

Caracterização óptica e estrutural de ZnAl_2O_4 obtido pelo método Pechini.

Alison Abreu da Silva (PG)*, Agnaldo de Souza Gonçalves (PG), Marian Rosaly Davolos (PQ)

UNESP - Instituto de Química - Laboratório de Materiais Luminescentes - Rua Francisco Degni, s/n, bairro Quitandinha, CEP14800-900, Araraquara - SP.

*alison51@iq.unesp.br

Palavras Chave: Espinélio, Luminescência e Simetria.

Introdução

O aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) possui a estrutura cristalina do tipo espinélio na qual os íons Zn^{2+} ocupam 1/8 dos sítios tetraédricos e os íons Al^{3+} ocupam 1/2 dos sítios octaédricos. É um material muito utilizado em catálise, embora também possua aplicações em dispositivos condutores transparentes na região do UV. Atualmente há também um aumento na procura de materiais que operem sob baixas tensões e dotados de alta estabilidade térmica para aplicações em catodoluminescência¹. Métodos tradicionais de reações de estado sólido têm sido empregados na preparação de ZnAl_2O_4 . Como a obtenção de misturas homogêneas de óxidos metálicos nem sempre é possível, observa-se a presença de ZnO ou Al_2O_3 residuais apesar das altas temperaturas e tempos envolvidos no tratamento térmico. Desta forma, métodos baseados em reações em solução que permitem a síntese de ZnAl_2O_4 a baixas temperaturas e com controle de estequiometria são promissores. O método Pechini, além de possibilitar as características anteriores, também permite a obtenção de nanopartículas com pureza de fase. O objetivo deste trabalho é a síntese de ZnAl_2O_4 pelo método Pechini bem como a análise das suas propriedades ópticas e estruturais. O ZnAl_2O_4 foi obtido pelo método Pechini usando ácido cítrico e etilenoglicol como monômeros para a preparação da resina e acetato de zinco e nitrato de alumínio como precursores metálicos. Após tratamento térmico da resina a 500, 700, 900 e 1100°C por 4 h o material foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de fotoluminescência (EPL), reflectância difusa (RD), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e ressonância magnética nuclear de Al^{27} (RMN). A resina obtida foi analisada por termogravimetria (TG)

Resultados e Discussão

A análise da decomposição térmica da resina mostra um patamar estável a partir de 700°C indicando que a matéria orgânica só é totalmente eliminada após esta temperatura. Por DRX observa-se a formação da fase aluminato de zinco (JCPDS 82-1036) a partir de 700°C não havendo qualquer

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

contaminação por ZnO ou Al_2O_3 residuais. O aumento da temperatura de tratamento apenas tem efeito na cristalinidade do sistema.

A análise por MET revela que os materiais são compostos de nanopartículas com diâmetro entre 30 e 100 nm e que o aumento da temperatura de tratamento promove o crescimento dos grãos.

Por EPL observa-se que os materiais possuem emissão dependente da temperatura de tratamento². Duas bandas de emissão são observadas, sendo uma na região do azul atribuída à transferência de carga entre íons Al^{3+} em sítios com simetria O_h e íons O^{2-} circundantes e outra no infravermelho próximo referente à transição de estados relativos a vacâncias de oxigênio para a banda de valência. As medidas de RD mostram para todas as amostras bordas de reflexão em torno de 280 nm referentes à transições $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$. Pequenas variações na inclinação da borda são observadas para a amostra tratada em 700°C e deve ser referente a defeitos presentes na estrutura e/ou matéria orgânica superficial remanescente do tratamento térmico.

De acordo com as medidas de RMN Al^{27} os materiais possuem a estrutura espinélio normal independente da temperatura de tratamento, na qual todos os íons Al^{3+} ocupam sítios com número de coordenação 6.

Conclusões

ZnAl_2O_4 nanoparticulado com pureza de fase e estrutura espinélio normal foi obtido a partir de 700°C pelo método Pechini. O material apresenta emissão no azul e no IV próximo dependentes da temperatura de tratamento e *bandgap* em torno de 4,5 eV.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro e a Silvia Helena Santagneli. AAS agradece à Fapesp pela bolsa concedida.

¹ Van der Laag, N.J.. J. of the Eur. Cer.c Soc, **2004** ,24, 2417–2424.

² Kim, J. S. Appl. Phys. Lett. **2003**, 82, 2029.