

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^{1*} (PG), Gustavo Pereira Saito¹ (PG), Marco Aurélio Cebim (PQ)¹, Marian Rosaly Davolos¹ *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, Eu^{3+} , luminescência.

Introdução

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) apresentam fórmula geral $[\text{M}^{2+}_{(1-y)}\text{M}'^{3+}_y(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{y/n} z \text{H}_2\text{O}]$ (M , M' = íons metálicos e 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 (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nb^{3+} , Yb^{3+} , Yb^{3+} e Gd^{3+}) em condições específicas tem sido relatados na literatura^{1,2}. Compostos HDL contendo 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 M^{2+} íons Zn^{2+} e como M'^{3+} íons Al^{3+} e íons 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).

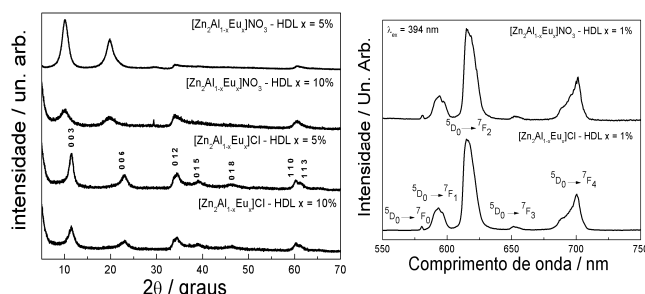
Resultados e Discussão

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 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.

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

² Kuang, Ye. et al., *Materials*. **2010**, *3*, 5220-5235.