



Comportamento termométrico e de anisotropia de luminescência em nanobastões de fosfovanadatos de terras raras

Gustavo F. Derroso, Paulo C. de Sousa Filho

Departamento de Química Inorgânica – IQ/UNICAMP

R E S U M O

Foram executados procedimentos experimentais que possibilitaram a obtenção da fase cristalina monoclinica do fosfato de lantânio para aplicação em nanotermometria óptica. Tais experimentos compreenderam a observação da influência de alguns fatores pertinentes na síntese dessas partículas, como: (i) tempo de homogeneização, (ii) volume de autoclavagem e (iii) influência do pH no meio de síntese. Através dessas avaliações, foi possível observar que, tanto o tempo de homogeneização quanto o volume de autoclavagem não possuem influência significativa para a obtenção das partículas de $\text{LaPO}_4: 5\% \text{Eu}^{3+}$ em sua fase cristalina termodinamicamente estável, a monoclinica. Entretanto, a influência do pH do meio de síntese mostra-se crítica, uma vez que, em valores de $\text{pH} < 2,0$, observa-se a predominância da fase cristalina desejada, em especial, em $\text{pH} = 0,5$, que seu perfil de difração exhibe uma pureza de fase cristalina monoclinica extremamente elevada e maior cristalinidade evidenciada. Nesse caso, observam-se valores de parâmetros de rede mais exatos e valor de tamanho de cristalito maior ($D = 83 \text{ nm}$) e microdeformação menor ($\epsilon = 0,0001$) em comparação com os outros sólidos. Além disso, nesse pH, as partículas também possuem maior estabilidade coloidal, mostrada nas análises de espalhamento dinâmico de luz com avaliação do potencial zeta ($\zeta = 38 \text{ mV}$). Dessa forma, as partículas sintetizadas em $\text{pH} = 0,5$ serão majoritariamente estudadas, de forma a se obterem mais informações quanto a sua cristalinidade e morfologia. Além disso, novas partículas serão sintetizadas nesse pH avaliando a influência do contra-íon das fontes de TR^{3+} (Cl^- ou NO_3^-) e a adição de grupos VO_4^{3-} na estrutura cristalina.

Palavras-chave: Terras raras; termometria; pH

1. INTRODUÇÃO

Por apresentarem propriedades espectroscópicas ímpares, o grupo das terras raras (TR^{3+}), formados por Y^{3+} , Sc^{3+} e todos os lantanídeos (Ln^{3+}) constituem o principal grupo de elementos envolvidos no desenvolvimento de nanomateriais luminescentes com potencial aplicação no campo da nanotermometria, ou seja, determinação remota de temperatura por via óptica não invasiva.^[1,2] Dessa forma, esses nanotermômetros podem ser aplicados como sondas de elevada resolução espacial nos campos de eletrônica, óptica e fluídica em escalas micro- e nanométricas, além do uso emergente em sistemas biológico no nível (sub)celular.^[3] Assim, é de grande interesse o desenvolvimento de nanomateriais luminescentes que podem atuar de forma autocalibrante, em que é possível a correlação da temperatura com razões de intensidades integradas de diferentes emissões em um mesmo material, sendo o mesmo centro emissor ou não. Esses sistemas ratiométricos virtualmente não dependem de referências externas, podendo simplificar a instrumentação utilizada para a determinação térmica, o que evita processos de calibração repetidos.^[4] Esta concepção é particularmente possível no caso de fosfovanadatos de TR, pois além de atuar transferindo energia aos íons TR^{3+} luminescentes presentes na matriz, os grupos vanadatos (VO_4^{3-}) também podem apresentar emissão mensurável em condições em que grupos PO_4^{3-} estão diluídos em sólidos do tipo ABO_4 . Isso permite a intensificação da luminescência oriunda do primeiro grupo, ocorrendo de forma simultânea às emissões dos outros íons luminescentes, possibilitando uma leitura ratiométrica de temperatura, tal como observado pelo projeto de pesquisa desenvolvido anteriormente.

Nesse sentido, umas das possibilidades de estruturas cristalinas para sólidos ABO_4 à base de grupos fosfatos ou vanadatos de TR é a estrutura monoclinica primitiva ($P2_1/c$) da monazita, característica do fosfato de lantânio anidro ($LaPO_4$). Por possuir o centro catiônico em sítios de baixa simetria (C_s , C_1 ou C_i), essa estrutura é amplamente estudada e ainda gera discussões sobre os efeitos da simetria de seus sítios e da superfície na luminescência dos lantanídeos.^[5,6] A baixa simetria encontrada nessa estrutura leva a emissões de íons Ln^{3+} com maiores números de componentes Stark, possibilitando a determinação térmica através de razões de uma mesma emissão com diferentes componentes. Ademais, essa estrutura também permite diferentes propriedades ópticas ao longo de seus eixos cristalográficos, refletindo-se em, por exemplo, birrefringência e luminescência com alto grau de polarização.^[5] Como a título de exemplo, recentemente, foi comparado o grau de polarização de luminescência de nanobastões de $LaPO_4:Eu^{3+}$ em sua forma hidratada (hexagonal) e anidra, comprovando o alto grau de polarização da fase monoclinica em relação ao seu estado metaestável.^[5] Assim, pode-se dizer que nanobastões de $LaPO_4$ têm potencialidade de possuir luminescência dependente tanto da temperatura quanto da orientação relativa dos nanobastões, permitindo a elaboração de sensores ópticos mais complexos combinando-se diferentes propriedades.

Como há a possibilidade de combinação de luminescência de íons TR^{3+} e grupos VO_4^{3-} em sólidos do tipo $TR(P,V)O_4$ de estrutura tetragonal, nos quais pequenas quantidades de grupo VO_4^{3-} permitem uma maior cristalinidade do material, espera-se que tal fenômeno seja possível em uma estrutura monoclinica de $LaPO_4$, uma vez que são escassos na literatura exemplos que descrevem o preparo de nanobastões monocristalinos de $La(P,V)O_4$ diretamente por vias coloidais, ou seja, sem tratamentos térmicos posteriores (temperaturas acima de 800 °C). Assim, esse projeto tem como objetivo o desenvolvimento de rotas em fase líquida para nanobastões do tipo $(La_{1-x}TR_x)(P_{1-y}V_y)O_4$ com estrutura monoclinica e avaliação de suas propriedades luminescentes para aplicações em termometria.

2. OBJETIVOS

Obtenção de rotas em fase líquida para nanobastões do tipo $(La_{1-x}TR_x)(P_{1-y}V_y)O_4$ com estrutura monoclinica e avaliação de suas propriedades luminescentes para aplicações em termometria. Para isso, foram variados parâmetros da síntese que possam colaborar para a obtenção da fase cristalina de interesse, como: tempo de homogeneização, pH do meio e diluição parcial de grupos VO_4^{3-} na matriz de $LaPO_4$. Posteriormente, os compostos foram caracterizados com respeito à sua estrutura cristalina, morfologia e propriedades ópticas através de técnicas como: (i) Difração de Raios X; (ii) Espectroscopia Vibracional (Infravermelho e Espalhamento Raman); (iii) Espalhamento Dinâmico de Luz e Potencial ζ ; e (iv) Espectroscopia de Luminescência.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente, foram preparadas soluções de $LaCl_3$ (0,1 mol L^{-1}) e $EuCl_3$ (0,2 mol L^{-1}) através da abertura dos respectivos óxidos (La_2O_3 – Sigma-Aldrich, $\geq 99,99\%$; Eu_2O_3 – Sigma-Aldrich, $\geq 99,99\%$) com HCl concentrado (Synth, $\sim 37\%$, m/m). Para a síntese de 0,5 mmol do composto, em 10 mL, foram adicionados 4,75 mL da solução de $LaCl_3$ e 125 μL de $EuCl_3$, os quais foram homogeneizados através de agitação magnética. Paralelamente, pesou-se 0,0674 g de $(NH_4)_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$) e dissolvido em certa quantidade de água desionizada a depender do volume de ácido adicionado para ajuste do pH. Em seguida, com agitação vigorosa, a solução de fosfato foi vertida na solução de terras raras, ocorrendo a precipitação de um sólido branco. O pH da suspensão é então ajustado utilizando HCl concentrado. Após um tempo de homogeneização (t_H), a suspensão foi transferida para um recipiente de Teflon de 20 mL em uma autoclave de aço inoxidável e colocado em uma estufa/mufla a 200 °C por 3 h para tratamento hidrotérmico. Após esse período, deixa-se a autoclave esfriar a temperatura ambiente. Para a secagem da amostra foi utilizado decantação por centrifugação a 10500 rpm por 10 a 20 min, dependendo do comportamento da amostra, seguida de 2 a 3 lavagens com água desionizada. A amostra é então submetida a secagem a vácuo em um dessecador por, pelo menos, um dia, para total evaporação da água restante.

Foram avaliados três parâmetros de síntese consideradas críticas para formação do fosfato de lantânio em sua fase anidra, sendo eles: (i) tempo de homogeneização, avaliando $t_H = 0$ h e $t_H = 20$ h; (ii) volume de autoclavagem, sendo $V_A = 6$ mL e $V_A = 10$ mL; (iii) pH do meio de síntese, observando a influência de pH = 0,0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0.

Após a síntese das partículas, elas foram submetidas a técnicas de caracterização quanto a sua estrutura e sua morfologia. Para a estrutura, foram utilizadas tanto a Difração de Raios X (XRD, Shimadzu – 7000, com os parâmetros: tensão = 40 kV, corrente = 30 mA, faixa (2θ) de 10° a 80°, velocidade = 2° min^{-1} e passo = 0,02°) quanto

a Espectroscopia de Infravermelho com Refletância Total Atenuada e Transformada de Fourier (FTIR-ATR, Agilent Technologies, Cary 630 com faixa de 400 a 4000 cm^{-1} e passo $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$), sendo que, em ambas, foi necessário utilizar as amostras em forma de pó. Já para a estimativa da morfologia e potencial ζ foi utilizada a técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS, Malvern, Zetasizer Nano ZS90, com laser de He-Ne com comprimento de onda = 633 nm e detector a 90° do feixe incidente) utilizando suspensões das amostras em água com uma concentração aproximada de 1 mg/mL, sendo que, foi adicionado 50 μL de uma solução de poli(ácido acrílico) (PAA) com concentração 80 mmol/L para análise da morfologia, apenas, e submetidas a ultrassonicação para melhor dispersão para ambas as análises.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através das sínteses executadas avaliando três parâmetros que podem ser críticas para obtenção de sólidos cristalinos de LaPO_4 em sua estrutura monoclinica (influência do tempo de homogeneização, volume de autoclavagem e pH do meio da síntese), observou-se que, quanto à estrutura, o fator crítico é o pH do meio de síntese, algo apresentado pelos difratogramas de raios X obtidos (Fig. 1). É evidenciado que, em menores valores de pH, a estrutura monoclinica é a preferencial, sendo que, o perfil de difração que apresentou a maior cristalinidade foi o sintetizado em $\text{pH} = 0,5$.

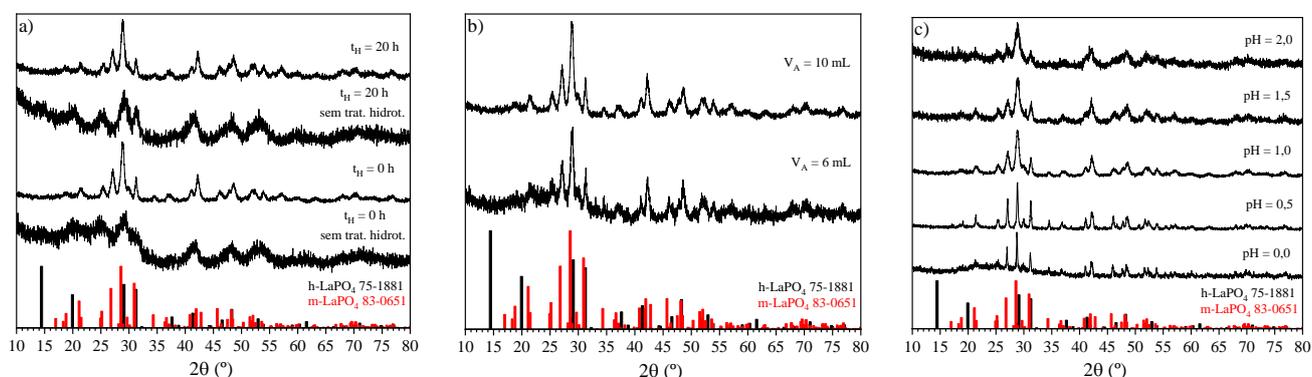


Fig. 1: Difratogramas de raios X de $\text{LaPO}_4: 5\% \text{Eu}^{3+}$ avaliando a influência de (a) tempo de homogeneização, (b) volume de autoclavagem e (c) pH do meio de síntese.

É possível afirmar que, em todos os casos em que houve tratamento hidrotérmico das partículas sintetizadas, o perfil de difração se apresenta similar ao da estrutura cristalina da monazita (monoclinico, $P2_1/c$, com sítios de simetria C_s , C_1 ou C_i). Quanto ao tempo de homogeneização, sem o tratamento hidrotérmico, o perfil das difrações é compatível com o fosfato de lantânio em sua estrutura cristalina, metaestável, hexagonal ($P6_222$) com sítios de simetria D_2 para La^{3+} e C_2 para íons PO_4^{3-} . Além disso, como dito anteriormente, tanto a variação do tempo de homogeneização quanto o volume de autoclavagem não causam mudanças significativas na estrutura do composto, sendo algo crítico o pH do meio de síntese. Nesse terceiro parâmetro avaliado também é possível observar uma ligeira mudança de fase cristalina quando o pH do meio se torna maior do que 1,5, evidenciado pelo aumento da largura dos picos na difração obtida dos sólidos sintetizados em $\text{pH} = 2,0$. Ademais, é possível observar o deslocamento dos picos para ângulos maiores, devido a incorporação dos 5% de íons Eu^{3+} na estrutura cristalina. Devido à contração lantanídica, o raio iônico do íon Eu^{3+} é menor do que o íon La^{3+} . A Tabela 1 abaixo apresenta os valores dos parâmetros de rede obtidos para os sólidos sintetizados variando o pH do meio. Esses parâmetros foram obtidos utilizando o software MAUD levando em consideração que se obteve sólidos isotrópicos, devido à baixa cristalinidade evidenciada nos difratogramas.

Tabela 1: Parâmetros de rede obtidos para os sólidos de LaPO_4 sintetizados com variação de pH através do software MAUD.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha=\gamma$ (°)	b (°)	D (Å)	$\varepsilon \times 10^{-4}$ (Å)
pH 0,0	$6,500 \pm 0,001$	$7,069 \pm 0,001$	$8,272 \pm 0,002$	90	$126,48 \pm 0,01$	788 ± 33	ERRO
pH 0,5	$6,5038 \pm 0,0007$	$7,0728 \pm 0,0009$	$8,268 \pm 0,001$	90	$126,466 \pm 0,006$	827 ± 8	$9,6 \pm 0,5$
pH 1,0	$6,497 \pm 0,002$	$7,080 \pm 0,002$	$8,257 \pm 0,003$	90	$126,33 \pm 0,02$	187 ± 2	24 ± 1
pH 1,5	$6,512 \pm 0,003$	$7,089 \pm 0,004$	$8,261 \pm 0,004$	90	$126,21 \pm 0,03$	163 ± 3	$35,2 \pm 0,4$
pH 2,0	$6,531 \pm 0,006$	$7,101 \pm 0,007$	$8,298 \pm 0,008$	90	$126,28 \pm 0,05$	113 ± 3	ERRO

Como dito anteriormente, o sólido sintetizado em meio de $\text{pH} = 0,5$, foi o que apresentou maior cristalinidade, uma vez que os parâmetros de rede se apresentam com maior exatidão e os valores de tamanho de cristalito (D) e microdeformação (ϵ) foram os que apresentaram maior e menor valores, respectivamente, apresentando, portanto, maior ordenamento dos átomos que formam o sólido em sua rede cristalina.

Além dos perfis de difração, também foram obtidos os espectros no infravermelho de cada sólido sintetizado, os quais estão apresentados na Fig. 2.

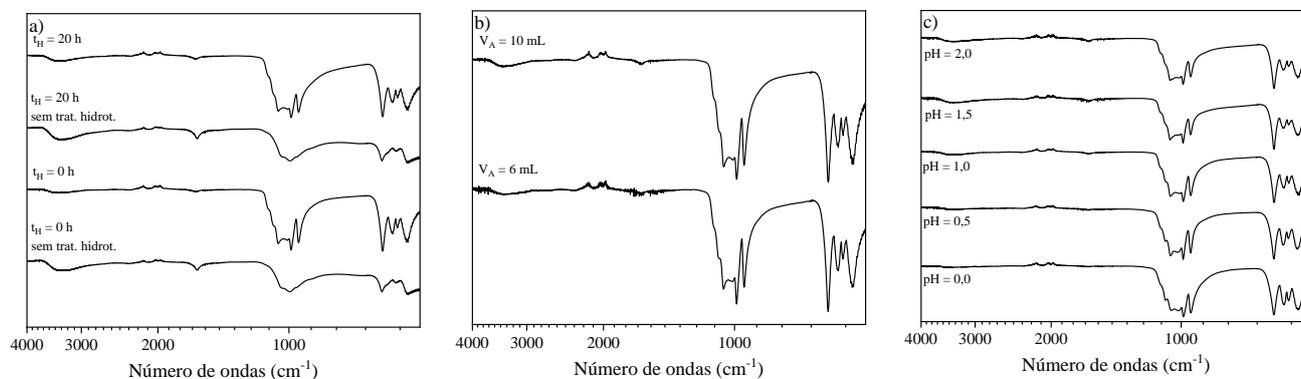


Fig. 2: Espectros no infravermelho de $\text{LaPO}_4: 5\% \text{Eu}^{3+}$ avaliando a influência de (a) tempo de homogeneização, (b) volume de autoclavagem e (c) pH do meio de síntese.

Através da Fig. 2, observa-se que as amostras sem tratamento hidrotérmico apresentam um espectro no infravermelho (Fig. 2a) de acordo com grupos ortofosfato em simetria C_2 . Nesse sentido, observa-se três grupos de bandas de absorção, sendo uma de baixa intensidade, relativa ao estiramento simétrico P-O em $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ (ν_1, A); uma banda larga com maior intensidade composta por pelo menos três componentes, originadas devido à baixa simetria, centrada em $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, relacionada ao estiramento antissimétrico P-O ($\nu_3, A+2B$); e três bandas ($611, 567$ e 533 cm^{-1}) atribuídas à deformação antissimétrica O-P-O ($\nu_4, A+2B$). Quando essas partículas passam por um tratamento hidrotérmico (Fig. 2), o padrão espectral se altera, ficando de acordo com grupos PO_4^{3-} ocupando sítios de simetria C_s ou C_1 . Sob essas circunstâncias, todas as combinações de vibrações fundamentais são permitidas no infravermelho, o que leva a altos desdobramentos das bandas. Com isso, essas amostras apresentam a banda de estiramento P-O em $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ com maior visibilidade; banda de estiramento antissimétrico P-O com cinco componentes observáveis ($1117, 1091, 1059, 1008$ e 990 cm^{-1}) e deformação antissimétrica com quatro componentes ($610, 578, 563$ e 533 cm^{-1}).^[7] Além disso, em todos os espectros é possível encontrar bandas referentes aos modos vibracionais da água (3363 e 1631 cm^{-1}).^[8]

A Fig. 3, apresenta as estimativas de diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta das partículas sintetizadas nas diferentes condições avaliadas.

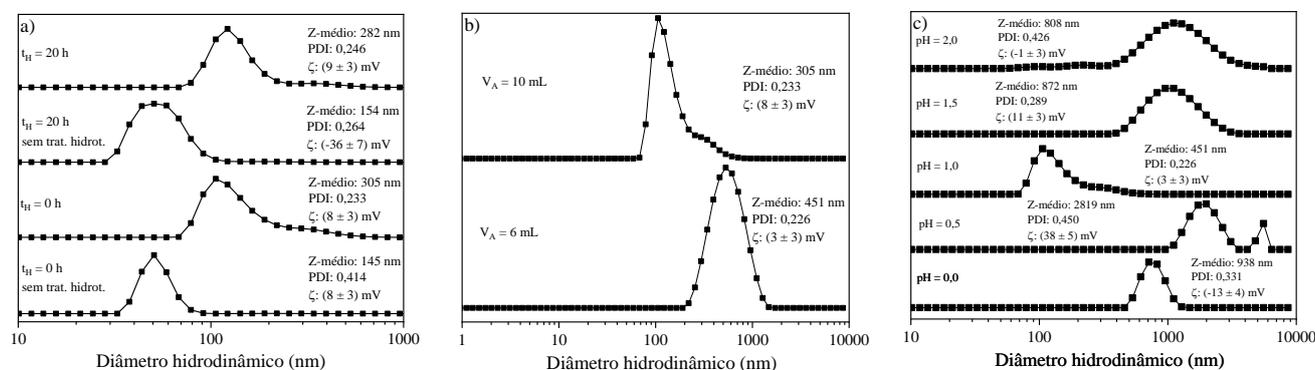


Fig. 3: Estimativas de diâmetro hidrodinâmico e potencial ζ obtidos através da técnica de espalhamento dinâmico de luz de $\text{LaPO}_4: 5\% \text{Eu}^{3+}$ avaliando a influência de (a) tempo de homogeneização, (b) volume de autoclavagem e (c) pH do meio de síntese.

Apesar da técnica não ser a mais adequada para encontrar o diâmetro das partículas formadas, devido à aproximação esferoide considerada pelo *software*, ainda sim é possível observar algumas tendências nos sólidos após

sua síntese. Observa-se, claramente na Fig. 3a que apesar do tempo de homogeneização não ocasionar nenhum efeito quanto à estrutura do material, o tempo de 20 h pode ocasionar na formação de partículas com maior homogeneidade de tamanhos, uma vez que o seu precursor sem tratamento hidrotérmico apresenta um potencial ζ igual a -37 mV, caracterizado por partículas com estabilidade coloidal elevada. Entretanto, quando ocorre o tratamento hidrotérmico, as partículas passam a se comportar quase que exatamente como as partículas sintetizadas sem um tempo de homogeneização, apresentando um potencial ζ igual a 9 mV. Da mesma forma, observa-se pouca influência do volume de autoclavagem (Fig. 3b) quanto à estabilidade coloidal das partículas, mas grande influência em seu tamanho e homogeneidade. Com relação à influência do pH (Fig. 3c), observa-se que em pH = 0,5, apesar da baixa homogeneidade de tamanho, as partículas apresentaram alta estabilidade coloidal (38 mV). Entretanto, a falta de homogeneidade de tamanho pode também ser apresentada como partículas que possuem alto razão de aspecto, algo requerido para a continuação do projeto.

5. Conclusão

Através dos resultados obtidos, foi possível observar que o pH do meio de síntese influencia positivamente na obtenção de partículas de fosfato de lantânio anidro quando em pH < 2,0, sendo que acima desse valor, a tendência é a formação de partículas com estrutura cristalina hexagonal. Isso foi evidenciado tanto pelos difratogramas de raios X quanto pelo espectros de infravermelho com refletância total atenuada e transformada de Fourier. Além disso, também foi possível constatar que, em pH = 0,5, obtêm-se partículas com maior cristalinidade devido a valores de parâmetros de rede mais exatos e maiores valores de tamanho de cristalito e menor valor de microdeformação ($D = 83$ nm e $\varepsilon = 0,0001$). Ademais, como mostrado pelo estudo de potencial ζ , as partículas nesse mesmo pH apresentaram o maior valor desse potencial, sendo ele igual a 38 mV.

Assim, levando todos esses resultados em consideração, os próximos testes a serem executados serão feitos a partir da síntese dos materiais em pH = 0,5. Nesses novos testes poderão ser avaliados: (i) influência dos contra-íons de TR^{3+} (Cl^- ou NO_3^-) e (ii) adição de grupos VO_4^{3-} na estrutura.

Agradecimentos

O bolsista agradece as entidades de fomento (CNPq, FAEPEX, FAPESP e Capes) pelo apoio financeiro fornecido até o momento.

Referências Bibliográficas

- [1] - Dramićanin, M. (Ed.); *Luminescence Thermometry: Methods Materials and Applications*; Woodhead Publishing: Kidlington, **2018**.
- [2] - Carlos, L.D.; Palacio, F. (Eds); *Thermometry at the Nanoscale: Techniques and selected applications*, RSC Nanoscience and Nanotechnology No38, **2016**.
- [3] - Perrella, R.V.; De Sousa Filho, P.C. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 911-922.
- [4] - Brites, C.D.S.; Millán, A.; Carlos, L.D.; *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, **2016**. Vol. 49, Cap.281.
- [5] - Chaudan, E. *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 9512.
- [6] - van Hest, J.J.H.A. *et al. J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 19373.
- [7] - de Sousa Filho, P. C.; *et al. J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 3, 636-646.
- [8] - Pavia, D. L.; *et al. Introdução à espectroscopia*. Cengage Learning; 2ª ed., **2015**.