

Controle de tamanho de nanopartículas de óxido de gadolínio dopado com európio(III).

Rafael Di Lazaro Gaspar* (PG) Italo Odone Mazali (PQ) Fernando Aparecido Sigoli (PQ).
rgaspar@iqm.unicamp.br.

Instituto de Química – Caixa Postal 6154 – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CEP 13083-970, Campinas, SP.

Palavras Chave: Luminescência, Terras Raras, Morfologia, Precipitação Homogênea.

Introdução

Nanopartículas dopadas com íons terras raras possuem interessantes propriedades luminescentes, que podem ser aplicados em displays, guias de onda e cintiladores. Diversos métodos de síntese são utilizados para a preparação de tais partículas, sendo que a precipitação homogênea tem-se mostrado de grande interesse e versatilidade. A taxa de nucleação e crescimento são processos que desempenham um papel importante neste método, e a variações destes fenômenos podem permitir o controle de tamanho médio de partículas dos precursores. Assim, este trabalho visa o controle de tamanho das nanopartículas de hidroxycarbonato de gadolínio dopado com Eu^{3+} através da precipitação homogênea utilizando sais de cloreto ou de nitrato e misturas água/alcoóis como meio de reação. Os efeitos da natureza dos alcoóis utilizados e dos ânions na precipitação dos precursores foram investigados modificando-se a constante dielétrica do meio de reação pelas misturas água/etanol, ou água/etilenoglicol, ou água/terc-butanol em proporções de 80:20% v/v ou 60:40% v/v, utilizando-se uréia na concentração de 1,0 e 2,0 mol.L⁻¹. As amostras de óxido de gadolínio foram obtidas pela termodecomposição dos precursores.

Resultados e Discussão

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos precursores apresentam bandas atribuídas ao estiramento simétrico da ligação OH de moléculas de água e de íons OH^- presentes no composto. O íon carbonato está coordenado de forma bidentada ao íon gadolínio, evidenciado pelas bandas de estiramento simétrico e assimétrico do íon CO_3^{2-} . Os espectros de óxido de gadolínio mostram uma banda em 544 cm⁻¹ atribuído ao estiramento Gd-O. Os dados dos difratogramas de raios X mostram uma baixa cristalinidade dos precursores, pela presença de halos de difração. Os halos coincidem com os picos de maiores intensidades dos padrões dos compostos $\text{Gd}(\text{OH})(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ indicando uma possível mistura das composições, evidenciado também pelos dados de análise elementar. Os óxidos obtidos cristalizam no sistema cristalino cúbico com grupo espacial Ia-3. Os espectros de

excitação monitorando-se a emissão em 613 nm dos óxidos dopados mostram que a excitação se dá pela transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e pelos níveis intraconfiguracionais dos íons Gd^{3+} e Eu^{3+} , sendo a transferência de carga a transição de maior intensidade. A excitação pelos níveis intraconfiguracionais f-f do íon Gd^{3+} mostra uma transferência de energia entre este íon e o íon Eu^{3+} . Na espectroscopia de emissão, excitando-se em 240 nm, os picos observados são atribuídos as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$, sendo a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ de maior intensidade, indicando que o íon Eu^{3+} ocupa majoritariamente um sítio não centrosimétrico. As microscopias dos óxidos obtidos mostram que todas as partículas são esferoidais, e que a metodologia utilizada permite o controle do tamanho médio das nanopartículas entre 100 nm e 30 nm, como observado na Figura 1. A diminuição da constante dielétrica pela adição de alcoóis no meio de reação, a taxa de termodecomposição da uréia, os ânions presentes e a natureza química dos alcoóis influenciam nos processos de nucleação e de crescimento, bem como na estabilização dos núcleos formados durante a precipitação.

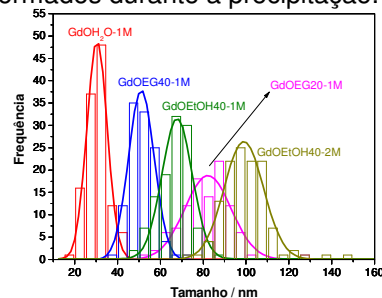


Figura 1: Distribuição de tamanho das partículas das amostras $\text{GdOH}_2\text{O}-1\text{M}$, $\text{GdOEG40}-1\text{M}$, $\text{GdOEtOH40}-1\text{M}$, $\text{GdOEG20}-1\text{M}$ e $\text{GdOEtOH40}-2\text{M}$.

Conclusões

No sistema água/etanol e água/etilenoglicol, a diminuição de partícula é atribuída a diminuição da constante dielétrica. Já no sistema água/terc-butanol a viscosidade é o fator determinante. Em solução aquosa, os ânions presentes influenciam o tamanho dos precursores, e mostra efeitos na esfera de solvatação dos íons terras raras.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP, LME-LNLS, INCT-INOMAT.