

Estudio espectroscópico y morfología de vidrios de vanadato y wollastonita-2m

García-Amaya I. V., Paz-Moreno F. A.

Departamento de Geología, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México

Alvarado-Rivera J. †, Acosta-Enríquez M. C., Zayas Ma. E. *

Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México

Gámez-Corrales R., Manzanares-Martínez M. B.

Departamento de Física, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México

Álvarez-Montaña V. E.

Departamento de Investigación en Polímeros, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México

Lozada R.

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México

(Recibido: 30 de agosto de 2014; Aceptado: 17 de noviembre de 2014)

Wollastonita del yacimiento la Encarnación de Villa Juárez, Hidalgo, México fue usada como materia prima para fabricar vidrio usando como óxido formador el V_2O_5 . El proceso de fusión de polvos se llevo a cabo a 1350°C . Los vidrios obtenidos fueron de color ámbar, gris y negro; cabe mencionar que los vidrios más transparentes son los que contienen una proporción de 60 a 65% en peso de V_2O_5 y 40 a 35% en peso de wollastonita. Los patrones de difracción de rayos X revelan que hay wollastonita-2M y una fase cristalina ortorrómbica que puede atribuirse a VO_2 . FT-IR y espectroscopia Raman muestran la presencia de grupos metavanadatos y pirovanadatos. Por otro lado, en microscopia electrónica de barrido se detecta separación de fase goticular debido a inmiscibilidad líquido-líquido. El análisis por XPS del pico V $2p_{3/2}$ y su ajuste mostró la presencia de iones V^{4+} y V^{5+} en todos los vidrios. Además se realizó el análisis del pico O 1s para estimar la relación de oxígenos puente y no puente.

Palabras clave: Vanadatos; Wollastonita; Vidrios

Wollastonite from Encarnación Villa Juárez deposit located in Hidalgo, Mexico was used as raw material to fabricate glass using V_2O_5 as former oxide. Powder fusion at 1350°C was carried out for glass fabrication. The obtained glasses were of amber, gray and black color; the most transparent glasses are those with a composition of 60 to 65% wt. of V_2O_5 and 40 to 35 % wt. of wollastonite. XRD patterns of the samples show the presence of wollastonite-2M and the VO_2 orthorhombic crystalline phase. FT-IR and Raman spectroscopies revealed the formation of metavanadates and pirovanadates groups. In addition, drop of phase separation caused by liquid-liquid immiscibility was observed by scanning electron microscopy imaging. XPS analysis was carried out to analyze vanadium oxidation state and bonding and non-bonding oxygen estimation. The curve fitting of the high resolution spectra of the V $2p_{3/2}$ peak showed the presence of V^{4+} and V^{5+} vanadium oxidation states for all glasses.

Keywords: Vanadates; Wollastonite; Glasses

1. Introducción

De los óxidos pentavalentes formadores de vidrio después del pentóxido de fósforo, es el pentóxido de vanadio quien ha recibido un gran interés debido a que ha servido de base para la preparación de numerosos vidrios semiconductores [1]. En particular, los vidrios de vanadato mezclados con los tradicionales óxidos formadores (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) de vidrio u óxidos modificadores (BaO , CaO , CdO), donde el V_2O_5 actúa como un formador de red vítrea, exhibe propiedades semiconductoras debido a la presencia de los iones V^{4+} y V^{5+} . La interacción fonón-electrón es bastante fuerte y forma pequeños polarones, y la conducción eléctrica ocurre por el salto de estos

polarones entre los iones V^{4+} y V^{5+} , en el régimen adiabático y no adiabático [2-4]. Sin embargo se sigue estudiando el mecanismo del polarón en este tipo de vidrios [5-7]. En realidad pocos estudios de la estructura de vidrios de vanadato han sido reportados [8-11]. Lo que se tiene claro de las investigaciones acerca de estos materiales es que la estructura de los vidrios de vanadato depende de la naturaleza del óxido formador de vidrio así como también del óxido modificador de red que lo acompaña.

El objetivo del presente trabajo es investigar el comportamiento de la wollastonita al combinarla con pentóxido de vanadio como formador de vidrio; utilizando difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y espectroscopias FT-IR, Raman y XPS.

2. Materiales y Métodos

La preparación de los vidrios fue a partir de compuestos tales como: wollastonita, Na_2CO_3 (materia prima más común para introducir óxido de sodio que reacciona con la temperatura a $450\text{ }^\circ\text{C}$ produciéndose la reacción de descomposición: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$) y V_2O_5 . Es importante decir que la muestra V2 es la única que se le agregó 10% en peso de Na_2CO_3 en la búsqueda de mejorar la calidad del vidrio. La wollastonita es un mineral de silicato de calcio (fórmula química CaSiO_3), y estructura cristalina del sistema triclinico con punto de fusión de $1540\text{ }^\circ\text{C}$. Esta materia prima se ha recogido de un yacimiento llamado la Encarnación, Villa Juárez Hidalgo, que se localiza en la porción centro oriental de México. La wollastonita proveniente de dicho yacimiento, presenta una coloración de blanquecina a beige pálido, los cristales del mineral son de pocos milímetros a varios centímetros de espesor, masivos y con hábito acicular (Fig. 1). La mineralogía correspondiente es cuarzo, calcita y granate (tipo de silicato con fórmula química general $X_3Y_2(\text{SiO}_4)_3$, donde Y es un catión divalente y X es catión trivalente). La etapa de laboratorio se inicia con la limpieza de la wollastonita, posteriormente debido al gran tamaño de la roca fue necesario disminuir su tamaño utilizando cincel y marro hasta obtener trozos menores a 1 cm de diámetro. Una vez obtenido este tamaño de muestra, se realiza un cuarteo en donde se deja una cantidad de 100 g. La pulverización fina se llevó a cabo en un molino de canicas de ágata marca *Retsch*, modelo *S100*, a una velocidad de 500 rpm. El tiempo de molienda fue de 5 minutos, el cual fue suficiente para que el polvo obtenido tuviera un tamaño de malla 100. Este polvo fue previamente analizado por difracción de rayos X y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) (Fig. 2). El espectro de XPS muestra que la wollastonita además de silicio, calcio y oxígeno, presenta contaminaciones de cromo y hierro. Mediante el análisis del patrón de difracción se identificaron las fases wollastonita-2M (ICCD 00-043-1460) y SiO_2 (ICCD 01-085-0794). También se utilizó pentóxido de vanadio (V_2O_5) de la marca Aldrich Chemistry con pureza $>98\%$. Los polvos fueron pesados en una balanza analítica marca OHAUS, modelo GA110 con precisión de 0.0001 g para obtener las formulaciones con las diferentes composiciones mostradas en la Tabla 1. Posteriormente, los polvos se mezclan y se colocan en un crisol de alta alúmina de la marca Coors.

Tabla 1. Composiciones teóricas de los vidrios fabricados.

Muestra	V_2O_5 (% peso)	CaSiO_3 (% peso)	Na_2CO_3 (% peso)
V1	90	10	-
V2	80	20	10
V3	70	30	-
V4	60	40	-



Figura 1. Fotografía de la wollastonita Hidalgo utilizada como materia prima antes de la molienda para la fabricación de vidrio.

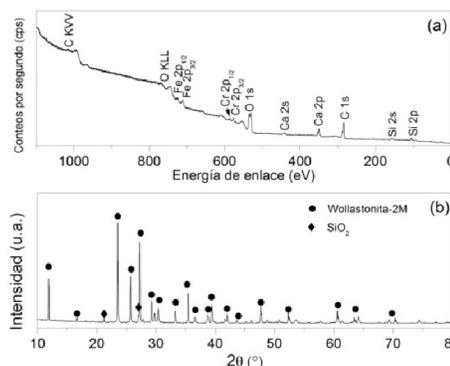


Figura 2. a) Espectro de XPS y b) patrón de difracción de rayos X de la wollastonita mineral mostrando su composición y estructura cristalina.

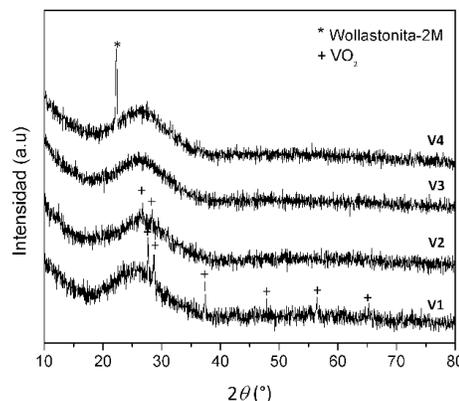


Figura 3. Patrón de difracción de Rayos X, de los vidrios fabricados con la wollastonita de Villa Juárez Hidalgo

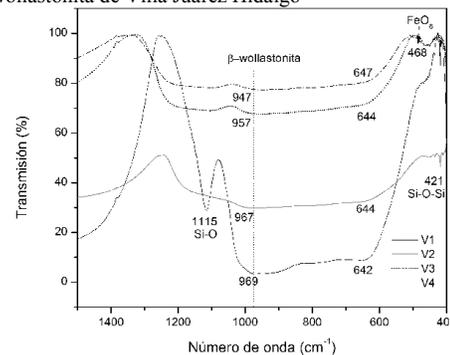


Figura 4. Espectros FT-IR para vidrios fabricados con wollastonita proveniente de Villa Juárez, Hidalgo.

El crisol se introduce en el horno de alta temperatura marca Thermolyne modelo 48000 el cual previamente se programó a una temperatura de trabajo de 1350 °C. Esta temperatura se escogió tomando en cuenta el punto de fusión de la wollastonita y del V_2O_5 de 1540° y 960°C, respectivamente; para asegurar la fusión de la mezcla que después se enfría súbitamente a temperatura ambiente. Esto es, el material vitrificado se extrae del horno a alta temperatura y se vacía en un molde de bronce. Inmediatamente después, se cubre con un contenedor cerámico para evitar un choque brusco de temperatura. Los vidrios obtenidos se molieron para ejecutar su caracterización por FT-IR, DRX, Raman y XPS. Los patrones de difracción de rayos X (DRX), se generaron en un Difractómetro Bruker Advanced D8, usando la línea $K\alpha$ del cobre en 1.54 Å. Los enlaces vibracionales se determinaron utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia Raman. Para ello fue necesario utilizar un FT-IR (Espectroscopio de Infrarrojo con Transformada de Fourier) Perkin Elmer modelo Spectrum GX y un Espectrómetro MicroRaman Horiba Jobin Yvon, utilizando un láser de He-Ne de 638 nm con una potencia de 18 W. El análisis morfológico de los vidrios se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-5420LV, donde a la muestra de vidrio se le depositó una capa muy delgada de oro, y se aterrizó con grafito para evitar que se cargara. Además, se realizó análisis químico elemental por Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de los vidrios obtenidos.

Para estudiar las muestras por XPS (Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X), se utilizó un equipo Perkin Elmer PHI 5100 sin monocromador y con ánodo dual de Al/Mg, utilizando radiación de Mg $K\alpha$ de 1254 KeV. Se realizaron análisis de amplio espectro de 1100 a 0 eV de energía de enlace para identificar los elementos presentes en las muestras con una energía de paso de 72 eV a un paso de 0.2 eV en 5 barridos. Los espectros cercanos (alta resolución) fueron obtenidos en el rango correspondiente a los picos principales de cada elemento con una energía de paso de 22 eV con un paso de 0.025 eV. Los polvos fueron adheridos a una cinta de carbono para su análisis. La presión de la cámara de vacío se mantuvo a en el rango de 6×10^{-8} a 1×10^{-7} torr. Todos los espectros fueron ajustados al pico del C 1s a 284.75 eV por efectos de carga. Los espectros de alta resolución fueron ajustados con una función Gauss-Lorentz y se sustrajo el ruido de fondo ocasionados por los fotoelectrones dispersados inelásticamente utilizando el método Shirley.

3. Resultados y Discusión

La apariencia física de los vidrios obtenidos muestra que son visiblemente transparentes por la existencia de un retículo continuo y son de color, ámbar, negro y gris. El color gris del vidrio es debido al ion vanadio probablemente presente en dos estados de oxidación [12], se cree que las causas se asemejan a lo que pasa con el hierro y el cobre. En los vidrios fundidos bajo condiciones oxidantes predominan los iones V^{+5} , cuya formación se

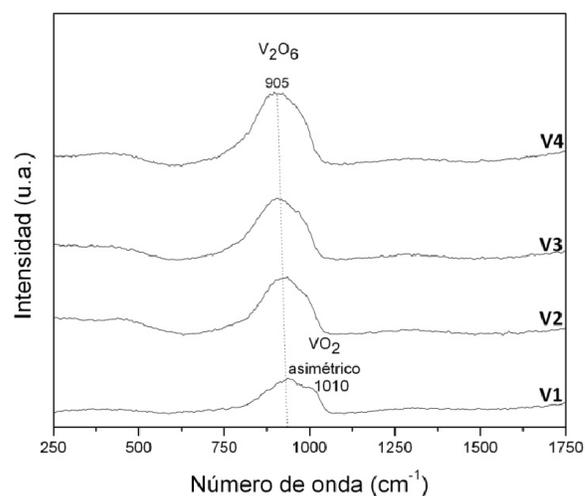


Figura 5. Espectros Raman para la serie de vidrios realizados con wollastonita de Hidalgo.

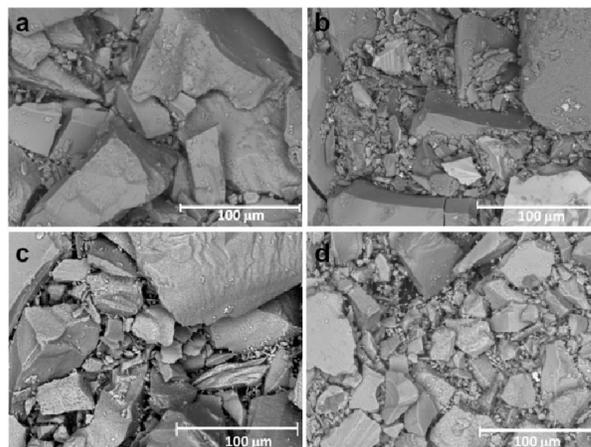


Figura 6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los vidrios V_2O_5 - $CaSiO_3$.

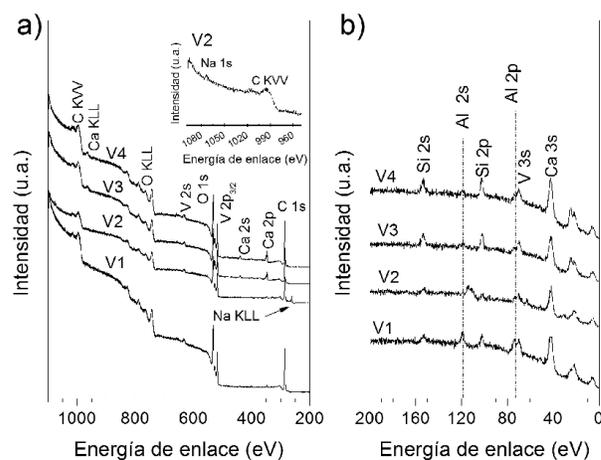


Figura 7. Espectros de XPS de los vidrios V_2O_5 - $CaSiO_3$. En la gráfica insertada se muestra el detalle de los mismos espectros donde se observan los picos fotoelectrónicos correspondientes al silicio.

Tabla 2. Resultados del análisis de EDS de algunos de los vidrios.

	V2	V3
Elemento	% Atómico	% Atómico
Na	4.82	0.0
Mg	0.80	0.0
Al	2.64	3.55
Si	1.64	5.84
Ca	2.27	6.70
V	33.23	16.71
Fe	0.0	0.07
Cu	0.33	0.09
Zn	0.39	0.26
Ge	14.07	0.30
O	39.80	66.49
TOTAL	100	100

favorece aumentando la basicidad de la composición. El vanadio pentavalente, con configuración electrónica $3d^0$, no puede dar lugar a transiciones d-d y, por lo tanto, no imparte coloración alguna. El color marrón amarillento es obtenido por la adición de vanadio en vidrios ácidos lo que es un indicativo de la formación de polivanadatos. El vidrio de color ámbar es aquel con mayor contenido de wollastonita, la cual tiene impurezas de hierro. La presencia de estos iones le confieren una coloración marrón-amarillenta que se da por la coexistencia de Fe^{2+}/Fe^{3+} , el color amarillento sugiere que los iones Fe^{3+} se encuentran en mayor proporción [13].

En la Fig. 3 se exhiben los patrones de difracción de rayos X, donde se observa la banda típica característica de un material vítreo en $2\theta = 17.5^\circ - 35^\circ$ para todas las muestras. En los vidrios V1, V2 y V4 se aprecian picos característicos de fases cristalinas relacionadas al VO_2 con estructura ortorrómbica (ICCD 01-076-0676).

Para V2 se pueden ver dos pequeños picos alrededor de $2\theta = 27^\circ$ y 28.4° , correspondiente a la misma fase cristalina identificada en el vidrio V1. Con respecto a V4 existe un pico bien definido e intenso, que se relaciona con la fase cristalina de la wollastonita-2M ($CaSiO_3$) del tipo monoclinica (ICCD 00-013-1460).

Los espectros IR se presentan en la Fig. 4. Y se denota una banda ancha alrededor de los $500-1200\text{ cm}^{-1}$ para los vidrios V2, V3 y V4. En el vidrio V1 la banda se presenta en el rango de 500 a 1050 cm^{-1} . Esta banda varía su amplitud a medida que se incrementa la proporción de wollastonita, y se relaciona con grupos metavanadatos y pirovanadato ($935-780\text{ cm}^{-1}$ y de $950-530\text{ cm}^{-1}$). Los cuales se apantallan entre sí debido a que sus señales están muy próximas [14]. También se observa que la banda correspondiente al enlace vibracional Si-O simétrico en 1115 cm^{-1} se desvanece aumentando el ancho de la intensa banda de absorción. Por otro lado, a menores frecuencias se detectan pequeños picos de absorción bien definidos en todas las muestras. Uno de ellos se sitúa en 421 cm^{-1} que pertenece a enlaces vibracionales Si-O-Si. En 468 cm^{-1} se localiza la otra pequeña banda que se atribuye a la

presencia de grupos FeO_6 debido al incremento del contenido de wollastonita en la muestra, la cual contiene hierro como contaminación que fue detectada por XPS (Fig. 2 a).

Para el V1 que posee el 90% en peso de V_2O_5 el espectro muestra a baja frecuencia alrededor de los 421 cm^{-1} un enlace de doblamiento Si-O-Si [15]. En la más alta frecuencia alrededor de los 1115 cm^{-1} puede ser visto el enlace Si-O, que es de tipo simétrico [16].

La muestra que corresponde a V2 tiene un espectro con tendencia diferente a las demás, ya que contiene Na_2O , el cual no permite la formación del enlace Si-O en altas frecuencias, por lo que solo puede observarse la intensa banda ancha de absorción y la de 421 cm^{-1} .

El V3 presenta un comportamiento ligeramente diferente a los anteriores, el vidrio es totalmente transparente. No se observa el pico de absorción a 1115 cm^{-1} del enlace Si-O. En cambio, el mínimo a 957 cm^{-1} sigue presente el cual está relacionado con β -wollastonita.

Para la muestra V4, que es la más rica en wollastonita se observa con mejor definición el pico de absorción que corresponde a enlaces vibracionales de grupos octaédricos de FeO_6 , [17] y de enlaces vibracionales Si-O-Si de tipo doblamiento, que aparecen en 468 cm^{-1} . En general el comportamiento de la intensa banda de absorción es muy similar al de la muestra V3.

De los espectros de infrarrojo podemos concluir que existe la posibilidad de que se hayan formado metavanadatos y pirovanadatos de calcio amorfos (CaV_2O_6 y CaV_2O_7).

La Fig. 5 exhibe los espectros Raman que permiten identificar al grupo de metavanadatos que no se detectó con claridad en FT-IR. En todos los casos la banda se localiza a 905 cm^{-1} la cual es característica de las cadenas de metavanadatos [18]. También, se observa un pequeño hombro en la banda principal a $\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ para las muestras V1 y V2 que corresponde a vibraciones asimétricas de VO_2 [19], lo cual concuerda con lo detectado en DRX.

En la Fig. 6 a, b, c y d se presentan las micrografías de la superficie de los vidrios fabricados. El vidrio V1 se presenta una fase muy dispersa en la matriz que adopta la forma de diminutas gotículas de diámetro relativamente uniforme. Este tipo de separación de fase es debido a inmiscibilidades líquido-líquido característica de los vidrios que se producen durante su enfriamiento en pre-límites definidos de composición y temperatura. Cuando las fases segregadas presentan una tensión interfacial distinta, se favorece su separación, adoptando la fase de mayor tensión superficial una forma goticular. Ese tipo de fenómenos se encuentran presentes en los vidrios en estudio [13]. En la Fig. 6b, que corresponde a la muestra V2, se observa una microestructura con separación de fase de gotas interconectadas producto de la coalescencia goticular entre las gotas iniciales en el proceso de enfriamiento dando origen a una separación de fase de tipo espinodal. En el V3 (Fig. 6c) se determina una separación de fases avanzada, donde las gotículas se encuentran interconectadas formando canales, estos a su vez le dan la

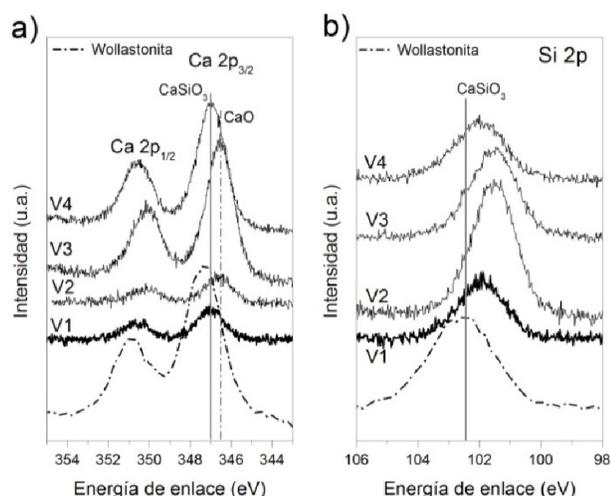


Figura 8. Espectros cercanos de los picos fotoelectrónicos a) Ca 2p_{3/2} y Ca 2p_{1/2}; b) Si 2p.

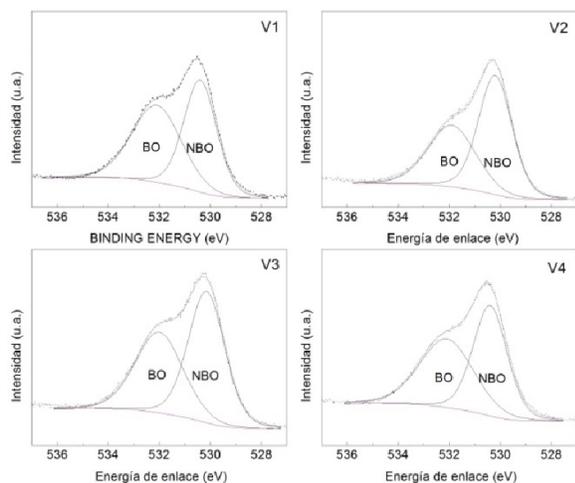


Figura 9. Espectro cercano del pico fotoelectrónico O 1s y el ajuste realizado para obtener la relación de BO y NBO en los vidrios sintetizados.

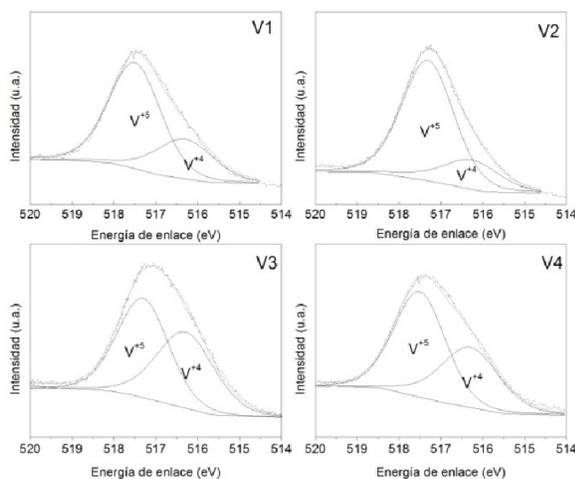


Figura 10. Espectros cercanos de alta resolución de los vidrios V₂O₅-CaSiO₃ y ajuste realizado al pico fotoelectrónico V 2p_{3/2}.

apariciencia de mosaico a la topografía del vidrio. El V4 (Fig. 6d) presenta fases dispersas en la fase matriz, una de las cuales adopta la forma de diminutas gotículas con coalescencia parcial, y la otra de canales interconectados, formando una separación de fase de tipo espinodal.

Todos los vidrios en su análisis elemental presentan impurezas de aluminio provenientes del crisol de alta alúmina como; también se puede encontrar impurezas de hierro, zinc, magnesio, que puede ser impurezas que contiene la wollastonita (algunas de ellas detectadas por análisis de EDS, ver Tabla 2).

En la Fig.7a se exhiben los espectros de XPS de los vidrios V₂O₅-Wollastonita y en 7 b) el detalle de los mismos, a valores menores de energía de enlace. En general, se observa la presencia de los elementos principales vanadio, oxígeno, calcio, silicio y carbono; este último como carbono adventicio. En el espectro correspondiente a la muestra V2 hay un pequeño pico situado a ~1073 eV que se asigna al Na 1s (Fig. 7a). Aunque es de poca intensidad, a ~260 eV se ve claramente la señal Auger (Na KL₂₃L₂₃) de este elemento. Esto resultado corresponde con lo esperado ya que este vidrio se fabricó adicionando Na₂CO₃. Para el caso del calcio, el pico principal Ca 2p se localiza a 347 eV y sólo se observa claramente para las muestras V3 y V4. En la Fig. 7b), se pueden identificar los picos correspondientes al silicio Si 2p y Si 2s, localizados a 102 y 153 eV, respectivamente. Además, el pico Ca 3s a 42 eV es apreciable en todos los vidrios, aunque el doblete Ca 2p es poco apreciable para los vidrios V1 y V2 en la Fig. 7a). También se puede identificar un pico ancho de baja intensidad a ~70 eV, en esta posición se pueden presentar las líneas fotoelectrónicas del V 3s y Al 2p. Para el vidrio V1 este pico presenta como un hombro a su izquierda que puede asignarse al aluminio; ya que a 118 eV aparece el pico Al 2s. La presencia de aluminio se relaciona con la corrosión del crisol de alúmina durante la vitrificación de los polvos a alta temperatura.

En la Fig. 8 se presentan los espectros cercanos de los picos principales del silicio y del calcio. En la Fig. 8a se detecta el doblete Ca 2p_{3/2} y Ca 2p_{1/2}, que en caso de los vidrios V1 y V4 se encuentran a valores de 347 y 351 eV, respectivamente, los cuales corresponden a la Wollastonita [20]. En las muestras V2 y V3 el pico Ca 2p_{3/2} se desplaza a 346.8 y 346.5 eV, respectivamente, esta posición está asociada al óxido de calcio [21]. En el caso del Si 2p (Fig. 7b) sucede algo similar, las muestras V2 y V3 también presentan un desplazamiento a valores de energía de enlace menores que el correspondiente al silicio en la wollastonita de 102.36 eV [20]. Tanto para el Ca 2p_{3/2} y Si 2p se presenta la comparación de estos picos con la wollastonita Hidalgo utilizada como materia prima. Se observa que para ambos elementos hubo un desplazamiento a valores menores de energía de enlace de los picos característicos. Esta variación puede deberse a la integración de la wollastonita en la red vítrea del V₂O₅.

Tabla 3. Resultados del ajuste del pico fotoelectrónico O 1s.

Muestra	Posición (ev)		FWHM		ΔE_{BO-NBO}	NBO/TO teórico (%)	NBO/TO (%)
	BO	NBO	BO	NBO			
V1	532.1	530.4	2.29	1.53	1.7	75.6	49
V2	531.9	530.2	2.2	1.56	1.7	82.5	58
V3	532	530.15	1.7	1.2	1.85	64.3	44
V4	532.1	530.4	2.49	1.58	1.7	62.0	51

3.1. Análisis de BO y NBO

Mediante el análisis y ajuste del pico O 1s se puede obtener la relación entre oxígenos puente (BO) y oxígenos no puente (NBO) de un sistema vítreo. La energía de enlace de los electrones O 1s es una medida de la extensión en la cual los electrones están localizados en el oxígeno o en las regiones internucleares y por lo tanto de las restricciones de la red [22]. Esto es, que este pico puede ser deconvolucionado en dos componentes, BO y NBO. Donde el pico BO estará localizado a mayores valores de energía de enlace debido a la menor densidad electrónica en el sitio del oxígeno. Mientras que el pico NBO se localizará a menores valores de energía de enlace, esto se debe a que el ion modificador incrementa la densidad electrónica de los átomos de oxígeno [22-23]. Por lo tanto se realizó el ajuste a dos componentes del espectro O 1s de cada uno de los vidrios, los resultados se muestran en la Fig. 9. Para los vidrios V_2O_5 - $CaSiO_3$, el pentóxido de vanadio es el formador de vidrio aportando tanto BO como NBO a la red vítreo. Los oxígenos puente corresponden a enlaces V-O-V y los oxígenos no puente a enlaces V=O. En el caso de la wollastonita, $CaSiO_3$, se espera que al incorporarse con el vanadio, el Ca^{2+} contribuya con NBO en forma de CaO quedando SiO_2 y está última contribuyendo con BO. De esta forma, para obtener la relación teórica de oxígenos no puente y oxígeno total (NBO/TO) se estableció que la wollastonita contribuye con un NBO y 2 BO a partir de la relación de CaO/SiO_2 . El ion vanadio entra a la red vítreo como unidades VO_5 con una estructura de bipirámide trigonal con sus 2 NBO y 3 BO. El número de NBO de este sistema se estima de la siguiente forma:

$$\frac{NBO}{TO} = \frac{4(1-x-y)+x}{5(1-x-y)+x+2y} = \frac{4-3x-4y}{5-4x-3y}$$

Tabla 4. Resultados del ajuste del pico V $2p_{3/2}$ de los vidrios V_2O_5 - $CaSiO_3$.

Muestra	V $2p_{3/2}$				V^{4+}/V^{total} (%)
	Posición (eV)		FWHM		
	V^{4+}	V^{5+}	V^{4+}	V^{5+}	
V1	516.3	517.5	1.63	1.46	29.5
V2	516.3	517.3	1.63	1.46	21.7
V3	516.3	517.3	1.63	1.46	46.3
V4	516.3	517.5	1.63	1.46	39.6

Donde x es la concentración de CaO , e y la concentración de SiO_2 en la wollastonita. Esta ecuación puede aplicarse a todos los vidrios. La ecuación se reescribe de la siguiente forma:

$$\frac{NBO}{TO} = \frac{4(1-x-y-z)+x+2z}{5(1-x-y-z)+x+2y+z} = \frac{4-3x-4y-2z}{5-4x-3y-4z}$$

Donde z es la concentración de óxido alcalino en el vidrio. Los valores estimados para cada vidrio son presentados en la Tabla 3, en la cual se presentan el valor de NBO/TO estimado teóricamente y el valor experimental calculado a partir de la deconvolución. Se puede observar que los valores experimentales son significativamente menores a los teóricos con la diferencias de al menos 10%. En general los valores de NBO/TO del resto de las muestras tienden a aumentar conforme aumenta el contenido de wollastonita, mientras que en el valor teórico tiende a disminuir ya que se asumió que el silicato formaría vidrio en conjunto con el V_2O_5 . Estos resultados muestran que no es de esta forma y que la introducción de la wollastonita a la red vítreo es un tanto más compleja; además el vanadio puede estar presente en otro estado de oxidación lo cual estaría afectando estos valores. La posición de los picos NBO y BO es muy similar entre las muestras, siendo el ΔE_{BO-NBO} idéntico excepto para el vidrio V3 en el cual aumenta este valor, siendo el pico NBO el que presenta un valor menor. Y cabe mencionar que, esta muestra tiene el valor más bajo de relación entre NBO y oxígeno total. Lo anterior, puede indicar un cambio en la introducción de la wollastonita en la red de V_2O_5 , ya que para el vidrio V4 vuelve a aumentar el valor de NBO/TO, este vidrio de acuerdo al análisis por DRX presenta wollastonita-2M cristalina.

3.2. Análisis de V 2p.

Además de la relación de BO y NBO, el análisis por XPS del espectro cercano del vanadio 2p_{3/2} nos puede indicar el estado de oxidación del vanadio. Los resultados de DRX mostraron que para las muestras V1 y V2 se tiene la presencia de VO₂ con el vanadio en estado de oxidación V⁴⁺. El resto de las muestras no presentaron estos picos de difracción pero es posible que algo de VO₂ se haya formado. Para esto, se realizó un ajuste del pico V 2p_{3/2}, en la Fig. 10 se presentan las gráficas correspondientes a los resultados del ajuste para cada uno de los vidrios. Se observa que el vanadio se encuentra en dos estados de oxidación, V⁵⁺ y V⁴⁺. En la Tabla 4 se muestran los resultados de este ajuste, el pico correspondiente a V⁵⁺ se encuentra a 517.3 eV y que corresponde al V₂O₅ [21-23]. El segundo pico a 516.3 eV pertenece al vanadio formando VO₂ [21-22]. El dióxido de vanadio tiene una estructura tetraédrica (VO₄) [22], en vidrios plomo vanadatos, en el VO₄ todos los oxígenos que posee son no puente por lo que contribuyen con el aumento de la relación NBO/TO. Sin embargo, en el caso de los vidrios V₂O₅-CaSiO₃ se observa que la cantidad de NBO es mucho menor a la esperada. Además el vidrio V3 presenta la relación más alta de V⁴⁺/V_{total} y es también el vidrio con menor cantidad de NBO. El vidrio V2 presenta menor cantidad relativa de V⁴⁺ de acuerdo al ajuste.

4. Conclusiones

Vidrios de color ámbar, gris y negro han sido obtenidos a partir de wollastonita y pentóxido de vanadio. Las diferentes coloraciones de estos materiales vítreos se deben al estado de valencia que presenta el ión vanadio y a la forma como se incorpora a la estructura reticular del vidrio, rodeándose de ligandos y formando poliedros de coordinación (grupos metavanadatos y pirovanadatos). Esto se debe a que se halla incompleto el orbital 3d de su configuración electrónica.

En la fabricación de esta serie de vidrios se ha constatado el rol que juega en la estructura de los vidrios de vanadato el V₂O₅, ya que al aumentar el modificador de la red vítrea y disminuir la proporción del formador de red se obtienen vidrios más transparentes y amorfos.

Los patrones de difracción de rayos X en los vidrios investigados muestran la presencia de fases cristalinas (2θ = 27° y 28.4°) VO₂ y de wollastonita-2M (2θ = 22.5°), solo el vidrio V3 fue totalmente amorfo al no presentar picos de difracción. Esto es, la tendencia a formar la fase cristalina VO₂ disminuye al incrementarse el contenido de wollastonita en los vidrios.

Por FT-IR y Raman se corrobora la presencia de grupos pirovanadatos y metavanadatos, mientras que la microscopia electrónica de barrido detecta la presencia de inmiscibilidades líquido-líquido que dan origen a la separación de fase tipo goticular.

El análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X muestra que el ion vanadio se encuentra predominantemente en dos estados de oxidación, V⁴⁺ y V⁵⁺. Además, se estimó la relación de NBO/TO donde para el vidrio más amorfo V3 se observa la menor cantidad de NBO

Referencias

- [1]. B. Peng, Z. Fan, X. Qui, L. Jiang, G.H. Tang, H.D. Ford y W. Huang, *Adv. Matter.* **17**, 857(2005).
- [2]. A. Mekki, G.D., Khattak y L.E. Wenger, *J. Non-Cryst Solids* **330**, 156(2003).
- [3]. C.H. Cheng y J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **42**, 151(1980).
- [4]. M. Chinkhota, P.S. Fodor, G.D. Khattak y L.E. Wegner, *J. Appl. Phys.* **91**, 8269(2002).
- [5]. C.B. Rao, K.V. Ramesh y D.L. Sastry, *Physica B* **382**, 81(2006).
- [6]. N.F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1(1968).
- [7]. M. Sayer y A. Mansingh, *Phys. Rev. B* **6**, 4629(1972).
- [8]. J. Livage, J.P. Jollivet y E. Tronc, *J. Non-Cryst Solids* **121**, 35(1990).
- [9]. A. Ghosh, *J. Appl. Phys.* **64**, 2652(1988).
- [10]. N.F. Mott y E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford Clarendon) 1979.
- [11]. S. Sen y A. Ghosh, *J. Appl. Phys.* **87**, 3355(2000).
- [12]. W. A. Weyla, G. Pincus y E. Badger, *J. Am. Ceram. Soc.* **22**, 374(1939).
- [13]. J.M. Fernández, *El Vidrio*, 1ª Ed. (C.S.I.C., 1991) p. 74, 302-303, 449.
- [14]. Y. Dimitriev, V. Dimitrov, M. Arnaudo y D. Topalov, *J. Non-Cryst. Solids* **57**, 147(1983).
- [15]. A. Martínez, *Chem. Matter.* **12**, 3081(2000).
- [16]. J. González-Hernández and J.F. Pérez-Robles, *Superficies y Vacío* **11**, 1(2000).
- [17]. R. Iordanova, Y. Dimitriev, V. Dimitrov y D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids* **167**, 74(1994).
- [18]. R. Lewandowska, K. Krasowski, R. Bacewicz y J.E. Garbarczyk, *Solid State Ionics* **119**, 229(1999).
- [19]. N. Vedeau, *Vib. Spectrosc.* **48**, 259(2008).
- [20]. J.F. Moulder, W.F. Strickle, P.E. Sobol, K. D. Bomben, in: *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Ed. Jill Chastain (Perkin Elmer, USA, 1992) p. 184.
- [21]. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1, <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>
- [22]. A. Mekki, G.D. Khattak and L.E. Wenger, *J. Non-Cryst. Solids* **330**, 156(2003).
- [23]. A. Mekki, G.D. Khattak and L.E. Wenger, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **175**, 21(2009).