

Síntese e propriedades luminescentes de nanoestruturas core@shell de fosfatos e vanadatos de terras raras

Kaique Zorzeto dos Santos (IC), Paulo Cesar de Sousa Filho* (PQ), Osvaldo Antonio Serra (PQ)

*pcsfilho@usp.br

Laboratório de Terras Raras - Departamento de Química - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto Universidade de São Paulo. Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP.

Palavras Chave: európio, luminescência, terras raras, core@shell, fosfatos, vanadatos.

Introdução

Luminóforos nanoestruturados dopados com íons lantanídeos são amplamente utilizados por possuírem emissões estreitas e intensas, aplicáveis na geração das três cores primárias (vermelho, verde e azul – RGB). Além disso, tais materiais possuem tempos de vida de estado excitado na escala de milissegundos, o que os tornam favoráveis para diversas aplicações.¹ Devido à sua baixa absorptividade molar, a eficiência de emissão de um lantanídeo é intimamente relacionada às características do ambiente químico. Assim, alterações na estrutura do composto podem ser utilizadas como fatores que favorecem o controle da cromaticidade e da intensidade luminosa, de modo que o espectro gerado seja mais próximo ao desejado.² Nesse sentido, objetivo principal do trabalho é o estudo de métodos de obtenção de sistemas nanoestruturados “core@shell” do tipo $\text{YVO}_4@ \text{YPO}_4$, com a avaliação de suas propriedades luminescentes.

Resultados e Discussão

O sistema $\text{YVO}_4@ \text{YPO}_4$ foi obtido pela lenta adição a 80 °C de uma mistura aquosa de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ e $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (em razão molar de 2/1) a um coloide previamente preparado de YVO_4 .^{2,3}

Para a cristalização efetiva dos sólidos, foram adicionados ao coloide poli(ácido acrílico) e um gel de tetraetoxissilano em presença de Pluronic F68. Após o preparo da mistura, foram realizados aquecimentos a 700 °C por 1 h e a 900 °C por 2 h adicionais. A eliminação da sílica do sistema é realizada através de dissolução em HF ,² monitorada através de espectroscopia de infravermelho. Os materiais foram caracterizados por DRX, espectroscopias de IV e luminescência, TGA/DTA, espalhamento dinâmico de luz e microscopia eletrônica.

A análise térmica do precursor (core@shell/sílica) indica que a eliminação da matéria orgânica e cristalização das fases fosfato e vanadato ocorrem ao redor de 600 °C. Os espectros de IV mostram que a dissolução da sílica ocorre após 2 h de agitação em temperatura ambiente em HF 2%. Os espectros de IV dos produtos indicam as bandas características de grupos fosfato ($\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$) e vanadato ($\sim 820 \text{ cm}^{-1}$). Os difratogramas de raios-X demonstram a ausência de fases contaminantes e

evidenciam um grande aumento de cristalinidade após o tratamento em matriz de sílica mesoporosa.

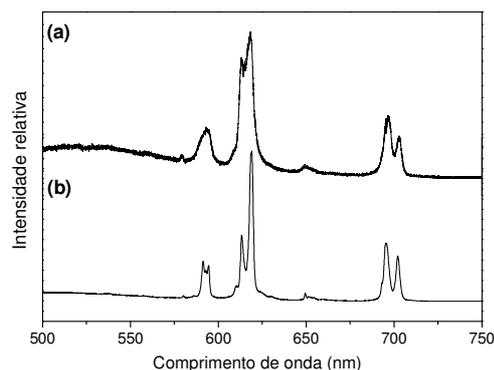


Figura 1. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}}=300 \text{ nm}$) do luminóforo $\text{YVO}_4@ \text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (a) antes do tratamento térmico e (b) após o tratamento térmico.

Os espectros de emissão (Fig. 1) do $\text{YVO}_4@ \text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ com excitação em 300 nm, faixa de absorção do vanadato, mostram a emissão característica de íons Eu^{3+} . A transferência de energia $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ é um indicativo de que a estrutura core@shell foi obtida, considerando-se que inicialmente todo o európio estava na fase de fosfato. A intensidade relativa entre os picos de Eu^{3+} e a banda larga de vanadato, antes e depois do aquecimento em matriz de sílica, mostram um grande aumento nas intensidades de luminescência, o que se deve à remoção das moléculas de água e também à melhora na cristalinidade do material.

Conclusões

Os resultados levam a considerar que o sistema core@shell foi sintetizado com sucesso. Os espectros após aquecimento mostraram uma melhora considerável na emissão do material, o que sugere que a estrutura se tornou efetivamente mais cristalina e com menos interferentes, permitindo futuros estudos de sua aplicabilidade como luminóforos de VUV e como marcadores biológicos.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, inct-INAMI e FAPESP.

¹ Lehmann, O. Kömpe, K.; Haase, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14935-14942.

² Mialon, G.; Türkcan, S.; Alexandrou, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18699-18706.

³ de Sousa, P. C.; Serra, O. A.; *J. Fluoresc.* **2008**, *18*, 329-337.