

# РАЗРАБОТВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА НОВИ ВИЛЕМИТОВИ КЕРАМИЧНИ ПИГМЕНТИ

**ПРОЕКТ 2018-ФРз-02**

**Тема на проекта:**  
Разработване и изследване на нови вилемитови керамични пигменти

**Ръководител:**  
доц. д-р Цветан Димитров

**Работен колектив:**  
доц. Милува Станчева, доц. Александър Заичук, д-р Михаил Дойнов, глас. д-р Илина Николова, докторант Цветалина Ибрева, студенти: Гергана Пенчева, Мехмед Алиев, Иван Иванов, Искрена Иванова, Магдалена Тодорова, Мария Йорданова, Ива Костова, Магда Крумова, Мария Стефанова, Атанас Атанасов

**Адрес:** 7200 Разград, бул. "Апр. въстание" 47,  
РУ "А. Канчев" - Филиал-Разград  
**Тел.:** 084 - 266 067  
**E-mail:** tz.dimitrov@abv.bg

**Цел на проекта:**  
Синтезиране на нови цветове вилемитови керамични пигменти чрез използването на различни хромофорни елементи.

**Основни задачи:**

- Експериментално получаване на вилемитови керамични пигменти чрез използването на различни хромофорни елементи - уточняване на съставите и определяне на оптималните за синтеза;
- Изследване свойствата на получените пигменти чрез рентгенофазов анализ, инфрачервена спектроскопия, електронен парамагнитен резонанс и фотометрично измерване на цвета.

**Основни резултати:**

- Синтезирани са вилемитови керамични пигменти чрез използването на различни хромофорни елементи - Co, Ni, Mn, Fe и V;
- Изследвани са свойствата на получените пигменти чрез рентгенофазов анализ, електронен парамагнитен резонанс, инфрачервена спектроскопия и фотометрично измерване на цвета;
- Проведени са полупромишлени изпитания по прилагане на синтезираните пигменти в глазури за фаянс.

**Публикации:**

- Димитров Ц., И. Марковска, Цв. Ибрева, Синтез и изследване кобалт-вилемитови керамични пигменти, Евразийски научен журнал, Евразийски научен журнал, 2018, №5, Impact Factor: 0.388 (2018), 55-58
- Ibreva Ts., Ts. Dimitrov, I. Markovska, R. Titorenkova, I. Markovska, E. Tacheva, O. Petrov, Synthesis and characterization of willemite ceramic pigments in the system xCoO<sub>2</sub>(2-x)ZnO.SiO<sub>2</sub>, Bulgarian Chemical Communications, 2018, Volume 50 Special Issue-F, (Impact Factor: 0.242 (2017)), 31-37
- Ibreva Ts., Ts. Dimitrov, I. Markovska, Synthesis and study of Co-doped willemite ceramic pigments with Ni, Mn and Fe, Proceedings University of Ruse "Angel Kanchev", 2018, vol. 57, book 10.3, 2018, 24-29
- Димитров Ц., Цв. Ибрева, А. Заичук, И. Марковска, Е. Карасик, Синтез и изследване железно-вилемитови керамични пигменти, Вопросы химии и химической технологии, 2019, 1, (SCOPUS cited, Impact Factor: 0.05 (2017)), in press
- Ibreva Ts., Ts. Dimitrov, I. Markovska, Synthesis and study of Ni-doped willemite ceramic pigments, Reports Awarded with "Best Paper" Crystal Prize, Proceedings University of Ruse "Angel Kanchev", 2018, vol. 57, in press

**Други:**

**АНОТАЦИЯ**

**НАУЧНИ ПРИНОСИ И ПРАКТИЧЕСКИ РЕЗУЛТАТИ**

- Получените резултати имат научен и приложен ефект относно изучаване на възможностите за получаване на вилемитови керамични пигменти с използването на различни хромофорни елементи - Co, Ni, Mn, Fe и V.
- Безспорен научно-приложен ефект на проекта и научен принос има установяването на механизма на образуване на синтезираните пигменти и начина на вграждане на хромофорния йон в решетката на кристала.
- Задълбочават се и се разширяват научните контакти между колективи от различни университети и европейски държави, което спомага за утвърждаването на българската наука като равноправен и търсен партньор в областта на синтеза и изследванията на нови материали.
- Популяризиране на получените резултати чрез прилагането на модерни и съвременни апаратури за изследване и анализ на обектите на проекта чрез Рентгенофазов анализ, Мьосбауерова спектроскопия, Електронен парамагнитен резонанс и Електронна микроскопия.
- Резултатите от проведените научни изследвания са публикувани в международни специализирани научни списания и са докладвани на международни научни конференции и симпозиуми.
- Като реален краен продукт от изпълнението на проекта е разработена технология за получаване на вилемитови керамични пигменти с участието на различни хромофорни елементи - Co, Ni, Mn, Fe и V.

**PROJECT 2018-FRz-02**

**Project title:**  
Development and testing of new willemite ceramic pigments

**Project director:**  
Assoc. prof. Tsvetan Dimitrov PhD

**Project team:**  
Assoc. prof. Miluwa Stancheva, Assoc. prof. Olexandr Zaichuk, Mihail Doynov PhD, Assist. prof. Iliana Nikolova, PhD student Tsvetalina Ibreva, students: Gergana Pencheva, Mehmed Aliiev, Ivan Ivanov, Iskrena Ivanova, Magdalena Todorova, Maria Yordanova, Iva Kostova, Magda Krumova, Maria Stefanova, Atanas Atanasov

**Address:** RU - Branch Razgrad, 47 Aprilsko vastanie boul., 7200 Razgrad, Bulgaria  
**Phone:** +359 84 - 266 067  
**E-mail:** tz.dimitrov@abv.bg

**Project objective:**  
Synthesis and study of new colours willemite ceramic pigments by using of different chromophore elements

**Main activities:**

- Synthesis of willemite ceramic pigments by using of different chromophore elements - specifying the composition and determine the optimal for the synthesis;
- Study of the properties of the obtained pigments by the X-Ray phase analysis, infrared spectroscopy, electronic paramagnetic resonance, photometric measurement of the colour;

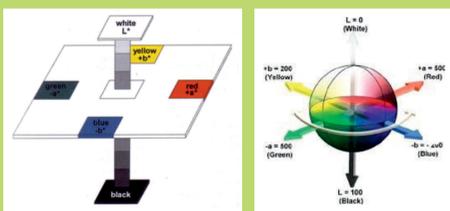
**Main outcomes:**

- Ceramic willemite pigments with different chromophore elements Co, Ni, Mn, Fe and V are synthesized.
- The properties of the obtained pigments by the X-Ray phase analysis, infrared spectroscopy, electronic paramagnetic resonance are being explored, transmission electronic microscopy, photometric measurement of the colour;
- There were semi-industrial tests for application of the synthesized pigments in glazes for faience;

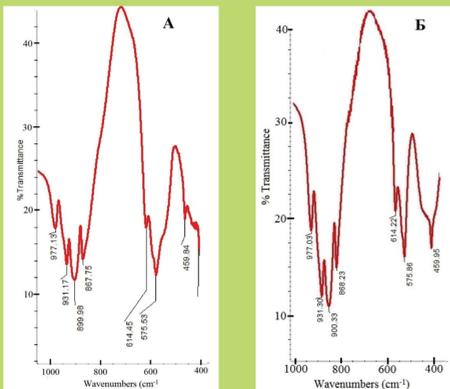
**Publications:**

- Dimitrov Ts., Ts. Ibreva, I. Markovska, Synthesis and study of Co- willemite ceramic pigments, Eurasian Union of Scientists, Monthly scientific journal, 2018, №5, part 2, Chemical Sciences, 55-58, Impact Factor: 0.388 (2018), 55-58
- Ibreva Ts., Ts. Dimitrov, I. Markovska, R. Titorenkova, I. Markovska, E. Tacheva, O. Petrov, Synthesis and characterization of willemite ceramic pigments in the system xCoO<sub>2</sub>(2-x)ZnO.SiO<sub>2</sub>, Bulgarian Chemical Communications, 2018, Volume 50 Special Issue-F, (Impact Factor: 0.242 (2017)), 31-37
- Ibreva Ts., Ts. Dimitrov, I. Markovska, Synthesis and study of Co-doped willemite ceramic pigments with Ni, Mn and Fe, Proceedings University of Ruse "Angel Kanchev", 2018, vol. 57, book 10.3, 2018, 24-29
- Димитров Ц., Цв. Ибрева, А. Заичук, И. Марковска, Е. Карасик, Синтез и изследване железно-вилемитови керамични пигменти, Вопросы химии и химической технологии, 2019, 1, (SCOPUS cited, Impact Factor: 0.05 (2017)), in press
- Ibreva Ts., Ts. Dimitrov, I. Markovska, Synthesis and study of Ni-doped willemite ceramic pigments, Reports Awarded with "Best Paper" Crystal Prize, Proceedings University of Ruse "Angel Kanchev", 2018, vol. 57, in press

**Others:**

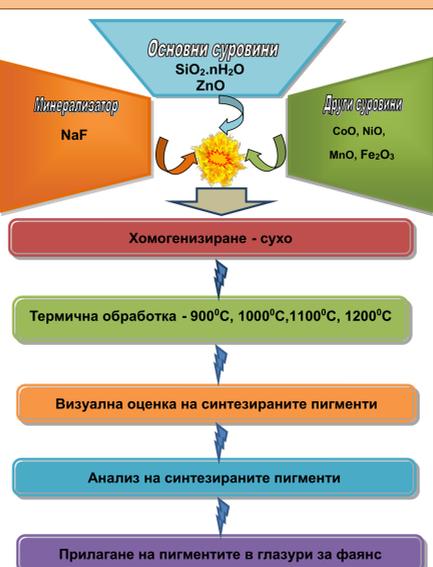


Фиг. 1 Цветово пространство на система CIE Lab



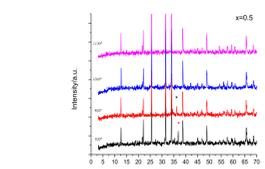
Фиг. 2 ИЧ - спектри на синтезирани пигменти при 1100°C  
А – 0,25CoO.1,75ZnO.SiO<sub>2</sub>, Б – 0,50FeO.1,50ZnO.SiO<sub>2</sub>

**ФИГ.3 ТЕХНОЛОГИЧНА СХЕМА ЗА СИНТЕЗ НА  
ВИЛЕМИТОВИ КЕРАМИЧНИ ПИГМЕНТИ**

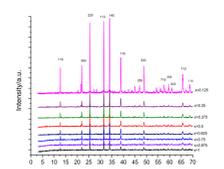


**Таблица 1 Цветови характеристики на  
синтезираните вилемитови пигменти  
изпечени при 1000°C**

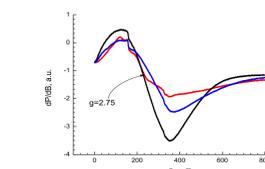
Пигмент - 1000°C	Цвет	L*	a*	b*
0,125CoO.1,875ZnO.SiO <sub>2</sub>		45,55	2,33	-45,25
0,250CoO.1,750ZnO.SiO <sub>2</sub>		46,93	6,52	-48,26
0,375CoO.1,625ZnO.SiO <sub>2</sub>		37,56	13,18	-52,85
0,500CoO.1,500ZnO.SiO <sub>2</sub>		36,09	9,68	-47,22
0,625CoO.1,375ZnO.SiO <sub>2</sub>		32,73	8,75	-44,42
0,750CoO.1,250ZnO.SiO <sub>2</sub>		30,56	5,35	-33,10
0,875CoO.1,125ZnO.SiO <sub>2</sub>		30,44	3,65	-28,27
0,125NiO.1,875ZnO.SiO <sub>2</sub>		67,1	-9,84	-21,18
0,250NiO.1,750ZnO.SiO <sub>2</sub>		60,8	-10,5	-22,47
0,375NiO.1,625ZnO.SiO <sub>2</sub>		58,2	-12,4	-17,54
0,500NiO.1,500ZnO.SiO <sub>2</sub>		53,5	-12,5	-13,78
0,625NiO.1,375ZnO.SiO <sub>2</sub>		52,0	-12,65	-8,49
0,750NiO.1,250ZnO.SiO <sub>2</sub>		50,9	-12,45	-6,75
0,125FeO.1,875ZnO.SiO <sub>2</sub>		48,29	25,68	34,73
0,250FeO.1,750ZnO.SiO <sub>2</sub>		46,08	28,76	31,38
0,375FeO.1,625ZnO.SiO <sub>2</sub>		48,76	20,36	35,27
0,500FeO.1,500ZnO.SiO <sub>2</sub>		42,78	19,73	25,05
0,750FeO.1,150ZnO.SiO <sub>2</sub>		41,16	16,39	21,11



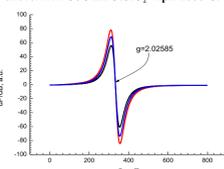
Фиг.4 Рентгенограми на синтезирани вилемитови пигменти в системата 0,5CoO.1,5ZnO.SiO<sub>2</sub> при 800, 900, 1000 и 1100°C - пиковите на ZnO са отбелязани с \*



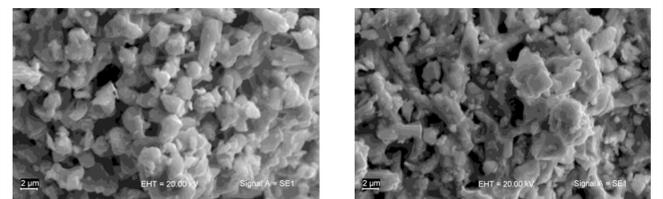
Фиг.5 Рентгенограми на цяла серия синтезирани вилемитови пигменти в системата CoO.ZnO.SiO<sub>2</sub> при 1000°C.



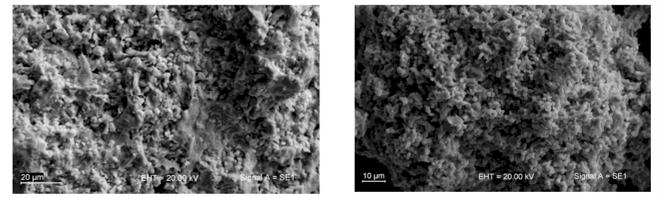
Фиг.6 ЕПР спектър на пигмент 0,5CoO.1,5ZnO.SiO<sub>2</sub> при 295К (черна линия), 210К (синя линия) и 120К (червена линия)



Фиг.7 ЕПР спектър на пигмент 0,5MnO.1,5ZnO.SiO<sub>2</sub> при 295К (черна линия), 210К (синя линия) и 120К (червена линия)



Фиг.8 Микрофотографии на вилемитови пигменти в системата CoO.ZnO.SiO<sub>2</sub> - 1100°C



Фиг.9 Микрофотографии на вилемитови пигменти в системата MnO.ZnO.SiO<sub>2</sub> - 1100°C