

## Propriedades ópticas e estruturais dos compostos hidróxidos duplos lamelares $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x]\text{NO}_3$ e $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x]\text{Cl}$ hidratados.

João Henrique Saska Romero<sup>1\*</sup> (PG), Gustavo Pereira Saito<sup>1</sup> (PG), Marco Aurélio Cebim (PQ)<sup>1</sup>, Marian Rosaly Davolos<sup>1</sup> \*e-mail: joaohsromero@gmail.com

UNESP - Instituto de Química - Departamento de Química Geral e Inorgânica - Laboratório de Materiais Luminescentes.

R. Francisco Degni, 55, Bairro Quitandinha, CEP 14800-900, Araraquara - SP.

Palavras Chave: hidróxidos duplos lamelares,  $\text{Eu}^{3+}$ , luminescência.

### Introdução

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) apresentam fórmula geral  $[\text{M}^{2+}_{(1-y)}\text{M}'^{3+}_y(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{y/n} z \text{H}_2\text{O}]$  ( $\text{M}$ ,  $\text{M}'$  = íons metálicos e  $\text{A}^{n-}$  = ânion interlamelar) e uma estrutura derivada da brucita, um mineral de fórmula mínima  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Vários compostos HDL contendo íons lantanídeos ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ) em condições específicas tem sido relatados na literatura<sup>1,2</sup>. Compostos HDL contendo  $\text{Tb}^{3+}$  como dopante exibiram forte emissão verde na ausência de qualquer sensibilizador orgânico. No presente trabalho, HDLs foram preparados pelo método da coprecipitação em pH constante = 6,5 utilizando como  $\text{M}^{2+}$  íons  $\text{Zn}^{2+}$  e como  $\text{M}'^{3+}$  íons  $\text{Al}^{3+}$  e íons  $\text{Eu}^{3+}$ , como dopante, na razão  $\text{M}^{2+}/\text{M}'^{3+} = 2$ . O objetivo deste trabalho é obter e estudar as propriedades estruturais e ópticas dos compostos  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x]\text{NO}_3\text{-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x]\text{Cl-HDL}$  ( $x = 0, 1, 1, 3, 5$  ou 10% em mol) sem a presença de sensibilizador. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (XRD), espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FTIR), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), espectroscopias de luminescência com excitação no ultravioleta (PL) e com excitação por raios X (XEOL).

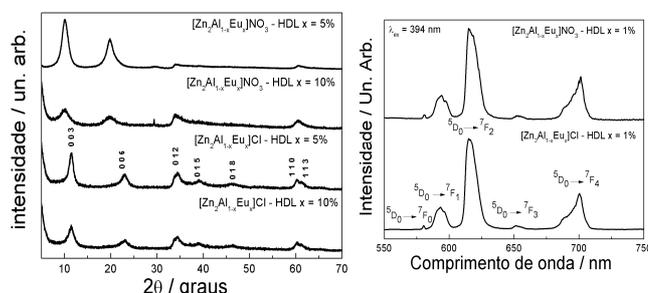
### Resultados e Discussão

Dentro dos limites de detecção da técnica e do padrão do XRD dos compostos obtidos com reflexões basais (00 $l$ ), relacionados com a sequência de empilhamento de folhas inorgânicas, e de reflexões de picos não basais (não harmônicos), relacionados com a estrutura das folhas, constata-se que os compostos  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x\text{-NO}_3\text{-HDL}$  e  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x\text{-Cl-HDL}$  hidratados foram obtidos sem a formação de fases espúrias. Segundo a intensidade e largura das reflexões dos planos característicos no difratograma o material apresenta uma boa cristalinidade e é bastante organizado quanto ao empilhamento das lamelas (Figura 1A). Os compostos HDLs possuem cela unitária hexagonal, grupo espacial  $\text{P6}_3\text{mmc}$ . Através dos XRD, os parâmetros  $a$  e  $c$  foram calculados para todas as amostras obtidas. Os valores médios calculados de espaçamento basal ( $d$ ) é de 7,9 Å e de

espaçamento interlamelar é de 2,9 Å, valores próximos aos relatados na literatura. Nos espectros FTIR foram observados as deformações e estiramentos característicos dos íons presentes na composição do material. Nos espectros de luminescência com excitação UV a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (0-2) é mais intensa quando comparada a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (0-1) indicando que os sítios do material não são centrossimétricos e não apresentam centro de inversão (Figura 1B). As duas bandas atribuídas transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  sugere pelo menos dois sítios diferentes. Com relação às medidas XEOL, as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 1, 2, 3$  e 4) são de intensidades baixas e alargadas. Provavelmente, a excitação com raios X destrói as folhas inorgânicas do material HDL aumentando significativamente a desorganização do sistema diminuindo a intensidade da luminescência.

Figura 1. A) difratogramas.

B) Espectros PL.



### Conclusões

Independente da concentração do dopante os HDLs  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x]\text{A}$  ( $\text{A} = \text{NO}_3^-$  ou  $\text{Cl}^-$ ) foram obtidos. A dopagem distorce o sítio do alumínio devido à diferença de raios, ao provável aumento do número de coordenação envolvendo moléculas de água, ou formação de *cluster*. A emissão vermelha é intensa na ausência de sensibilizador com excitação no UV. Porém, sob raios X a emissão é de baixa intensidade e suprimida.

### Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro e ao CNPq pela bolsa concedida a JHSR.

<sup>1</sup> Xu, R. et al., *J. C. J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 17206-17214..

<sup>2</sup> Kuang, Ye. et al., *Materials*. **2010**, *3*, 5220-5235.