

Síntese de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb:Er}$ por reação de combustão

(*Synthesis of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb:Er}$ by combustion reaction*)

J. F. Silva¹, A. C. F. M. Costa¹, B. S. Barros¹, L. Gama¹, R. H. G. A. Kiminami², S. Alves-Jr³

¹Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos - LabSMac, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB 58109-970

²Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos, SP

³Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE

Resumo

Aluminato de zinco dopado com os íons terras raras itérbio e érbio nas proporções 2:1, 3:1, 4:1, e 5:1 mol de Yb:Er foi sintetizado por reação de combustão. O efeito da dopagem simultânea Yb:Er na estrutura e na morfologia do aluminato de zinco foi investigado. Os pós foram sintetizados com base nos conceitos da química dos propelentes e então caracterizados por difração de raios X, análise granulométrica, adsorção de nitrogênio (método BET) e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram a formação da fase cristalina majoritária de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb:Er}$ e traços das fases secundárias ZnO e Yb_2O_3 e que o aumento da relação Yb:Er favoreceu o aumento das fases secundárias. Todas as composições apresentaram morfologia formada por aglomerados moles constituídos por partículas finas. A área superficial aumentou em função da elevação da proporção Yb:Er.

Palavras-chave: espinélio, terras raras, reação de combustão.

Abstract

Zinc aluminate doped with ytterbium and erbium in the proportions 2:1, 3:1, 4:1, and 5:1 mol of Yb:Er were synthesized by combustion reaction. The effect of the Yb:Er in the structure and morphology of the zinc aluminate was investigated. The powders were synthesized on the basis of the propellants chemistry concepts and characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption (BET method) and scanning electron microscopy. The results show the formation of the $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb:Er}$ as majority crystalline phase and traces of ZnO and Yb_2O_3 as secondary phases, and that the increase of the Yb:Er proportion favored the increase of the content of secondary phases. All the compositions presented morphology formed by soft agglomerates of fine particles. The surface area increases with increasing Yb:Er proportion.

Keywords: spinel, rare-earth, combustion reaction.

INTRODUÇÃO

O aluminato de zinco (ZnAl_2O_4), ocorre naturalmente na forma de mineral gahnita [1], sendo portanto um óxido com estrutura típica de espinélio normal, fórmula genérica AB_2O_4 em que A é um íon metálico bivalente e B é um íon metálico trivalente. Nesse tipo de estrutura, os íons A e B ocupam posições intersticiais tetraédricas e octaédricas, respectivamente. Este material possui um arranjo de empacotamento fechado com uma estrutura cúbica de face centrada e grupo de simetria espacial Fd3m. O ZnAl_2O_4 possui gap de banda de aproximadamente 3,8 eV [2], ótima cristalinidade e transparência para a luz com comprimento de onda superior a 320 nm [3]. Dentre suas principais características, pode-se destacar sua alta estabilidade térmica e química, e excelente estrutura para a dopagem de íons com propriedades luminescentes como os íons terras raras.

O método mais comum para a obtenção de pós de ZnAl_2O_4 é o método cerâmico de mistura de óxidos metálicos convencionais, o qual envolve reações no estado sólido. Entretanto para atingir a completa reação são necessárias temperaturas da ordem de 1300 K por vários dias [4]. Sob estas condições são obtidos materiais com baixa área de superfície. Atualmente novos métodos de síntese permitem a obtenção de materiais nanométricos e nanoporosos com esse tipo de estrutura e com alta área de superfície [5, 6]. Entre esses vários métodos de síntese podemos destacar a reação de combustão como uma técnica viável para preparação do $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb:Er}$. Barros et al. [3] sintetizaram o aluminato de zinco dopado com európio por reação de combustão e obtiveram pós com a fase majoritária do espinélio ZnAl_2O_4 :Eu e traços de fases secundárias que foram identificadas como EuAlO_4 e ZnO. Os espectros de emissão excitado na faixa de 265 nm (λ_{max}) apresentaram picos do íon Eu^{3+}

localizados em torno de 578, 591, 613 e 703 nm. Os pós apresentaram aglomerados em forma de placas irregulares com pontos dispersos da fase secundária na superfície.

Com base nos aspectos acima citados, o presente trabalho tem como objetivo a preparação via reação de combustão e a caracterização estrutural e morfológica do aluminato de zinco dopado simultaneamente com íons Yb^{3+} e Er^{3+} em proporções 2:1, 3:1, 4:1, e 5:1 mol de itérbio e érbio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais precursores foram os nitratos de zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, e óxidos de terras raras Er_2O_3 e Yb_2O_3 , como reagentes precursores (oxidantes) e fonte de cátions metálicos. Uréia [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] foi utilizada como agente redutor. A composição inicial da solução contendo os nitratos, os óxidos e a uréia foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores usando os conceitos da química dos propelentes [7] onde, carbono (+4), hidrogênio (+1), alumínio (+3), zinco (+2), itérbio e érbio (+3) foram considerados elementos redutores. Já oxigênio foi considerado elemento oxidante com valência de (-2) e a valência do nitrogênio considerada zero. De acordo com a proporção de Yb:Er na matriz ZnAl_2O_4 de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1, os reagentes foram pesados, colocados em um bequer de pirex e adicionados 5 mL de água destilada, formando assim uma solução de acordo com a composição estequiométrica. Posteriormente, as soluções foram aquecidas diretamente em uma placa quente a aproximadamente 480 °C até a auto-ignição ocorrer (combustão). Após combustão, o produto da reação foi transferido para uma mufla pré-aquecida a 500 °C onde permaneceu por cerca de 15 min para a eliminação de voláteis (advindos da decomposição da uréia e dos nitratos) que poderiam estar ainda presentes devido ao curto tempo de reação. Os pós resultantes na estrutura de flocos porosos foram desaglomerados em almofariz de ágata e peneirados em malha 325 (44 μm), sendo posteriormente submetidos à caracterização. A análise de difração de raios X foi feita em um difratômetro de raios X Shimadzu modelo 6000, radiação $\text{CuK}\alpha$, com 40 kV e 40 mA. Os difratogramas foram obtidos na faixa 2θ de 10 a 75° em passo de 0.02° com tempo de passo de 1 s, na temperatura de 25 °C. A partir dos difratogramas foram identificadas as fases presentes e calculado o tamanho de cristalito a partir da equação de Scherrer [4], por meio da largura a meia-altura dos picos de difração das amostras analisadas. A morfologia dos pós foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura em microscópio FEG Phillips modelo XL30. As medidas de distribuição granulométrica foram feitas em um analisador de partículas CILAS 1064 (faixa 0,04 μm - 500 μm) para avaliar tamanho e tipo dos aglomerados. Para a determinação da área de superfície específica foi utilizado o método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET) em um equipamento Gemini-2370 (Micromeritics). Os resultados de área de superfície

específica foram utilizados para calcular o tamanho de partícula usando a seguinte equação.

$$D_{\text{Bet}} = \frac{6}{D_t S_{\text{Bet}}} \quad (\text{A})$$

na qual D_{Bet} = Diâmetro esférico equivalente (nm), D_t = Densidade teórica do ZnAl_2O_4 (g/cm^3) e S_{Bet} = Área superficial (m^2/g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra a variação da temperatura e do tempo da chama de combustão em função da proporção de íons Yb:Er na matriz ZnAl_2O_4 . De uma forma geral podemos observar que há uma tendência ao aumento da temperatura de chama e uma diminuição do tempo de chama de combustão à medida que aumenta a proporção de Yb mantendo Er constante na matriz. Estes parâmetros são importantes, pois ambos influenciam diretamente nas características finais dos pós obtidos. Porém estes parâmetros dependem da característica intrínseca de cada sistema [5] e podem ser otimizados por meio de variações nas condições da síntese, tais como tipo de recipiente, tipo de precursor e forma de aquecimento utilizado para as reações [8].

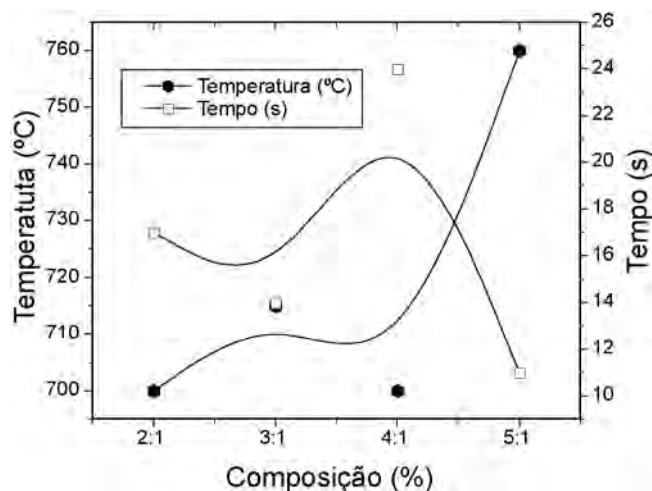


Figura 1: Tempo e temperatura de chama de combustão em função da proporção dos íons Yb:Er.

[Figure 1: Time and temperature of the combustion flame as a function of Yb:Er proportion.]

A Tabela I apresenta as características das reações com relação à cor, tempo, temperatura, e o caráter explosivo da chama de combustão. Observamos que as composições para proporções de 2:1; 3:1 e 4:1 de Yb:Er apresentaram coloração amarela e comportamento pouco explosivo, exceto para a composição 5:1, onde observou-se um caráter explosivo,

Tabela I - Cor, tempo, temperatura e comportamento da chama de combustão de acordo com a proporção de Yb:Er utilizada.

[Table I - Color, time, temperature and behavior of the combustion flame according to the Yb:Er proportion.]

Proporção	2:1	3:1	4:1	5:1
Cor da chama	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo
Tempo de chama de combustão (s)	17	14	24	11
Temperatura da chama de combustão (°C)	712	720	708	760
Comportamento da chama de combustão	Pouco explosiva	Pouco explosiva	Pouco explosiva	Muito explosiva

com menor tempo de chama e a maior temperatura de chama de combustão. Isto indicou que o aumento excessivo de íons Yb^{3+} em relação aos íons Er^{3+} tendeu a modificar o comportamento da reação e conseqüentemente resultará em mudanças significativas nas características finais dos pós.

A Fig. 2 mostra os difratogramas de raios X para as composições $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb:Er}$ de acordo com as proporções de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 mol de Yb:Er obtidos por meio da síntese de reação de combustão. De acordo com os resultados obtidos para as proporções 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 mol de íons Yb:Er podemos constatar a presença da fase majoritária cristalina do espinélio $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb:Er}$ com ficha cristalográfica (JCPDS 82-1043).

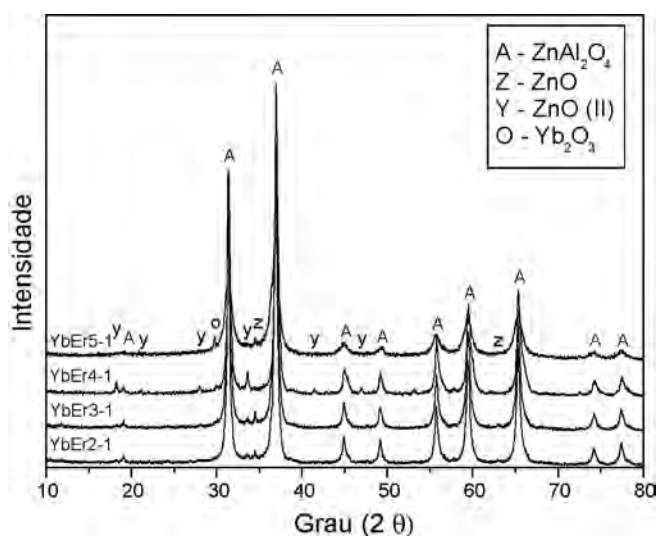


Figura 2: Difratogramas de raios X dos pós de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb:Er}$ obtidos por reação de combustão.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb:Er}$ powders obtained by combustion reaction.]

Para as composições com proporção 2:1, 3:1 e 5:1 observou-se traços das fases secundárias ZnO (zincita; JCPDS 36-1451, de arranjo espacial do tipo hexagonal e com grupo de simetria espacial P63mc), ZnO (gahnita; JCPDS 76-0161, com arranjo espacial cúbico e com grupo de simetria espacial F43m) e da fase Yb_2O_3 (JCPDS 43-1037).

Para composição na proporção de 4:1 observou-se traços apenas das fases secundárias ZnO (gahnita) e da fase Yb_2O_3 . A medida que houve um aumento na proporção dos íons Yb:Er dopantes na matriz notou-se um aumento na quantidade das fases secundárias em detrimento a fase majoritária. Para a composição na proporção 5:1 observamos qualitativamente a presença da fase secundária Yb_2O_3 com quantidade bastante significativa em relação às demais composições. Isto pode ser explicado pelo aumento excessivo da quantidade de íons itérbio em relação aos íons érbio, favorecendo assim a diminuição do limite de solubilidade da rede hospedeira e também ao caráter explosivo e rápido (menor tempo de chama de combustão) da reação. Até proporções de 4:1 observamos que a presença das segundas fases são bastante discretas o que indicou que foi possível substituir parcialmente os íons nas proporções Yb:Er pelos íons de Al na matriz (rede hospedeira). Resultados semelhantes foram encontrados por Van der Laag et al. [9], onde reportaram a obtenção do aluminato de zinco puro por diferentes métodos de síntese química (síntese de estados sólidos, coprecipitação e método de sol-gel) variando o tempo e a temperatura para todas os métodos estudados.

De acordo com Streck [10] íons com valência +3 como os lantanídeos podem substituir íons trivalentes como Al^{3+} . Isto pode ser explicado por causa dos tamanhos dos íons Al^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+} que são 0,75; 0,85 e 0,88 (Å) respectivamente. Porém, nesse caso, ocorre uma queda na solubilidade dos íons na matriz provocando a saída de íons de zinco por causa das diferenças dos raios iônicos formando outras fases. Este mesmo comportamento foi observado em todas as composições estudadas neste trabalho.

A Tabela II apresenta o tamanho de cristalito calculado com base na largura e meia altura do pico de difração de maior intensidade (d_{311}) da fase majoritária, por meio da fórmula de Scherrer [4], o grau de cristalinidade e a cristalinidade relativa para todas composições estudadas. Podemos observar que para as composições com proporções de 2:1, 3:1, e 4:1 o tamanho de cristalito e a cristalinidade relativa foi de 23,7; 21,4 e 22,5; e 99,15; 92,33 e 100%, respectivamente, mostrando que o aumento da concentração até 4:1 causou uma redução discreta no tamanho de cristalito para a fase majoritária. Isto é um indicativo que a quantidade da fase majoritária foi semelhante para essas proporções. Por outro lado, para a composição com proporção 5:1 observou-se uma diminuição brusca do tamanho de cristalito e na cristalinidade relativa quando comparado as demais proporções estudadas. Isto se deu, devido o aumento da concentração de Yb ter extrapolado o limite de solubilidade excessivamente, favorecendo assim, a formação das fases secundárias ZnO e Yb_2O_3 em maior intensidade. Esta observação de que o tamanho do cristalito diminui à

Tabela II - Grau de cristalinidade, cristalinidade relativa e tamanho de cristalito da fase majoritária (espinélio).
 [Table II - Crystallinity degree, relative crystallinity and crystallite size of the majority crystalline phase (spinel).]

Proporção Yb ³⁺ :Er ³⁺ (mol)	Grau de cristalinidade (%)	Grau de cristalinidade relativa (%)	Tamanho de cristalito (nm)
2:1	66,00	99,15	23,7
3:1	61,48	92,33	21,4
4:1	66,56	100,0	22,5
5:1	41,82	62,33	8,9

medida que a concentração de dopante aumentou, provocado provavelmente devido à formação das fases secundárias em maior intensidade também foi relatado por Barros *et al.* [3], nas amostras dopadas com 0,05; 0,075 e 0,1 mol de európio na matriz ZnAl₂O₄.

A morfologia dos pós das composições com proporção 2:1; 3:1, 4:1 e 5:1 estão mostradas nas Figs. 3a, 3b, 3c e 3d. Pode-se observar a formação de aglomerados de partículas na forma de

placas porosas provenientes da matriz ZnAl₂O₄:Yb:Er e também a presença de pequenos aglomerados provavelmente das fases secundárias sobre a superfície dos aglomerados maiores. A baixa solubilidade dos íons Yb:Er na superfície do ZnAl₂O₄ levou a formação de fase secundárias na superfície da fase majoritária. Na Fig. 3d, podemos observar a superfície de um grande aglomerado formado pela fase majoritária (com coloração mais escura) e sobre a mesma, quantidades bem significativas de pequenos aglomerados das fases secundárias (com coloração mais clara) que estão sendo formadas provavelmente pela presença de uma maior concentração dos íons Yb:Er. Isto mostra, que apesar da maior temperatura de chama de combustão alcançada (760 °C) para concentração de 5:1, o pouco tempo de chama da reação, o caráter explosivo da chama de combustão e a maior concentração de íons Yb³⁺ utilizados em relação aos íons Er³⁺ favoreceu a formação das fases secundárias em maior intensidade.

A Fig. 4 mostra a distribuição granulométrica para os aglomerados de partículas finas dos pós resultantes nas proporções de 2:1; 3:1; 4:1 e 5:1 mol de Yb:Er. Para todas as proporções observamos uma distribuição larga do tamanho de aglomerados e que se tornou mais estreita para maiores proporções dos íons Yb:Er. Observa-se também

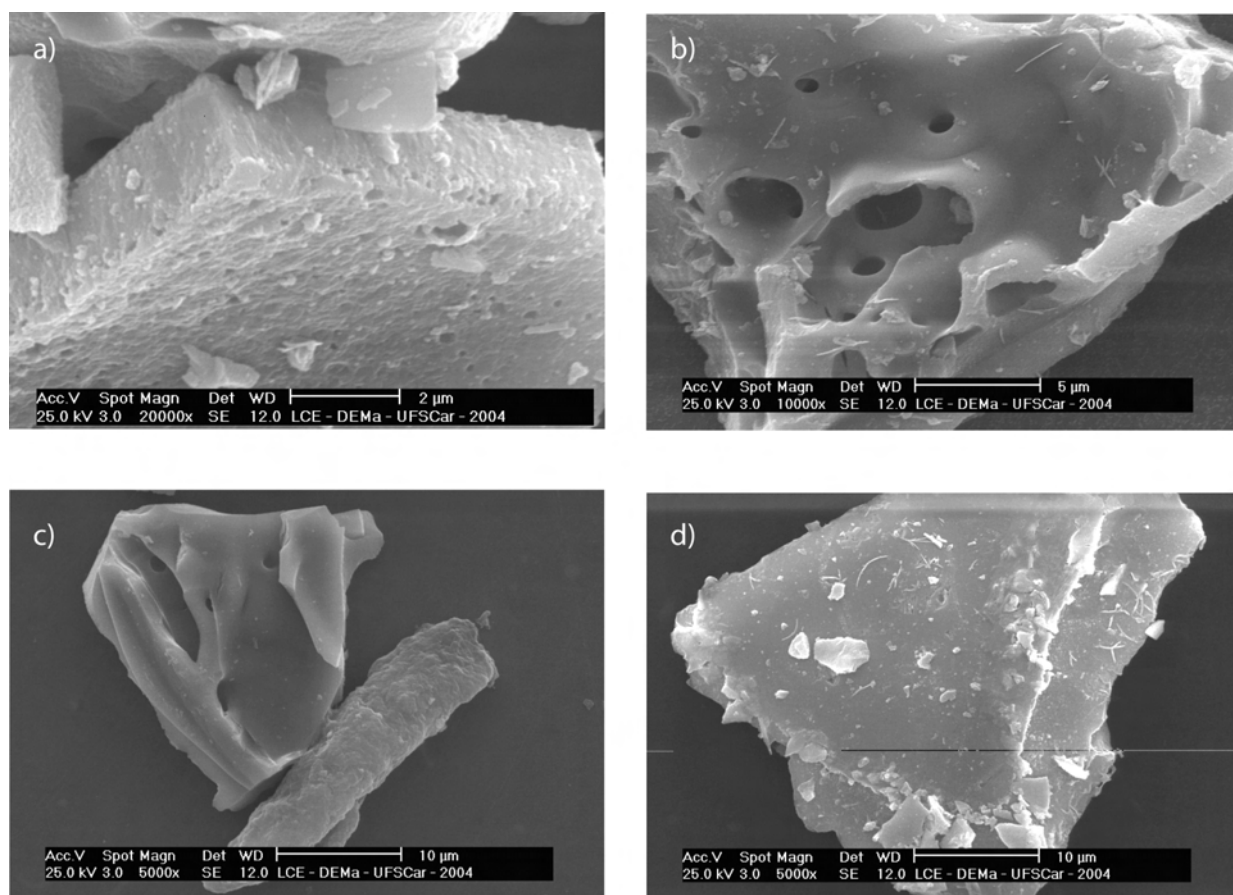


Figura 3: Aspectos morfológicos para as composições em proporção de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 de Yb:Er.
 [Figure 3: Morphologic aspects for the compositions in the proportions 2:1, 3:1, 4:1 and 5:1 of Yb:Er.]

que o aumento da proporção dos íons Yb:Er favoreceu a um aumento do tamanho médio dos aglomerados (D50). Provavelmente, maiores proporções de Yb:Er favorecem a formação de partículas menores e por estas serem mais reativas tendem a aumentar o estado de aglomeração, formando assim, aglomerados maiores.

A Tabela III mostra os resultados de área superficial (BET) e tamanho de partícula estimado a partir da área superficial utilizando como referencia a densidade teórica para $ZnAl_2O_4$ (JCPDS 05-0669 = $4,611 \text{ g.cm}^{-3}$) Podemos perceber de uma forma geral que o aumento na proporção de íons Yb:Er favoreceu a um aumento da área superficial e conseqüentemente redução do tamanho das partículas. Estes resultados estão em concordância com o tamanho médio de aglomerados. Pois partículas menores tendem a formar maiores aglomerados. Estes resultados também

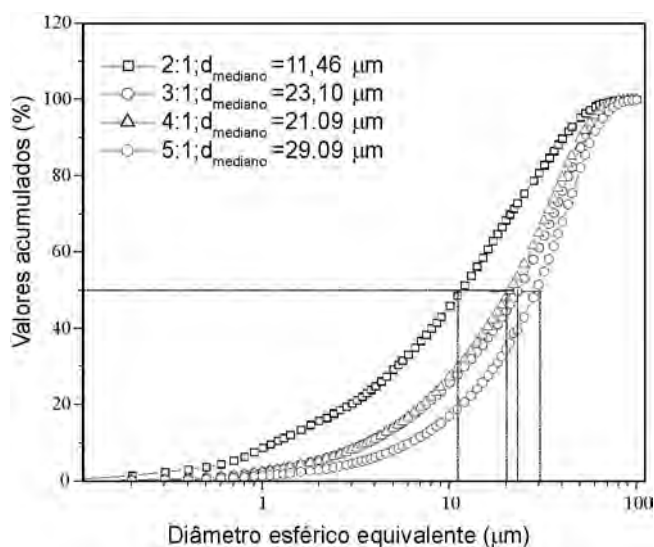


Figura 4: Distribuição granulométrica dos tamanhos dos aglomerados dos pós obtidos por reação de combustão.

[Figure 4: Granulometric distribution of the agglomerate sizes of the powders obtained by combustion reaction.]

estão em concordância com os resultados de tempo, temperatura e caráter da chama de combustão. Pois, podemos observar que a proporção de 5:1 foi a que apresentou maior temperatura, porém menor tempo e caráter bastante explosivo da chama de combustão favorecendo assim a formação de fases secundárias em maior intensidade e por outro lado partículas menores e mais aglomeradas.

CONCLUSÕES

1. A síntese por reação de combustão foi favorável para a obtenção de pós $ZnAl_2O_4$:Yb:Er constituídos de partículas finas.
2. Os difratogramas de raios X mostram a fase $ZnAl_2O_4$ (fase majoritária) e traços das fases secundárias ZnO (zincita), ZnO (gahnite) e Yb_2O_3 .
3. Para todas as proporções estudadas observou-se aglomerados da fase majoritária no formato de placas irregulares

Tabela III - Tamanho de partícula estimado a partir da área superficial.

[Table III - Particle size estimate from surface area.]

Proporção Yb ³⁺ :Er ³⁺ (mol)	Área superficial (m ² /g)	Tamanho de partícula (nm)
2:1	9,52	137,5
3:1	9,83	133,1
4:1	4,67	280,4
5:1	11,90	110,0

com presença de segunda fase nas suas superfície.

4. O aumento na proporção de Yb:Er alterou o comportamento da síntese, resultando em maior temperatura, menor tempo e caráter mais explosivo da chama de combustão; conseqüentemente, isso contribuiu para o aumento no teor das fases secundárias, e formação de partículas menores e mais aglomeradas.

AGRADECIMENTOS

A CAPES e a Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI/CNPq) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] W. F. Smith, Princípios de Ciências e Eng. de Materiais, 3ª ed., McGraw-Hill, Portugal (1998) 598.
- [2] S. K. Sampath, J. F. Cordaro, J. Am. Ceram. Soc. **3** (1998) 649.
- [3] B. S. Barros, P. S. Melo, L. Gama, S. Alves-Jr, E. Fagury-Neto, R. H. G. A. Kiminami, A. C. F. M. Costa. *Cerâmica* **51** (2005) 63.
- [4] H. Klug, L. Alexander, X-Ray Powder Procedures, Wiley, New York (1962) p. 491.
- [5] Y. Zhang, Y. G. C. Stangle, Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process, J. Mater. Res. **9** (1994) 1997.
- [6] A. C. F. M. Costa, E. Tortela, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminami, Anais 45º Cong. Bras. Ceram., Florianópolis, SC, cd-rom (2001) 201.
- [7] S. R. Jain, K. C. Adiga, P. V. Verneker, A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxide mixture, Combustion and Flame **40** (1981) 710.
- [8] A. C. F. M. Costa, A. P. A. Diniz, L. Gama, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminami, Comparison of Ni-Zn Ferrite Powder Preparation by Combustion Reaction Using Different Synthesis Routes, J. Metast. Nanocryst. Mater. **20-21** (2004) 582.
- [9] N. J. Van der Laag, M. D. Swel, P. C. M. M. Magusing, G. With, J. Am. Ceram. Soc. **24** (2004) 2417.
- [10] W. Streck, P. Deren, A. Bednarkiewicz, M. Zawadzki, J. Wrzyszczyk, Emission properties of nanostructured Eu³⁺ doped zinc aluminate spinels, J. Alloys & Comp. **300-301** (2000) 456. (Rec. 06/10/2005, 25/10/2005, Ac. 09/12/2005)