

# PIGMENTI TERMOREZISTENȚI OBTINUȚI PRIN SUBSTITUȚIA $Me^{2+} \rightarrow Co^{2+}$ ÎN DIVERSE STRUCTURI THERMORESISTANT PIGMENTS OBTAINED BY $Me^{2+} \rightarrow Co^{2+}$ SUBSTITUTION IN DIFFERENT STRUCTURES

IOAN LAZĂU\*, SILVANA BORCĂNESCU (IANOȘEV), CORNELIA PĂCURARIU,  
 RADU LAZĂU, IONELA COROVIȚĂ

Universitatea "Politehnica" Timișoara, Piața Victoriei Nr. 2, 300006 Timișoara, România

Sunt prezentate rezultatele obținute în sinteza unor pigmenti bazați pe substituția  $Me^{2+} \rightarrow Co^{2+}$ , în care  $Me^{2+} = Zn^{2+}, Mg^{2+}$ . Structurile cristaline studiate: spinelică –  $(ZnO, CoO, MgO) \cdot Al_2O_3$ , olivină –  $2(MgO, CoO) \cdot SiO_2$  și willemite –  $2(ZnO, CoO) \cdot SiO_2$ . S-au utilizat în paralel: metoda clasică de sinteză – bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi sau săruri și sinteza prin combustie – utilizând amestecuri de combustibili. Comportarea probelor în timpul combustiei s-a urmărit prin utilizarea analizelor termice. Caracterizarea fazală și structurală a probelor s-a determinat prin difracție RX și spectrofotometrie IR, iar caracterizarea colorimetrică s-a efectuat prin spectrofotometrie în VIS.

The paper presents the obtained results in the synthesis of thermoresistant pigments based on the  $Me^{2+} \rightarrow Co^{2+}$  substitution, where  $Me^{2+} = Zn^{2+}, Mg^{2+}$ . The studied crystalline structures are: spinel –  $(ZnO, CoO, MgO) \cdot Al_2O_3$ , olivine –  $2(MgO, CoO) \cdot SiO_2$  and willemite –  $2(ZnO, CoO) \cdot SiO_2$ . The following synthesis methods were tested in parallel: the classical synthesis method – based on the annealing of mechanical mixtures of oxides or salts and the combustion synthesis method – using fuel mixtures. The behavior of the samples during the combustion synthesis was followed using thermal analysis. Phase and structural characterization of the samples was established by X-ray diffraction and IR spectrophotometry, and the colorimetric characterization was performed by VIS spectrophotometry.

**Keywords:** chemical preparation, X-ray methods, isomorphy, thermoresistant pigments

## 1. Introducere

Obținerea pigmentilor în care cromoforul este  $Co^{2+}$  se bazează pe substituția parțială a unor cationi necromofori ( $Zn^{2+}, Mg^{2+}$ ) din structuri cristaline diferite: spinel, olivină, willemite (fenacit). La baza acestor substituții stă izomorfia între  $CoO$  și  $MgO$ , respectiv  $ZnO$ . Sistemul  $CoO-MgO$  prezintă izomorfie continuă în timp ce sistemul  $CoO-ZnO$  prezintă doar izomorfie parțială [1]. Această izomorfie între oxizii de cobalt, magneziu, respectiv zinc se regăsește și în compușii oxidici ai acestor oxizi cum sunt spinelii  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ,  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ , olivinele  $Mg_{2-x}Co_xSiO_4$ , willemitul  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$  [2-5]. În soluțiile solide spinelice,  $Co^{2+}$  este tetracoordinat (structură de spinel normal) și imprimă acestora culoare albastră [3, 6, 7].

În soluțiile solide cu structură de olivine,  $Mg_{2-x}Co_xSiO_4$ , cationii  $Co^{2+}$  sunt coordinați octaedric, iar culoarea imprimată acestora este roz-violet [7]. În soluțiile solide cu structură de willemite, cationii  $Co^{2+}$  sunt coordinați tetraedric, imprimând culoare albastră [2, 4].

Dezvoltarea culorii albastre caracteristice cromoforului  $Co^{2+}$  tetracoordinat (în structurile spinelice, respectiv în structura de willemite) precum și a culorii roz-violet caracteristică cromoforului

## 1. Introduction

Obtaining pigments with  $Co^{2+}$  chromophore is based on the partial substitution of some non-chromophore cations ( $Zn^{2+}, Mg^{2+}$ ) from different crystalline structures: spinel, olivine, willemite (phenakite). At the basis of these substitutions lies the isomorphy between  $CoO$  and  $MgO$ , respectively  $CoO$  and  $ZnO$ .  $CoO-MgO$  system presents continuous isomorphy whilst  $CoO-ZnO$  system only presents partial isomorphy [1]. This isomorphy between cobalt and magnesium, respectively zinc oxides is also found in the case of their oxide compounds, such as spinels  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ,  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ , olivine  $Mg_{2-x}Co_xSiO_4$ , willemite  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$  [2-5]. In the solid spinel solutions,  $Co^{2+}$  is tetracoordinated (normal spinel structure) and generates blue color [3, 6, 7].

In the solid solutions with olivine structure,  $Mg_{2-x}Co_xSiO_4$ ,  $Co^{2+}$  cations are octahedrally coordinated and generate pink-violet color [7]. In the solid solutions with willemite structure,  $Co^{2+}$  cations are tetrahedrally coordinated and generate blue color [2, 4]. The development of the blue color characteristic for  $Co^{2+}$  tetracoordinated (in spinel structure respectively in willemite structure) and the pink-violet color characteristic for  $Co^{2+}$  chromophore octahedrally coordinated (in olivine

\* Autor corespondent/Corresponding author,  
 Tel.:0040 256 404 168, e-mail: lazau\_ioan@yahoo.co.uk

$Co^{2+}$  coordinat octaedric (în structură de olivină) presupune includerea acestuia în rețelele cristaline gazdă într-o distribuție uniformă (statistică). În acest scop este necesară omogenitatea cât mai bună a amestecului inițial de materii prime (dacă se poate, chiar la scară ionică) și de asemenea o temperatură de sinteză suficient de ridicată pentru a asigura ordonarea rețelei cristaline a soluției solide.

În cazul metodei clasice (ceramice) bazată pe utilizarea unor amestecuri mecanice de  $Al_2O_3$ , ZnO, MgO,  $SiO_2$  și CoO sau săruri de cobalt, atingerea unei omogenități avansate este dificilă iar temperaturile necesare formării soluțiilor solide de culoarea proiectată sunt foarte ridicate, peste  $1200^\circ C$ . O direcție mult mai interesantă și promițătoare pentru sinteza acestor soluții solide este cea bazată pe utilizarea metodelor neconvenționale de sinteză, care pornesc de la precursori cu omogenitate avansată a amestecului inițial, deseori chiar la scară ionică.

În cazul prezentei lucrări s-a urmărit sinteza unei game variate de pigmenți în care cromoforul  $Co^{2+}$  este inclus în structuri spinelice ( $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  și  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ), structură de tip olivin ( $Mg_{2-x}Co_xSiO_4$ ) și structură de tip willemite ( $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ ). Scopul studiilor întreprinse a fost testarea posibilităților de obținere a unor pigmenți cu structură mixtă, în care soluția solidă spinelică și soluția solidă ortosilicatică (olivină, respectiv willemite) să se formeze concomitent în timpul sintezei pigmentului.

S-au utilizat în paralel două metode de sinteză: metoda clasică – bazată pe calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi și/sau săruri, respectiv sinteza prin combustie – bazată pe reacții de oxido-reducere puternic exoterme între azotații metalelor dorite și amestecuri de combustibili.

## 2. Determinări experimentale

În cazul *metodei clasice*, pentru realizarea compozițiilor dorite s-a plecat de la următoarele materii prime: hidratul de aluminiu (ALOR ORADEA), ZnO (Merck), MgO (SERVA – Feinbiochemia Heidelberg),  $SiO_2$  (ULTRASIL VN3 – Degussa) și acetatul de cobalt (CHIMOPAR). Dozarea materiilor prime s-a realizat pentru 0,1 mol produs finit. După dozare, materiile prime au fost supuse omogenizării pe cale umedă, urmată de uscare în etuvă, dezaglomerare și calcinare. În vederea calcinării, amestecurile astfel obținute au fost încărcate în creuzete de porțelan. Arderea s-a realizat într-un cuptor electric, cu bare de SiC, la temperaturi de  $1000$  respectiv  $1200^\circ C$  cu palier de o oră.

În cazul *metodei prin combustie* s-au utilizat următorii reactanți:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (Merck),  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Merck),  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (FLUKA) și  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Merck), uree  $CH_4N_2O$  (Merck) și  $\beta$ -alanină  $C_3H_7NO_2$  (REANAL - Ungaria). În cazul

structure) requires  $Co^{2+}$  inclusion in the crystalline host network in a uniform (statistical) distribution. In order to achieve this, a good homogeneity of the initial raw material mixture is necessary (even at ionic scale, if possible) and also a synthesis temperature high enough to ensure the ordering of the solid solution crystalline network.

In the case of classical (ceramic) method based on the use of mechanical mixtures of  $Al_2O_3$ , ZnO, MgO,  $SiO_2$  and CoO or cobalt salts, achieving an advanced homogeneity is difficult and temperatures necessary for the solid solution of designed color formation are very high, above  $1200^\circ C$ . A more interesting and promising direction for the synthesis of these solid solutions is based on the use of unconventional synthesis methods, which start from the precursors with an advanced homogeneity of the initial mixture, very often at ionic scale.

The present paper studies the synthesis of a wide range of pigments with  $Co^{2+}$  chromophore included in spinel structures ( $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  and  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ), olivine type structure ( $Mg_{2-x}Co_xSiO_4$ ) and willemite type structure ( $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ ). The aim of the paper is to test the obtaining possibilities of some pigments with mixed structure where the spinel solid solution and the orthosilicate solid solution (olivine respectively willemite) form concurrently during the pigment synthesis.

Two synthesis methods were used in parallel: classical method – based on the annealing of mechanical mixtures of oxides and/or salts, respectively combustion synthesis – based on strong exothermic oxidation-reduction reactions between the desired nitrates metals and fuel mixtures.

## 2. Experimental

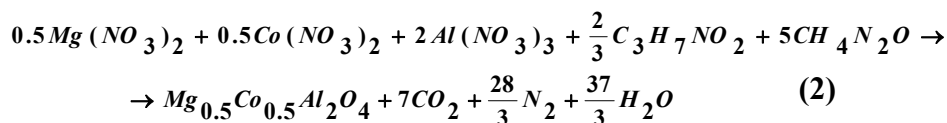
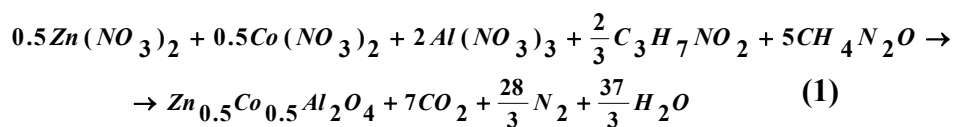
In the case of the *classical method*, in order to achieve the desired compositions the following raw materials were used: aluminum hydrate (ALOR ORADEA), ZnO (Merck), MgO (SERVA – Feinbiochemia Heidelberg),  $SiO_2$  (ULTRASIL VN3 – Degussa) and cobalt acetate (CHIMOPAR). Raw material dosage was done for 0.1 mole final product. After dosage, the mixtures were wet homogenized, dried in the heating stove, grinded, loaded in porcelain crucibles and annealed. The annealing process took place in an electrical furnace with SiC bars at temperatures of  $1000$ , respectively  $1200^\circ C$ , for one hour.

In the case of the *combustion synthesis*, the following reagents were used:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (Merck),  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Merck),  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (FLUKA) and  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Merck), urea  $CH_4N_2O$  (Merck) and  $\beta$ -alanine  $C_3H_7NO_2$  (REANAL - Hungary). In the case of the  $SiO_2$  containing mixtures it was used ULTRASIL VN3 (Degussa) added to the nitrates and fuel mixtures

amestecurilor cu conţinut de  $SiO_2$  s-a folosit ULTRASIL VN3 (Degussa) adăugat la amestecul de azotaţi şi combustibilii corespunzători reacţiei de combustie.

Rezultatele anterioare obţinute de autori [8-13] au dovedit existenţa unor compatibilităţi între natura azotatului (agentul oxidant) şi natura combustibilului (agentul reducător) şi implicit necesitatea alegerii raţionale a amestecului de combustibil în vederea maximizării şanselor de sinteză a compușilor oxidici proiectați direct din procesul de combustie. Pe baza acestor rezultate s-a ales ureea ( $CH_4N_2O$ ) ca și combustibil aferent azotatului de aluminiu, iar pentru azotații de Mg, Zn și Co s-a ales β-alanina ( $C_3H_7NO_2$ ). Dozarea amestecului de reactanți s-a realizat pornind de la premiza că procesele de oxido-reducere decurg integral, produșii de reacție fiind compușii oxidici ai metalelor dorite, iar ca produși secundari de reacție:  $CO_2$ ,  $H_2O$  și  $N_2$ .

Pentru exemplificare sunt prezentate în continuare reacțiile presupuse la sinteza soluției solide spinelice  $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$  și  $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ :



Cantitățile de reactanți au fost calculate pentru obținerea a 0,05 moli compus oxidic.

Dizolvarea azotaților metalici doriți alături de cantitățile corespunzătoare de combustibili s-a realizat în capsule de porțelan în prezența unei cantități minime de apă distilată necesară pentru dizolvarea amestecului de materii prime. În continuare acestea au fost supuse evaporării parțiale în etuvă, la o temperatură de  $50^\circ C$  după care au fost introduse într-un cuptor electric cu bare de SiC preîncălzit la  $300^\circ C$ , pentru inițierea reacțiilor de oxido-reducere, puternic exoterme, care au loc în metoda combustiei.

După răcire, atât probele obținute prin metoda clasică cât și cele obținute prin combustie au fost spălate, urmând apoi să fie supuse determinării compoziției fazale realizată prin difracție RX – utilizând un difractometru DRON 3, radiația  $CuK_\alpha$  și caracterizării colorimetrice prin spectrofotometrie de reflexie difuză – utilizând un spectrofotometru CARY 300 dotat cu sferă de integrare; s-a lucrat cu iluminantul D65 sub un unghi de 10 grade. Coordonatele tricromatice au fost stabilite utilizând softul Varian Cary Win UV Color 3.1. Analiza spectrală IR a fost realizată utilizând un spectrofotometru Shimadzu PRESTIGE-21 FTIR în intervalul  $400-4000\text{ cm}^{-1}$ , folosind o precizie în măsurare de  $4\text{ cm}^{-1}$ , 20 de scanări și metoda pastilării cu KBr. De asemenea

suitable for combustion reaction.

Previous results obtained by the authors [8-13] have proved the existence of some compatibility between the nitrate nature (oxidizing agent) and the fuel nature (reducing agent) and thus, the need for the rational choice of fuel mixtures needed to maximize the chances of obtaining the designed oxide compounds directly from the combustion process.

Based on these results, urea ( $CH_4N_2O$ ) was chosen as related fuel for aluminum nitrate and β-alanine ( $C_3H_7NO_2$ ) for Mg, Zn and Co nitrates.

The reagents dosage was made starting from the premise, that the oxidation-reduction processes are complete and the reaction products are the desired oxide compounds and the secondary reaction products are:  $CO_2$ ,  $H_2O$  and  $N_2$ .

For exemplification, there are presented the reactions that take place at the  $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$  and  $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$  spinel solid solution synthesis:

Amounts of reagents were calculated for obtaining 0.05 moles of oxide compounds.

Dissolving the desired nitrates metals along with the corresponding amounts of fuels was done in porcelain capsules in the presence of a minimum of distilled water needed for raw materials dissolution. Afterwards, the mixtures were subjected to partial evaporation in the drying stove at  $50^\circ C$  and then preheated to  $300^\circ C$  in an electrical furnace with SiC bars, in order to initiate combustion reactions.

After cooling, all the samples were washed and subjected to phase analysis by X-ray diffraction – using a DRON 3 spectrophotometer ( $CuK_\alpha$  radiation) and colorimetric characterization by diffuse reflectance spectrophotometry – using a Varian CARY 300 spectrophotometer with integrating sphere, D65 illuminant at 10 degrees observer's angle. Trichromatic coordinates were established using the Varian CARY WinUV Color 3.1. software. Infrared spectra of the samples were recorded on a Shimadzu PRESTIGE-21 FTIR spectrometer, in the range of  $400-4000\text{ cm}^{-1}$ , using: accuracy of  $4\text{ cm}^{-1}$ , 20 scans and KBr pellet method. The heating behavior of some samples also has been studied by thermal analysis using a NETZSCH STA 449C instrument. The temperature range investigated was  $25-500^\circ C$  and the heating rate was  $10^\circ C/min$ .

a fost studiată și comportarea la încălzire a unora dintre probe prin analiză termică efectuată cu ajutorul unui derivatograf NETZSCH STA 449C. Domeniul de temperatură investigat a fost 25-500°C iar viteza de încălzire a fost de 10°C/min. Pigmenții astfel obținuți au fost testați în colorarea unor glazuri ceramice.

Compozițiile amestecurilor studiate sunt prezentate în tabelul 1 (cele cu conținut de ZnO), respectiv tabelul 2, (cele cu conținut de MgO) iar locul acestor compoziții în diagrama ternară MeO ( $Me^{2+} = Zn^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}$ )- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  este precizat în figura 1.

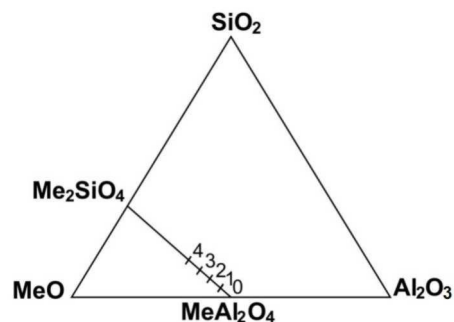


Fig. 1 - Locul amestecurilor studiate în diagrama ternară MeO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ . / The place of the studied mixtures in the ternary diagram MeO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  ( $Me^{2+} = Zn^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}$ ).

Tabelul 1

Compoziția amestecurilor din seria 1 și seria I studiate prin cele două metode  
Mixture compositions from 1 and I series studied by two methods.

Nr. Serie Serial No.	Compoziții Compositions	Raport molar Molar Ratio $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4 : Zn_{1.9}Co_{0.1}SiO_4$	Analiza fazală RX după calcinare la: XRD pattern analyzed after annealing at : [°C]	
			1000	1200
<b>Metoda Clasică / Classical Method</b>				
1.0	0.5ZnO·0.5CoO· $Al_2O_3$	1.0:0.0	s.s. sp. Zn	s.s. sp. Zn, $\alpha$ - $Al_2O_3$
1.1	0.64ZnO·0.46CoO·0.9 $Al_2O_3$ ·0.1 $SiO_2$	0.9:0.1	-	s.s. sp. Zn
1.2	0.78ZnO·0.42CoO·0.8 $Al_2O_3$ ·0.2 $SiO_2$	0.8:0.2	-	s.s. sp. Zn
1.3	0.92ZnO·0.38CoO·0.7 $Al_2O_3$ ·0.3 $SiO_2$	0.7:0.3	-	s.s. sp. Zn, W
1.4	1.06ZnO·0.34CoO·0.6 $Al_2O_3$ ·0.4 $SiO_2$	0.6:0.4	-	s.s. sp. Zn, W
<b>Metoda Combustiei / Combustion Method</b>				
I.0	0.5ZnO·0.5CoO· $Al_2O_3$	1.0:0.0	s.s. sp. Zn	s.s. sp. Zn
I.1	0.64ZnO·0.46CoO·0.9 $Al_2O_3$ ·0.1 $SiO_2$	0.9:0.1	-	s.s. sp. Zn
I.2	0.78ZnO·0.42CoO·0.8 $Al_2O_3$ ·0.2 $SiO_2$	0.8:0.2	-	s.s. sp. Zn, W
I.3	0.92ZnO·0.38CoO·0.7 $Al_2O_3$ ·0.3 $SiO_2$	0.7:0.3	-	s.s. sp. Zn, W

(s.s.sp. Zn –  $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ ; willemite (W) –  $Zn_{1.9}Co_{0.1}SiO_4$ )

Tabelul 2

Compoziția amestecurilor din seria 2 și seria II studiate prin cele două metode  
Mixture compositions from 2 and II series studied by two methods

Nr Serie Serial No.	Compoziții Compositions	Raport molar Molar Ratio $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4 : Mg_{1.9}Co_{0.1}SiO_4$	Analiza fazală RX după calcinare la: XRD pattern analyzed after annealing at : [°C]	
			1000	1200
<b>Metoda Clasică / Classical Method</b>				
2.0	0.5MgO·0.5CoO· $Al_2O_3$	1.0:0.0	s.s. sp. Mg, MgO	s.s. sp. Mg, $\alpha$ - $Al_2O_3$ , MgO
2.1	0.64MgO·0.46CoO·0.9 $Al_2O_3$ ·0.1 $SiO_2$	0.9:0.1	-	s.s. sp. Mg
2.2	0.78MgO·0.42CoO·0.8 $Al_2O_3$ ·0.2 $SiO_2$	0.8:0.2	-	s.s. sp. Mg
2.3	0.92MgO·0.38CoO·0.7 $Al_2O_3$ ·0.3 $SiO_2$	0.7:0.3	-	s.s. sp. Mg, O
2.4	1.06MgO·0.34CoO·0.6 $Al_2O_3$ ·0.4 $SiO_2$	0.6:0.4	-	s.s. sp. Mg, O, $\alpha$ - $Al_2O_3$ , MgO
<b>Metoda Combustiei / Combustion Method</b>				
II.0	0.5MgO·0.5CoO· $Al_2O_3$	1.0:0.0	s.s. sp. Mg	s.s. sp. Mg
II.1	0.64MgO·0.46CoO·0.9 $Al_2O_3$ ·0.1 $SiO_2$	0.9:0.1	-	s.s. sp. Mg
II.2	0.78MgO·0.42CoO·0.8 $Al_2O_3$ ·0.2 $SiO_2$	0.8:0.2	-	s.s. sp. Mg, O
II.3	0.92MgO·0.38CoO·0.7 $Al_2O_3$ ·0.3 $SiO_2$	0.7:0.3	-	s.s. sp. Mg, O

(s.s.sp. Mg –  $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ ; olivin (O) –  $Mg_{1.9}Co_{0.1}SiO_4$ )

Probele din seria 1 se caracterizează prin compoziții corespunzătoare unor rapoarte variabile între soluția solidă spinelică  $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$  și ortosilicatul  $Zn_{1.9}Co_{0.1}SiO_4$  (structură de willemite). Probele din seria 2 se caracterizează prin compoziții corespunzătoare unor rapoarte variabile între soluția solidă spinelică  $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$  și ortosilicatul  $Mg_{1.9}Co_{0.1}SiO_4$  (structură de olivin). Probele din seriile I și II au fost obținute prin meto-

The obtained pigments were tested in the coloring of some ceramic glazes.

The compositions of the studied mixtures are presented in Table 1 and Table 2. The situation of these compositions is shown in the ternary MeO ( $Me^{2+} = Zn^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}$ )- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  diagram (Fig.1).

The samples of the 1<sup>st</sup> series have variable reports between  $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$  solid solution and

da combustiei și prezintă compoziții similare cu cele din seriile 1 respectiv 2.

### 3. Rezultate și discuții

#### 3.1. Analiza fazală prin difracție RX

În urma calcinării, în cazul ambelor serii de probe obținute prin metoda clasică se poate afirma că temperatura de 1000°C este insuficientă pentru dezvoltarea culorii albastre specifice; în spectrul de difracție RX (1000°C) este prezentă faza spinelică, caracterizată prin maxime de difracție mici și late. În funcție de temperatura de calcinare, 1000°C, respectiv 1200°C, pe spectrele de difracție RX prezentate în figura 2 și figura 3 diferențe semnificative pot fi observate în cazul probelor 1.0 ( $0.5ZnO \cdot 0.5CoO \cdot Al_2O_3$ ) și 2.0 ( $0.5MgO \cdot 0.5CoO \cdot Al_2O_3$ ); proba 2.0 reflectă formarea mai dificilă a spinelului de Mg – la 1000°C maximele de difracție fiind foarte slab reliefate. Diferențele între cele două probe nu sunt numai din punct de vedere al cristalizării fazei spinelice ci și din punct de vedere al compoziției fazale: pe spectrul de difracție RX al probei 1.0 calcinată la 1000°C, respectiv 1200°C faza spinelică este fază principală, pe când în cazul probei 2.0 la 1000°C și chiar și la 1200°C alături de faza spinelică este prezent  $\alpha-Al_2O_3$  și de asemenea MgO nereacționat (periclaz).

Această formare incompletă a fazei spinelice în proba 2.0 ( $0.5MgO \cdot 0.5CoO \cdot Al_2O_3$ ) este în concordanță cu o culoare albastră mai slab intensă în raport cu culoarea albastră a probei 1.0 ( $0.5ZnO \cdot 0.5CoO \cdot Al_2O_3$ ).

În cazul probei 1.4 (raport molar:  $0.6 (Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4):0.4(Zn_{1.9}Co_{0.1}SiO_4)$ ), pe spectrul de difracție RX (fig. 4) alături de faza spinelică este prezent și willemitul, ceea ce determină formarea culorii albastre, în deplină concordanță cu stoichiometria proiectată. Proba 2.4 (raport molar:  $0.6 (Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4):0.4(Mg_{1.9}Co_{0.1}SiO_4)$ ) conține fază spinelică slab cristalină în proporție mai mică

$Zn_{1.9}Co_{0.1}SiO_4$  orthosilicate (willemite structure). The samples of the 2<sup>nd</sup> series have variable reports between  $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$  solid solution and  $Mg_{1.9}Co_{0.1}SiO_4$  orthosilicate (olivine structure). The samples of the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> series were obtained by combustion synthesis method and present similar compositions to those from 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> series.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Phase analysis by X-ray diffraction

After annealing, in the case of both series obtained by the classical method it can be said that the 1000°C temperature is not high enough for the specific blue color development. The spinel phase is yet present on the XRD pattern at 1000°C, characterized by small and wide peaks. Depending on the annealing temperature, 1000°C respectively 1200°C, on the XRD patterns presented in Figure 2 and Figure 3 significant differences can be noticed in case of samples 1.0 ( $0.5ZnO \cdot 0.5CoO \cdot Al_2O_3$ ) and 2.0 ( $0.5MgO \cdot 0.5CoO \cdot Al_2O_3$ ); sample 2.0 shows a more difficult formation of Mg spinel - at 1000°C the diffraction maxima are very weak. The two samples are different not only from the point of view of spinel phase crystallization, but also from the point of view of the phase composition: on the XRD pattern of the sample 1.0 annealed at 1000°C, respectively 1200°C the spinel phase is the main phase, whilst sample 2.0 annealed at 1000°C and even at 1200°C also contains  $Al_2O_3$  and unreacted MgO (periclase) alongside the spinel phase.

This incomplete formation of the spinel phase in sample 2.0 ( $0.5MgO \cdot 0.5CoO \cdot Al_2O_3$ ) is in accordance with the lighter blue color compared with the intense blue of the sample 1.0 ( $0.5ZnO \cdot 0.5CoO \cdot Al_2O_3$ ).

In case of the sample 1.4 (molar ratio:  $0.6 (Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4):0.4(Zn_{1.9}Co_{0.1}SiO_4)$ ), spinel and willemite are present on the XRD pattern (Fig. 4)

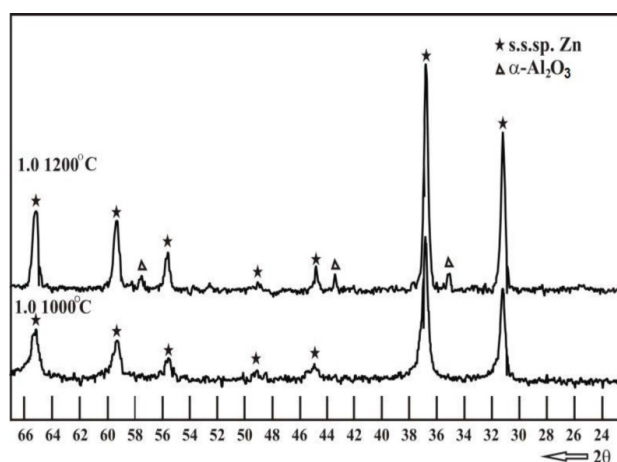


Fig. 2 - Spectrele de difracție RX ale probei 1.0 calcinată la 1000<sup>o</sup> respectiv 1200°C. / XRD patterns of sample 1.0 annealed at 1000 and respectively 1200°C.

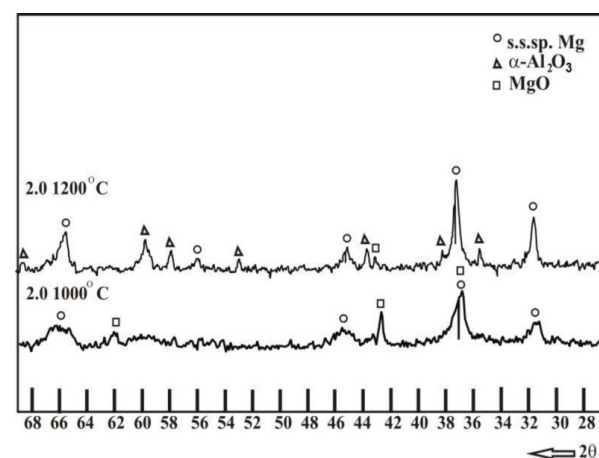


Fig. 3 - Spectrele de difracție RX ale probei 2.0 calcinată la 1000<sup>o</sup> respectiv 1200°C. / XRD patterns of sample 2.0 annealed at 1000 and respectively 1200°C.

decât cea proiectată, alături de  $\alpha-Al_2O_3$  și de MgO (periclaz). Prezența fazei ortosilicatică, de tip olivină este foarte slab evidențiată (fig.5), dar culoarea sugerează prezența olivinului de Co (tentă mov).

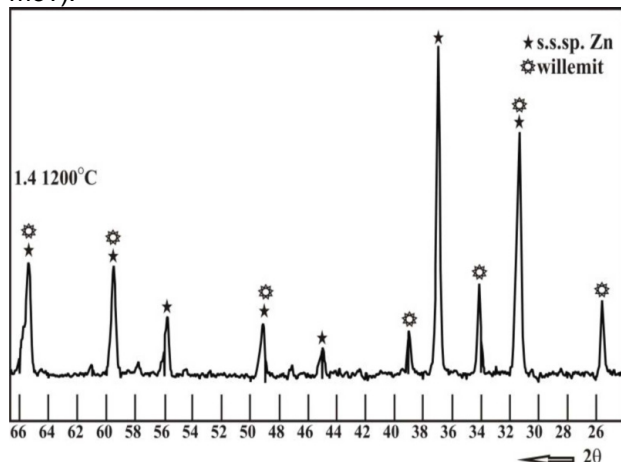


Fig. 4 - Spectrul de difracție RX al probei 1.4 calcinată la 1200°C. / XRD pattern of sample 1.4 annealed at 1200°C.

În cazul probei 1.0 calcinată la 1200°C (metoda clasică) și proba I.0 (metoda combustiei 300°C) nu există o diferență similară (fig.6); se poate spune că gradul de cristalizare al celor două probe este practic identic, în ambele probe soluția solidă spinelică fiind fază unică.

Comparând proba 2.0 obținută prin metoda clasică la 1200°C cu proba II.0 obținută direct din combustie (fig.7), diferența din punct de vedere a intensității maximelor de difracție este clar vizibilă în cazul probei II.0 – faza spinelică este mai bine cristalizată și este fază unică în probă.

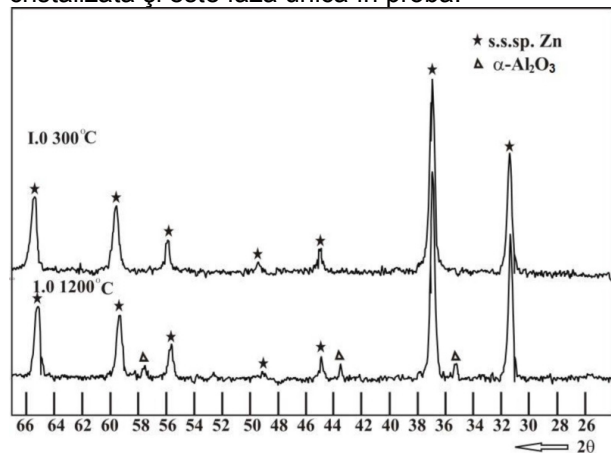


Fig.6 - Spectrele de difracție RX ale probelor 1.0 calcinată la 1200°C și I.0 obținută direct din procesul de combustie la 300°C. / XRD patterns of samples 1.0 annealed at 1200°C and I.0 obtained directly from the combustion process at 300°C.

La obținerea prin metoda combustiei a compușilor cu conținut de  $SiO_2$ , probele I.1, I.2 și I.3 (compuși cu Zn) respectiv probele II.1, II.2 și II.3 (compuși cu Mg), prezența acestuia în amestecul de azotați metalici și combustibili moderează reacția de combustie determinând scăderea tem-

and the formation of the blue color is in accordance with the projected stoichiometry. Sample 2.4 (molar ratio: 0.6  $(Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4):0.4(Mg_{1.9}Co_{0.1}SiO_4)$ ) contains poorly crystalline spinel phase (in lower proportion

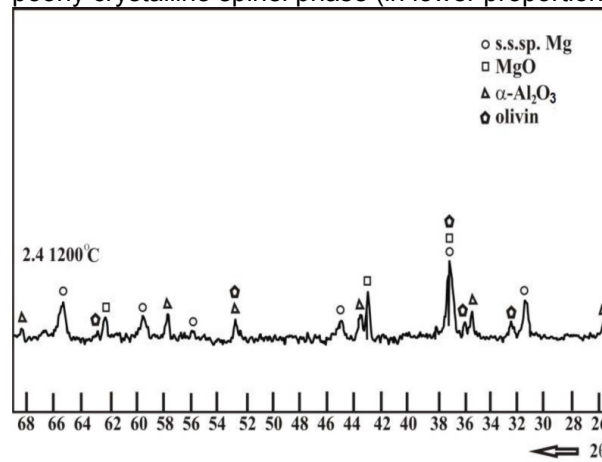


Fig.5 - Spectrul de difracție RX al probei 2.4 calcinată la 1200°C. / XRD pattern of sample 2.4 annealed at 1200°C.

than the projected one) alongside  $\alpha-Al_2O_3$  and MgO (periclase). The orthosilicate, olivine type is very weakly distinguished (Fig.5) but the color suggests the presence of Co olivine (purple tint).

There are no such differences between samples 1.0 annealed at 1200°C (classical method) and I.0 (combustion synthesis) (Fig. 6). We can say that the crystallization degree of the two samples is practically identical; the spinel solid solution is the main phase.

Comparing samples 2.0 obtained by classical method at 1200°C and II.0 obtained by

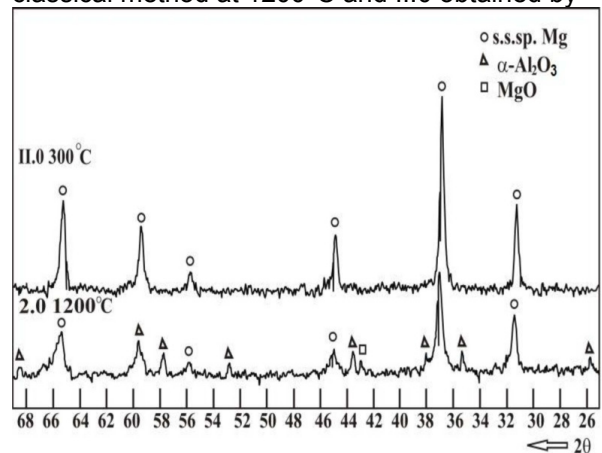


Fig.7 - Spectrele de difracție RX ale probelor 2.0 calcinată la 1200°C și II.0 obținută direct din procesul de combustie la 300°C. / XRD patterns of the samples 2.0 annealed at 1200°C and II.0 obtained directly from the combustion process at 300°C.

the combustion synthesis method (Fig.7) the difference in the peak intensity is clearly visible in the case of sample II.0 – spinel is better crystallized and it is the main phase.

The presence of  $SiO_2$  in the reaction mixtures subjected to combustion synthesis, sam-



peraturii în amestec. Astfel nu mai sunt asigurate condițiile termice necesare pentru formarea fazelor proiectate, rezultând probe de culoare necorespunzătoare.

### 3.2. Caracterizarea colorimetrică prin spectrofotometrie de reflexie difuză

Spectrele de reflexie difuză pentru o parte din probele obținute sunt prezentate în figurile 8 - 12.

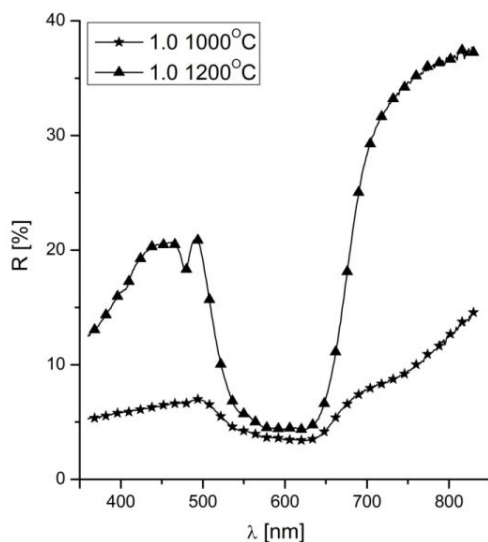


Fig.8 - Spectrele de reflexie difuză ale probei 1.0 calcinată la 1000°, respectiv 1200°C. / Diffuse reflectance spectra of sample 1.0 annealed at 1000 and respectively at 1200°C.

ples I.1, I.2 and I.3 (Zn compounds) and samples II.1, II.2 and II.3 (Mg compounds) has a moderation effect, leading to the decrease of the reaction temperature. Thus, there are no longer provided the necessary thermal conditions for the designed phase formation and the color of the samples is inadequate.

### 3.2. Colorimetric characterization by diffuse reflectance spectrophotometry

Diffuse reflectance spectra for some of the obtained samples are presented in Figures 8 - 12.

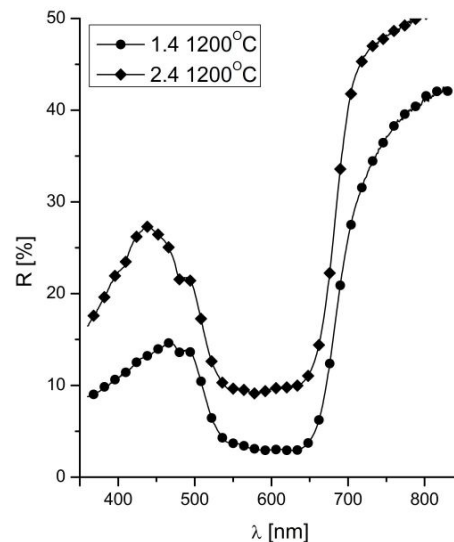


Fig.10 - Spectrele de reflexie difuză ale probelor 1.4 și 2.4 calcinate la 1200°C. / Diffuse reflectance spectra of samples 1.4 and 2.4 annealed at 1200°C.

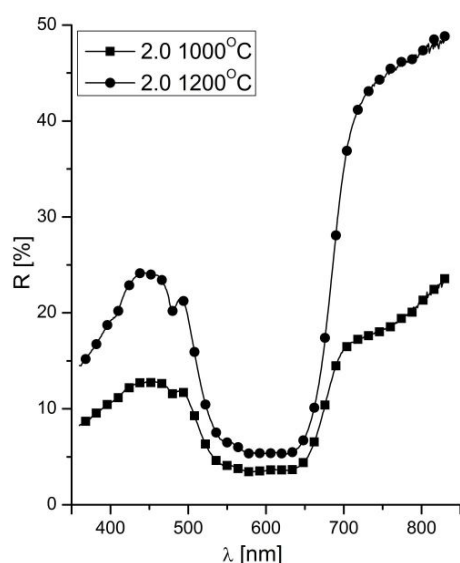


Fig.9 - Spectrele de reflexie difuză ale probei 2.0 calcinată la 1000°, respectiv 1200°C. / Diffuse reflectance spectra of sample 2.0 annealed at 1000 and respectively at 1200°C.

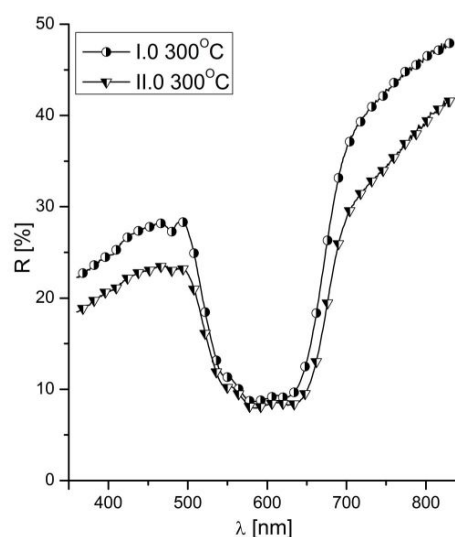


Fig.11 - Spectrele de reflexie difuză ale probelor I.0 și II.0 obținute direct din combustie la 300°C. / Diffuse reflectance spectra of samples I.0 and II.0 obtained directly from the combustion process at 300°C.

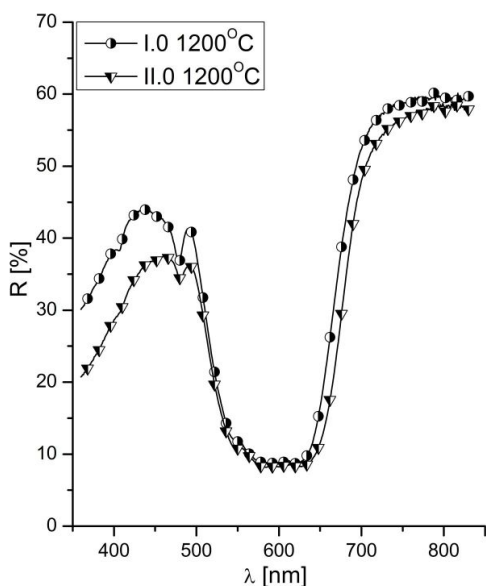


Fig.12 - Spectrele de reflexie difuză ale probelor I.0 și II.0 obținute prin combustie și calcinate la 1200°C. / Diffuse reflectance spectra of samples I.0 and II.0 obtained directly from the combustion process and annealed at 1200°C.

Analiza acestor spectre permite următoarele observații:

- în toate cazurile este prezentă o bandă largă de absorbție între 540 nm și 640 nm; pe baza datelor din literatură [7, 14, 15] această bandă este atribuită cromoforului  $Co^{2+}$  tetracoordinat, fiind asociată tranziției  ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$ ;
- spectrele probelor cu aceeași compoziție dar calcinate la temperaturi diferite, 1000°C, respectiv 1200°C (fig. 8 și fig.9), reflectă o diferență majoră, în sensul că pentru probele cu structură spinelică, obținute la 1000°C banda caracteristică pentru  $Co^{2+}$  tetracoordinat este slab nuanțată; aceasta dovedește o insuficientă includere a cromoforului în rețeaua cristalină spinelică proiectată. În schimb pentru probele calcinate la 1200°C banda de absorbție caracteristică pentru  $Co^{2+}$  tetracoordinat este intensă și mai îngustă sugerând o puritate ridicată a culorii specifice acestor pigmenți;
- în cazul pigmenților cu structură mixtă, în care este prezentă soluția spinelică alături de soluția solidă ortosilicatică există o diferență majoră între probele cu conținut de  $Zn^{2+}$  și cele cu conținut de  $Mg^{2+}$ ; această diferență derivă din faptul că în timp ce ambii cationi generează același tip de rețea cristalină spinelică (în care cationii  $Me^{2+}$  sunt coordinați tetraedric), rețelele ortosilicatic generate de cei doi cationi ( $Zn^{2+}$ , respectiv  $Mg^{2+}$ ) sunt diferite și anume: structura de tip willemite pentru ortosilicatul de zinc ( $Zn_2SiO_4$ ) în care cationii  $Zn^{2+}$  sunt coordinați tetraedric, respectiv structură de tip olivină pentru ortosilicatul de magneziu ( $Mg_2SiO_4$ ) în care cationii  $Mg^{2+}$  sunt coordinați octaedric. În consecință cromoforul  $Co^{2+}$  inclus în rețelele ortosilicatic prin substituția  $Zn^{2+}$

The following observations have been made after the spectra analysis:

- in accordance with the literature data [7,14,15] in all the cases there is present a broad absorption band between 540 nm and 640 nm, assigned to tetracoordinated  $Co^{2+}$  and associated with  ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$  transition;
- the diffuse reflectance spectra of the samples having the same composition, annealed at different temperatures, 1000°C respectively 1200°C (Fig.8 and Fig.9) are very different. The absorption band characteristic for tetracoordinated  $Co^{2+}$  is weak at 1000°C, proving an insufficient inclusion of the chromophore in the crystalline network of spinel. In exchange, for the samples annealed at 1200°C the specific absorption band for tetracoordinated  $Co^{2+}$  is intense and narrow, suggesting high color purity;
- in the case of the pigments with mixed structure (spinel and orthosilicate solid solution) there is a major difference between the samples containing  $Zn^{2+}$  and those containing  $Mg^{2+}$ . This difference arises from the fact that while both cations generates the same spinel crystalline network type ( $Me^{2+}$  cations are tetrahedrally coordinated), orthosilicate networks generated by the two cations ( $Zn^{2+}$  respectively  $Mg^{2+}$ ) are namely different: willemite type structure for zinc orthosilicate ( $Zn_2SiO_4$ ), where  $Zn^{2+}$  cations are tetrahedrally coordinated, respectively olivine type structure for magnesium orthosilicate ( $Mg_2SiO_4$ ), where  $Mg^{2+}$  cations are octahedrally coordinated. As a result,  $Co^{2+}$  chromophore included in the orthosilicate networks by  $Zn^{2+}$  respectively  $Mg^{2+}$  substitution will be tetrahedrally coordinated in the first case (resulting blue color) and octahedrally coordinated in second case – generating pink-violet color. Diffuse reflectance spectra presented in Figure 10, for sample 1.4 – containing spinel solid solution ( $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ ) and willemite orthosilicate type solid solution ( $Zn_{1.9}Co_{0.1}SiO_4$ ), respectively sample 2.4 – containing spinel solid solution ( $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ ) and orthosilicate solid solution ( $Mg_{1.9}Co_{0.1}SiO_4$ ) reflect a slight difference between these samples. The absorption band in the case of sample 2.4 is broader and moves towards smaller wavelengths suggesting the presence of octahedrally coordinated  $Co^{2+}$  alongside tetrahedrally coordinated  $Co^{2+}$ .

This explanation is clearly supported by the trichromatic coordinates ( $L^*$   $a^*$   $b^*$  parameters) of the studied pigments, presented in Table 3 and Figure13.

For 2.4 pigment parameter value  $a^*$  is positive suggesting the presence of blue-red or blue-violet color, which can be clearly associated with the presence of octahedrally coordinated  $Co^{2+}$  in olivine structure alongside tetrahedrally coordinated  $Co^{2+}$  in spinel structure. In the case of 1.4 pigment, the  $a^*$  parameter value is negative



respectiv  $Mg^{2+}$  va fi coordonat tetraedric în primul caz (generând culoare albastră) și octaedric în al doilea caz – generând culoare roz-violet. Spectrele de reflexie difuză prezentate în figura 10, pentru proba 1.4 – care conține soluție solidă spinelică ( $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ ) și soluție solidă ortosilicatică de tip willemite ( $Zn_{1.9}Co_{0.1}SiO_4$ ) și proba 2.4 – care conține soluție solidă spinelică ( $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ ) și soluție solidă ortosilicatică ( $Mg_{1.9}Co_{0.1}SiO_4$ ) reflectă o ușoară diferență între aceste probe. În cazul probei 2.4 banda de absorbție se lărgeste ușor și se deplasează spre lungimi de undă mai mici sugerând prezența  $Co^{2+}$  coordonat octaedric, alături de  $Co^{2+}$  coordonat tetraedric.

Această explicație este mai clar susținută de valorile coordonatelor tricromatice (parametrii  $L^*$   $a^*$   $b^*$ ) ale pigmentilor studiați, prezentate în tabelul 3 și figura 13.

Pentru pigmentul 2.4 valoarea parametrului  $a^*$  este pozitivă, sugerând prezența unei culori albastru-roșietic sau albastru-vioaceu, care poate fi clar asociată cu prezența  $Co^{2+}$  coordonat octaedric în structura de olivină, alături de  $Co^{2+}$  coordonat

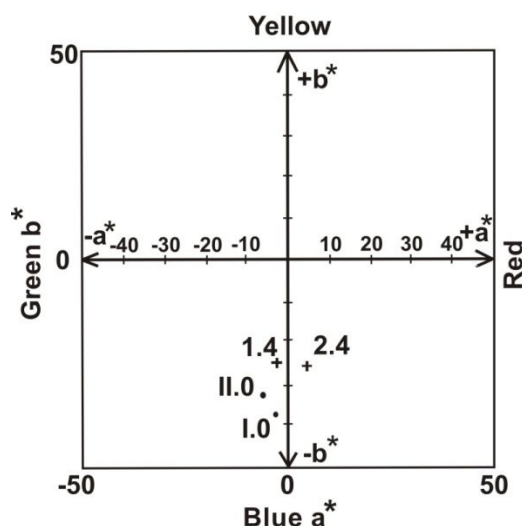


Fig.13 - Valorile parametrilor  $a^*$  și  $b^*$  ale probelor 1.4, 2.4, I.0 și II.0 calculate la 1200°C. /  $a^*$  and  $b^*$  parameter values of samples 1.4, 2.4, I.0 and II.0 annealed at 1200°C.

Tabelul 3

Coordonatele tricromatice ale unora dintre probele calcinate la diferite temperaturi.  
CIELAB trichromatic coordinates of some of the samples annealed at different temperatures.

Nr. Probei Sample No.	Compoziția Composition	Metoda studiată Studied Method	Temperatura Temperature [°C]	$L^*$	$a^*$	$b^*$
I.0	$Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_3$	Combustie Combustion	300	45.2268	-6.7837	-24.2953
II.0	$Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_3$	Combustie Combustion	300	42.5862	-6.8412	-21.1540
I.0	$Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_3$	Combustie Combustion	1200	48.8485	-3.2946	-37.7457
II.0	$Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_3$	Combustie Combustion	1200	46.8922	-6.5430	-33.4662
1.0	$Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_3$	Clasică Classical	1000	25.7571	-4.5544	-8.0396
			1200	35.1070	-4.0880	-28.4763
2.0	$Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_3$	Clasică Classical	1000	28.4998	-0.9853	-22.8065
			1200	36.8036	-0.3134	-31.3141
1.4	$1.06ZnO \cdot 0.34CoO \cdot 0.6Al_2O_3 \cdot 0.4SiO_2$	Clasică Classical	1200	28.6167	-3.4620	-25.5498
2.4	$1.06MgO \cdot 0.34CoO \cdot 0.6Al_2O_3 \cdot 0.4SiO_2$	Clasică Classical	1200	41.8562	4.0557	-26.6345

tetraedric în structura spinelică. În schimb pentru pigmentul 1.4 valoarea parametrului  $a^*$  este negativă sugerând prezența doar a  $Co^{2+}$  coordonat tetraedric. Locul punctelor asociate celor doi pigmenti în câmpul albastru-verzui, respectiv albastru-roșietic (fig. 13) reflectă foarte bine diferențele dintre ei. Pigmentii în care  $Co^{2+}$  este coordonat numai tetraedric se plasează în câmpul albastru-verzui, așa cum arată valorile negative ale parametrilor  $a^*$  și  $b^*$  prezentate în tabelul 3, în timp ce pigmentul 2.4 se situează în câmpul albastru-roșietic, dovedind și prezența  $Co^{2+}$  coordonat octaedric.

Valoarea luminozității ( $L^*$ ) caracterizează intensitatea culorii pigmentului.

În figurile 11 și 12 sunt prezentate spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor spinelici I.0 ( $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ ) și II.0 ( $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ ) obținuți prin metoda combustiei – direct din combustie

suggesting only the presences of tetrahedrally coordinated  $Co^{2+}$ . The position of the coordinates associated to the pigments in the blue-green, respectively the blue-red field (Fig.13) reflects very well the differences between them. The pigments in which  $Co^{2+}$  is tetrahedrally coordinated are placed in the blue-green field as the negative values of  $a^*$  and  $b^*$  parameters presented in table 3 show, whilst the 2.4 pigment is situated in the blue-reddish field proving the presence of  $Co^{2+}$  octahedrally coordinated.

The brightness value ( $L^*$ ) characterizes the color lightness.

The diffuse reflectance spectra of the spinel pigments I.0 ( $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ ) and II.0 ( $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ ) obtained by combustion synthesis method – directly from the combustion process initiated at 300°C are presented in Figures 11 and 12 and respectively after a further

inițiată la 300°C (fig.11) respectiv după o calcinare suplimentară la 1200°C (fig.12). Se poate remarca faptul că aceste spectre sunt cele caracteristice pigmenților albaștri în care  $Co^{2+}$  este coordonat tetraedric. Spectrele probelor I.0 și II.0 sunt practic identice, sugerând culori foarte apropiate pentru cei doi pigmenți, ceea ce este dovedit și de valorile parametrilor  $L^* a^* b^*$  prezentate în tabelul 3. Este important de remarcat faptul că prin calcinare ulterioară la 1200°C spectrele de reflexie difuză și culoarea probelor nu suferă schimbări semnificative, ceea ce dovedește de fapt că în timpul combustiei (inițiată la 300°C) temperatura din masa amestecului de reacție a fost cel puțin egală cu 1200°C. Această afirmație este susținută și de spectrele de difracție RX ale acestor probe.

Altfel spus, pigmenții în care este prezentă numai faza spinelică pot fi obținuți direct prin metoda combustiei, bazată pe reacții de oxidoreducere, puternic exoterme, între azotații metalelor dorite și un amestec de combustibili (uree și  $\beta$ -alanină) rațional aleși.

Pigmenții în care se dorește prezența unor soluții solide ortosilicatiche alături de soluții solide spinelice – cu scopul lărgirii paletii de culori – nu mai pot fi obținuți direct din procesul de combustie deoarece prezența  $SiO_2$  în amestecul de reacție acționează ca un moderator al proceselor de oxidoreducere, scade temperatura din amestec și nu mai asigură formarea rețelelor cristaline dorite și includerea cromoforului în acestea. Astfel de compoziții necesită o calcinare ulterioară, care anulează avantajul caracteristic sintezei prin combustie.

### 3.3. Analize termice

Pentru probele I.0 și II.0 obținute prin metoda combustiei, procesele care au loc în timpul încălzirii au fost urmărite prin intermediul analizelor termice (fig. 14 și fig.15). Se observă că cele două probe prezintă o comportare foarte asemănătoare în sensul că peste 100°C au loc procesele endo-

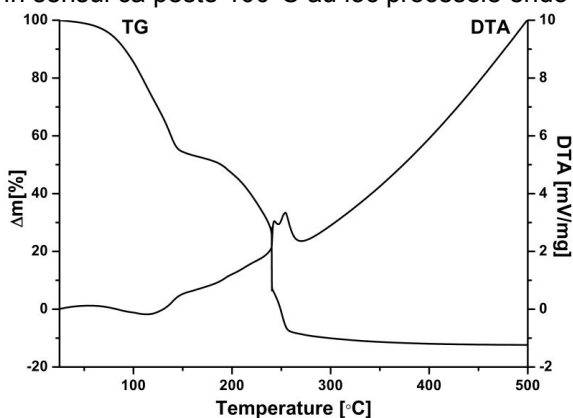


Fig. 14 - Curbele TG și ATD ale amestecului precursor format din  $Zn(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ , uree și  $\beta$ -alanină (proba I.0). / TG and DTA curves of the precursor mixture containing  $Zn(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ , urea and  $\beta$ -alanine (sample I.0).

annealing at 1200°C (Fig.12). It may be noticed that these spectra are characteristic for blue pigments, in which  $Co^{2+}$  is tetrahedrally coordinated. I.0 and II.0 sample spectra are practically identical suggesting very close colors for the two pigments, also proven by the  $L^* a^* b^*$  parameters presented in Table 3. It is important to note that after further annealing at 1200°C the diffuse reflectance spectra and the sample color don't suffer any significant changes. That proves the fact that during the combustion process the temperature in the reaction mixture reaches at least 1200°C. This statement is supported by the XRD patterns of these samples. In other words, the pigments containing only the spinel phase can be obtained directly from the combustion synthesis, based on strong exothermic oxidation-reduction processes between the desired metal nitrates and fuel mixtures (urea and  $\beta$ -alanine).

The pigments designed to obtain orthosilicate solid solution alongside spinel solid solution – with the aim of broadening the color palette – cannot be obtained directly from the combustion process due to the  $SiO_2$  presence in the reaction mixture which acts as a moderator of the oxidation-reduction process. It lowers the temperature from the mixture and is not providing the crystalline network formation and chromophore inclusion. Such compositions require a subsequent annealing nullifying the characteristic advantage of the combustion synthesis.

### 3.3. Thermal analysis

For I.0 and II.0 samples obtained from combustion synthesis the processes taking place during heating were followed by thermal analysis (Fig.14 and Fig.15). It can be noticed that the two samples show a very similar behavior: above 100°C endothermic processes of water elimination and nitrates/fuels decomposition take place. It is quite difficult to follow the strong exothermic, even violent oxidation-reduction

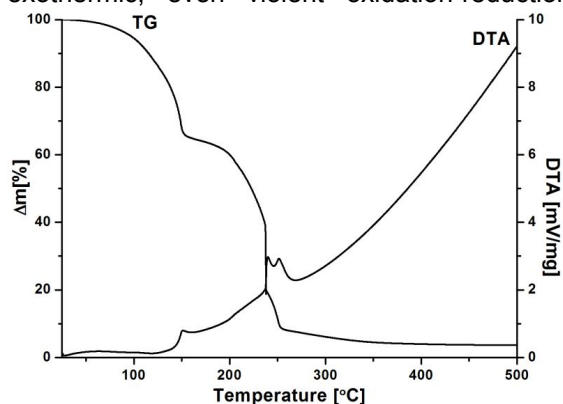


Fig. 15 - Curbele TG și ATD ale amestecului precursor format din  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ , uree și  $\beta$ -alanină (proba II.0). / TG and DTA curves of the precursor mixture containing  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ , urea and  $\beta$ -alanine (sample II.0).

terme de eliminare a apei și începutul proceselor de descompunere a azotaților și combustibililor. Trebuie precizat că este destul de dificil de urmărit procesele de oxido-reducere care au loc, puternic exoterme și chiar violente, prin intermediul analizelor termice. Este obligatorie utilizarea unor cantități de probă foarte mici (sub 20 mg) și chiar în acest caz, frecvent proba iese din creuzet prin mărirea puternică de volum. Contactul probei cu creuzetul se înrăutățește și afectează negativ acuratețea semnalului DTA.

### 3.4. Analiza spectrală FTIR

Spectrele FTIR au fost înregistrate doar pentru pigmenții cu structură spinelică obținuți atât prin metoda clasică (probele 1.0 și 2.0) cât și prin metoda combustiei (probele I.0 și II.0).

Toate probele studiate prezintă structură de spinel normal astfel încât în spectrele IR (fig. 16 și fig. 17) se regăsesc benzile caracteristice vibrațiilor  $\nu$  Al-O în coordinare octaedrică,  $[AlO_6]$ , situate în domeniul  $400-800\text{ cm}^{-1}$  [16-20].

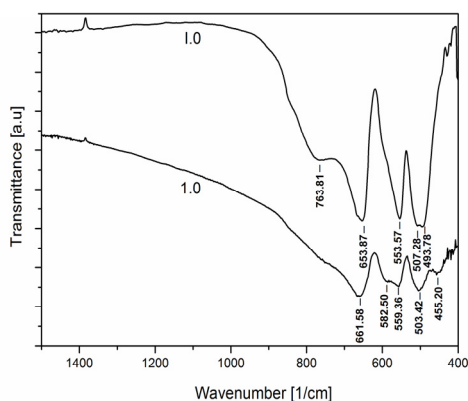


Fig.16 - Spectrele FTIR ale probelor I.0 și 1.0. / FTIR spectra of samples I.0 and 1.0.

Analizând spectrele FTIR ale probelor I.0 (fig. 16) și II.0 (fig. 17) se constată o mai bună separare a benzilor de absorbție în cazul probei I.0 (cu conținut de  $Zn^{2+}$ ) comparativ cu proba II.0 (cu conținut de  $Mg^{2+}$ ).

Analizând spectrele FTIR ale aceleiași probe obținute prin metode diferite (proba I.0 și 1.0, fig.16 și respectiv proba II.0 și 2.0, fig.17), se constată că benzile IR sunt mai bine separate în cazul probelor obținute prin metoda combustiei. Această comportare poate fi explicată printr-o ordonare cristalină mai avansată și mai ales pe seama distribuției mai omogene (statistice) a cationilor divalenți în structura cristalină a probelor obținute prin metoda combustiei.

Această observație este în concordanță cu rezultatele analizei prin difracție RX.

### 4. Concluzii

processes taking place, by thermal analysis. Very small amounts of sample (less than 20 mg) are to be used and even in this case the sample often leaves the crucibles by strong volume increase. Sample contact with the crucible is getting worse and negatively affects the DTA signal accuracy.

### 3.4. FTIR spectral analysis

FTIR spectra were recorded only for the pigments with spinel structure obtained by the classical method (sample 1.0 and 2.0) and by combustion synthesis method (samples I.0 and II.0).

All the studied samples present normal spinel structure, so that on the IR spectra (Fig.16 and Fig. 17) can be seen the characteristic  $\nu$  Al-O vibration bands of the octahedrally coordinated  $[AlO_6]$  between  $400-800\text{ cm}^{-1}$  [16-20].

Analyzing the FTIR spectra of samples I.0 (Fig. 16) and II.0 (Fig. 17) one can ascertain a better separation of the absorption bands in case of sample I.0 (with  $Zn^{2+}$  content) compared with sample II.0 (with  $Mg^{2+}$  content).

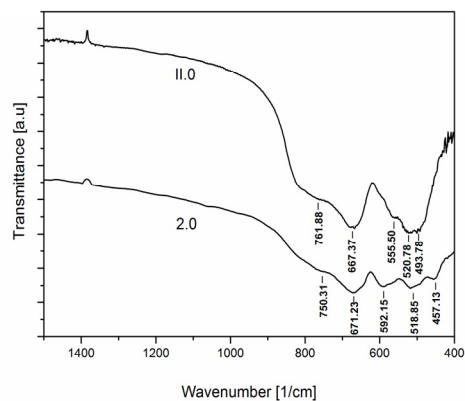


Fig.17 - Spectrele FTIR ale probelor II.0 și 2.0. / FTIR spectra of samples II.0 and 2.0.

Analyzing the FTIR spectra of the same samples obtained by different methods (sample I.0 and 1.0, Fig.16 and II.0 sample and 2.0, Fig.17) one can observe that the IR bands are better separated in the case of samples obtained by the combustion synthesis. This behavior can be explained by the advanced crystalline order and the homogenous distribution of divalent cations in the crystalline structure of the samples obtained by combustion synthesis. This observation is in accordance with the results obtained by X-ray diffraction.

### 4. Conclusions

1000°C are not enough in the case of the *classical method* for the development of the specific blue color, for any of the two tested sam-

ples series. Spinel phase is characterized by small

În cazul utilizării *metodei clasice*, pentru ambele serii de probe se poate afirma că temperatura de 1000°C este insuficientă pentru dezvoltarea culorii albastre specifice, faza spinelică fiind caracterizată prin maxime de difracție mici și late. Formarea spinelului de Mg (metoda clasică) chiar și la 1200°C decurge relativ greu, dovadă faptul că pe lângă acesta, pe spectrele de difracție RX sunt prezente și alte faze premergătoare fazei spinelice, fiind în deplină concordanță cu culoarea albastră mai slab intensă a acestuia în raport cu culoarea albastră a spinelului de Zn.

În cazul probelor cu compoziție mixtă (compuși cu Zn) pe lângă faza spinelică este prezentă și faza ortosilicatică de tip willemite, ceea ce determină formarea culorii albastre, evidențiată și pe spectrele de reflexie difuză, specifică  $Zn^{2+}$  coordinat tetraedric și cromoforului  $Co^{2+}$  de asemenea coordinat tetraedric; în cazul compușilor cu Mg, faza ortosilicatică de tip olivină este slab evidențiată (tentă mov) sugerând prezența  $Mg^{2+}$  coordinat tetraedric și cromoforului  $Co^{2+}$  coordinat octaedric și tetraedric.

În cazul utilizării *metodei combustiei* pentru compușii cu Zn putem afirma că gradul de cristalizare al probelor este practic identic, în ambele probe soluția solidă spinelică fiind fază unică. Diferențe semnificative din punct de vedere al gradului de cristalizare al fazei spinelice se pot observa în cazul compușilor cu Mg – faza spinelică este fază unică.

În cazul compușilor cu  $SiO_2$  obținuți prin metoda combustiei, prezența acestuia în amestecul de azotați metalici și combustibili moderează reacția de combustie determinând scăderea temperaturii în amestec, nefiind asigurate astfel condițiile termice necesare pentru formarea fazelor proiectate, rezultând probe de culoare necorespunzătoare.

#### REFERENCES

1. E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1964.
2. A. Forés, M. Llusar, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena and G. Monrós, Cobalt minimisation in willemite ( $Co_xZn_{2-x}SiO_4$ ) ceramic pigments, Green Chemistry, 2000, **2**, 93.
3. L. K. C. de Souza, J. R. Zamian, G. N. da Rocha Filho, L. E. B. Soledade, I. M. G. dos Santos, A. G. Souza, T. Scheller, R. S. Angelica and C. E. F. da Costa, Blue pigments based on  $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$  spinel synthesized by the polymeric precursors method, Dyes and Pigments, 2009, **81**, 187.
4. R. A. Epler, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A5 VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1986.
5. I. Lazău, C. Păcurariu and R. I. Lazău, Isomorphy relationships – theoretical base for rational elaboration of oxide composition, Romanian Journal of Materials, 2005, **35** (3), 194.
6. D. F. Shriver, P. W. Atkins and C. H. Langford, Inorganic Chemistry, Oxford University Press, 1990.
7. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the

and wide maximum diffractions. The Mg spinel formation (classical method) takes place relatively difficult, even at 1200°C. On the X-ray spectra alongside Mg spinel are also present maxima of the spinel phase forerunner, in accordance with the less intense blue color related to the blue color of the Zn spinel.

In the case of the samples with mixed composition (Zn compounds), willemite phase is present alongside the spinel phase resulting blue color. This color is specific for  $Zn^{2+}$  tetrahedrally coordinated and also for  $Co^{2+}$  chromophore tetrahedrally coordinated. In the case of Mg compounds, orthosilicate type willemite phase is poorly distinguished (purple tint) suggesting the presence of  $Mg^{2+}$  tetrahedrally coordinated, respectively  $Co^{2+}$  chromophore tetrahedrally and octahedrally coordinated.

In the case of the *combustion synthesis* for Zn compounds we can assert that the crystallization degree of the samples is practically identical and in both samples the main crystalline phase is the spinel solid solution. Significant differences from the spinel phase crystallization degree point of view can be noted in case of Mg compounds – spinel phase is the main phase.

The presence of  $SiO_2$  in the case of the compounds obtained via combustion synthesis has a moderating effect upon the combustion reaction causing the temperature to decrease in the mixture. Thus, the necessary thermal conditions for the projected phase formation are not provided and the resulted sample color is inadequate.

\*\*\*\*\*

7. C. Păcurariu, I. Lazău, C. Davidescu and R. I. Lazău, Correlation between the color, the structure and the electronic spectra of some cobalt compounds, Solid State Chemistry 2000, Prague, September 3-8, 2000, p. 307.
8. I. Lazău, C. Păcurariu, Z. Ecsedi and R. Ianoș, Unconventional Methods Used for Oxide Compounds Synthesis, Ed. Politehnica, Timișoara, 2006.
9. I. Lazău, C. Păcurariu and R. Ianoș, Oxide Compounds Synthesis, Ed. Politehnica, Timișoara, 2008.
10. R. Ianoș, I. Lazău, C. Păcurariu and P. Barvinschi, Solution combustion synthesis of  $MgAl_2O_4$  using fuel mixtures, Materials Research Bulletin, 2008, **43**, 3408.
11. I. Lazău, R. Ianoș, C. Păcurariu and C. Savii, Spinel preparation by combustion synthesis. The influence of synthesis conditions on the features of the resulted spinel  $MgAl_2O_4$  powder, Romanian Journal of Materials, 2008, **38** (3), 224.
12. R. Ianoș, I. Lazău, C. Păcurariu and P. Barvinschi, in Proceedings of the 10<sup>th</sup> Ecers Conference, (Gollen Verlag & Baden-Baden, 2007) p. 361.
13. R. Ianoș, I. Lazău, C. Păcurariu and P. Barvinschi, Peculiarities of  $CaO\cdot 6Al_2O_3$  formation by using low-temperature combustion synthesis, European Journal of Inorganic Chemistry, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim), 2008, 925.
14. A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London, New York, 1968.
15. N. Ouahdi, S. Guillemet, J. J. Demai, B. Durand, L. Er



Elements, Pergamon Press, Oxford, 1984.

16. R. A. Schroeder and L. L. Lyons, Infra-red spectra of the crystalline inorganic aluminates, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1966, **28** (5), 1155.
17. J.J. Vijaya, L. J. Kennedy, G. Sekaran, B. Jeyaraj and K. S. Nagaraja, Utilization of strontium added  $NiAl_2O_4$  composites for the detection of methanol vapors, Journal of Hazardous Materials 2008, **153**, 767.

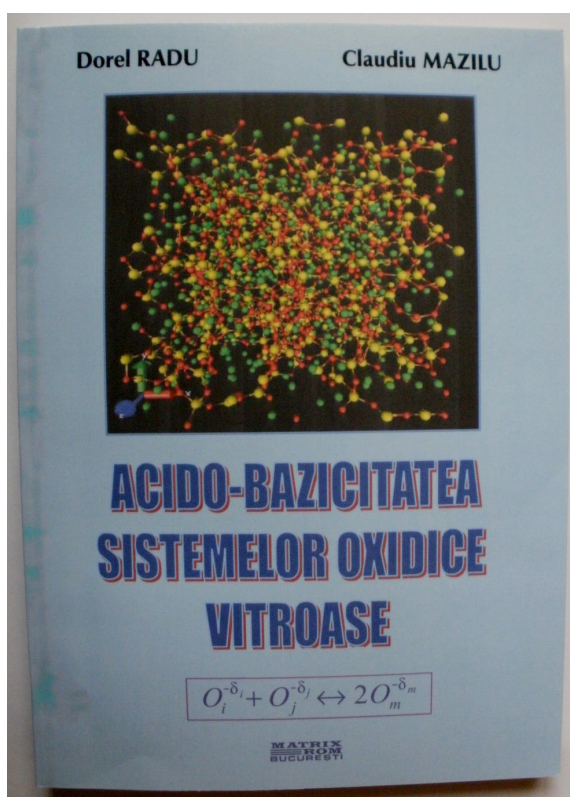
Rakho, R. Moussa and A. Samdi, Investigation of the reactivity of  $AlCl_3$  and  $CoCl_2$  toward molten alkali-metal nitrates in order to synthesize  $CoAl_2O_4$ , Materials Letters, 2005, **59**, 334.

19. S. Angappan, L. J. Berchmans and C. O. Augustin, Sintering behaviour of  $MgAl_{12}O_{16}$  - a prospective anode material, Materials Letters, 2004, **58**, 2283.
20. P. Tarte, Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of  $AlO_4$  tetrahedra and  $AlO_6$  octahedra, Spectrochimica Acta Part A, 1967, **23**, (7), 2127.

\*\*\*\*\*

## RECENZIE / REVIEW

### ACIDO - BAZICITATEA SISTEMELOR OXIDICE VITROASE



autori: Dorel RADU - Universitatea Politehnica Bucureşti

Claudiu MAZILU - Institutul Naţional de Sticlă

ISBN 978-973-755-555-7, Ed. MATRIX ROM,

Bucureşti, 2009

337 pagini, 190 figuri, 42 tabele

Lucrarea de faţă îşi propune să abordeze o serie de aspecte structurale şi practice legate de domeniul sticlelor oxidice. Pentru aceasta se utilizează ca "instrument de analiză" un indicator care comensurează caracterul acido-bazic al sticlelor oxidice: ponderea bazicităţii, pB.

Definit la nivelul anilor 1980-1982 de către Prof. Baltă şi colaboratorii în catedra SIMONA din cadrul Universităţii Politehnica din Bucureşti, acest parametru şi-a dovedit potenţialul prin timp, atât în ceea ce priveşte abordările teoretice ale structurilor vitroase, cât şi a prognozelor proprietăţilor sticlelor la nivel practic.

În esenţă, cartea propune ca, pornind de la modul de definire al ponderii bazicităţii, să se evidenţieze o serie de corelaţii ale acestei mărimi cu diverşi parametri structurali ai sistemului vitros. În acelaşi timp se relevă potenţialul pe care pB, un parametru chimico-structural, îl are atunci când se impune proiectarea optimă a compoziţiei chimice pentru o serie de sticle şi vitroceramici având proprietăţi prestabilite.

Majoritatea corelaţiilor sunt demonstrate pentru prima dată, reprezentând o bogată contribuţie ştiinţifică inclusiv pentru consolidarea cunoştinţelor şi imaginii existente despre structura unor sticle şi despre interacţiunile dintre oxizii componenţi.

În mod evident, cartea se adresează cadrelor didactice şi cercetătorilor preocupaţi de domeniu, precum şi tuturor specialiştilor practicieni care pot găsi un sprijin documentat la nivel ştiinţific pentru preocupările lor.

Nu în ultimul rând, cartea se adresează studenţilor, masteranzilor şi doctoranzilor care îşi desfăşoară activitatea în domeniul Chimiei aplicate şi Ştiinţei materialelor.

\*\*\*\*\*