

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MONÓLITOS DE SiO_2 CONTENDO OU NÃO COMPLEXOS DE ÍONS TERRAS RARAS E/OU CORANTES FOTOLUMINESCENTES

Lorena L. S. Alves^{1*}, Caroline de Mayrinck², Marco A. Schiavon³,
Édison Pecoraro⁴, Jefferson L. Ferrari⁵

1. Estudante de IC da Universidade Federal de São João del Rei

2. Doutoranda do Programa de Pós-Graduação FQMat - UFSJ

3. Docente e Pesquisador da Universidade Federal de São João del Rei

4. Pesquisador do Laboratório de Materiais Fotônicos da Universidade Estadual de São Paulo

5. Docente e Pesquisador da Universidade Federal de São João del-Rei/Orientador

Resumo:

Monólitos a base de sílica (SiO_2), dopados com íons terras raras (TR^{3+}) e ou complexos fotoluminescentes/corantes, são materiais promissores para o desenvolvimento de novos dispositivos fotônicos. Materiais como esses, podem ser preparados via processo sol-gel, de forma simples, utilizando baixas temperaturas. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi a preparação e caracterização de monólitos via processo sol-gel e do complexo de terra rara. Além de realizar estudos sobre as qualidades ópticas, estruturais e fotoluminescentes dos materiais. Os materiais contendo o complexo e a Rodamina 6G, não apresentaram bons resultados. Porém os monólitos contendo Y^{3+} e Eu^{3+} apresentaram estrutura livre de quebras e trincas, além de intensa emissão de luz vermelha, quando excitados na região do ultravioleta e próximo ao visível. Além disso, os monólitos apresentaram estrutura amorfa, elevados índices de transparência e dois tempos de vida em cada um dos três comprimentos de onda de excitação.

Palavras-chave: Monólitos; sol-gel; fotoluminescência; Terras Raras.

Apoio financeiro: CNPq.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFSJ.

Introdução:

O desenvolvimento de novos materiais tecnológicos a base de SiO_2 , tem se tornado um grande interesse da indústria química de alta tecnologia. Materiais emissores de luz podem ser compostos por uma matriz hospedeira contendo TR^{3+} . Existem diferentes tipos de matrizes que podem abrigar íons emissores, porém aquelas a base de SiO_2 , preparadas via processo sol-gel, são mais utilizadas. Este destaque está relacionado com a elevada

pureza dos materiais finais obtidos, facilidade no processo de preparo e manuseio, além da possibilidade de incorporar maiores quantidades de dopante na matriz, comparando os sistemas obtidos via métodos de fusão, por exemplo.[1] Os TR^{3+} são íons que possuem muitos níveis de energia e se apresentam na maioria das vezes em seu estado trivalente. A emissão de luz por esses íons ocorre quando o caráter iônico é mantido e quando são excitados por determinado tipo de energia.[2] Materiais como esses, são vistos como promissores para atuarem como matéria prima na fabricação de sistemas de telecomunicações, lasers, células solares, dispositivos geradores de imagens, entre outras.[3] Com base nessas informações o objetivo principal deste trabalho é a obtenção de monólitos a base de SiO_2 contendo Eu^{3+} e estudar suas propriedades fotoluminescentes avaliando sua pontencialidade para aplicação nos mais diferentes tipos de dispositivos que envolvam a fotoluminescência como mecanismo importante.

Metodologia:

Os monólitos foram preparados por meio do processo sol-gel via precursor alcóxido e catalisadores ácidos e básicos. Inicialmente uma solução contendo a mistura de 13,52 mL de água deionizada, 19,5 mL de TEOS (Pureza: 99,0%, Marca: Sigma Aldrich) 18,2 mL de Alcool Etilico Anidro (Pureza: 99,8%, Marca: Synth) e 2,17 mL de Ácido Acético P.A. Glacial (Pureza: 99,8%, Marca: Proquímicos) $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, foi preparada adicionando os reagentes nesta mesma ordem. A solução permaneceu em agitação intensa por 60 min até que a reação de hidrólise se iniciasse. Após agitação, foram adicionados 3,0 mL da solução em cada uma das cubetas de poliestireno com dimensões de $1 \times 1 \times 4 \text{ cm}$, e em seguida 0,97 mL de Hidróxido de Amônio P.A. (Pureza: 27,0%, Marca: Synth) $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados a cada cubeta. A solução permaneceu por 24 hrs nas cubetas

cobertas com um filme de PVC. Após esse tempo, o filme de PVC foi retirado e as cubetas foram cobertas com gaze cirúrgica por 20 dias e mantidas em local fechado, em temperatura ambiente, livre de luz, para que o solvente evaporasse lentamente. Após os 20 dias, os monólitos de sílica puros foram obtidos. Para a obtenção dos monólitos dopados com TR^{3+} , o procedimento foi o mesmo descrito acima, porém, com adição de solução etanoica de Y^{3+} e Eu^{3+} durante a síntese, com as seguintes porcentagens de dopagem, 5% em mol de Y^{3+} em relação ao sílcio e 1% em mol de Eu^{3+} em relação ao Y^{3+} . Após a obtenção dos xerogéis, os mesmos foram tratados termicamente partindo-se da temperatura ambiente com rampa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo por 4 hrs, obtendo por fim os monólitos dopados densificados e livres de trincas.

O preparo do complexo tenoiltrifluoroacetonado de európio dihidratado, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, se iniciou a partir da dissolução de 6 mmol de 2-Thenoyltrifluoroacetone (Pureza: 99,0%, Marca: Sigma Aldrich) ($0,1\text{ mol L}^{-1}$) em 25 mL de Alcool Etílico P.A. (Pureza: 95,0%, Marca: Vetec), com 6 mmol de NaOH ($0,1\text{ mol L}^{-1}$). Em seguida foram adicionados 1,8 mmol de EuCl_3 ($0,1\text{ mol L}^{-1}$), mantendo a solução sob agitação e aquecimento. Após esse processo, 100 mL de água deionizada foram adicionados para que ocorresse a precipitação do complexo, que foi posteriormente filtrado e lavado com água em temperatura ambiente e pH previamente ajustado entre 8–9. Uma alíquota da solução contendo o complexo suspenso foi separada. Nesta etapa os monólitos obtidos foram imersos nessa solução, via *dip-coating* para possível incorporação dos complexos na superfície. Em paralelo, uma solução etanoica contendo Rodamina 6G (Pureza: 99,0%, Marca: Sigma Aldrich) foi preparada e o mesmo procedimento foi realizado para o possível recobrimento do monólito com o corante. Tanto o complexo de TR^{3+} como a Rodamina 6G, foi adicionado durante a síntese do monólito, de modo que ocorresse a incorporação desses na parte interna do sistema.

Resultados e Discussão:

Os monólitos contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ na estrutura interna, apresentaram aparência opaca, amarelada, e com a estrutura bastante trincada e rachada. Foram também realizados testes para a possível impregnação do complexo na estrutura externa do material puro. Foram obtidos materiais bastante transparentes, com índice de transparência de 95%, porém com ausência

de fotoluminescência. Segundo trabalhos da literatura, ligantes do tipo β -dicetona, se coordenam facilmente ao íon metálico, devido aos dois grupos carbonilas doadores de elétrons da estrutura do ligante, além disso, possuem boa solubilidade em solventes orgânicos e uma boa estabilidade térmica. [3] Porém, compostos que possuem esses ligantes em sua estrutura, apresentam baixa solubilidade em água. Assim, a solução não se homogeneiza completamente e partículas maiores são formadas, provocando o espalhamento de luz na superfície, o que afeta nas propriedades óticas do material obtido. Foram realizados testes com o corante Rodamina 6G, de forma análoga aos monólitos contendo o $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Os resultados obtidos, contendo o complexo, não foram satisfatórios, devido às qualidades óticas e estruturais apresentadas. Os monólitos contendo o complexo e/ou corante na estrutura interna apresentaram estrutura opaca com tom amarelado e bastante trincada. Os monólitos contendo o complexo e/ou corante na estrutura externa apresentaram aparência transparente, com tom amarelado, porém com ausência de fotoluminescência. Dessa forma, optou-se pela síntese de monólitos contendo Y^{3+} dopados com Eu^{3+} por meio da adição de soluções etanoicas contendo os íons dopantes. Os monólitos obtidos, tratados termicamente até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, apresentaram-se transparentes, sem tons opacos, com estrutura rígida, livres de trincas e rachaduras. Além disso, apresentaram intensa emissão de luz vermelha, quando excitados com radiação na região do ultravioleta. Com intuito de analisar a estrutura do material obtido, foram realizadas análises de difração de raios-X, identificando por essa um caráter amorfo, característico de materiais a base de sílica. Apesar da inserção de Y^{3+} , não se detectou nenhum indício de fases secundárias referentes a estruturas cristalinas. Averiguando o comportamento do Eu^{3+} na estrutura do monólito obtido, o mesmo foi submetido a análises de espectroscopia de fotoluminescência. Os espectros de emissão e excitação apresentaram bandas características do Eu^{3+} . Segundo o espectro de excitação coletado entre 250 – 500 nm, fixando a emissão em 612 nm, pode-se confirmar pelas bandas de maior intensidade, os comprimentos de onda exatos de 250 nm, 394 nm e 463 nm. Em todos os espectros coletados, o máximo de emissão foi observado em 612 nm, comprimento de onda característico da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, referente à emissão do Eu^{3+} . O perfil dos espectros de emissão coletados na região entre 560 – 720 nm, possuem bandas alargadas, indicando que o Eu^{3+} se localiza em ambiente

de baixa simetria, como por exemplo, um vidro. Analisando o tempo de vida de estado excitado do Eu^{3+} no material obtido, observou-se dois valores para cada comprimento de onda de excitação, sendo que os valores de tempo de vida, variaram entre 0,63 – 2,63 ms. A observância de dois valores é um indicativo de que o Eu^{3+} está localizado em pelo menos dois sítios de simetria diferente. Valores menores indicam a localização do Eu^{3+} em regiões próximas a grupos O-H ou a defeitos, e valores maiores, Eu^{3+} localizados em ambientes que favoreçam energias radiativas. Foi observado uma diminuição dos valores do tempo de vida com o aumento do comprimento de onda de excitação, atribuído a efeitos de processos radiativos e não radiativos na interação do íon emissor com seu ambiente químico, que ainda necessitam ser mais explorados. O *band-gap* do material foi calculado com base na análise do espectro de absorção na região do ultravioleta visível. Segundo o espectro coletado, o valor do *band-gap* do material foi de 5,0 eV, o qual é menor do que o *band-gap* da sílica pura, 11,0 eV. [4] Este comportamento indica, a formação de um material com impurezas em sua estrutura, como por exemplo o próprio dopante, defeitos estruturais e presença de grupos O-H. Quanto à transparência do material, observa-se que abaixo de 300 nm, o material possui 75% de transparência e acima de 500 nm, 90% de transparência. Sendo assim, pode-se afirmar que o material possui elevado índice de transparência podendo ser utilizado também como filtro ótico.

Conclusões:

Durante o desenvolvimento deste trabalho, algumas mudanças na metodologia de síntese dos materiais foram realizadas, de modo que os objetivos fossem alcançados com êxito. Os monólitos obtidos apresentaram intensa fotoluminescência, apresentando emissão de elevada intensidade na região do vermelho quando excitados na região do ultravioleta. O material obtido possui estrutura amorfa e aparência bastante transparente, sendo que as porcentagens de transparência são de 75% abaixo de 300 nm e de 90% acima de 500 nm. Dois valores de tempos de vida de estado excitado para os três comprimentos de onda de excitação. O *band-gap* calculado do material foi algo em torno de 5,0 eV, o qual é menor do que o *band-gap* da sílica, evidenciando a formação de um material que contém impurezas. O que se verifica é que os monólitos obtidos apresentaram propriedades interessantes de absorção de energia no ultravioleta com consequente emissão na

região do vermelho do espectro eletromagnético. Características fundamentais para utilização como sistemas para aumentarem a conversão de energia em células solares. Contudo, os monólitos obtidos possuem boas propriedades óticas e estruturais apresentando, elevada transparência, e intensa transferência de energia, o que os tornam bons materiais para a produção de dispositivos óticos como por exemplo, lasers, filtros, fibras óticas, entre outros.

Referências bibliográficas

- [1] BRINKER, C. J; SCHERER, G. W. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Ed. by C. J. Academic Press, Boston 1990, xiv, 908 p.
- [2] SHRIVER, D. F; ATKINS, P. W. Química inorgânica. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. P. 848.
- [3] STAN, C. S; MARCOTTE, N; SECULA, M. S; POPA, M. Luminescent xerogels obtained through embedding Tb(III) and Eu(III) complexes in silica matrix. Optical Materials, v. 35, p. 1741-1747. (2013).
- [4] REIS, R. G. C. S. Fotoluminescência de Eu/Tb e de complexos Eu/Tb com ligantes tta ou acac incorporados em sílica mesoporosa. 2012. 61 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS. 2012.
- [5] CHEN, Y.- T. Size effect on the photoluminescence shift in wide band-gap material: A Case Study of SiO_2 Nanoparticles. *Tamkang Journal of Science and Engineering*. v. 5, p. 99-106, (2002).
- [6] ANEDDA, A; CARBONARO, C.M, CLEMENTE, F; CORPINO, R; GRANDI, S; MAGISTRIS, A; MUSTARELLI, P.C. Rhodamine 6G- SiO_2 hybrids: A photoluminescence study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, p. 1850-1854. (2005).
- [7] KOICHI, K. Recent advances in sol – gel synthesis of monolithic silica and silica – based glasses. *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 1, p. 121-133. (2013).