

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE METASSILICATO DE CÁDMIO PURO E DOPADO COM ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO E/OU TERRAS RARAS PELO PROCESSO SOL-GEL

Théo Kaiôh Ishida

Flávio Maron Vichi

Departamento Fundamental de Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo-SP, Brasil;

theo.ishida@usp.br

Objetivos

O principal objetivo deste projeto é a síntese e caracterização do metassilicato de cádmio puro e dopado com íons de metais de transição e/ou terras raras pelo processo sol-gel para a busca de melhores condições de síntese e de menor gasto energético.

Como objetivos específicos, busca-se estudar as influências de parâmetros como diferentes fontes de cádmio (nitratos, cloretos, acetatos) e variadas condições de síntese: uso de diferentes solventes (H_2O , etanol e 50/50), tempo (5h e 10h) e temperatura (600, 750 e 900°C) durante o processo de calcinação.

Métodos e Procedimentos

Para a preparação do metassilicato de cádmio utilizou-se uma rota inicial adaptada de [1]. Diferentes precursores de cádmio (nitrato, cloreto ou acetato) são solubilizados no solvente (etanol, água ou 50/50). A solução formada é então colocada em um agitador magnético e se adiciona lentamente o alcóxido (TEOS). A solução coloidal formada é então agitada vigorosamente a temperatura ambiente por 3h. Após esse período, é transferido para uma estufa até a sua secagem. Haverá a

formação do xerogel que subsequentemente passará pelo processo de calcinação variando o tempo (5 e 10h) e temperatura utilizada (600, 750 e 900°C).

A caracterização do material foi feita por meio de padrões de DRX (estrutura), fluorímetro (propriedades luminescentes) e imagens MET e MEV (morfologia)

Resultados

Duas rotas foram encontradas para a síntese do metassilicato de cádmio: Uma utilizando etanol como solvente, nitrato de cádmio e TEOS em temperatura ambiente e outra utilizando cloreto de cádmio, TEOS e H_2O em aquecimento (80°C), sendo essa última a rota de síntese mais consistente e estável.

Para ambas as rotas, o material mais puro foi encontrado após ser calcinado em 900°C por 10h, sendo que para a rota com nitrato de cádmio, houve uma pequena contaminação de outra fase possível do silicato de cádmio (ortossilicato de cádmio, Cd_2SiO_4) e para a rota com cloreto de cádmio, houve a presença de cloreto de cádmio e de SiO_2 como contaminantes. O DRX abaixo mostra a comparação dessas rotas de síntese.

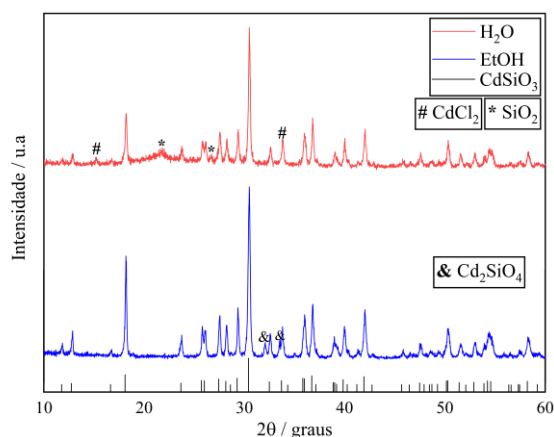


Figura 1: Difratograma de raio X das duas rotas de síntese a 900°C por 10h. Como referência de CdSiO₃, utilizou-se JCPDS 35-0810.

As dopagens foram feitas utilizando a rota de cloreto de cádmio. A fotografia a seguir são de algumas das amostras calcinadas a 900°C por 10h.

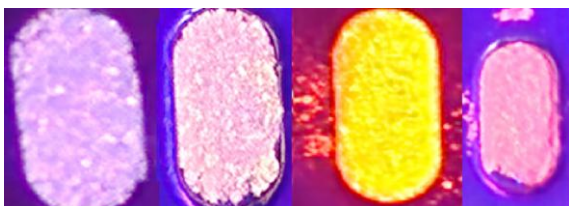


Figura 2: Fotografia da emissão sob excitação das amostras sob radiação em 254nm. Em ordem: CdSiO₃ (Nitrato de cádmio), CdSiO₃ (Cloreto de cádmio), CdSiO₃:Mn²⁺ (1%), CdSiO₃:Eu³⁺ (1%).

Observa-se uma mudança de coloração com a aplicação de um dopante na matriz, indicando que a sua presença modifica as propriedades luminescentes se comparado a amostra pura. Ademais, as análises de espectros de excitação e emissão das amostras pelo fluorímetro mostrou tanto as transições intrínsecas do dopante quanto as bandas relacionadas com os defeitos da matriz. O espectro a seguir é um dos espectros feitos durante a pesquisa e demonstra o que foi comentado. Além da banda na região de 270nm específica do metassilicato de cádmio, há a presença de picos relacionados com o Európio.

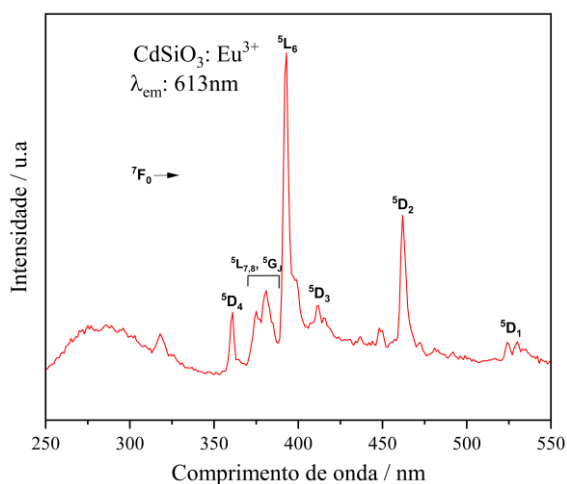


Figura 3: Espectro de excitação do CdSiO₃:Eu³⁺ (1%) com emissão monitorada em 613nm.

Conclusões

Os diversos estudos de parâmetros possibilitaram o encontro de duas rotas de sínteses para o metassilicato de cádmio. Para a rota com nitrato de cádmio, a partir da temperatura de 750°C foi possível obter o produto, sendo que em 900°C foi aquela com a menor contaminação de Cd₂SiO₄. Já para a rota com cloreto de cádmio, a partir de 600°C foi possível obter o CdSiO₃ sem contaminação de outra fase, sendo que em 900°C foi aquela com menor intensidade de cloreto de cádmio.

Ademais, diferentes morfologias foram encontradas por meio de imagens MET e MEV para o mesmo produto sintetizado com rotas diferentes. Por fim, foram analisadas e obtidas diferentes propriedades luminescentes das amostras por meio dos espectros de excitação e emissão, além de análises de tempo de meia vida e comparação de intensidades entre as amostras, obtendo resultados interessantes de serem discutidos e analisados.

Referências

- [1] Qu.X; Cao.L; Liu.W; Su.G; Qu.H; Xu.C. Synthesis of CdSiO₃ powder by sol-gel method. Journal of Alloys and Compounds, Volume 484, Issues 1–2, 2009, Pages 641-644.