



FOTOLUMINESCÊNCIA DA ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIO RECOBERTA COM CÉRIA: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO REVESTIMENTO

RODRIGUES, M. H. M.^{1*}; FIGUEIREDO, J. T. O.¹; BORGES, K. C. M.¹; GONÇALVES, R. F.^{1,2}; LI, M. S.³;
GURGEL, M. F. C.¹; CARREÑO, N. L. V.⁴; MARQUES, A. P. A.²; MOTTA, F. V.⁵, JUNIOR, M. G.¹.

¹Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão, GO, Brasil

²UNIFESP-Universidade Federal de São Paulo, SP, Brasil

³USP-Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil

⁴Universidade Federal de Pelotas, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Pelotas, RS, Brasil

⁵UFRN-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil

*murillo.matos@live.com

Palavras-chave: zircônia estabilizada com ítrio, céria, interface, recobrimento, fotoluminescência.

Resumo

Na síntese dos nanocompósitos preparou-se, utilizando o método Pechini, o citrato de céria para recobrir o ZrO_2 estabilizado com Ítrio comercial nas proporções de 1, 3 e 5% em mol de CeO_2 . Foram utilizados na caracterização dos nanocompósitos de ZrO_2 estabilizado com Ítrio recoberto com céria as técnicas de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Energia Dispersiva de Raios X e Emissão Fotoluminescente (FL), avaliada a temperatura ambiente. Observando que, quando variando a porcentagem da quantidade de mol no recobrimento há uma influência na intensidade FL do material, indicando que uma menor porcentagem em mol de recobrimento provoca uma maior emissão quando comparado ao material com maior porcentagem em mol de recobrimento, devido a geração de um grau de ordem e desordem proveniente da interface entre os dois materiais.

PHOTOLUMINESCENCE OF ZIRCONIA STABILIZED WITH CERIA-COATED YTTRIUM: STUDY OF THE INFLUENCE OF COATING

Keywords: zirconia stabilized with yttrium, ceria, interface, coating, photoluminescence

Abstract

In the synthesis of the nanocomposites, using the Pechini method, ceria citrate was prepared to cover ZrO_2 stabilized with commercial Yttrium in proportions of 1, 3 and 5 mol% of CeO_2 . The property of FL was evaluated in the characterization of the ZrO_2 nanocomposites stabilized with Yttrium coated with ceria the techniques of X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, X-ray Dispersive Energy and Photoluminescent Emission (PL) evaluated at room temperature. Note that when varying the percentage of the amount of mol in the coating there is an influence on the PL intensity of the material, indicating that a lower percentage in mol of coating causes a higher emission when compared to the material with greater percentage in mol of coating, due to the generation of a degree of order and disorder originated from the interface between the two materials.

INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos, ao passar dos anos tem ganhado destaque no cenário científico, por possuírem diversas propriedades e aplicações, exemplo destes materiais são: BiVO_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 entre outros (GODINHO et al, 2007; WANG et al, 2013; IGUCHI et al, 2010). Tanto o óxido de zircônio, quanto o óxido de cério possuem um vasto número de aplicações com interesse tecnológico, sejam elas ópticas, elétricas, condução de íons oxigênio (células a combustíveis), catalíticas, luminescentes, confecção de ferramentas de cortes, refratários, abrasivos, opacificadores, além de serem materiais biocompatíveis, graças a sua grande resistência ao desgaste, inércia química, propriedades térmicas e mecânicas (ARANTES et al, 2010; ARAUJO et al, 2012; BARANCHIKOV et al, 2010; DARROUDI et al, 2014; GONÇALVES et al, 2013; MUCCILLO et al, 2012; PARK et al, 2012).

A zircônia pode ser convertida nas fases monoclinica e tetragonal, por meio de influência de temperatura, pressão, métodos de síntese e uso de dopantes estabilizadores de rede, como o Ítrio, utilizado para a estabilização da fase tetragonal por meio da diferença de valências e eletronegatividade dos íons Zr^{4+} e Y^{3+} , gerando defeitos eletrônicos que podem potencializar suas propriedades. Já a céria é obtida na fase cúbica, possuindo vacâncias de oxigênio provenientes da presença dos íons Ce^{3+} e Ce^{4+} em sua estrutura cristalina (DJURICIC et al, 1925; ASLAM et al, 2016; GODINHO et al, 2008; YIN et al, 2003; JI et al, 2013).

A espectroscopia de fotoluminescência tem sido utilizada para estudar a ordem e desordem estrutural e eletrônica dos materiais puros, dopados e compósitos, fenômeno intimamente associado às transições eletrônicas entre as bandas de valência e de condução, que na teoria dos orbitais moleculares, correspondem ao estado fundamental e excitado, respectivamente, de forma que tanto o ZrO_2 estabilizado com Ítrio e CeO_2 por possuírem defeitos intrínsecos podem ser capazes de absorver e emitir luminescência à temperaturas ambientes (SOUZA et al, 2010; PLAZA et al, 2002; CHANG et al, 2014; GODINHO et al, 2010; LI et al, 2008; LIU et al, 2011).

O objetivo deste trabalho é estudar a propriedade luminescente do ZrO_2 estabilizado com Ítrio recoberto com CeO_2 em diferentes proporções, de forma averiguar a influência do recobrimento e suas proporções.

MATERIAL E MÉTODOS

Síntese

Para a síntese da Zircônia estabilizada com Ítrio recoberta com Céria, inicialmente foi preparado o citrato de cério, em que nitrato de cério III ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e ácido cítrico fossem dissolvidos em água, com a relação estequiométrica de 3 mol: 1 mol, respectivamente, em temperatura ambiente e acrescentado etilenoglicol na proporção em massa de 60%: 40% de ácido cítrico/etilenoglicol, permanecendo por agitação por 1 hora.

Posteriormente dispersou-se em água destilada a Zircônia estabilizada com Ítrio comercial (TOSOH), misturando-a com a solução precursora de Céria previamente preparada nas proporções de 1, 3 e 5% em mol de Céria, e aquecida à 90 °C, para a eliminação de água e formação de uma reação de poliesterificação, formando a resina polimérica. Esta resina foi pré-calcinada a 300 °C por 2 horas, no qual se obteve o “puff” (pó precursor), que foi desaglomerado com o auxílio de um almofariz e pistilo. Para a obtenção do material cristalino calcinou-se este pó na temperatura de 400 °C por 2 horas.

Caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de Raios-X (difratômetro Siemens D-5000, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ e um monocromador de LiF 100 com as amostras na forma de pó).

As medidas de emissão FL foram obtidas de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição

composto de um “lock-in” SR-530 controlado por um microcomputador.

A morfologia e a microestrutura das amostras foram analisadas em um equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), modelo INSPECT F50, acoplado com análise de energia dispersiva de raios X.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio da Difração de raios X foi realizada a identificação das fases cristalinas, presentes na amostra da Zircônia estabilizada recobertos com 1, 3 e 5% em mols de Céria. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

A Figura 1 demonstram a existência de 2 fases distintas de óxido de zircônio, como indexadas pelas fichas JCPDS 50-1089 e 65-1024. Essas fases são uma mistura das fases monoclinica e tetragonal, respectivamente. Contudo, a fase de recobrimento de céria, não aparece nas análises, mesmo as com 5% de céria. Isso é devido ao limite de detecção do aparelho. Porém, se a fase de céria estivesse segregada esta possivelmente apareceria no difratograma. Assim, devido ao recobrimento de interesse apresentar uma fina camada, esta não é detectável pelo aparelho (IMASHUKU et al, 2010).

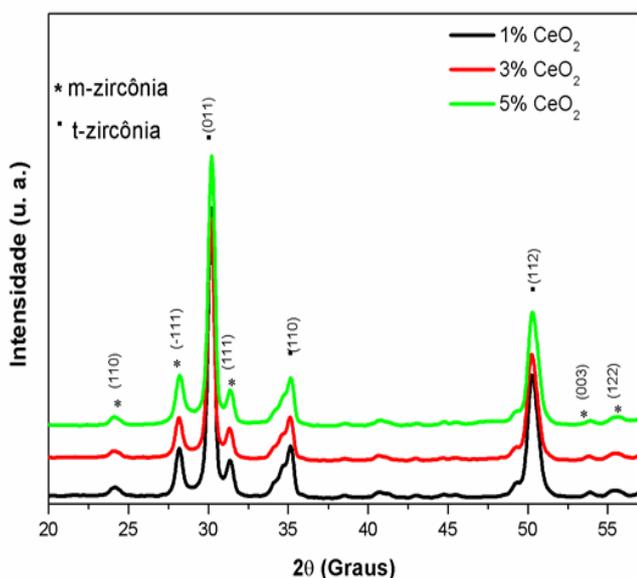


Figura 1. Difratogramas da Zircônia estabilizada com Ítrio recoberta com CeO_2 (1%, 3% e 5% em mol CeO_2)

Os estudos da propriedade fotoluminescente dos nanocompósitos de Céria, Zircônia estabilizada com Ítrio recobertas com Céria, estão ilustrados na Figura 2, tendo evidenciado que todas as amostras recobertas apresentaram uma maior emissão em relação às amostras puras, proveniente da interface gerada entre os dois óxidos. Além disso, observa-se que com o aumento da Céria ocorre a diminuição da emissão, isto pode ser justificado por um possível aumento da espessura do recobrimento das partículas de Zircônia estabilizada com Ítrio, e como o CeO_2 possui uma alta cristalinidade em baixas temperaturas, ocorre uma diminuição no grau de ordem e desordem gerado no sistema, de modo que os defeitos gerados pela criação da interface entre os dois óxidos distintos seja menos presenciado a medida que ocorre o aumento da espessura de uma camada cristalina (LE et al, 2013).

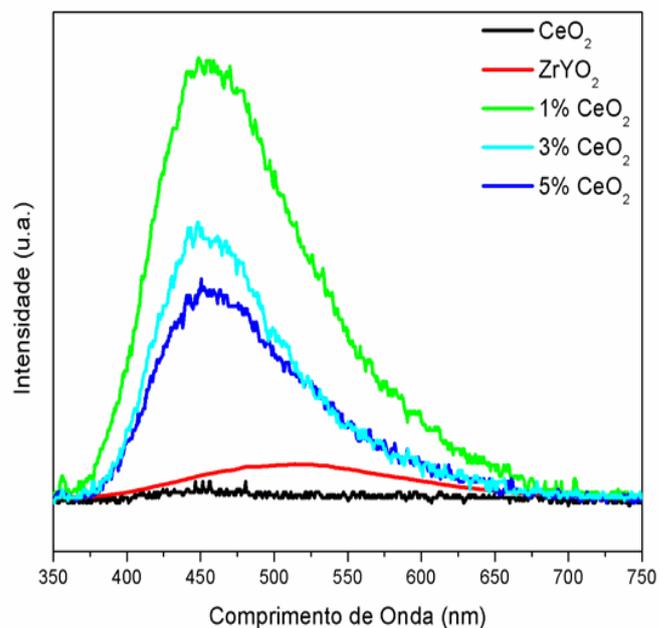


Figura 2. Efeito fotoluminescente da Céria, Zircônia estabilizada com Ítrio, e das amostras recobertas com 1, 3 e 5% de céria em relação ao número de mol da zircônia estabilizada com ítrio à 400 °C.

A análise morfológica das amostras realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) está apresentada na Figura 3. Neste resultado pode-se identificar uniformidade tanto na morfologia das partículas do tipo grãos arredondados, quanto no seu tamanho de partículas de 50-70 nm. Por meio da análise de EDS foi possível confirmar a presença da céria, antes não identificada pela difração de raios X.

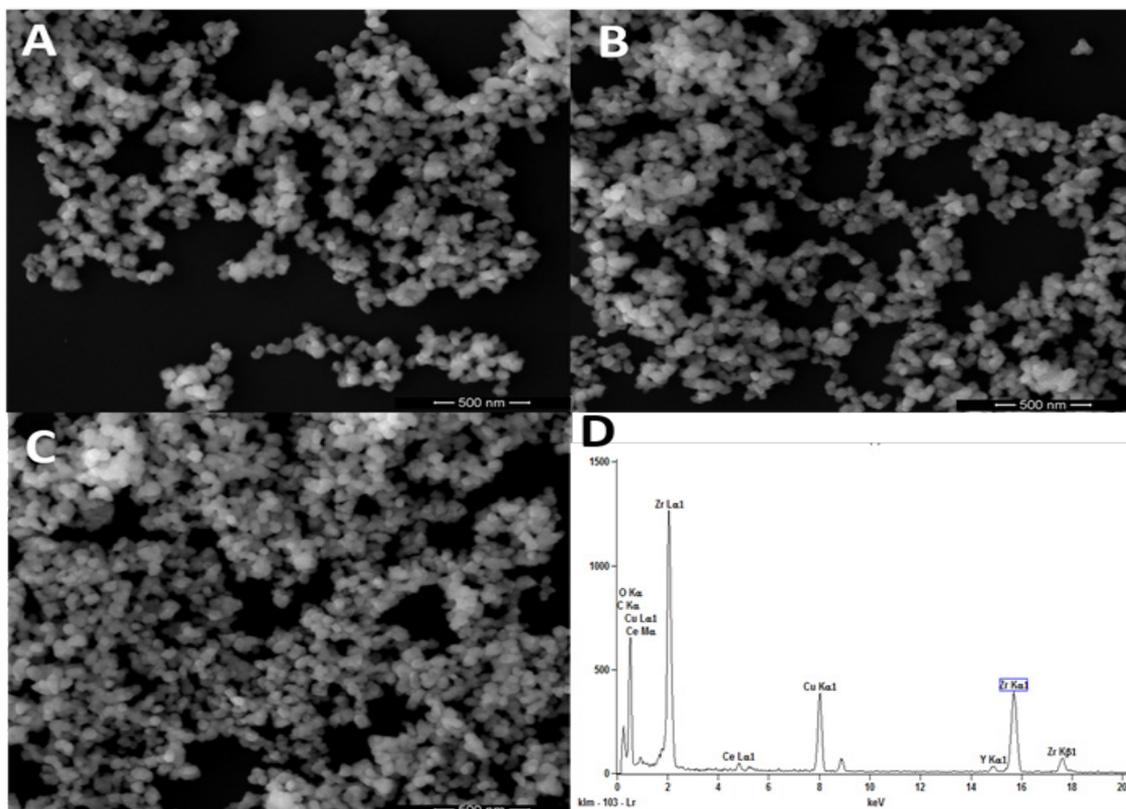


Figura 3. Imagens de MEV: A. 1% mol CeO₂ B. 3% mol CeO₂ C. 5% mol CeO₂ D. EDS da ZrO₂ estabilizada com Ítrio recoberta com CeO₂.

Nota-se que as partículas tenderam a formar aglomerados, característicos do tipo de síntese do material com utilização de temperatura, que promove o início de uma pré sinterização das partículas, originando o crescimento de grãos (KASICA 2012).

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível observar que a junção de 2 materiais na forma de um nanocompósito favorece o aumento da fotoluminescência em relação aos materiais precursores isolados. No entanto, pode-se observar que a porcentagem de recobrimento do nanocompósito influencia no rendimento quântico de fluorescência do material variando positivamente ou negativamente a propriedade fotoluminescente do nanomaterial. Essa influência pode estar relacionada à formação de uma interface com uma ordem/desordem relativa provocada pelo material de recobrimento.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao suporte financeiro do CNPq/

Universal 485518/2013-9; CAPES/PROCAD 2013/2998/2014, a colaboração do Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC), ao Instituto de Química da UFG/RC.

LITERATURA CITADA

ARANTES, T. M.; et al. Stable colloidal suspensions of nanostructured zirconium oxide synthesized by hydrothermal process **Journal of Nanoparticles Research** v.12, p.3105–3110, 2010.

ARAÚJO, V. D.; AVANSI, W.; CARVALHO, H. B.; MOREIRA, M. L.; LONGO, E.; RIBEIRO, C.; BERNARDI, M. I. B. et al. CeO₂ nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods. **CrystEngComm**, v.14, p.1150-1154, 2012.

ASLAM M.; QAMAR M. T.; SOOMRO M. T.; IQBAL M. I.; SALAH N.; ALMEELBI T.; GONDAL M. A. The effect of sunlight induced surface defects on the photocatalytic activity of nanosized CeO₂ for the degradation of phenol and its derivatives **Appl. Catal., B: Environ.**, v.180, p. 391, 2016.

BARANCHIKOV A. E.; POLEZHAEVA O. S.; IVANOV V. K.; TRETYAKOV Y. D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria **CrystEngComm.**, v.12, p. 3531, 2010.

- CHANG C. J.; LINC. Y.; HSU M. H. Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanorods under UV and visible light **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, v.45, p.1954-1963, 2014.
- DARROUDI M.; SARANI M.; OSKUEE R. K.; ZAK A. K.; HOSSEINI H. A.; GHOLAMI L. Green synthesis and evaluation of metabolic activity of starch mediated nanoceria **Ceram. Int.**, v.40, p. 2041, 2014.
- DJURICIC B.; PICKERING S. Nanostructured Cerium Oxide: Preparation and Properties of Weakly-agglomerated Powders. **Journal of European Ceramic Society** v.19, p.1999, 1925
- GODINHO M. J.; GONCALVES R. F.; LEITE E. R.; RAUBACH C. W.; CARREÑO N. L.V.; PROBST L. F. D.; LONGO E.; FAJARDO H. V. Gadolinium-doped cerium oxide nanorods: novel active catalysts for ethanol reforming. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 593-598, 2010.
- GODINHO M.J.; GONCALVES R. F.; SANTOS L. P. S.; VARELA, J.A.; LONGO E.; LEITE E. R. Room temperature co-precipitation of nanocrystalline CeO₂ and Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} δ powder. **Materials Letters (General ed.)**, v. 61, p. 1904-1907, 2007.
- GODINHO M.J.; RIBEIRO C.; LONGO E.; LEITE E. R. Influence of Microwave Heating on the Growth of Gadolinium-Doped Cerium Oxide Nanorods. **Crystal Growth & Design**, v. 8, p. 384-386, 2008.
- GONÇALVES R. F.; CASTRO D. A.; SANTOS M. R. C.; FIGUEIREDO A. T. ; BARRADO C. M.; LEITE E. R.; GODINHO M.J. Estudo do crescimento de nanofitas de céria dopada com gadolínio por sistema de aquecimento por micro-ondas. **Cerâmica (São Paulo. Impresso)**, v. 59, p. 426-430, 2013.
- IGUCHI, F.; SATA, N.; YUGAMI, H. Proton transport properties at the grain boundary of barium zirconate based proton conductors for intermediate temperature operating SOFC. **Journal of Materials Chemistry** v.20, p.6265-6270, 2010.
- IMASHUKU, S. et al. Effect of isovalentcation substitution on conductivity and microstructure of sintered yttrium-doped barium zirconate **Journal of Alloys and Compounds**. v.490, p.672-676, 2010.
- JI, S. et al. Performance enhancement of thin-film ceramic electrolyte fuel cell using bi-layered yttrium-doped barium zirconate. **Thin Solid Films**. v.539, p.117-121, 2013.
- KASICA, K.G. et al. Optimization of microstructure and properties of acceptor-doped barium cerate. **Solid State Ionics**. v.225, p.245-249, 2012.
- LE, S. et al. Sintering and electrochemical performance of Y₂O₃-doped barium zirconate with Bi₂O₃ as sintering aids. **Journal of Power Sources**. v.232, p.219-223, 2013.
- LI, J. et al. Chemical stability of Y-doped Ba(Ce,Zr)O₃ perovskites in H₂S-containing H₂ **ElectrochimicaActa**. v.53, p.3701-3707, 2008.
- LIU, M. et al. Rational SOFC material design: new advances and tools. **Materials today**. v.14, p.11, 2011.
- MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E.N.S.; KLEITZ, M. Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium-doped barium cerate by ultra fast flash grain welding. **Journal of the European Ceramic Society**. v.32, p.2311-2316, 2012.
- PARK, J.S. et al. Effects of ZnO addition methods on proton conductivities of barium zirconate modified by ytterbium. **Solid State Ionics**. v.224, p.1-5, 2012.
- PLAZA, R.C.; QUIRANTES, A.; DELGADO, A.V., Stability of dispersions of colloidal hematite/Yttrium oxide core-shell particles. **J. Colloid Interface Sci.**, v.252, p.102, 2002.
- SOUZA, E.C.C; MUCCILLO, R. Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors. **Materials Research**. v.13, p.385-394, 2010.
- WANG, S; et al. Two-step sintering of ultrafine-grained barium cerate próton conducting ceramics. **Electrochimica Acta**. v.87, p.194- 200, 2013.
- YIN, J.; QIAN, X.; YIN, J.; SHI, M.; ZHANG, J.; ZHOU, G., Preparation of polystyrene/zirconia core-shell microspheres and zirconia hollow shells. **Inorg. Chem. Commun.**, v.6, p.942, 2003.