

APLICAÇÃO DE SAIS FUNDIDOS PARA A SÍNTESE E APRIMORAMENTO CRISTALINO DE NANOPARTÍCULAS LUMINESCENTES

Palavras-Chave: Luminescência, Sais Fundidos, Nanopartículas, Coloides

Autores(as):

OLIVER LEAL DE CASTRO PRIOLI, IQ – UNICAMP

Prof. Dr. PAULO CESAR DE SOUSA FILHO, IQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A síntese em sais fundidos utiliza sais ou misturas salinas como solventes para reações de precipitação. Essa metodologia tem se tornado mais comum nas sínteses inorgânicas, graças à alta cristalinidade das partículas resultantes¹. Entretanto, devido às altas temperaturas utilizadas, o tamanho dos produtos pode não ser uniforme. Para resolver este problema, *templates* de sacrifício poderiam ser utilizados na obtenção de nanopartículas mais uniformes por sais fundidos.

Uma classe de nanopartículas de grande interesse científico é de nanopartículas apresentando luminescência por conversão ascendente (*upconversion*) dopadas com lantanídeos (Ln-UCNP), que podem ser utilizadas na medicina para imageamento.² Os ortovanadatos de terras raras, além de possuírem elevadas intensidades de emissão sob excitação no UV (*downshifting*), possuem luminescência por *upconversion* e, também podem exibir propriedades de catalisadores biomiméticos, sendo, portanto, de grande interesse.

O grupo já estabeleceu metodologia de síntese de *templates* de sacrifício de hidroxicarbonatos de terras raras, que podem ser convertidos em ortovanadatos de terras raras por via aquosa, com produtos que exibem uniformidade de tamanho, mas baixa cristalinidade e eficiência de emissão.³ O presente projeto buscou utilizar os *templates* de hidroxicarbonato de terras raras e convertê-los em ortovanadatos de terras raras *via* sais fundidos, e também o tratamento térmico de ortovanadatos de terras raras obtidos previamente por via aquosa.

METODOLOGIA:

Para a síntese dos *templates*, inicialmente prepararam-se soluções de $Y_{0,99}Eu_{0,01}(NO_3)_3$ 0,20 mol L⁻¹ em água desionizada e etilenoglicol, numa proporção de 3:2 água:etilenoglicol, mantidas sob agitação por 30 min. Em seguida, adicionava-se a estas soluções ureia em excesso (15 g), e a mistura era aquecida

a 95 °C por 2 h. Depois de esfriar, as partículas em suspensão resultantes foram centrifugadas e lavadas com água Milli-Q.

Para a síntese em sais fundidos, utilizou-se uma proporção de 1:20 (m/m) entre reagentes e sais. Os sais escolhidos foram KCl e NaCl, cuja mistura equimolar é eutética, com ponto de fusão em 657 °C.⁴ Além disso, utilizou-se uma proporção 1:1 mol/mol entre os *templates* e o precursor de vanadato (NH₄VO₃) em todas as reações. Os outros fatores, especificamente a temperatura de reação, a rampa de aquecimento e o tempo de reação, foram variados, de forma a investigar as condições mais adequadas para a síntese. Os parâmetros de aquecimento utilizados foram os seguintes:

- Síntese 1: rampa de 30 °C min⁻¹, patamar de 700 °C, por 2 h;
- Síntese 2: rampa de 10 °C min⁻¹, patamar de 700 °C, por 2 h;
- Síntese 3: rampa de 5 °C min⁻¹, patamar de 700 °C, por 2 h;
- Síntese 4: rampa de 10 °C min⁻¹, patamar de 700 °C, por 2 h;
- Síntese 5: rampa de 10 °C min⁻¹, patamar de 650 °C, por 2 h;
- Síntese 6: rampa de 10 °C min⁻¹, patamar de 650 °C, por 1 h.

As caracterizações realizadas, tanto nos *templates* quanto nas nanopartículas finais, foram medições de tamanho por espalhamento dinâmico de luz (DLS). Os produtos finais também foram analisados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de luminescência (espectros de emissão e excitação) com as amostras em forma de pó.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

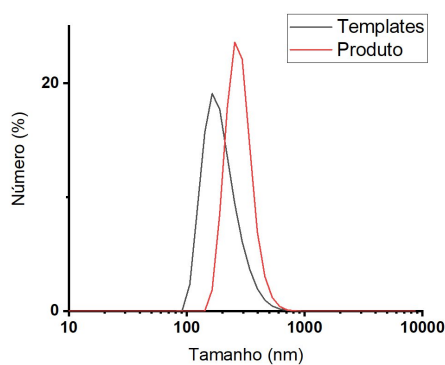


Figura 1 - Tamanho hidrodinâmico dos *templates* e dos produtos da síntese 2 (rampa de 10 °C min⁻¹, patamar de 700 °C, por 2 h)

consequência das partículas finais, da síntese 2 estivessem acima do esperado, a reação resultou em partículas com elevada uniformidade e baixo índice de polidispersidade (0,184). A Figura 2 mostra o espectro de no infravermelho do produto da síntese 2. Há uma banda em 750 cm⁻¹,

As sínteses 1, 2 e 3 foram realizadas a fim de investigar qual a rampa de aquecimento ideal para a reação em questão. A Figura 1 mostra o tamanho hidrodinâmico dos *templates* e das partículas finais da síntese 2, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, que se mostrou ser a mais adequada. Embora o tamanho médio dos *templates*, e por

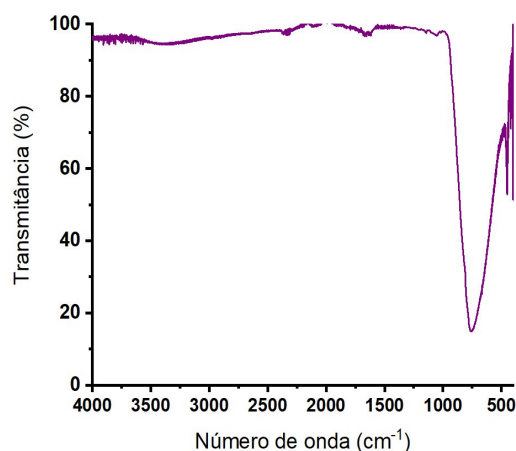


Figura 2 - Espectro no infravermelho médio dos produtos da síntese 2 (rampa de 10 °C min⁻¹, patamar de 700 °C, por 2 h).

referente ao estiramento V–O no grupo VO_4^{3-} , e não há bandas na região de 1400 cm^{-1} , referentes à presença de carbonatos.³ Isto evidencia a conversão dos hidroxicarbonatos em ortovanadatos.

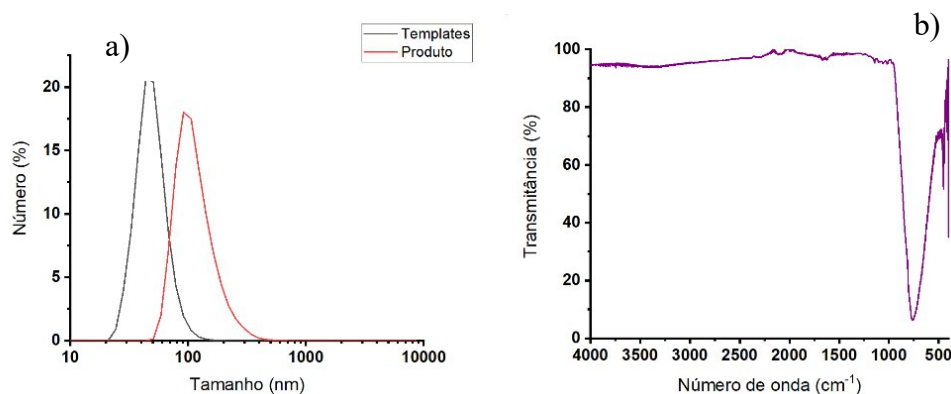


Figura 3 - a) Tamanhos hidrodinâmicos dos templates e produtos da síntese 4; b) espectro no infravermelho dos produtos da síntese 4. (Síntese 4: rampa de 10 °C min^{-1} , patamar de 700 °C , por 2 h)

A síntese 2 foi repetida na síntese 4, desta vez com *templates* com tamanho hidrodinâmico menor, e similarmente com alta conversão dos hidroxicarbonatos (Figura 3). Os produtos dessa síntese também foram

analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), como visto na Figura 4. A partir da Figura 4, percebe-se que as nanopartículas têm tamanho menor que o tamanho hidrodinâmico; isso é esperado, uma vez que o tamanho hidrodinâmico inclui a camada de Stern, e, portanto, maior. As partículas também estão facetadas, o que pode indicar que os domínios cristalinos têm tamanho similar ao das partículas. No entanto, a morfologia próxima à cúbica está de acordo com o encontrado na literatura, ainda que possa ser possível a presença residual de NaCl ou KCl.⁵

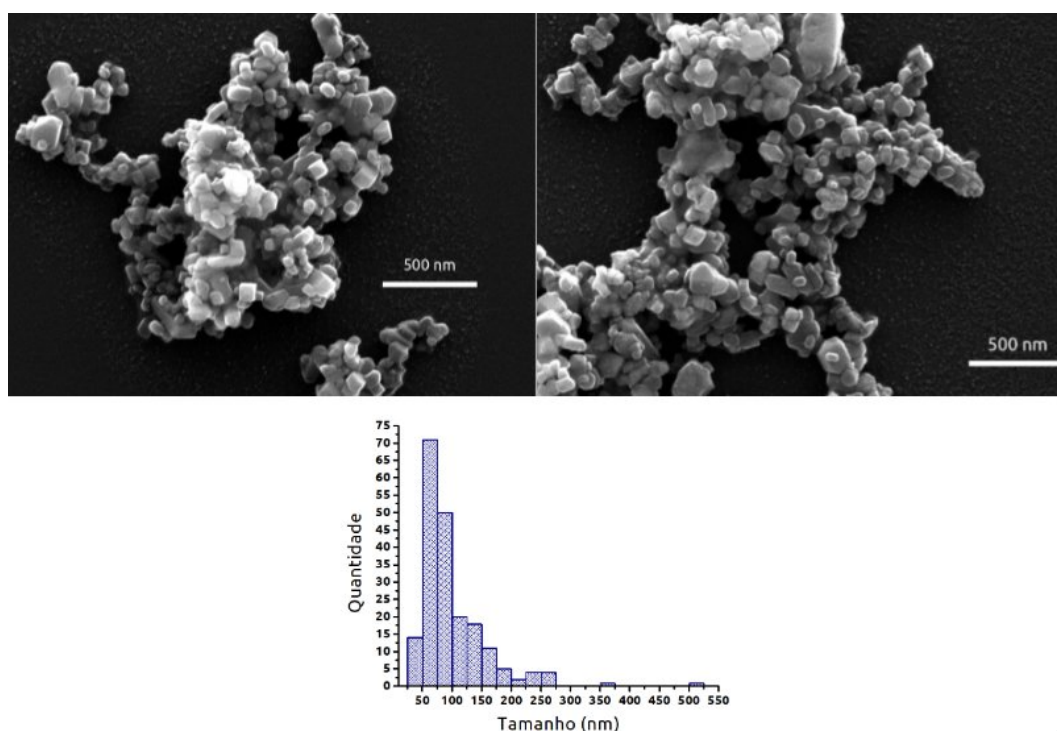


Figura 4 - a, b) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos produtos da síntese 4 (rampa de 10 °C min^{-1} , patamar de 700 °C , por 2 h). c) Histograma dos tamanhos das partículas produto da síntese 4, a partir das imagens de MEV.

Finalmente, com as partículas da síntese 4, foi também analisado o perfil de luminescência por *downshifting*, obtendo-se os espectros de excitação e emissão, na Figura 5.

No espectro de excitação, nota-se a banda de transferência de energia $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (250-350 nm)⁵, e no espectro de emissão, percebem-se os picos característicos das transições ${}^5\text{D}_{0,1} \rightarrow {}^7\text{F}_J$

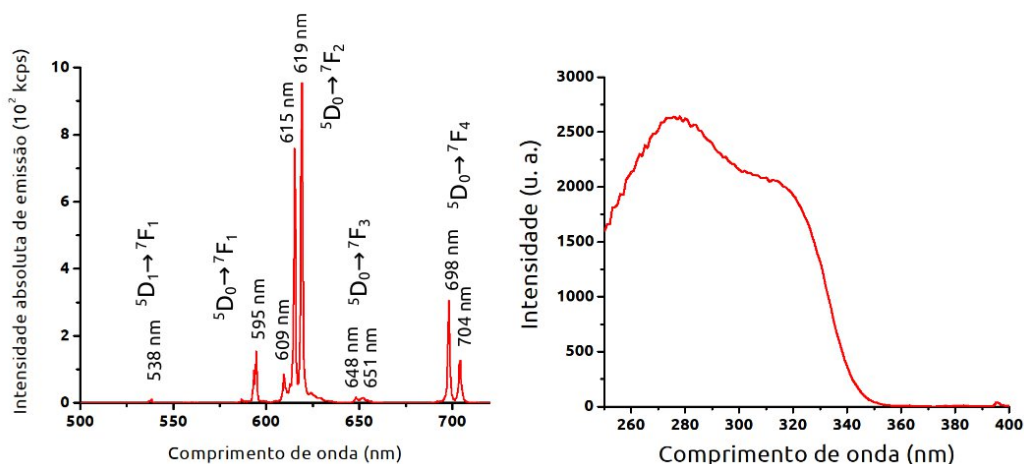


Figura 5 - a) Espectro de emissão dos produtos da síntese 4; b) espectro de excitação dos produtos da síntese 4. Síntese 4: rampa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, patamar de $700\text{ }^\circ\text{C}$, por 2 h

($J = 0-4$), com a transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ aparecendo com alta intensidade. Este comportamento é esperado, considerando-se a ocupação de sítios com simetria D_{2d} pelos íons európio. Em comparação com o $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ como sólido estendido (bulk), percebe-se que a razão entre os picos em 615 nm e 619 nm é maior nas nanopartículas obtidas neste projeto,^{5,6} o que será alvo de futuras investigações para correlação com parâmetros estruturais em combinação com outras técnicas (ex. difratometria de raios X). Além disso, comparando com nanopartículas obtidas por co-precipitação em água a $25\text{ }^\circ\text{C}$ antes e após calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, nota-se que a razão entre os picos em 615 nm e 619 nm é mais similar àquela das nanopartículas calcinadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, apesar da temperatura mais baixa.⁷

A síntese 5 também foi similar à síntese 2, mudando, entretanto, a temperatura final de aquecimento para $650\text{ }^\circ\text{C}$. Apesar da temperatura estar tecnicamente inferior à temperatura de fusão dos sais, a espectroscopia no infravermelho médio (Figura 6) mostrou que o hidroxicarbonato foi consumido — não se sabe, no entanto, o quanto a cristalinidade foi afetada.

Finalmente, a síntese 6 foi realizada de forma a testar se um tempo de reação de somente 1 h permite o consumo total do hidroxicarbonato. Analisando a Figura 7, nota-se que não, pois há bandas referentes à presença

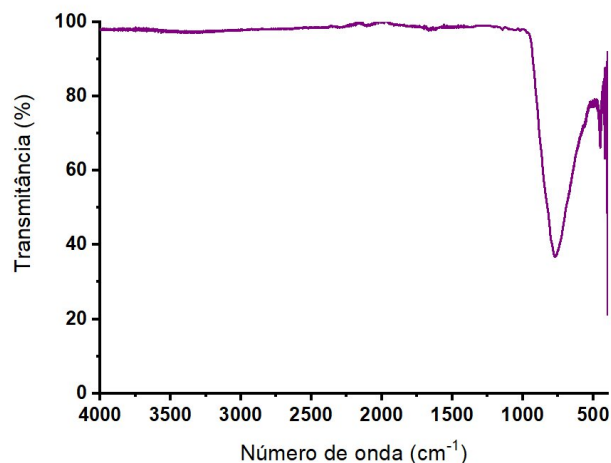


Figura 6 - Espectro no infravermelho dos produtos da síntese 5. Síntese 5: rampa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, patamar de $650\text{ }^\circ\text{C}$, por 2 h

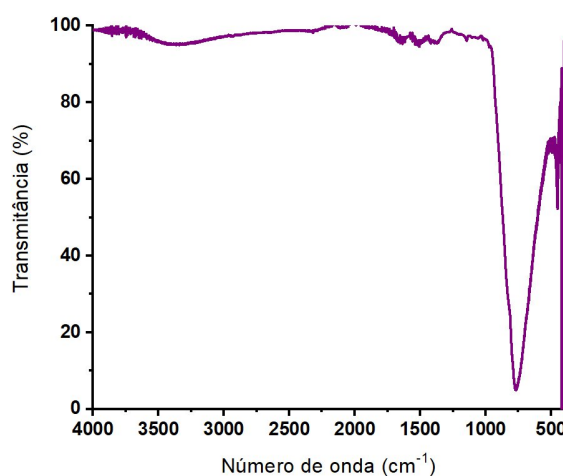


Figura 7 - Espectro no infravermelho dos produtos da síntese 6. Síntese 6: rampa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, patamar de $650\text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h.

de carbonato na região de 1400 cm^{-1} . Novamente, também não se sabe o efeito da temperatura e do tempo de reação na cristalinidade.

As etapas posteriores compreenderão as análises previamente mencionadas, bem como realizar difração de raios X em partículas similares às da síntese 4, de forma a avaliar a cristalinidade das mesmas. Além disso, é desejável averiguar a luminescência das partículas da síntese 4 quando em suspensão aquosa, e comparar todos os resultados obtidos com *templates* a resultados obtidos por síntese direta em sais fundidos.

CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos mostram que, pelo método dos sais fundidos com *templates* de sacrifício, é possível obter nanopartículas de ortovanadato de terras raras com baixa polidispersidade e alta luminescência. Ainda não é possível averiguar a cristalinidade dessas nanopartículas, no entanto. Além disso, é preciso comparar os resultados obtidos com o uso de *templates* com aqueles obtidos com a síntese direta, de forma a avaliar se os *templates* trazem algum benefício em termos do controle morfológico e de cristalinidade.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GUPTA, S. K.; MAO, Y. Recent Developments on Molten Salt Synthesis of Inorganic Nanomaterials: A Review. **Journal of Physical Chemistry C**. American Chemical Society, v. 125, p. 6508–6533, 2021
- [2] CHOI, S. K. **Photonanotechnology for Therapeutics and Imaging**, Elsevier, 2020, 147–176.
- [3] GUIDA, G.; HUBAND, S.; WALKER, M.; WALTON, R. I.; DE SOUSA FILHO, P. C. Tuning Morphology, Surface, and Nanocrystallinity of Rare Earth Vanadates by One-Pot Colloidal Conversion of Hydroxycarbonates, **Nanoscale**, v. 13(9), p. 4931–4945, 2021
- [4] BROSTÖM, M.; ENESTAM, S.; BACKMAN, R.; MÄKELÄ, K. Condensation in the KCl-NaCl system, **Fuel Processing Technology** 2012, v. 105, p. 142-148, 2012
- [5] Wang, F.; Liu, C.; Zhou, Z.; Jia, P.; Lin, J. Molten Salt Synthesis and Luminescent Properties of YVO₄:Eu Nanocrystalline Phosphors, **Journal of Rare Earths**, v. 30 (3), p. 202–204, 2012
- [6] SHIRMANE, L.; FELDMANN, C.; PANKRATOV, V. Comparing the Luminescence Processes of YVO₄:Eu and Core-Shell YVO₄@YF₃ Nanocrystals with Bulk-YVO₄:Eu. **Physica B: Condensed Matter**, v. 504, p. 80–85, 2017
- [7] PERELLA, R. V.; MOHAMMEDI, R.; KUHNER, R.; CARDONE, C.; LARQUET, E.; ALEXANDROU, A.; DE SOUSA FILHO, P. C.; GACOIN, T. Simple Postsynthesis Thermal Treatment toward High Luminescence Performance of Rare Earth Vanadate Nanoparticles. **Crystal Growth & Design**, in press, 2023