

Estudo do método de síntese assistido por micro-ondas para produção de materiais fotoluminescentes $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8:\text{TR}^{3+}$

Raul S. Bueno

Hermi F. Brito

Instituto de Química/Universidade de São Paulo

Raulb838@usp.br

Objetivos

Os principais objetivos deste projeto são desenvolver novos materiais luminescentes de titanatos dopados com íons terras raras $\text{Li}_2\text{-xZnTi}_3\text{O}_8:(\text{x})\text{TR}^{3+}$ ($\text{LZTLi}:(\text{x})\text{TR}^{3+}$) (TR^{3+} : Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}) e $\text{Li}_2\text{ZnTi}_{3-\text{x}}\text{O}_8:(\text{x})\text{Eu}^{3+}$ ($\text{LZTTi}:(\text{x})\text{Eu}^{3+}$) pelo método cerâmico convencional e pelo método assistido por micro-ondas (MASS). Ademais, demonstrar a eficiência do método MASS para síntese de materiais com baixa perda dielétrica e otimizar as condições de síntese pelo método MASS. Por fim, investigar as propriedades fotoluminescentes dos novos materiais sintetizados.

Métodos e Procedimentos

Os materiais $\text{LZTLi}:(\text{x})\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}) ($\text{x} = 0; 0,002; 0,005; 0,01; 0,02; 0,1$ e $0,2$ mol) e $\text{LZTTi}:(\text{x})\text{Eu}^{3+}$ ($\text{x} = 0,003; 0,0075; 0,015; 0,03; 0,15$ e $0,3$ mol) foram preparados por meio de pesagem em proporções estequiométricas dos seguintes reagentes precursores: Li_2CO_3 , ZnO , TiO_2 , Eu_2O_3 , Tm_2O_3 e Tb_4O_7 e Sm_2O_3 . Posteriormente, a mistura reacional foi transferida para almofariz e macerada com pistilo, utilizando-se em torno de 5 mL de álcool isopropílico para auxiliar na homogeneização dos reagentes. Após evaporação do álcool isopropílico, os materiais foram sintetizados pelo convencional método cerâmico e pelo método assistido por micro-ondas (MASS). Para síntese pelo método

cerâmico, 1 g de precursor foi transferido para barquinha de alumina (3 mL) e aquecido em forno resistivo, onde passou por tratamento térmico de 1000°C por 4 horas. Na síntese pelo método MASS 0,5 g de precursor foram adicionados em um cadinho de alumina de 3 mL. O cadinho com a amostra foi então posicionado em um cadinho de 50 mL preenchido com óxido de ferro, que serve como um susceptor de micro-ondas. O sistema de cadinhos foi então fechado por blocos de silicato de cálcio e por fim aquecidos por forno de micro-ondas (Electrolux MEF41, 1000 W de 30 L). As potências empregadas foram variadas de 1000 a 200 W e o tempo de duração de síntese de 15 a 5 minutos.

Os materiais sintetizados foram posteriormente caracterizados por meio de difração de raios X pelo método de pó (PDRX) e espectroscopia de reflectância difusa (ERD). As propriedades fotoluminescentes foram estudadas por meio de espectroscopia de fotoluminescência (PL).

Resultados

Dados de difração de raios X indicam que todos os materiais sintetizados pelo método cerâmico atingiram alto grau de pureza, com a formação de uma única fase cristalina de espinélio cúbico. Os materiais obtidos pelo método MASS, mesmo com baixa perda dielétrica apontada pela literatura, apresentaram a formação de alta pureza cristalográfica quando sintetizados sob baixa potência (400 W) durante 15 minutos.

Materiais dopados com os íons Sm^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} obtidos pelo método cerâmico não apresentaram luminescência característica desses íons ativadores. Por outro lado, materiais dopados com íons Eu^{3+} sintetizados por ambos os métodos apresentaram luminescência em decorrência das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4).

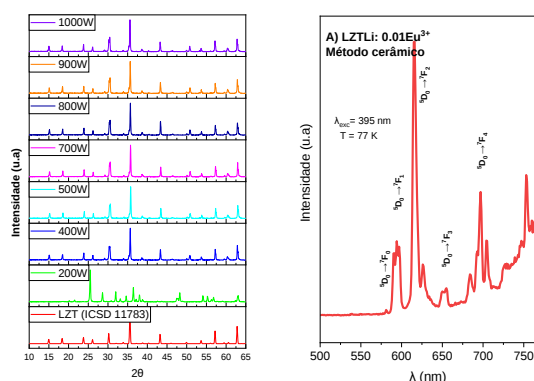


Figura 1: Difratoograma de raios X do material LZTLi:0,2Eu³⁺ sintetizado sob diferentes potências e espectro de emissão do material LZTLi:0,01Eu³⁺ sob excitação de 395 nm a 77 K

Valores de parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4) e rendimento quântico intrínseco ($Q_{Eu^{3+}}^{Eu^{3+}}$) indicaram que o material LZTLi:0.0075Eu³⁺ sintetizado por ambos os métodos e o material LZTLi:0.01Eu³⁺ sintetizado pelo método MASS apresentaram as mesmas características espectroscópicas. Esse resultado indica que não há diferenças consideráveis na primeira esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} presentes nesses materiais. Isto permite atestar a eficiência do método MASS para síntese de materiais fotônicos de baixa perda dielétrica com a mesma eficiência que o método cerâmico.

Conclusão

Por fim, é possível concluir que os materiais $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ dopados com íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} puderam ser sintetizados tanto pelo método cerâmico, quanto pelo método assistido por micro-ondas, com elevada pureza cristalográfica, atestando a eficiência do método

MASS para síntese de materiais com baixa perda dielétrica. Os materiais obtidos pelo método MASS puderam ser sintetizados sob baixas potências (400 W) utilizando apenas 15 minutos de síntese, tempo equivalente à 6% do requerido pelo método cerâmico. Valores obtidos experimentalmente indicam um desempenho espectroscópico semelhante entre materiais sintetizados por ambos os métodos. Portanto, é possível concluir que o método MASS atua eficientemente como um método verde, rápido e economicamente viável para síntese de materiais cerâmicos de baixa perda dielétrica com propriedades fotoluminescentes.

Agradecimentos

PUB-USP, FAPESP, CNPq e CAPES

Referências

- J. Miranda de Carvalho, C. C. S. Pedroso, M. S. de N. Saula, M. C. F. C. Felinto, H. F. de Brito, "Microwave-assisted preparation of luminescent inorganic materials: A fast route to light conversion and storage phosphors", *Molecules*, 26, 2882 (2021).
- X. Lu, Y. Zheng, Q. Huang, W. Xiong, "Correlation of Heating Rates, Crystal Structures, and Microwave Dielectric Properties of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ Ceramics", *J Electron Mater*, 44, 4243 (2015). doi: 10.1007/s11664-015-3934-y.
- L. G. Merízio, E. Bonturim, R. Ichikawa, I. Silva, V. Teixeira, L. Rodrigues, H. Brito, "Toward an energy-efficient synthesis method to improve persistent luminescence of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ materials", *Materialia (Oxf)*, 20, 101226 (2021). doi: 10.1016/j.mtl.2021.101226.
- I. F. Costa, L. Blois, T. Paolini, I. Assunção, E. Teotonio, M. Felinto, R. Moura, R. Longo, W. Faustino, L. Carlos, O. Malta, A. Carneiro Neto, H. Brito, "Luminescence properties of lanthanide tetrakis complexes as molecular light emitters", *Coordination Chemistry Reviews*, 502, 215590 (2024). doi: 10.1016/j.ccr.2023.215590.