

Síntesis de aluminatos de tierras raras tipo perovskita para pigmentos luminiscentes

Barrera González Adail^{1*}, Chávez García María de Lourdes¹, García Mejía Tania Ariadna²
Carreto Cortés José Martín Enrique¹

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Cerámica, Facultad de Química. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

²Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: adailabg2@gmail.com

Recibido:

04/agosto/2019

Aceptado:

08/septiembre/2019

Palabras clave:

Perovskita, luminiscente, combustión

Keywords:

Perovskite, luminescent, combustion

RESUMEN

El interés de este trabajo fue el desarrollo de pigmentos luminiscentes de aluminatos de tierras con estructura perovskita, empleando el método de combustión de geles a partir de los óxidos metálicos, ácido nítrico y urea, a la temperatura de reacción de 500°C. La estructura final se obtuvo a 900°C por 24 h, caracterizada por DRX y FTIR. El color visual se demostró por análisis de UV-Vis y colorimetría CIEL*a*b* para: $\text{Eu}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.93}\text{Er}_{0.07}\text{AlO}_3$ y $\text{Eu}_{0.93}\text{Dy}_{0.07}\text{AlO}_3$, dentro de los tonos blancos; $\text{Pr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{AlO}_3$ en los amarillos y $\text{Pr}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_3$ en los amarillos-marrón. El color se aplicó en cerámica sin vidriar hasta 1000°C. Espectroscopía de emisión de fluorescencia indicó luminiscencia en los aluminatos de Eu^{3+} con Er^{3+} , Gd^{3+} y Dy^{3+} . La síntesis de perovskitas por el método de combustión de geles es más eficiente energéticamente que el método tradicional de estado sólido, que utiliza temperaturas a partir de 1200°C y desde 48 h.

ABSTRACT

The aim of this work was the development of luminescent pigments of earth rare aluminate of perovskite structure by gel combustion method, from metallic oxides, nitric acid and urea as fuel at a reaction temperature of 500°C. The final structure was obtained at 900°C, for 24 h, characterized by DRX and FTIR. The visual color was demonstrated by UV-Vis analysis and colorimetric CIEL*a*b* to $\text{Eu}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.93}\text{Er}_{0.07}\text{AlO}_3$ y $\text{Eu}_{0.93}\text{Dy}_{0.07}\text{AlO}_3$, in the white tones; $\text{Pr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{AlO}_3$ in the yellow and $\text{Pr}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_3$ in the yellow-brown. The color was applied in unglazed ceramic until 1000°C. Fluorescence emission spectroscopy analysis indicated luminescence in the europium aluminates with Er^{3+} , Gd^{3+} and Dy^{3+} . The synthesis of perovskites by the combustion method of gels is more energy efficient than by the traditional solid state method which uses temperatures from 1200°C and from 48 h.

Introducción

Los pigmentos han acompañado la vida del ser humano en el tiempo. La palabra pigmento (latín *pigmentum*) hace referencia al colorante usado en la pintura. Los pigmentos inorgánicos naturales se conocen desde épocas prehistóricas. El ser humano teñía sus cuerpos y en las paredes de las cuevas representaba animales y figuras, escenas de caza y acontecimientos relevantes de su entorno (Sánchez Gómez, 1983). Para lo cual se usaban tonos negros, rojos, amarillos y pardos, obtenidos mediante la pulverización de arcillas rojas y óxidos de hierro naturales; así como, los colores hechos con cal y carbón vegetal, entre otros (Gayo, 2017). El desarrollo en el campo de los pigmentos se inició durante el Renacimiento; posteriormente, a partir del siglo XX, los pigmentos se volvieron sujetos de investigación y, las innovaciones científicas y tecnológicas ayudaron a obtener pigmentos durables, de costo bajo y sin toxicidad, por medio de procesos amigables con el entorno, evitando la contaminación (Zhuravlev et al., 2016).

Un pigmento cerámico es una sustancia inorgánica colorida, que se origina al reaccionar óxidos metálicos, exponiéndola a temperaturas altas. Algunos de los requerimientos para que una sustancia funcione como un pigmento cerámico son los siguientes (Gayo, 2017).

- Estabilidad estructural en función de la temperatura.
- Estabilidad frente al calor, de tal forma que se conserve el color.
- Resistencia a la abrasión, al agrietamiento, a los agentes atmosféricos y, los ambientes ácidos y básicos, entre otros.

Un pigmento cerámico está formado por una red cristalina, en donde se integra el componente colorante o pigmentante, conocido como el cromóforo por lo general un catión de transición.

Algunas clasificaciones consideran a los cromóforos, como sistemas simples o compuestos. Los sistemas simples se refieren a los óxidos de metales de transición que, imparten color al introducirse en un vidrio o un esmalte. Los compuestos son estructuras cristalinas que integran a los cationes cromóforos para obtener una coloración (G. Monros, 2013); dentro de los que se encuentran: la estructura del granate, $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, la cual incorpora a los cationes cromóforos del tipo Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ; $y = Al^{3+}$, Fe^{3+} , Cr^{3+} , (Galindo et al., 2007); la espinela, $MgAl_2O_4$, al Cr^{3+} (Doynov et al., 2016), y el zircón, $ZrSiO_4$, al Fe^{3+} (Wang et al., 2019) entre otras.

Las condiciones económicas, de las últimas dos décadas, han dictado tres direcciones para la producción de pigmentos, las cuales son: la de economizar la manufactura de los pigmentos; el descubrimiento y

desarrollo de pigmentos nuevos con características de rendimiento alto y, las regulaciones ecológicas y toxicológicas, que ayuden a reemplazar pigmentos tóxicos (Monros et al., 2011; Shirpour et al., 2007). En donde se elimine la adición de metales pesados y se mantenga la misma coloración y propiedades de los pigmentos; lo que se ha ido efectuado con la sustitución apropiada de elementos, principalmente del tipo de los lantánidos. Así, algunos pigmentos con estructura tipo perovskita cubren estos requerimientos.

Los pigmentos de tipo perovskita han llamado la atención, debido a que entran en la clasificación de materiales multifuncionales, término utilizado en los materiales con propiedades múltiples, como son:

Las pigmentantes, (Stobierska et al., 2006; Gargori et al., 2012).

Las catalíticas (Gallego et al., 2010).

Las ópticas (Yamamoto et al., 2002; Yamamoto et al., 2002).

Las anticorrosivas aplicadas en recubrimientos protectores; electrónicas y optoelectrónicas en vitrocerámicas y en celdas solares (Dávila et al., 2011; Jose et al., 2019; Petrović et al., 2015), por mencionar algunas.

La perovskita, con estructura de fórmula $CaTiO_3$, es un mineral que se encuentra en la corteza terrestre, la descubrió el mineralogista Ruso Gustav Rose, en 1839. La denominación se ha extendido no sólo a los minerales, sino a un conjunto de sustancias, que poseen esta estructura, de fórmula general ABX_3 ; en donde, $A=Ca^{2+}$, $B=Ti^{4+}$ y $X=O^{2-}$, la cual se describe como una celda cubica, con tres elementos químicos diferentes en una proporción 1:1:3; para la cual B es un catión metálico pequeño, dentro de los sitios octaédricos, con carga: 1+, 2+, 3+, 4+, 5+, (Moure & Peña, 2015b); los sitios catiónicos A mono, di o trivalentes son de tamaño mayor, presentan coordinación doce y, en tanto X es un anión, por lo general oxígeno, figura 1.

Las perovskitas tendrán colores y propiedades diferentes, en función de la variación en la composición para las posiciones de A y B. Algunas perovskitas que, en su estructura poseen cationes metálicos de tierras raras, muestran propiedades de luminiscencia, efecto de su capa electrónica f parcialmente llena, así como, de la transferencia de carga oxígeno-metal y metal-metal.

Los estudios de las perovskitas que contienen Eu^{3+} han aumentado de forma considerable, debido a la emisión de luz roja característica de los aditivos luminiscentes, en la producción de lámparas de vapor de mercurio y diodos de emisión de luz (LED); lo que ha confirmado a las tierras raras como candidatos para obtener materiales fotoluminiscentes (Aubouy & Paz, 2006).

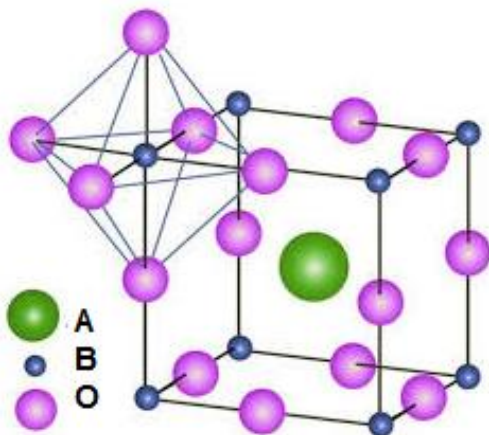


Figura 1. Estructura perovskita ABO_3 (Sánchez, 2017).

La síntesis de pigmentos, con estructura de perovskita, se ha realizado por reacciones en estado sólido a partir de composiciones estequiométricas de óxidos metálicos, expuestos a temperaturas superiores a 1000°C , con calentamientos y moliendas múltiples, necesarias para superar la barrera de difusión de los sólidos, durante varios días (Lee, 2012). Otros métodos de síntesis han sido, a través de precursores por precipitación, la ruta de citratos por sol-gel, el de hidracina, la pirolisis y la combustión, entre otras. El de combustión de geles se ha considerado accesible, rápido y económico (Patil et al., 2002; Moure & Peña, 2015^a).

En el desarrollo del método de combustión, la reacción se induce entre un oxidante y un combustible orgánico, la cual se lleva a cabo a la temperatura de descomposición del combustible, en cuestión de minutos; lo que se traduce, en un ahorro de tiempo y energía considerable (Patil et al., 2002). Dentro de los oxidantes, se encuentran los nitratos metálicos o los óxidos metálicos previamente reaccionados o in situ con HNO_3 y entre los combustibles orgánicos están: la urea, la carbohidrazida, oxalil dihidrazida, el TFTA (tetraformato de triazina) y la glicina, utilizados por su exotermicidad alta (Patil et al., 2002).

La percepción del color al ojo humano es subjetiva; la cuantificación de las tonalidades se realiza por colorimetría, a través del sistema CIE (Commission Internationale L'Eclairage, por sus siglas en francés; <http://www.cie.co.at/>), el cual define los patrones para la especificación numérica del color. En el caso de los pigmentos, su característica es la habilidad para absorber la luz visible selectivamente, en la región de 380 a 780 nm; ya que uno de los problemas en la tecnología del color era la obtención de un color específico. Por medio de la aplicación de las coordenadas cromáticas se ha posibilitado su estudio, a través de los sistemas de

medición del color por técnicas espectroscópicas (Vicente, 2016).

La medición de los parámetros se determina con la curva de reflectancia, respecto a una superficie ideal blanca. El sistema unificado de evaluación de color se conoce con el nombre de sistema $\text{CIE}^*a^*b^*$; estos parámetros colorimétricos: L^* indica la claridad, con mayor o menor brillo, oscila de $L^*=0$ (negro) a $L^*=100$ (blanco); a^* y b^* indican la tonalidad: $a^*<0$ verde, $a^*>0$ rojo; $b^*>0$ amarillo, $b^*<0$ azul. El conjunto (a^*, b^*) recibe el nombre de *Cromaticidad* y junto con la *Claridad* definen el color de un estímulo (Vicente, 2016)

El interés de este trabajo fue desarrollar pigmentos de tipo perovskita con propiedades luminiscentes, de aluminatos de tierras raras del tipo: $\text{Eu}_{0.93}\text{Pr}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.93}\text{Er}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{PrAl}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_3$, $\text{Pr}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$, por medio del método de combustión de geles, a través de la reacción directa de los óxidos metálicos, junto con el ácido nítrico y la urea como combustible. La caracterización de las fases y los modos de vibración estructural se realizó por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR); las propiedades de luminiscencia y el color se analizaron, por espectroscopía de emisión de fluorescencia UV y análisis de espectroscopía de luz UV-vis, junto con el cálculo de las coordenadas cromáticas CIE, respectivamente. La fuerza del color de los pigmentos se observó por su aplicación sobre una superficie cerámica sin vidriar.

Metodología

Material

Los reactivos utilizados fueron grado analítico: óxido de gadolinio, Gd_2O_3 ; óxido de europio, Eu_2O_3 ; óxido de disprosio, Dy_2O_3 ; óxido de erbio Er_2O_3 ; nitrato de aluminio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Agua desionizada, H_2O ; ácido nítrico, HNO_3 ; y, urea CH_4NO_2 , como combustible.

Equipo

Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La caracterización de las fases se realizó, en un difractómetro Siemens D5000, radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ filtrada con Ni, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, con una constante de tiempo de 0.4 s, una constante de paso angular de 0.02 a 30 Kv y 25 mA, de 10° a 70° de 2θ .

Espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR)}

La identificación de los modos de vibración estructural se efectuó en un equipo Fourier, Bruker Vector 22 FTIR, en el infrarrojo medio de 4000 a 400 cm^{-1} .

Espectroscopía de UV-vis (UV-vis)

La identificación de color por el espectro de reflectancia difusa y las coordenadas cromáticas CIEL*a*b*, en un equipo Cary 5000, sobre iluminación de D₆₅ y un ángulo de observación estándar de 10°.

Espectroscopía de emisión de fluorescencia UV

El análisis de emisión de fluorescencia se realizó con un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000, con excitación a 260 nm.

La síntesis de la perovskita de Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO₃ se realizó, por medio de la reacción de los óxidos, Eu₂O₃, Gd₂O₃, con ácido nítrico hasta su disolución, con adición posterior de la urea y agua desionizada, a una temperatura no mayor a 70°C, por 10-15 min. La reacción continuó al someterla a 500°C, la diferencia de temperatura generó un choque térmico, con la expulsión de los gases nitrosos que promovieron la formación de una espuma y la expansión de la muestra. Y finalmente, la ignición por medio de una flama rápida y brillante resultado de la reacción exotérmica inmediata, de 5 a 10 seg aproximadamente. La espuma seca se molturó para su caracterización por DRX, FTIR, espectroscopía de emisión de fluorescencia y observación con la lámpara de UV-vis de 254 nm y 365 nm. El mismo procedimiento se llevó a cabo para las perovskitas de: Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO₃, Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO₃, PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O₃, Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO₃.

Resultados y discusión

Caracterización

Difracción de rayos X, DRX

Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO₃

El análisis por difracción de rayos X (DRX) para el compuesto Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO₃, a 500°C, figura 2, mostró señales correspondientes a una fase de tipo perovskita ortorrómbica de composición Eu_{0.5}Dy_{0.5}AlO₃ (d_{hkl}(Å): 2.631_x, 3.727₅, 1.514₄, JCPDS 00-064-0249); con señales adicionales de intensidad menor, de los óxidos de europio y disprosio Eu₂O₃ (d_{hkl}(Å): 3.084_x, 2.948₉, 2.764₇; JCPDS 00-034-0072), Dy₂O₃ (d_{hkl}(Å): 2.721_x, 2.939₉, 3.002₉; JCPDS 04-001-8731), respectivamente; debido a la mezcla de fases, la reacción se completó, con un tratamiento térmico, desde 600°C a 1060°C; con el seguimiento, de la reacción por DRX. Este estudio mostró que, con el aumento de temperatura, se perfiló una fase a partir de los 900°C, lo que sugirió la obtención de la perovskita Eu_{0.5}Dy_{0.5}AlO₃, figura 4.

Eu_{0.95}Gd_{0.07}AlO₃

Para la perovskita Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO₃ el difractograma mostró una fase, con señales intensas y definidas, figura 2, de una perovskita ortorrómbica de Eu_{0.5}Gd_{0.5}AlO₃, (d_{hkl}(Å): 3.724₈, 2.635_x, 1.522₃; JCPDS 00-064-0716). Con señales en proporción menor, de los óxidos de europio y gadolinio: Eu₂O₃ (d_{hkl}(Å): 3.084_x, 2.948₉, 2.764₇; JCPDS 00-034-0072); Gd₂O₃ (d_{hkl}(Å): 2.949_x, 3.333₄, y 3.844₂; JCPDS 00-024-0430), respectivamente; lo que sugirió una reacción parcial. La cual, se completó, con un tratamiento térmico, desde 600°C a 1060°C hasta la formación de una fase a partir de los 900°C, relacionada a la perovskita, Eu_{0.95}Gd_{0.07}AlO₃, figura 4.

Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO₃

La composición Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO₃, a 500°C, por DRX, figura 2, mostró señales intensas y definidas de una fase de tipo perovskita ortorrómbica, Eu_{0.5}Er_{0.5}AlO₃ (d_{hkl}(Å): 2.627_x, 3.722₅, 1.861₃, JCPDS 00-065-0482); y otras, de intensidad menor, pertenecientes a los precursores de, Eu₂O₃ (d_{hkl}(Å): 3.084_x, 2.948₉, 2.764₇; JCPDS 00-034-0072) y Er₂O₃ (d_{hkl}(Å): 2.875_x, 3.020₃, 1.513₁ JCPDS 00-019-0452), respectivamente. La reacción se sometió, desde 600°C a 1060°C; hasta la formación de la fase de perovskita, Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO₃, a 900°C, figura 4.

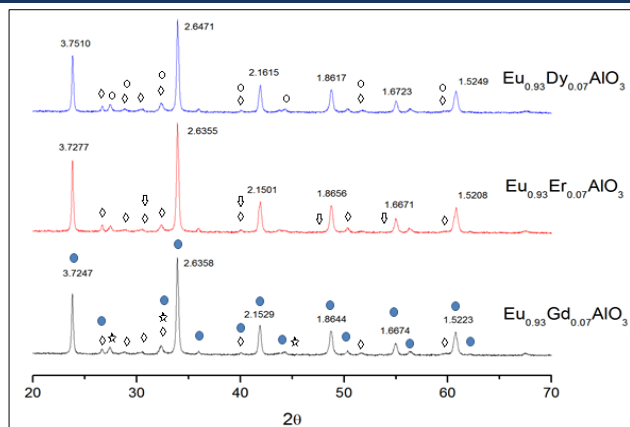
Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO₃

El difractograma para la muestra Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO₃, a 500°C, figura 3, presentó señales equiparables, con la de la fase de tipo perovskita ortorrómbica de Pr_{0.8}Eu_{0.2}AlO₃ (d_{hkl}(Å): 2.652_x, 1.880₃, 3.760₃ JCPDS 00-061-0266); junto con otras, pertenecientes a Eu₂O₃ (d_{hkl}(Å): 3.137_x, 2.718₃, 1.921₄ JCPDS 00-034-0392).

Se realizó un barrido de temperatura desde 600°C hasta 1060°C para completar la reacción, lo que se obtuvo a 900°C, con la fase de Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO₃, figura 4.

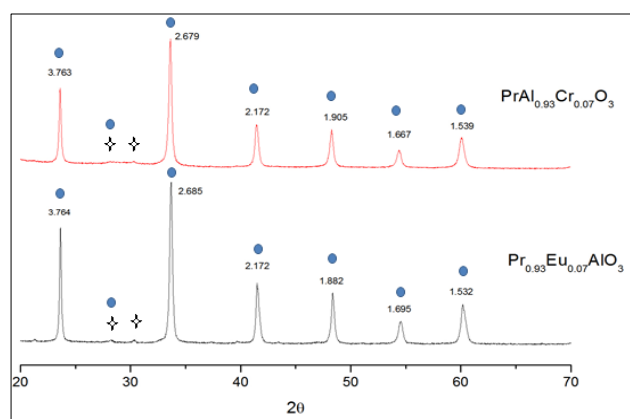
PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O₃

En la muestra PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O₃ obtenida a 500°C, por DRX, se identificaron señales intensas y definidas de una fase de tipo perovskita ortorrómbica comparables a PrAl_{0.94}Cr_{0.06}O₃ (d_{hkl}(Å): 2.655_x, 2.667₉, 3.764₈, JCPDS 01-074-9792); con algunas, del Pr₂O₃ (d_{hkl}(Å): 2.920_x, 3.010₄, 1.929₄ JCPDS 00-006-0410), figura 3, por lo que se sometió a temperaturas, desde 600°C hasta 1060°C, la reacción se completó a 900°C mostrando la fase perteneciente al PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O₃, figura 4.



◇ Eu₂O₃, ☆ Gd₂O₃, ∇ Er₂O₃, ○ Dy₂O₃, ● Perovskita de interés.

Figura 2. Difractogramas de rayos X de las perovskitas de Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO₃, Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO₃, Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO₃, a 500°C.



◇ Pr₂O₃, ● Perovskita de interés.

Figura 3. Difractogramas de rayos X de las perovskitas Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO₃ y PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O₃, a 500°C.

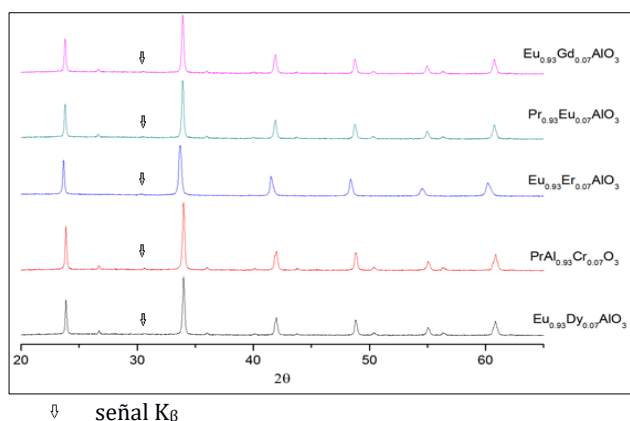


Figura 4. Difractograma de las perovskitas Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO₃, Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO₃, Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO₃, PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O₃, Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO₃, a 900°C.

Espectroscopía de absorción infrarroja, FTIR

El análisis por FTIR, para Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO₃, mostrado en la figura 5, presentó señales de vibración de estiramiento en 486 cm⁻¹ y 551 cm⁻¹, debidas al enlace Al-O; además de la señal en 548 cm⁻¹ debida Eu-O y Dy-O, (Saji et al., 2016).

Para Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO₃, se observaron las señales de vibración de estiramiento características, de los enlaces del ion metálico y el oxígeno: en 653 cm⁻¹ y 486 cm⁻¹ para el O-Al y en 548 cm⁻¹ al Eu-O y Er-O, figura 3.

La muestra Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO₃ a 1060°C mostró las señales de vibraciones de estiramiento tanto en 651 cm⁻¹ y en 489 cm⁻¹, pertenecientes al enlace Al-O; como en 549 cm⁻¹ relacionado a la unión Gd-O (Matos et al., 2011), figura 5.

En el análisis del Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO₃, por FTIR, figura 5, se identificaron las señales de estiramiento de las interacciones relacionados a los enlaces en 651 cm⁻¹ y 28 cm⁻¹ para el Al-O y para PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O₃; junto con las señales de estiramiento en 672 cm⁻¹, de los enlaces Al-O, Cr-O y en 470 cm⁻¹ las, del Pr-O, figura 5.

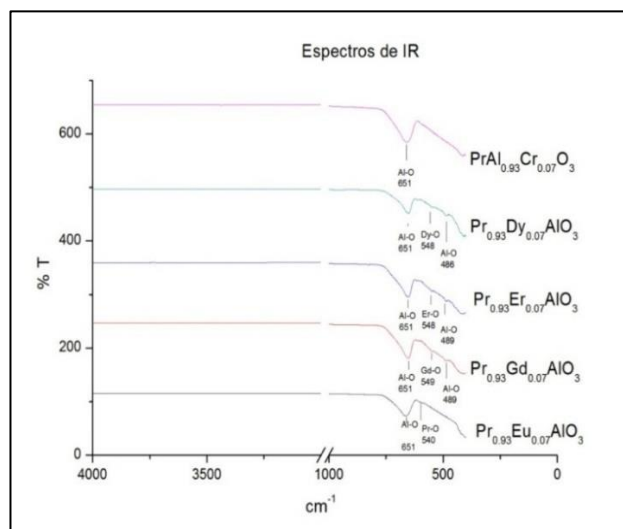


Figura 5. Espectro de absorción de FTIR de las perovskitas Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO₃, Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO₃, Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO₃, PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O₃, Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO₃.

Caracterización colorimétrica y propiedades pigmentantes

Los pigmentos después de su molturación, por inspección visual, distinguieron sus tonalidades siguientes: 1) Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO₃, blanca; 2) Eu_{0.93} Dy_{0.07}AlO₃, beige; 3) Eu_{0.93} Er_{0.07} AlO₃, rosa; 4) Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO₃, amarillo y, 5) PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O₃, marrón, imagen 1.



Imagen 1. Color desarrollado por los pigmentos: 1) $\text{Eu}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{AlO}_3$, 2) $\text{Eu}_{0.93}\text{Dy}_{0.07}\text{AlO}_3$, 3) $\text{Eu}_{0.93}\text{Er}_{0.07}\text{AlO}_3$, 4) $\text{Eu}_{0.93}\text{Pr}_{0.07}\text{AlO}_3$, 5) $\text{PrAl}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_3$.

El color se asignó a las perovskitas con el programa *ColorCalculator 7.59*, de acuerdo a la longitud de onda de absorción de luz UV-vis, obteniendo los diagramas de color CIE. El espacio de color se observó en los mapas cromáticos x, y, figura 6 a 8, con su código CIEL*a*b en la tabla 1. En los mapas cromáticos, el punto señala el espacio de color para cada sistema, para $\text{Eu}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.93}\text{Er}_{0.07}\text{AlO}_3$ y $\text{Eu}_{0.93}\text{Dy}_{0.07}\text{AlO}_3$, se ubicó dentro de los tonos blancos, figura 6 y 7; para $\text{Pr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{AlO}_3$ en los tonos amarillos, figura 6 y para $\text{PrAl}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_3$ en los amarillos-marrón, figura 8; confirmando así las observaciones visuales, imagen 1.

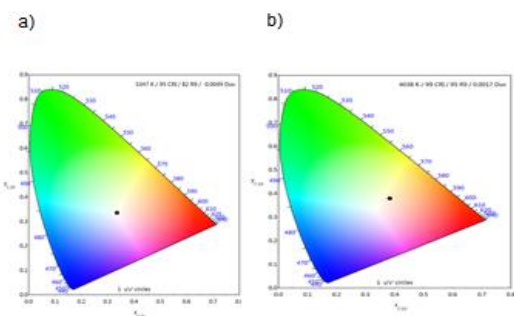


Figura 6. Diagrama CIE para, a) $\text{Eu}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{AlO}_3$, b) $\text{Pr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{AlO}_3$.

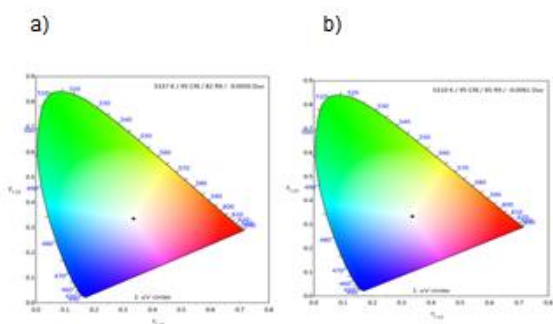


Figura 7. Diagrama CIE, a) $\text{Eu}_{0.93}\text{Er}_{0.07}\text{AlO}_3$, b) $\text{Eu}_{0.93}\text{Dy}_{0.07}\text{AlO}_3$.

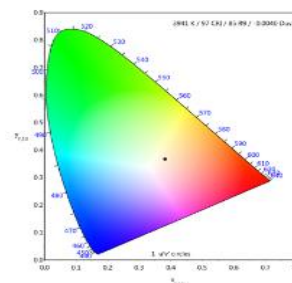


Figura 8. Diagrama CIE para $\text{PrAl}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_3$.

Tabla 1. Coordenadas de color CIEL*a*b* de los pigmentos con estructura perovskita.

Muestra	L*	a*	b*
$\text{Eu}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{AlO}_3$	100	9.1444	6.4839
$\text{Eu}_{0.93}\text{Dy}_{0.07}\text{AlO}_3$	100	9.2963	6.4842
$\text{Eu}_{0.93}\text{Er}_{0.07}\text{AlO}_3$	100	10.4147	5.9788
$\text{PrAl}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_3$	100	14.0492	28.7076
$\text{Pr}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$	100	8.4924	33.1594

La aplicación de los pigmentos en superficies cerámicas sin vidriar a 1000°C , durante 24 h, fue exitosa desarrollando tonalidades estables, sin alteración en el color, con el aumento en su intensidad, por lo que se considera que los pigmentos con estructura perovskita son adecuados para desarrollar color en cerámica sin vidriar, figura 9.

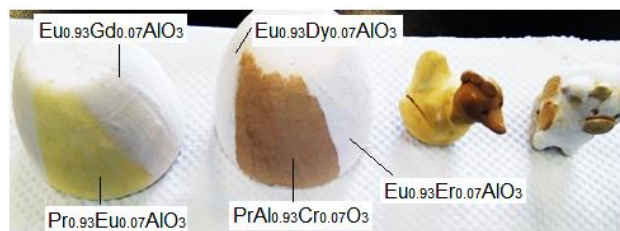


Figura 9. Piezas de cerámica con aplicación de pigmentos tipo perovskita en su superficie.

Luminiscencia

El análisis de emisión de fluorescencia UV para las perovskitas $\text{Eu}_{0.93}\text{Pr}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.93}\text{Er}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{PrAl}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_3$, $\text{Pr}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$, figura 10, mostró señales múltiples, a partir de los 580 nm, relacionadas a las transiciones, pertenecientes a los iones de Eu^{3+} , como se describe a continuación: la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ a 591 nm se atribuyó al dipolo magnético permitido, sin restricción por simetría (Matos et al., 2011; Lojpur et al., 2016); las señales, alrededor de 600 a 610 nm, a las transformaciones energéticas del Eu^{3+} hacia la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, por el dipolo eléctrico; en 660 nm aproximadamente, a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$; y, alrededor de 690 nm, a las $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, (Sandeep et al., 2015; Oliveira

et al., 2009). Estas transiciones electrónicas se atribuyeron al Eu^{3+} , que van, desde $^5\text{D}_0$ a $^7\text{F}_j$ con $J=0-4$; dado que las contribuciones de: Gd^{3+} , Dy^{3+} y Er^{3+} , no se percibieron, debido a que su proporción fue menor, por lo que su señal se encontró enmascarada, por su ubicación en el mismo intervalo de longitud de onda, con respecto al Eu^{3+} , (Huang et al., 2014); Sajwan et al., 2017; Remya et al., 2014). En el caso de los aluminatos con Pr^{3+} , su espectro de emisión no mostró señales, figura 10. Una explicación a esto se muestra en una publicación en donde se obtuvo una respuesta de emisión entre 530 a 728, con una energía de excitación de 438 nm; mientras que en el trabajo presente se excitó a 260 nm, sin observar emisión (Feng, Feng, & Wang, 2015); lo que se comprobó, por medio de la observación visual con la lámpara de UV-vis, para las longitudes de onda tanto para 254 nm, como para 365 nm, en donde no hubo luminiscencia. En el caso del $\text{Pr}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$, a pesar de contener Eu^{3+} hubo ausencia de emisión, debido a que la proporción del mismo fue pequeña.

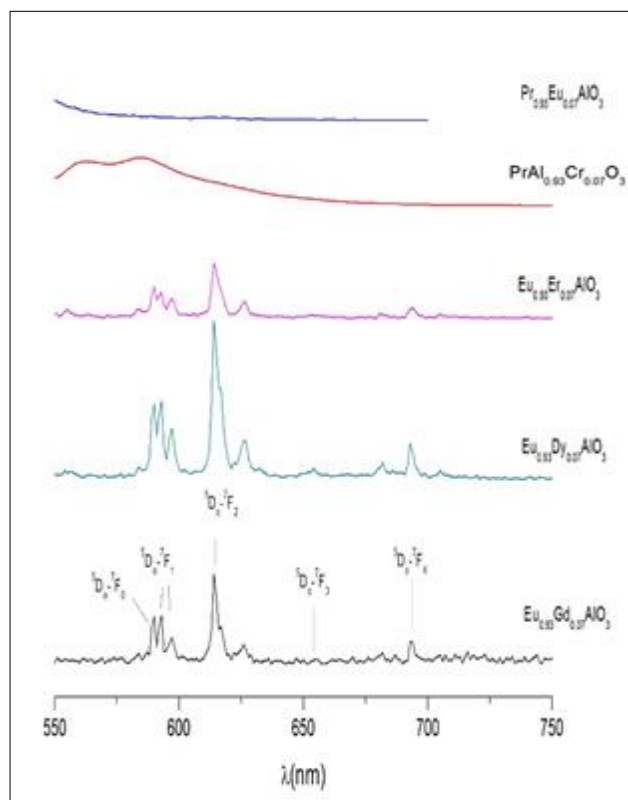


Figura 10. Espectros de emisión de fluorescencia pertenecientes a los aluminatos sintetizados.

Conclusiones

Nuevos pigmentos cerámicos con estructura de perovskita se sintetizaron, con composición $\text{Eu}_{0.93}\text{Pr}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.93}\text{Er}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{PrAl}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_3$, $\text{Pr}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$, por el método de

combustión de geles, a una temperatura de reacción de 500°C , temperatura de ignición de la urea; obteniendo cristalización a 900°C , por 24 h. Las fases fueron confirmadas por su análisis de DRX y FTIR. Las perovskitas multifuncionales sintetizadas presentaron color y luminiscencia.

El color se analizó por espectroscopía de UV-Vis y pruebas de colorimetría $\text{CIEL}^*a^*b^*$ en donde los tonos blancos se observaron para las perovskitas de $\text{Eu}_{0.93}\text{Pr}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.93}\text{Er}_{0.07}\text{AlO}_3$; los tonos amarillos para $\text{PrAl}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_3$ y los amarillos-marrón para $\text{Pr}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{AlO}_3$. Los pigmentos se aplicaron en cerámica sin vidriar, las pruebas de estabilidad de los colores fueron a 1000°C , temperatura máxima de prueba de los experimentos.

El análisis por espectroscopía de emisión de fluorescencia para, los aluminatos con europio, presente en las muestras: $\text{Eu}_{0.93}\text{Pr}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.93}\text{Er}_{0.07}\text{AlO}_3$, en una proporción de 93% m/m, indicó luminiscencia.

El método de síntesis de combustión de geles, con respecto al tradicional de estado sólido es una alternativa en la preparación de los pigmentos cerámicos, con controles estrictos y reproducibles de sus propiedades funcionalizados con rendimientos superficiales y energéticos mejorados.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento del Proyecto PAPIME (PE207718) de la UNAM y el apoyo del PAIP 5000-9038 de la Facultad de Química, UNAM. Los autores agradecen a la M. en C. Salcedo y a la Q. Gutiérrez, de la USAI, Facultad de Química, UNAM. Al Dr. Flores y a la Dra. Islas del LUCE, del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM.

Referencias

- Aubouy L., Paz A. (2006). Investigación Química Europio: Naturaleza, luminiscencia y aplicaciones. *Investigación Química*, 102(iii), 40-45.
- Dávila J., Galeas S., Guerrero V., Pontón P., Rosas N., Sotomayor V., Valdivieso C. (2011). Nuevos Materiales: Aplicaciones Estructurales E Industriales.
- Doynov M., Dimitrov, T., Kozhukharov, S. (2016). Alternative technological approach for synthesis of ceramic pigments by waste materials recycling. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio*, 55(2), 63-70.
- Feng X., Feng W., Wang K. (2015). Experimental and theoretical spectroscopic study of praseodymium(III) doped strontium aluminate phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 628, 343-346.

- Galindo R., Llusar M., Tena M. A., Monrós G., Badenes J. A. (2007). New pink ceramic pigment based on chromium (IV)-doped lutetium gallium garnet. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(1), 199–205.
- Gallego J., Daza C., Molina R., Batiot-dupeyrat C., Mondragon F. (2010). Reformado de metano en seco utilizando Ce ó Pr y B: Co ó Mg) como precursores del catalizador Dry reforming of methane with La 1-X A X NiO₃ and LaNi 1-X B X O₃ (A : Ce or Pr and B : Co or Mg) perovskites as catalysts precursors. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 3, 9–18.
- Gargori C., Galindo R., Cerro S., Llusar M., García A., Badenes J., Monrós G. (2012). Obtención de pigmentos cerámicos de perovskita CaTiO₃ dopada con cromo y vanadio por descomposición metal-orgánica (MOD). *Boletín de La Sociedad Espanola de Ceramica Y Vidrio*, 51(6), 343–352.
- Gayo G. X. (2017). Fabricación de pigmentos ceramicos con criterios sustentables, 207.
- Huang Y., Tao Y., Wang X.-L., Tang P., Yan, Z., Gao Z.-H., Fu W.-F. (2014). Hydrothermal synthesis, morphology and luminescent properties of GdAlO₃:Eu³⁺ microcrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 614, 40–43.
- Jose S., Joshy D., Narendranath S. B., Periyat P. (2019). Recent advances in infrared reflective inorganic pigments. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 194(September 2018), 7–27.
- Lee J. S. (2012). Molten salt synthesis of gadolinium aluminate powders. *J of Cer Proc Res*, 13(5), 627–630.
- Lojpur V., Čulubrk S., Medić M., Dramicanin M. (2016). Luminescence thermometry with Eu³⁺ doped GdAlO₃. *Journal of Luminescence*, 170, 467–471.
- Matos M.G., Calefi P.S., Ciuffi K. J., Nassar E.J. (2011). Synthesis and luminescent properties of gadolinium aluminates phosphors. *Inorg. Chimica A*, 375(1), 63–69.
- Monrós G., Calbo J., Tena M. A., Llusar M., Vicente M. (2011). Caracterización medioambiental de residuos de pigmentos cerámicos. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio*, 41(3), 311–317.
- Moure C., Peña O. (2015a). Progress in Solid State Chemistry Recent advances in perovskites: *Processing and properties*. *Prog. in Solid State Chemistry*, 43(4), 123–148.
- Moure C., Peña O. (2015b). Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry*, 43(4), 123–148.
- Oliveira H.H.S., Cebim M A., Da Silva A A., Davolos M.R. (2009). Structural and optical properties of GdAlO₃:RE³⁺ (RE=Eu or Tb) prepared by the Pechini method for application as X-ray phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 488(2), 619–623.
- Patil K. C., Aruna S. T., Mimani T. (2002). Combustion synthesis: An update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(6), 507–512.
- Petrović M., Chellappan V., Ramakrishna S. (2015). Perovskites: Solar cells & engineering applications-materials and device developments. *S Energy*, 122, 678–699.
- Remya G. R., Solomon S., Thomas J. K., John A. (2014). Optical properties of PrAlO₃ nano ceramic, 102, 102–105.
- Saji S.K., Raju K., Warier P.R.S. (2016). Structural and optical characterization of DyAlO₃ perovskite powders obtained by combustion synthesis. *AIP Conference Proceedings*, 1728, 4–8
- Sajwan R.K., Tiwari S., Harshit T., Singh A. K. (2017). Recent progress in multicolor tuning of rare earth-doped gadolinium aluminate phosphors GdAlO₃. *Optical and Quantum Electronics*, 49. Springer US.
- Sánchez E. (2017). Perovskita : historia y fundamentos . Espectro de radiación solar.
- Sánchez Gómez J. L. (1983). Acerca de la coloración en las pinturas rupestres prehistóricas. *Zephyrus*, XXXVI(1933), 245–253.
- Sandeep Rai D. P., Shankar A., Ghimire M. P., Khenata R., Thapa R.K. (2015). Study of electronic and magnetic properties in 4f electron based cubic EuAlO₃: A first-principles calculation. *Physica Scripta*, 90(6).
- Shirpour, M., Sani, M. A. F., & Mirhabibi, A. (2007). Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite YAlO₃ structure. *Ceramics International*, 33(8), 1427–1433.
- Stobierska E., Lis J., Bučko M. M., Gubernat A. (2006). Ceramic Pigments with Perovskite Structure. *Advances in Science and Technology*, 45, 276–280.
- Vicente J. (2016). TALLER sobre EL COLOR y su MEDICIÓN, 13–27. Retrieved from
- Wang Y., Wang Q., Chang Q., Wang Y., Zhao Y., Wang X., Wang Y. (2019). Chromatic study on the coloration mechanism of iron zircon pigment. *Materials Chemistry and Physics*, 235(March), 121740.
- Yamamoto H., Okamoto S., Kobayashi H. (2002). Luminescence of rare-earth ions in perovskite-type oxides: From basic research to applications. *Journal of Luminescence*, 100(1–4), 325–332.
- Zhuravlev V.D., Bamburov, V.G., Ermakova L.V., Lobachevskaya N.I. (2016). Synthesis of functional materials in combustion reactions. *Physics of Atomic Nuclei*, 78(12), 1389–1405.