

**18ª REUNIÓN DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE QUÍMICA  
INORGÁNICA**

**12ª REUNIÓN DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE QUÍMICA  
DE ESTADO SÓLIDO**

## **Libro de Resúmenes**

<http://www.qies18.ull.es/>

**17 - 20 JUNIO**

**ULL**

Universidad  
de La Laguna



## CONFERENCIAS INVITADAS

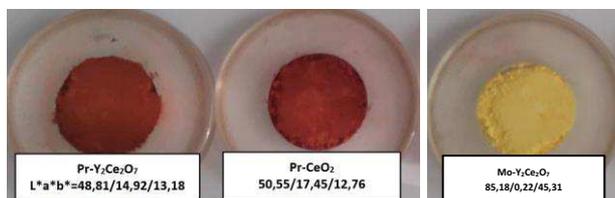
## Cristaloquímica de los pigmentos inorgánicos: del olivino de cobalto a los pigmentos de alta reflectividad NIR.

G. Monrós, S. Cerro, V. Esteve, M. Llusar

<sup>1</sup> Dpto. Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Castellón, monros@uji.es.

Históricamente la cristaloquímica de los pigmentos inorgánicos sintéticos de alta estabilidad termoquímica para aplicación en matrices vítreas o cerámicas se basó en el olivino de cobalto  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  y el pirocloro  $\text{PbSb}_2\text{O}_7$  (amarillo de Nápoles), anteriores al descubrimiento de la porcelana europea (1710) [1]. Con el descubrimiento de la porcelana, en la ilustración del siglo XVIII, se introduce la eskolaita  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (verde Sèvres) y las espinelas mixtas de base ferrita con buen comportamiento en la nueva porcelana sobre esmalte blanco estannífero [2]. En la primera mitad del siglo XX se introduce la paleta de rutilo y a partir de 1940 la basada en circón, que además substituye como opacificante a la casiterita. En el siglo XXI la introducción de pigmentos de alta reflectividad NIR y baja toxicidad centran la investigación en estructuras fluorita de tierras raras tales como la cerianita  $\text{CeO}_2$  o el cerato de itrio  $\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  dopadas con praseodimio, terbio o molibdeno (Fig. 1) [3]. En esta comunicación se discute las características cristaloquímicas, de color, energéticas y ambientales asociadas a esta evolución [4].

Figura 1. Coloraciones obtenidas con fluoritas de tierras raras con sus valores CIEL\*a\*b\*



### Referencias

- [1] G. Monrós, J. Badenes, A. García, M.A. Tena, El color de la cerámica: Nuevos mecanismos para los nuevos procesados de la industria cerámica, Publicaciones de la Universidad Jaume I ISBN: 84-8021-449-X, 2003.
- [2] P. Ricciardi, P. Colombari, B. Fabri, V. Milandi, e-preservation Science, **2009**, 6, 22-26.
- [3] C. Gargori, S. Cerro, N. Fas, M. Llusar, G. Monrós, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., **2017**, 56, 166-176.
- [4] V.S. Vishnu, M.L.Reddy M. L., Solar Energy Materials & Solar Cells, **2011**, 95, 2685–2692.



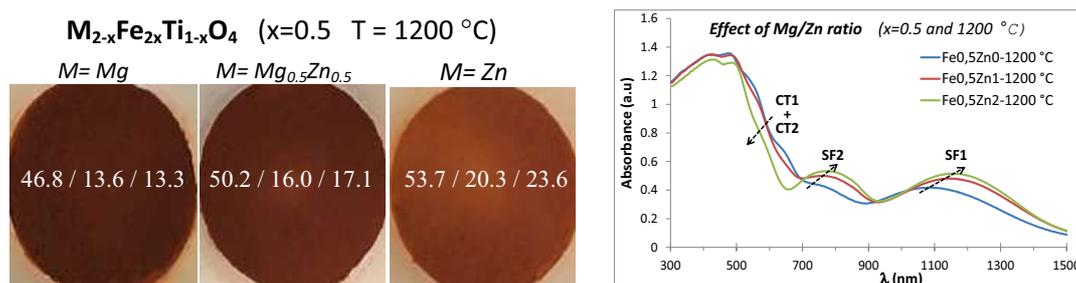
POSTERS

## Ajuste del color y reflectividad solar en pigmentos rojo-anaranjados de espinelas $M_{2-x}Fe_{2x}Ti_{1-x}O_4$ (M=Mg, Zn)

M. Llusar, B. Torres, R. Mezquita, S. Cerro, V. Esteve, G. Monrós

Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Castellón (Spain)

La espinela inversa  $Mg_2TiO_4$  (qandilita, grupo espacial  $Fd-3m$ ) dopada con  $Co^{2+}$  presenta un color cian (verde-azulado) característico, muy distinto al de los tradicionales pigmentos azules ( $CoAl_2O_4$ ) o violetas ( $Co_2SiO_4$ ) de  $Co^{2+}$ . En un estudio reciente se ha constatado que el reemplazo progresivo de  $Mg^{2+}$  por  $Zn^{2+}$  en dichas espinelas ( $Mg_{1.8-x}Zn_xCo_{0.2}TiO_4$ ) provoca un aumento de la inversión del  $Co^{2+}$  (mayor proporción de  $Co^{2+}$  en sitios octaédricos), un cambio ostensible del color (cian  $\rightarrow$  verde-amarillento  $\rightarrow$  amarillo-pardo) y un aumento de la reflectividad solar [1]. En esta investigación se analiza el efecto del dopado con  $Fe^{3+}$  y del reemplazo de  $Mg^{2+}$  por  $Zn^{2+}$  sobre la formación y propiedades ópticas (color y reflectividad solar) del sistema de disoluciones sólidas entre  $M[M,Ti]_2O_4$  y  $M[Fe]_2O_4$  ( $M_{2-x}Fe_{2x}Ti_{1-x}O_4$ , con  $x=0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75$  y  $1$ ), obtenidas a partir de geles citrato, para espinelas de Mg (Zn0, M=Mg), Mg-Zn (Zn1, M=  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}$ ) y Zn (Zn2, M= Zn).



**Figura 1.** Color y espectros UV-Vis-NIR de los pigmentos de espinelas  $M_{2-x}Fe_{2x}Ti_{1-x}O_4$  ( $x=0.5$ ) calcinados a 1200°C/3h (se indican los parámetros colorimétricos  $L^*/a^*/b^*$ ).

Además del ya conocido cambio de coloración (amarillento  $\rightarrow$  naranja  $\rightarrow$  rojizo  $\rightarrow$  marrón oscuro) debido al aumento del contenido en  $Fe^{3+}$ , y del termocromismo asociado al aumento de temperatura (“red shift” y oscurecimiento del color), el reemplazo de iones  $Mg^{2+}$  por  $Zn^{2+}$  permite realizar una modulación adicional (ajuste fino) del color [2,3]: en efecto, la creciente ionicidad de los enlaces Fe-O induce un aumento progresivo de la energía del campo cristalino (“red shift” de transiciones  $d-d$  prohibidas por el espín del  $Fe^{3+}$ , SF1 y SF2), pero viene acompañado también de un aumento de la energía (“blue-shift”) o “band gap” de las transferencias de carga  $O(2p) \rightarrow Fe(3d)$  en la zona del visible, resultando en coloraciones anaranjadas (más amarillas) de mayor cromaticidad.

### Referencias

- [1] P. Escrig, M. Llusar, C. Gargori, S. Cerro, V. Esteve, G. Monrós, Libro de resúmenes del “XV World Congress on Ceramic Tile Quality”, Qualicer’18, Castellón, **2018**; ISBN: 978-84-95931-39-9.
- [2] N. Pailhe, A. Wattiaux, M. Gaudon, A. Demourgues, *J. Sol. State Chem.*, **2008**, *181*, 1040–1047.
- [3] L. Cornu, V. Jubera, A. Demourgues, G. Salek, M. Gaudon, *Ceramics International*, **2017**, *43*, 13377–13387.