

Influência do V₂O₅ na formação e cristalização de vidros fosfato de bismuto

Christiane Aparecida Cunha

Daniel dos Santos Francisco

Prof. Dr. Danilo Manzani

Universidade de São Paulo

chrisapcunha@usp.br

Objetivos

O desenvolvimento de vidros à base de fosfato dopados com óxidos de metais de transição tem atraído atenção crescente devido às suas propriedades estruturais e ópticas ajustáveis [1]. Nesse contexto, o presente trabalho foca na síntese e caracterização de vidros de fosfato de sódio e bismuto modificados com até 20 mol% de V₂O₅, visando investigar o papel estrutural do vanádio na rede vítreia e sua influência nos processos de cristalização superficial. Por meio da combinação de técnicas avançadas de caracterização — como espalhamento Raman, absorção UV–Vis, RMN de ³¹P no estado sólido, DSC, EPR e DRX em incidência rasante — este estudo busca elucidar os mecanismos de formação das fases cristalinas na superfície dos vidros e estabelecer relações estrutura–propriedade relevantes para potenciais aplicações funcionais em catálise, óptica e fotônica.

Métodos e Procedimentos

Todas as amostras Bi(PO₃)₃–Bi₂O₃–Na₂O–V₂O₅ foram preparadas pelo método de *melt-quenching*. A composição baseou-se em 80 mol% de Bi(PO₃)₃, 10 mol% de Bi₂O₃ e 10 mol% de Na₂O, variando a concentração molar de óxido de vanádio de acordo com a regra composicional: (100 – x) · [(80Bi(PO₃)₃ – 10Bi₂O₃ – 10Na₂O)] – xV₂O₅, sendo x = 0, 2,5,

5, 10, 15 e 20 mol%. A nomenclatura das amostras utiliza F para indicar o formador vítreo, B para indicar bismuto, N para sódio e V para vanádio, seguido de seu respectivo percentual em mol%. As vitrocerâmicas foram sintetizadas pelo método de tratamento térmico das amostras. Cada composição (FBNV 0%, FBNV 2,5%, FBNV 5%, FBNV 10%, FBNV 15% e FBNV 20%) foi cortada em 4 pedaços com dimensões semelhantes. As peças de cada composição foram tratadas termicamente em forno tubular em 3 temperaturas diferentes: T_g + 50 °C, T_g + 100 °C e T_g + 150 °C, por 2 horas.

Para compreender as propriedades térmicas, ópticas, eletrônicas e estruturais, as amostras foram caracterizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raios X (DRX), Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), espectroscopia Raman e UV–Vis.

Resultados

Os resultados obtidos demonstram a síntese bem-sucedida de um conjunto promissor de amostras de vidro e vitrocerâmica (Figura 1), possibilitando um estudo sistemático da influência da adição de V₂O₅ — até 20 mol% — na rede de fosfato de bismuto e sódio sem ocorrência de cristalização. Nos vidros, a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

confirmou um aumento da T_g com a adição de V_2O_5 , sugerindo a incorporação de poliedros $[VO_n]$ na rede de fosfato de bismuto [2] e, consequentemente, a formação de uma rede mista de vanadato-fosfato de bismuto por meio da despolimerização da estrutura predominantemente à base de fosfato, confirmada pela espectroscopia Raman [3]. A espectroscopia de absorção UV–Vis indicou a redução de Bi_2O_3 e a formação de nanopartículas de Bi^0 , evidenciada pela presença de uma banda de ressonância plasmônica de superfície [4]. A espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) confirmou a presença de íons V^{4+} na matriz vítreia e a distorção de Jahn–Teller de seus orbitais d [5]. Nas vitrocerâmicas, a análise Raman revelou a predominância de unidades PO_4 em todos os tratamentos térmicos [6,7]. As informações obtidas por Difração de Raios X em incidência rasante, juntamente com o Prof. Dr. Javier Alcides Ellena do Instituto de Física de São Carlos, e por Ressonância Magnética Nuclear, juntamente com o Prof. Dr. Marcos Oliveira Júnior do Instituto de Física de São Carlos e o mestrandoo Leandro do Laboratório de Materiais Inorgânicos e Vítreos (LaMIV) do Instituto de Química de São Carlos, ainda estão em processo de análise.



Figura 1 – Fotografias das amostras vítreas e de suas respectivas vitrocerâmicas obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Conclusões

A abrangente caracterização estrutural, térmica e espectroscópica de vidros de fosfato de sódio e bismuto contendo até 20 mol% de V_2O_5

revelou que o vanádio atua como modificador de rede, promovendo a despolimerização da estrutura fosfatada e possibilitando a formação de redes mistas de vanadato-fosfato de bismuto. Essas modificações influenciam diretamente a estabilidade térmica, as propriedades ópticas e o comportamento de cristalização superficial dos materiais, alinhando-se ao objetivo do projeto de estabelecer relações estrutura–propriedade relevantes para potenciais aplicações em catálise, óptica e fotônica. Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Agradecimentos (opcional)

Os autores agradecem o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (Processo nº 2023/08783-6).

Referências

- [1] Richard, K. Brow. "The structure of simple phosphate glasses." *Journal of Non Crystalline Solids* 263 (2000): 1-28.
- [2] Rashmi, I., Ingle, A., Raghuvanshi, V., Shashikala, H. D., & Nagaraja, H. S. (2024). Influence of V_2O_5 addition as a dopant and dispersed content in barium borophosphate glass on structural and optical properties. *Ceramics International*.
- [3] Hejda, P., Holubová, J., Černošek, Z., & Černošková, E. (2017). The structure and properties of vanadium zinc phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 462, 65-71.
- [4] Singh, S. P., & Karmakar, B. (2010). Oxidative control of surface plasmon resonance of bismuth nanometal in bismuth glass nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 119(3), 355-358.
- [5] Chasteen, N. D. (1981). Vanadyl (IV) EPR spin probes inorganic and biochemical aspects. *Biological Magnetic Resonance: Volume 3*, 53-119.
- [6] Zhu, Y., Liu, Y., Lv, Y., Ling, Q., Liu, D., & Zhu, Y. (2014). Enhancement of photocatalytic activity for $BiPO_4$ via phase junction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(32), 13041-13048.
- [7] Wang, Y., Liu, F., Hua, Y., Wang, C., Zhao, X., Liu, X., & Li, H. (2016). Microwave synthesis and photocatalytic activity of Tb^{3+} doped $BiVO_4$ microcrystals. *Journal of colloid and interface science*, 483, 307-313.