

Espinela $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ nanométrica obtenida para aplicación como pigmento

Maria Suely Costa da Câmara^{a,*}, Lidiane Alves Pimentel^b, Elson Longo^c,
 Luciano da Nobrega Azevedo^d y Dulce Maria de Araújo Melo^d

^a Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Serra Talhada, Serra Talhada, PE, Brasil

^b Universidade Federal do Rio Grande do Norte- Proproma de Pós Graduação em engenharia de materiais, Natal, RN, Brasil

^c Instituto de Química da UNESP-Araraquara-São Paulo, Brasil

^d Universidade Federal do Rio Grande do Norte-Instituto de Química, Natal, RN, Brasil

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 2 de junio de 2015

Aceptado el 5 de noviembre de 2015

On-line el 29 de noviembre de 2015

Palabras clave:

Espinela

$\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$

Pigmento inorgánico

Método Pechini

Nanométrico

R E S U M E N

Los pigmentos son materiales ampliamente utilizados en cerámica, cosméticos y tintas, entre otras aplicaciones. Para esto deben ser monofásicos y fácilmente reproducibles. Por otro lado, los pigmentos obtenidos en escala nanométrica son más estables, reproducibles y resaltan el color en pequeñas cantidades comparados con los obtenidos en escala micrométrica. Los óxidos mixtos con estructuras del tipo espinela AB_2O_4 tienen importantes aplicaciones, entre ellas: pigmentos, materiales refractarios, catalíticos y cerámicas electrónicas.

En este contexto, el objetivo de este trabajo fue la preparación de polvo de la fase espinela $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ con tamaño de partícula nanométrica por el método de los precursores poliméricos (Pechini) y caracterización por medio de las técnicas de análisis térmico (TG/DTA), difracción de rayos X (DRX), refinamiento por el método de Rietveld, BET, microscopía electrónica de transmisión (TEM), Raman y coordenadas colorimétricas. El pigmento fue obtenido por tratamientos térmicos de 400 a 1.000 °C después de su pirólisis a 300 °C/1 h para la eliminación del material orgánico. La fase espinela $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ deseada fue obtenida a partir de 500 °C, nanométrica y presentando estabilidad hasta aproximadamente 1.300 °C. La fase espinela presentó el color verde a temperaturas en el rango de 400-500 °C y azul a temperaturas entre 600 y 1.000 °C. Por lo tanto, los resultados demuestran la viabilidad de utilización de esta fase espinela $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ como pigmento, ya que presentó coloración a baja temperatura y con partícula nanométrica.

© 2015 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Spinel $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ nanometer obtained for application as pigment

A B S T R A C T

Pigments are used in ceramics, cosmetics, inks, and other applications widely materials. To this must be single and easily reproducible. Moreover, the pigments obtained in the nanoscale are more stable, reproducible and highlight color in small amounts compared with

Keywords:

Spinel

$\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: suelymcc@hotmail.com (M.S.C. Câmara).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecev.2015.11.004>

0366-3175/© 2015 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Inorganic pigment
Pechini method
Nanometer

those obtained in micrometer scale. The mixed oxides with spinel structures AB_2O_4 have important applications, including: pigments, refractories, catalytic and electronic ceramics.

In this context, the aim of this work was the preparation of powder $Li_2CoTi_3O_8$ spinel phase with nanometer particle size of the polymeric precursor method (Pechini) and characterization by means of thermal analysis (TG/DTA) X-ray diffraction (XRD), refined by the Rietveld method, BET, transmission electron microscopy (TEM), Raman and colorimetric coordinates. The pigment was obtained by heat treatment of 400 °C to 1000 °C after pyrolysis at 300 °C/1 h for removing the organic material. $Li_2CoTi_3O_8$ desired spinel phase was obtained from 500 °C, and presenting stability nanometer to about 1.300 °C. Spinel green phase introduced at temperatures in the range of 400 °C and 500 °C, and 600 °C at temperatures between blue and 1000 °C.

© 2015 SECV. Published by Elsevier España, S.L.U. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

Según la clasificación de la *Dry Colors Manufacturers Association* (DCMA), los materiales que cristalizan con el tipo de estructura $A[B]_2O_4$ de la espinela actualmente son utilizados más extensamente como pigmentos por presentar una variedad muy grande de tonalidades de colores [1]. Por otra parte, los óxidos con la estructura del tipo de la espinela también tienen usos importantes, debido a sus características catalíticas, eléctricas y magnéticas [2-5]. El control de las tonalidades de los colores en los esmaltes cerámicos es un aspecto de gran importancia en la industria cerámica. En la literatura se puede encontrar que los pigmentos cerámicos se califican por su color o por su estructura cristalina. Las estructuras más comunes en los esmaltes son las de espinelas, circones y badeleyita [6]. Camacho et al. estudiaron los efectos sobre la coloración de los esmaltes, y estos efectos se cuantifican en términos del espectro luminoso que reflejan las superficies esmaltadas de estructuras espinelas verde ($CoCr_2O_4$, TiO_2 , ZnO), cromito de cobalto, azul (silicato de cobalto olivino [Co_2Si]) y cromito de hierro cobalto. Estos espectros pueden describir el color por medio de los vectores CIE Lab [6].

La espinela presenta una fórmula general AB_2O_4 , donde A es el catión en lugares tetraédricos y B es el catión en lugares octaédricos de la estructura cúbica con grupo espacial de simetría de $Fd3m$ [7]. Estas estructuras cristalinas pueden alojar una gran variedad de cationes, efecto que es característico de la espinela [8,9]. En las espinelas 2 formas cristalográficas son posibles: la espinela con distribución $A(B)_2O_4$ y la forma inversa con la distribución $B(AB)O_4$. En ambos casos los paréntesis representan la posición octaédrica [10-12]. Otra distribución también es posible, con tipo de representación intermedia de fórmula $(A_{1-i}B_i)[A_iB_{2-i}]O_4$; el paréntesis representa cationes en las posiciones pequeñas de los tetraédricos, los corchetes cationes en las posiciones octaédricas, e i es denominado grado de inversión, que varía de 0 para un ajuste normal, hasta 1 para perfectamente inverso, constituyendo así una serie infinita de posibilidades. La figura 1 ilustra la estructura de la espinela [13].

La espinela $Li_2ZnTi_3O_8$ fue recientemente sintetizada por el método de los precursores poliméricos y caracterizada por medio de varias técnicas, logrando la obtención de las fases cristalinas a bajas temperaturas y con tamaño de partícula

dentro de la escala nanométrica [14]. La fase deseada cristalizó con el arreglo a una espinela de tipo intermedio presentando la siguiente estequiometría: $(Li_{0,480(3)} Zn_{0,520(3)})^{tet} [Ti_{1,50} Li_{0,50}]^{oct}$, Li y Zn en posiciones tetraédricas y Li y Ti en posiciones octaédricas con grupo espacial de simetría $P4_332$. Esta fase muestra la interesante característica común a las espinelas: gran cantidad de cationes pueden ser introducidos en la estructura, conduciendo a la obtención de propiedades físicas y químicas de gran importancia.

El método de los precursores poliméricos es conocido como método de Pechini [15], y es el método usado en este trabajo; se basa en la formación de un quelato entre los cationes que se mezclan con un ácido hidrocarboxílico, como ácido cítrico. Este método, en contraste con otros métodos convencionales, permite un control más eficiente de las características físicas del producto químico producido, que concede a estos alta reactividad, control de la estequiometría, buena sinterabilidad, buen control de acumulaciones y del tamaño de las partículas, siendo también un método de bajo costo.

Los pigmentos de color azul y verde se encuentran en la literatura en las espinelas del tipo Co_2SiO_4 , $Co_{0,05}Zn_{1,95}SiO_4$, $Co_{0,8}Mg_{0,2}Al_2O_4$ [16], entre otros, conseguidos a altas temperaturas (1.300 °C). Son obtenidos por mezcla de óxidos, entre otros métodos. Por otro lado, ya se ha descrito que la estabilidad térmica y la coloración del Co^{2+} dependen de

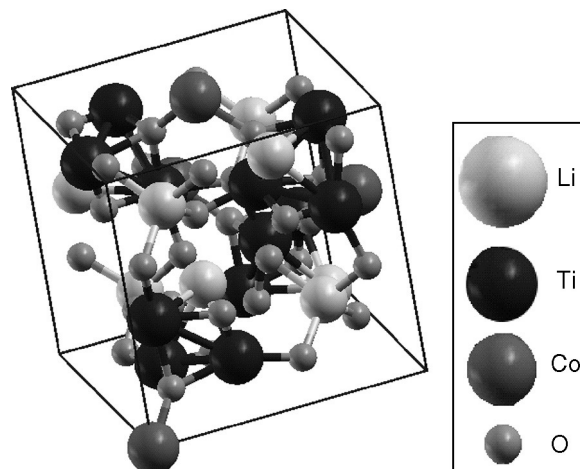


Figura 1 – Estructura de la espinela.

la coordinación del sitio ocupado. De esta forma, cuando está localizado en posición tetraédrica el color del pigmento es diferente del observado en la posición octaédrica.

Los objetivos de este trabajo son la preparación de la fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ con partículas nanométricas, así como también la caracterización de la espinela por medio de las técnicas de análisis térmico (TG/DTA), difracción de rayos X (DRX), refinamiento por el método de Rietveld, BET, microscopia electrónica de transmisión (TEM), Raman, UV-uV-Vis, colorimetría ($\text{CIE L}^*\text{a}^*\text{b}^*$) y la verificación de los productos conseguidos para su uso como posibles pigmentos.

Procedimiento experimental

Obtención del citrato de titanio

Inicialmente fue preparado el citrato de titanio. Para tal fin, la razón molar entre el isopropóxido de titanio (iv) $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (Aldrich) y el ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) fue fijada en 3:1. Para esto fueron disueltos 250 g de ácido cítrico en 1.000 ml de agua a 70 °C con agitación constante. Inmediatamente después de que se ha disuelto el ácido cítrico se agregan 118,1 ml de isopropóxido de titanio lentamente, y después de algunas horas de agitación, la solución formada es filtrada. Luego en seguida se realizó una gravimetría, utilizando 3 crisoles de alúmina, previamente limpios, a una temperatura de 1.000 °C durante una hora y pesados. Después se colocaron en cada uno 5 ml de la solución de citrato de titanio con una pipeta graduada. Acabada esta etapa, los crisoles fueron calcinados en un horno con el siguiente tratamiento térmico: 1.ª rampa: 90-5 °C/min, 60 min; 2.ª rampa: 300-10 °C/min, 120 min, y 3.ª rampa: 1.000-15 °C/min, 240 min. Después de esta calcinación los crisoles fueron pesados nuevamente y se calculó por estequiometría la concentración de titanio en la solución de citrato de titanio.

Obtención de la resina

Con la determinación de la concentración de titanio por medio de la gravimetría de la solución de titanio, la resina para la fase de espinela $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ fue sintetizada por el método de los precursores poliméricos desarrollado por Pechini [15], de la siguiente forma. Inicialmente se adicionó ácido cítrico en medio acuoso en la proporción de 3 moles en relación a la suma de los cationes envueltos en la síntesis (Li_2CO_3 , Merck) y ($\text{CoCO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) con temperaturas hasta 70 °C, y después de una completa disolución fue agregada a la solución de citrato de titanio que estaba a la misma temperatura. Enseguida fue adicionado etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Merck) en la proporción 40/60 (% en masa) con relación al ácido cítrico. Después de la solubilización, la temperatura fue gradualmente aumentada hasta 100 °C para promover la esterificación, formando así la resina polimérica.

Obtención del pigmento

Preparada la resina, esta fue sometida a una calcinación previa a temperatura de 300 °C durante una hora, y después fue desagregada en mortero de ágata. Después de la desagregación del material, el polvo fue tratado a temperaturas que variaron

de 400 hasta 1.000 °C, a razón de 10 °C/min en atmósfera ambiente durante 4 h.

Técnicas experimentales para caracterizar el material

Para la medida del área superficial del pigmento se utilizó el aparato Micromeritics, ASAP 2000, usando la adsorción/desorción de N_2 . El diámetro de la partícula fue medido por medio del método BET [17], representado por la fórmula:

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{A_s \cdot \rho}$$

donde A_s es la área de superficie específica (m^2/g) y ρ es la densidad teórica de la fase ($r\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8 = 6 \text{ g/cm}^3$).

Los datos cristalográficos de DRX fueron conseguidos en el aparato D-5000 Siemens, con la radiación de cobre monocromática, de 40 kV, con una corriente del filamento de 30 mA. Los datos fueron recogidos en el intervalo de 5-100 °C, con un paso 0,02 °C (con 10 s por paso). Para el refinamiento por el método de Rietveld se utilizó el programa SIZE2K, con la versión modificada del programa DBWS-9807a [18]. La función Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt se empleó para ajustar las curvas, la función gauss de los/de las y Lorentz FWHM fue usada para determinar el cristalito clasificados según el tamaño y *microstrain* de la fase de espinela, considerado el método desarrollado por Paiva-Santos [19]. La estructura de la espinela tiene simetría cúbica $\text{P4}_3\text{32}$ [20]. Los iones Li^{+1} y Co^{+2} comparten la posición tetraédrica (8c) y ocupan la posición octaédrica (4b) el Li^{+1} y Co^{+2} , y el Ti^{+4} , la (12d).

El análisis térmico se realizó usando el equipamiento TA Instruments con 10 mg del polvo resultante de la pirólisis. El material de referencia fue alúmina calcinada. La atmósfera fue aire en flujo continuo, a 20 °C/min, en temperaturas que variaban entre 30 y 1.400 °C.

La espectroscopia del UV-uV-Vis-NIR-NIR (reflexión difusa) de los pigmentos fue realizada con el espectrofotómetro Varian 5G. Además, los parámetros de color L^* , a^* y b^* fueron medidos a través del espectrofotómetro Gretac Macbeth Color-eye 2180/2180UV, en la región de 300 a 800 nm, usando la iluminación D65. El método colorimétrico $\text{CIE-L}^*\text{a}^*\text{b}^*$, recomendado por la *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) [21], fue el empleado. En este método, L^* es el eje de intensidad de luz [negro(0) → blanco (100)], b^* es el eje azul (−) → amarillo (+), y a^* es el eje verde (−) → rojo (+), y ΔE es la variación de tonalidad.

Para el análisis de la microscopia electrónica de transmisión (TEM) se usó el microscopio Philips CM200. Para las medidas de Raman el equipo usado fue U1000 Jobin-Yvon, con un láser de argón operando a 488,0 nm y una potencia de 20 mW. La anchura de la raya usada fue de 100 μm , a temperatura ambiente.

Resultados y discusión

En la figura 2 se ilustra el análisis térmico (TG/DTA) que se llevó a cabo del polvo resultante de la pirólisis a 300 °C calcinado durante 1 h de la fase, $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$. Se observó que durante la descomposición térmica ocurrieron sucesivas reacciones exotérmicas, debido a las varias etapas de

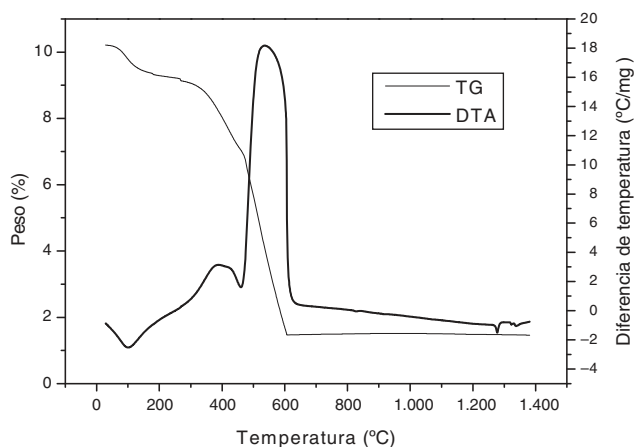


Figura 2 – Análisis térmico (TG DTA) de la pirólisis a 300 °C calcinado durante 1 h de la fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$.

termodescomposición del material orgánico. A 100 °C se observó una pérdida de masa aproximadamente relacionada con la deshidratación. Entre las temperaturas de 300 y 530 °C se observaron pérdidas de masa relacionadas con la pirólisis del material orgánico. El análisis térmico diferencial (DTA) muestra entre aproximadamente 330 hasta 410 °C, con un pico endotérmico que indica la descomposición térmica del carbonato del litio; entre 410 y 510 °C aparece un pico exotérmico relacionado con la descomposición térmica del acetato del cobalto, ya que, de acuerdo con C. Duval [20], estas sales se descomponen en estas temperaturas. La aparición de un pico endotérmico aproximadamente a 1.300 °C sugiere que está ocurriendo una transición de la fase o fusión del material. Así, esta fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ de la espinela es constante hasta aproximadamente la temperatura de 1.300 °C. Según la literatura, el Li_2O se volatiliza a la temperatura de 1.250 °C [21], lo cual es bastante probable que se trate de una fusión.

La figura 3 ilustra la difracción de rayos X del pigmento calcinado, en el rango de temperatura de 400 hasta 1.000 °C, con tiempo fijo de 4 h y con intervalos de 100 °C. Los difractogramas no presentan fases intermedias, lo que indica que la muestra calcinada a 400 °C todavía está en estado amorfo, y que a partir de 500 °C se inicia el proceso de cristalización, resultado compatible con el análisis termogravimétrico.

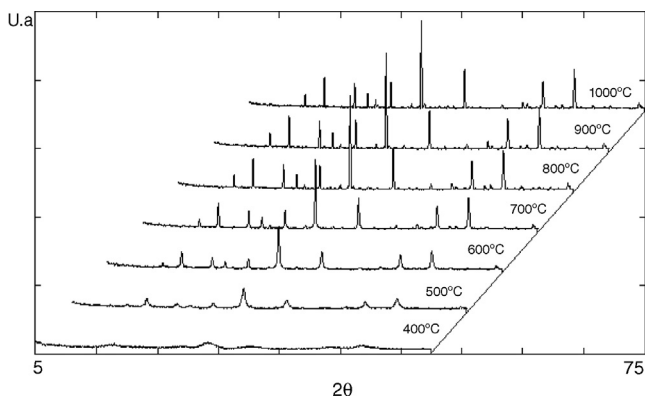


Figura 3 – Difractograma de rayos X (temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1.000 °C).

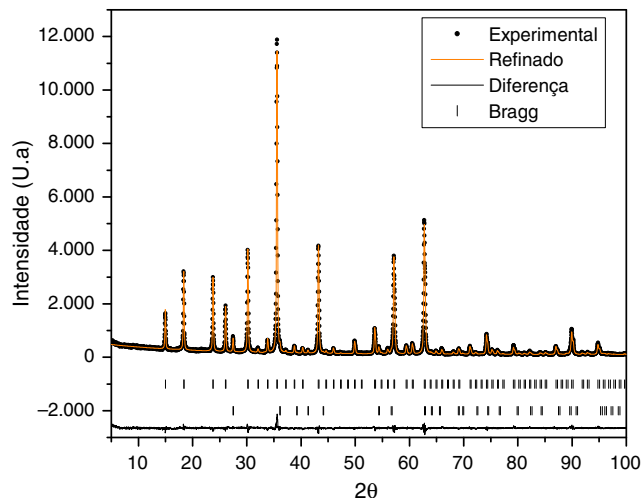


Figura 4 – Refinamiento por el método Rietveld de la fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ a 700 °C.

Por otra parte, el aumento de la temperatura de calcinación lleva al aumento gradual del tamaño de cristalito. La figura 4 ilustra el refinamiento, por el método de Rietveld, de la fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ a una temperatura de 700 °C. Se observó que el refinamiento Rietveld y el resultado experimental se superponen. La tabla 1 muestra los datos del refinamiento. Los datos demuestran que la fase presenta la estequiometría $\text{Li}_{0,55}\text{Co}_{0,45}[(\text{Li}_{0,45}\text{Co}_{0,05})\text{Ti}_{1,5}]\text{O}_4$. $\text{Li}_{0,55}\text{Co}_{0,45}$ en posiciones tetraédricas y $\text{Li}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{1,5}$ en posiciones octaédricas del grupo con simetría P4_332 .

La figura 5 ilustra las curvas del the UV-Vis, reflectancia versus longitud de onda (nm), de la fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ para las temperaturas de 400, 500, 600, 800, 900 y 1.000 °C. Se observa que entre las temperaturas de 400 y 500 °C, la figura 6 muestra coloración verde, confirmada por la banda característica en la región de 510 y 530 nm. Para los polvos tratados a las temperaturas entre 600 y 1.000 °C la figura 7 muestra

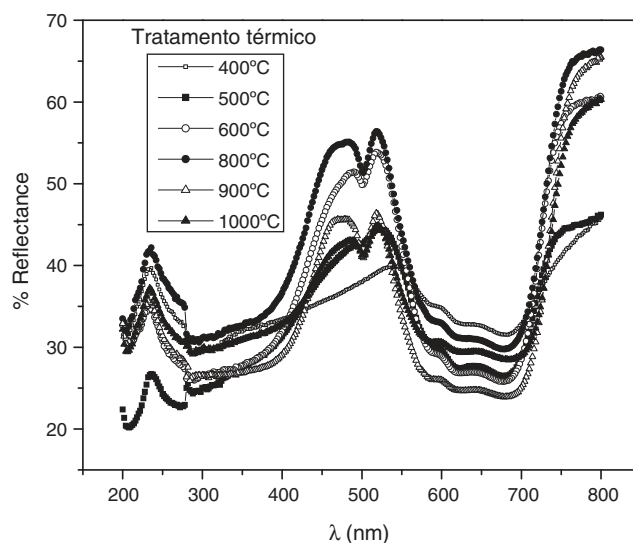
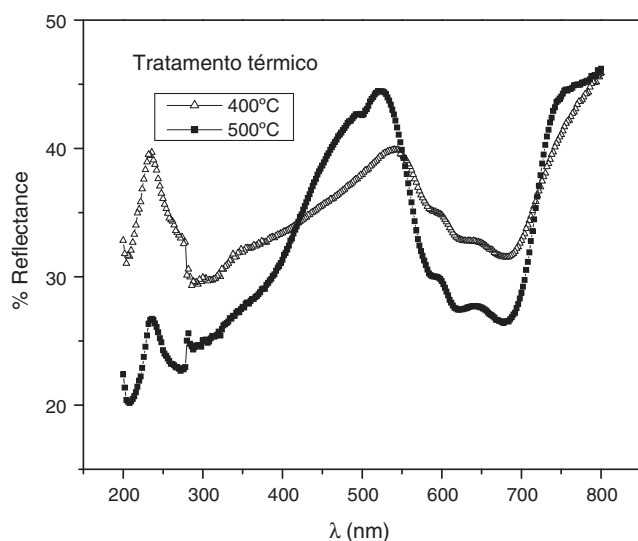


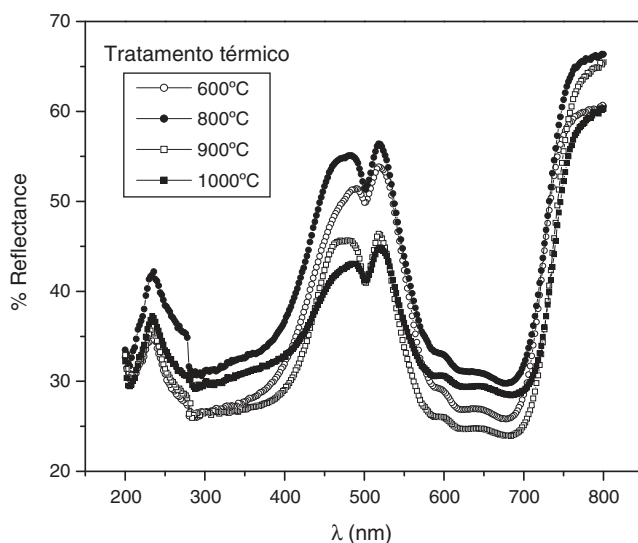
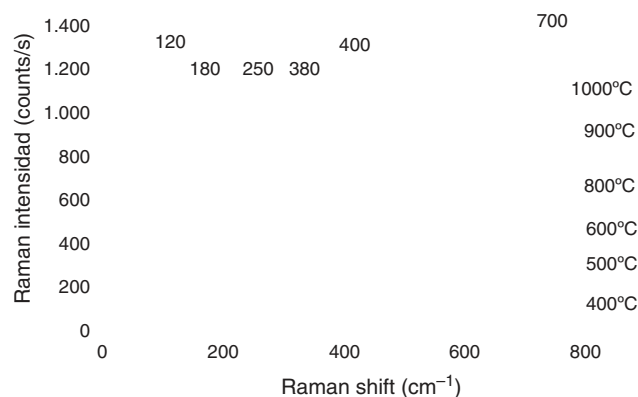
Figura 5 – UV-Visible (temperaturas de 400, 500, 600, 800, 900 y 1.000 °C).

Tabla 1 – Datos del refinamiento por el método Rietveld del pigmento a 700 °C

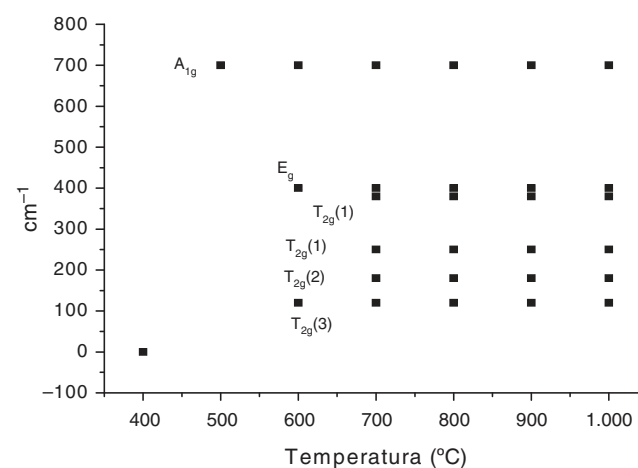
Átomo	Sitio	x	y	z	B _{iso}	Ocupación
Li(1)	8c	0,001(4)	0,001(4)	0,0021(4)	0,013(6)	0,55
Co(1)	8c	0,001(4)	0,001(4)	0,001(4)	0,013(6)	0,45
Li(2)	4b	0,65	0,65	0,65	0,06	0,9
Co(2)	4b	0,65	0,65	0,65	0,06	0,1
Ti	12d	0,125	0,368(2)	0,882(2)	0,020(4)	1
O(1)	8e	0,375(7)	0,375(7)	0,375(7)	0,05	1
O(2)	24c	0,100(8)	0,127(4)	0,387(5)	0,05	1

**Figura 6 – UV-Visible (temperaturas de 400 y 500 °C).**

coloración azul, confirmada por las bandas características en la región de 500 nm. El pigmento calcinado a 400 °C presenta una estructura amorfa. El pigmento calcinado a 500 °C muestra el principio de la banda característica de color entre verde y azul. Según los datos del refinamiento para el método de Rietveld, esta fase presenta la distribución de cationes siguiente:

**Figura 7 – UV-Visible (temperaturas de 600, 800, 900 y 1.000 °C).****Figura 8 – Raman de espínela Li₂CoTi₃O₈ (temperaturas de 400, 500, 600, 800, 900 y 1.000 °C).**

Li_{0,55}Co_{0,45}[(Li_{0,45}Co_{0,05})Ti_{1,5}]O₄. Los datos de UV-Visible fueron correlacionados con el refinamiento Rietveld. Se observa que los pigmentos calcinados en esas 2 temperaturas (400 y 500 °C), por no tener la estructura definida, pueden estar con deficiencia de cobalto en las posiciones octaédricas. Analizando los polvos después de calcinados entre 600 y 1.000 °C (fig. 7), se observa una banda alrededor de los 500 nm, indicando el color del pigmento que ya fue definido. También se observa que con el aumento de la temperatura de calcinación la reflexión disminuye, lo que se debe a la homogeneidad del método de Pechini. La figura 8 ilustra el espectro de Raman de la fase Li₂CoTi₃O₈ de la espínela, con el objetivo de evaluar

**Figura 9 – Temperatura versus frecuencia vibracional de la espínela Li₂CoTi₃O₈**

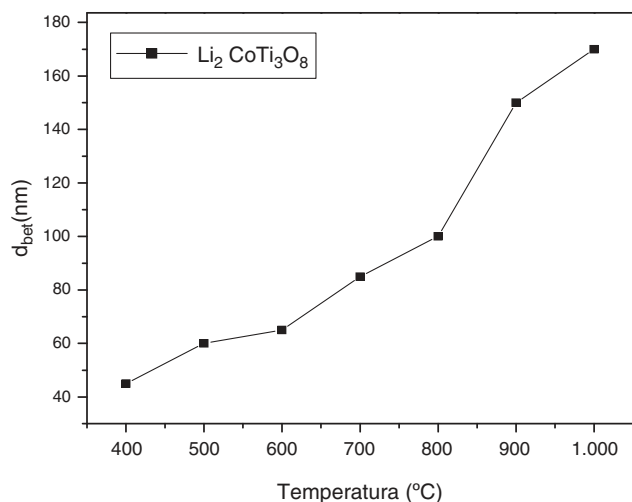


Figura 10 – Temperatura versus diámetro de partícula de la espinela $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$.

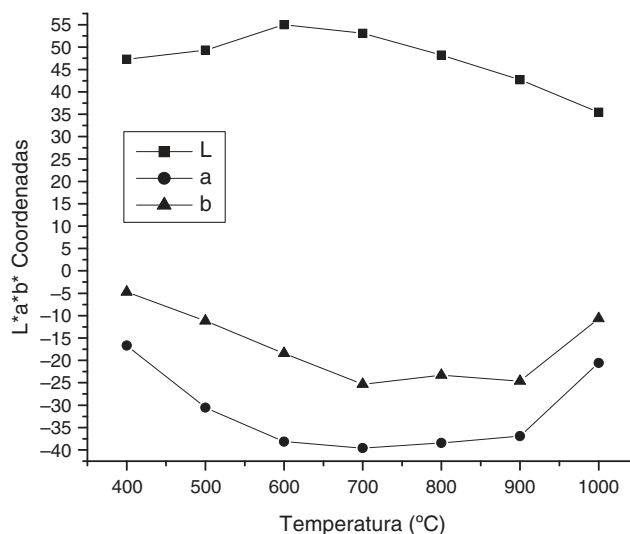


Figura 11 – Temperatura versus coordenadas colorimétricas ($L^*a^*b^*$) de la espinela $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$.

su formación. Se observa que a 400 °C no existe evidencia de la presencia del pico de Raman, indicando que el proceso de ordenamiento del cristal sigue siendo no perceptible para el análisis por Raman. Ya a 500 °C el pigmento presenta un pico Raman a 700 cm^{-1} , y según la literatura este pico es característico de cationes en las posiciones tetraédricas [22]. Este pico, a esta temperatura, indica que el proceso de cristalización de estos materiales se está procesando, pero el cristal todavía presenta un desorden estructural de corto alcance bastante pronunciado, denunciado por la anchura a media altura de

la línea de Raman. La fase de la espinela $\text{LiMn}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_4$ del mismo grupo de simetría que la espinela estudiada en este trabajo P4₃32 muestra que en el Raman hay la presencia de una banda en 700 cm^{-1} . Ya a partir de 600 °C los pigmentos se superponen, presentando los picos característicos de esta fase.

La [tabla 2](#) muestra los datos de Raman de esta fase. Los compuestos con estructura de tipo espinela presentan los modos A_{1g} , E_g , $T_{2g}(1)$, $T_{2g}(2)$, $T_{2g}(3)$ activos en el Raman [23]. A_{1g} es considerado el más fuerte debido al alargamiento del enlace

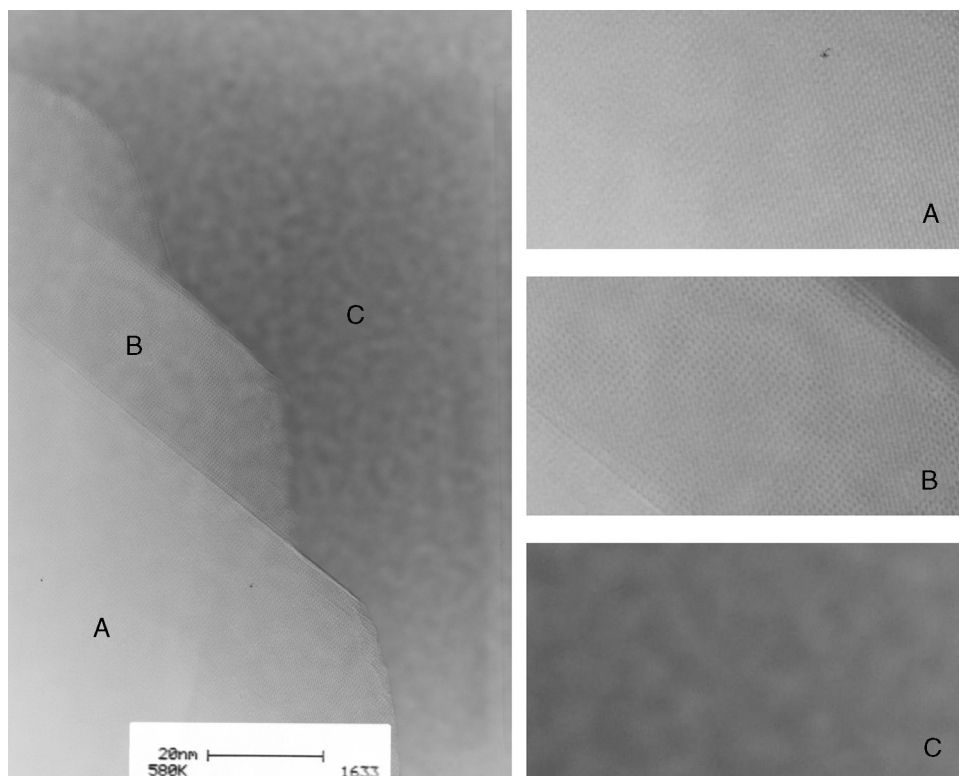


Figura 12 – Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de alta resolución de la fase espinela $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$: A, B y C señalan regiones destacadas de la fase.

Tabla 2 – Datos das frecuencias vibracionales observadas en el Raman de la espinela $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$

Modo vibracional	Intensidad	Frecuencia(cm^{-1})
A_{1g}	vs	700
E_g	w	400
$T_{2g}(1)$	vw	380; 250
$T_{2g}(2)$	m	180
$T_{2g}(3)$	vs	120

cación-oxígeno de la posición 16d [23]. Los E_g y T_{2g} son debidos a los metales divalentes. En la [figura 9](#) se ilustran los modos vibracionales equivalentes a cada temperatura. Observamos que a 400°C un pigmento no presentan ningún modo vibracional, consecuentemente el pigmento es amorfo a 500°C , donde

el pigmento presenta una modo vibracional equivalente del Co^{2+} en la posición tetraédrica, y a partir de 600°C los modos vibracionales son los mismos. Así, cuando el cobalto comienza a ocupar también la posición octaédrica (6d), la coloración del pigmento se estabiliza, o mejora, cuando ocurre el cambio de simetría. La [figura 10](#) ilustra la temperatura versus diámetro de la partícula por el método de BET. Se observó que con el aumento de la temperatura el tamaño de la partícula aumenta. Hasta 800°C el pigmento es de tamaño nanométrico. Ya a las temperaturas de 900 y 1000°C el tamaño de la partícula pasa de los 100 nm , lo que se debe a su estado de aglomeración. En [figura 11](#) se ilustran las medidas colorimétricas (CIELab). A partir de 600°C , donde ya probamos que la fase es cristalina, se observó la prueba de cambio de la simetría previamente discutida; así, a esta temperatura la coloración cambia. El valor de L^*

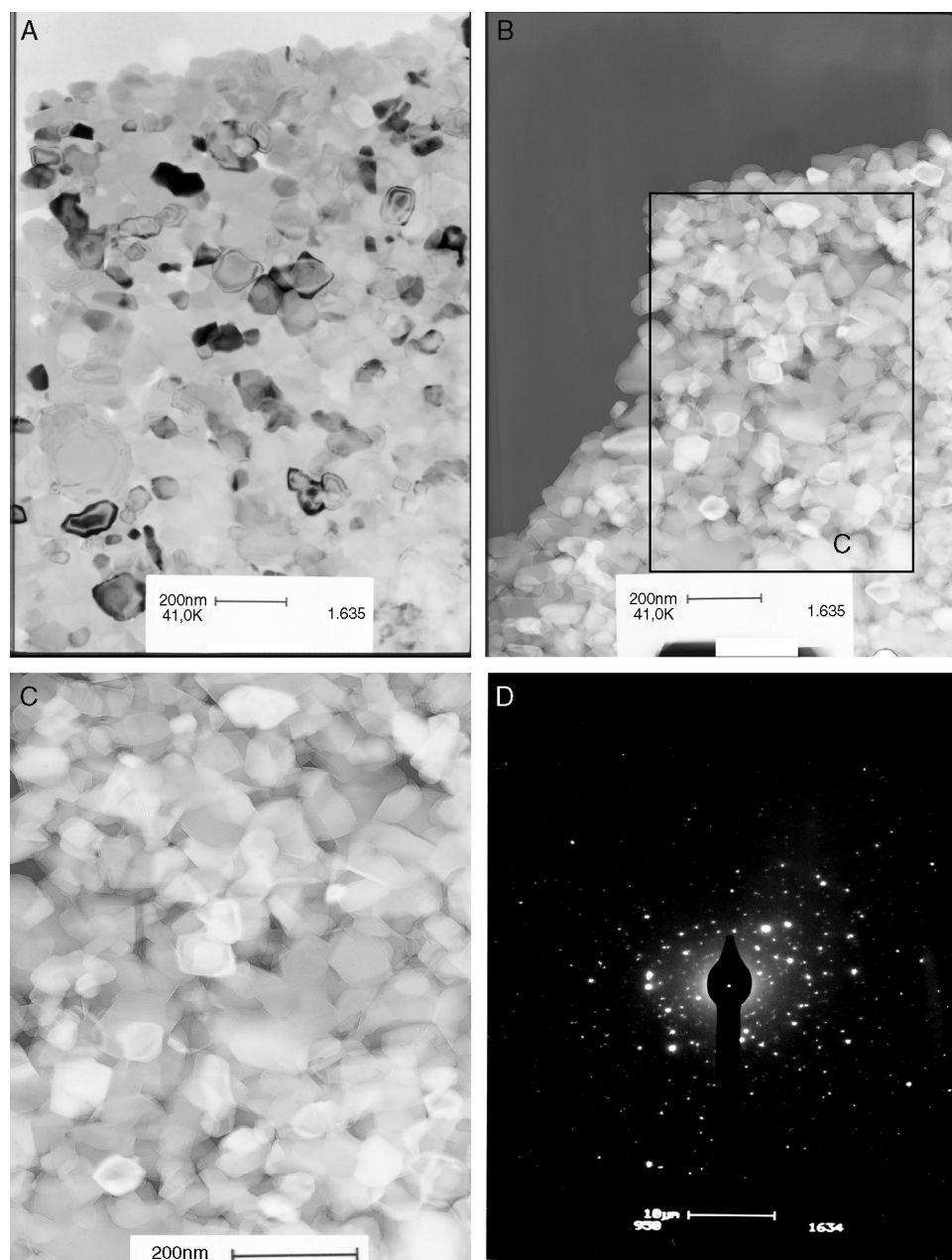


Figura 13 – Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de bajo aumento. A) campo oscuro; B) campo claro; C) región destacada; D) patrón de difracción de electrones.

disminuye linealmente a partir de 600 °C con el aumento de la temperatura; consecuentemente, esto se debe al aumento del tamaño de partícula observado anteriormente en la [figura 10](#). También observamos eso en las coordenadas a^* y b^* a las temperaturas entre 700 y 900 °C: la intensidad de este color se mantiene.

La [figura 12](#) ilustra las imágenes de alta resolución TEM de la fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ del pigmento espinela a la temperatura de 700 °C, detallando las regiones A, B y C de la fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$. Las imágenes (a) y (b) presentan los planos cristalinos del material. La imagen (c) muestra la existencia de aglomerados.

En las imágenes de TEM de bajo aumento ([fig. 13](#)) aparece el campo oscuro (a) y el campo claro (b), y se observó la existencia de una mayor aglomeración de esta fase y de las partículas con diversas formas. La imagen de la región detallada ([fig. 13c](#)) presenta la distribución de partículas de 50-80 nm y también demuestra la existencia de aglomerados.

Se observó que el patrón de difracción de electrones ([fig. 13d](#)) presenta los anillos de difracción de los planos principales de la fase espinela $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$, probando que el material es cristalino.

Por lo tanto, se muestra la tinción estable entre temperaturas de 600 a 800 °C el segundo CIELAB datos. A partir de los datos de la apuesta y TEM diámetro, a estas temperaturas las partículas tienen entre 60 y 80 nm. Por encima de esta temperatura los aumentos de diámetro, debido probablemente a su estado de aglomeración, y también se ilustra en MET. La posición de la localización de los metales en los sitios octaédricos y tetraédricos también define la estequiometría y la estabilidad de la coloración de este sistema de espinela $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$. Observamos que $\text{Li}_{0,55}\text{Co}_{0,45}$ en posición tetraédrica y $\text{Li}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{1,5}$ en posición octaédrica, el cobalto se sitúa con un porcentaje mayor en el sitio tetraédrico y con un porcentaje menor en el sitio octaédrico en octaédrico colores definió sitio en temperatura entre 400 y 500 °C y de 600 a 1.000 °C. Sin embargo, su estabilidad podría haber sido más interesante si no hubiera ocurrido el tema de la aglomeración. Creemos que la optimización del método mediante la molienda para desaglomerar los pigmentos logra una mayor estabilidad y también una disminución probable del tamaño de las partículas, así como el cambio de coloración de los colores obtenidos por medio de la posición de los cationes del sistema.

Conclusiones

El método Pechini permite la obtención de la fase de espinela $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ a partir de 500 °C, en escala nanométrica, y presenta estabilidad a temperaturas menores de 1.300 °C. La fase de espinela presenta un color verde en temperaturas bajas entre 400 y 500 °C y un color azul a temperaturas entre 600 y 1.000 °C. Por tanto, los resultados demuestran la viabilidad de la utilización de este pigmento con fase $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$, ya que estos pigmentos presentaron una coloración estable a baja temperatura de calcinación y en escala nanométrica.

Financiación

Los autores agradecen el apoyo financiero a las agencias brasileñas FAPESP, PRONEX, FINEP, FACEPE, y al CNPq.

BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Escribano, J.B. Carda, E. Cordoncillo, Esmaltes y Pigmentos Cerámicos, Castellón, Faenza Editrice Iderica, 2001.
- [2] D.A. Payne, P.G. Clem, *Journal Electroceram* 3 (1999) 163.
- [3] A. Sirinivas, M.M. Kumar, S.V. Suryanarayana, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 989.
- [4] K. Omata, T. Takada, S. Kasahara, M. Yamada, *App. Catalysis* 146 (1996) 225.
- [5] W.S. Cho, M. Kakihana, *J. Alloy Comp.* 287 (1999) 87.
- [6] H. Camacho, A. García, L. Fuentes, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 44 (1) (2005) 13-19.
- [7] D. Poletti, D. Vasovic, L.J. Karanovic, Z. Brankovic, *Jour. Solid State Chem.* 112 (1994) 39.
- [8] T.F.W. Barth, E. Posnjak, The spinel structure: Example of variate atoms equipoints, *J. Wash. Acad. Sci.* 21 (1931) 255.
- [9] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3279.
- [10] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2nd edition, 1994, pp. 762, Oxford.
- [11] P.N. Lisboa-Filho, L. Gama, C.O. Paiva-Santos, J.A. Varela, W.A. Ortiz, E. Longo, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 208.
- [12] P. Braun, A structure in Spinel, *Nature* 170 (1952) 1123.
- [13] A. Kojalj, *J. Mol. Graph. Model.* 17 (1999) 176.
- [14] M.S.C. Câmara, P.N. Lisboa-Filho, M.D. Cabrelon, L. Gama, W.A. Ortiz, C.O. Paiva-Santos, et al., *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 68.
- [15] M. P. Pechini, US Patent 3.330.697, 1967.
- [16] M. Llusar, A. Forés, J.A. Badenes, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monrós, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1121.
- [17] L.S. Ettre, *Pigment Surfaces*, en: P.A. Lewis (Ed.), *Pigment Handbook*, Wiley-Interscience Publication, Ohio, 1987, pp. 139-153.
- [18] A.R. Young, A.C. Larson, C.O. Paiva-Santos, User's Guide to Program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, R. School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, 1999.
- [19] C.O. Paiva-Santos, H. Gouveia, W.C. Las, J.A. Varela, Gauss-Lorentz size-strain broadening and cell parameters analysis of MN doped SNO2 prepared by organic route, *Materials Structure* 6 (1999) 111.
- [20] C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, 2nd edition, Amsterdam-London, New York, 1963.
- [21] V.S. Hernandez, L.M.T. Martinez, G.C. Mather, A.R. West, Stoichiometry, structures and polymorphism of spinel-like phases, $\text{Li}_{1.33x}\text{Zn}_{2-2x}\text{Ti}_{1+0.67x}\text{O}_4$, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1533.
- [22] P. Strobel, A.I. Palos, M. Anne, C. Poinssignon, A. Crisci, Cation ordering in $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ spinels: structural and vibration spectroscopy studies, *Solid State Sciences* 5 (2003) 1009.
- [23] V. Schellenschlager, H.D. Lutz, Raman spectroscopic studies on decomposition of spinel-type cobalt chromium indium sulfide solid solutions, *Materials Research Bulletin* 35 (2000) 567.