

# Influência do Método de Síntese e do Tratamento Térmico na Fotoluminescência de Nanocompósitos de Céria Dopada com Gadolínio/Zircônia

Aline M. Bernardes, Ariadne C. Eduardo, Yagly G. S. Gomes, Lidianne D. de Alvarenga, Rosana de F. Gonçalves & Mario G. Junior

Neste trabalho, os nanocompósitos de interesse foram preparados, utilizando-se o Método dos Precursores Poliméricos, por meio do qual se prepararam os citratos de céria dopados com 10, 15 e 20% de gadolínio, e encapsularam-se com 3% em mol de  $ZrO_2$ , em diferentes temperaturas. Para a caracterização dos materiais obtidos, utilizaram-se as técnicas de Difração de Raios X e Emissão Fotoluminescente. Verificou-se que a alta concentração do dopante ocasiona tanto a melhoria na emissão, pela adição de defeitos, quanto a diminuição, pelo quenching da emissão. O aumento na temperatura de tratamento térmico também reduz a emissão, uma vez que diminui a quantidade de defeitos.

**Palavras-chave:** *fotoluminescência; encapsulamento; efeito ordem-desordem.*

In this work, the nanocomposites of interest were prepared using the Polymeric Precursor Method, which the 10, 15 and 20% gadolinium doped ceria citrates were prepared, and coated with 3% mol  $ZrO_2$ , at different temperatures. Characterization of the obtained materials, the techniques of X-ray Diffraction and Photoluminescent Emission were used. It was found that the high concentration of the dopant causes both the emission improvement by addition defects the decrease, by quenching the emission. Increasing the heat treatment temperature also reduces emissions as it reduces the number of defects.

**Keywords:** *photoluminescence; coating; order-disorder effect.*

## Introdução

O crescimento no interesse e nos estudos dos materiais luminescentes pode ser explicado devido à sua grande aplicabilidade tecnológica, tais como em: diodos emissores de luz (LED), lasers na região da luz visível e componentes de fibras ópticas. Além do mais, são amplamente encontrados no cotidiano, da luz verde dos vagalumes aos tubos catódicos da televisão, passando pelas placas de sinalização e pela identificação de manchas de sangue.<sup>1-4</sup>

A propriedade fotoluminescente apresenta uma relação intrínseca com a organização estrutural do material. As transições energéticas acontecem pela recombinação do par elétron-buraco, dentro do *band gap*, entre as bandas de condução e valência.<sup>3, 5</sup> Materiais desordenados possuem vários níveis intermediários, os quais contribuem para a recombinação elétron-buraco, e logo para maior intensidade da emissão fotoluminescente. Já em materiais ordenados, a quantidade de níveis intermediários é reduzida, o que gera a diminuição da intensidade do sinal fotoluminescente.<sup>3</sup>

Nanocompósitos podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, tais como: reação do estado sólido<sup>6</sup>, síntese hidrotérmica<sup>7</sup>, sol-gel<sup>8</sup>, método dos Precursores Poliméricos (MPP)<sup>9</sup>, dentre outros. Entre esses métodos, o MPP se destaca pela facilidade de controle da ordem-desordem do material, e apresenta como vantagem a obtenção de materiais desordenados em baixas temperaturas e ordenados com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Logo, o aumento da temperatura de tratamento térmico leva à diminuição de níveis intermediários, ocasionado o aumento da organização estrutural e a cristalinidade do material.<sup>3, 10, 11</sup>

Uma alternativa para melhoria nas propriedades luminescentes é a combinação entre dois materiais em escala nanométrica, ou seja, com o recobrimento por encapsulamento.<sup>12</sup> O recobrimento forma uma interface entre os dois materiais, o que gera uma relação de ordem-desordem, favorecendo o aumento da emissão fotoluminescente.<sup>11-13</sup> A inserção de defeitos estruturais na interface pode ser beneficiada pela moagem, sendo possível

a obtenção de nanopartículas com alta relação de ordem-desordem de forma simples e de baixo custo.<sup>14, 15</sup>

Dentre os materiais luminescentes, é possível citar a céria ( $\text{CeO}_2$ ) e a zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), as quais se destacam pela ampla variedade de aplicações, tais como: catálise, sensores de gás<sup>16-18</sup>, refratários<sup>19</sup>, pigmentos<sup>20</sup>, abrasivos, células a combustível<sup>21</sup> e bombas de oxigênio<sup>22, 23</sup>. Ademais, nota-se que cerâmicas de  $\text{CeO}_2$  dopadas com íons terra-raras, tais como o gadolínio ( $\text{Gd}^{3+}$ ), apresentam alta quantidade de defeitos estruturais, o que ocasiona na melhoria da propriedade luminescente.<sup>7, 24-27</sup>

Logo, o objetivo deste trabalho foi o estudo das propriedades luminescentes da céria dopada com gadolínio em diferentes concentrações e recoberta com zircônia, de forma a verificar a influência da concentração do dopante e da temperatura de tratamento térmico na intensidade fotoluminescente.

## Experimental

### SÍNTESE

Para a síntese dos nanocompósitos de céria dopados com gadolínio, utilizou-se o Método dos Precursores Poliméricos. Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de citrato de cério, pela dissolução de nitrato de cério hexahidratado ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) em água, na relação molar de 1 mol: 3 mol, respectivamente, em temperatura ambiente e agitação vigorosa, durante uma hora. Posteriormente, adicionou-se o óxido de gadolínio III ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ), previamente dissolvido em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), em diferentes concentrações molares de 10, 15 e 20%. Em seguida, adicionou-se um agente polimerizante, o etilenoglicol, para formação de uma resina polimérica, na proporção de 60%: 40% de citrato/etilenoglicol. Eliminou-se a água do meio reacional, mantendo a síntese na temperatura de 90 °C durante 2 horas. A resina obtida apresentou-se na forma de gel.

A resina foi submetida a tratamento térmico, em forno tipo mufla, a 300 °C por 2 horas, para início da pirólise. Um material escuro e macio, rico em carbono, denominado

“puff” foi obtido. O “puff” foi desaglomerado com auxílio de almofariz e pistilo de ágata e posteriormente levado a tratamento térmico a 500 °C por 2 horas.

Para o encapsulamento, inicialmente, os materiais anteriormente sintetizados, foram dispersos com um pequeno volume de água destilada, com auxílio de bolinhas de zircônia, sob agitação vigorosa por 4 horas. A moagem aumenta a superfície de contato, tornando o material mais reativo. Após, adicionou-se 3% em mol do precursor de zircônia (resina obtida pelo aquecimento entre citrato de zircônia e etilenoglicol, na temperatura de 90 °C por 2 horas), mantendo sob agitação vigorosa por 7 horas e em temperatura ambiente.

Após 11 horas de agitação vigorosa, as bolinhas de zircônia foram retiradas e a solução foi mantida à temperatura de 90 °C por 2 horas, para formação de uma nova resina polimérica. As resinas obtidas foram submetidas a tratamento térmico a 300 °C por 2 horas, para formação do “puff”. O “puff” foi desaglomerado e submetido novamente a tratamento térmico, nas temperaturas de 330, 350 e 400 °C por 2 horas para obtenção do material encapsulado de interesse.

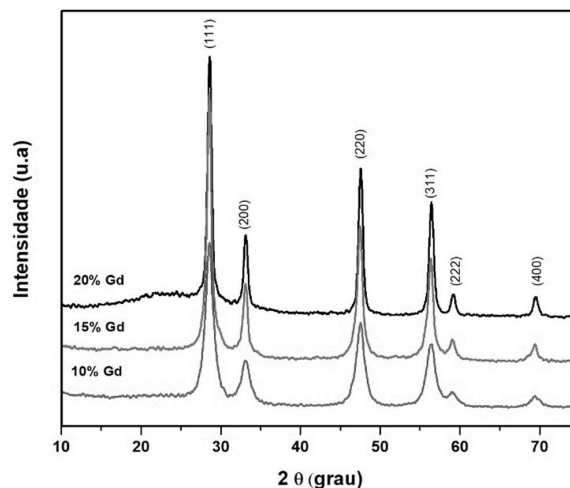
## CARACTERIZAÇÃO

As amostras obtidas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), na forma de pó. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku, modelo D–Max 2500, utilizando a radiação  $\text{CuK}\alpha$  do cobre ( $\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ) com  $2\theta$  variando de 10 a 75°. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

As medidas de emissão fotoluminescentes foram realizadas com um comprimento de onda de excitação de 350,7 nm obtido de um laser com íons de kriptonio (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. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

## Resultados e Discussão

A Difração de Raios X foi utilizada para identificação das fases obtidas. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X dos pós de céria dopada com gadolínio,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$ , verifica-se que todas as amostras apresentaram apenas picos referentes à estrutura cúbica do tipo fluorita, comprovada pela comparação com o arquivo JCPDS 34-0394. Picos referentes a outras fases, incluindo picos referentes aos precursores ou fases adicionais, não foram observados. A fase de recobrimento com 3% de zircônia forma uma fina camada na superfície do material  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$ , contudo, devido ao próprio limite de detecção do equipamento utilizado, essa não é visualizada.<sup>7, 13, 28</sup> A presença da zircônia foi confirmada pela técnica de análise elementar por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), porém os resultados não serão demonstrados aqui.



**Figura 1.** Difratogramas de raios X do material  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$  em diferentes concentrações, encapsulado com 3% de zircônia tratada termicamente a 330 °C.

A técnica de Difração de raios X além de ser empregada para caracterização estrutural, pode ser utilizada para o cálculo do tamanho médio dos cristallitos, usando a largura

à meia altura dos picos de difração obtidos, por meio da Equação de Scherrer.<sup>1, 29, 30</sup>

A Tabela 1 ilustra os valores médios de tamanho médio de cristalitos obtidos. Nota-se que o tamanho médio do cristalito é influenciado pela concentração do íon  $Gd^{3+}$  presente. O fato pode estar relacionado à própria migração dos íons  $Gd^{3+}$  para regiões de superfície e/ou contorno de grão, dessa forma, o crescimento das partículas é reduzido em maiores concentrações do íon terra-rara dopante.<sup>7, 30, 31</sup>

**Tabela 1.** Tamanho médio de cristalito para o material  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-z}$  encapsulado com 3% de zircônia tratado termicamente a 330 °C.

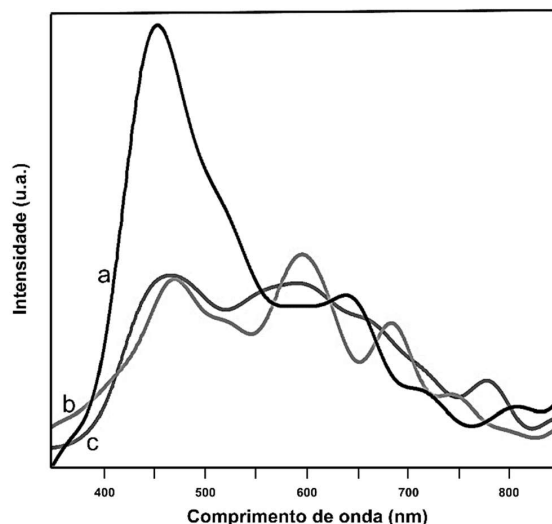
% Gd <sup>3+</sup>	Tamanho médio de cristalito (nm)
20%	51,1
15%	75,6
10 %	86,4

Os ensaios de fotoluminescência foram realizados para os materiais encapsulados nas temperaturas de 330, 350 e 400 °C. O recobrimento de 3% de zircônia, inicia sua deposição sobre a superfície da estrutura de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-z}$  na tentativa de manter o padrão cristalino adotado por esse material. Esse comportamento gera certa ordem/desordem na interface entre os dois materiais. Uma vez que um material totalmente ordenado ou um totalmente desordenado não apresenta fotoluminescência. É necessária uma mínima ordem em um sistema desordenado.<sup>3, 11, 32</sup> Assim, a região de interface apresenta-se diferente das estruturas dos materiais que a compõe.

Os espectros de Fotoluminescência (FL) observados para os materiais  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-z}$ , encapsulados com zircônia, são típicos de emissão de banda larga envolvendo vários processos de decaimentos radiativos, logo, em um sistema no qual a relaxação ocorre por vários modos diferentes, envolvendo numerosos estados intermediários no band gap do material. Ademais, notam-se picos finos nos espectros de FL, os quais estão ligados à emissão FL intrínsecas dos íons terras-raras presentes, uma vez que possuem os orbitais f-f semipreenchidos, e, portanto, são responsáveis por estas emissões.<sup>5, 11, 33</sup>

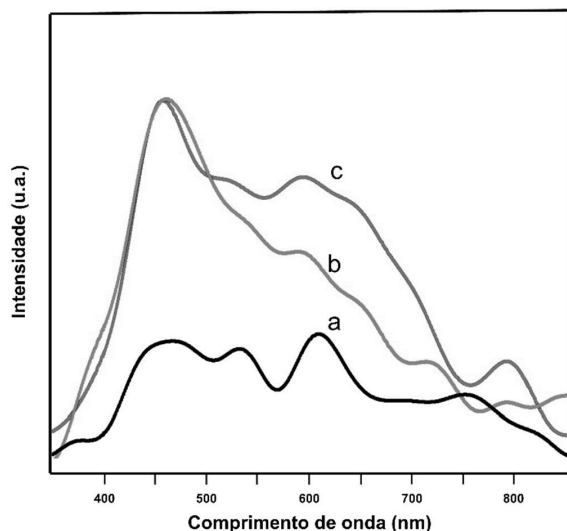
A Figura 2 ilustra o espectro de fotoluminescência para

o material encapsulado e tratado termicamente a 330 °C, verifica-se que o material que possui maior concentração de gadolínio apresentou maior emissão fotoluminescente, apresentando a maior intensidade próximo a 450 nm. A princípio relacionou-se a maior intensidade com a maior quantidade de vacâncias apresentada nessa composição, devido à maior quantidade de dopante, sendo que a presença dos íons terras raras contribui para o aumento da desordem estrutural na rede cristalina do material.



**Figura 2.** Espectro de excitação para o nanocompósito de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-z}$  encapsulado com zircônia, com a variação na concentração de  $Gd^{3+}$  em 20% (a), 15% (b) e 10% (c), com tratamento térmico a 330 °C por 2 horas.

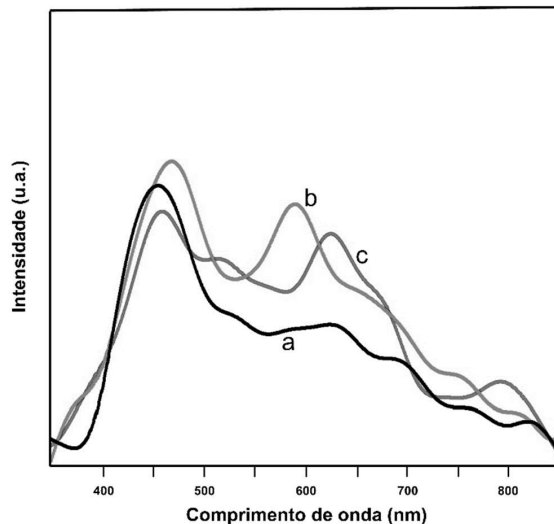
A Figura 3 ilustra o espectro de FL para o material encapsulado e tratado termicamente a 350 °C, nota-se que diferentemente da Figura 2, o material que apresenta maior concentração do íon  $Gd^{3+}$  apresentou menor emissão FL. A baixa emissão do material dopado com 20% de  $Gd^{3+}$  pode estar relacionada com a supressão ou quenching<sup>34, 35</sup> da emissão, na qual os dopantes podem diminuir a emissão de fótons, criando estados eletrônicos responsáveis pelo decaimento não-radiativo. Porém, os materiais dopados com 10 e 15% apresentaram o pico de maior intensidade na mesma região, sendo ela próxima de 450 nm.



**Figura 3.** Espectro de excitação para o nanocompósito de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-z}$  encapsulado com zircônia, com a variação na concentração de  $Gd^{3+}$  em 20% (a), 15% (b) e 10% (c), com tratamento térmico a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.

O aumento da temperatura de tratamento térmico provoca a diminuição dos defeitos estruturais existentes dentro do *band gap* do material. De forma geral, os defeitos rasos são devidos à inserção de íons terras-raras e os defeitos profundos são devidos às vacâncias, por exemplo. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os defeitos profundos são eliminados e os defeitos rasos se mantêm.<sup>36</sup> Na Figura 4, é possível visualizar que, a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , os três materiais apresentam emissão de intensidade próxima, na faixa entre  $450 - 470\text{ nm}$ .

Logo, pela comparação entre as Figuras 2, 3 e 4, nota-se que o nanocompósito que apresentou maior intensidade FL foi o que contém 20% de dopante gadolínio submetido a tratamento térmico de  $330\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas. Logo, pode-se relacionar que a maior contribuição para a intensidade FL é atribuída à ordem/desordem do material e não somente à quantidade de vacâncias presentes nesse, uma vez que o material dopado com 20% apresenta a maior quantidade de defeitos, quando comparado aos materiais dopados a 15 e a 10%.<sup>12, 33, 37</sup>



**Figura 4.** Espectro de excitação para o nanocompósito de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-z}$  encapsulado com zircônia, com a variação na concentração de  $Gd^{3+}$  em 20% (a), 15% (b) e 10% (c), com tratamento térmico a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.

## Conclusões

Nesse estudo, pós monofásicos de estrutura cúbica, foram obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos. Nota-se que a formação do nanocompósito de céria com zircônia pode gerar ordem/desordem na interface entre os dois materiais, favorecendo a emissão fotoluminescente. A adição do dopante  $Gd^{3+}$  possibilita um aumento na desordem estrutural do sistema, logo, esse favorece os defeitos e os níveis intermediários eletrônicos dentro do *band gap*. A amostra dopada com 20% de  $Gd^{3+}$ , tratada termicamente a  $330\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas, apresentou maior intensidade de emissão, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os níveis intermediários começaram a desaparecer, gerando maior ordem na estrutura e, por consequência, a emissão foi reduzida. Outro aspecto que pode reduzir a emissão é alta concentração de dopante, uma vez que pode ocorrer o *quenching* da emissão. O Método dos Precursores Poliméricos possibilitou um controle da ordem/desordem do sistema o que gerou um controle da propriedade fotoluminescente.

## Agradecimentos

Agradecimento ao suporte financeiro da CHAMADA PÚBLICA Nº 07/2016 – PROGRAMA DE APOIO A NÚCLEOS EMERGENTES – PRONEM/FAPEG/CNPq, CNPq/Universal 485518/2013-9; CAPES/PROCAD 2013/2998/2014, ao Instituto de Química da UFG/RC. Bolsas CNPq, CAPES e FAPEG

## Referências

- Pereira, S.; Paranhos, M.; Eduardo, A.; Santos, M.; Li, M.; Longo, E.; Motta, F.; Figueiredo, A.; *Cerâmica* **2014**, 77, 353.
- Martins, T. S.; Isolani, P. C.; *Quím. Nova* **2005**, 28, 1.
- Lucena, P.; Pontes, F.; Pinheiro, C.; Longo, E.; Pizani, P.; Lázaro, S.; Souza, A.; Santos, I.; *Cerâmica* **2004**, 50, 314.
- Niyama, E.; Alencar, A. C.; Vila, L. D. d.; Stucchi, E. B.; Davolos, M. R.; *Quím. Nova* **2004**, 27, 183.
- Bhat, N. A.; Sangunni, K.; Rao, K.; *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, 319, 1.
- Cesarin-Sobrinho, D.; Netto-Ferreira, J. C.; *Quím. Nova* **2002**, 25, 1.
- Gonçalves, R.; Castro, D.; Santos, M.; Figueiredo, A.; Barrado, C.; Leite, E.; Godinho Jr, M.; *Cerâmica* **2013**, 59, 351.
- Oliveira, H. F. N.; Trinca, R. B.; Gushikem, Y.; *Quím. Nova* **2009**, 32, 5.
- Melo-Costa, A. C. F.; Ramalho, M. A. F.; Neiva, L. S.; Júnior, S. A.; Kiminami, R. H. G. A.; Gama, L.; *Rev. Eletr. de Mat. e Processos* **2007**, 2, 3.
- Pinto, C.; Ferri, E.; *Blucher Chem. Eng. Proceedings* **2015**, 1, 3.
- Eduardo, A. C.; Pereira, S. C.; Silva, P. D.; De Figueiredo, A. T.; Barrado, C. M.; Li, M. S.; Longo, E.; *Advances in Applied Spectroscopy: Concepts and Techniques*, **2017**.
- Gonçalves, R. F.; Figueiredo, J. T.; De Figueiredo, A. T.; Li, M. S.; Longo, E.; Godinho, M. J.; *CrystEngComm* **2013**, 15, 17.
- Rodrigues, M. H. M.; Figueiredo, J. T. O.; Borges, K. C. M.; de Fátima Gonçalves, R.; Li, M. S.; do Carmo Gurgel, M. F.; Carreño, N. L. V.; de Azevedo Marques, A. P.; Motta, F. V.; Junior, M. G.; *Rev. Bras. de Eng. e Sustentabilidade* **2018**, 5.
- Biondo, V.; de Medeiros, S. N.; Paesano Jr, A.; Ghivelder, L.; Hallouche, B.; da Cunha, J. B. M.; *Solid State Sci.* **2009**, 11, 8.
- Ribeiro, M.; Abrantes, J. C. C.; *Cerâmica Industrial* **2001**, 6, 2.
- Suzuki, T. S.; Sakka, Y.; Nakano, K.; Hiraga, K.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84, 9.
- Thill, A.; Zeyons, O.; Spalla, O.; Chauvat, F.; Rose, J.; Auffan, M.; Flank, A. M.; *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 19.
- Ensafi, A. A.; Mahmoodi, A.; Rezaei, B.; *Sensors and Actuators B: Chem.* **2019**, 126683.
- Ren, B.; Li, Y.; Nath, M.; Yan, S.; Wang, Q.; *Ceram. Int.* **2018**, 44, 15.
- Calatayud, J. M.; Alarcón, J.; *Dyes Pigm.* **2017**, 146.
- Fini, D.; Badwal, S. P.; Giddey, S.; Kulkarni, A. P.; Bhattacharya, S.; *Electrochim. Acta* **2018**, 259.
- Hu, L.; Hu, H.; Lu, W.; Lu, Y.; Wang, S.; *Mater. Res. Bull.* **2019**, 110605.
- Zheng, Y. e.; Xing, Z.; Hua, W.; Kongzhai, L.; Yuhao, W.; Yonggang, W.; *J. of Rare Earths* **2014**, 32, 9.
- Schroder, D. K.; *Semiconductor material and device characterization: John Wiley & Sons*, **2015**.
- Ma, R.; Zhang, S.; Wen, T.; Gu, P.; Li, L.; Zhao, G.; Niu, F.; Huang, Q.; Tang, Z.; Wang, X.; *Catal. Today* **2019**, 335.
- Feng, Z.; Ren, Q.; Peng, R.; Mo, S.; Zhang, M.; Fu, M.; Chen, L.; Ye, D.; *Catal. Today* **2019**, 332.
- Hossain, M. A.; Son, C.; Lim, S.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, 65.
- Imashuku, S.; Uda, T.; Nose, Y.; Awakura, Y.; *J. Alloys Compd.* **2010**, 490, 1.
- Cullity, B. D.; *Elements of X-ray diffraction*, Addison: Wesley Mass, **1978**.
- Matos, M.; Faria, E.; Ciuffi, K.; Rocha, L.; Nassar, E.; Verelst, M.; *Quím. Nova* **2018**, 41, 8.
- Cassia-Santos, M.; Mendes, S.; Gurgel, M.; Figueiredo, A.; Godinho Jr, M.; Braz, C.; Longo, E.; *Cerâmica* **2014**, 60, 354.
- Wright, H. K.; Edwards, G. V.; *Photoluminescence Research Progress: Nova Science Publishers*, **2008**.
- Eduardo, A. C.; de Figueiredo, A. T.; Siu Li, M.; Longo, E.; *Ceram. Int.* **2014**, 40, 10.
- Botero, E.; Eiras, J.; Garcia, D.; *Cerâmica* **2009**, 55, 335.
- Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L.; *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 11.
- Martins, R. F.; Neri, C. R.; de Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A.; de Oliveira, K. T.; *Quím. Nova* **2010**, 33, 10.
- Marques, A. P. A.; Tanaka, M. T. S.; Longo, E.; Leite, E. R.; Rosa, I. L. V.; *J. of Fluorescence* **2011**, 21, 3.

---

Aline M. Bernardes<sup>1</sup>, Ariadne  
C. Eduardo<sup>1,2\*</sup>, Yagly G. dos  
S. Gomes<sup>2</sup>, Lidianne D. de  
Alvarenga<sup>1,3</sup>, Rosana de  
F. Gonçalves<sup>1</sup> & Mario J.  
Godinho<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> UFG - Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão,  
Unidade Acadêmica Especial de Química - Av. Dr. Lamartine  
Pinto de Avelar, 1120, Setor Universitário, Catalão – GO, 75704-  
020.

<sup>2</sup> UFG - Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão,  
Unidade Acadêmica Especial de Física - Av. Dr. Lamartine Pinto  
de Avelar, 1120, Setor Universitário, Catalão – GO, 75704-020

<sup>3</sup> SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - Av. Dr.  
Lamartine Pinto de Avelar, 1140, Setor Universitário, Catalão –  
GO, 75704-020

\* E-mail: [arycanedo@gmail.com](mailto:arycanedo@gmail.com).

