

## Poster ref 17

### Estabilización de fases Magnéli en la síntesis de pigmentos cerámicos ilmenita $\text{MTiO}_3$ (M=Cr,Fe,Co,Ni).

C. Gargori, S. Cerro, A. Monrós, N. Fas, M. Llusar, Dpto. Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaime I, Castellón (España)

Key words: óxido de titanio, fases Magnéli, pigmento cerámico, cromo.

monros@uji.es

COMUNICACIÓN POSTER

Las ilmenitas son isoestructural con el corindón cuyos cationes son substituidos de acuerdo con el mecanismo:  $2\text{Al}^{3+} \rightarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) + \text{Ti}^{4+}$ . Estos cationes se disponen de forma ordenada, de modo que los octaedros de una capa están ocupados por los divalentes Mg o Fe según el caso y la capa sucesiva por Ti. De manera que dos octaedros contiguos pertenecientes a dos capas adyacentes están ocupados uno por un divalente y el otro por  $\text{Ti}^{4+}$  resultando una valencia media de +3 similar a la del corindón. Relacionados con este sistema, los compuestos  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  con estructura espinela y  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  con estructura pseudobrookita se consideran en la literatura como estructuras estabilizadas por entropía: su relativamente alta entropía se asocia con la mezcla en posiciones cristalográficas específicas de diferentes cationes (1).

En el presente trabajo se presentan posibles pigmentos cerámicos basados en la red ilmenita. Se prepararon composiciones  $\text{MTiO}_3$  con M=Cr,Fe,Co,Ni. Las muestras se caracterizaron por Difracción de Rayos X, espectrofotometría UV-Vis-NIR por reflectancia difusa, Colorimetría CIEL\*a\*b\* y se probaron en matrices de coloración en masa en polvo de vidrio sodocalcico al 5% (800°C) y en una frita de bicocción (1050°C). Los resultados indican la formación de ilmenitas  $\text{CoTiO}_3$  y  $\text{NiTiO}_3$  de coloraciones verde oscuro y amarillo respectivamente, en el caso de M=Fe se estabiliza la pseudobrookita  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  quedando, como es habitual, rutilo como fase residual. Las coloraciones en el vidrio y la frita de bicocción rinden intensos colores verde en frita y marrón en el vidrio (Cr), marrón (Fe), azul-verdoso (Co) y amarillo-verdoso (Ni) respectivamente, asociados a los iones trivalentes en coordinación VI, salvo en el caso del cromo donde la química es más compleja.

En la síntesis de pigmentos basados en disoluciones sólidas de metales de transición en ilmenitas, pseudobrookitas o espinelas de base titanio se suele partir de anatasa como precursor de titanio. En la cocción, la anatasa transita habitualmente a rutilo. La posterior transición a fases subestequiométricas de óxido de titanio  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  denominadas fases Magnéli de alto interés como materiales termoelectrónicos requieren operar por métodos sol-gel y atmósferas inertes o reductoras dada la necesidad de reducir parcialmente Ti(IV) a Ti(III) con la subsiguiente generación de vacantes de oxígeno (2). La estabilización de fases oxidadas de cromo en la cocción y su reducción final a eskolaita en el tramo final explicaría la estabilización en la muestra M=Cr de la fase Magnéli  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  detectada por difracción de rayos x.

1. K.T Jacob, G. Rajitha, Role of entropy in the stability of cobalt titanates, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2010, 42(7), 879–885.
2. D.Portehault, V.Maneeratana, C.e Candolfi, N. Oeschler, I. Veremchuk, Y. Grin, C. Sanchez, M. Antonietti, Facile General Route toward Tunable Magnéli Nanostructures and Their Use as Thermoelectric Metal Oxide/Carbon Nanocomposites, *ACS-Nano*, 2011, 5(11) ' 9052–9061.

