

## Preparação de óxido de lantânio via precipitação homogênea em mistura de solventes.

Emille M. Rodrigues (IC)\*, Tábita C. Belini (IC), Rafael D. L. Gaspar (PG), Fernando A. Sigoli (PQ)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, CEP 13083-970, Campinas, SP.

\*E-mail: emillerodrigues@hotmail.com

Palavras Chave: óxido de lantânio, hidróxido de lantânio, luminescência, terra-rara

### Introdução

A classe dos materiais luminescentes têm grande utilidade tecnológica e industrial, pois podem ser utilizados em dispositivos que envolvem emissão de luz, como por exemplo: displays e até mesmo na amplificação do sinal na transmissão de informações através de fibra óptica e de guias de onda. A característica de emissão de luz destes materiais é devido à luminescência de íons terras-raras contidos em matrizes hospedeiras. Essas matrizes devem ter características que permitam boa inserção do íon terra-rara através da dopagem, tais como: baixo fônion de rede, estrutura cristalina e tamanho de cátion compatíveis com o íon terra-rara dopante. Por possuir tais características, o óxido de lantânio se apresenta como uma boa matriz hospedeira para íons lantanídeos, como por exemplo o Eu(III). Portanto, este trabalho trata da preparação e caracterização de óxido de lantânio como matriz hospedeira para íons Eu(III). Amostras de hidroxicarbonato de lantânio foram obtidas através da adição de soluções de cloreto de lantânio e de cloreto de európio(III) a uma mistura contendo uréia e porcentagens de 0, 20, 40 e 67% (v/v) de etilenoglicol em água. Essa mistura foi aquecida a 90°C até que a solução se mostrasse turva, continuando o aquecimento então por mais duas horas. Após a síntese, o precursor é levado à decomposição térmica a 800°C por 20 minutos para a formação do óxido. A caracterização foi realizada por Espectroscopia Vibracional na Região do infravermelho (IV), Difratometria de Raios X (DRX), Análise termogravimétrica (TG) e Espectroscopia de Luminescência (EL).

### Resultados e Discussão

O precipitado formado foi caracterizado por DRX como hidroxicarbonato de lantânio ( $\text{LaOHCO}_3$ ). A temperatura de termodecomposição do hidroxicarbonato para óxido de lantânio foi determinada pela análise termogravimétrica e por difratogrametria de raios X com aquecimento simultâneo. Os espectros de IV do precursor apresentam bandas em  $3450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1520\text{ cm}^{-1}$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ ,  $400\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas respectivamente ao estiramento do grupo hidroxila, de carbonato, e da ligação La-O, indicando a formação de hidroxicarbonato de lantânio. A difratometria de

raios X realizada com aquecimento simultâneo indica que a fase de óxido de lantânio é formada a 800°C e que após o resfriamento e envelhecimento da amostra à temperatura e atmosfera ambiente há formação da fase de hidróxido de lantânio devido a absorção de água da atmosfera. Considerando o envelhecimento, a amostra de óxido obtida a partir do hidroxicarbonato precipitado em solução sem etilenoglicol estabiliza-se como uma mistura de fases de óxido de lantânio e de hidróxido de lantânio hexagonais, enquanto que aquelas obtidas na presença de etilenoglicol (20, 40 e 67% v/v) transformam-se totalmente em hidróxido de lantânio. Os espectros de emissão das amostras de óxido de lantânio recém obtidas são típicos para o íon európio(III) presente na fase hexagonal. Apresentam alta relação de intensidade das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  indicando que o íon európio(III) situa-se em um sítio cristalográfico sem centro de inversão ( $\text{C}_{3v}$ ). Entretanto, o envelhecimento da amostra altera a relação das intensidades de emissão das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  levando a uma baixa relação de intensidade  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  devido a mudança do ambiente químico ao redor dos íons európio(III). Tal dado corrobora com os dados de DRX e é observado devido a formação da fase de hidróxido de lantânio a partir do referido óxido.

### Conclusões

A rota sintética proposta permitiu a obtenção do óxido de lantânio hexagonal. No entanto, a fase formada se apresentou instável, pois com o passar do tempo foi observada a formação de uma mistura de fases de hidróxido de lantânio e de óxido de lantânio no caso da amostra sintetizada em água. Nas amostras sintetizadas na mistura água/etilenoglicol, foi observada apenas a formação do hidróxido de lantânio. A formação do hidróxido causa a supressão da emissão do Eu(III). Sendo assim, estudos serão feitos no sentido de obter uma fase estável do óxido de lantânio a partir do fluoreto de lantânio.

### Agradecimentos

IQ-UNICAMP, FAPESP, CNPq

<sup>1</sup> H.-I. Chen; H.-Y. Chang. Homogeneous precipitation of cerium dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2004,242, 61-69