

Ecopigmentos cerámicos verdes y amarillos de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ dopados con calcio obtenidos en presencia de mineralizadores y por coprecipitación química

R. GALINDO, C. GARGORI, M. LLUSAR, A. GARCÍA, J. BADENES, G. MONRÓS

Dpto. de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Avda, Sos Baynat s/n, 12071 Castellón (España).

En el presente trabajo se presenta la síntesis de disoluciones sólidas $(\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{Mo}_2\text{O}_9$ vía cerámica, comprobándose la evolución cristalográfica y de coloración del verde al amarillo, al aumentar la cantidad de iones calcio (x) en la disolución sólida descrita en la literatura. Se ha estudiado el comportamiento al esmaltar plaquetas cerámicas con una fritada de bicocción sin plomo, coloreada al 5% en peso del pigmento, la cual rinde colores amarillos suaves que no superan el valor de la coordenada cromática $b^*=19$. La mineralización con NH_4Cl , NaF y Na_2SiF_6 de la composición $(\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{Mo}_2\text{O}_9$, con $x=0,1$ e igual cantidad molar de halógenos (0,84 moles por peso fórmula), desarrolla un efecto estructural del ión fluoruro sobre la disolución sólida que no se traduce en una mejor coloración en el esmalte. La utilización de la coprecipitación amoniacal en la muestra $x=0,6$ produce una cristalización similar a su homóloga cerámica, pero con picos de difracción de rayos x más intensos y menos anchos, lo que indica una cristalización más regular y de mayor tamaño cristalino que se corrobora mediante la microscopía electrónica de barrido. Esta microestructura confiere coloraciones amarillas más intensas en las muestras en polvo y permite resistir mejor el ataque del vidriado, produciendo coloraciones amarillas significativamente superiores a las de las muestras cerámicas.

Palabras clave: óxido doble de praseodimio y molibdeno, pigmento cerámico, mineralizadores, coprecipitación.

Ecofriendly green and yellow ceramic pigments based on calcium-doped $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, obtained by addition of mineralizers and chemical coprecipitation.

In this paper the synthesis of $(\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{Mo}_2\text{O}_9$ solid solutions by ceramic route is presented. Crystallography and colour evolution from green to yellow described on literature have been checked. When enamelled in a lead free double firing ceramic glaze, pigments produces light yellow colours not better than $b^*=19$. Using NH_4Cl , NaF and Na_2SiF_6 as mineralizers in the $(\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{Mo}_2\text{O}_9$, $x=0,1$ composition with the same molar addition of halogens (0.84 mols per formula weight), a structural effect of fluoride ion is observed but the yellow colour on enamelled samples do not improve. Finally, using an ammonia coprecipitation method in the $x=0.6$ sample, a similar crystallization to the homologous ceramic sample is detected, but x ray diffraction peaks are more intense and less wide, pointing to a more regular and higher crystal size crystallization which is checked by electronic scanning microscopy. This microstructure give more intense yellow coloured powders and improve their resistance against glaze, producing significantly best yellow colours than ceramic samples.

Key words: praseodymium and molybdenum double oxide, ceramic pigment, mineralizers, coprecipitation.

1. INTRODUCCIÓN

El amarillo es uno de los pigmentos más utilizados tanto en aplicaciones cerámicas, vidrio, plásticos o pinturas. Los sistemas habituales son el amarillo de vanadio en casiterita, el de vanadio en circona (1), el praseodimio en circón (2) y el sulfuro de cadmio, el clásico antimoniato de plomo ha sido abandonado dada su alta toxicidad (3). El amarillo de praseodimio es uno de los pigmentos ambientalmente más benignos dada su baja toxicidad. Sin embargo, requiere temperaturas de síntesis relativamente altas ($>1000^\circ\text{C}$), lo que induce un fuerte crecimiento del tamaño de partícula y dificulta su aplicación en pinturas y tintas donde la dispersión de partículas finas es esencial (3). Los pigmentos verdes y amarillos $(\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{Mo}_2\text{O}_9$, $x=0,1$ a $0,6$ pueden ser de interés para la coloración de plásticos, tintas y vidriados cerámicos

en aplicaciones a temperatura moderada (4). Se pueden obtener por vía cerámica a partir de Pr_6O_{11} , CaCO_3 y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pero se requieren temperaturas de síntesis relativamente altas ($1050^\circ\text{C}/3\text{h}$) que dificultan la preservación de la estequiometría de la disolución sólida ya que los precursores de molibdeno funden y emiten vapores de forma significativa a temperaturas relativamente bajas. Así, a 90°C , el $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pierde una molécula de agua y a partir de 190°C se descompone en MoO_3 , agua y amoníaco; a 340°C se completa la descomposición fundiendo el MoO_3 resultante a 790°C (5). El empleo de agentes mineralizadores tales como sales fluoradas, que al fundir en el medio de reacción actúan como disolventes iónicos líquidos, modificando el ambiente ácido-base y oxidante de la reacción, permitiendo

la disolución y recristalización de fases más estables en ese medio, disminuyendo la temperatura de síntesis así como aumentando el rendimiento de la reacción cerámica al mejorar las etapas de difusión iónica (3,6). La utilización de métodos de síntesis de química suave como la coprecipitación o metodologías sol-gel (3,7), permiten la obtención de estos materiales a temperaturas más bajas con un mejor control de la estequiometría del material. Por otro lado, la utilización de tierras raras y molibdeno induce una baja toxicidad en estos materiales, en contraposición a los de base cadmio o vanadio, por lo que se consideran una alternativa ambiental para colorear plásticos, textiles y papel (4,8).

En este trabajo se presenta la síntesis y la caracterización de pigmentos verdes y amarillos $(Pr_{2-x}Ca_x)Mo_2O_9$, $x=0,1$ a $0,6$ para la coloración de vidriados cerámicos en aplicaciones a bajas temperaturas. Los pigmentos se prepararon ruta cerámica a partir de Pr_6O_{11} , $CaCO_3$ y $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ y se compararon con la síntesis en presencia de mineralizadores halogenados, asimismo la composición amarilla óptima $x=0,6$ se preparó mediante una metodología de coprecipitación amoniaca a partir de acetato de praseodimio(III) hidrato, nitrato de calcio hidrato y $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon las composiciones $(Pr_{2-x}Ca_x)Mo_2O_9$, $x=0,1$, $0,2$, $0,4$ y $0,6$ vía cerámica a partir de Pr_6O_{11} , $CaCO_3$ y $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ por molturación de los precursores en medio acetona y calcinación del polvo obtenido al evaporarse la acetona (muestras CE). La composición $x=0,1$ se preparó también vía cerámica pero con adición de tres mineralizadores halogenados con igual cantidad molar de halógenos (0,84 moles por peso fórmula): NH_4Cl que descompone a partir de $340^\circ C$ en NH_3 y HCl ; NaF con punto de fusión a $993^\circ C$ es un mineralizador clásico para la obtención de pigmentos y Na_2SiF_6 que produce NaF in situ en torno a $560^\circ C$ por descomposición en SiF_4 y NaF . Asimismo la composición amarilla óptima $x=0,6$ se preparó mediante una metodología de coprecipitación amoniaca (muestra CO), a partir de acetato de praseodimio (III) hidrato, nitrato de calcio hidrato y $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ todos suministrados por Aldrich S.A.. En este método, las cantidades de los precursores necesarias para obtener 5 g de producto final se disolvieron en 200 ml de agua y manteniendo agitación continua se añadió, gota a gota, una disolución de amoníaco al 12,5% en peso en agua, hasta alcanzar pH 8. El coprecipitado obtenido se secó en estufa a $110^\circ C$ y el polvo resultante fue calcinado, como las muestras cerámicas con y sin mineralizador, a $900^\circ C$, con retención a la temperatura máxima de 6 horas en horno eléctrico.

Los polvos se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

- DRX (Difracción de Rayos X) realizada en un difractómetro Siemens D5000 con radiación $Cu K_\alpha$ en el intervalo 20° - 70° 2θ con velocidad de barrido de $0,05^\circ 2\theta/s$, con 10 s por etapa de detección y a 40 kV y 20 mA.
- Plaquetas cerámicas esmaltadas y coloreadas al 5% en peso de pigmento, mediante una fritada de bicocción libre de plomo, cuya composición queda dentro del sistema $CaO-ZnO-SiO_2$ que madura a $1.050^\circ C$. Tanto

los polvos como las muestras esmaltadas se evaluaron colorimétricamente mediante los parámetros CIE $L^*a^*b^*$ utilizando iluminante C. En este método L^* mide la claridad (100 =blanco, 0 =negro) y a^* y b^* miden el croma ($-a^*$ =verde, $+a^*$ =rojo, $-b^*$ =azul, $+b^*$ =amarillo) (9).

- Espectroscopia UV-Vis-NIR de los polvos y de las muestras esmaltadas descritas anteriormente, medidas en un equipo Lambda 2000 suministrado por Perkin Elmer mediante la técnica de reflectancia difusa.
- Microscopia electrónica de barrido MEB, en un microscopio electrónico LEO-440i., dotado con un detector de energías dispersivas de rayos-X (EDX).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presenta la evolución de los difractogramas de rayos X de la serie $(Pr_{2-x}Ca_x)Mo_2O_9$, $x=0,1$ a $0,6$ que indica, de acuerdo con la indexación de G. George et al. (4), que hasta $x=0,2$ sólo se detecta la fase cúbica $P213 Pr_2Mo_2O_9$ y los polvos son de color verde. Para la composición $x=0,4$ los polvos son amarillos y la fase transita a una forma monoclinica tipo fergusonita (JCPDS 22-1180) y aparece la fase powelita ($CaMoO_4$), con picos de intensidad creciente con el valor de x . En la composición molar $x=0,6$ los polvos son amarillos y el material es una mezcla de molibdato de praseodimio y powelita. De acuerdo con la literatura (4,11), la entrada en disolución sólida del ion divalente Ca^{2+} (radio iónico 99 pm) por el ion trivalente Pr^{3+} (radio iónico 112 pm), relativamente

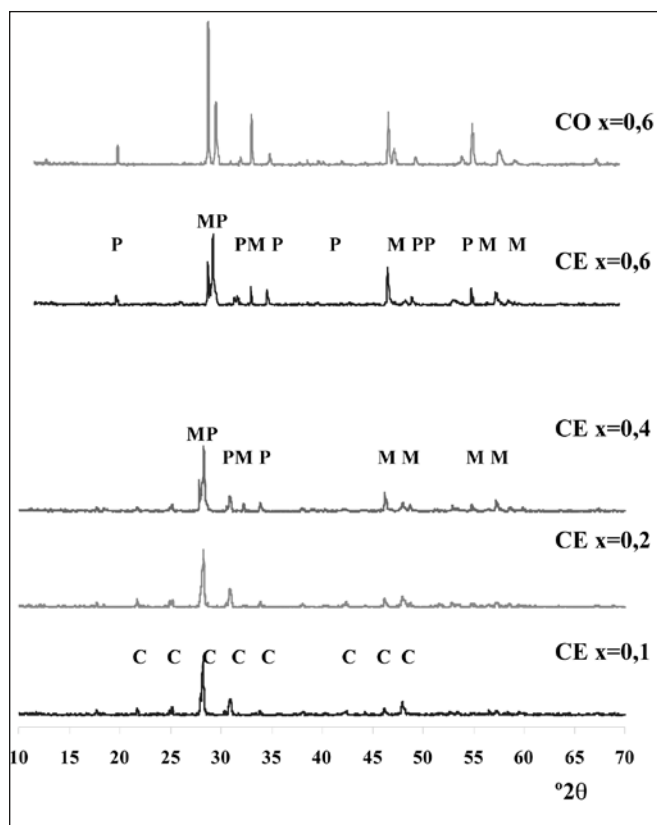


Figura 1. DRX de las muestras CE y CO: FASES CRISTALINAS: C(cúbica- $Pr_2Mo_2O_9$) M(monoclinica- $Pr_2Mo_2O_9$) P(powelita- $CaMoO_4$)

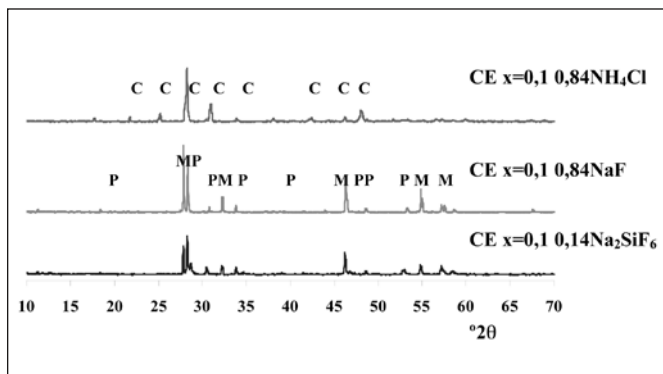


Figura 2. DRX de muestras $x=0,1$ mineralizadas: FASES CRISTALINAS: C(cúbica- $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) M(monoclínica- $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) P(powelita- CaMoO_4)

más grande, produce una contracción de la red, neutralizada por la creación de vacantes de oxígeno que inducen una expansión de la misma.

En la Tabla I se presentan los valores CIE $L^*a^*b^*$ de los polvos CE, así como de las plaquetas esmaltadas. Se observa que el tono verde en los polvos CE ($a^* < 0$) va disminuyendo con x , de manera que CE $x=0,1$ es de color verde ($a^*=-13,9$, $b^*=34$) y CE $x=0,6$ es amarilla ($a^*=-5,9$, $b^*=36,6$), en contraposición, el tono amarillo ($b^* > 0$) sólo aumenta ligeramente permaneciendo estable entre 32 y 36 con el dopado x con calcio. En las muestras esmaltadas el color es muy similar en todas las muestras CE, el tono a^* en torno a -2 (verde muy débil) y b^* entre 16 y 19.

En la Figura 2 se presentan los difractogramas de rayos x de los polvos $(\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{Mo}_2\text{O}_9$, $x=0,1$ mineralizados con igual cantidad molar de halógenos con NH_4Cl , NaF y Na_2SiF_6 calcinados a $900^\circ\text{C}/6\text{h}$. En la Tabla I también se pueden observar los valores CIEL $^*a^*b^*$ de los polvos así como de

TABLA I. VALORES CIEL $^*a^*b^*$ DE LAS MUESTRAS INDICADAS.

Muestra	$L^*a^*b^*$ (polvo)	$L^*a^*b^*$ (esmaltado)
CE $x=0,1$	86,7/-13,9/34	84,7/-2,8/16,2
CE $x=0,2$	86,9/-11,1/32,4	84,7/-2,6/17
CE $x=0,4$	85,8/-7,4/32,6	84,5/-1,5/18,6
CE $x=0,6$	83,4/-5,9/36,6	85,5/-2,6/17,6
CO $x=0,6$	80/-1,8/39,6	83,4/0,5/24,7
CE $x=0,1$ 0,8 NH_4Cl	87,1/-13,7/32,7	88,2/-1,3/17,4
CE $x=0,1$ 0,8 NaF	70,7/-0,6/28,1	88,2/-3,4/17,6
CE $x=0,1$ 0,14 Na_2SiF_6	82,3/-6,5/32,5	89,1/-3,3/14,6

las plaquetas esmaltadas y coloreadas. Los difractogramas indican que el mineralizador clorado no modifica la fase cristalina y se detecta la forma cúbica de $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Sin embargo los mineralizadores fluorados cristalizan la forma fergusonita monoclinica junto a powelita. De acuerdo con este comportamiento en la cristalización, los valores $L^*a^*b^*$ de la Tabla I para muestras mineralizadas indican que, la muestra con NH_4Cl mantiene el color verde y las coordenadas cromáticas son similares a la muestra sin mineralizar ($a^*=-13,7$); en cambio, las muestras con fluoruros presentan colores

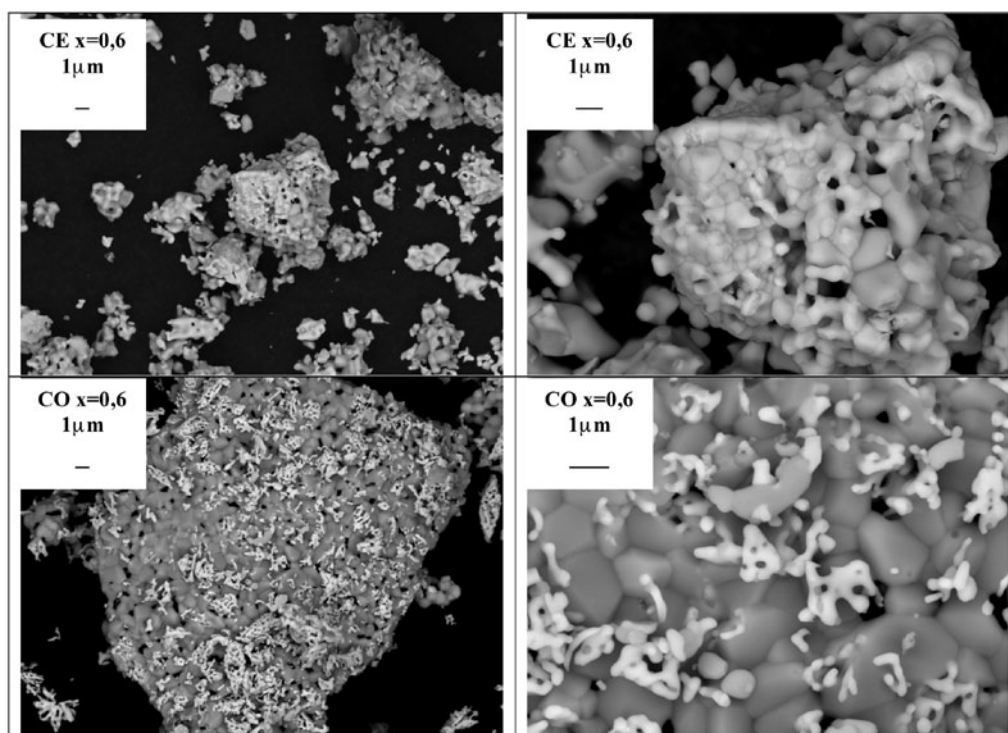


Figura 3. Micrográficas de microscopía electrónica de barrido (electrones retrodispersados).

amarillos debido a la fuerte disminución del valor de la componente verde respecto de la muestra no mineralizada ($a^*=-0,6$ y $-6,5$ respectivamente para NaF y Na_2SiF_6). Asimismo presentan coloraciones más intensas, sobre todo la muestra mineralizada con NaF ($L^*=70,7$). Estas observaciones ponen de manifiesto un efecto estructural del ión F^- que, sin embargo, no produce mejora en la coloración en el esmalte, al obtenerse valores $L^*a^*b^*$ similares con todos los mineralizadores y similares a todas las muestras CE independientemente del grado de sustitución de calcio (Tabla I).

En la Figura 1 se incluye el difractograma de la muestra coprecipitada CO $x=0,6$ calcinada a $900^\circ\text{C}/6\text{h}$ y en la Tabla I se presentan sus valores de coordenadas CIEL $^*a^*b^*$ del polvo así como de la muestra esmaltada y coloreada. El análisis mediante difracción de rayos x indica que la muestra de referencia CO y composición $x=0,6$ presenta las mismas fases que su homóloga CE y composición $x=0,6$ (fase fergusonita monoclinica de $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, junto a picos de powelita), pero en esta última, los picos son más intensos y menos anchos, lo que indica una mejor cristalización del material con cristalitas más grandes y mejor formados. De acuerdo con este resultado, la coloración amarilla de estos polvos así como de

su esmalte en la fritada de bicocción, presenta valores óptimos tanto en intensidad de coloración L^* (seis puntos inferior a las muestras CE salvo la mineralizada con NaF), como en el tono amarillo, con valores de la coordenada $a^*=-39,6$ y $24,7$ en la muestra en polvo y la muestra esmaltada respectivamente.

Las micrográficas obtenidas mediante la técnica de microscopía de barrido (MEB/EDX) de las muestras CE y CO de composición molar $x=0,6$ que se presentan en la Figura 3, ponen de manifiesto la conformación de agregados de mayor tamaño en el caso de la muestra obtenida por coprecipitación; asimismo estos agregados están integrados por micropartículas ligeramente mayores en la muestra CO (entre 400 y 1000 nm frente a un intervalo entre 300-500 nm en la muestra CE). La formación de microcristales más grandes integrados en aglomerados de partículas de fergusonita-powelita más grandes redundaría en una coloración más intensa del polvo y una mayor resistencia a la degradación-disolución por el vidriado en el esmalte. En la Figura 4 se presentan los análisis EDX locales en la zona de cristales menos contrastados (zona gris en la micrografía MEB) y los de mayor contraste (zona blanca en la micrografía MEB): se observa una composición distinta de ambas zonas, la zona gris es más

TABLA II. ANÁLISIS LOCALES EDX EN LA MUESTRA CO (VER FIGURA 4).

	Pr_2O_3 (%)	MoO_3 (%)	CaO (%)
Figura 4.a (zona gris)	5	73	22
Figura 4.b (zona blanca)	48	47	5

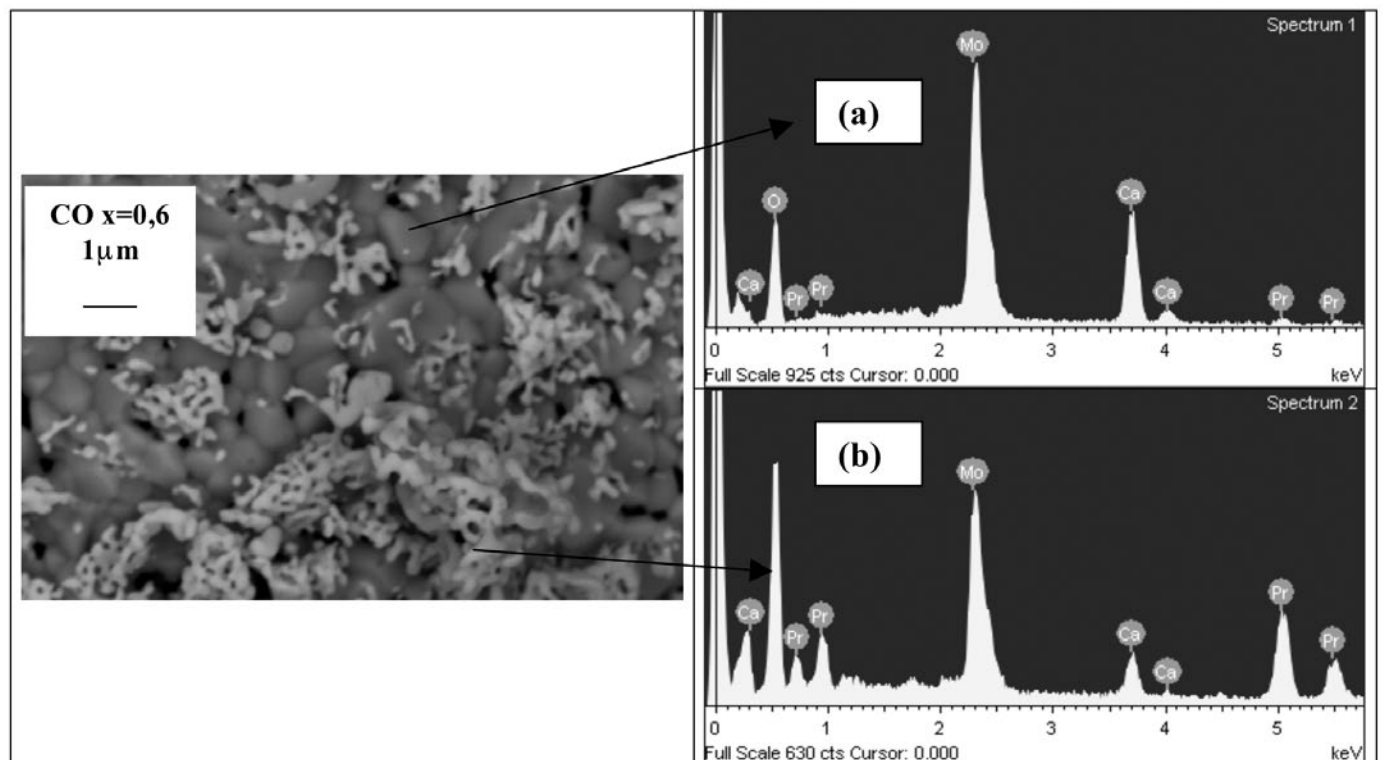


Figura 4. Análisis locales EDX sobre la muestra CO $x=0,6$.

rica en CaO y la blanca en praseodimio, tal y como evidencia la estimación cuantitativa de dichos análisis mostrados en la Tabla II y que están en concordancia con las fases cristalinas detectadas por DRX powelita (CaMoO_4) y fergusonita ($\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$) respectivamente.

Los espectros UV-Vis-NIR de las muestras $x=0,6$ CE y CO que se muestran en la Figura 5, presentan las transiciones agudas y de baja intensidad $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ de Pr^{3+} ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$; en el azul entre 400-490 nm y $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ y $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ y $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{P}_0$ en el rojo entre 590-625 nm). También se detecta a una banda de transferencia de carga muy intensa $\text{Pr}^{3+}, \text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ centrada en 300 nm; aparece además otra banda centrada en 380 nm que puede asociarse a la transferencia de carga $\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-}$ y/o a vacantes de O^{2-} (10-14). Esta banda produce una absorción en el azul y es la responsable de la intensificación del color amarillo. Su mayor intensidad en el polvo CO $x=0,6$ respecto de su homólogo CE $x=0,6$ está de acuerdo con la coloración amarilla más intensa observada en aquella muestra.

4. CONCLUSIONES

Se han preparado las composiciones $(\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{Mo}_2\text{O}_9$, $x=0,1, 0,2, 0,4$ y $0,6$ vía cerámica comprobándose la evolución cristalográfica y de coloración descritas en la literatura: la disolución sólida evoluciona desde coloraciones verdes cristalizando la fase cúbica- $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, para dopados $x=0,1$ hacia coloraciones amarillas y cristalización de la fase monoclinica $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, en dopados $x>0,2$, detectándose la formación de powelita residual CaMoO_4 a partir de $x=0,4$. Sin embargo, el comportamiento al esmaltar el polvo al 5% en una frita de bicocción sin plomo es muy similar para todas las muestras, produciendo colores amarillos suaves que no superan nunca el valor $b^* = 19$.

Entre los sistemas mineralizadores ensayados NH_4Cl , NaF y Na_2SiF_6 para la composición $(\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{Mo}_2\text{O}_9$ con $x=0,1$ y con igual cantidad molar de halógenos (0,84 moles por peso fórmula), no se evidencia ningún efecto en el caso de utilizar

el mineralizador cloruro. Sin embargo, los mineralizadores fluorados provocan la cristalización de la fase monoclinica $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y presentan coloraciones amarillas más intensas, al disminuir la componente verde respecto de la muestra no mineralizada. Este comportamiento indicaría un efecto estructural del ion fluoruro sobre la disolución sólida que no se traduce en una mejor coloración amarilla en el esmalte.

La utilización de un método de coprecipitación amoniacal en la muestra más amarilla $x=0,6$ produce una cristalización de la fase monoclinica $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ junto a powelita residual CaMoO_4 similar a su homóloga cerámica, pero con picos más intensos y menos anchos, indicando una cristalización más regular y de mayor tamaño de cristal corroborada mediante la microscopia electrónica de barrido, que detecta partículas submicrométricas de $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ junto a powelita integradas en agregados micrométricos, de forma similar en las muestras CO y CE homólogas, pero de mayor tamaño, tanto de partículas como de agregados en la muestra CO. Esta microestructura confiere coloraciones amarillas más intensas en el polvo coprecipitado y permite resistir el ataque del vidriado en el esmaltado, produciendo coloraciones amarillas en el esmalte claramente superiores a las muestras cerámicas, con o sin adición de mineralizadores.

REFERENCIAS

- (1) G. Monrós, A. García, S. Sorlí, P. Benet, M.A. Tena, Quantum Sized Chromophore in Vanadium Ceramic Pigments, Material Science Forum 426-432 2423-2428 (2003).
- (2) J. Badenes, J.B. Vicent, M. Llusar, M.A. Tena, G. Monrós, The nature of Pr-ZrSiO₄ yellow ceramic pigment, J. of Mat. Sci. 37 1413-1420 (2002).
- (3) G. Monrós, J.A. Badenes, A. García, M.A. Tena, El color de la Cerámica. Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesos de la industria cerámica, pp. 146-179. ed. Universitat Jaume I, 2003, ISBN 84-8021-449-X.
- (4) G. George, L. Sandhya Kumari, V.S. Vishnu, S. Synthesis and characterization of environmentally benign calcium-doped $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pigments: Applications in coloring of plastics, J. of Solid State Chem., 181 487-489 (2008).

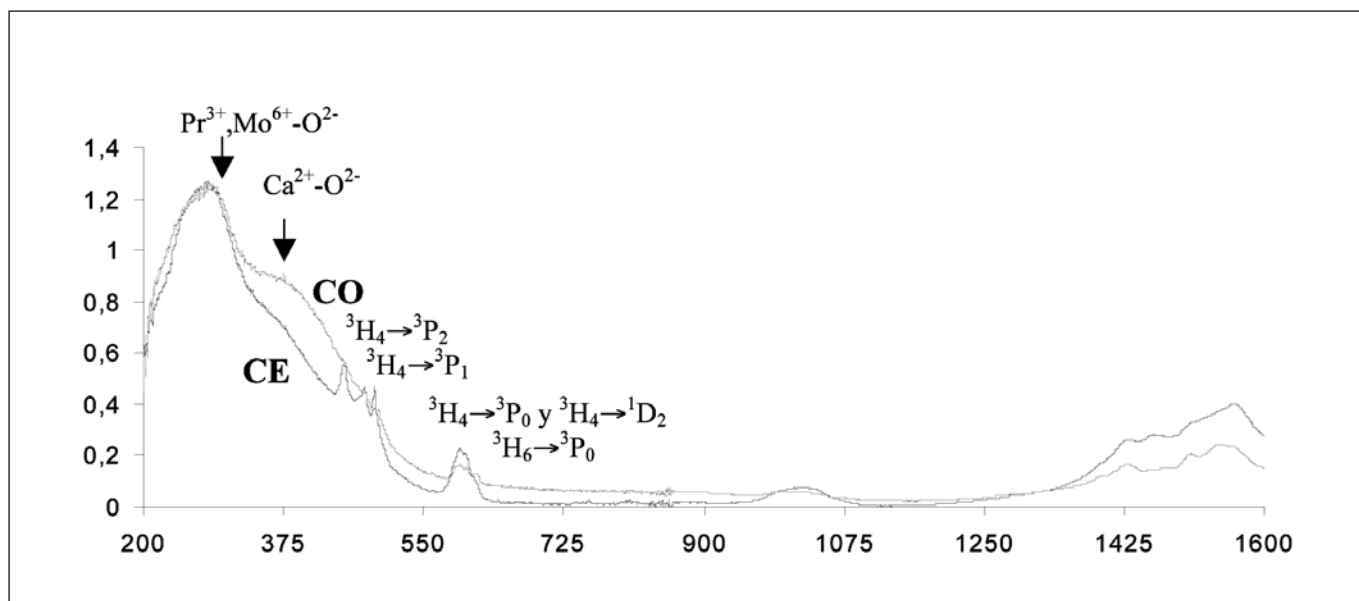


Figura 5. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos CO y CE $x=0,6$ calcinados a $900^\circ\text{C}/6\text{h}$.

- (5) W. M. Shaheen, M. M. Selim, thermal decompositions of pure and mixed manganese carbonate and ammonium molybdate tetrahydrate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59 961-970 (2000).
- (6) John N. Lalena, David A. Cleary, Everett Carpenter, *Inorganic materials synthesis and fabrication*, John Wiley and Sons, p. 188, New York, ISBN 978-0-471-7400-9, 2008.
- (7) G. Monrós, J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano, J. Alarcón, Preparación de pigmentos cerámicos por métodos sol-gel, *Bol. Soc.Esp. Ceram. Vidr.* 29 25-27 (1990).
- (8) F.S. Sameera, P.P. Rao, L.S. Kumari, P. Koshy, New Scheelite-based Environmentally Friendly Yellow Pigments: $(\text{BiV})_x(\text{CaW})_{1-x}\text{O}_6$, *Chemistry Letters*, 38 1088-1091 (2009).
- (9) CIE Comission International de l'Eclairage, Recommendations on Uniform Color Spaces, Color Difference Equations, Psychometrics Color Terms. Supplement n° 2 of CIE Pub. N° 15 (E1-1.31) 1971, Bureau Central de la CIE, Paris (1978).
- (10) X.P. Wang, Q.F. Fang, Effects of Ca doping on the oxygen ion diffusion and phase transition in oxide ion conductor $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, *Solid State Ionics* 146 185-193 (2002).
- (11) T. Yamazaki, T. Shimazaki, T. Hashizume, K. Terayama and M. Yoshimura, Investigation of double oxides in the system of Pr-Mo-O, *Journal of Materials Science Letters*, 21 29-31 (2002).
- (12) G. Blasse, L. Boon, The Luminescence of Bismuth Molybdates, 88 929-930 (1984).
- (13) M. Springborg, O. E. Taurian, Self-consistent electronic structures of CaO and BaO, *J. Phys. C: Solid State Phys*, 19 6347-6356 (1986).
- (14) B. Poumellec, J. Garapon, G. Boureau, S. Carniato, and N. Capron, Is 242 nm absorption band connected to an oxygen vacancy in Ge-doped silica glass?, Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides (BGPP), Stuart, Florida, September 23, 1999, Defects in Germanium Silicate Glasses (CC6).

Recibido: 15/11/2010

Aceptado: 12/09/2011

