Nanopartículas de óxido de gadolínio, de lantânio e de ítrio dopadas com európio (III) passivadas por trioctilfosfinóxido.

Rafael Di Lázaro Gaspar* (PG), Emille Martinazzo Rodrigues (IC), Tábita Cristina Belini (IC), Fernando Aparecido Sigoli (PQ).

rgaspar@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CEP 13083-970, Campinas, SP.

Palavras Chave: Nanopartículas, terras raras e luminescência.

Introdução

Nanopartículas de terras raras com propriedades luminescentes tem atraído um grande interesse científico por possuírem um amplo potencial de aplicações tecnológicas¹. Em vários trabalhos descritos na literatura, verifica-se uma relação da luminescência destas nanopartículas com o tamanho², devido à elevada razão área/volume, tornando os efeitos de superfície de grande influência na redução da intensidade de emissão³. O uso de agentes passivadores tem minimizado estes efeitos, além de facilitar a dispersão de partículas em solventes orgânicos e em matrizes poliméricas. Este trabalho reporta a síntese de nanopartículas de óxido de gadolínio, de lantânio e de ítrio dopadas com európio(III) utilizando trioctilfosfinóxido como agente passivador. A 10 mL de solução metanólica contendo 15,0 mmol.L⁻¹ de trioctilfosfinóxido (TOPO) adicionou-se 10 mL de solução metanólica contendo 5,0 mmol.L⁻¹ de Ln_{0,9}Eu_{0,1}C_{l3} (Ln = Gd³⁺, La³⁺ e Y³⁺). Em seguida adicionou-se 17,4 µL de NH₄OH concentrado. Após 10 minutos de agitação, a solução resultante foi evaporada lentamente resultando em um sólido branco, que foi lavado e filtrado com álcool etílico e caracterizado por espectroscopia vibracional na região do I.V. (FT-IR) e difratometria de raios X (XRD). A partir da solução foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM - 80 KV) e espectroscopia de luminescência (LS).

Resultados e Discussão

Nos espectros I.V. das amostras sólidas notou-se uma banda em 3400 cm⁻¹ atribuída ao estiramento OH, e duas bandas em 1400 e 1520 cm⁻¹ relativas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo CO₃²⁻ respectivamente, indicando a presença de água e carbonato no sólido. Observou-se também outras duas bandas na região de 2900 – 3000 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento do grupo CH da molécula de trioctilfosfinóxido, indicando uma possível passivação das partículas. Na região de 580 cm⁻¹ observou-se uma banda que pode ser atribuída ao estiramento da ligação Gd-O, indicando a formação da nanopartículas de hidroxicarbonato ou de óxido de terra rara. Os difratogramas de raios X das amostras sólidas indicam que as mesmas são não

cristalinas. Por meio dos espectros de excitação, foi possível observar que a excitação se dá a partir dos níveis $f \rightarrow f$ do íon európio (III), e pela transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. Pelo espectro de emissão notou-se as transições intraconfiguracionais ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ características do íon európio trivalente em uma matriz de óxido de terra rara, podendo indicar a formação da nanopartícula de Ln_{1,8}Eu_{0,2}O₃. Por microscopia eletrônica de transmissão, observou-se que as partículas contendo lantânio e ítrio possuem tamanho médio de 10 nm e estão dispersas em trioctilfosfinóxido. Já as partículas contendo gadolínio, encontram-se na forma de aglomerados de nanopartículas e estão dispersos pelo agente passivante. Pode-se propor que a síntese produz partículas de óxido de terras raras em solução devido às características desidratantes do metanol. Entretanto, quando tais nanopartículas são lavadas para a eliminação do TOPO e secas ocorre à formação dos correspondentes hidroxicarbonatos devido à absorção de água e de dióxido de carbono da atmosfera.

Conclusões

A rota sintética utilizada levou a formação de nanopartículas de óxido e/ou de hidroxicarbonatos de terras raras dopadas com o íon Eu³⁺. Os espectros de excitação indicam que a excitação ocorre pelos níveis eletrônicos do íon európio (III), e pela transferência de carga. Os espectros de emissão são típicos do íon európio (III) presente em um sítio sem centro de inversão. As partículas possuem tamanho em torno de 10 nm para amostras de Y³⁺ e de La³⁺, e estão na forma de aglomerados na amostra de Gd³⁺, indicando que a proporção TOPO/Gd(III) deve ser aumentada neste último caso.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES

¹ Trojan-Piegza, J.; Zych, E.; Hreniak, D.; Streck, W.; Kepinski, L. J. *Phys.: Condens. Matter.* **2004**, 6983.

² Konrad, A.; Herr, U.; Tidecks, R.; Kummer, F.; Samwer, K.; *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 3516.

³ Sudarsan, V.; Van Veggel, F. C. J. M.; Hering, R. A.; Raudsepp, M. J. *Mater. Chem.* **2005**, 15, 1332.