

Fotoluminescência do Nanocompósito de Zircônia Estabilizada com Ítria e Recoberta com Alumina

José Theophilo de Oliveira Figueiredo¹, Rosana de Fátima Bernardes¹, Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo¹; Lincoln Lucílio Romualdo¹; Elson Longo²; Mario Godinho Junior¹.

¹Departamento de Química – CAC/UFG, Catalão-GO, Brasil.

² CDMC, LIEC, Instituto de Química da UNESP, C.P. 355-14801-970, Araraquara, S.P., BRASIL.

teoliveir@hotmail.com; godinho.mj.ufg@gmail.com

1- INTRODUÇÃO:

A zircônia (ZrO_2) já é bem conhecida devido ao grande número de aplicações para a confecção de ferramentas de cortes, refratários, abrasivos, opacificadores e outros materiais estruturais. Isso tudo é devido a sua grande resistência ao desgaste, inércia química, propriedades térmicas e mecânicas¹. Este tipo de material ainda exibe outras propriedades de grande interesse tecnológico como ópticas, condutoras de íons oxigênio (células a combustíveis) e são também materiais biocompatíveis¹⁻². Esse óxido é encontrado principalmente como mineral, na forma de zircuina e badeleita (ZrO_2) ou como zircão ($ZrSiO_4$). A maioria dos materiais contendo zircônia são usados em cerâmica, porém o óxido de zircônia possui como desvantagens o seu elevado custo e a sua baixa resistência ao choque térmico⁴. Entretanto a zircônia estabilizada como ítria ($ZrYO_2$), ou do inglês (YSZ), é mais estável, uma vez que esta permite mantê-la na fase tetragonal metaestável em condições ambientes⁴.

O alumínio (Al), do latim alumen, é o elemento metálico mais abundante da crosta terrestre, correspondendo a 8%, podendo ser encontrado principalmente na bauxita e outras pedras preciosas, tal como nos rubis, nas safiras, nos topázios e nos crisoberilos. O alumínio reage rapidamente com o oxigênio do ar formando o óxido de alumínio (Al_2O_3), referido comumente como alumina, é estruturalmente complexo,

Revisado pelo orientador:

José Theophilo de O. Figueiredo(Orientado) ; Mario Godinho Jr.(Orientador)

podendo existir em diversas fases cristalinas. Por ser uma substância muito inerte, do ponto de vista de sua superfície química, suas aplicações tais como suporte em catálise heterogênea, assim como propriedades mecânicas e resistência à abrasão, são extensamente investigadas⁵.

Luminescência

A partir de 1990 houve um interesse crescente na investigação de materiais fotoluminescentes amorfos e nanoestruturados devido à descoberta de emissão de fotoluminescência (FL) observada na região visível do espectro em temperatura ambiente, sendo considerado um marco no estudo de FL, uma vez que anteriormente a esse trabalho, os estudos de emissão eram realizados em baixas temperaturas. Esses materiais estão presentes em nosso dia-a-dia, como: displays de relógio, calculadora, celulares, painéis eletrônicos e em aplicações tecnológicas de grande interesse, tais como diodos emissores de luz (LED), lasers na região da luz visível e componentes de fibras ópticas⁷.

Esse processo pode ser definido como uma radiação excitante sendo absorvida por um elétron no estado fundamental e conduzindo esse elétron ao estado excitado. Pelas leis físicas os elétrons possuem tendência a retornar ao estado fundamental. No retorno, o elétron deve emitir energia excedente, e na emissão luminescente o faz na forma de emissão de radiação eletromagnética. A radiação eletromagnética geralmente é emitida com comprimento de onda na região do visível, mas também pode ocorrer na região do ultravioleta e do infravermelho. Por emitir energia na forma de fótons, a luminescência é tida com um processo de decaimento radiativo².

Um dos fatores que contribui para a luminescência são os defeitos na rede cristalina^{3,7}. Sabe-se que os defeitos são capazes de atribuir características específicas aos materiais. Dentre os tipos de defeitos, os defeitos interfaciais são aqueles encontrados nos contornos de grão que possuem duas dimensões e que normalmente separam regiões dos materiais que possuem diferentes estruturas cristalinas e/ou orientações cristalográficas. Onde estão incluídos os defeitos de superfície externas e o defeito de contorno de grão. Nos defeitos de superfície, os átomos da superfície não estão ligados ao número máximo de vizinhos mais próximos, e estão portanto, em um

estado de energia maior do que os átomos nas posições interiores. No entanto o defeito de contorno de grão pode ocorrer quando há vários cristais de diferentes orientações em um material (também conhecidos como cristalitos)⁸. Desta forma, quando é inserido um recobrimento em um material, esse recobrimento tenta crescer com a orientação (ou estrutura) do material interno. Nesta interface gerada há uma modificação dos defeitos e assim uma possível modificação da luminescência dos materiais.

Método dos Precursores Poliméricos

O Método dos Precursores Poliméricos é um procedimento consagrado para síntese de diversos materiais. Esse método é baseado na quelação ou complexação de cátions metálicos por um ácido hidroxicarboxílico. Nesse trabalho, o processo de quelação ocorre quando os metais de interesse e o ácido cítrico, que faz a função do ácido hidroxicarboxílico, são misturados em água. O ácido cítrico coordena-se aos metais respeitando o número de ligantes que o metal aceita. A função do ácido cítrico na solução é manter a distribuição homogênea e aleatória dos cátions na solução, evitando qualquer segregação ou perda na estequiometria. Aliás, essa é uma das principais vantagens do método dos precursores poliméricos em relação a outros métodos existentes na literatura: a possibilidade de alto controle estequiométrico em nível molecular. O método dos precursores poliméricos apresenta ainda outras vantagens, tais como alta homogeneidade do material obtido, obtenção de materiais nanométricos, facilidade para inserção de dopantes desejados. Outra vantagem, talvez a maior, é que as temperaturas requeridas para obtenção dos materiais são mais baixas do que nos métodos convencionais. Uma das desvantagens desse método é a grande presença de material orgânico, resíduos dos precursores com esqueleto carbônico utilizados durante a síntese, no material obtido. Tem-se então, uma fase inorgânica de interesse e uma fase orgânica que não interessa. Essa desvantagem do método pode ser facilmente contornada, uma vez que para eliminar a matéria orgânica pode-se submeter o pó obtido a um tratamento térmico à baixa temperatura (300°C/20h)².

2- OBJETIVOS:

O objetivo deste trabalho é a investigação da luminescência do nanocompósito de zircônia estabilizada com ítria recoberta com alumina.

3- PARTE EXPERIMENTAL:

Para a síntese do nanocompósito de interesse deste trabalho foi utilizado o método dos precursores poliméricos, sendo necessárias três etapas para a síntese do material proposto:

1ª Etapa- Preparação do citrato de alumínio e obtenção da resina precursora de alumina pela adição do etilenoglicol;

2ª Etapa-Recobrimento da ZrY com diferentes porcentagens em mol do precursor de alumina (1, 3 e 5% de Al₂O₃);

3ª Etapa- Tratamento térmico em diferentes temperaturas (400, 500 e 550°C) para obtenção do nanocompósito ZrY@Al₂O₃.

Os reagentes utilizados na síntese desse material estão descrito na Tabela 1

Tabela 1.: Reagentes utilizados na síntese do material

Reagente	Procedência (pureza %)	Fórmula
Ácido cítrico anidro	Synth(99,5%)	C ₆ H ₈ O ₇
Nitrato de alumínio	Isofar(98%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O
Etilenoglicol	Isofar(99,5%)	C ₂ H ₆ O ₂
Zirconia estabilizada com ítria	Aldrich (99,9%)	YSZ

Descrição das Etapas de Síntese

1ª Etapa - Para a síntese do precursor de alumina foi preparado uma solução de concentração 0,2666mol/L de cátions de alumínio. Desta forma, diluiu-se 7,6825g de ácido cítrico em 50 mL água, também diluiu-se 5,0g de nitrato de alumínio em 50mL de água destilada e misturou-se as soluções em um béquer de 250 mL sob agitação (com uma chapa aquecedora com agitação magnética), adicionou-se ao béquer 5,1217g de etilenoglicol numa relação de massa de 60% de ácido cítrico (C₆H₈O₇) para 40% de etilenoglicol e aqueceu-se a solução até 80°C e manteve-se a temperatura por 1 hora para a formação da resina polimérica; após obtida a resina a padronização desta foi feita em um balão volumétrico de 50mL.

2ª Etapa - Diluiu-se a quantidade de 10g $ZrYO_2$ em 100mL de água destilada em agitação e aquecimento (com uma chapa de aquecimento com agitação magnética) e a esta solução foi adicionada a quantidade de 3,04mL para 1% em mol; 9,13mL para 3% em mol e 15,22mL para 5% em mol da solução precursora de íons alumínio desejada mantendo o aquecimento até formar-se um líquido branco e viscoso, procedimento este descrito na Figura 1.

3ª Etapa-Todas as composições de $ZrY@Al_2O_3$ foram submetidas primeiramente a um pré-tratamento a 320 °C por duas horas em um forno convencional do tipo mufla com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O material sólido obtido, rico em matéria orgânica, foi desaglomerado em um almofariz e pistilo de “Ágata”. Cada composição, foi tratada termicamente por 2 horas em diferentes temperaturas (400, 500 e 550°C) para obtenção dos pós estudados.

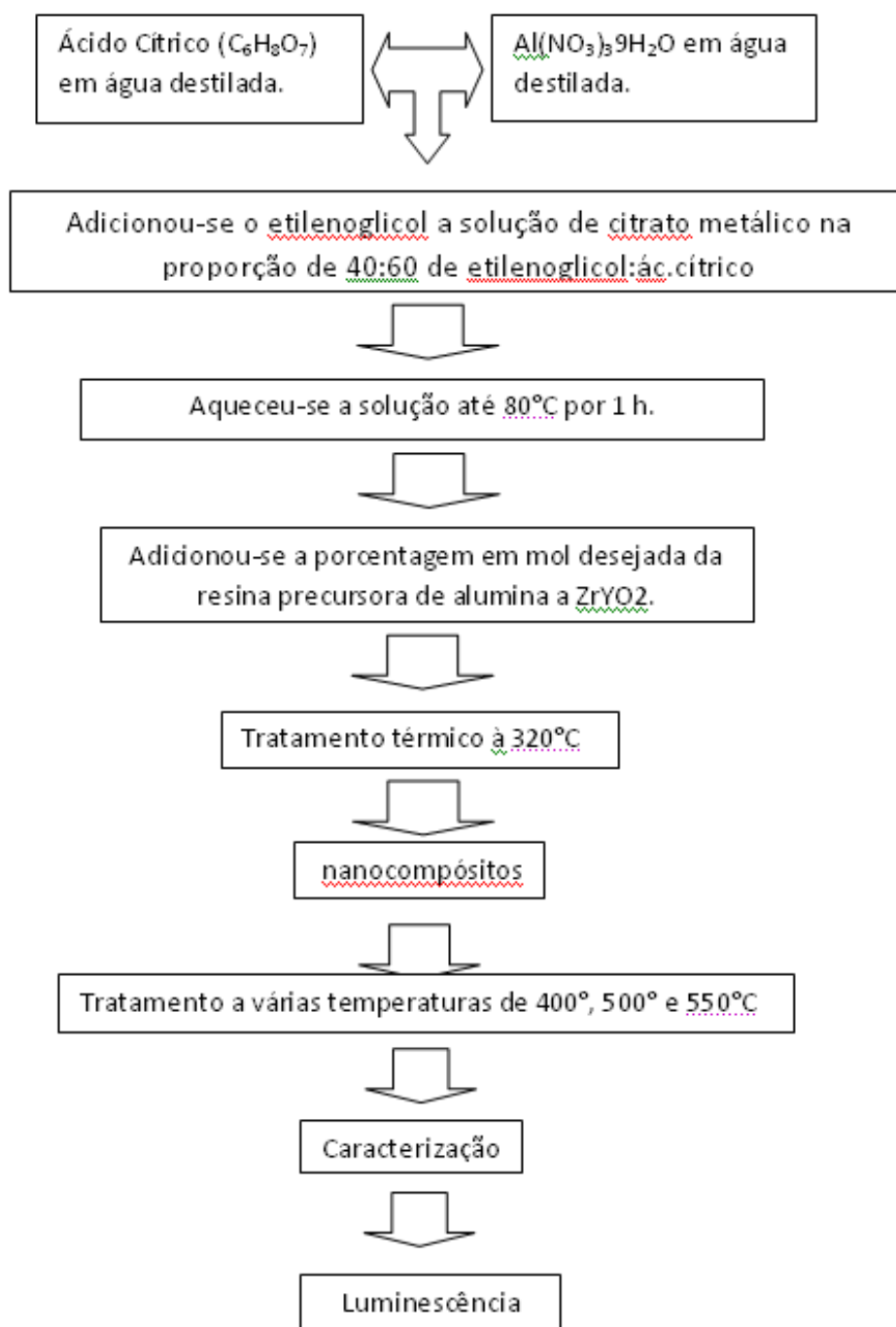


Figura 1: Fluxograma representativo da obtenção do material.

O tratamento térmico, descrito na etapa 3, está mostrado na Figura 2 a seguir:

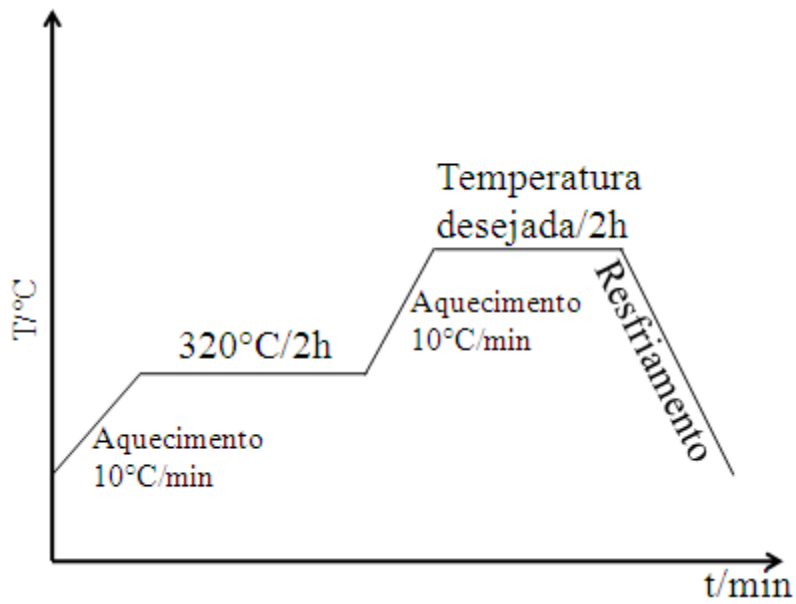


Figura 2: Gráfico da calcinação.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1. Caracterização estrutural das amostras

As caracterizações dos materiais obtidos neste trabalho foram feitas utilizando a técnica de difração de raios X. O difratograma de raios X da zircônia estabilizada com ítria comercial está mostrado na Figura 3, o qual mostra que a zircônia utilizada como material precursor já estava cristalina.

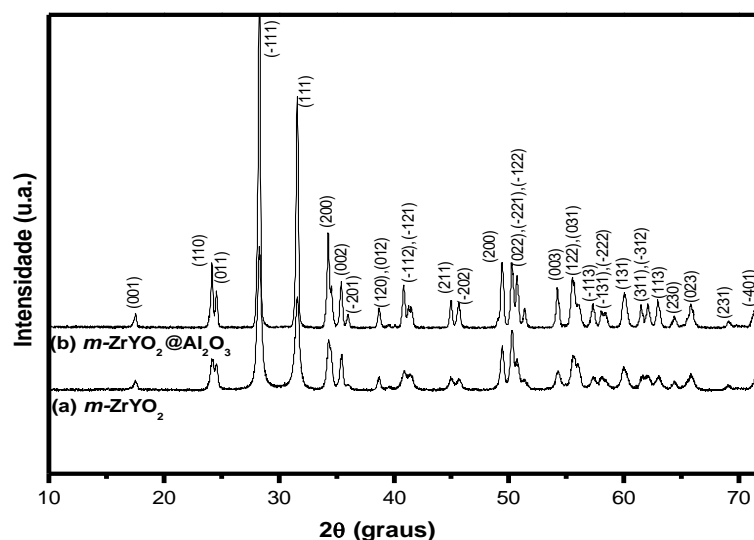


Figura 3: Difratomogramas de raios X das amostras: a) zircônia estabilizada com ítria b) zircônia estabilizada com ítria e recoberta com alumina amorfa

No difratograma do nanocompósito $ZrY@Al_2O_3$, não foi possível identificar a fase relativa ao recobrimento de alumina, pois a quantidade desta está abaixo do limite de detecção do aparelho de difração de raios X. Desta forma, para investigar a ordem a longo alcance (cristalinidade) do material precursor de alumina, foi feito um tratamento térmico da resina de alumínio a $500^\circ C$ para verificar se a essa temperatura a fase de alumina era formada.

A Figura 4 apresenta os resultados do tratamento térmico feito com a resina precursora.

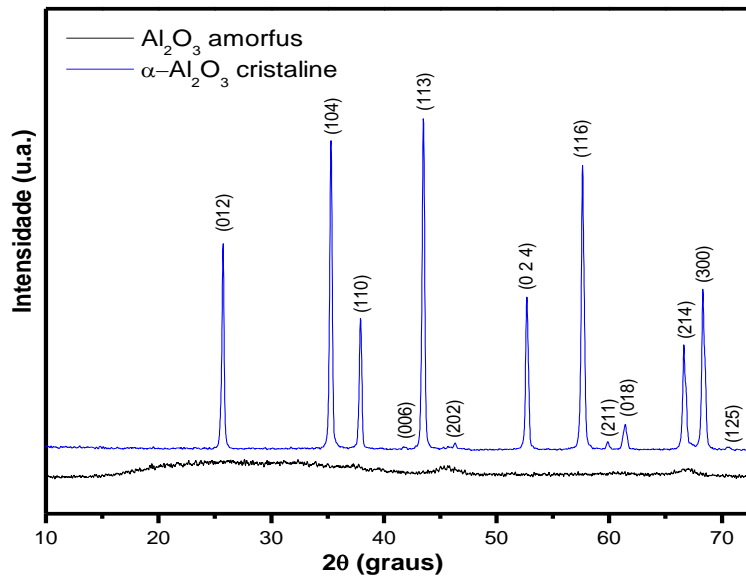


Figura 4: Difratoformas de raios X das amostras: alfa alumina-cristalina tratada a 1100°C (em azul) e Al₂O₃ amorphus recobrimento tratado a 500°C (em preto)

A análise do difratograma da Figura 4 mostra que a fase de alumina é formada somente a 1100°C e que a 400, 500 e 550°C a fase ainda não foi formada, ou seja, na temperatura de interesse para a formação do recobrimento, a alumina não está cristalina (ordem a curto alcance).

4.2.Morfologia

A formação do recobrimento foi estudada com auxílio da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), a Figura 5 a seguir mostra a camada de recobrimento depositada sobre a zircônia.



Figura 5: Micrografia de MET mostrando o encapsulamento da zircônia

Esse método de recobrimento estudado por Gonçalves et al ², mostrou-se eficiente para obtenção do nanocompósito sintetizado neste trabalho.

4.3.Luminescência

Os estudos da propriedade fotoluminescente dos materiais sintetizados neste trabalho são discutidos a seguir. Na Figura 6 estão ilustrados os espectros de emissão FL para os $ZrYO_2@Al_2O_3$ com recobrimento em porcentagem em mol de 1, 3 e 5% de íons alumínio variando a temperatura de calcinação das amostras recobertas com as devidas porcentagens de alumina. O $ZrYO_2$ é estruturalmente ordenado e sobre esse material é feito um recobrimento com Al_2O_3 desordenado estruturalmente, conforme ilustrado anteriormente na Figura 3. Os espectros de emissão FL dos precursores $ZrYO_2$ cristalino e Al_2O_3 amorfo também estão ilustrados na Figura 6.

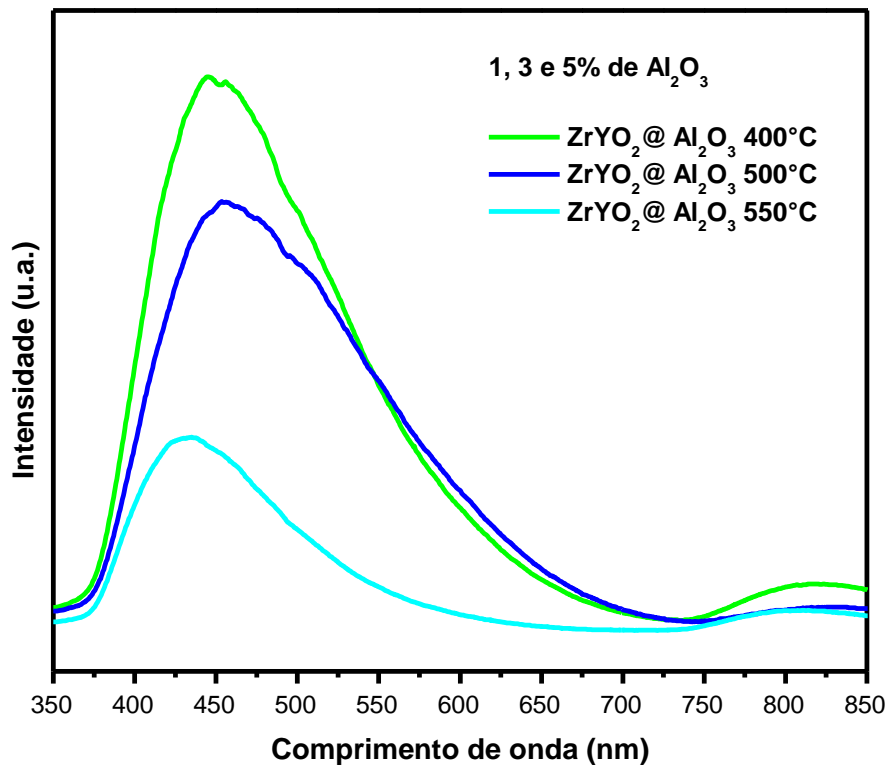


Figura 6: Efeito fotoluminescente do material variando a temperaturas de 400 a 550°C.

Os precursores $ZrYO_2$ e Al_2O_3 apresentam espectro de emissão FL com baixa intensidade. Existem relatos na literatura que correlacionam a emissão FL à desordem estrutural presente no material. O $ZrYO_2$ é altamente ordenado estruturalmente, e por isso não apresenta intensidade FL alta. Nesse material a dopagem do sistema com ítrio gera defeitos no bulk que faz com que a FL não seja nula, como seria esperado para um material com completa ordem estrutural. Por outro lado, a Al_2O_3 também não apresenta alta intensidade FL, pois por ser amorfo é altamente desordenado estruturalmente. Na Al_2O_3 , uma mínima ordem estrutural deve estar presente, pois esse material não possui FL nula, mostrado na Figura 7.

Com o processo de recobrimento da $ZrYO_2$ com alumina insere-se no sistema uma desordem estrutural. O recobrimento de alumina inicia sua deposição sobre a superfície da estrutura da $ZrYO_2$, na tentativa de manter o padrão cristalino adotado por esse material. Esse comportamento gera uma certa ordem/desordem na interface entre os dois materiais.

A ordem/desordem estrutural da interface dos sistemas de $ZrYO_2@Al_2O_3$ podem ser comprovada pela presença de uma alta emissão FL para esse material, diferentemente das emissões FL apresentadas pelos precursores.

O aumento da temperatura de calcinação ao qual são submetidos os nanocompósitos de $ZrY@Al_2O_3$ leva a um aumento da ordem estrutural no Al_2O_3 , conseqüentemente no sistema como um todo. Com isso, observa-se na Figura 6 que a intensidade da emissão FL diminui com o aumento da temperatura, ou seja, com o aumento da ordem estrutural no sistema.

Ressalta-se que embora a ordem estrutural no sistema aumente com o aumento da temperatura de calcinação, uma desordem estrutural sempre vai estar presente, devido à interface $ZrYO_2/Al_2O_3$, ou seja, a estrutura da zircônia atua como um orientador no crescimento da estrutura de alumina. Portanto, à intensidade FL observada, acredita-se que é referente a uma pequena ordem/desordem local (interface), como é o caso dos nanocompósitos calcinado a 550 °C.

A Figura 7 ilustra os espectros de emissão FL para os nanocompósitos com o aumento da concentração de Al_2O_3 , a saber: 1, 3 e 5%. Para essa comparação foi escolhido o compósito calcinado a 400°C, pois esse é o que apresenta maior emissão FL quando comparados às outras temperaturas de calcinação.

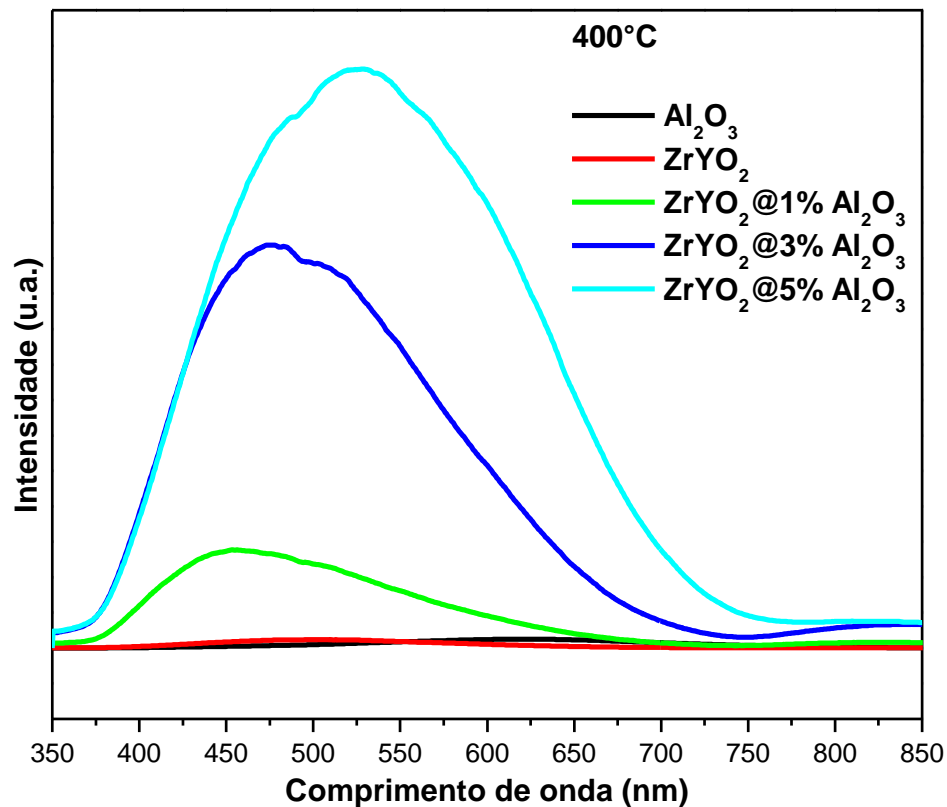


Figura7: Efeito fotoluminescente do material em 1, 3 e 5 % de alumina em relação ao numero de mol da zircônia estabilizada com ítrio.

O aumento da concentração de Al_2O_3 provoca um aumento na ordem/desordem estrutural do sistema. Com isso, observa-se um aumento na intensidade da emissão FL. Observa-se também que com o aumento da concentração de Al_2O_3 o máximo da intensidade luminescente (deslocamento Stokes) é observado numa região de maior comprimento de onda, ou seja, menor energia. Isso indica que diminui a diferença de energia entre os níveis energéticos ocupados pelos elétrons que absorveram fótons e os níveis energéticos na banda de valência que serão ocupados após a emissão do fóton, e, conseqüentemente, retorno ao estado fundamental.

5- CONCLUSÃO:

Neste trabalho foi possível observar que a espessura da camada de recobrimento de alumina influencia na intensidade de luminescência do nanocompósito de zircônia estabilizada com ítria recoberta com alumina e que a intensidade da luminescência do nanocompósito é maior do que a dos materiais precursores separados. A investigação da

luminescência da zircônia recoberta com outros óxidos metálicos será feita em projetos futuros.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. HABIBE, A. F.; et al “Propriedades mecânicas de cerâmicas a base de zircônia sinterizadas com biovidro como aditivo de sinterização”. *Ciência e Engenharia de Materiais USP-EEL / DEMAR. 17°CBECIMat. 2006.*
2. GONÇALVES, R. F.; et al. “Nanocoating of Al_2O_3 additive on ZrO_2 powder and its effect on the sintering behavior in ZrO_2 ceramic”. *4TH Brazilian MRS meeting.2007.*
3. FIQUEIREDO, A. T. “Influência da ordem-desordem estrutural na fotoluminescência do $CaTiO_3:Sm$ ”. *110p. (Dissertação de doutorado em ciências na área de química inorgânica). Universidade Federal de São Carlos. 2007*
4. PINHEIRO, T. B. “Processamento e caracterização da microestrutura e de algumas propriedades mecânicas da zircônia parcialmente estabilizada com ítria e da parcialmente estabilizada com magnésia”, *108p. (Dissertação de mestrado em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2008.*
5. HOME PAGE: <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc13/13-aluminio.pdf>, Acessada em 03/05/2011.
6. LEITÃO, F. “Obtenção de pós de zircônia estabilizada com ítria com diferentes teores de sílica”, *56p.(Dissertação de mestrado em ciências na área de tecnologia nuclear- materiais). Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. 2002.*

7. MILANEZ, J. “Estrutura e propriedade luminescente da solução sólida de titanato de chumbo, estrôncio e cálcio”, 110p.(*Dissertação de doutorado em ciências na área de química inorgânica*). Universidade Federal de São Carlos. 2008.
8. CALLISTER JR, W.D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, trad. Sérgio M. S. Soares, 7a edição, Rio de Janeiro, LTC. 2008.
9. LEITE, E. R.; et al "Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature". *Adv. Mater. Opt. Electron*, 10: 235, 2000.
10. VASCONCELOS, N. S. L. S.; et al “Epitaxial growth of LiNbO₃ thin films in a microwave oven”. *Thin Sol. Films*, 436: 213, 2003.
11. TROMBETTA, M.; BUSCA, G.; WILLEY, R.J, “Characterization of silica-containing aluminum hydroxide and oxide aerogels”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 416–426 , 190. 1997