zannini, "Ink Technology for Digital Decoration of Ceramic Tiles: An Overview," Proceedings of the 14th World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellón, Spain, February 17-18th, 2014.
4. I. Hutchings, "Ink-jet Printing for the Decoration of Ceramic Tiles: Technology and Opportunities," Proceedings of the 12th World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellón, Spain, February 13-14th, 2010.
5. A. Atkinson, J. Doorbar, A. Hudd, D.L. Segal, and A. White, "Continuous Ink-jet Printing Using Sol-gel "Ceramic" Inks," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 1093-1097 (1997). doi:10.1007/BF02436989.
6. I. V. Pishch and E. V. Radion, "Use of the Precipitation Method in the Synthesis of Ceramic Pigments," *Glass Ceram.*, **62**, 189-191 (2005). doi:10.1007/s10717-005-0069-2.
7. I. V. Pishch and E. V. Radion, "A Pigment Based on Coprecipitated Iron (III) and Nickel (III) Hydroxides," *Glass Ceram.*, **53**, 178-179 (1996). doi:10.1007/BF01166033.
8. S. Sanjabi, and A. Obeydavi, "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Via Modified Sol-gel Method," *J. Alloy Compd.*, **645**, 535-540 (2015). doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.107.
9. P. Escribano, M. Marchala, M. L. Sanjuán, P. Alonso-Gutiérrez, B. Julián et al., "Low-temperature Synthesis of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by a Modified Sol-gel Route: XRD and Raman Characterization," *J. of Solid State Chem.*, **178**, 1978-1987 (2005). doi:10.1016/j.jssc.2005.04.001.
10. L. K. C. de Souza, J. R. Zamian, G. N. da Rocha, L. E. B. Soledade, I. M. G. dos Santos et al. "Blue Pigments Based on Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Synthesized by the Polymeric Precursor Method," *Dyes Pigments*, **81**, 187-192 (2009). doi:10.1016/j.dyepig.2008.09.017.
11. L. Gama, M. A. Ribeiro, B. S. Barros, R. H. A. Kiminami, I. T. Weber, et al., "Synthesis and Characterization of the NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel by the Polymeric Precursors Method," *J. Alloy Compd.*, **483**, 453-455 (2009). doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.111.
12. N. Ouahdi, S. Guillemet, B. Durand, R. El Ouatib, L. Er Rakho, et al., "Synthesis of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by Double Decomposition Reaction Between LiAlO<sub>2</sub> and Molten KCoCl<sub>3</sub>," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 1987-1994 (2008). doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.035.
13. S. T. Aruna, "Solution Combustion Synthesis-An Overview", Chapt. 16, 206-221, Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials, Maximilian Lackner ed., Bentham Science Publishers, Viena University of Technology, Austria, 2010. doi: 10.2174/97816080515571100101.

14. K. C. Patil, M. S. Hedge, T. Rattan, and S. T. Aruna, *Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion synthesis, properties and applications*. World Scientific Publishing, Singapore, 2008.
15. M. C. Gardey Merino, A. L. Estrella, M. E. Rodriguez, L. Acuña, M. S. Lassa et al., "Combustion Syntheses of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Powders Using Different Fuels," *Procedia Mater. Sci.*, **8**, 519-525 (2015). doi: 10.1016/j.mspro.2015.04.104.
16. K. Christine Stella and A. Samson Nesaraj, "Effect of Fuels on the Combustion Synthesis of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  Spinel Particles," *Iran. J. of Mater. Sci. Eng.*, **7** [2], 36-44 (2010).
17. S. T. Aruna and K. C. Patil, "Synthesis and Properties of Nanosized Titania," *J. Mater. Synth. Proces.*, **4**, 175-176 (1996).
18. R. Ianoş, A. Tăculescu, C. Păcurariu, and I. Lazău, "Solution Combustion Synthesis and Characterization of Magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Nanopowders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 2236-2240 (2012). doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05159.x.
19. J. J. Kingsley and K. C. Patil, "A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particle  $\alpha$ -Alumina and Related Oxide Materials," *Mater. Lett.*, **6**, 427-432 (1988). doi:10.1016/0167-577X(88)90045-6.
20. S. S. Manoharan and K. C. Patil, "Combustion Synthesis of Metal Chromite Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1012-1015 (1992). doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04177.x.
21. K. Suresh, N. R. S. Kumar, and K. C. Patil, "A Novel Combustion Synthesis of Spinel Ferrites, Orthoferrites and Garnets," *Adv. Mater.*, **3**, 148-150 (1991). doi: 10.1002/adma.19910030306.
22. S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, "Combustion Synthesis and Nanomaterials," *Curr. Opin. Solid St. M.*, **12**, 44–50 (2008). doi: 10.1016/j.cossms.2008.12.002
23. R. Ianoş, P. Barvinschi, "Characterization of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  Solid Solutions Prepared by Combustion Synthesis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 739–743 (2011). doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.011
24. R. Ianoş, R. Lazău, P. Barvinschi, "Synthesis of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  Blue Pigments Via Combustion Route," *Adv. Powder Technol.*, **22**, 396–400 (2011). doi: 10.1016/j.apt.2010.06.006
25. I. Lazău, C. Păcurariu, Z. Ecsedi, R. Ianoş, Peculiarities of Ceramic Powders Synthesis Using the Combustion Method. *Rev. Roum. Chim.*, **50**, 919–927 (2005).
26. Z. Tian, H. Yu, Z. Wang, "Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline  $\text{LaAlO}_3$  Powders," *Mater. Chem. Phys.*, **106**, 126–129 (2007). doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.05.027
27. R. G. Ianos, *Temperature and atmosphere influence during combustion synthesis of metal oxide (nano)powders*, PhD thesis, Politehnica University of Timișoara, Faculty of Industrial Chemistry and Environmental Engineering, 2015.

28. A. S. Mukasyan, P. Epstein, and P. Dinka, "Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials," *P. Combust. Inst.*, **31**, 1789–1795 (2007). doi:10.1016/j.proci.2006.07.052.
29. K. C. Patil and T. Mimani, "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Oxides and Their Composites", *Mater. Phys. Mech.*, **4**, 134-137 (2001).
30. A. G. Merzhanov, *Combustion: New manifestation of an ancient process*, Rao CNR eds., Chemistry of Advanced Materials, Blackwell Scientific, Oxford, 19-39, 1993.
31. J. J. Kingsley, K. Suresh, and K. C. Patil, "Combustion Synthesis of Fine-particle Metal Aluminates," *J. Mater. Sci.*, **25** (2), 1305-1312 (1990).
32. Color Pigments Manufacturers Association (CPMA), "Classification and chemical descriptions of the complex inorganic color pigments", 4th ed., Alexandria (VA), 2013.
33. W. Wen and J. M. Wu, "Nanomaterials Via Solution Combustion Synthesis: A Step Nearer to Controllability," *RSC Adv.* **4**, 58090-58100 (2014). doi: 10.1039/c4ra10145f.
34. F. J. Torres, E. Ruiz de Sola, and J. Alarcón, "Effect of Some Additives on the Development of Spinel-based Glass-ceramic Glazes for Floor-tiles," *J. of Non-Cryst. Solids*, **351**, 2453–2461 (2005). doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.06.027.
35. M.P. Gómez-Tena, J. Gilabert, J. Toledo, E. Zumaquero, and C. Machí, "Relationship Between the Specific Surface Area Parameters Determined Using Different Analytical Techniques", Qualicer 2014: XIII World congress on ceramic tiles. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2014.
36. S. Mestre, M. D. Palacios, and P. Agut, "Solution Combustion Synthesis of (Co,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Pigments," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** (9), 1995–1999 (2012). doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.044
37. J. Gilabert, M. D. Palacios, V. Sanz, and S. Mestre, "Characteristics Reproducibility of (Fe, Co)(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Pigments Obtained by Solution Combustion Synthesis," *Ceram. Int.*, **42** 12880-12887 (2016). doi:10.1016/j.ceramint.2016.05.054
38. B.H. Toby, "R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?," *Powder Diffr.*, **21** 67-70 (2006). doi: 10.1154/1.2179804
39. International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF-4+ file, ICDD 04-006-0279.
40. International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF-4+ file, ICDD 04-008-3316.
41. D. R. Lide ed., "CRC handbook of chemistry and physics", 74th ed., CRC Press, Boca Raton, 1993.

42. T. Hatakeyama, L. Zhenhai eds., "Handbook of thermal analysis", John Wiley & sons, Reimp, Chichester, 2000.

43. S. Désilets, P. Brousseau, D. Chamberland, S. Singh. H. Feng, R. Turcotte, K. Armstrong, J. Anderson, "Analyses of the thermal decomposition of urea nitrate at high temperature," *Thermochimica Acta*, 521, 59-65 (2011). doi: 10.1016/j.tca.2011.04.004

44. J.M. Rincón, J. Carda, and J. Alarcón, *Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos (New products and technologies of glazes and ceramic pigments)*. Faenza Editrice Ibérica, Castellón, 1992.

45. Escribano P, Carda JB, Cordoncillo E. *Esmaltes y pigmentos cerámicos (Glazes and ceramic pigments)*. Faenza Editrice Ibérica, Castellón, 2001.



5.5 ARTÍCULO 5

**SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS OF  
(Ni,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PIGMENTS: EFFECT OF POST-  
SYNTHESIS THERMAL TREATMENTS**



## SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS OF (Ni,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PIGMENTS: EFFECT OF POST-SYNTHESIS THERMAL TREATMENTS

**AUTORES:** J. Gilabert, M.D. Palacios, M.J. Orts, S. Mestre

**REVISTA:** *Ceramics International*, 43 (2017) 12789-12798

**DOI:** 10.1016/j.ceramint.2017.06.168

### RESUMEN

En el presente artículo se sintetizaron pigmentos mixtos con estructura espinela tipo Ni<sub>1-ψ</sub>Fe<sub>ψ</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.0 ≤ ψ ≤ 1.0) mediante el método de Síntesis por Combustión de una Disolución (SCD), utilizando urea como combustible. Se estudiaron los efectos de la composición y los parámetros de los tratamientos térmicos post-síntesis (temperatura y atmósfera del horno). Concretamente, los pigmentos sintetizados se calcinaron a dos temperaturas (800 y 1000 °C) empleando atmósferas diferentes (oxidante e inerte).

Los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), análisis térmico simultáneo (ATD-TG), microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX) y espectrofotometría.

Se observó una elevada influencia tanto de la composición como de los parámetros de los tratamientos térmicos post-síntesis sobre la mineralogía de los pigmentos sintetizados. Los pigmentos obtenidos originalmente por SCD desarrollaron mayoritariamente una estructura cristalina tipo espinela Fd-3m (proporciones superiores al 90%). Sin embargo, a medida que la composición se enriquecía en hierro y debido al proceso de calcinación (especialmente con la mayor temperatura y atmósfera oxidante), se observó la evolución de las estructuras cristalinas desde la estructura espinela hacia la solución sólida romboédrica (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, termodinámicamente más estable en dichas condiciones. La atmósfera inerte ralentizó el proceso de transformación espinela → (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, manteniéndose cierta proporción de espinela en la composición final. El tamaño de cristal de las dos fases mostró un comportamiento complejo con puntos críticos característicos alrededor de ψ = 0.4 dependiendo de la composición de la atmósfera y las condiciones de calcinación. El parámetro de celda mostró una elevada desviación respecto a la evolución teórica de la Ley de Vegard, especialmente en los pigmentos ricos en hierro, que presentaron valores bastante menores de lo esperado, indicativo de la presencia de vacantes en la estructura cristalina. Los

resultados del análisis termogravimétrico corroboraron el efecto de la atmósfera en la oxidación del hierro, favoreciendo la transformación espinela  $\rightarrow$   $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ .

Por otro lado, la microestructura mostró un crecimiento de grano muy importante a medida que se incrementó la temperatura de calcinación y manteniendo la atmósfera oxidante. Sin embargo, bajo atmósfera inerte no experimentó el mismo tipo de evolución debido a la ralentización del proceso transformación.

El desarrollo del poder colorante no pareció depender de la historia térmica de los pigmentos ya que, independientemente de los parámetros relacionados con el tratamiento térmico de post-síntesis, todos los pigmentos mostraron elevado poder colorante en el vidriado. A medida que se incrementó  $\Psi$ , los colores obtenidos evolucionaron de tonos amarillo-verdosos hasta marronáceos. Tan sólo la componente de luminosidad  $L^*$  experimentó una sutil reducción a medida que se incrementó la temperatura de calcinación, mientras que  $a^*$  y  $b^*$  permanecieron prácticamente constantes.

La evolución del pigmento frente a las condiciones del tratamiento térmico post-síntesis permite predecir lo que ocurre durante el tramo de calentamiento del ciclo de cocción de los vidriados a los que se incorpora. De modo que el estudio de los efectos del proceso de calcinación es esencial para entender los cambios que experimentan la mineralogía, microestructura y morfología durante los procesos de esmaltado, ya que son responsables del desarrollo final del color.

*Ceramics International*, 43 (2017) 12789-12798

## **SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS OF (Ni,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PIGMENTS: EFFECT OF POST-SYNTHESIS THERMAL TREATMENTS**

J. Gilabert<sup>a,\*</sup>, M.D. Palacios<sup>b</sup>, M.J. Orts<sup>b,c</sup>, S. Mestre<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Castellón (Spain)

<sup>b</sup>Instituto Universitario de Tecnología Cerámica. Universitat Jaume I. Castellón (Spain)

<sup>c</sup>Departamento de Ingeniería Química. Universitat Jaume I. Castellón (Spain)

\*Corresponding Author [jessica.gilabert@itc.uji.es](mailto:jessica.gilabert@itc.uji.es) (Tlf: +34964342424; Fax: +34964342425)

### **Abstract**

Mixed spinel pigments Ni<sub>1- $\Psi$</sub> Fe <sub>$\Psi$</sub> Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.0 $\leq\Psi\leq$ 1.0) were synthesized by means of a method known as Solution Combustion Synthesis, using urea as fuel. Effects on mineralogy, microstructure and colouring power of composition and parameters of post-synthesis thermal treatments (temperature and kiln atmosphere) were studied. The as-synthesized powders were calcined at two different temperatures (800 and 1000 °C) and atmospheres (oxidizing and inert). Powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), scanning electron microscopy (FEG-SEM) and colour development in glaze.

Mineralogy was highly affected by post-synthesis parameters. A progressive evolution from a Fd-3m face-centred spinel to a rhombohedral (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure was identified as the calcination temperature increased and composition enriched in iron. Inert atmosphere slowed down spinel $\rightarrow$ (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation. Moreover, crystallite size of both phases showed characteristic critical points with composition and calcination conditions. On the other hand, microstructure analysis showed an important grain growth as the calcination temperature increased using the oxidizing atmosphere, but it was considerably altered with inert atmosphere.

Regardless of post-synthesis thermal treatment parameters, all pigments showed high colouring power in a glaze. As  $\Psi$  increased, generated colours evolved from yellow-greenish to brown. Only luminosity coordinate L\* of glazes subtly decreased as calcination temperature of the pigment increased, while

a\* and b\* were nearly constant. This behaviour is related to the evolution of the pigment during the heating interval of the firing cycle of the glazed samples.

Keywords: Powders: chemical preparation (A); Calcination (A); colour (C); spinels (D)

## 1 Introduction

Spinel-type mixed oxides have been used as ceramic pigments because of their thermal and chemical colour stability [1, 2] and insolubility into the substrate they are applied [3]. 18 from 44 pigments classified by the Color Pigments Manufacturers Association (CPMA) [4] present spinel-type structure, being considered one of the most important pigment group by the ceramic sector. The formulation of an inorganic pigment for glazed ceramic tiles is not an easy task because of the specific technical requirements to be achieved: chemical resistance to molten glazes, colouring power and thermal stability at temperatures over 1100°C [5-7] are some of the most important ones.

Ceramic sector has traditionally manufactured pigments by solid-state reaction among raw materials as oxides, hydroxides and carbonates, applying high calcination temperatures (up to 1400 °C) and long soaking times (3-6 hours) [8]. Such a ceramic route is really energy intensive and time consuming, and the products are usually inhomogeneous, coarse, impure, and away from stoichiometry because of the thick diffusion barriers resulting from the lack of molecular-level mixing [9]. Digital inkjet decoration of ceramic products is demanding alternative pigment synthesis methodologies to overcome these mentioned drawbacks in order to obtain a broader colour palette and/or reduce processing costs (specially the milling step). To prevent their print head nozzles from clogging by pigment's particles [10-12], is required that 99% of the particles were less than 1 µm in diameter [13-15]. Therefore, ceramic inks are currently prepared from industrial ceramic pigments by means of a high-energy ball milling process to reduce particle size from micrometric to submicrometric range to meet the latest inkjet machines demands.

Solution combustion synthesis (SCS) is an emerging wet-chemical technology appropriate to get over some of the most important limitations that traditional ceramic route presents, since it allows the generation of chemically and thermally stable mixed oxides applying low temperatures and really short soaking times [16]. A general SCS is based on an exothermic reaction between an oxidizer such as metal nitrates and an organic fuel (frequently urea or glycine), being the internal chemical energy the driving force for crystalline lattice formation. In addition, SCS allows some control of the as-synthesized pigment sizes in the nanometric scale, because it inhibits particle size growth and favours a spongy microstructure development. In fact, solution-based combustion synthesis offers advantages in terms of improved compositional homogeneity and purity of the final product, because it begins from an aqueous solution, which assures a molecular-level mixing of reagents. As a result, SCS serves as a promising synthesis route for mass production of nanomaterials in a fast and direct way [9].

Nevertheless, SCS process has not been widely studied from a technical point of view, noticing the lack information available on the effects of combustion parameters as fuel [17] and ignition temperature [18] or the reaction mechanisms [19]. In addition, despite SCS general capability to obtain high-purity products as relevant bibliography states [19, 20], some studies have demonstrated the appearance of secondary products and fuel traces that can damage pigment's final behaviour, specially under fuel-rich condition [3, 4]. In our case, these secondary phases could react during the firing cycle of the glazes that contain the SCS pigments, changing his nature and generating unexpected effects over the properties of the final product. Therefore, studying the effect of applying a second thermal treatment on the as-synthesized SCS pigment is highly required to evaluate the evolution of the pigment (crystalline phases, microstructure and colouring power) with the parameters of the thermal cycle, in order to understand pigment evolution during the firing cycle of the glaze.

The present research is aimed at studying the effect of post-synthesis calcination temperature ( $T_c$ ) and kiln atmosphere on the evolution of spinel-type pigments  $Ni_{1-\Psi}Fe_{\Psi}Cr_2O_4$  ( $0.0 \leq \Psi \leq 1.0$ ) synthesized by Solution Combustion Synthesis, using urea as fuel. As reported, there are relevant studies which apply a calcination process after combustion [1, 3, 21, 22], but little attention has been paid to this stage when observing its effect on the as-synthesized product. In fact, there is a growing uncertainty about the changes undertaken in pigment characteristics when it is added to a glaze until the very first moment in which it starts to melt.

$NiCr_2O_4$  and  $FeCr_2O_4$  selected pigments present a high technological interest in the ceramic industry [23], since they are frequently used to generate green and brown shades respectively. Introducing appropriate procedures in SCS is supposed to result in a good control of mineralogy and particle morphology. In this way, the study of the effects of the parameters of secondary thermal treatment is considered an essential factor in regards to optimize the performance of the pigments.

## **2 Experimental procedure**

### **2.1 Material and methods**

Solid solutions between nickel and iron chromites  $Ni_{1-\Psi}Fe_{\Psi}Cr_2O_4$  ( $0.0 \leq \Psi \leq 1.0$ ) have been synthesized by solution combustion synthesis in steps  $\Delta\Psi=0.2$ . Corresponding metal nitrates were weighted according to their molar proportions, following Table 1, and then dissolved in 50 mL of distilled water adding 24g of urea as fuel. Fuel/oxidizer molar ratio was maintained constant (6/40) to limit the number of variables in the study. SCS route was carried out using all reagents of analytical grade from Panreac Quimica.

**Table 1 Initial solution composition for each synthesized spinel**

Ref.	$\Psi$	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (g)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (g)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (g)
S1	0.0	17.4	0.0	48.0
S2	0.2	13.6	4.7	46.8
S3	0.4	10.0	9.2	45.7
S4	0.6	6.5	13.5	44.6
S5	0.8	3.2	17.6	43.6
S6	1.0	0.0	21.5	42.6

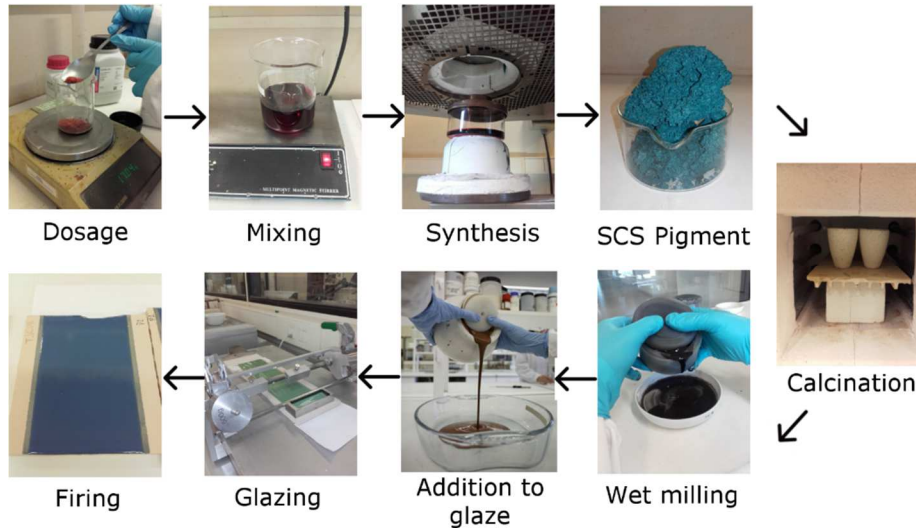
The aqueous solution was vigorously stirred in a 700-mL pyrex container previously to carry out the combustion process in a preheated kiln at 500 °C (BLF 1800, Carbolite Furnaces Ltd, UK) with 20 min of soaking time to favour the complete combustion reaction. During soaking time, the sample dries, boils, foam, ignites and burns achieving temperatures around 1500 °C [16]. Moreover, heat transfer takes some time, and this 20-min period allows sample cooling and reduce the thermal gradients that can damage the containers.

After SCS process, samples were calcined at 800 °C and 1000 °C in air for 1h in an electric furnace (RHF 1600, Carbolite Furnaces Ltd, UK). Additionally, pigment calcination at the higher temperature was also carried out in nitrogen atmosphere in a tubular kiln (HST 12/400, Carbolite Furnaces Ltd, UK).

All pigments were ball milled (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Germany) with water at 260 rpm for 15 min, dried under infrared lights and sieved through a 200 µm mesh.

Finally, pigments were mixed in a 2/98 wt% proportion into a transparent single-fired porous tile glaze (chemical composition: 0.5% Na<sub>2</sub>O 4.0 % K<sub>2</sub>O, 15.3% CaO, 0.9 MgO, 9.0% ZnO, 7.4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 59.5% SiO<sub>2</sub>) and fired in an electric laboratory furnace according to an optimized thermal cycle of single-fired floor tile (maximum temperature 1100 °C and 6 min of soaking time). All process has been summarized in Fig. 1, where the followed SCS process scheme is described.





**Figure 1** SCS scheme followed in the lab with subsequent calcination steps

## 2.2 Pigment characterization

Characterization of crystalline structures was performed using an X-ray diffractometer (Theta-Theta D8 Advance, Bruker, Germany), with CuK radiation ( $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ ). The generator applied an intensity light source of 45 kV and 40 mA. XRD data were collected by means of a VANTEC-1 detector in a  $2\theta$  from  $5^\circ$  to  $90^\circ$  with a step width of  $0.015^\circ$  and a counting time of 1.2 s/step. Phase quantification was carried out by Rietveld method using DIFFRACplus TOPAS (version 4.2). The agreement indices, as defined in Topas, for the final least-squares cycles of all refinements were in the following ranges:  $1.06 \leq R_{wp}$  (Weight profile R-factor)  $\leq 2.44$  and  $1.01 \leq GOF$  (Goodness of fit)  $\leq 1.25$ .

Simultaneous thermal analysis (ATD-TG) were conducted with a TGA-SDTA 851E/160 (Mettler Toledo, Switzerland). Thermal treatment conditions consisted of a heating process in a platinum vessel from  $25$  to  $1000^\circ\text{C}$  at  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  using two dynamic atmospheres ( $50 \text{ mL}/\text{min}$  flow), air and nitrogen, respectively.

Microstructural characterization was performed with a FEG-SEM (QUANTA 200F, FEI Co, USA) and specific surface area values were determined according to the BET method (Brunauer-Emmet-Teller) using nitrogen gas as adsorbate (Tristar 3000, Micromeritics, USA) and a degassing temperature of  $150^\circ\text{C}$  for 3 hour.

Colour of the glazed tiles was evaluated with a spectrophotometer (Color Eye 7000A, X-Rite Inc, USA), and CIELab\* chromatic coordinates were calculated using CIE Illuminant D65 and CIE  $10^\circ$  standard observer.

### 3 Results and discussion

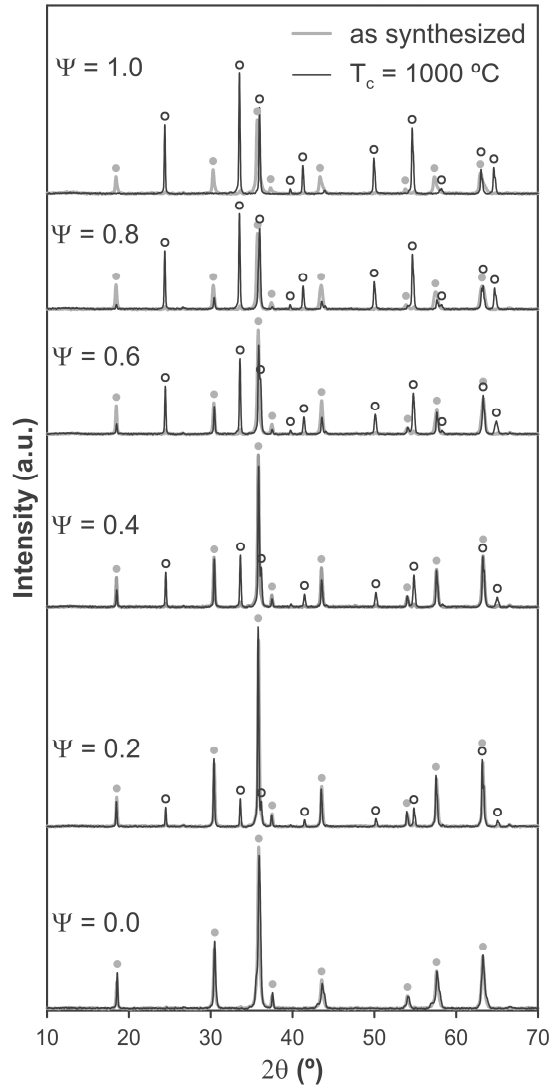
After SCS combustion, materials with low bulk density and very spongy appearance were obtained (Fig. 1), increasing practically ten times the volume occupied by the liquid precursor. They were easy to disaggregate, without needing an additional grinding process.

#### 3.1 Crystalline structure

All as-synthesized pigments contain a phase with a spinel-type  $Fd-3m$  face centred structure [24]. Furthermore, a crystalline secondary phase with a rhombohedral eskolaite-type structure appeared progressively as  $\Psi$  increased, which was identified as a solid solution between iron and chromium trioxides (chemical formula  $(Fe,Cr)_2O_3$ ). In Fig. 2, XRD analysis for as-synthesized and calcined pigments at  $T_c = 1000$  °C are detailed. Both crystalline phases have been labelled in their corresponding positions after identification. Results show that the mineralogy of the pigments evolved with  $\Psi$ . On one hand, spinel reflections shifted towards lower angles as the composition enriched in iron, following the evolution of the solid solutions between both extreme spinels ( $\Psi=0.0$  and  $\Psi=1.0$ ) [25,26].

Table 2 shows crystal structural data of as-synthesized pigments: unit cell parameters (lattice parameters and oxygen coordinate of spinel phase) and estimated crystal chemistry of all phases formed in the as-synthesized and calcined pigments. Crystal chemistry data were calculated applying a property balance approximation using the corresponding mass and atomic balances between the initial solution and the proportions of  $Ni_{1-x}Fe_xCr_{2-y}Fe_yO_4$  and  $Cr_{2-z}Fe_zO_3$  phases obtained by Rietveld's method. The equations' system was solved by a least squares method to minimize the differences between the calculated and the experimental data. All results are shown in Table 2, except for the  $y$  index which has a value lower than 0.01 in all the samples. Taking into account the uncertainties of the results of the Rietveld analysis, this value was considered not significant.

The results obtained pointed to a practically fixed Fe/Cr ratio in the as-synthesized eskolaite-type phase, around 0.6. However, after the thermal treatments, this ratio slightly increased, tending to a value of 2/3, being this trend clearer as the initial composition enriched in iron. This result is logical since the compositions with  $\Psi=1.0$  corresponds to this stoichiometric relation. On the other hand, this result means that the eskolaite-type phase stoichiometry is relatively narrow despite the wide range of initial compositions tested.



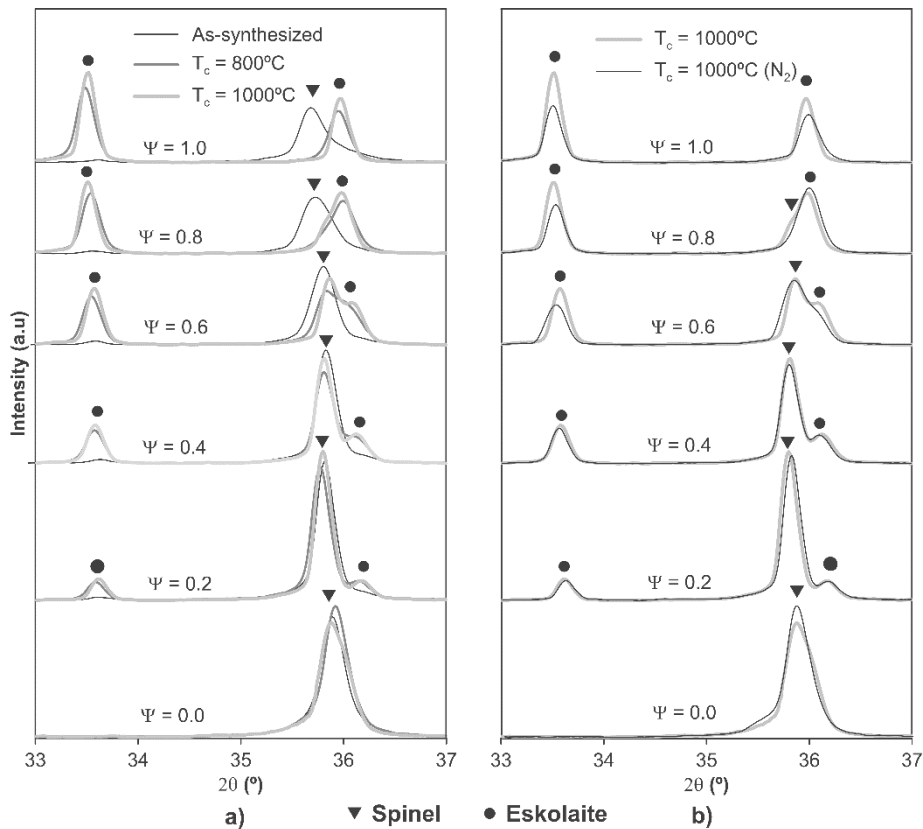
**Figure 2 XRD phase identification for all composition range of  $\text{Ni}_{1-\Psi}\text{Fe}_\Psi\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $0.0 \leq \Psi \leq 1.0$ ) of the as-synthesized samples (● spinel, ○ eskolaite-type phase)**

In the case of the spinel phase, its composition in the as-synthesized pigments was progressively richer in iron as the initial solution was increasing the proportion of this element. The pigments annealed under air atmosphere after the synthesis contained only the  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  spinel, except the pigments with  $\Psi=1.0$ . The pigments annealed under nitrogen, contained the spinel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  only if the iron proportion in the initial solution was low ( $\Psi \leq 0.4$ ), but for higher proportions of iron, a mixed spinel was obtained.

**Table 2 Crystal structural data of as-synthesized and calcined pigments: unit cell parameters and estimated crystal chemistry**

Ref	$\Psi$	Post-synthesis conditions	Cell parameters				Crystal chemistry	
			Spinel a (Å)	(Cr,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a (Å) c (Å)		Spinel oxygen parameter (adim.)	Ni <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Cr <sub>2-y</sub> Fe <sub>y</sub> O <sub>4</sub>	(Cr <sub>2-z</sub> Fe <sub>z</sub> )O <sub>3</sub>
1	0.0	As-synthesized	8.315	4.992	13.518	0.2290	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	0.2		8.312	4.958	13.591	0.2494	Ni <sub>0.84</sub> Fe <sub>0.16</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.40</sub> Fe <sub>0.60</sub> O <sub>3</sub>
3	0.4		8.304	4.956	13.584	0.2559	Ni <sub>0.63</sub> Fe <sub>0.37</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.39</sub> Fe <sub>0.61</sub> O <sub>3</sub>
4	0.6		8.305	4.950	13.578	0.2564	Ni <sub>0.43</sub> Fe <sub>0.57</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.38</sub> Fe <sub>0.62</sub> O <sub>3</sub>
5	0.8		8.305	4.999	13.479	0.2607	Ni <sub>0.21</sub> Fe <sub>0.79</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.38</sub> Fe <sub>0.62</sub> O <sub>3</sub>
6	1.0		8.305	4.966	13.589	0.2610	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.39</sub> Fe <sub>0.61</sub> O <sub>3</sub>
7	0.0	800 °C (air)	8.316	4.999	13.509	0.2275	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8	0.2		8.315	4.964	13.592	0.2568	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.38</sub> Fe <sub>0.62</sub> O <sub>3</sub>
9	0.4		8.311	4.971	13.593	0.2591	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.37</sub> Fe <sub>0.63</sub> O <sub>3</sub>
10	0.6		8.306	4.978	13.594	0.2602	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.36</sub> Fe <sub>0.64</sub> O <sub>3</sub>
11	0.8		8.302	4.986	13.600	0.2606	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.35</sub> Fe <sub>0.65</sub> O <sub>3</sub>
12	1.0		8.302	4.990	13.604	0.2611	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.34</sub> Fe <sub>0.66</sub> O <sub>3</sub>
13	0.0	1000 °C (air)	8.313	4.990	13.495	0.2162	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
14	0.2		8.316	4.963	13.590	0.2540	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.38</sub> Fe <sub>0.62</sub> O <sub>3</sub>
15	0.4		8.312	4.969	13.594	0.2557	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.38</sub> Fe <sub>0.62</sub> O <sub>3</sub>
16	0.6		8.301	4.974	13.592	0.2539	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.36</sub> Fe <sub>0.64</sub> O <sub>3</sub>
17	0.8		8.299	4.985	13.604	0.2562	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.35</sub> Fe <sub>0.65</sub> O <sub>3</sub>
18	1.0		8.299	4.993	13.611	0.2611	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.34</sub> Fe <sub>0.66</sub> O <sub>3</sub>
19	0.0	1000 °C (N <sub>2</sub> )	8.318	4.997	13.606	0.2376	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
20	0.2		8.316	4.965	13.594	0.2558	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.38</sub> Fe <sub>0.62</sub> O <sub>3</sub>
21	0.4		8.312	4.971	13.595	0.2567	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.37</sub> Fe <sub>0.63</sub> O <sub>3</sub>
22	0.6		8.297	4.973	13.593	0.2610	Ni <sub>0.93</sub> Fe <sub>0.07</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.35</sub> Fe <sub>0.65</sub> O <sub>3</sub>
23	0.8		8.280	4.979	13.601	0.2610	Ni <sub>0.56</sub> Fe <sub>0.44</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.35</sub> Fe <sub>0.65</sub> O <sub>3</sub>
24	1.0		8.262	4.989	13.612	0.2612	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>1.34</sub> Fe <sub>0.66</sub> O <sub>3</sub>

The thermodynamic criteria seem to explain the effect of  $T_c$  over crystalline phase's evolution. When samples were calcined in oxidizing atmosphere, only if composition was iron-free ( $\Psi=0.0$ ), a spinel was the unique crystalline phase present in the product. In the rest of the calcined samples, (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was also present. According to Fig. 3 a, as the composition enriches in iron, the transformation of spinel to (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is progressively more favourable as Fe(II) is oxidized to Fe(III). Finally, nickel-free composition ( $\Psi= 1.0$ ) gives calcined pigments without spinel. Thus, a thermal treatment combined with an oxidizing atmosphere favour the transformation spinel→(Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Probably, the thermodynamic trend towards obtaining the most stable crystalline phase between iron, chromium and oxygen ions is coupled with enough thermal energy to overcome the activation energy of the transformation.



**Figure 3 Evolution of the XRD main peak of the crystalline phases identified in the pigments versus  $\Psi$ ,  $T_c$  and kiln atmosphere**

The spinel→(Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation involves the oxidation of iron. Therefore, the composition of the atmosphere during calcination was another parameter to analyse. When pigments were calcined in nitrogen atmosphere, spinel was the only crystalline phase obtained if  $\Psi=0.0$ , as in the case of

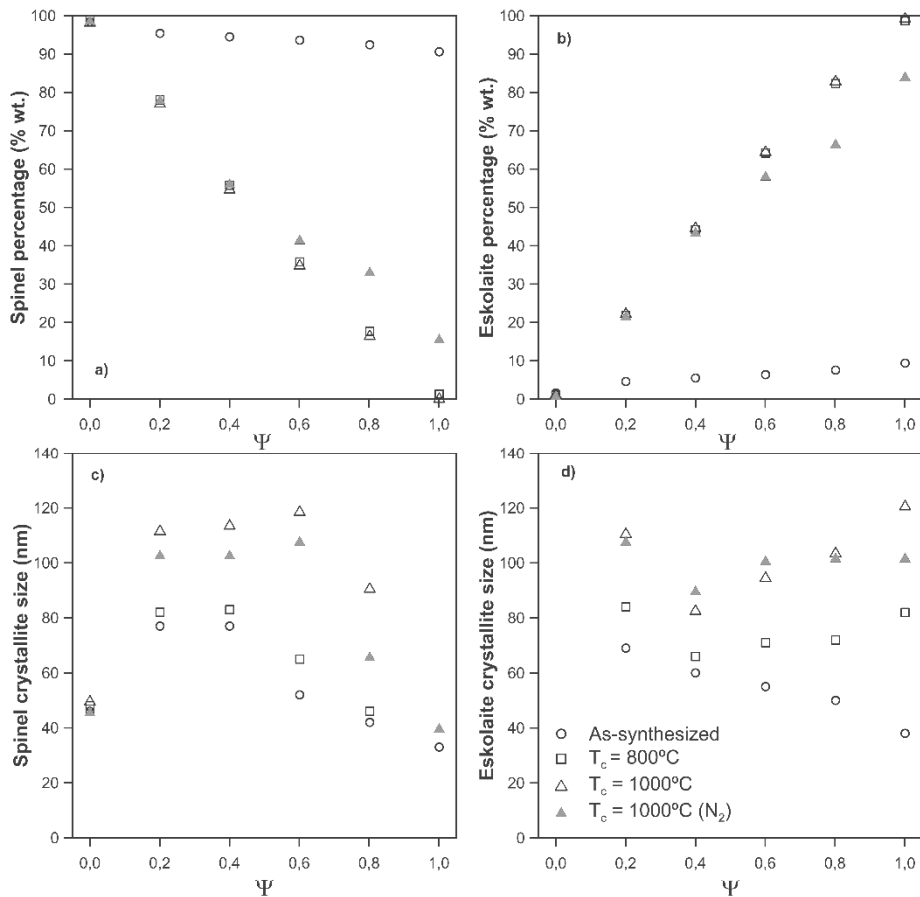
oxidizing environment (Fig. 3 b). Nevertheless, when iron enrichment was evident, the spinel $\rightarrow$ (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  transformation slowed down with respect to the oxidizing treatments. This fact confirms the effect of calcination atmosphere over phase transformation. Thus, using inert atmospheres, some percentage of spinel-type phase could be maintained in the pigment. Probably, a slightly reducing atmosphere can stop the spinel $\rightarrow$ (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  transformation. However, the pigment would again be in contact with the oxygen during its application.

In Fig. 4 a and 4 b the evolution of the mass percentages calculated for both crystalline phases after Rietveld refinement is represented, evidencing the low proportion of (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  present in the as-synthesized pigments, which did not exceed 10%wt in any sample. Therefore, SCS method can be thought to allow obtaining nearly single-phase spinel-type pigments from the original nitrate reagents, without having the necessity of applying additional thermal treatments after the combustion process. These results also show the clear advance in the spinel $\rightarrow$ (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  transformation after applying a calcination processes in oxidizing atmosphere. However, an effect of  $T_c$  value over (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  percentage was not detected, which means that the transformation is thermodynamically controlled, at least in the investigated interval of  $T_c$ . When enough thermal energy is available, the system reaches the equilibrium with a relatively fast kinetics. On the other hand, the effect of inert atmosphere over (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  percentage was only clear for pigments with  $\Psi \geq 0.6$ . It is possible that the bed of particles had retained enough oxygen to sustain the transformation when it occurs to a small extent, but not when a larger extent is possible.

The results demonstrated an unwanted behaviour of the NiCr $_2$ O $_4$ -FeCr $_2$ O $_4$  system. The iron-rich spinels obtained by SCS are not thermodynamically stable, and their evolution towards the secondary phase (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  is activated by temperature and can be partially controlled by modifying the composition of the calcination atmosphere.

According to Muan et al. [27], iron-chromium spinel is not thermodynamically stable under 1400 °C, and shifts to the (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  phase, which is the stable crystalline phase. In addition, Dondi et al. [28] stated that Fe(II) is known to be easily oxidized in "ceramic conditions" to the point it is retained only when Cr(III) saturates the occupancy of the octahedral site. In other words, the synthesized FeCr $_2$ O $_4$  is a metastable phase at room temperature obtained thanks to the fast kinetics of SCS process, which prevents from reaching the system's equilibrium. An open question is the possibility of having some substitution of Ni(II) by Fe(III) in the tetrahedral sites of the spinel, also as a consequence of SCS's kinetics, leaving some vacancies in order to maintain the electroneutrality.

Crystallite size of spinel and (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  solid solution phases was also calculated (Fig. 4 c and 4 d respectively). When phase percentages were lower than 5%wt. crystallite size determinations presented a lack of precision, being omitted from the representations.



**Figure 4** Evolution of phase percentage and crystal size depending on parameter  $\Psi$ ,  $T_c$  and kiln atmosphere

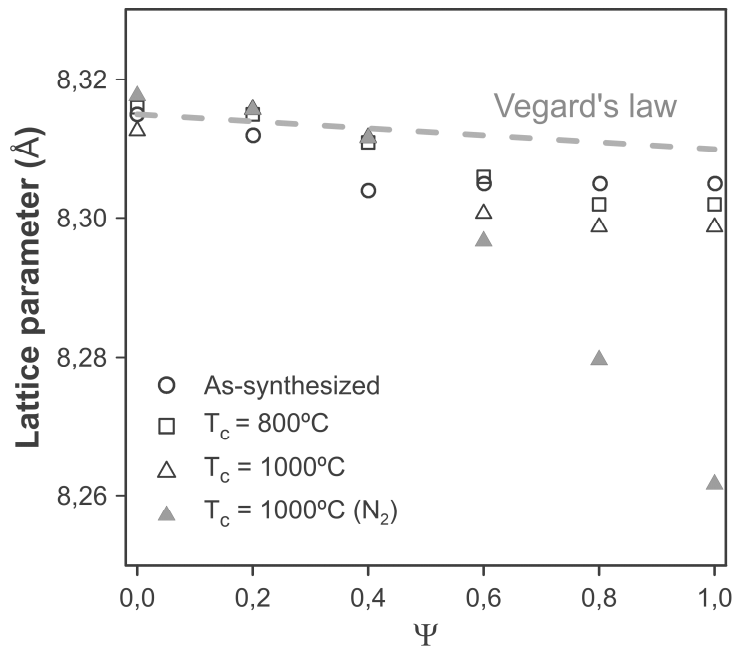
NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments showed a crystallite size around 50 nm that was nearly independent of their thermal history (Fig. 4 c). However, as Ni was progressively substituted by iron, spinel's crystallite size showed a parabolic-like trend, reaching a maximum of approximately 80 nm at intermediate compositions ( $0.2 \leq \Psi \leq 0.4$ ). The curve was shifted to higher crystallite sizes when a second thermal treatment was applied, being the displacement as bigger as higher was  $T_c$ . In addition, the maximum was displaced to  $\Psi=0.6$  (120 nm for  $T_c = 1000^\circ\text{C}$ ). Finally, an inert atmosphere during the calcination slowed the crystallite growth with respect to an oxidizing one. In consequence, iron addition in low proportions favoured crystallite growth and spinel crystallinity. Nevertheless, as  $\Psi$  increased beyond 0.6, crystallite size decreased markedly, reaching values near 40 nm for  $\Psi=1.0$  (in the samples where spinel was present). Obviously, there were two effects competing during

the calcination. On one hand, the spinel's crystallite growth. On the other hand, the spinel $\rightarrow$ (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  transformation, which could limit the maximum crystallite size of the remaining spinel. The combined effect was the presence of a critical point in the crystallite size.

The (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  crystallite size also showed a complex evolution (Fig. 4 d). In the case of the as-synthesized pigments, crystallite size decreased from 70 nm to 40 nm nearly lineally as  $\Psi$  increased. However, crystallite size always increased after a thermal treatment but the increase was a function of  $\Psi$  and  $T_c$ , without a clear effect of calcination atmosphere. As a result, a minimum appeared at  $\Psi=0.4$  but the crystallite size was larger as calcination temperature was higher, reaching 120 nm for  $T_c = 1000$  °C and  $\Psi=1.0$ . This behaviour is complementary of the spinel's crystallite size. The growth of the (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  crystallites is limited by the progress of the spinel $\rightarrow$ (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  transformation.

Spinel phase lattice parameters were also evaluated with  $\Psi$  (Fig. 5). As-synthesized samples and the ones calcined in an oxidizing atmosphere followed a sigmoidal behaviour, which was far from the lineal trend stated by Vegard's law as it was described in previous works carried out by Gilabert et al. [29] in other spinel-type systems. Estimated behaviour according to Vegard's law showed in Fig. 5 is based on the ICCD data from the spinels NiCr $_2$ O $_4$  ( $\Psi=0.0$ ) [25] and FeCr $_2$ O $_4$  ( $\Psi=1.0$ ) [26], respectively. Despite deviating from the theoretical trend, the lattice parameter evolution was similar to the one described previously by authors as Mestre et al. [30], where spinel studied also contained iron. In consequence, it seems that the presence of iron promotes this characteristic sigmoidal behaviour, which leads to lower lattice parameters than expected. In addition, as the  $T_c$  increased, the decrease of lattice parameter with respect to the expected one was higher, pointing that the cell volume of the spinel remaining after the thermal treatment was lower. In the case of the pigments thermally treated in inert atmosphere, the observed trend was completely different, as lattice parameter presented a strongly parabolic decreasing trend. A hypothesis could be proposed to interpret this behaviour. The spinel $\rightarrow$ (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  transformation involves the transport of iron ions from the spinel to the growing (Fe,Cr) $_2$ O $_3$  network and its oxidation. Therefore, the number of vacancies in the iron positions of the spinel increases strengthening distances between ions and reducing the lattice parameter. The calcination in nitrogen atmosphere leads to a loss of oxygen atoms in the structure, creating additional vacancies and a further decrease in the lattice parameter. This hypothesis is not a substantiated evidence but, taking into account the lack of research about this subject, it seems to be the most reasonable explanation about the observed behaviour. More sophisticated analytical techniques are required to confirm the hypothesis or give an alternative interpretation.





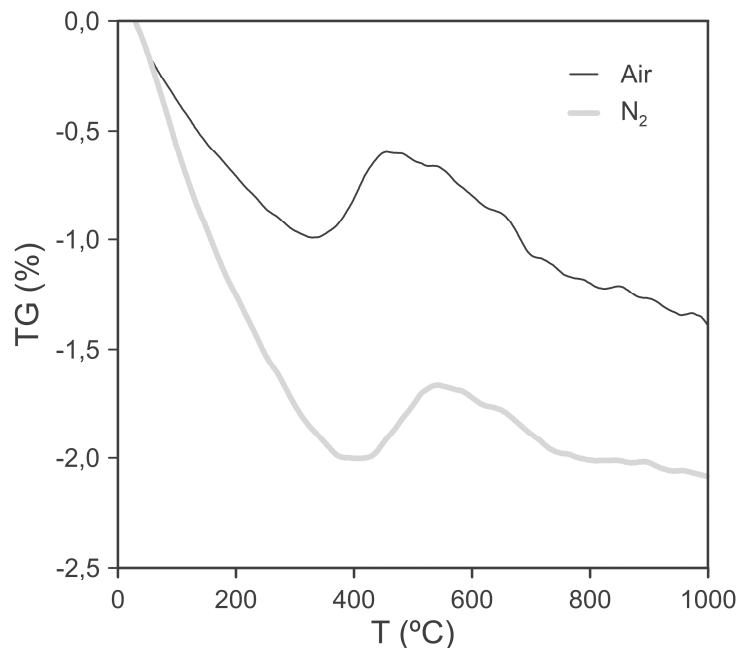
**Figure 5** Comparison of the lattice parameter of spinels with the prediction of Vegard's law, based on the ICDD data from the NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\Psi=0.0$ ) and FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\Psi=1.0$ )

### 3.2 Thermal behaviour

Thermogravimetric analyses were carried out to characterize the evolution of the Fe(II) to Fe(III) oxidation process related with spinel $\rightarrow$ (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation. The  $\Psi=1.0$  as-synthesized sample was tested in oxidizing and inert atmospheres (Fig. 6). The DTA curves were also obtained but the small energetic changes were masked by the noisy background. A common behaviour was observed in both tests. Firstly, a progressive mass loss (25-400 °C) corresponding to two simultaneous thermal processes: the loss of residual humidity or dehydration process (25-150 °C) and dehydroxylation process due to non-crystallized hydroxides generated as a result of the wet-milling process (200-400 °C). In addition, some percentage of this initial mass loss could be related to an amount of residual gasification components in the obtained powders, which can be emitted at those temperatures, as a result of a lower reaction effectiveness [31,32].

The process was followed by a subtle mass increase assigned to the partial iron oxidation process, which was correlated with spinel $\rightarrow$ (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation [33]. Finally, a further mass loss was detected after iron oxidation that could be assigned to a chromium oxide loss as volatile species as this mechanism has been identified in the synthesis of (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> black pigment [34]. However, despite the similar behaviour, considerable differences were detected in the magnitude of the observed changes. On one hand, water

loss covers a broader interval and oxidation process began at higher temperatures (570 °C approximately) working in inert atmosphere. On the other hand, water loss was overlapped with the beginning of the oxidation step, approximately at 420 °C, when oxygen-rich atmosphere was used. Oxidizing atmosphere favours iron oxidation and the global mass loss is lower than in the inert atmosphere because iron is not oxidised in the same proportions. Stoichiometric calculation estimates a mass increase of 3.5% for the transformation of  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  to  $\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{1.33}\text{O}_3$  solid solution. Considering that the water loss was the same under the two atmospheres, iron oxidation supposes a mass increase of 1.5% under air and a 0.5% under nitrogen, values which reflect the effect of atmosphere. Probably, the source of oxygen in the inert atmosphere test was air retained between the sample particles, whose quantity was limited, the same case that the calcination in the tubular furnace. In conclusion, atmosphere strongly influences the iron oxidation, and indirectly influences the phase transformation. Owing to this reason, an oxygen rich atmosphere during calcination will favour the spinel  $\rightarrow (\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  transformation. Therefore, this transformation can occur when glazes containing the pigment are fired in a furnace.



**Figure 6** TGA curves for sample  $\Psi=1.0$  at two different atmospheres (Air and  $\text{N}_2$ )

### 3.3 Morphological characterization

The study of grain morphology showed an evident influence of composition,  $T_c$  and calcination atmosphere, over the final grain shape and size and porosity (Fig. 7), effects that are also reflected in specific surface area values (Table 3).

**Table 3 Specific surface area values (m<sup>2</sup>/g) for selected samples**

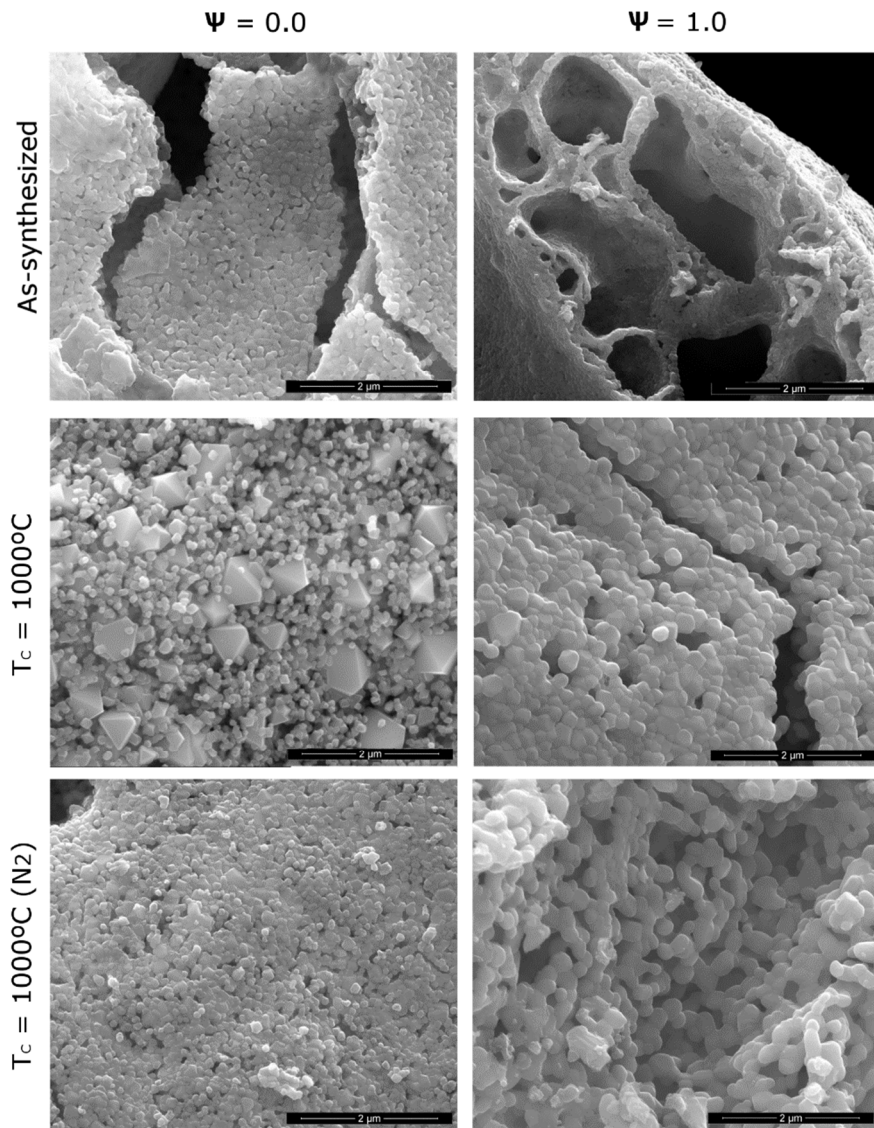
Temperature (°C)	Kiln atmosphere	Composition	
		Ψ=0.0	Ψ=1.0
500	Air	11.7	7.7
1000	Air	18.8	3.3
1000	N <sub>2</sub>	7.0	3.9

As-synthesized pigments images demonstrated that Ψ=0.0 sample had larger grains than the Ψ=1.0 one, but with more voids between them, which is coherent with their higher surface area. Taking into account that both samples contained very high proportions of spinel, grain growth is favoured in Ni-rich spinel, but the sintering process does not progress in the same extent.

After the post-synthesis thermal treatment in air, the microstructure of the samples was very different. On one hand, Ψ=0.0 sample showed a heterogeneous grain growth. As a result, some grains clearly presented the spinel crystalline habit [35], and an increase in porosity was detected, which clearly correlates with the increase in specific surface area. The lack of homogeneity could be caused by the Ostwald's ripening mechanism coupled with a gas-phase transport of chromium oxide. Escardino et al. [34] studied this kind of grain growth that promotes the appearance of an intergrain porosity caused by chromium oxide transport in gas phase from smaller decreasing-size particles to the bigger increasing-size ones. In addition, this gas phase transport favours the development of the crystalline habit. On the other hand, the Ψ=1.0 sample showed a nearly regular grain growth, which generates a microstructure of sintered grains with low porosity, and consequently, with a lower specific surface area. In this case, the crystalline habit of eskolaite-type structure of (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, the only phase present, was not clearly detected. However, the larger grains tended to develop flat surfaces, probably an intermediate step in the development of the crystalline habit.

The microstructure of samples treated in inert atmosphere showed big differences with their counterparts treated in air, pointing to a clear effect of oxygen. On one hand, the grain size of Ψ=0.0 sample was very similar to the as-synthesized one. In other words, the grain growth had been slowed down, but sintering has advanced through some surface-transport mechanism as demonstrates the reduction observed in specific surface area. On the other hand, the Ψ=1.0 sample has a grain size and specific surface area similar to the air-treated one, but with less agglomerated grains. It can be thought that the chromium transport was more difficult in a N<sub>2</sub> rich atmosphere and grain growth was very slow (Ψ=0.0 case). However, other transport mechanisms, as

surface diffusion, are present in  $\Psi=1.0$  case because the grain growth was of the same order in the two atmospheres.



**Figure 7** Micrographies obtained by SEM of synthesized pigments

### 3.4 Colouring power

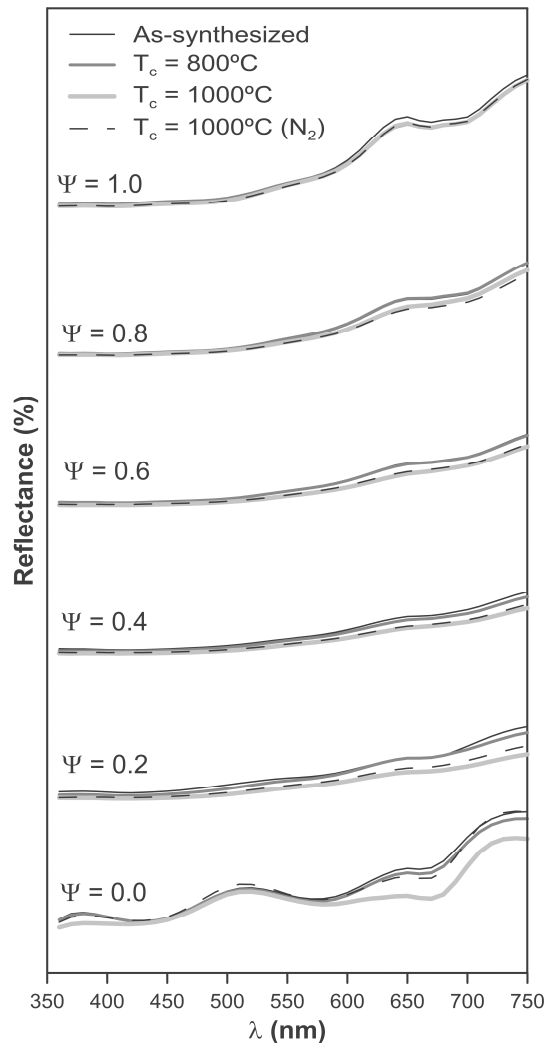
All pigments showed a high colouring power in the glaze, regardless of their thermal history (Fig. 8). Generated colours evolved from green-yellowish tones to brownish shades. Neither heterogeneities nor other defects (bubbles or

pinholes) were appreciated in any glaze, which indicated a good homogeneity of the pigments.



**Figure 8** Example of glazed as-synthesized samples showing saturated colours with no defects on the surface

The spectrophotometric curves (Fig. 9) were a function of composition and the parameters of the second thermal treatment (atmosphere and  $T_c$ ). Only curves obtained for  $\Psi=0.0$  showed reflectance at wavelengths in the green ( $450 \leq \lambda \leq 550$ ), blue ( $350 \leq \lambda \leq 450$ ) and red ( $\lambda \geq 650$ ) intervals at the same time. For  $\Psi \geq 0.0$  an important reduction of reflectance was produced since pigments strongly absorbed nearly all visible spectrum, generating colours in the dark brown palette, and were less sensitive to thermal history. When nickel was absent ( $\Psi=1.0$ ), reflectance increased the yellow ( $600 < \lambda < 650$ ) and red intervals ( $\lambda \geq 650$ ), which corresponds to lighter brown shades.

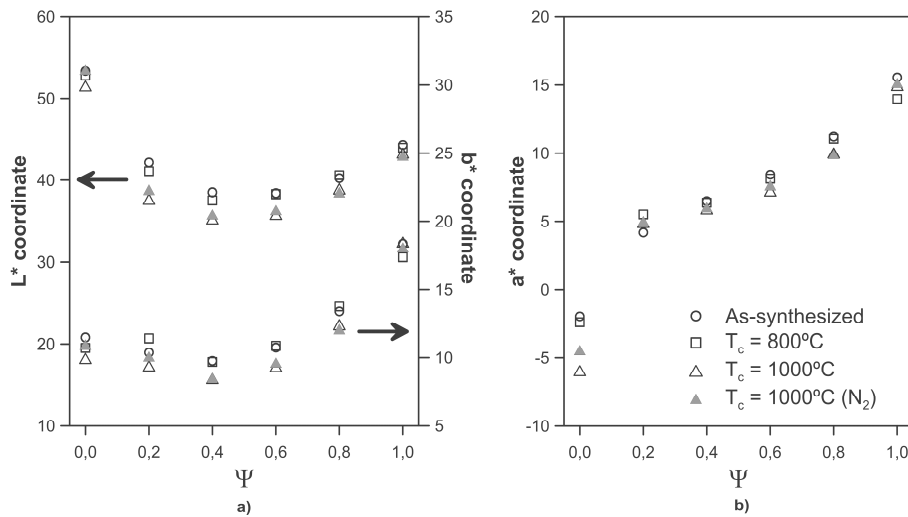


**Figure 9 Reflectance curves of the glazes that contain the synthesized pigments**

Regardless obtaining brown tones with the  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ -containing pigments, it must be stand out that the actual colour of  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  is black [36, 37]. The discrepancy is related to the interaction with the divalent cations present in the ceramic glaze, especially owing to the Zn(II) influence. Previous experiences in traditional ceramic pigment synthesis [38] pointed out that the  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  solid solution is a good black pigment in porcelain tiles (with few divalent cations to react with). However, incorporated into a glaze, the  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  reacts with divalent ions, probably generating a structure related with  $\text{Zn}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$  brown spinel.

Regarding post-synthesis parameters, no substantial changes were observed in reflectance spectra, obtaining similar colours in all cases regardless  $T_c$  and atmosphere changes. This behaviour could indicate that whether SCS

samples or the calcined ones evolve to a very similar material during the heating section of the firing of the glaze (up to 1100 °C). This fact combined with the interaction between divalent cations and (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, when present, results in very low differences in colouring power.



**Figure 10 Evolution of chromatic coordinates of glaze versus composition of the incorporated pigment: a) L\* and b\* coordinates and b) a\* coordinate**

CIELab\* chromatic coordinates evolution showed important changes with composition but not with thermal history (Fig. 10). Whether L\* or b\* coordinates (Fig. 10 a) presented a minimum value at  $\Psi = 0.4$ , corresponding to the darker and less-yellowish colour. As the composition enriched in iron, a lightening in colour was obtained with a higher yellow component responsible for the brownish tones. Regarding a\* coordinate evolution (Fig. 10 b), the most pronounced one with a 20-point variation, it presented a step increase between  $\Psi = 0.0$  and  $\Psi \geq 0.2$ , changing from green to red component. Further increases in iron proportion provoked a nearly linear growth of red component.

Chromatic coordinates showed little variation with calcination conditions, although darker tones were obtained with calcined pigments. A Fact that may be due to a higher pigment particle size due to sintering, which reduces the effect of pigment-glaze interaction. The rest of the coordinates did not seem to be appreciably modified.

Colouring power of the pigments obtained by SCS showed a high stability against post-synthesis thermal treatments. Such conditions can modify the crystalline structure, but not surely enough to generate variations in the final colour generated in the glaze, which is extremely important when implementing the SCS technique at an industrial scale.

## 4 Conclusions

Influence of post-synthesis thermal treatment parameters (temperature and kiln atmosphere) over product's characteristics was studied for  $\text{Ni}_{1-\Psi}\text{Fe}_\Psi\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $0.0 \leq \Psi \leq 1.0$ ) pigments obtained by Solution Combustion Synthesis. Results showed an important influence of calcination process over the mineralogy and crystalline parameters. As-synthesized pigments were composed mainly by Fd-3m spinel-type structure (>90% wt). However, the presence of iron along with the calcination process (higher temperatures and oxidizing atmosphere) progressively favoured the transformation of the spinel into the eskolaite-type solid solution  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ , thermodynamically more stable in that conditions, whose proportion evolved linearly with iron enrichment. Inert atmosphere slows down this transformation, and a proportion of spinel-type structure remains in all compositional range. Crystallite size of spinel and  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  phase presented a complex behaviour with critical points around  $\Psi=0.4$  (maximum and minimum respectively). Spinel lattice parameter evolution deviates from Vegard's law, especially for iron-rich pigments, that presented lower values than expected, a possible signal of vacancies in the structure. TG results corroborated that atmosphere greatly influences the oxidation of iron, a process related with the spinel to  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  transformation. Microstructural studies showed an important grain growth after the second thermal treatment, unless inert atmosphere was applied. In such a case, the grain growth is a function of pigment's composition.

Colouring power in a glaze depends little on thermal history of pigments. All pigments showed high colour stability independently of calcination temperature and kiln atmosphere. Luminosity parameter  $L^*$  was the unique coordinate subtly affected by increasing calcination temperature, obtaining darker colours in all cases. The heating interval of the glaze firing cycle seems to transform the pigments from the as-synthesized mineralogy towards the ones obtained after calcination at 1000 °C. Thus, the study of the effects of calcination processes is essential in order to understand internal changes taken place in mineralogy, microstructure and morphology during glazing process, because they are responsible for the final colour development.

## Acknowledgements

The authors thank Universitat Jaume I for their support for the development of this research (Project Nr. P11B2015-04).

## Bibliography

- [1] M. C. Gardey Merino, A. L. Estrella, M. E. Rodriguez, L. Acuña, M. S. Lassa, G. E. Lascalea, P. Vázquez, Combustion syntheses of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  powders using different fuels, *Procedia Materials Science* 8 (2015) 519 – 525. doi: 10.1016/j.mspro.2015.04.104
- [2] E. Bondoli, T. Manfredini, Pigmentos inorgánicos: concepción, proyecto, producción y aplicaciones industriales, *Ceram. Inform.* 259 (1999) 45-50.



- [3] S. Salem, S.H. Jazayeri, A. Allahverdi, F. Bondioli, A.M. Ferrari, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano pigment obtained by combustion synthesis, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 9 (5) (2012) 968–978. doi:10.1111/j.1744-7402.2011.02704.x
- [4] Color Pigments Manufacturers Association (CPMA), Classification and chemical descriptions of the complex inorganic color pigments, fourth ed., Alexandria (VA), 2013.
- [5] M.F. Gazulla, M.P. Gómez, A. Barba, M. Orduña, Chemical and phase characterization of ceramic pigments, *X-ray Spectrometry* 36 (2) (2007) 82–91. doi: 10.1002/xrs.943
- [6] J.M. Rincón, J. Carda, J. Alarcón (ed.), Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos. Castellón: Faenza Editrice Ibérica; Arganda del Rey: Socied, 1992
- [7] J.L. Amorós, Glazes for ceramic wall and floor tiles: Evolution and perspectives, *Tile Brick Int.* 9(5) (1993) 273–278
- [8] P. Escribano, J.B. Carda, E. Cordoncillo, Esmaltes y pigmentos cerámicos, Faenza Editrice, Castellón, 2001.
- [9] W. Wen, J.M. Wu, Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability, *RSC Adv.* 4 (2014) 58090–58100. doi: 10.1039/c4ra10145f
- [10] I. Hutchings, Ink-jet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and opportunities, Proceedings of the 12th World Congress on Ceramic Tile Quality, 2010, Castellón, Spain, 1–16.
- [11] M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelli, P. Zannini, Ink technology for digital decoration of ceramic tiles: an overview, Proceedings of the 13th World Congress on Ceramic Tile Quality, Qualicer 2014, Castellón, Spain, 1–14.
- [12] G. L. Güngör, A. Kara, M. Blosi, D. Gardini, G. Guarini, C. Zanelli, M. Dondi, Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part I. Grindability and particle size distribution, *Ceram. Int.* 41 (5A) (2015) 6498–6506. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.093
- [13] C. Zanelli, G. L. Güngör, A. Kara, M. Blosi, D. Gardini, G. Guarini, M. Dondi, Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part II. Effect on phase composition and color, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6507–6517. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.158
- [14] P.M.T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, G. Baldi, Color performance of ceramic nano-pigments, *Dyes Pigm.* 80 (2009) 226–232. doi: 10.1016/j.dyepig.2008.07.004
- [15] A. Kwade, L. Blecher, J. Schwedes, Motion and stress intensity of grinding beads in a stirred media mill. Part 2: Stress intensity and its effect on comminution, *Powder Technol.* 86 (1996) 69–76. doi:10.1016/0032-5910(95)03039-5

- [16] K.C. Patil, M.S. Hedge, T. Rattan, S.T. Aruna, Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion synthesis, properties and applications, World Scientific Publishing, Singapore, 2008.
- [17] J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Fuel effect on solution combustion synthesis of  $\text{Co}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  pigments, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. XX (2017) XX-XX. doi: 10.1016/j.bsecv.2017.03.003 (IN PRESS)
- [18] S.T. Aruna, Solution combustion synthesis-An overview, in: M. Lackner (Ed.), Combustion Synthesis: Novel routes to novel materials, Viena University of Technology, Austria, 2010, pp. 206-221.
- [19] A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, Solution combustion synthesis of nanomaterials, P. Combust. Inst. 31 (2007) 1789–1795. doi:10.1016/j.proci.2006.07.052
- [20] A.K. Alves, C.P. Bergmann, F.A. Bellutti, Novel synthesis and characterization of nanostructured materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-41275-2
- [21] K.C. Patil, T. Mimani, Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites, Mater. Phys. Mech. 4 (2001) 134-137
- [22] D. Pereira, C. Fraga, V. Caldas, Influence of fuel on morphology of LSM powders obtained by solution combustion synthesis, Powder Technol. 269 (2015) 481-487. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1329
- [23] P. Escribano, J.B. Carda, E. Cordoncillo, Esmaltes y pigmentos cerámicos, Faenza editrice ibérica, Castellón, 2001.
- [24] K.E. Sickafus, J.M. Wills, Structure of spinel, J. Am. Ceram. Soc. 82(1999) 3279–3292. doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x
- [25] International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF-4+ file, ICDD 04-006-0279
- [26] International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF-4+ file, ICDD 04-006-3593
- [27] A. Muan, S. Somiya, Solid state chemistry and its applications, John Wiley, Chichester, 1984.
- [28] M. Dondi, C. Zanelli, M. Ardit, G. Cruciani, L. Mantovani, M. Tribaudino, G. B. Andreozzi, Ni-free, black ceramic pigments based on Co-Cr-Fe-Mn spinels: A reappraisal of crystal structure, colour and technological behavior, Ceram. Int. 39 (2013) 9533-9547. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.05.072
- [29] J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Characteristics reproducibility of  $(\text{Fe},\text{Co})(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  pigments obtained by solution combustion synthesis, Ceram. Int. 42 (2016) 12880-12887. doi:10.1016/j.ceramint.2016.05.054
- [30] S. Mestre, M.D. Palacios, P. Agut, Solution combustion synthesis of  $(\text{Co},\text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$  pigments, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (9) (2012) 1995–1999. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.044

- [31] R. G. Ianos, Temperature and atmosphere influence during combustion synthesis of metal oxide (nano)powders, PhD thesis, Politehnica University of Timișoara, Faculty of Industrial Chemistry and Environmental Engineering, 2015.
- [32] S. Désilets, P. Brousseau, D. Chamberland, S. Singh, H. Feng, R. Turcotte, K. Armstrong, J. Anderson, Analyses of the thermal decomposition of urea nitrate at high temperature, *Thermochimica Acta*, 521 (2011) 59-65. doi: 10.1016/j.tca.2011.04.004
- [33] T. Hatakeyama, L. Zhenhai (eds.) Handbook of thermal analysis. Reimp. Chichester: John Wiley & sons, 2000.
- [34] A. Escardino, S. Mestre, A. Barba, V. Beltrán, A. Blasco, Synthesis mechanism of an iron-chromium ceramic pigment, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (1) (2000) 29-32. doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01143.x
- [35] T. Maiyalagan, K. R. Chemelewski, A. Manthiram, Role of the morphology and surface planes on the catalytic activity of spinel LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> for oxygen evolution reaction, *ACS Catal.* 4, (2014) 421–425. doi: 10.1021/cs400981d
- [36] S.H. Murdock, R.A. Eppler, Zinc Iron chromite pigments, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) C212–C214.
- [37] R.A. Eppler, Cobalt-free black pigments, *Ceram. Bull.* 60 (1981) 562–565
- [38] S. Mestre, Compuestos del sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estudio cinético y colorimétrico, PhD Thesis, Castellón, Universitat Jaume I, 1997.



5.6 ARTÍCULO 6

**EFFECT OF SECONDARY THERMAL TREATMENT  
ON CRYSTALLINITY OF SPINEL-TYPE  $\text{Co}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$   
PIGMENTS SYNTHESIZED BY SOLUTION  
COMBUSTION ROUTE**



## **EFFECT OF SECONDARY THERMAL TREATMENT ON CRYSTALLINITY OF SPINEL-TYPE $\text{Co}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ PIGMENTS SYNTHESIZED BY SOLUTION COMBUSTION ROUTE**

**AUTORES:** J. Gilabert, M. P. Gómez-Tena, V. Sanz, S. Mestre

**REVISTA:** *Journal of Non-Crystalline Solids*, 501 (2018) 62-70

**DOI:** 10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.026

### **RESUMEN**

En el presente artículo se analizó el efecto del tratamiento térmico post-síntesis sobre pigmentos  $\text{CoCr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  ( $0.0 \leq \Psi \leq 1.0$ ) obtenidos mediante el método de Síntesis por Combustión de una Disolución. Se eligió un sistema de espinelas que no presentara una clara tendencia a la formación de otras estructuras termodinámicamente estables. Los pigmentos sintetizados por SCD se trataron a dos temperaturas de calcinación ( $T_c$ ) diferentes, 800 y 1000 °C respectivamente, para estudiar los posibles cambios en la mineralogía, microestructura y comportamiento térmico, así como el efecto sobre el poder colorante.

Todos los pigmentos desarrollaron una estructura cristalina tipo espinela Fd-3m. Sin embargo, los parámetros de cristalinidad se vieron altamente influenciados tanto por la composición como por la temperatura de calcinación. Un enriquecimiento en cromo, junto con la aplicación de temperaturas de calcinación más elevadas, favorecieron la reorganización de los iones para fomentar la obtención de estructuras de mayor cristalinidad y un tamaño de cristalito más elevado. El parámetro de red no pareció verse afectado por  $T_c$ , aunque la composición presentó una elevada influencia.

Respecto a la microestructura, los pigmentos mostraron una textura altamente esponjosa con baja densidad aparente y un tamaño de grano prácticamente nanométrico. Tras el tratamiento térmico, se obtuvieron tamaños de grano más elevados, especialmente para las muestras más ricas en aluminio tratadas a mayores  $T_c$ .

Todos los pigmentos del sistema desarrollaron tonos intensos y con un elevado poder colorante en el vidriado, sin defectos ni heterogeneidades, indicando un comportamiento estable frente al proceso de esmaltado. Sin

embargo, esta propiedad apenas se vio afectada por el proceso de calcinación, posiblemente debido a la similitud entre el proceso de calcinación y el tratamiento térmico al que se someten durante el proceso de cocción del esmalte.

Como consecuencia, es posible afirmar que el poder colorante de los pigmentos con estructura espinela obtenidos por SCD no parecen verse afectados por los cambios provocados durante el proceso de cocción del esmalte.



## **EFFECT OF SECONDARY THERMAL TREATMENT ON CRYSTALLINITY OF SPINEL-TYPE $\text{Co}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ PIGMENTS SYNTHESIZED BY SOLUTION COMBUSTION ROUTE**

J. Gilabert<sup>a,\*</sup>, M.P. Gómez-Tena<sup>a</sup>, V. Sanz<sup>b,c</sup>, S. Mestre<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Castellón (Spain)

<sup>b</sup>Instituto Universitario de Tecnología Cerámica. Universitat Jaume I. Castellón (Spain)

<sup>c</sup>Departamento de Ingeniería Química. Universitat Jaume I. Castellón (Spain)

\*Corresponding Author (jessica.gilabert@itc.uji.es)

### **Abstract**

The effect of a post-synthesis thermal treatment on  $\text{CoCr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  ( $0.0 \leq \Psi \leq 1.0$ ) ceramic pigments synthesized by Solution Combustion Synthesis (SCS) has been studied. As-synthesized SCS pigments were treated at two different calcination temperatures (800 °C and 1000 °C) to study changes in mineralogy, microstructure and thermal behaviour, as well as their effect over the colouring power.

Spinel-type Fd-3m crystalline structure was developed in all cases. Nevertheless, crystallinity parameters were highly affected by both analysed processing parameters: composition ( $\Psi$ ) and post-synthesis calcination temperature ( $T_c$ ). A Cr(III) enrichment along with  $T_c$  increase favoured ion rearrangement to promote sample crystallization and crystallite growth. Fast kinetics of SCS makes Al-rich spinels with transition metals difficult to be synthesized. The application of a secondary thermal treatment resulted in a favourable evolution towards a well-crystallized structure. Lattice parameter did not seem to be affected by  $T_c$ , although it evolved indeed with composition. From a microstructural point of view, as-synthesized pigments were foamy, with a very low bulk density and nanometric grain size. After the thermal treatment, larger grain sizes were obtained, especially for the samples richer in Al and treated at higher  $T_c$ .

All pigments developed intense colours in a transparent glaze without showing heterogeneities, indicating a stable behaviour against glazing process. Glaze colour evolved from green to perfectly blue shades, indicating an important dependence on composition. Nevertheless, colouring power seemed to be rather affected by calcination process.

Keywords: Combustion synthesis, pigment, spinels, crystallinity, microstructure

## 1 Introduction

Nowadays, the synthesis of oxidic materials with particle sizes in the nanometer and micrometer range, with the desired composition, purity, structure and specific properties for the targeted applications, has become one of the major challenges faced by material researchers and different industries as pigment manufacturers [1]. Solution combustion synthesis (SCS) is a novel technique used worldwide to obtain nanocrystalline oxide materials [2]. Currently, there are many methods to synthesize simple and mixed oxides: from the most traditional ones such as high temperature solid-state reaction (ceramic method) [3,4] or co-precipitation [5,6], to the most up-to-date wet-chemical ones such as the polymeric precursor technique [7,8] or sol-gel method [9,10], among others. All these techniques present important drawbacks as coarse product development, high temperature requirements, presence of impurities or difficulties in their processing, among others. SCS has been revealed as a breaking-down methodology to obtain oxide materials because of its simplicity, low energy demands and time-effectiveness [11]. The advantages of SCS are comprehensive at all processing levels: time and energy efficiency, simple equipment, less expensive raw materials than in other advanced methods, molecular mixing of components, and high purity and tuned composition of products [11].

SCS is a low-temperature-initiated self-propagated high-temperature combustion method [12-15]. It uses the highly exothermic reaction between oxidizers, typically metal nitrates, and organic fuels such as urea or glycine, to produce high temperature due to spontaneous combustion. The energy released by the reaction is used in the crystallization of the desired product. For that reason, SCS has emerged as a viable technique to prepare oxide materials for the ceramic sector such as pigments [16-18].

SCS has been reported to generate well-crystallized simple oxides and directly produce the desired final product. Despite all advantages that SCS process presents, little information is available on controlling SCS parameters [19] as the effects of fuel [20], initial solution concentration [21], flame [22-23] or calcination temperatures on product's characteristics. In fact, depending on the investigated system, a subsequent heat treatment of the synthesized powder (also called calcination process) is needed to promote the formation of the required phase and to avoid some secondary products like CO and NO<sub>x</sub> that can appear because of the incomplete combustion process. Nevertheless, there is a lack of information about the effects of this step on the final properties

of the oxide product. In fact, it has been reported that in SCS the phase, morphology, particle size and surface area of products can be altered to certain extents by adjusting combustion variables as calcination temperature, but it has to be studied for every specific case and product to be developed.

The present report is aimed at evaluating the effect that calcination temperature  $T_c$  exerts over the resulting properties (crystalline structure, crystallite size, grain size, specific surface area and particle agglomeration) of ceramic pigments  $\text{Co}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  developed by the Solution Combustion Synthesis, using urea as fuel. These properties depend heavily on the adopted processing parameters. Concretely, it is intended to define a well-structured template to obtain stable ceramic pigments, from a chemical and mineralogical point of view. It has been tried to go far beyond emphasizing the simple characterization of the synthesized materials, but to study in depth all changes undertaken in pigment characteristics when they are calcined. Those data are necessary to evaluate the possible changes in pigment's colouring power when added to a glaze and fired.

Despite being two of the most important colour systems used in the ceramic industry [24], selected pigments  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  are not easily obtained as a well-crystallized product by the SCS method, as reported by some authors in previous works [25], especially, the Co-Al spinel. Thus, the fact of developing a new well-defined template combining SCS method with a short moderate-temperature secondary thermal treatment to get over the high temperature, time and energy-consuming of traditional ceramic method can be considered an important technological improvement for ceramic sector.

## **2 Experimental procedure**

### **2.1 Materials and method**

Solid solutions  $\text{CoCr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  ( $0.0 \leq \Psi \leq 1.0$ ,  $\Delta\Psi = 0.2$ ) have been synthesized by solution combustion synthesis using water as solvent and urea as fuel. Solutions were prepared by mixing the corresponding metal nitrates (from Panreac Quimica) following their molar proportions (Table I) in 50 mL of distilled water with 24 g of urea as fuel.

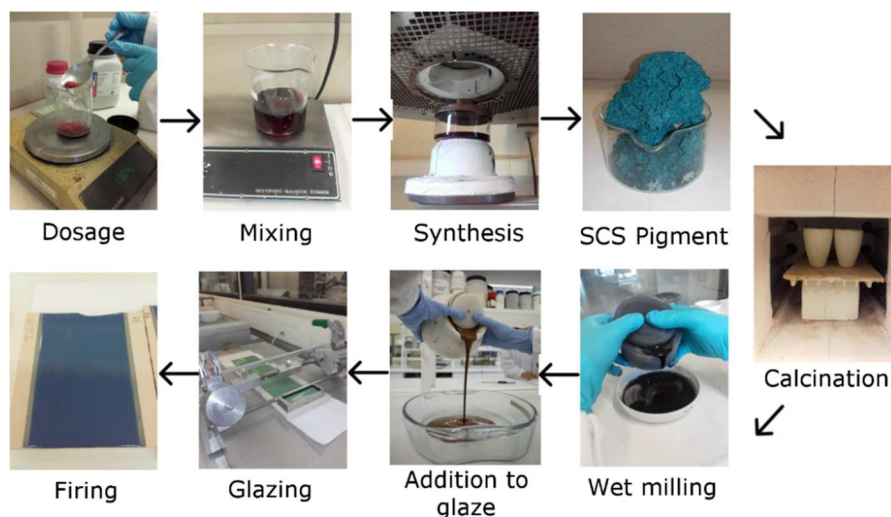
The aqueous mixture was stirred in a 700-mL pyrex container during 30 min. and inserted in a preheated kiln at 500 °C (BLF 1800, Carbolite Furnaces Ltd, UK) for 20 min of soaking time to carry out the combustion process. Afterwards, the as-synthesized pigments were calcined at two different temperatures (800 °C and 1000 °C) for 1h in an electric furnace (RHF 1600, Carbolite Furnaces Ltd, UK). Each step followed to carry out SCS combustion is detailed in Fig. 1.

As-synthesized and calcined pigments were disaggregated in a ball mill with water as a fluid at 260 rpm for 15 min (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Germany). The suspensions were dried under infrared lights and the powder sieved through a 200- $\mu\text{m}$  mesh.

**Table I** Initial solution composition for each synthesized spinel

Ref.	$\Psi$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)
S1	0.0	17.46	48.01	---
S2	0.2	17.46	38.41	9.00
S3	0.4	17.46	28.81	18.00
S4	0.6	17.46	19.21	27.01
S5	0.8	17.46	9.60	36.01
S6	1.0	17.46	---	45.01

Finally, 2/98 wt% pigment/frit glazes were prepared to evaluate colour development of samples. A transparent single-fired porous tile frit (chemical composition: 0.5%  $\text{Na}_2\text{O}$  4.0 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 15.3%  $\text{CaO}$ , 0.9  $\text{MgO}$ , 9.0%  $\text{ZnO}$ , 7.4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3.0%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 59.5%  $\text{SiO}_2$ ) was selected to carry out the test. Glazed tiles were fired in an electric laboratory furnace using a single-fired floor tile thermal cycle at 1100°C for 6 min of soaking time.

**Figure 1** Scheme of lab sequence followed to obtain SCS pigments, calcination and colour development

## **2.2 Pigments characterization**

An X-ray diffractometer (Theta-Theta D8 Advance, Bruker, Germany), with CuK radiation ( $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ ) was used to characterize sample mineralogy and identify crystalline structures developed. The equipment generator applied an intensity light source of 45 kV and 40 mA. Diffraction data were analysed by means of a 2 $\theta$  VANTEC-1 detector ranging from 5 to 90° (step width of 0.015° at 1.2 s/step). A refinement Rietveld protocol was performed using the specific software DIFFRACplus TOPAS (version 4.2). The agreement indices, as defined in Topas, for the final least-squares cycles of all refinements were in the following ranges:  $1.23 \leq \text{Rwp}$  (Weight profile R-factor)  $\leq 2.53$  and  $1.14 \leq \text{GOF}$  (Goodness of fit)  $\leq 1.37$ .

A TGA-SDTA equipment (851E/160, Mettler Toledo, Switzerland) was selected to carry out thermal characterization by means of a simultaneous thermal analysis (ATD-TG) in a platinum vessel from 25 to 1000 °C at 10 °C/min and using a dynamic air atmosphere (50 mL/min flow).

Microstructural characterization was performed with a FEG-SEM (QUANTA 200F, FEI Co, USA) and specific surface area was determined using a nitrogen volumetric equipment (Tristar 3000, Micromeritics, USA) by means of the BET (Brunauer-Emmet-Teller) theory. Samples were degassed at a temperature of 150 °C for 3 hour.

A spectrophotometer (Color Eye 7000A, X-Rite Inc, USA) was used to measure reflectance curves of the glazed tiles, and CIELab\* chromatic coordinates were calculated using CIE Illuminant D65 and CIE 10° standard observer.

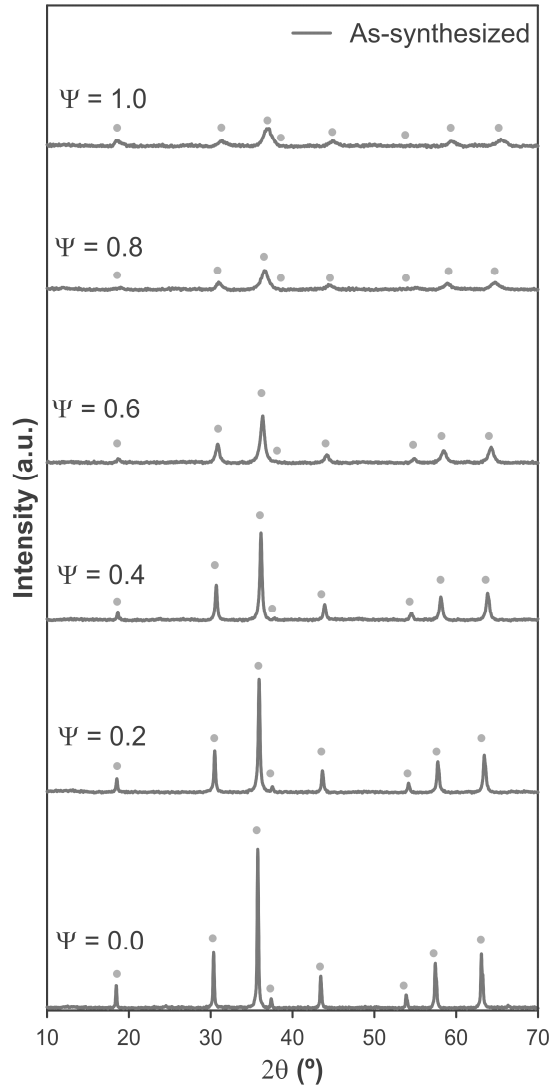
## **3 Results and discussion**

Spongy samples were obtained in all cases (Fig. 1), being the most Cr-rich pigments the ones that occupied the highest volume of the container. Al-rich samples generated more compact products. The spongy masses showed no difficulties to disaggregate until obtaining a finely grained powder. Product's colours ranged from light greens, passing through dark green until obtaining intense blue shades.

### **3.1 Crystalline structure**

In previous reports based on the same spinel-type composition [25-26] chemical analysis conducted on SCS samples showed a good correlation between theoretical and experimental values of molar percentages of each solid solution conducted in the study. The results confirmed that pigment synthesis by SCS was developed in a very effective way. Therefore, in the present report, no chemical data was analysed in order not to be redundant. According to XRD results, and assuming chemical composition homogeneity, all synthesized pigments developed a well-defined face centered spinel-type structure, Fd-3m [27], independently of composition and  $T_c$ . Fig. 2 shows XRD

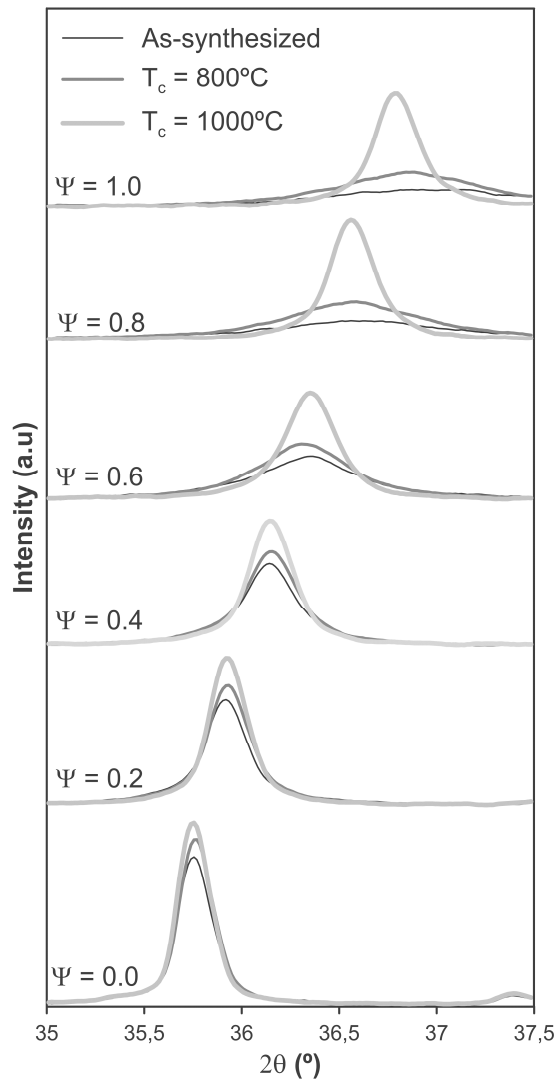
analysis for as-synthesized samples as an example. The only crystalline phase identified has been labelled in their corresponding positions after identification. No additional crystalline phases were identified in the samples (reactants or secondary products), confirming the ion rearrangement into a spinel structure. Moreover, it was observed that the reflections ranged from the  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  characteristic reflections to  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ones, according to published patterns [28-29].



**Figure 2** XRD phase identification for all composition range of  $\text{CoCr}_{2-2\psi}\text{Al}_{2\psi}\text{O}_4$  ( $0.0 \leq \psi \leq 1.0$ ) samples as-synthesized (\* spinel)

Despite the similarities, diffraction patterns showed a significant evolution depending on composition and calcination temperature (Fig. 3). The effect of

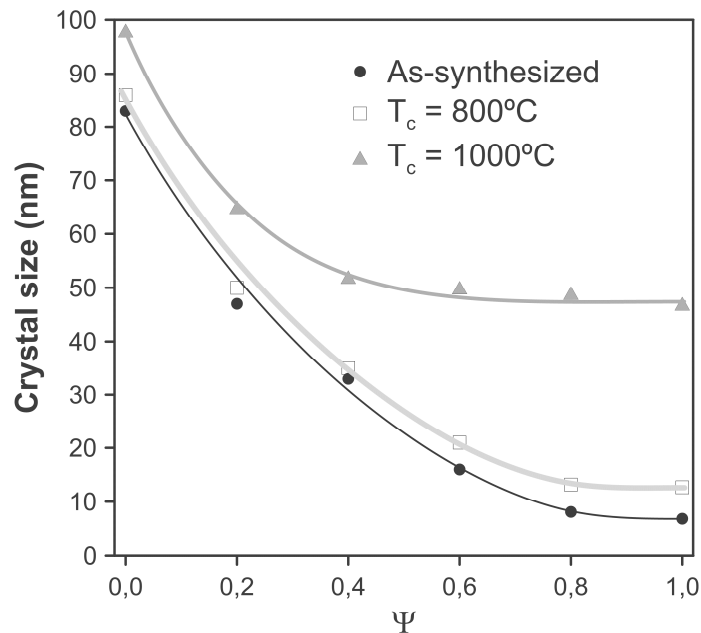
composition is considerable when comparing as-synthesized SCS pigments. Spinel main reflection evolves progressively from a well-defined peak at  $\Psi=0.0$  to a practically amorphous halo at  $\Psi=1.0$ . It means that as the composition enriched in Al(III) ion, crystallization of the spinel is hampered. Conversely, Cr(III) ion favours the synthesis of high-crystallinity spinels. In consequence, Al(III) ion seemed to work against ion rearrangement into spinel-type structure.



**Figure 3** Diffraction patterns around  $1_{00}$  of the synthesized pigments  $\text{CoCr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  ( $0.0 \leq \Psi \leq 1.0$ ) versus  $\Psi$ , calcination temperature and kiln atmosphere

Calcination process provoked an important improvement on sample's crystallinity. On one hand, this phenomenon is greater as the calcination

temperature increases, because the most evident change is produced after the 1000 °C treatment. On the other hand, the compositions richer in Al which generates the less crystalline products were the most sensible to the effect of calcination temperature. This fact means that SCS pigments can modify its crystallinity when added to a glaze and fired. In consequence, it can be thought that having a well-defined synthesis template, which combines SCS and a secondary thermal treatment, an optimization of pigment's structure can be achieved, obtaining better crystallized products with all ions occupying the suitable cell positions.



**Figure 4 Evolution of spinel crystallite size depending on parameter  $\Psi$  and calcination temperature**

Crystallite size was calculated from Rietveld refinements carried out on diffraction patterns (Fig. 4). As expected, crystallite size of as-synthesized pigments experienced an important decrease from 80 nm to 5 nm as the composition becomes enriched in Al. However, the evolution was not linear. In fact, crystallite size showed a significant decrease in the chromium-rich spinels ( $0.0 < \Psi < 0.2$ ), but the decreasing trend moderated progressively as the proportion of Al increased ( $0.2 < \Psi < 0.8$ ), until practically stabilizing for the aluminium-rich spinels ( $0.8 < \Psi \leq 1.0$ ). The effect of calcination was an increase of crystallite size in all samples, that was larger when lower crystallinity samples were treated and higher temperatures were employed. In fact, when composition favours crystallization ( $\Psi=0.0$ ), small increases in the crystallite size were observed after calcination process. However, for  $\Psi=1.0$  crystallite size increased practically ten times when treated at 1000 °C, that is from 5 nm to 50 nm approximately. In addition, calcination effect was a function of  $T_c$ .



because the 800 °C treatment increased crystallite size slightly in all the range of compositions. However, the 1000 °C treatment provoked a significant increase in crystallite size, especially in the most Al-rich compositions.

Regarding lattice parameter behaviour (Fig. 5), a progressive decreasing was observed following the theoretical path stated by Vegard's law. It was consistent with the lower ionic radius of the Al(III) (0.39 Å) in comparison to the Cr(III) one (0.62 Å) in octahedral coordination. The lower the ion size, the shorter the distance between ions and, hence, a progressive decrease in the lattice parameter is produced [30].

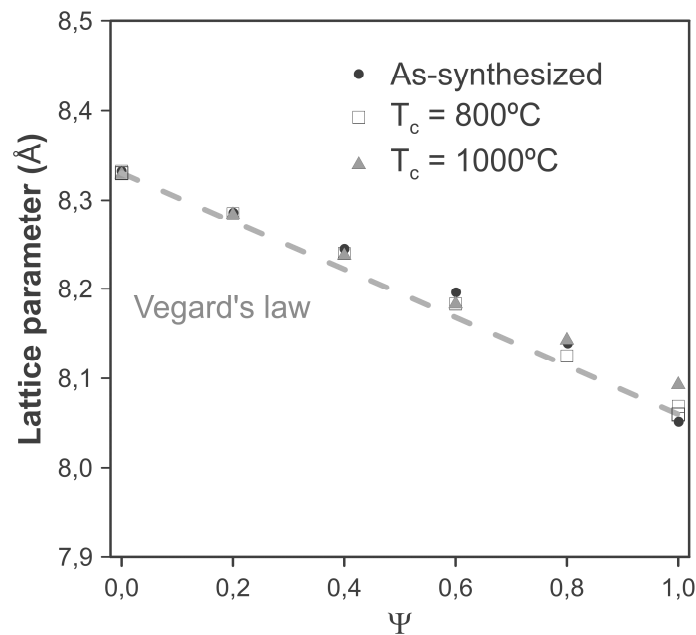


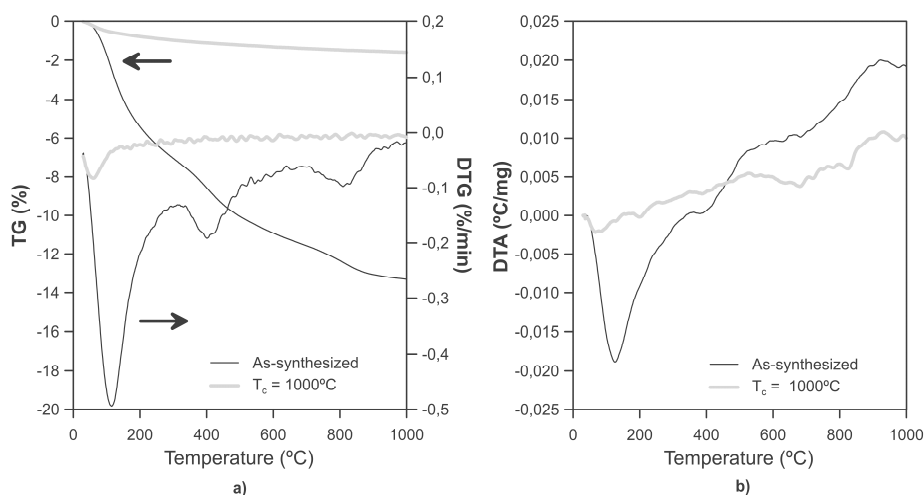
Figure 5 Comparison of lattice parameters of the spinel with the prediction of Vegard's law, based on the ICDD data from the spinels  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  ( $\Psi = 0.0$ ) and  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ( $\Psi = 1.0$ )

Despite the general trend, experimental data seemed to experience a slight positive deviation from theoretical path. This behaviour was already observed by other authors [25,31,32], not giving clear explanation about the phenomenon responsible for the behaviour. On the other hand, no calcination temperature effect was observed in lattice parameter. In consequence, the SCS method directly generates the cubic cell corresponding to the initial composition, not a range of similar cells that reacts at high temperature to generate the expected one.

### 3.2 Thermal behaviour

The low crystallinity of the as-synthesized Al-rich samples and the important effects of the calcination treatment pointed to a complex thermal behaviour of

this pigments. In consequence, thermal analyses were conducted on sample  $\Psi=1.0$  after SCS combustion and after applying the calcination process at 1000 °C to verify this point (Fig. 6). By the contrary, the as-synthesized Cr-rich pigments were well crystallized and were less modified by the calcination treatment, with low probability of showing thermally induced transitions.



**Figure 6 Simultaneous thermal analyses of samples  $\Psi=1.0$ , as-synthesized and after calcination at 1000 °C: a) Thermogravimetric analyses, b) Differential thermal analyses**

As-synthesized sample showed three mass losses during the heating process, which were identified according to Hatakeyama et al. [33]. Firstly, a loss of water around 100 °C related to humidity and adsorbed water. Secondly, another loss of water at  $T \approx 400$  °C, consequence of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  decomposition. The last mass loss around 800 °C was oxygen released by the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  to  $\text{CoO}$  reduction. All these events also appeared in the differential thermal analysis test, as observed at figure 6b. This thermal behaviour indicated that  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pigment obtained after SCS combustion was not perfectly synthesized. Not only the crystallite size was low, but some secondary low-crystallinity oxides, not detectable by XRD method, were present in the sample. That secondary oxides become hydrated during the wet ball-milling. On the other hand, analysis of  $\Psi=1.0$  sample obtained after calcination showed no thermal events, which indicates that all ions had rearranged in a suitable way and no unreacted oxides remained in the sample.

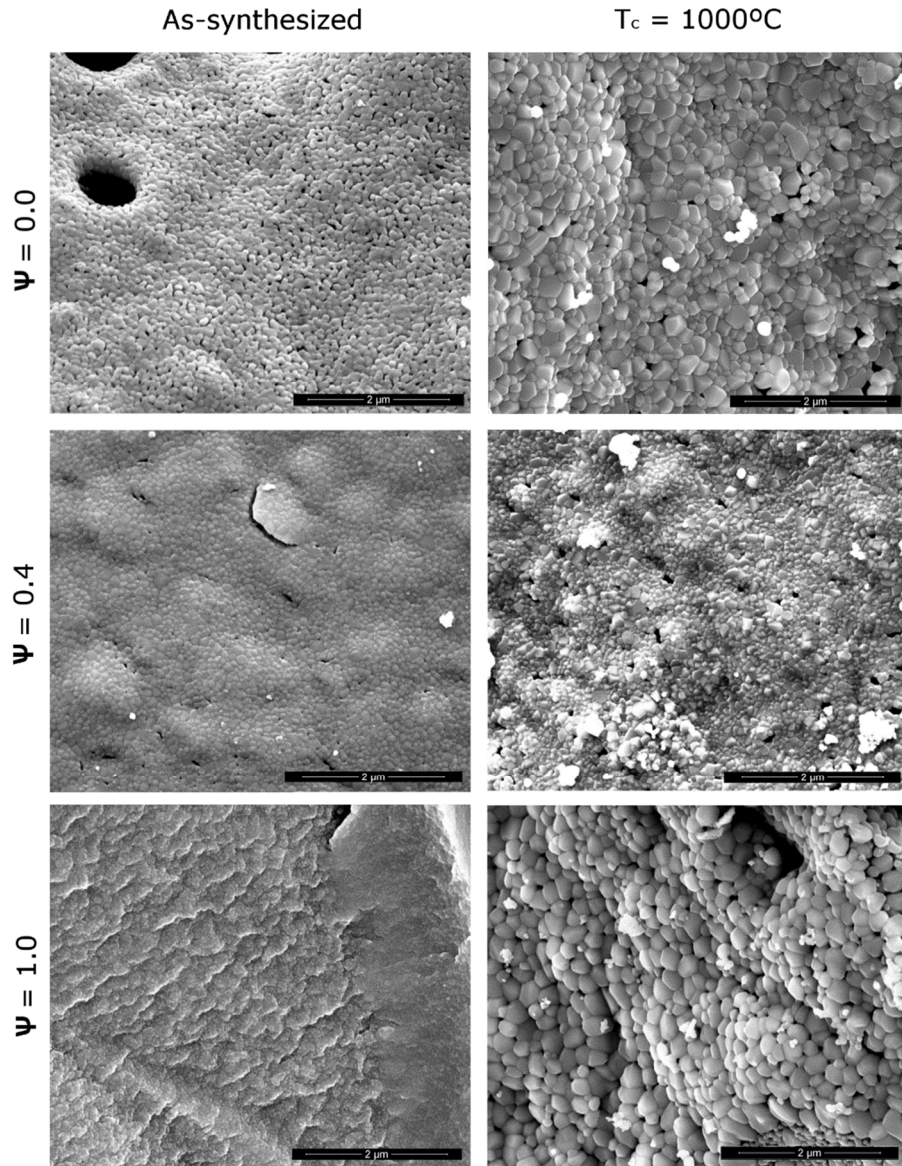
That facts reinforced the evidence that SCS presents some difficult to synthesize Al-rich spinels with transition metals [11], because of their fast kinetics that avoids a correct rearrangement of ions in a crystalline network. In consequence, in that cases secondary thermal treatments on spinel-type SCS pigments are desirable to complete the reaction and obtain a well crystallized structure free of secondary products.

### **3.3 Morphological characterization**

The SEM analysis of selected samples demonstrated an evident influence of composition and calcination temperature over the microstructure (Fig. 7). A significant grain shape and size change was observed in as-synthesized pigments depending on composition. The structure of  $\Psi=0.0$  pigment ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  spinel) consisted of partially-sintered round-shaped grains with a size around 100 nm. In the case of  $\Psi=0.4$  pigment, well-sintered grains were obtained, which showed broader distributions in shape (some grains with angular shape) and size (from 50 nm to 200 nm), evidencing the effect of Al(III) on the composition. Finally,  $\Psi=1.0$  pigments ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel) presented very small grains (<40nm) with a characteristic “dry gel” microstructure, that was coherent with its low crystallinity.

After the calcination at 1000 °C, pigment’s microstructure showed important changes. In general, the grain size increases up to 200 – 300 nm interval, and the grain shape become more angular, although the changes in grain morphology were not homogeneous on the whole sample. Despite grain size growth, the crystalline habit of spinel was difficult to observe [34], although in some cases appeared in an incipient way.

In addition to SEM, specific surface area is considered a valuable parameter to evaluate microstructural changes in pigments. The SEM images visualizes changes in pigment’s microstructure which show a good correlation with specific surface area data obtained by BET method (table 2). These data give a quantitative measurement of the phenomena observed. In the case of as-synthesized pigments, the higher the grain size, the lower the specific surface area values obtained. This phenomenon was justified because bigger grains formed agglomerates with some big pores, but low porosity on the whole. By the contrary, when morphology consisted of very small grains ( $\Psi=1.0$ ), the samples were sintered in a different way and resulted in microporous agglomerates, favouring the sharp increase in specific surface area [25]. However, specific surface did not show a clear trend in the case of calcined samples. The grain growth and the sintering process generated microstructures with bigger grain sizes and lower microporosities, with similar specific surfaces. The most pronounced change with calcination was found in the  $\Psi=1.0$  pigment. Therefore, after applying a calcination process, it can be said that the negative effect of ion Al on the grain size development was made up. In fact, thermal treatment favoured their crystallization obtaining bigger grains with certain angled edges, a shape nearer to the crystalline habit of spinel.



**Figure 7** Micrographies obtained by SEM of synthesized pigments

**Table 2 Specific surface area values ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) for selected samples**

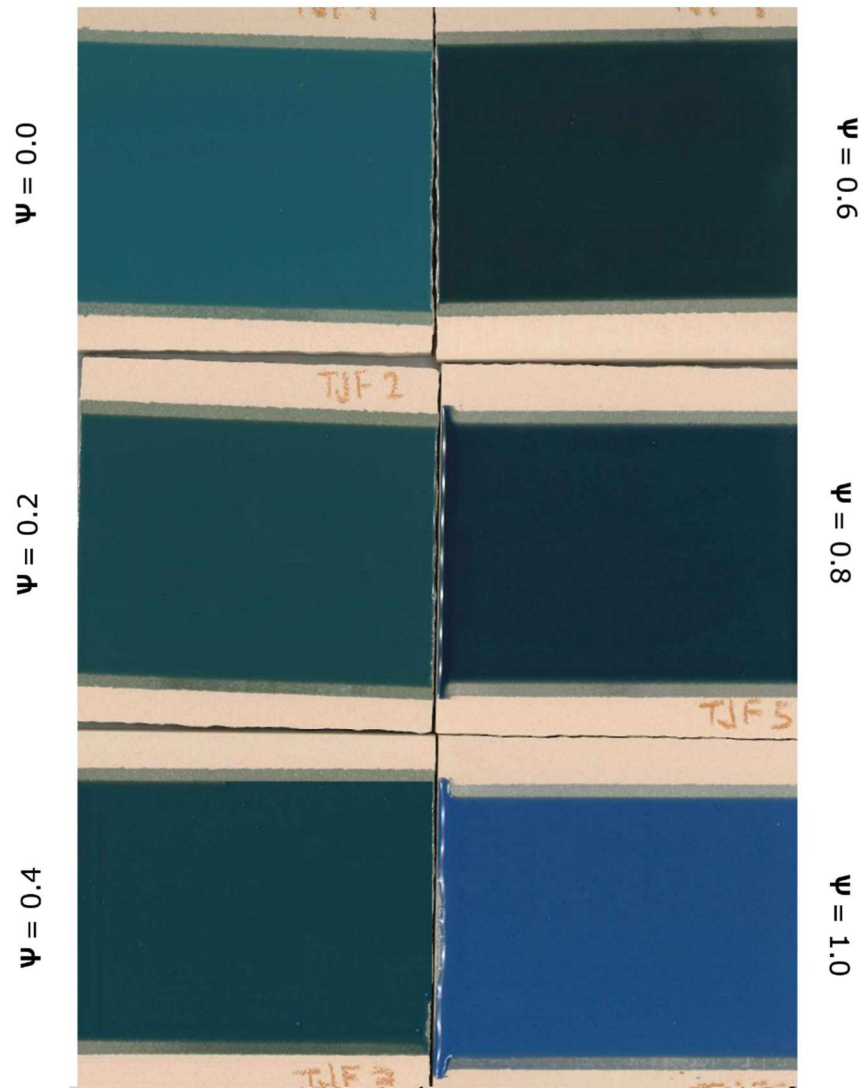
Composition	Treatment	
	As-synthesized	$T_c = 1000\text{ }^\circ\text{C}$
$\Psi=0.0$	13	24
$\Psi=0.4$	29	9.7
$\Psi=1.0$	226	8.4

### 3.3 Colouring power

Fired glazes showed intense colours and were free of surface defects (Fig. 8), which indicated that the pigments were stable against chemical attack by the molten glaze and that the decomposition reactions did not cause surface damage.

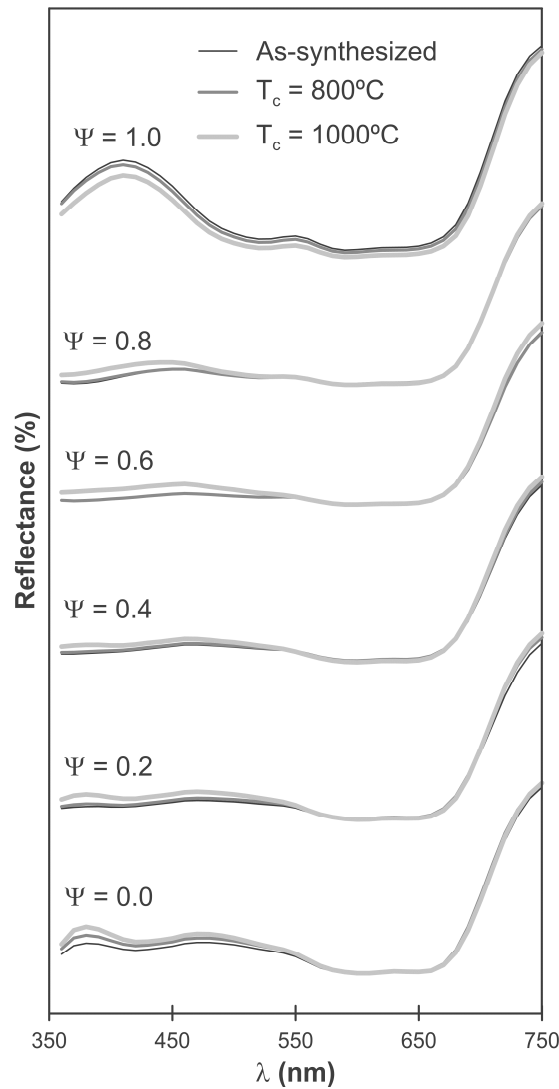
Developed colours ranged from green to blue tones as the composition enriched in Al. Reflectance curves of glazes (Fig. 9), showed the evolution of colour versus composition and calcination temperature. The evolution of reflectance spectra can be interpreted taking in account the interaction between the individual reflectance spectra of Co and Cr ions [35]. Cr(III) absorbs nearly all visible spectra except the interval correspondent to green ( $450 \leq \lambda \leq 550\text{ nm}$ ), and Co(II) reflectance bands lies in the blue zone ( $\lambda \leq 450\text{ nm}$ ). In addition, the two ions have absorption bands in the infrared whose tail reaches the visible range. Therefore, absorption band of chromium overlapped the reflectance band of cobalt which nearly only leaves the red tail when Co and Cr proportions are adequate, as it happens at  $\Psi=0.8$ . On the other hand, Al(III) has no absorption in the visible range and only affects the reflectance spectra slightly modifying the energy levels of cobalt ion and, thus, its emission and absorption spectra.  $T_c$  effect over reflectance curves was low, as it slightly displaces some intervals of the curves to lower values of reflectance, except for the  $\Psi=1.0$  pigments case, where the curve was displaced to higher values.

CieLab\* coordinates show practically no variation of colour depending on calcination temperature, as expected from the reflectance curves (Fig. 10).  $L^*$  and  $a^*$  components practically showed no variations (Fig. 10 a). Only  $b^*$  coordinate (Fig. 10 b) seemed to be somewhat influenced by this temperature, since samples calcined at  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  generated glazes with a higher blue component when there was some Cr(III) in the composition than in the rest of the cases.



**Figure 8** Example of glazed samples with as-synthesized pigments, showing saturated colours with no defects on the surface

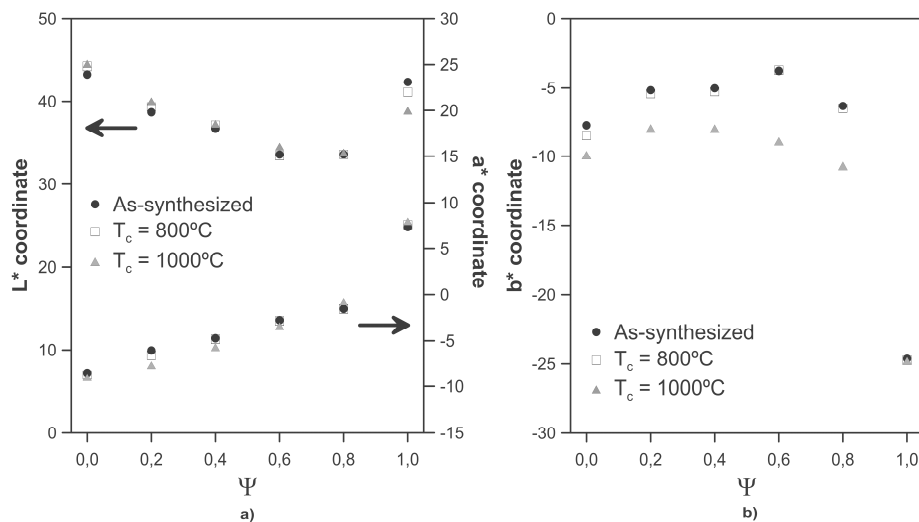
Regarding composition effect, Al enrichment favoured obtaining darker, less green and less blue colour tones. However, the total substitution of chromium produced pigments which provoked a sudden change in glaze's colours, which were lighter than the corresponding to the  $\Psi=0.8$  ones, with red shade and the highest blue component. This last case corresponds with the cobalt blue spinel.



**Figure 9** Reflectance curves of the glazes that contain the synthesized pigments

Colour development seemed to maintain a definite dependence with composition. Post-synthesis thermal treatments, however, can only modulate colouring power but they do not change the general trend. Only  $b^*$  coordinate is more sensitive to  $T_c$ , as blue component increases appreciably in some cases when the 1000 °C treatment was applied ( $0.2 \leq \Psi \leq 0.8$ ). The low effect observed over colour, regardless calcination temperature, is due to the fact that during the firing of glazed tiles, carried out at 1100 °C, pigments evolved to a better-crystallized structure with bigger grain size, at least until the glaze begins to melt and interact with the pigments. In consequence, the state of the

pigments can be quite close to that of the treated ones at 1000 °C. An additional investigation would be necessary to determine the  $T_c$  values that would correspond to the end of the heating section of the firing of the glaze for each composition.



**Figure 10 Evolution of chromatic coordinates of glazes versus composition and thermal history of the incorporated pigment: a)  $L^*$  and  $a^*$  coordinates and b)  $b^*$  coordinate**

## 4 Conclusions

Solution Combustion Synthesis allowed synthesizing very fluffy pigments consisting of solid solutions of spinels  $\text{CoCr}_{2-2\Psi}\text{Al}_{2\Psi}\text{O}_4$  ( $0 \leq \Psi \leq 1$  in steps of 0.2) being Cr-rich ones the spongier. The ions present in the solutions rearranged in a spinel-type Fd-3m structure, although aluminium-rich samples contained some non-integrated aluminium oxides, which were highly reactive with water. Pigment composition influences crystallite size, lattice parameter and grain size. In addition, calcination allows crystallite and grain size to increase with respect to the as-synthesized ones, favouring ion rearrangement of crystalline network and working against the negative effect of SCS fast kinetics.

Regarding microstructure, the grain size decreased and specific surface increased as Al content increased in the as-synthesized pigments, but not in a regular trend. After calcination, the grains become more angular and bigger, but the size increment was a function of composition and calcination temperature.

All pigments presented intense colours, with a high colouring power when added to the transparent glaze, without generating defects, implying thermal and chemical stability. Composition affected colour development since Cr-rich pigments allowed obtaining higher green shades while Al-rich pigments developed intense blue glazes. Calcination effect was only noticeable in blue



component, as pigments calcined at higher temperatures generated more intense blue shades, except for the pure  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pigment.

It has been demonstrated that SCS spinel-type pigments colouring power is stable enough despite post-synthesis thermal treatments. Nevertheless, other crystalline and microstructural characteristics can be modified. In consequence, they could be used to manufacture inks for ceramic decorations without additional thermal treatments to stabilize the crystalline structure.

## **Acknowledgements**

The authors thank Universitat Jaume I for their support for the development of this research (Project Nr. P11B2015-04).

## **Bibliography**

- [1] S. T. Aruna, Solution Combustion Synthesis-An Overview, 206-221, Combustion Synthesis: Novel routes to novel materials. M. Lackner (Ed.), Viena University of Technology, Austria (2010).
- [2] W. Wen, J.M. Wu, Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability, RSC Adv. 4 (2014) 58090-58100. doi: 10.1039/c4ra10145f
- [3] P. Escribano, J.B. Carda, E. Cordoncillo, "Esmaltes y pigmentos cerámicos", Enciclopedia cerámica, Faenza Editrice Ibérica, Castellón, 2001
- [4] J.M. Rincón, J. Carda, J. Alarcón, Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos: su fabricación y utilización, 1ª ed., Faenza Editrice Ibérica-Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Castellón (España), 1992
- [5] I.V. Pishch, E.V. Radion, "A pigment based on coprecipitated iron (III) and nickel (III) hydroxides," Glass Ceram., 53 (1996) 178–179. doi:10.1007/BF01166033
- [6] I.V. Pishch, E.V. Radion, "Use of the precipitation method in the synthesis of ceramic pigments," Glass Ceram., 62 (2005) 189-191. doi:10.1007/s10717-005-0069-2
- [7] L. Gama, M. A. Ribeiro, B.S. Barros, R.H.A. Kiminami, I.T. Weber, A.C.F.M. Costa, Synthesis and characterization of the  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinels by the polymeric precursors method, J. Alloy Compd. 483 (2009) 453-455. doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.111
- [8] L.K.C. de Souza, J.R. Zamian, G.N. da Rocha, L.E.B. Soledade, I.M.G. dos Santos et al. Blue pigments based on  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  spinels synthesized by the polymeric precursor method, Dyes Pigments 81 (2009) 187–192. doi:10.1016/j.dyepig.2008.09.017
- [9] P. Escribano, M. Marchala, M. L. Sanjuán, P. Alonso-Gutiérrez, B. Julián, E. Cordoncillo, Low-temperature synthesis of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  by a modified sol–gel

route: XRD and Raman characterization, *J. of Solid State Chem.* 178 (2005) 1978–1987. doi:10.1016/j.jssc.2005.04.001

[10] S. Sanjabi, A. Obeydavi, Synthesis and characterization of nanocrystalline  $MgAl_2O_4$  spinel via modified sol–gel method, *J. Alloy Compd.* 645 (2015) 535–540. doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.107

[11] K.C. Patil, M.S. Hedge, T. Rattan, S.T. Aruna, *Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion synthesis, properties and applications*, World Scientific Publishing, Singapore, 2008.

[12] J.J. Kingsley, K.C. Patil, A novel combustion process for the synthesis of fine particle  $\alpha$ -alumina and related oxide materials, *Mater. Lett.* 6 (1988) 427–432. doi:10.1016/0167-577X(88)90045-6

[13] S.T. Aruna, K.C. Patil, “Synthesis and properties of nanosized titania,” *J. Mater. Synth. Proces.* 4 (1996) 175-176. S.T. Aruna, K.C. Patil, “Synthesis and properties of nanosize titania,” *J. Mater. Synth. Processing* 4 (1996) 175-179.

[14] M.A. Rodríguez, C.L. Aguilar, M.A. Aghayan, Solution combustion synthesis and sintering behaviour of  $CaAl_2O_4$ , *Ceram. Int.* 38 (2012) 395-399.

[15] K. Suresh, K.C. Patil, A combustion process for the instant synthesis of  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , *J. Mat. Sci. Lett.* 12 (1993) 572-574. doi:10.1007/BF00278328

[16] R. Ianoş, A. Tăculescu, C. Păcurariu, I. Lazău, Solution combustion synthesis and characterization of magnetite,  $Fe_3O_4$ , nanopowders, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 2236-2240. doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05159.x

[17] S.S. Manoharan, K.C. Patil, Combustion synthesis of metal chromite powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1012-15. doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04177.x

[18] A.C.F.M. Costa, A.M.D. Leite, H.S. Ferreira, R.H.G.A. Kiminami, S. Cava, L. Gama, Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2033-2037. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.039

[19] A.K. Alves, C.P. Bergmann, F.A. Bellutti, *Novel Synthesis and characterization of nanostructured materials*, Chapt. 2: Combustion Synthesis, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-41275-2

[20] D.P. Tarragó, C. Fraga Malfatti, V.C. de Sousa, Influence of fuel on morphology of LSM powders obtained by solution combustion synthesis, *Powder Technol.* 269 (2015) 481-487. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1329

[21] J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Solution combustion synthesis of  $(Co,Ni)Cr_2O_4$  pigments: Influence of initial solution concentration, *Ceram. Int.* 43 (13) (2017) 10032-10040. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.019

[22] M. C. Gardey Merino, A. L. Estrella, M. E. Rodriguez, L. Acuña, M. S. Lassa, G. E. Lascalea, P. Vázquez, Combustion syntheses of  $CoAl_2O_4$

- powders using different fuels, *Proc. Mat. Sci.* 8 (2015) 519 – 525. doi: 10.1016/j.mspro.2015.04.104
- [23] A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, Solution combustion synthesis of nanomaterials, *P. Combust. Inst.* 31 (2007) 1789–1795. doi:10.1016/j.proci.2006.07.052
- [24] Color Pigments Manufacturers Association (CPMA), Classification and chemical descriptions of the complex inorganic color pigments, fourth ed., Alexandria (VA), 2013.
- [25] J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, “Fuel effect on solution combustion synthesis of Co(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments,” *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 56 (2017) 215–225. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.03.003>
- [26] J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Characteristics reproducibility of (Fe,Co)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments obtained by solution combustion synthesis, *Ceram. Int.* 42 (2016) 12880-12887. doi:10.1016/j.ceramint.2016.05.054
- [27] K.E. Sickafus, J.M. Wills, Structure of spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 82(1999) 3279–3292. doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x
- [28] International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF-4+ file, ICDD 04-014-1636.
- [29] International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF-4+ file, ICDD 04-008-3316.
- [30] D.R. Lide (Ed), *CRC handbook of chemistry and physics*, 74th ed, CRC Press, Boca Raton, 1993.
- [31] I.C. Nlebedim, J.E. Snyder, A.J. Moses and D.C. Jiles, Effect of deviation from stoichiometric composition on structural and magnetic properties of cobalt ferrite, Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (x=0.2 to 1.0), *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 07D704. doi: 10.1063/1.3670982
- [32] J. Shou-Yong, L.Z. Jin, L. Yong, Investigation on lattice constants of Mg-Al spinels, *J. Mat. Sci, Lett.* 19 (2000) 225-227. doi: 10.1023/A:1006710808718
- [33] T. Hatakeyama, L. Zhenhai (eds.) *Handbook of thermal analysis*. Reimp. Chichester: John Wiley & sons, 2000.
- [34] F. J. Torres, E. Ruiz de Sola, J. Alarcon, Effect of some additives on the development of spinel-based glass-ceramic glazes for floor-tiles, *J. of Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 2453–2461. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.06.027
- [35] J.M., Fernández Navarro, *El vidrio: constitución, fabricación, propiedades*. Madrid: Instituto de Cerámica y Vidrio, 1985.



## 6. Discusión de resultados



Tras presentar el apartado de resultados, se realiza una discusión de cada uno de los efectos de las diferentes variables por separado, con el objetivo de mostrar una visión global de los efectos de las condiciones de operación sobre el proceso SCD.

## 6.1 Influencia de la composición

Atendiendo al *Tetraedro de composiciones* planteado, los cationes seleccionados para formar espinelas fueron cinco, combinándolos de forma adecuada para abarcar un amplio abanico de tonos y minimizar el número de ensayos a realizar. Los cationes seleccionados fueron  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  para ocupar teóricamente las posiciones tetraédricas de la espinela y  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  para ocupar las posiciones octaédricas de la estructura.

La combinación de los cationes seleccionados dio paso a cuatro espinelas puras que conformaron los vértices del *Tetraedro de composiciones*: las cromitas de cobalto, níquel y hierro ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) y el aluminato de cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ). En este apartado, dichas espinelas se denominarán espinelas-vértice. La combinación entre ellas (aristas del tetraedro) serán denominadas espinelas-solución sólida.

Como se ha observado en cada una de las secciones del apartado de resultados, el método SCD presenta una gran capacidad para sintetizar pigmentos cerámicos con estructura tipo espinela. Sin embargo, la cristalinidad del producto varía en función de los cationes que forman parte de la estructura. A continuación, se ha realizado un análisis de los efectos de cada catión que interviene en la reacción desde el punto de vista mineralógico, morfológico y de desarrollo de color.

### 6.1.1 Efecto sobre la estructura cristalina de la espinela

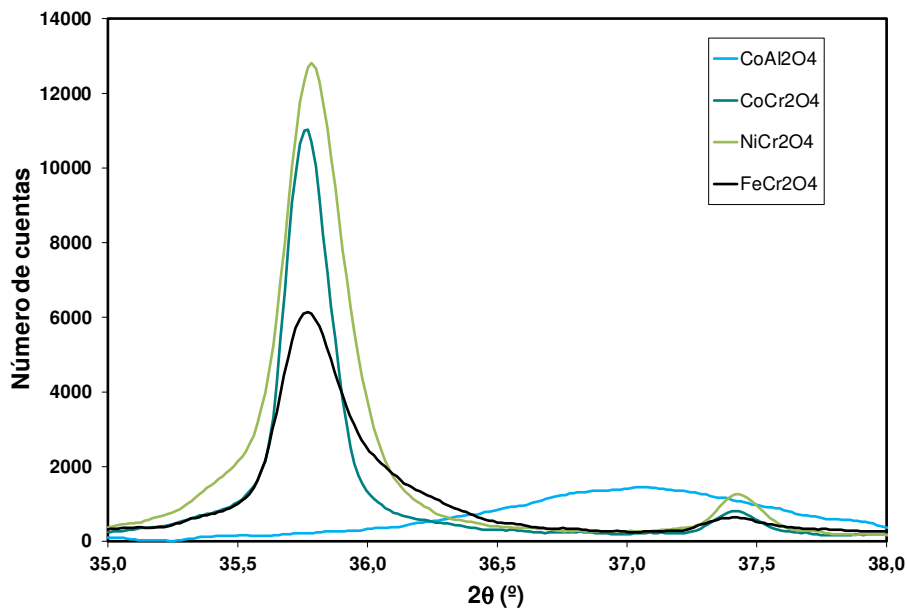
Desde el punto de vista mineralógico, no todas las espinelas sintetizadas por el método SCD presentan el mismo grado de cristalinidad. En la figura 6.1 se muestra una comparativa de la reflexión principal del difractograma obtenida para cada una de las espinelas-vértice.

Se observa claramente, la gran diferencia en el grado de cristalinidad que presentan cada una de las espinelas sintetizadas por SCD. De acuerdo con la figura, las combinaciones Co-Cr y Ni-Cr son las más favorecidas a la hora de cristalizar ya que presentan un pico de difracción más fino y estrecho que el resto de muestras. La secuencia sigue con la combinación Fe-Cr. Finalmente, la estructura Co-Al es la que parece mostrar menos capacidad de cristalización mediante SCD.

En consecuencia, la composición afecta de manera muy importante a la capacidad de cristalización del sistema por el método SCD. El factor más determinante es la selección adecuada de los cationes en posición octaédrica. En este caso, se observó que en todos los sistemas sintetizados por SCD, la presencia del catión aluminio reducía de manera significativa la cristalinidad

del producto. Tanto en la espinela-vértice mostrada en la figura 6.1 como en las soluciones sólidas que incluían Al(III), la pérdida de cristalinidad fue progresiva a medida que se aumentó su proporción. Dicho comportamiento se debe posiblemente a un efecto de segregación del ion Al(III) con respecto al ion Cr(III) durante el proceso de evaporación del agua de la disolución, reduciendo la homogeneidad inicial del sistema y, por tanto, obteniendo estructuras de baja cristalinidad. Además, la rápida cinética de la reacción tampoco favorece la reordenación de los cationes ya que, tras estudiar el efecto de una calcinación post-síntesis sobre dicha espinela, se observó que sí poseía la capacidad de cristalizar cuando el tiempo y las condiciones de operación le eran más favorables.

En cuanto se seleccionó el ion Cr(III) como ocupante de la posición octaédrica, la cristalinidad del sistema aumentó en todos los casos. Sin embargo, establecido el ion óptimo en posición octaédrica, el efecto del ion en posición tetraédrica también ejerce su influencia sobre la capacidad de ordenación. La afinidad de los iones para formar otras estructuras estables es clave para obtener la espinela deseada. En el caso de la combinación Fe-Cr, la pérdida de cristalinidad fue debida a la afinidad del hierro por cambiar de estado de oxidación y formar otra estructura cristalina como es la solución sólida  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  tipo eskolaíta. Por dicha razón, la cristalinidad de la espinela  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  y sus soluciones sólidas fue menor de la esperada.



**Figura 6.2 Diffractograma comparativo entre las espinelas-vértice**

Las combinaciones de iones más proclives a cristalizar presentan como nexo común la presencia del ion Cr en ambos casos. Parece deducirse que el ion



cromo tiene muy buena afinidad con los iones de las posiciones tetraédricas y no se produce ningún efecto de segregación, fomentando el contacto entre los mismos a nivel atómico y la capacidad de generar la estructura de espinela de modo adecuado. Por otro lado, los iones Ni(II) y Co(II) no presentan tendencia a formar otras estructuras, mostrando una buena afinidad por el ion Cr(III). Posiblemente por la mayor dificultad de alcanzar el estado de oxidación trivalente, a diferencia del hierro. Ambas características son las responsables de la obtención de una estructura altamente ordenada y definida tipo espinela.

En la tabla 6.1 se muestran los tamaños de cristalito desarrollados por las espinelas-vértice en cada uno de los sistemas estudiados. En este caso, la espinela Co-Cr es la que presenta tamaños de cristalito más elevados, mientras que la espinela Co-Al prácticamente no presenta cristalinidad, de modo que su tamaño de cristal es sumamente bajo. La evolución del tamaño de cristalito sigue la tendencia lógica con respecto a los difractogramas obtenidos, ya que dicho tamaño se relaciona con la amplitud del pico a media altura, según la ecuación de Scherrer [172]. La espinela  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  es la que presenta mayor tamaño de cristalito ya que el pico es más estrecho y está mejor definido que en el resto de casos. A medida que el pico se ensancha, el tamaño del cristalito se reduce.

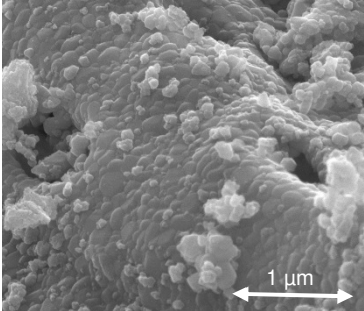
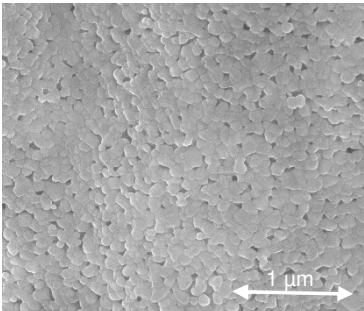
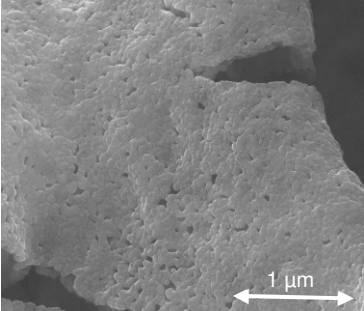
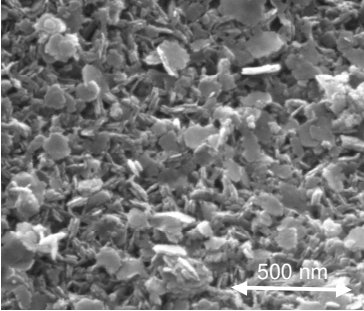
**Tabla 6.1 Tamaño de cristalito de las espinelas-vértice**

Espinela	Tamaño de cristalito (nm)
$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	$88 \pm 8$
$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	$46 \pm 4$
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	$30 \pm 4$
$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	$7 \pm 1$

Desde el punto de vista de la estructura cristalina, el método SCD presenta una elevada capacidad de cristalización, favorecida para las espinelas tipo cromita. El método SCD debe optimizarse, sin embargo, cuando se involucra en la síntesis el ion Al(III). El fenómeno de segregación junto con la rápida cinética de la reacción SCD no son favorables para estos sistemas.

### 6.1.2 Efecto sobre la microestructura

Tras el análisis de la microestructura se observaron diferencias significativas en las características del grano en función de la composición. El tamaño, la forma y el grado de sinterización fueron parámetros susceptibles al efecto de los precursores utilizados en la síntesis.

Muestra	Morfología
$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	
$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	
$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	

**Figura 6.2** Morfología de las partículas obtenidas por SCD de las espinelas-  
vértice

Desde el punto de vista morfológico, se observó que las muestras altamente cristalinas poseían granos redondeados y perfectamente definidos. En algunos casos, incluso se llegó a intuir el hábito cristalino de la espinela, indicativo de la buena organización de la estructura y afinidad de los elementos que la componían. En el caso de la espinela  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , la forma de los granos se modificó hasta obtener prácticamente geometrías laminares. En la figura 6.2 se recogen imágenes de la microestructura de las espinelas-vértice.

En general, también se observó que cuanto mayor era la cristalinidad de los pigmentos sintetizados, mayor la esponjosidad de la textura que se desarrollaba y más pulverulento el material obtenido. Esto significaba que se mejoraba la facilidad para disgregarlo previamente a la molturación. Las espinelas  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  son las que se obtuvieron como masas más esponjosas.

En cuanto a las soluciones sólidas, el tamaño de grano evolucionó progresivamente entre las dos espinelas-vértice del sistema correspondiente, aunque no de modo regular.

Los datos de la morfología se correspondieron perfectamente con los resultados de superficie específica ya que los pigmentos más esponjosos y con partículas más redondeadas y definidas presentaron menor superficie específica que las muestras con granos laminares. En dichas estructuras la superficie específica fue sumamente elevada debido a la porosidad intergranular que se generó en los aglomerados formados por los granos laminares. En la tabla 6.2 se muestra un breve resumen de superficies específicas obtenida para las espinelas-vértice.

**Tabla 6.2 Valores de superficie específica de las espinelas-vértice**

Espinela	Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	$12 \pm 2$
$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	$13 \pm 2$
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	$8 \pm 1$
$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	$223 \pm 5$

En definitiva, las composiciones que generan pigmentos más cristalinos también tienden a presentar valores más bajos de superficie específica ya que los pigmentos desarrollan granos bien sinterizados, redondeados y definidos sin porosidad intergranular. Por el contrario, las muestras con composiciones que desarrollan pigmentos de baja cristalinidad poseen valores de superficie específica elevados debido a la porosidad intergranular entre los aglomerados formados por los granos de geometría laminar.

6.1.3 Efecto sobre el desarrollo de color

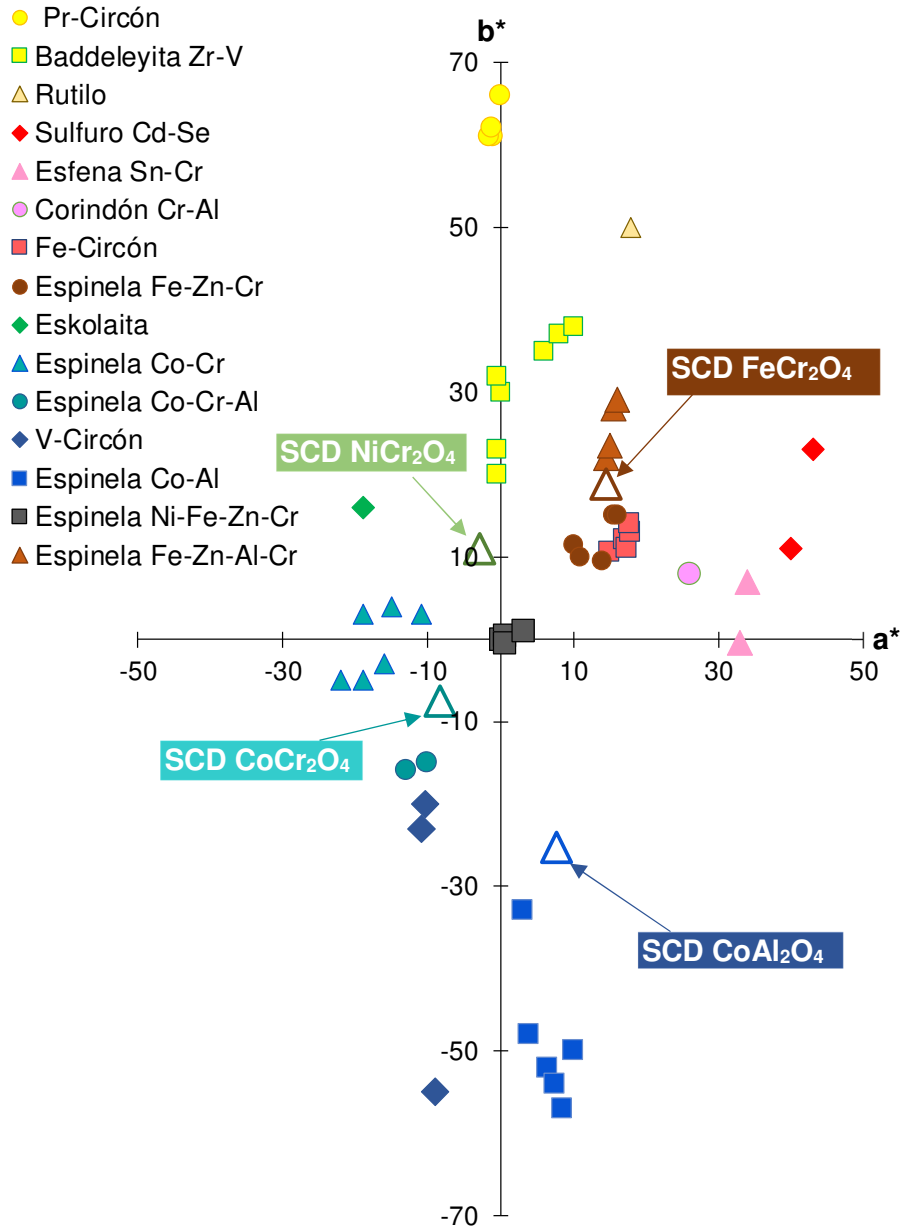


Figura 6.3 Coordenadas cromáticas de las espinelas vértice, comparadas con los correspondientes a pigmentos industriales (datos bibliográficos [128])

Los pigmentos sintetizados por SCD mostraron en todos los casos un poder colorante intenso sin heterogeneidades en los vidriados al ser aplicados. Como era previsible, el color se modificó considerablemente en función de la composición.

La selección de las espinelas-vértice del *Tetraedro de composiciones* se realizó con la intención de estudiar una amplia paleta de colores que fueran interesantes desde el punto de vista de la industria cerámica.

En la figura 6.3 se muestra el plano de cromaticidad ( $a^*b^*$ ) descrito por Eppler [128] con una amplia variedad de pigmentos cerámicos en el que, adicionalmente, se han añadido los valores experimentales obtenidos para los vidriados que contenían los pigmentos-vértice sintetizados por SCD en el presente trabajo. El objetivo es mostrar de forma gráfica el alcance del presente estudio.

De acuerdo con la figura, las espinelas-vértice presentan unos valores adecuados para el tipo de pigmento desarrollado en comparación con los pigmentos cerámicos obtenidos por la vía tradicional. Se observa que los colores obtenidos están bien separados espacialmente, definiendo una paleta de colores amplia y que abarca los cuatro cuadrantes del plano de cromaticidad. Se obtuvieron coloraciones que fueron desde los tonos marrones a los azules, pasando por los verdes y amarillentos. Se dejó fuera del alcance del presente estudio los tonos rojizos y amarillentos debido a que no se han descrito espinelas capaces de desarrollar dichas tonalidades.

Seguidamente, en la figura 6.4 se muestra una ampliación de la figura 6.3 en la que se han eliminado los valores teóricos de la bibliografía y se han mantenido los valores experimentales, además de añadir la evolución de las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  de los vidriados que incluían las espinelas desarrolladas en todo el estudio.

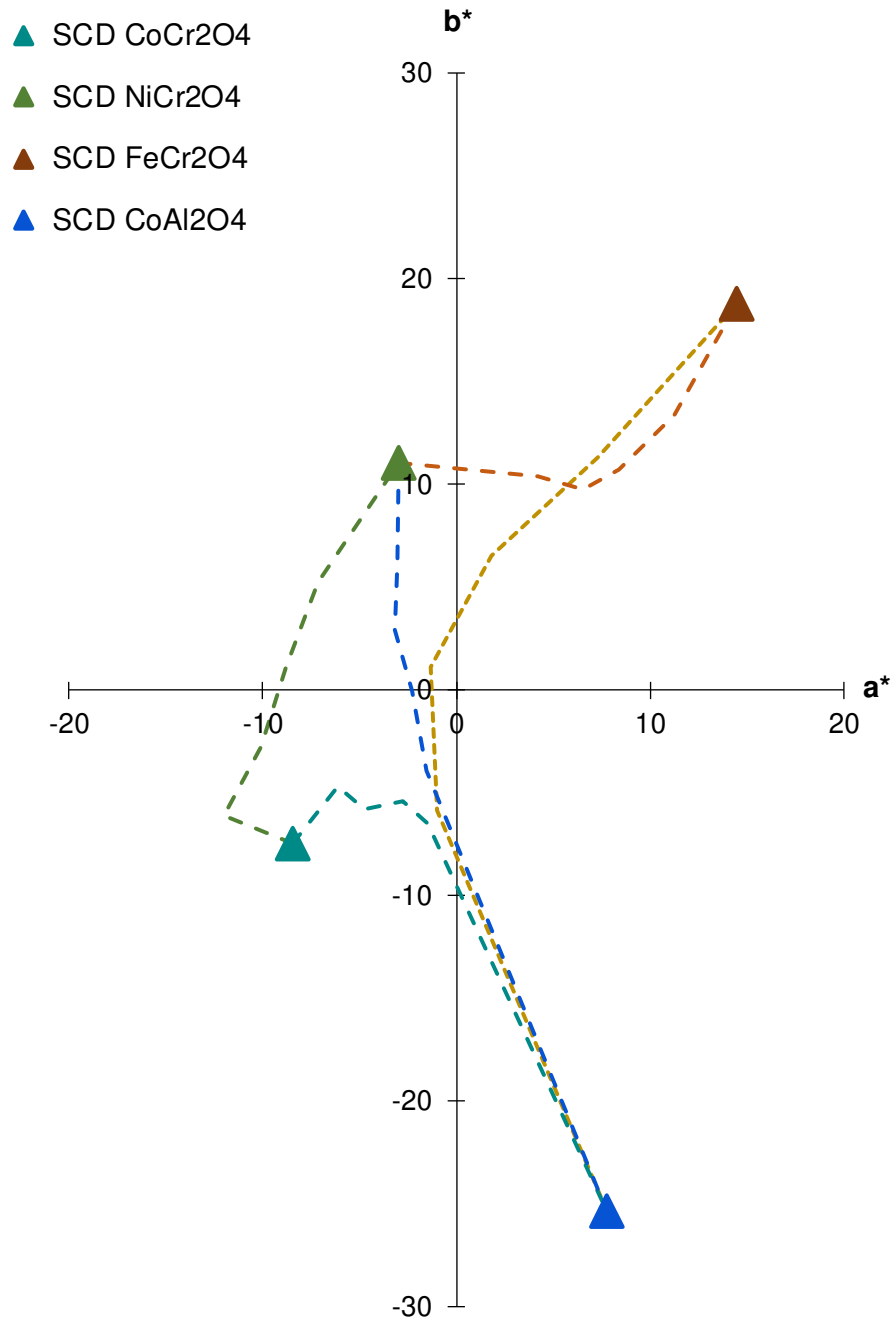
De la figura 6.4 se deduce que las espinelas soluciones sólidas entre dos espinelas-vértice no desarrollan colores como combinación lineal de dos pigmentos originales. Esto se debe a que la presencia simultánea de iones con niveles "d" en la estructura cristalina de la espinela provoca una interacción compleja con el campo cristalino, de modo que, el desdoblamiento de los niveles energéticos de los orbitales puede dar lugar a bandas de absorción en el visible que no sigan una progresión regular. Las soluciones sólidas, además, son capaces de desarrollar tonos más oscuros y con matices diferentes a las espinelas-vértices.

De hecho, dentro de este estudio se consiguió obtener prácticamente un verde puro cuando la composición del pigmento solución sólida  $(Co,Ni)Cr_2O_4$  se correspondía a  $\Psi=0.5$ .

Respecto al efecto de cada uno de los iones por separado, aunque no es posible aislar la influencia respecto del resto de componentes, sí es posible establecer una evolución general del sistema dependiendo del precursor utilizado:

- El ion Al(III) no aporta coloración alguna al sistema, dado que no tiene electrones en los orbitales “*d*”. Este ion ejerce de modificador de las transiciones electrónicas del resto de componentes por efecto de distorsión de campos cristalinos de Jahn Teller [173,174], bastante común en complejos octaédricos con metales de transición. La sustitución de otro ion por Al(III) reduce la luminosidad (componente  $L^*$ ) del color obtenido, es decir, genera colores más oscuros.
- El ion Cr(III) tiende a generar coloraciones en el intervalo de los tonos verdes ya que los cristales con Cr(III) en posición octaédrica incrementan su componente  $a^*$  negativa. El color desarrollado por el ion Cr(III) se debe a una banda característica de absorción del cromo en el intervalo de  $\lambda=350-550$  nm, modificable según el resto de iones presentes en la composición.
- El ion Co(II) favorece el incremento de la componente  $b^*$  negativa, es decir, su adición hace que los tonos evolucionen hacia tonalidades más azuladas. El ion cobalto presenta una banda de absorción característica entre  $\lambda=500-650$  nm que se va pronunciando a medida que se incrementa la proporción de dicho ion en la composición [40,45].
- El ion Ni(II) incrementa la componente amarilla ( $b^*$  positiva) y verde ( $a^*$  negativa), obteniendo tonalidades verdosas sin componente azulada. El Ni(II) incrementa su banda de absorción característica  $\lambda=350-450$  nm a medida que se adiciona a la composición.
- El ion Fe(II), aunque parte del mismo puede evolucionar hacia posiciones octaédricas en la estructura como Fe(III), reduce la luminosidad (coordenada  $L^*$ ), oscilando alrededor de los valores nulos las componentes  $a^*$  y  $b^*$ . Sin embargo, el ion hierro presenta una característica importante, ya que puede reaccionar con algunos elementos típicos en las composiciones del vidriado (generalmente iones alcalinotérreos como el Ca(II) y el Zn(II)) y modificarse sus bandas de absorción, incrementando las componentes  $a^*$  y  $b^*$  hacia valores positivos y, por tanto, desarrollando tonos marronáceos.

Como se ha comentado, no es posible aislar el efecto de cada uno de los iones con respecto al resto de componentes ya que los unos influyen sobre las transiciones electrónicas de los otros y, por dicha razón, la evolución de las tonalidades no es lineal entre las espinelas-vértice.



**Figura 6.4** Evolución de las coordenadas cromáticas generadas en el vidriado por las soluciones sólidas de las espinelas-vertice

## 6.2 **Influencia del combustible**

El efecto del combustible fue ampliamente estudiado en el apartado 5.2 y no requiere una comparativa más global como en el caso de la composición.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó que la modificación del combustible utilizado en la disolución SCD tenía un efecto importante sobre la cristalinidad de las muestras, pero menos respecto al poder colorante de los pigmentos en el vidriado.

Desde el punto de vista mineralógico, el combustible afecta a la capacidad de cristalización de la estructura espinela obtenida. Entre los combustibles estudiados, los pigmentos sintetizados con glicina son los que presentan mayor intensidad en las reflexiones de DRX. Dicho efecto es tanto mayor cuanto menor es la afinidad entre los iones de la composición para formar la estructura de espinela. A nivel físico, se traduce en la mejora sustancial en la reordenación de los átomos en la estructura y, como consecuencia, la obtención de mejor cristalinidad y tamaños de cristalito más elevados. Se puede proponer que la glicina presenta un elevado poder complejante respecto a los cationes involucrados en la reacción (Co(II), Cr(III), Al(III)), de modo que reduce la segregación debida a una precipitación de los mismos durante el proceso de evaporación del agua o previo a la combustión, mejorando la homogeneidad de la mezcla combustible.

Respecto a la microestructura de los granos, un combustible más adecuado conduce a tamaños de grano más elevados y con una forma más redondeada, lo que favorece la formación de aglomerados de baja porosidad, reduciendo la superficie específica del pigmento. La glicina en este caso fue el combustible que más favoreció el crecimiento de grano y la obtención de aglomerados más compactos (menor superficie específica).

Todos los pigmentos desarrollaron un elevado poder colorante y buena estabilidad en el vidriado sin la necesidad de aplicar un tratamiento térmico posterior, independientemente del combustible utilizado. Sin embargo, la naturaleza del combustible sí que puede influir en el color desarrollado en los vidriados por los pigmentos. En el sistema analizado, los pigmentos obtenidos con glicina eran más cristalinos y generaron colores más claros y más azulados. Cabe esperar que en otros sistemas se produzca cierto efecto sobre el poder colorante.

La selección del tipo de combustible se ha revelado como un factor crítico en la síntesis de pigmento por SCD ya que es el responsable del mecanismo y la cinética de la reacción de combustión y, como consecuencia, permite cierto grado de control sobre las características finales del producto.



### **6.3 Influencia de la concentración de la disolución inicial**

El efecto de la concentración de la disolución inicial se estudió con el objetivo de evaluar la sensibilidad de las propiedades finales del producto sintetizado con los cambios en la preparación de la mezcla precursores. Este factor es de gran importancia tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial. A nivel de laboratorio permite establecer el nivel óptimo de concentración de reactivos para mejorar las propiedades del producto final. A nivel industrial, el uso de disoluciones más concentradas permitiría aumentar el rendimiento por ciclo de combustión en un hipotético escalado del proceso.

Desde el punto de vista mineralógico, el aumento de la concentración favorece el contacto entre los reactivos incrementando la cristalinidad de la espinela producto y, en paralelo, el tamaño de cristalito. Es posible que la mayor concentración dificulte la segregación de los diferentes nitratos durante la evaporación del agua.

Respecto a la microestructura, el aumento de la concentración de la disolución inicial favorece el crecimiento del tamaño de grano de los pigmentos, aunque su efecto no presenta demasiada repercusión a nivel microestructural, ya que los valores de superficie específica se mantuvieron dentro del mismo orden de magnitud.

La concentración de la disolución inicial no muestra prácticamente ninguna influencia sobre el desarrollo del poder colorante, indicando una elevada robustez del método frente a cambios importantes de la concentración. Este dato es importante a la hora de escalar el proceso a nivel industrial ya que cuanto menos estén afectadas las propiedades de un producto (en este caso el color generado por un pigmento) por las variables del proceso de síntesis, más sencillo será controlar el proceso de producción a nivel industrial.

Como conclusión, la optimización de la concentración de la disolución inicial se ha considerado un factor clave a tener en cuenta ya que permite aumentar la productividad de la síntesis sin afectar al poder colorante de los productos, aunque se produzcan efectos sobre la cristalinidad y tamaño de grano.

## 6.4 **Influencia de la temperatura del horno**

De acuerdo con la bibliografía consultada, el proceso de SCS permite la síntesis de pigmentos cerámicos aplicando temperaturas moderadas para iniciar la reacción. La bibliografía recomienda trabajar a temperaturas próximas a 500 °C cuando el combustible que se utiliza para llevar a cabo la reacción es urea. Muchos han sido los estudios sobre SCS para la obtención de productos cerámicos, sin embargo, en ningún caso se ha estudiado la influencia de la temperatura del horno en sí misma. Esta variable puede tener una gran repercusión sobre las propiedades finales del producto, de modo que su optimización puede influir directamente sobre el desarrollo de la estructura. En el sector cerámico es importante conocer la influencia de dicha variable sobre las propiedades del producto final desarrollado, ya que durante un proceso largo de producción pueden producirse fluctuaciones de la temperatura interna del horno alrededor del valor nominal. Dichas fluctuaciones son inherentes al horno y difíciles de minimizar, por lo tanto, los pigmentos que se estén produciendo deben tener elevada estabilidad frente a este tipo de modificaciones. Y, en caso de que la influencia sea importante, evaluar bien su magnitud para intentar minimizar los efectos en el producto final.

Atendiendo a los resultados obtenidos, desde el punto de vista estructural, la temperatura del horno ejerce una marcada influencia sobre la cristalinidad y tamaño de cristalito de los pigmentos analizados. Dicho efecto es más destacable cuando la capacidad de cristalización de la espinela debido a la composición es intermedia, es decir, para el intervalo de composición  $0.4 \leq \Psi \leq 0.8$ . Si la composición es próxima a una de las espinelas que ocupan los vértices del tetraedro, la cristalinidad del producto depende en mayor medida de esta variable que de la temperatura del horno.

Respecto a la microestructura, un incremento de la temperatura del horno aumenta el tamaño del grano, siendo dicho efecto también más notable en las composiciones intermedias.

Desde el punto de vista del desarrollo de color, el efecto de la temperatura del horno no ejerce una elevada influencia. Todos los pigmentos desarrollaron un elevado poder colorante, con ausencia de defectos superficiales y sin señales de interacciones desfavorables con el vidriado. Dicho comportamiento es altamente deseable en este tipo de productos debido a las fluctuaciones de temperaturas que pueden producirse en los hornos industriales. Por tanto, dicho comportamiento aseguraría una elevada estabilidad en el método de producción de los pigmentos.

En conclusión, la temperatura del horno puede considerarse una variable complementaria a tener en cuenta a la hora de establecer las condiciones de trabajo óptimas para sintetizar pigmentos cerámicos por SCD, si bien hay que tomarlo en consideración cuando el efecto de la composición no sea el óptimo para favorecer cristalinidad del pigmento a sintetizar.

## **6.5 Influencia de los tratamientos térmicos post-síntesis**

Con el presente estudio se ha demostrado que los pigmentos sintetizados por SCD presentan elevado poder colorante sin la necesidad de aplicar tratamientos térmicos posteriores. De hecho, una de las principales ventajas de dicho método es su capacidad de sintetizar pigmentos cerámicos suficientemente cristalinos a temperaturas moderadas. Sin embargo, resulta conveniente conocer el desarrollo de las propiedades del pigmento durante el proceso de cocción del vidriado ya que se observaron grandes diferencias en la cristalinidad de las espinelas desarrolladas en función de la composición y el resto de variables de proceso estudiadas, pero apenas se produjeron modificaciones o influencia sobre el desarrollo de color tras el proceso de esmaltado.

El objetivo del presente apartado fue estudiar la evolución de las propiedades del pigmento con la aplicación de un tratamiento térmico posterior para, de este modo, conocer los cambios que se producían en el producto sometido a elevadas temperaturas y poder relacionar dicho comportamiento con lo que acontece durante la cocción del vidriado. Además, aprovechando un hecho inesperado, se decidió introducir la variable de la atmósfera del horno durante el tratamiento de post-síntesis.

Desde un punto de vista mineralógico, la adición de un tratamiento térmico posterior favorece la capacidad de cristalización del sistema en mayor grado que cualquiera de las variables estudiadas. El aporte energético que supone calcinar las muestras a elevadas temperaturas es tan sumamente elevado, que permite a la estructura disponer del tiempo suficiente para que cristalice correctamente la estructura espinela, superando incluso la fuerza impulsora observada debido al efecto de la composición. Es decir, la aplicación de una etapa de calcinación permite obtener espinelas  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  de alta cristalinidad, las cuales presentaron una baja tendencia a cristalizar por el método SCD. La reorganización de los átomos se favorece desde un punto de vista cinético y termodinámico.

En cuanto a la morfología, se observan tamaños de grano mucho mayores en las muestras calcinadas. El crecimiento de grano es un efecto sumamente conocido cuando se producen calcinaciones en los pigmentos cerámicos tradicionales.

Respecto al desarrollo de color, no se observan diferencias significativas entre las muestras obtenidas directamente por SCD y las calcinadas tras la síntesis. Todas ellas desarrollan colores intensos sin provocar defectos superficiales, lo cual apunta hacia una reducida interacción con los vidriados a los que se incorpora. Es decir, el desarrollo del poder colorante no depende de la historia térmica de los pigmentos. La razón de dicho comportamiento radica en la forma en que se desarrolla el proceso en sí mismo. Es decir, la aplicación de una etapa de calcinación prácticamente simula el proceso de cocción del esmalte ya que se aplican temperaturas similares. Por tanto, todos los pigmentos obtenidos por SCD son sometidos de algún modo a un proceso de calcinación durante la cocción del vidriado que favorece la recristalización de

la estructura y, por dicha razón, apenas se observan diferencias en el desarrollo de color, independientemente de la variable de proceso estudiada. Dicho comportamiento es una ventaja para el proceso de producción porque asegura una elevada estabilidad de las propiedades finales del pigmento a obtener, aunque se produzcan ligeras variaciones en las condiciones de producción. De modo que se garantiza elevada estabilidad del producto.

Con respecto al efecto de la atmósfera del horno, comentar que es posible reducir algunos efectos no deseables debidos a la composición (transiciones entre dos niveles de oxidación del mismo elemento y formación de soluciones sólidas entre elementos) utilizando atmósferas inertes. Pero esta variable no es demasiado útil a nivel industrial debido a que los hornos de rodillos típicos de la fabricación de baldosas operan en atmósfera de aire. Sin embargo, esta variable podría ser muy importante en otro tipo de productos cerámicos.

## **6.6 Aplicaciones posibles**

Tras analizar cada una de las variables de proceso y finalizar la investigación, es posible afirmar que se ha identificado un grupo de composiciones adecuado para obtener pigmentos tipo espinela por el método de Síntesis por Combustión de una Disolución. Se ha analizado y establecido el efecto de la composición sobre la evolución del poder colorante y otras propiedades de interés y, además, se han evaluado cada uno de los efectos que las variables de operación estudiadas ejercen sobre las propiedades finales de los pigmentos cerámicos obtenidos (especialmente poder colorante, cristalinidad y morfología de las partículas). De este modo, es posible realizar un planteamiento de la génesis de pigmentos con dichas propiedades ajustadas a la técnica de decoración en la que se vayan a emplear.

A la vista de los resultados, es posible concluir que los pigmentos obtenidos por Síntesis por Combustión de una Disolución (SCD) presentan ciertas propiedades altamente deseables en pigmentos utilizados en la industria cerámica y, más concretamente, para la decoración por impresión inkjet, técnica que se está imponiendo a gran escala, donde se facilitaría la etapa de acondicionamiento del tamaño de partícula del pigmento para evitar la obturación de cabezales:

- Elevada esponjosidad
- Tamaño de grano nanométrico, o al menos submicrónico
- Baja densidad aparente
- Facilidad de ser disgregados sin necesidad de aplicar un proceso de molienda enérgico que incremente el coste energético global del proceso.
- No se forman agregados ni se favorece la sinterización entre las partículas

- Poder colorante de los pigmentos estable respecto a las variables del proceso de síntesis (combustible, concentración, temperatura del horno y procesos de post-síntesis)



# 7. Conclusiones





En este trabajo se han obtenido pigmentos cerámicos del grupo de las espinelas mediante el método de Síntesis por Combustión de una Disolución (SCD). Las principales conclusiones que se pueden extraer tras el análisis y discusión de resultados son:

- El **método de Síntesis por Combustión de una Disolución (SCD) se ha validado** como una técnica viable para la generación de pigmentos cerámicos con estructura tipo espinela.
- Los pigmentos SCD presentan tamaño de grano nanométrico, son **altamente esponjosos y fácilmente disgregables** sin necesidad de aplicar un proceso de molienda enérgica posterior.
- El método SCD es una técnica robusta respecto a la **estabilidad del poder colorante** del pigmento obtenido. Sin embargo, cada variable de proceso puede ejercer cierta influencia sobre las características finales del producto, lo que otorga cierto control sobre el proceso de síntesis:
  - La composición inicial es la variable de síntesis con mayor influencia sobre las propiedades finales del pigmento, tanto en relación a la mineralogía como a la microestructura y al poder colorante.
  - El combustible es el precursor responsable del mecanismo y la cinética de la reacción de combustión y, como consecuencia, su elección otorga cierto grado de control sobre las características finales del producto.
  - La concentración de la disolución inicial influye sobre la homogeneidad de los iones de los precursores, de modo que valores elevados favorecen la síntesis de la estructura deseada (espinela) y mejoran la capacidad de cristalización del sistema.
  - En el intervalo de trabajo, la temperatura del horno (400-600 °C) puede considerarse una variable secundaria a la hora de establecer las condiciones de trabajo óptimas para sintetizar pigmentos por SCD.
  - No se requiere la aplicación de tratamientos térmicos de post-síntesis para asegurar la obtención de un elevado poder colorante, aunque su estudio permite predecir el comportamiento de los pigmentos durante el proceso de cocción del esmalte.
- Las espinelas obtenidas por SCD son muy **estables frente al ataque del vidriado** en el que se introducen durante la cocción del vidriado, ya que en todos los casos se desarrollan tonos muy intensos con elevado poder

## 7. Conclusiones

---

colorante sin generar defectos ni heterogeneidades en la superficie del vidriado.

- Los pigmentos SCD se han revelado como candidatos altamente **susceptibles de ser utilizados por la industria cerámica**, más concretamente para decoración de superficies con tecnología Inkjet.

## 8. Futuras líneas a desarrollar



Tras validar el método de Síntesis por Combustión de una Disolución como procedimiento alternativo para la generación de pigmentos cerámicos tipo espinela y estudiar el efecto de las diferentes variables de combustión que pueden influir sobre el desarrollo de las propiedades finales del producto (tipo de combustible, concentración, temperatura del horno y tratamientos de post-síntesis), quedan abiertas nuevas líneas de investigación que pueden desarrollarse a partir de la presente tesis doctoral.

- La **primera línea de investigación** a desarrollar se basa en la aplicación del método SCD a nuevas familias de pigmentos, clasificados dentro del CPMA. Como se ha mencionado, dentro de los pigmentos cerámicos existen catorce familias diferentes, y todas ellas se sintetizan con método cerámico tradicional. Dada la experiencia favorable obtenida con el grupo de las espinelas en la presente tesis doctoral, se abre la puerta a aplicar esta nueva tecnología en la síntesis de pigmentos con otras estructuras diferentes como son los basados en la estructura circón, silicato, corindón, etc. El desarrollo a realizar sobre cada una de las familias plantea nuevos retos a tratar dependiendo de las características intrínsecas de cada grupo. En algunos casos no se dispone de materias primas adecuadas (precursores solubles en agua) para llevar a cabo la SCD. En otros, puede que la estructura a desarrollar no sea compatible con este tipo de técnica. Todas estas limitaciones pueden suponer un gran reto para trabajar con el método SCD. Cada familia a estudiar supone un nuevo proyecto de investigación en sí mismo, ya que debe abordarse con un planteamiento diferente en cada caso, dependiendo de sus propias características.
  
- Una **segunda línea de trabajo** es el desarrollo de un prototipo para la síntesis SCD en continuo. En la presente tesis doctoral se han sintetizado con éxito diferentes tipos de espinelas a partir de nitratos como precursores a escala laboratorio y siguiendo las etapas de forma secuencial. Como consecuencia, la transferencia de este método a escala piloto supone el siguiente reto a plantear, ya que el objetivo final de este tipo de trabajo es la obtención de pigmentos a escala industrial. Esta nueva línea de investigación presenta grandes problemas a resolver como controlar la exotermicidad de la reacción SCD u obtener pigmentos homogéneos con las propiedades constantes cuando se aumenta el volumen de producción. Dicho proyecto requiere de financiación y personal especializado, ya que supone la generación de un diseño y construcción de un equipo semi-industrial conectado en línea y que trabaje en continuo sin cuellos de botella ni problemas adicionales. Una vez escalado a nivel de planta piloto, el siguiente paso lógico sería plantearse llevar dicho prototipo a nivel industrial.



## 9. Anexo





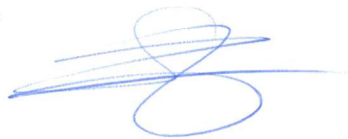
Sergio Mestre Beltrán, como coautor doy mi **autorización** a Jessica Gilabert Albiol para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de su tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Characteristics reproducibility of (Fe,Co)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments obtained by Solution Combustion Synthesis, *Ceramics International*, 42 (2016) 12880–12887. Doi: 10.1016/j.ceramint.2016.05.054
- J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Fuel effect on solution combustion synthesis of Co(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56 (2017) 215–225. Doi: 10.1016/j.bsecv.2017.03.003
- J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Solution combustion synthesis of (Co,Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Pigments: Influence of initial solution concentration, *Ceramics International*, 43 (2017) 10032–10040. Doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.019
- J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Effects of composition and furnace temperature on (Ni, Co)(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments synthesized by solution combustion route, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15 (2018) 179-190. Doi: 10.1111/ijac.12761
- J. Gilabert, M.D. Palacios, M.J. Orts, S. Mestre, Solution combustion synthesis of (Ni,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments: Effect of post-synthesis thermal treatments, *Ceramics International*, 43 (2017) 12789–12798 Doi: 10.1016/j.ceramint.2017.06.168
- J. Gilabert, M.P. Gómez-Tena, V. Sanz, S. Mestre, Effect of secondary thermal treatment on crystallinity of spinel-type Co(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments synthesized by Solution Combustion route, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2018). Doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.026

Asimismo, **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste firmo el presente documento,



Castellón, 20 de septiembre de 2018

Todo ello, atendiendo al artículo 23 de la Normativa de los Estudios de Doctorado, regulados por el RD 99/2011, en la Universitat Jaume I (Aprobada por el Consejo de Gobierno núm. 19 de 26 de Enero de 2012, modificada por el Consejo de Gobierno núm. 29 de 27 de Noviembre de 2012 y con posterior modificación por el Consejo de Gobierno núm. 37 de 25 de Julio de 2013):

“(…)

“Aquellas tesis doctorales que opten por la incorporación de artículos (compendio de publicaciones) deben de ajustarse, en la medida de lo posible, a la siguiente estructura: -Introducción/objetivos - Un capítulo por artículo incorporado - Discusión general de los resultados - Conclusiones. -Aceptación de los coautores de que el doctorando presente el trabajo como tesis y renuncia expresa de estos a presentarlo como parte de otra tesis doctoral.”

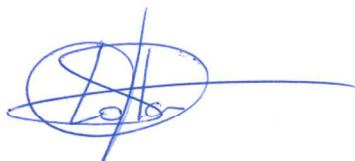
Maria Dolores Palacios Tejero, como coautora doy mi **autorización** a Jessica Gilabert Albiol para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de su tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Characteristics reproducibility of (Fe,Co)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments obtained by Solution Combustion Synthesis, *Ceramics International*, 42 (2016) 12880–12887. **Doi:** 10.1016/j.ceramint.2016.05.054
- J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Fuel effect on solution combustion synthesis of Co(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56 (2017) 215–225. **Doi:** 10.1016/j.bsecv.2017.03.003
- J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Solution combustion synthesis of (Co,Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Pigments: Influence of initial solution concentration, *Ceramics International*, 43 (2017) 10032–10040. **Doi:** 10.1016/j.ceramint.2017.05.019
- J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Effects of composition and furnace temperature on (Ni, Co)(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments synthesized by solution combustion route, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15 (2018) 179–190. **Doi:** 10.1111/ijac.12761
- J. Gilabert, M.D. Palacios, M.J. Orts, S. Mestre, Solution combustion synthesis of (Ni,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments: Effect of post-synthesis thermal treatments, *Ceramics International*, 43 (2017) 12789–12798 **Doi:** 10.1016/j.ceramint.2017.06.168

Asimismo, **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste firmo el presente documento,



Castellón, 20 de septiembre de 2018

---

Todo ello, atendiendo al artículo 23 de la Normativa de los Estudios de Doctorado, regulados por el RD 99/2011, en la Universitat Jaume I (Aprobada por el Consejo de Gobierno núm. 19 de 26 de Enero de 2012, modificada por el Consejo de Gobierno núm. 29 de 27 de Noviembre de 2012 y con posterior modificación por el Consejo de Gobierno núm. 37 de 25 de Julio de 2013):

“(…)

“Aquellas tesis doctorales que opten por la incorporación de artículos (compendio de publicaciones) deben de ajustarse, en la medida de lo posible, a la siguiente estructura: -Introducción/objetivos - Un capítulo por artículo incorporado - Discusión general de los resultados - Conclusiones. -Aceptación de los coautores de que el doctorando presente el trabajo como tesis y renuncia expresa de estos a presentarlo como parte de otra tesis doctoral.”

Vicente Sanz Solana, como coautor doy mi **autorización** a Jessica Gilabert Albiol para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de su tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Characteristics reproducibility of (Fe,Co)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments obtained by Solution Combustion Synthesis, *Ceramics International*, 42 (2016) 12880–12887. **Doi:** 10.1016/j.ceramint.2016.05.054
- J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Fuel effect on solution combustion synthesis of Co(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56 (2017) 215–225. **Doi:** 10.1016/j.bsecv.2017.03.003
- J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Solution combustion synthesis of (Co,Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Pigments: Influence of initial solution concentration, *Ceramics International*, 43 (2017) 10032–10040. **Doi:** 10.1016/j.ceramint.2017.05.019
- J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Effects of composition and furnace temperature on (Ni,Co)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments synthesized by solution combustion route, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15 (2018) 179-190. **Doi:** 10.1111/ijac.12761
- J. Gilabert, M.P. Gómez-Tena, V. Sanz, S. Mestre, Effect of secondary thermal treatment on crystallinity of spinel-type Co(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments synthesized by Solution Combustion route, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2018). **Doi:** 10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.026

Asimismo, **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste firmo el presente documento,



Castellón, 20 de septiembre de 2018

Todo ello, atendiendo al artículo 23 de la Normativa de los Estudios de Doctorado, regulados por el RD 99/2011, en la Universitat Jaume I (Aprobada por el Consejo de Gobierno núm. 19 de 26 de Enero de 2012, modificada por el Consejo de Gobierno núm. 29 de 27 de Noviembre de 2012 y con posterior modificación por el Consejo de Gobierno núm. 37 de 25 de Julio de 2013):

“(...)

“Aquellas tesis doctorales que opten por la incorporación de artículos (compendio de publicaciones) deben de ajustarse, en la medida de lo posible, a la siguiente estructura: -Introducción/objetivos - Un capítulo por artículo incorporado - Discusión general de los resultados - Conclusiones. -Aceptación de los coautores de que el doctorando presente el trabajo como tesis y renuncia expresa de estos a presentarlo como parte de otra tesis doctoral.”



M<sup>a</sup> Pilar Gómez-Tena, como coautora doy mi **autorización** a Jessica Gilabert Albiol para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de su tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- J. Gilabert, M.P. Gómez-Tena, V. Sanz, S. Mestre, Effect of secondary thermal treatment on crystallinity of spinel-type  $\text{Co}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  pigments synthesized by Solution Combustion route, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2018). Doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.026

Asimismo, **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste firmo el presente documento,

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Pilar Gómez-Tena', written over a horizontal line.

Castellón, 20 de septiembre de 2018

---

Todo ello, atendiendo al artículo 23 de la Normativa de los Estudios de Doctorado, regulados por el RD 99/2011, en la Universitat Jaume I (Aprobada por el Consejo de Gobierno núm. 19 de 26 de Enero de 2012, modificada por el Consejo de Gobierno núm. 29 de 27 de Noviembre de 2012 y con posterior modificación por el Consejo de Gobierno núm. 37 de 25 de Julio de 2013):

"(...)

*"Aquellas tesis doctorales que opten por la incorporación de artículos (compendio de publicaciones) deben de ajustarse, en la medida de lo posible, a la siguiente estructura: -Introducción/objetivos - Un capítulo por artículo incorporado - Discusión general de los resultados - Conclusiones. -Aceptación de los coautores de que el doctorando presente el trabajo como tesis y renuncia expresa de estos a presentarlo como parte de otra tesis doctoral."*



M<sup>a</sup> José Orts Tarí, como coautora doy mi **autorización** a Jessica Gilabert Albiol para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de su tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- J. Gilabert, M.D. Palacios, M.J. Orts, S. Mestre, Solution combustion synthesis of (Ni,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments: Effect of post-synthesis thermal treatments, *Ceramics International*, 43 (2017) 12789-12798 Doi: 10.1016/j.ceramint.2017.06.168

Asimismo, **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste firmo el presente documento,

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'J. Orts Tarí', written over a horizontal line.

Castellón, 20 de septiembre de 2018

Todo ello, atendiendo al artículo 23 de la Normativa de los Estudios de Doctorado, regulados por el RD 99/2011, en la Universitat Jaume I (Aprobada por el Consejo de Gobierno núm. 19 de 26 de Enero de 2012, modificada por el Consejo de Gobierno núm. 29 de 27 de Noviembre de 2012 y con posterior modificación por el Consejo de Gobierno núm. 37 de 25 de Julio de 2013):

"(...)

"*Aquellas tesis doctorales que opten por la incorporación de artículos (compendio de publicaciones) deben de ajustarse, en la medida de lo posible, a la siguiente estructura: -Introducción/objetivos - Un capítulo por artículo incorporado - Discusión general de los resultados - Conclusiones. -Aceptación de los coautores de que el doctorando presente el trabajo como tesis y renuncia expresa de estos a presentarlo como parte de otra tesis doctoral.*"



# 10. Bibliografía





- 
- [1] J.M. Rincón, J. Carda, J. Alarcón (ed.), Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos. Castellón: Faenza Edetrice Ibérica; Arganda del Rey: Socied, 1992
- [2] G. Monrós, El color en la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados en la industria cerámica, PhD Tesis, Universitat Jaume I, 2003
- [3] A. Hudd, Inkjet printing technologies, S. Magdassi ed., The Chemistry of Inkjet inks, World scientific publishing, Singapore, 2010
- [4] S.T. Aruna, Solution combustion synthesis-An overview, M. Lackner ed., Combustion Synthesis: Novel routes to novel materials, Viena University of Technology, Austria (2010) 206-221
- [5] P. Escribano, M. Marchala, M. L. Sanjuán, P. Alonso-Gutiérrez, B. Julián, E. Cordoncillo, Low-temperature synthesis of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  by a modified sol-gel route: XRD and Raman characterization, J. of Solid State Chem. 178 (2005) 1978–1987 doi:10.1016/j.jssc.2005.04.001
- [6] S. Sanjabi, A. Obeydavi, Synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel via modified sol-gel method, J. Alloy Compd. 645 (2015) 535–540 doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.107
- [7] I.V. Pishch, E.V. Radion, Use of the precipitation method in the synthesis of ceramic pigments. Glass Ceram. 62 (2005) 189-191. doi:10.1007/s10717-005-0069-2
- [8] I.V. Pishch, E.V. Radion, A pigment based on coprecipitated iron (III) and nickel (III) hydroxides, Glass Ceram. 53 (1996) 178–179. doi:10.1007/BF01166033
- [9] L.K.C. de Souza, J.R. Zamian, G.N. da Rocha, L.E.B. Soledade, I.M.G. dos Santos et al. Blue pigments based on  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  spinels synthesized by the polymeric precursor method, Dyes Pigments 81 (2009) 187–192. doi: 10.1016/j.dyepig.2008.09.017
- [10] L. Gama, M. A. Ribeiro, B.S. Barros, R.H.A. Kiminami, I.T. Weber, A.C.F.M. Costa, Synthesis and characterization of the  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinels by the polymeric precursors method, J. Alloy Compd. 483 (2009) 453-455. doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.111
- [11] R.A. Eppler, D.R. Eppler, Glazes and glass coatings, Acers, Westerville: ACERS, 2000
- [12] R.A. Eppler, D.R. Eppler, Understanding glazes, Acers, Westerville, 2005
- [13] E. Bondoli, T. Manfredini, Pigmentos inorgánicos: concepción, proyecto, producción y aplicaciones industriales, Ceram. Info. 259 (1999) 45-50
- [14] K. Shaw, Ceramic glazes, Elsevier, Amsterdam, 1971

- [15] J. Carda, G. Monrós, M. A. Tena, M. C. Martí, E. Cordoncillo, P. Escribano, Profundización en el estudio de la síntesis y microcaracterización del pigmento verde victoria ( $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) de aplicación en la industria cerámica, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 31 (7) (1992) 19-31
- [16] A. Burgyan, R. A. Eppler, Classification of metal-mixed-oxide inorganic pigments, *Ceram. Bull.* 62 (9) (1983) 1001-1003
- [17] R.A. Eppler, Ceramic colorants, *Enciclopedia of Industrial Chemistry*, Ullmanns Ed., Wiley-VCH, 2010. doi: 10.1002/14356007.a05\_545
- [18] W.D.J. Evans, Cerámique pigments: a structural approach, *Tans. Brit. Ceram. Soc.*, 67 (1968) 379-419
- [19] Color Pigments Manufacturers Association (CPMA), Classification and chemical descriptions of the complex inorganic color pigments, fourth ed., Alexandria (VA), 2013
- [20] M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelli, P. Zannini, Ink technology for digital decoration of ceramic tiles: an overview, *Congreso mundial de la calidad del azulejo y pavimento cerámico (QUALICER)*, Castellón, 1-14, 2014
- [21] I. Hutchings, Ink-jet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and opportunities, *Congreso mundial de la calidad del azulejo y pavimento cerámico (QUALICER)*, Castellón, 1-16, 2010
- [22] C. Zanelli, G. L. Güngör, A. Kara, M. Blosi, D. Gardini, G. Guarini, M. Dondi, Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part II. Effect on phase composition and color, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6507–6517. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.158
- [23] L.G. Gulsen, A. Kara, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelli, M. Dondi, Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part I: Grindability and particle size distribution, *Ceram. Intern.* 41 (5) (2015) 6498-6506. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.093
- [24] R. Olazcuaga, Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos, *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio y Faenza Editrice Ibérica*, Castellón de la Plana, 1991
- [25] G. Yoldjian, The use of rare earths in ceramics, *J. Less Comm. Met.* 111 (1985) 17-22. doi: 10.1016/0022-5088(85)90164-X
- [26] G. del Nero, G. Cappelletti, S. Ardizzone, P. Fermo, S. Gilardoni, Yellow Pr-zircon pigments: The role of praseodymium and of the mineralizer, *J. Europ. Ceram. Soc.* 24 (14) (2004) 3603-3611. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.01.003
- [27] K.E. Sickafus, J.M. Wills, Structure of spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3279-3293. doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x
- [28] J. Alarcón, P. Escribano, R. M. Marín, Pigments with spinel structure, *Br. Ceram. Trans. J.* 84 (1985) 172-175

- [29] E.A. Chavarriaga, L.J. Jaramillo, O.J. Restrepo, Ceramic pigments with spinel structure obtained by low temperature methods, J.Y. Hwang, S.N. Monteiro, M. Cai, D. Firrao, B.G. Kim ed., *Characterization of minerals, metals and materials*, John Wiley & Sons, Inc, 2012. doi: 10.1002/9781118371305.ch19
- [30] W.H. Bragg, The structure of the spinel group of crystals, *Philos. Mag.* 176 (1915) 305-315. doi: 10.1080/14786440808635400
- [31] S. Nishikawa, Structure of some crystals of the spinel group, *Proc. Math. Phys. Soc.* 8 (1915) 199-209. doi: 10.11429/ptmps1907.8.7\_199
- [32] I. Nebot, Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela  $MAI_2O_4$ , mediante ruta de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica, PhD Tesis, Universitat Jaume I, Castellón, 2001
- [33] G. J.K. Acres, K. Swars, ed., *Pt Platinum: Supplement Volume A 1 Technology of Platinum-Group Metals*, Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry, 8<sup>th</sup> edition, Springer Science & Business Media, 2013
- [34] E.J.W. Verwey, F. de Boer, J.H. van Sauten, Cation arrangements in spinels, *J. Chem. Phys.* 16 (12) (1948) 1091-1092. doi: 10.1063/1.1746736
- [35] E.J.W. Verwey, E.L. Heilmann, Physical Properties and cation arrangement of oxides with spinel structures I. Cation arrangement in spinels, *J. Chem. Phys.* 15 (1947) 174. doi: 10.1063/1.1746464
- [36] R. A. Eppler, Inverse spinel pigments, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 794-801. doi: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb10565.x
- [37] P. Escribano, J.B. Carda, E. Cordoncillo, *Esmaltes y pigmentos cerámicos*, Faenza editrice ibérica, Castellón, 2001
- [38] N. Betancur, Síntesis de pigmentos cerámicos a partir de cromitas de estructura tipo espinela por el método no convencional de pirolisis de aerosol con llama de alimentación líquida, PhD Tesis, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2014
- [39] T. Mimani, S. Ghosh, Combustion synthesis of cobalt pigments: blue and pink, *Curr. Sci. India* 78 (2000) 892-896
- [40] J. Alarcón, P. Escribano, R.M<sup>a</sup>. Marín, Co(II) based ceramic pigments, *Br. Ceram. Trans. J.* 84 (1985) 170-172
- [41] W. Li, J. Li, J. Guo, Synthesis and characterisation of nanocrystalline  $CoAl_2O_4$  spinel powder by low temperature combustion, *J. Europ. Ceram. Soc.* 23 (2003) 2289-2295. doi: 10.1016/S0955-2219(03)00081-5
- [42] Z. Chen, E. Shi, W. Li, Y. Zheng, W. Zhong, Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized  $CoAl_2O_4$  pigment, *Mat. Lett.* 55 (2002) 281-284. doi: 10.1016/S0167-577X(02)00378-6
- [43] M. Zayat, D. Levy, Blue  $CoAl_2O_4$  particles prepared by the Sol - Gel and Citrate - Gel methods, 7 (11) (2000) 2763-2769. doi: 10.1021/cm001061z

- [44] X. Duan, M. Pan, F. Yu, D. Yuan, Synthesis, structure and optical properties of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel nanocrystals, *J. Alloys Comp.* 509 (3) (2011) 1079–1083. doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.199
- [45] M. Llusar, A. Fores, J. A. Badenes, J. Calvo, M. A. Tena, G. Monrós, Colour analysis of some cobalt-based blue pigments, *J. Europ. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1121–1130. doi: 10.1016/S0955-2219(00)00295-8
- [46] G. Y. Lee, K. H. Ryu, H. G. Kim, Y. Y. Kim, The preparation of blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  powders by the Malonate Method: The effect of the amount of malonic acid used, the formation pathway of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  crystallites and the characteristics of the prepared powders, *Korean Chem. Soc.* 30 (2) (2009) 0–4. doi: 10.5012/bkcs.2009.30.2.373
- [47] R. Muñoz, R. Fornos, Y. Bellmunt, H. Beltran, A. Barrio, E. Cordoncillo, Environmental problem of chromium-containing ceramic pigments: Optimisation of their synthesis. *Congreso mundial de la calidad del azulejo y pavimento cerámico (QUALICER)*, Castellón, 159–174, 2002
- [48] A. Lennartson, The colours of chromium, *Nat. Chem.* 6 (10) (2014) 942. doi: 10.1038/nchem.2068
- [49] S. Funahashi, Y. Morii, H. R. Chisl, Two-dimensional neutron diffraction of  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , *J. Appl. Phys.* 61(8) (1987) 4114–4116. doi: 10.1063/1.338520
- [50] M. Dondi, C. Zanelli, M. Ardit, G. Cruciani, L. Mantovani, M. Tribaudino, G. B. Andreatti, Ni-free, black ceramic pigments based on Co-Cr-Fe-Mn spinels: A reappraisal of crystal structure, colour and technological behavior, *Ceram. Int.* 39 (2013) 9533-9547. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.05.072
- [51] S. Mestre, *Compuestos del sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , estudio cinético y colorimétrico*, PhD Thesis, Universitat Jaume I, Castellón, 1997
- [52] R.A. Eppler, Cobalt-free black pigments, *Am. Soc. Ceram. Bull.* 60 (2008) 863-870. doi: 10.1002/9780470291047.ch36
- [53] A. Escardino, S. Mestre, A. Barba, V. Beltrán, A. Blasco, Synthesis mechanism of an iron-chromium ceramic pigment, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (1) (2000) 29-32. doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01143.x
- [54] M. H. Aly, I. S. Ismael, F. Bondioli, Synthesis of coloured ceramic pigments by using chromite and manganese ores mixtures, *Ceram.* 56 (2010) 156-161. doi: 10.1590/S0366-69132010000200010
- [55] E. Ozel, S. Turan, Production and characterization of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes, *J. Europ. Ceram. Soc.* 23 (2003) 2097–2104. doi:10.1016/S0955-2219(03)00036-0
- [56] D. Levy, G. Artioli, Thermal expansion of chromites and zinc spinels. *Mat. Sci. For.* 278-281 (1998) 390–395. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.278-281.390

- [57] M. Tovar, R. Torabia, C. Welkerb, F. Fleischer, Structural and magnetic properties of Cu–Ni–Cr spinel oxides, *Physica B*, 385–386 (2006) 196–198. doi:10.1016/j.physb.2006.05.181
- [58] E.A. Chavarriaga, Obtención de pigmentos cerámicos tipo espinela  $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$  a partir de métodos alternativos, reacción de combustión en solución y reacción en microemulsión, Universidad Nacional Colombia, Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales, Colombia, 2013
- [59] E. Zumaquero, M. J. Orts, V. Sanz, S. Mestre, Iron zircon pigment synthesis: Proposal of a mixing index for the raw materials mixtures, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 56 (2017) 177-185. doi: 10.1016/j.bsecv.2017.01.003
- [60] P.M.T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, G. Baldi, Colour performance of ceramic nano-pigments, *Dyes Pigm.* 80 (2009) 226–232. doi: 10.1016/j.dyepig.2008.07.004
- [61] S. Mestre, M.P. Gómez-Tena, M.F. Gazulla, A. Gozalbo, Interaction of the chromium–iron black pigment with porcelanised stoneware, *Ceram. Int.* 39 (2013) 7453-7459. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.02.090
- [62] C. Barry Carter, M. Grant Norton, *Ceramic materials: science and engineering*, Springer, New York, 2013. doi: 10.1007/978-1-4614-3523-5
- [63] F. Singer, S.S. Singer, *Industrial ceramics*, Chapman & Hall, London, 1962
- [64] A.W. Martens, *Pigments for the vitreous enamel industry*, John Wiley, New York, 1983
- [65] T. Stoyanova, Síntesis no convencional y caracterización de pigmentos cerámicos basados en cromo, PhD Tesis, Universitat Jaume I, Castelló, 2009
- [66] E. Cordoncillo, F. del Rio, J. Carda, M. Llusar, P. Escribano, Influence of some mineralizers in the synthesis of sphene-pink pigments, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1115. doi: 10.1016/S0955-2219(98)00010-7
- [67] A. Escardino, S. Mestre, C. Feliu, P. Jodar, L. Díaz, Stability of (Cr)CaO·SnO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> pink pigment in ceramic frits, *Brit. Ceram. Trans.* 101 (2002) 213-220. doi: 10.1179/096797802225004036
- [68] R. Stefani, E. Longo, P. Escribano, E. Cordoncillo, J. Carda, Developing a pink pigment for glaze, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 76 (1997) 61
- [69] H. S. Lee, B. H. Lee, The development of a chromium pink glaze coloring, *J. Ceram. Proc. Res.* 9 (2008) 286-291
- [70] A. Escardino, S. Mestre, A. Barba, C. Feliu, A. Blasco, V. Beltrán, Kinetic study of black (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pigment synthesis reaction: influence of composition and particle size, *Brit. Ceram. Trans.* 102 (2003) 251-256. doi: 10.1179/096797803225009300
- [71] P. Calvert, Inkjet printing for materials and devices, *Chem. Mater.* 13 (10) (2001) 3299-3305. doi: 10.1021/cm0101632

- [72] J. R. Castejón-Pita, W.R.S Baxter, J. Morgan, S. Temple, G.D. Martin, I.M. Hutchings, Future, opportunities and challenges of inkjet technologies, *Atomiz. Spr.* 23 (2013) 541-565. doi: 10.1615/AtomizSpr.2013007653
- [73] T. Stoyanova, M.C. Peiró, A. Rey, R. Martí, I. Calvet, J. B. Carda, Synthesis of ceramic pigments by non-conventional methods for use in the new ceramic decoration technologies, Congreso mundial de la calidad del azulejo y pavimento cerámico (QUALICER), Castellón, 1-10, 2014
- [74] J. Calbo, M.A. Tena, G. Monrós, M. Llusar, J. A. Badenes, Synthesis of nickel-iron spinel by non-conventional methods, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 38 (2006) 167-177. doi: 10.1007/s10971-006-6573-1
- [75] P.W. Atkins, Ed. *Fisicoquímica*, Addison-Wesley Iberoamericana S.A., Estados Unidos, 1991
- [76] M.P. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, US Patent 3,330,697; 1967
- [77] N. Eror, H. Anderson, Polymeric precursor synthesis of ceramic materials. *MRS Proceedings* (1986) 73. doi:10.1557/PROC-73-571
- [78] L. Dimesso, Pechini Processes: An alternate approach of the Sol-Gel Method: preparation, properties, and applications, L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu, eds. *Handbook of Sol-Gel science and technology*, Springer International Publishing, Switzerland, 1-22 (2016). Doi: 10.1007/978-3-319-19454-7\_123-1
- [79] M.A. Vargas, Y. Franco, Y. Ochoa, Y. Ortegón, J.E. Rodríguez-Páez, TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método de precursor polimérico (Pechini): Estructura de la resina intermedia. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* 50 (5) (2001) 267-272. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.352011>
- [80] A. Montenegro, M. Ponce, M.S. Castro, J.E. Rodríguez-Páez, Uso de métodos químicos en la obtención de SnO<sub>2</sub> empleado como sensor de gases. *Revista Acad. Colomb. Ci. Exact.* 31 (120) (2007) 405-413
- [81] S.V. Briceño, G. Bolaños, J.E. Rodríguez Páez, La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> obtenida por el método Pechini. *Rev. LatinoAm. Metal. Mat.* 2 (2009) 469-476
- [82] G.C.A. Lugo, M.E.J. García, C.J.J. Rondón, Q.H.J. Meléndez, D.P.A. Pérez, H. Del Castillo, Preparación y caracterización de óxidos mixtos nanoestructurados soportados sobre MgO, *Avances en química*, 5 (1) (2010) 37-44
- [83] V. P. Chalyi, *Metal hydroxides (Formation regularities, structure and Properties)*, Naukova Dumka, Kiev, 1972
- [84] I. V. Pishch, T. L. Zalevskaya, E. N. Putilina, Synthesis of pigments by the precipitation method, *Steklo Keram.* 3 (1992) 22 – 23

- [85] I. V. Pishch, O. N. Chudnovskaya, E. N. Putilina, N. I. Shabanova, Production of pigments by the coprecipitation method, *Steklo Keram.* 3 (1993) 21-22
- [86] I. V. Pishch and E. V. Radion, Production of pigments by the precipitation method, *Steklo Keram.* 4 (1995) 20-21
- [87] I. V. Pishch, E. V. Radion, Pigment based on coprecipitated iron (III) and nickel (II) hydroxides, *Steklo Keram.* 6 (1996) 19-20
- [88] I. V. Pishch, E. V. Radion, D. M. Sokolovskaya, N. F. Popovskaya, Pigment based on coprecipitated chromium (III) and copper (II) hydroxides, *Steklo Keram.* 7 (1996) 21-23
- [89] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, R. N. Muller, Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications, University of Mons-Hainaut. *Chem. Rev.* 108 (2008) 2064-2110. doi: 10.1021/cr068445e
- [90] F. Sánchez, Método de co-precipitación para la preparación de catalizadores, <https://es.scribd.com/presentation/156088128/Co-Precipitacion>
- [91] H. Ghobarkar, O. Schäf, U. Guth, Zeolites-From kitchen to space, *Prog. Solid St. Chem.* 27(2-4) (1999) 29-73. doi: 10.1016/S0079-6786(00)00002-9
- [92] M.S. Whittingham, J.D. Guo, R. Chen, T. Chirayil, G. Janauer, P. Zavalij, The hydrothermal synthesis of new oxide materials, *Solid State Ionics*, 75 (1995) 257-268. doi: 10.1016/0167-2738(94)00220-M
- [93] G. Demazeau, Solvothermal reaction: involvement in basic research and industrial applications, *C.R. Acad. Sci. Paris, Série IIc*, 685-692, 1999
- [94] G. Demazeau, Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials, *J. Mat. Sci.* 43 (7) (2008) 2104-2114. doi: 10.1007/s10853-007-2024-9
- [95] K.C. Patil, M.S. Hedge, T. Rattan, S.T. Aruna, Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion synthesis, properties and applications, World Scientific Publishing, Singapore, 2008
- [96] W. Wen, J.M. Wu, Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability, *RSC Adv.* 4 (2014) 58090-58100. doi: 10.1039/c4ra10145f
- [97] S. T. Aruna, Solution combustion synthesis, I. Borovinskaya, A. Gremov, E. Levashov, Y. Maksimov, A. Mukasyan, A. Rogachev eds., Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Elsevier, Amsterdam, 347-346, 2017. doi: 10.1016/B978-0-12-804173-4.00136-8
- [98] A.G. Merzhanov, Combustion: New manifestation or an ancient process, in Rao CNR (ed.), Chemistry of Advanced Materials, Blackwell Scientific, Oxford, 19-39, 1993



- [99] J.J. Kingsley, K.C. Patil, A novel combustion process for the synthesis of fine particle  $\alpha$ -alumina and related oxide materials, *Mater. Lett.* 6 (1988) 427–432. doi: 10.1016/0167-577X(88)90045-6
- [100] A. K. Alves et al., Novel synthesis and characterization of nanostructured materials, Chapt. 2, A.K. Alves, C.P. Bergmann, F.A. Berutti, *Combustion synthesis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-41275-2\_2
- [101] A. S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, Solution Combustion synthesis of nanomaterials, *P. Combust. Inst.* 31 (2007) 1789–1795. doi: 10.1016/j.proci.2006.07.052
- [102] S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, *Curr. Opin. Solid St. M.*, 12 (2008) 44–50. doi: 10.1016/j.cossms.2008.12.002
- [103] K.C. Patil, T. Mimani, Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites, *Mater. Phys. Mech.* 4 (2001) 134-137
- [104] R. Ianoş, A. Tăculescu, C. Păcurariu, I. Lazău, Solution Combustion synthesis and characterization of magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , nanopowders, *J. Am. Ceram. Soc.* 95(7) (2012) 2236-2240. doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05159.x
- [105] B. Pourgolmohammad, S.M. Masoudpanah, M.R. Aboutalebi, Effects of the fuel type and fuel content on the specific surface area and magnetic properties of solution combusted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, *Ceram. Int.* 43 (2017) 8262-8268. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.03.158
- [106] S. Chamyani, A. Salehirad, N. Orouzadeh, D. Sadeghi Fateh, Effect of fuel type on structural and physicochemical properties of solution combustion synthesized  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  ceramic pigment nanoparticles, *Ceram. Int.* In press, Corrected proof. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.01.205
- [107] H. Fathi, S.M. Masoudpanah, S. Alamolhoda, H. Parnianfar, Effect of fuel type on the microstructure and magnetic properties of solution combusted  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  powders, *Ceram. Int.* 43 (2017) 7448-7453. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.03.017
- [108] B. Pourgolmohammad, S. M. Masoudpanah, M.R. Aboutalebi, Synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powders with high surface area by solution combustion method: Effect of fuel content and cobalt precursor, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3797-3803. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.12.027
- [109] K. Deshpande, A. Mukasyan, A. Varma, Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: Reaction mechanism and properties, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4896-4904. doi: 10.1021/cm040061m
- [110] V.D. Zhuravleva, V.G. Bamburova, A.R. Beketovb, L.A. Perelyaeva, I.V. Baklanovaa, O.V. Sivtsovaa, V.G. Vasil'eva, E.V. Vladimirovaa, V.G. Shevchenkoa, I.G. Grigorova, Solution combustion synthesis of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  using urea, *Ceram. Int.* 39 (2013) 1379–1384. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.07.078
- [111] S. Desilets, P. Brousseau, D.I. Chamberland, S. Singh, H. Feng, R. Turcotte, K. Armstrong, J. Anderson, Analyses of the thermal decomposition



---

of urea nitrate at high temperature, *Thermochimica Acta*, 521 (2011) 59–65. doi: 10.1016/j.tca.2011.04.004

[112] S. Bhaduri, E. Zhou, S.B. Bhaduri, Auto ignition processing of nanocrystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Nanostructured Materials*, 7 (5) (1996) 487–496. doi: 10.1016/0965-9773(96)00030-X

[113] R. Ianos, I. Lazàu, C. Pàcurariu, The influence of combustion synthesis conditions on the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder preparation, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1016–1023. doi: 10.1007/s10853-008-3226-5

[114] K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, Combustion synthesis: an update, *Curr. Opin. Solid St. M.*, 6 (2002) 507-512. doi: 10.1016/S1359-0286(02)00123-7

[115] V.D. Zhuravlev, V.G. Vasil'ev, E.V. Vladimirova, V.G. Shevchenko, I.G. Grigorov, V.G. Bamburov, A.R. Beketov, M.V. Baranov, Glycine–nitrate combustion synthesis of finely dispersed alumina, *Glass Physics and Chemistry*, 36 (4) (2010) 506–512. doi: 10.1134/S1087659610040164

[116] T. Tokeda, K. Kato, S. Kikkawa, Gel combustion synthesis of rare earth aluminate using glycine or urea, *J. Ceram. Soc. Japan*, 115 (10) (2007) 588–591. doi: 10.2109/jcersj.2.115.588

[117] *Encyclopedia of Astrobiology*, Eds. M. Gargaud, R. Amils, J. C. Quintanilla, H. J. Cleaves II, W. M. Irvine, D. L. Pinti, M. Viso, Springer International Publishing AG, 2011. doi: 10.1007/978-3-642-11274-4\_722

[118] A. S. Prakash, A. M. A. Khadar, K. C. Patil, M. S. Hegde, Hexamethylenetetramine: a new fuel for solution combustion synthesis of complex metal oxides. *J. Mat Synth. and Proces.* 10(3) (2002) 135-141. doi: 10.1023/A:1021986613158

[119] C. Pommier, K. Chhor, J.F. Bocquet, M. Barj, Reactions in supercritical fluids, a new route for oxide ceramic powder elaboration, synthesis of the spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Mat research bulletin*, 25 (1990) 213-221. doi: 10.1016/0025-5408(90)90048-7

[120] R. E. Rocheleau, Z. Zhang, J. W. Gilje, J. A. Meesemarkscheffel, MOCVD deposition of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films using metal alkoxide precursors, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1615-1619. doi: 10.1021/cm00046a009

[121] [https://energyeducation.ca/encyclopedia/Ultraviolet\\_radiation](https://energyeducation.ca/encyclopedia/Ultraviolet_radiation), 2018

[122] C. N. Rao, *Espectroscopía Ultravioleta y visible*, Alambra, Madrid, 1970

[123] ASTM C 1510: 2001 Standard test method for color and color difference of whitewares by abridged spectrophotometry.

[124] R.S. Hunter, R.W. Harold, *The measurement of the appearance*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley, New York, 1987

[125] G. Monrós, J.A. Badenes, A. García, M.A. Tena, *El color en la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*, Castelló de la Plana, Publicaciones de la Universitat Jaume I, 2003

- [126] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons, New York, 1976
- [127] <https://disenoypreimpresionmozadr.wordpress.com/2012/03/20/traductor-universal-de-color-espacio-cielab/>
- [128] R.A. Eppler, D.R. Eppler, Which colours can and cannot be produced in ceramic glazes, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 15 (1) (1994) 281-288. doi: 10.1002/9780470314340.ch30
- [129] A. Escardino, S. Mestre, A. Barba, V. Beltrán, A. Blasco, Kinetic study of black  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3$  pigment synthesis: I, influence of synthesis time and temperature *J. Am. Cer. Soc.* 86 (2003) 945-950. doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03402.x
- [130] C.S. Hurlbut, C. Klein, Manual de mineralogía de Dana. 3<sup>a</sup> ed., Reverté, Barcelona, 1985
- [131] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials. 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley, New York, 1974
- [132] H. P. Klug und L. E. Alexander: X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley & Sons, New York-Sydney-Toronto, 1974
- [133] Methods and practices in x-ray powder diffraction. Swarthmore: International Centre for Diffraction Data, 1987-1997
- [134] R. Jenkins, R.L. Snyder, Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, John Wiley & Sons, New York, 1996
- [135] M.D. Ruiz, Mineralogía y aplicaciones de las arcillas. Málaga: Servicio de publicaciones e intercambio científico, 2001
- [136] J. Bermúdez Polonio, Métodos de difracción de rayos X: principios y aplicaciones, Pirámide, Madrid, 1981
- [137] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction. 3rd Ed., Prentice Hall, New Jersey, 2001
- [138] Curso impartido por la empresa Bruker Española, S.A., especializada en la instalación de equipos de difracción de Rayos X, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 2005
- [139] M.F. Gazulla, M. P. Gómez, A. Barba, S. Mestre, Characterization of chromium-containing ceramic pigments by XRF and XRD, *X-ray Spectrometry*, 33 (6) (2004) 431-438. doi: 10.1002/xrs.745
- [140] ASTM E 0902: 1988 Practice for checking the operating characteristics of X-Ray photoelectron spectrometers
- [141] ISO 15470: 2004 (Comité: 201) Surface chemical analysis. X-Ray photoelectron spectroscopy. Description of selected instrumental performance parameters

- [142] ISO 18118: 2004 (Comité: 201) Surface chemical analysis. Auger electron spectroscopy and X-Ray photoelectron spectroscopy. Guide to the use of experimentally determined relative sensitivity factors for the quantitative analysis of homogeneous materials
- [143] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin y otros. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, Plenum Press, New York, 2003
- [144] Recubrimientos cerámicos avanzados, Curso impartido por el Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, 2011
- [145] T.G. Rochow, P.A. Tucker, Introduction to microscopy by means of light, electrons, X-rays or acoustics. Plenum Press. New York. 1994
- [146] ASTM E 1015: 1984 Practice for reporting spectra in XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy)
- [147] M. Wagner, Thermal analysis in practice, Mettler Toledo collected applications, 2009
- [148] T. Hatakeyama, Z. Liu (eds.), Handbook of thermal analysis. John Wiley & sons, Chichester, 2000
- [149] DIN 51007: 1994 General principles of differential thermal analysis
- [150] W.P. Gomes, W. Dekeyser, Factors influencing the reactivity of solids, EN: Reactivity of solids, ed. N.B. Hannay, New York: Plenum Press, 1976
- [151] R.M. German, Powder metalurgy science, Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1984
- [152] H.G. Barth ed., Modern methods of particle size analysis, New York: John Wiley, 1984
- [153] B. García-Cámara, On light scattering by nanoparticles with conventional and non-conventional optical properties, PhD Thesis, Universidad de Cantabria, Facultad de Ciencias, Santander, 2010
- [154] M.J. Orts, B. Campos, M. Pico, et al. Methods of granulometric analysis, Application in the granulometry control of raw materials, Congreso mundial de la calidad del azulejo y pavimento cerámico (QUALICER), Castellón, 283-303 1992
- [155] M. Frías, M. P. de Luxan y M. I. Sánchez de Rojas, Espectrometría de difracción por rayos laser, Difracción, Mat. Contruc. 38 (212) (1988) 37-52. doi: 10.3989/mc.1988.v38.i212.823
- [156] G. B. Airy, On the diffraction of an object-glass with circular aperture, Trans. Camb. Phil. Soc. 5 (1835) 283-290
- [157] P.E. Plantz, Particle size measurements from 0.1 to 1000  $\mu\text{m}$  based on light scattering and diffraction, Modern methods of particle size analysis, ed: H.G. Barth, New York, John Wiley, 1984
- [158] W. Herbert, T. Wriedt (Ed.), The Mie Theory: Basics and Applications, Springer-Verlag, Berlin, 2012. doi: 10.1007/978-3-642-28738-1

- [159] <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6892/10Dgv10de16.pdf?sequence=10>
- [160] ISO 13320-1: 2009 (Comité: 24) Particle size analysis laser diffraction methods. Part 1. General principles
- [161] P.A. Webb, C. Orr, Analytical methods in fine particle technology, Micromeritics Instruments Corporation, USA, 1997
- [162] K.S.W. Sing, Surface characterization: physical. EN: Characterization of powder surfaces, ed. G.D. Parfitt, K.S.W. Sing, Academic Press, London, 1976
- [163] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, surface area and porosity, 2<sup>nd</sup> ed. New York, 1982
- [164] S. Ross, J.P. Olivier, On physical adsorption, Interscience Publishers, New York, 1964
- [165] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Am. Chem. Soc. 60, (1938) 309-319. doi: 10.1021/ja01269a023
- [166] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361-1403. doi: 10.1021/ja02242a004
- [167] ISO 9277: 2010 (Comité: 24) Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method
- [168] EN ISO 18757: 2005 (Comité: 184) Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) Determination of specific surface area of ceramic powders by gas adsorption using the BET method
- [169] W. Thomson, On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid, Phil. Mag. S. 42 (1871) 448-452. doi: 10.1017/S0370164600041729
- [170] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380. doi: 10.1021/ja01145a126
- [171] S. Mestre, M.D. Palacios, P. Agut, Solution combustion synthesis of (Co,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (9) (2012) 1995–1999. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.044
- [172] P.T.M Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, G. Baldi, Colour performance of ceramic nano-pigments, Dyes Pigm. 80 (2) (2009) 226-232. doi: 10.1016/j.dyepig.2008.07.004
- [173] E. Pytte, Structural phase transitions in spinels induced by the Jahn-Teller effect, Physical Review B 3 (10) (1971) 3503-3509
- [174] R. Englman, B. Halperin, Cooperative Dynamic Jahn-Teller Effect, I. Molecular field treatment of spinels, Physical Review B 2 (1) (1970) 75-94