

# Síntese de nanopós de $Y_{3,98}R_{0,02}Al_2O_9$ ( $R=Eu^{3+}$ , $Cr^{3+}$ ) via Sol-Gel Protéico

D. F. D. dos Santos & M. E. G. Valerio

*Laboratório Preparação e Caracterização de Materiais, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe,  
49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil*

*felixfisico@gmail.com*

*(Recebido em 12 de outubro de 2010; aceito em 28 de junho de 2011)*

---

Nanopós de  $Y_4Al_2O_9$  (YAM) puros e dopados com os íons  $Eu^{3+}$  e  $Cr^{3+}$  foram sintetizados via o método sol-gel protéico, método este que utiliza a água de coco como solvente de partida. Os nanopós foram caracterizados pela técnica de difração de raios-X (XRD). A fase  $Y_4Al_2O_9$  foi obtida em temperaturas de síntese de 800 °C e 900 °C. Estas temperaturas são menores do que as mencionadas na literatura para a obtenção deste óxido via a reação do estado sólido. O tamanho médio dos cristalitos obtidos foi calculado utilizando-se a equação de Scherrer com correção do alargamento dos picos de difração gerados pelas condições experimentais.

Palavras-chave:  $Y_4Al_2O_9$ , Sol-Gel protéico, YAM

Nanopowders of  $Y_4Al_2O_9$  (YAM) pure and doped with  $Eu^{3+}$  and  $Cr^{3+}$  ions were synthesized via proteic sol-gel methodology, using coconut water as the starting solvent. The nanopowders were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) technique.  $Y_4Al_2O_9$  phase was obtained after calcination at 800 °C and 900 °C. These temperatures are lower than the temperatures quoted in the literature for the solid state reaction method. The average crystallite size was calculated using the Scherrer equation, taken into account the experimental broadening of the diffraction peaks.

Keywords:  $Y_4Al_2O_9$ , proteic sol-gel, YAM.

---

## 1. INTRODUÇÃO

Aluminatos de ítrio formam uma família de compostos que apresentam estruturas cristalográficas diferentes a depender da razão  $Y_2O_3:Al_2O_3$ . Desta família o  $YAlO_3$  (YAP), apresenta estrutura cristalina do tipo perovskita, o  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), apresenta estrutura cristalina do tipo garnet e o  $Y_4Al_2O_9$  (YAM), apresenta estrutura cristalina do tipo monoclínica[8]. Estes aluminatos de ítrio são amplamente utilizados devido às propriedades luminescentes e aplicações quando são dopadas com íons terras raras tais como Európio[1,2], Disprósio[2] Neodímio[4], Érbio[4] e Itérbio[4]. São aplicados em lasers do estado sólido[4], detectores de radiação (cintiladores)[4], e atualmente em displays de painéis de plasma[9], além de serem promissores materiais que podem apresentar o fenômeno da fosforescência e propriedades fotoluminescentes na região do UV-Vis[9].

A estrutura cristalina do composto  $Y_4Al_2O_9$  apresenta grupo espacial  $P2_1/c$ , sendo este um sistema monoclínico. Os átomos de Al são coordenados por quatro átomos de oxigênio, e os átomos de Y são coordenados por outros seis ou sete átomos de oxigênio, sendo  $C_1$  o sítio de simetria deste composto[8].

Neste trabalho, foi utilizado o método sol-gel protéico[3], para sintetizar nanopós de  $Y_4Al_2O_9$  puros e dopados com os íons  $Eu^{3+}$  e  $Cr^{3+}$  em temperaturas iguais a 800 °C por duas horas para as amostras puras e dopadas com o íon  $Eu^{3+}$  e temperatura de 900 °C por duas horas para as amostras dopadas com o íon  $Cr^{3+}$ . Estas temperaturas são menores do que as utilizadas para a produção deste composto, via reação do estado sólido [9]. O método Sol-Gel apresenta a vantagem de produzir materiais com boa homogeneidade. O Sol-gel protéico apresenta a vantagem adicional de que os custos da produção são menores devido à substituição dos solventes convencionais (alcóxidos) pela água de coco, além da redução do gasto energético[3].

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os nanopós  $Y_{3,98}Re_{0,02}Al_2O_9$  ( $Re=Eu^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) foram sintetizado utilizando-se, na etapa de produção, o método sol-gel protéico. Os materiais de partida utilizados para a produção das amostras foram:  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99,99%),  $Y(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99,99%),  $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (99,99%),  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99,99%) e água de coco, para as todas as amostras.

A metodologia adotada no processo de produção das amostras foi a seguinte:

i- para as amostras puras foi utilizado o  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99,99%) e o  $Y(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99,99%), ii- para as amostras dopadas com o íon  $Eu^{3+}$  foi adicionado aos materiais citados em i o  $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (99,99%);

iii- procedimento análogo ao anterior foi utilizado para a produção das amostras dopadas com o íon  $Cr^{3+}$ , no qual foi adicionado aos materiais do item i o  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99,99%).

Os nitratos foram dissolvidos na água de coco até que o volume final de cada solução fosse igual a 100 mL

As soluções obtidas foram colocadas em uma estufa a 100 °C durante vinte e quatro horas, afim de que fosse eliminada a água presente na amostra formando assim um xerogel (gel seco).

Após a obtenção do xerogel, foi feita análises térmicas objetivando determinar a melhor temperatura para a calcinação das amostras. A última etapa de produção, é a calcinação em forno elétrico obtendo assim o aluminato de ítrio monoclinico. As medidas de análise térmicas foram realizadas no equipamento SDT 2960 da TA Instruments em atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL/min. a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. no intervalo de 25 °C a 900 °C.

As medidas de difração dos raios-X dos pós produzidos, foram realizadas em um difratômetro da Rigaku Ultima+ RINT 2000/PC, à temperatura ambiente, no modo de varredura contínua a uma taxa de 2°/min usando radiação Cu K $\alpha$  ( $K\alpha_1= 1,540598 \text{ \AA}$ ,  $K\alpha_2= 1,544426 \text{ \AA}$ ), operando em 40kV, 40mA, em um intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ .

O tamanho médio dos cristalitos,  $d$ , foi estimado utilizando a fórmula de Scherrer,  $d= k\lambda/\beta\cos\theta$ , na qual, para a constante  $k$  foi atribuído o valor igual a 0,89, admitindo que os cristalitos possuem a forma esférica. O parâmetro  $\beta$ , corresponde à largura à meia altura (FWHM) do pico de difração localizado em  $2\theta$ , e foi obtido da expressão

$$\beta = \sqrt{\beta_{amostra}^2 - \beta_{instrumental}^2}$$

onde  $\beta_{amostra}^2$  corresponde ao FWHM (full width at half maximum) dos picos de difração de raios-X dos pós de  $Y_4Al_2O_9$  produzidos [5,6]. Para a obtenção do  $\beta_{instrumental}^2$  foi realizada uma medida difração de raios-X do composto  $LaB_6$  (padrão NIST SRM 660a), e a partir do gráfico da difração foi obtido o valor do FWHM desse material. O valor de  $\lambda$  corresponde ao valor do comprimento de onda da radiação Cu K $\alpha$  incidente nas amostras, e  $\theta$  corresponde à posição central do pico de difração analisado. Todos os valores de  $\beta$  foram obtidos utilizando-se o software Origin<sup>®</sup> 8.0[7].

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta os gráficos obtidos das análises térmicas do xerogel do  $Y_4Al_2O_9$ . A curva de TGA representa a perda de massa da amostra quando a mesma é aquecida. A curva de DTA apresenta os processos térmicos que ocorrem com a amostra. O primeiro processo endotérmico observado em 170 °C pode estar relacionado com a perda de água adsorvida na amostra. Já a eliminação de material orgânico presente na amostra, oriundo da água de coco, e eliminação dos nitratos oriundo dos sais de partida, é representado pelo processo endotérmico em 374 °C. Os dois processos são acompanhados por perdas de massa acentuada representado no gráfico de TGA. . A região ampliada da curva de DTA também é mostrada na figura 1 e pode-se a existência de processos exotérmicos após 650°C que podem estar relacionados coma formação da fase cristalina pura do  $Y_4Al_2O_9$  (YAM). Este resultado sugere que a amostra deve ser calcinada acima desta temperatura para que a fase YAM seja formada.

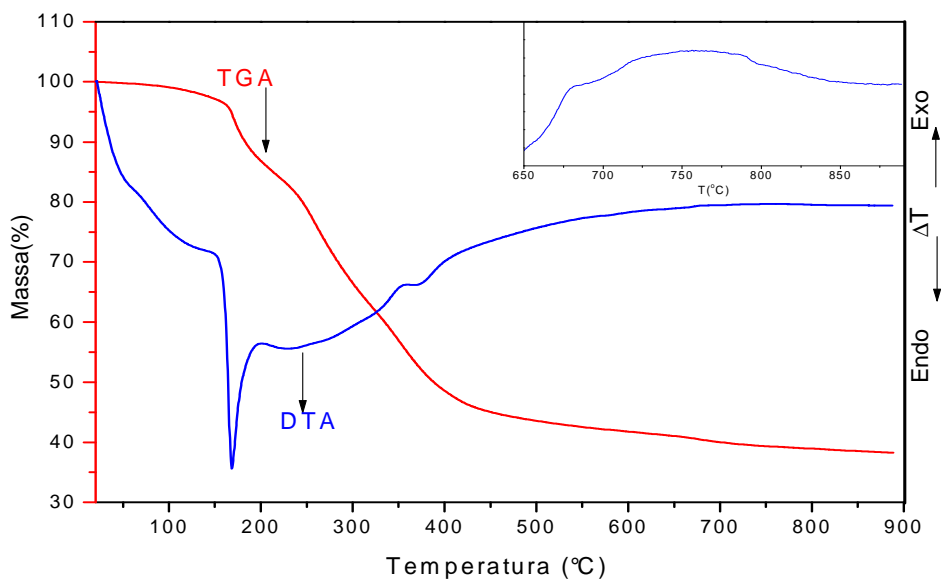


Figura 1: Gráfico das análises termogravimétricas (DTA e TGA) da amostra do xerogel preparado na estequiometria  $Y_4Al_2O_9$ .

A figura 2 apresenta o gráfico da derivada da curva de perda de massa da amostra (DTG). Nesse tipo de curva observa-se a taxa efetiva na qual ocorrem reações na amostra analisada. Observa-se que no intervalo de temperatura que vai desde 150 °C até por volta de 500 °C ocorrem intensas variações da taxa com a qual a massa da amostra varia que estão relacionados com perda de água, de material orgânico bem como da eliminação dos nitratos presentes nos reagentes. Observa-se que entre 650 °C até 800 °C ocorre outra significativa reação com a amostra, na mesma região dos eventos térmicos da curva de DTA, reforçando a hipótese que de acima deste intervalo a fase  $Y_4Al_2O_9$  deve ser formada.

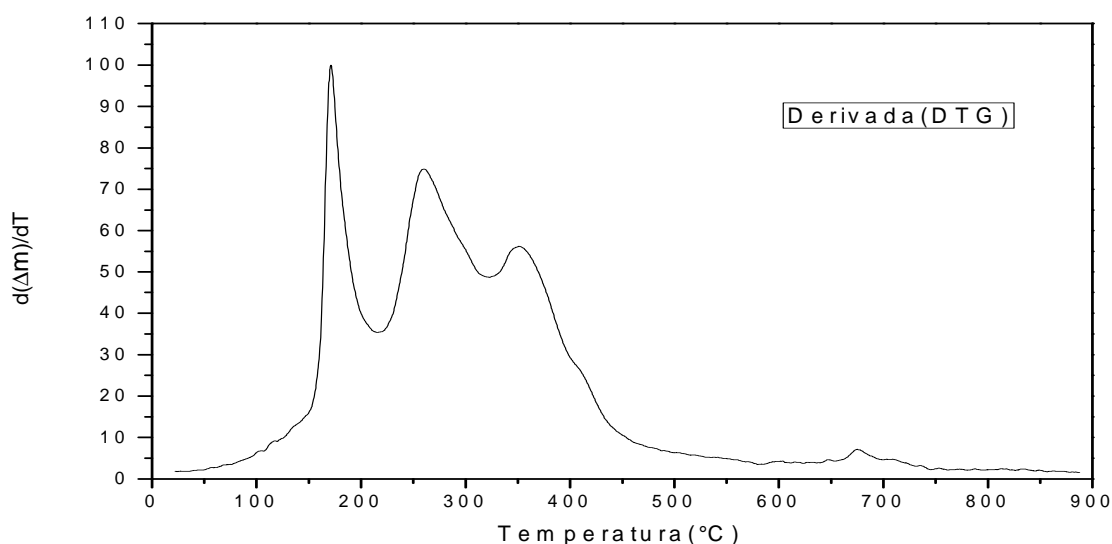


Figura 2: Gráfico da derivada (DTG) da curva perda de massa da amostra (TGA) do xerogel preparado na estequiometria  $Y_4Al_2O_9$ .

A figura 3 mostra os gráficos obtidos da difração do pó de  $Y_4Al_2O_9$  puros, calcinados nas temperaturas de 740 °C, 800 °C e 900 °C. Pode-se observar que para as três temperaturas houve

a formação da fase  $Y_4Al_2O_9$ . W. RIBA-ROMANOWSKI, et al., obtiveram a fase YAM via o método sol-gel tradicional após calcinações em 900 °C[9]. No método Sol-Gel protéico usado neste trabalho, Foi possível obter a fase YAM desejada em temperaturas inferiores. O resultado da figura 3 corrobora os resultados de DTA/TGA de que os processos térmicos que acontecem acima de 650-700 °C são responsáveis pela síntese do composto YAM.

A amostra calcinada na temperatura de 740 °C durante cinco horas apresentou, além da fase  $Y_4Al_2O_9$ , indícios de existência de fase amorfa e os picos de difração apresentam-se bem largos. A combinação destes dois fatores pode sugerir que a calcinação ainda não se completou. Os picos de difração de raios-X bem alargados é um indício de que os cristalitos formados são pequenos, o que é condizente com a suposição de que estamos na etapa inicial da formação do material cristalino na fase única  $Y_4Al_2O_9$ .

Para as amostras calcinadas em temperaturas de 800 °C e 900 °C, comparando com um padrão do banco de dados cristalográficos, ICSD-63650, foi possível verificar a formação da fase única do  $Y_4Al_2O_9$ . Comparando com o difratograma da amostra calcinada a 740 °C é possível perceber o desaparecimento completo da fase amorfa, acompanhado de um estreitamento dos picos do difratograma. Isso indica crescimento dos cristalitos e finalização da cristalização incorporando as fases amorfas.

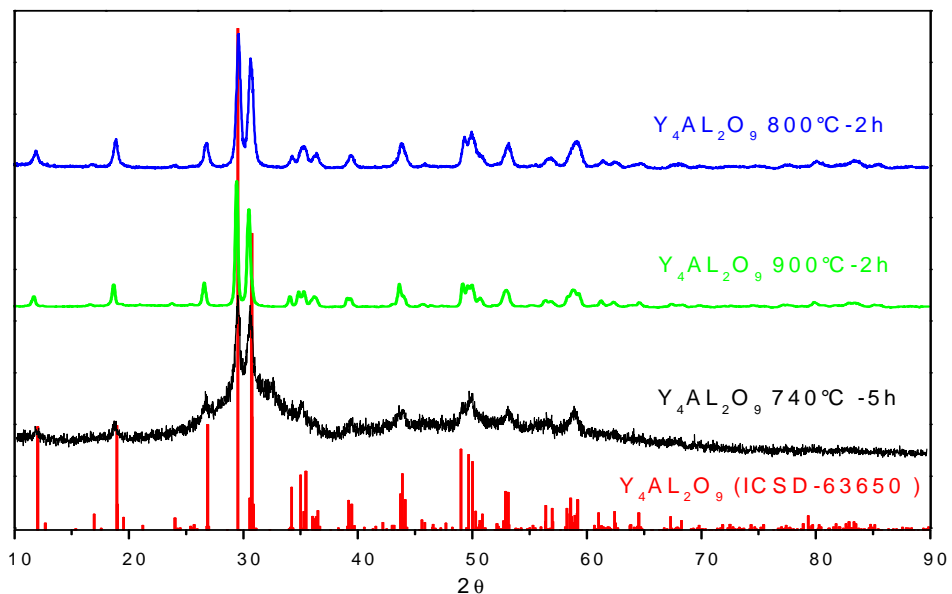


Figura 3: padrões XRD dos pós de  $Y_4Al_2O_9$  sintetizados em diferentes temperaturas

A figura 4 mostra os gráficos da difração de raios-X (XRD) para as amostras do  $Y_4Al_2O_9$  dopados com os íons  $Eu^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ , na qual se percebe a formação da fase única do  $Y_4Al_2O_9$ . Como nenhuma fase cristalina adicional é gerada pela presença dos dopantes, conclui-se que os íons  $Eu^{3+}$  e  $Cr^{3+}$  devem estar dissolvidos no material. O sítio de ocupação é provavelmente o sítio do ítrio na matriz cristalina do  $Y_4Al_2O_9$ .

Para a amostra dopada com o íon  $Eu^{3+}$ , a formação da fase cristalina  $Y_4Al_2O_9$  ocorreu nas mesmas condições usadas para a amostra pura. Já para a amostra dopada com o íon  $Cr^{3+}$ , a formação da fase  $Y_4Al_2O_9$  ocorreu em 900 °C, acima da temperatura na qual foi formada a fase única pura.

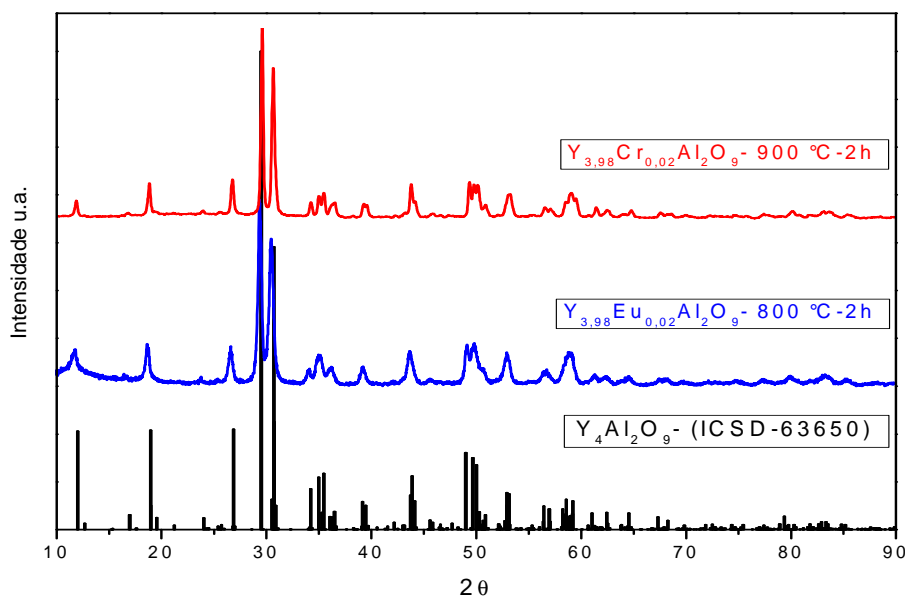


Figura 3: padrões XRD dos pós de  $Y_4Al_2O_9$  dopados com os íons  $Eu^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ .

Os valores calculados do tamanho médio dos cristalitos, utilizando-se a equação de Scherrer, dos pós sinterizados de  $Y_4Al_2O_9$ , tanto puros como dopados, são mostrados na tabela 1. O tamanho médio de cristalitos do pó puro sinterizado em  $800\text{ }^\circ\text{C}$  é de  $22\text{ nm}$  e para a amostra dopada com o íon  $Eu^{3+}$ , que foi calcinada nas mesmas condições, o valor calculado está em torno de  $24\text{ nm}$  e a diferença está praticamente dentro dos erros experimentais do método. No entanto, para as amostras calcinadas em  $900\text{ }^\circ\text{C}$  o tamanho calculado dos cristalitos tem valores iguais a  $44\text{ nm}$  para a amostra pura e  $50\text{ nm}$  para a amostra dopada com o íon  $Cr^{3+}$ . Tal aumento está relacionado ao aumento da temperatura usada na síntese dos pós, a qual pode promover a coalescência de cristalitos menores formando desta maneira cristalitos maiores.

Tabela 1: Valores do tamanho médio de cristalitos de  $Y_4Al_2O_9$ , para amostras puras e dopada, calculados utilizando a equação de Scherrer.

Amostra	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$FWHM$ ( $^\circ$ )	$D$ (nm)
$Y_4Al_2O_9 - 800\text{ }^\circ\text{C}$	29,720	0,423	22
$Y_4Al_2O_9 - 900\text{ }^\circ\text{C}$	29,378	0,268	44
$Y_{3,98}Eu_{0,02}Al_2O_9 - 800\text{ }^\circ\text{C}$	29,460	0,390	24
$Y_{3,98}Cr_{0,02}Al_2O_9 - 900\text{ }^\circ\text{C}$	29,548	0,253	50

#### 4. CONCLUSÃO

A principal conclusão deste trabalho é que o método sol-gel protéico pode ser utilizado com sucesso na síntese de pós de  $Y_4Al_2O_9:R$  ( $R=Eu^{3+}, Cr^{3+}$ ) em temperaturas e tempo de calcinação das amostras, abaixo daqueles requeridos quando são utilizados outros métodos de síntese relatados na literatura. Os pós sinterizados utilizando esta metodologia, são constituídos por cristalitos de tamanhos na escala nanométrica. Uma conclusão adicional do trabalho é que é possível controlar o tamanho do final do cristalito via aumento ou diminuição da temperatura e do tempo de calcinação já que os resultados indicam que acima de  $740^\circ\text{C}$ , a fase YAM é formada e o processo de crescimento dos cristalitos acontece através da incorporação das fases ainda amorfas, numa primeira etapa, com a posterior coalescência dos cristalitos já formados.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FINEP, CAPES, CNPq e FAPITEC-SE pelo auxílio financeiro e ao CNPq pela bolsa do PIBIC-CNPq-UFS.

- 
1. GUONDONG, Xia, Shemin Zhou, Junji Zhang, Sumei Wang, Hong Wang, Jun Xu, Sol-gel combustion synthesis and luminescence of  $Y_4Al_2O_9:Eu^{3+}$  nanocrystal, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351: 2979-2982 (2005).
  2. ZHOU, Y, et al, Comparative study on the luminescent properties of  $Y_3Al_5O_{12}:Re^{3+}$  (Re: Eu, Dy) phosphors synthesized by three methods, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 375, pp. 93-97, (2004).
  3. MACÊDO, M. A. e Sasaki, J. M. Processo de fabricação de pós nanoparticulados. INPI 0203876-5, (1998).
  4. W. RYBA-ROMANOWSKI, R. Lisiecki a., A. Rzepka , L. Lipin´ ska , A. Pajaczkowska Luminescence and excitation energy transfer in rare earth-doped,  $Y_4Al_2O_9$  nanocrystals, *Optical Materials*, 31:1155-1162 (2009)
  5. LANGFORD, J. I., WILSON, A. J. C., *J. Appl. Cryst.* 11:102-113 (1978).
  6. SASAKI, J.M., BLEICHER, L., Introdução à difração de raios-X em cristais, *Apostila de raios-X*. UFC, 2000.
  7. ORIGIN® 8.0, disponível em [www.originlab.com](http://www.originlab.com)
  8. ICSD-63650, YAM, *Journal of Applied Crystallography* 20: 123-129 (1987).
  9. RAVISHANKER Yadav, ATIF F. Khan, ASHISH Yadav, HARISH Chander, DIVI Haranath, BIPIN Kr. Gupta, VIRENDRA Shanker and SANTA Chawla. Intense red-emitting  $Y_4Al_2O_9:Eu^{3+}$  phosphor with short decay time and high color purity for advanced plasma display panel, *Optic Express* Vol. 17, No. 24 (2009)