

# Eclética Química

*Print version* ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

**Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002**

**<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200016>**

**Luminóforo azul preparado a partir do método de combustão**

**Blue phosphor prepared by combustion method**

**Janaína Gomes; Osvaldo Antonio Serra; Ana Maria Pires**

Departamento de Química - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - FFCLRP-USP - 14040-901 - Ribeirão Preto - SP - Brasil

---

## RESUMO

Neste trabalho, o luminóforo azul  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  é preparado a partir de um precursor multicomponente na forma de pó via método de combustão, variando-se o combustível, resultando num pó de partículas finas. A utilização de ácido cítrico ou glicina como combustível leva à formação de composições diferentes, que após tratamento térmico a  $950^\circ\text{C}$ , convertem-se em um material com predominância da fase  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ . A emissão de luz branca azulada é somente observada nas amostras após tratamento térmico, e seus espectros de excitação e de emissão são idênticos e característicos da fase luminescente  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ . Portanto o método de combustão é apropriado para preparação de luminóforos azuis.

**Palavras-chave:** Cerato; luminóforo azul; método de combustão

---

## ABSTRACT

This work reports on the preparation of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  blue phosphor with fine particles by using a powder multi-component precursor, via combustion method, varying the fuel. Citric acid or glycine as fuels lead to the formation of different phase mixture. After heating under  $950^\circ\text{C}$  both different phase mixtures result on a material that the mainly phase is the  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ . White blue luminescence

is only observed for these samples after thermal treatment and both of them present similar emission and excitation spectra that are characteristics of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  phase. Therefore, the combustion method is adequate for blue phosphor preparation.

**Keywords:** Cerate; blue phosphor; combustion method

---

## Introdução

A busca de luminóforos emissores na região do azul tem crescido, uma vez que, ao contrário dos emissores no verde ou no vermelho, não se apresentam numa formulação adequada, principalmente, para compor os emissores brancos das lâmpadas "fluorescentes" e dispositivos eletroluminescentes. Os luminóforos comerciais deste tipo são geralmente sintetizados por uma reação entre sólidos ou por métodos de precipitação onde o tamanho da partícula está na faixa de escala de  $\mu\text{m}$  <sup>12</sup>. Outros métodos, incluindo o processo sol-gel, evaporação por aquecimento a laser, reação de estado sólido, entre outros, são utilizados para preparação de óxidos na forma de nanopartículas (*nanosized*). Em vista das propriedades morfológicas especiais inerentes aos materiais em nanoescalas, é interessante saber quais as diferenças existentes entre as propriedades dos luminóforos comerciais e dos luminóforos em nanoescala. É esperado que estes últimos possam servir como material potencialmente luminescente na pesquisa fundamental e aplicações, já que foi apresentado que a eficiência quântica da luminescência de nanocristais dopados aumenta com a diminuição do tamanho do cristal <sup>12</sup>.

Íons de terras raras (TR) são bons ativadores para materiais luminescentes <sup>5</sup> e largamente utilizados em CRT (Cathod Ray Tube), projetores de TV (PTV), tubos fluorescentes e detectores de raios X. Além disso, nanopartículas são bastante promissoras em FED (Field Emission Display) e sua aplicação em papéis também foi cogitada <sup>6</sup>, através da utilização de luminóforos azuis contendo  $\text{Eu}^{2+}$  como branqueadores (OBA – Optical Brightening Agents). Neste contexto, o luminóforo azul,  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ , há pouco tempo identificado através de química combinatorial <sup>2</sup>, foi preparado pela decomposição de carbonatos, acetatos e oxalatos <sup>1,4</sup> e também em nosso laboratório pelo método Pechini <sup>10</sup>. No método denominado método de combustão, obtêm-se um material com tamanho de partícula na ordem de nanômetros, através da reação exotérmica instantânea entre os nitratos dos metais envolvidos e um combustível. Neste processo, o calor requerido para a reação é fornecido pela própria reação e não de uma fonte externa, em tempo reduzido e a baixo custo <sup>7</sup>. Baseado na preparação de óxidos de elementos terras-raras dopados a partir do método de combustão já reportados <sup>11,13</sup>, este trabalho visa, através da mesma metodologia, a obtenção de partículas finas de  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ , utilizando um precursor multicomponente, variando-se o combustível.

## Materiais e métodos

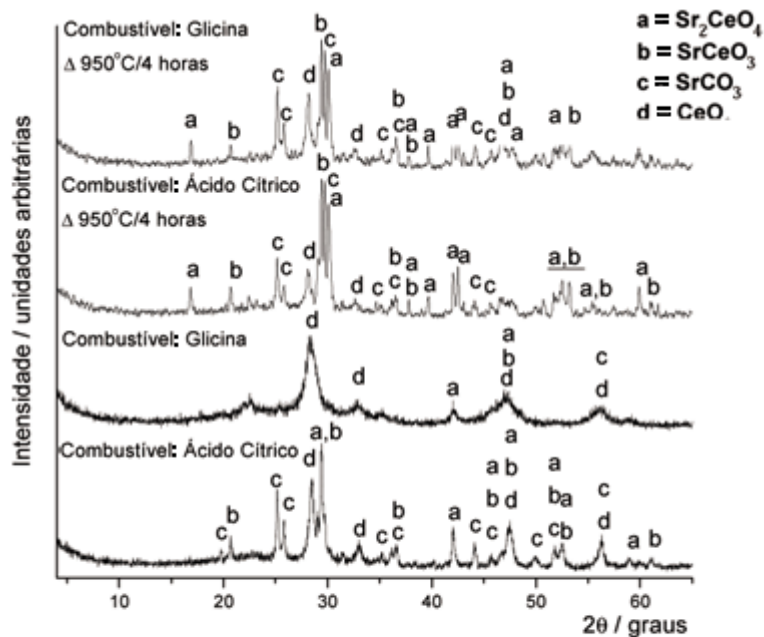
Proporções estequiometricamente determinadas de soluções aquosas dos nitratos de estrôncio (ACROS, Organics) e de cério(III) foram misturadas à glicina (USP, Mallinckrodt) ou ao ácido cítrico (Synth). Estes últimos funcionam como combustível ao fornecerem uma cadeia carbônica, nitrogenada ou não. Todos os reagentes utilizados são de grau de pureza analítico, com exceção do nitrato de cério(III), o qual foi preparado a partir da purificação de uma solução de terras-raras. Depois de misturadas, as soluções foram aquecidas em cápsula de porcelana eliminando primeiramente a água das soluções, e posteriormente, aquecendo até ignição da reação de combustão. Após a combustão e eliminação dos gases formados, obteve-se amostras na forma de pó, com granulação fina, que foram aquecidas em forno mufla a 950°C por 4 horas, para resultar no luminóforo com luminescência branco azulada, Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>, observada sob radiação ultravioleta da lâmpada modelo UVGL-25, UVP INC.

O material obtido foi caracterizado por difratometria de raios X (Difratômetro SIEMENS D5000), empregando radiação Ka de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), monocromador de grafite, no intervalo de 2 $\theta$  de 2° a 65° e incremento de 0,02°. O comportamento térmico das amostras foi estudado a partir de curvas DTG e TGA obtidas utilizando-se um sistema de termoanálise STD 2960 Simultaneous DTA-TGA com fluxo de ar sintético de 150 mL min<sup>-1</sup>, razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. Também se obteve espectros de excitação e de emissão na região do UV-VIS das amostras aquecidas a 950°C, utilizando-se o espectrofluorímetro FLUOROLOG3 ISA/Jobin-Yvon, lâmpada 450 W ozone free, fotomultiplicadora Hamamatsu R928P, não refrigerada.

## Resultados e discussão

### Difratometria de Raios X

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas a partir da reação de combustão utilizando-se glicina ou ácido cítrico como combustíveis, antes e após aquecimento a 950°, estão representados na [Figura 1](#). A partir da identificação dos picos de reflexão detectados nos difratogramas e indicados na própria [Figura 1](#), verifica-se a formação de uma mistura de fases Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>, SrCeO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, e SrCO<sub>3</sub>. Antes do tratamento térmico a 950°C, observa-se que a amostra preparada a partir da combustão de ácido cítrico apresenta picos de reflexão mais bem definidos e também característicos das fases relativas à Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> e SrCeO<sub>3</sub>. Já na amostra onde se utilizou glicina, a fase predominante é a de óxido de cério, CeO<sub>2</sub>, apenas. Portanto, verifica-se que o ácido cítrico resulta em uma combustão mais eficiente para a formação de Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>. No entanto, em ambos os casos, o tratamento térmico a 950°C se torna necessário para que se favoreça a formação da fase Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>. Após este tratamento, ambas amostras apresentam padrões de difração idênticos, característicos da mistura das quatro fases mencionadas, com predominância da fase Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>.



**Figura 1.** Difratogramas de raios X das amostras obtidas utilizando-se os diferentes tipos de combustíveis, antes e depois do tratamento térmico a 950°C. As fases indicadas na Figura são:  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ <sup>1</sup>,  $\text{SrCeO}_3$  Ficha n. 83-1156<sup>9</sup>,  $\text{CeO}_2$ <sup>9</sup> Ficha n. 81-0792<sup>9</sup>, e  $\text{SrCO}_3$  Ficha n.71-2393<sup>9</sup>.

## Termoanálise

As termoanálises efetuadas, termogravimetria e análise térmica diferencial (TG e DTA), para as amostras obtidas utilizando-se ambos combustíveis, ácido cítrico e glicina, estão representadas na [Figura 2](#). Pode-se observar que as amostras apresentam um comportamento térmico distinto, já que por difratometria de raios X é verificado que têm composições diferentes. Na curva DTA da amostra obtida pela combustão com ácido cítrico, [Figura 2\(a\)](#), verifica-se um pico exotérmico em 293°C, que pode estar relacionado à combustão de ácido cítrico remanescente, assim como termoxidação de Ce(III) a Ce(IV), caso haja traços de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  no sistema. Em torno de 570°C, observa-se um pico endotérmico correspondente à uma pequena perda de massa. Este pico pode ser atribuído à decomposição de componentes residuais orgânicos, em analogia ao trabalho de Dionisy et al.<sup>3</sup>, no qual a peroviskita  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_{3-d}$  foi obtida utilizando-se o método do citrato. A formação das fases cerato de estrôncio,  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  e  $\text{SrCeO}_3$ , no entanto, é verificada somente após 925°C através da presença de um pico endotérmico. Quando o combustível é a glicina, [Figura 2\(b\)](#), observa-se que em torno de 430°C, o material sofre perda de massa e também absorve calor. No caso desta amostra, o predomínio é da fase óxido de cério(IV),  $\text{CeO}_2$ , e provavelmente a combustão não foi completa. Nesta temperatura pode estar ocorrendo termooxidação de cério(III), e decomposição do combustível não consumido na queima assim como de matéria orgânica residual. A formação das fases cerato ocorre acima de 890°C, temperatura inferior à necessária para a amostra obtida a partir de ácido cítrico.

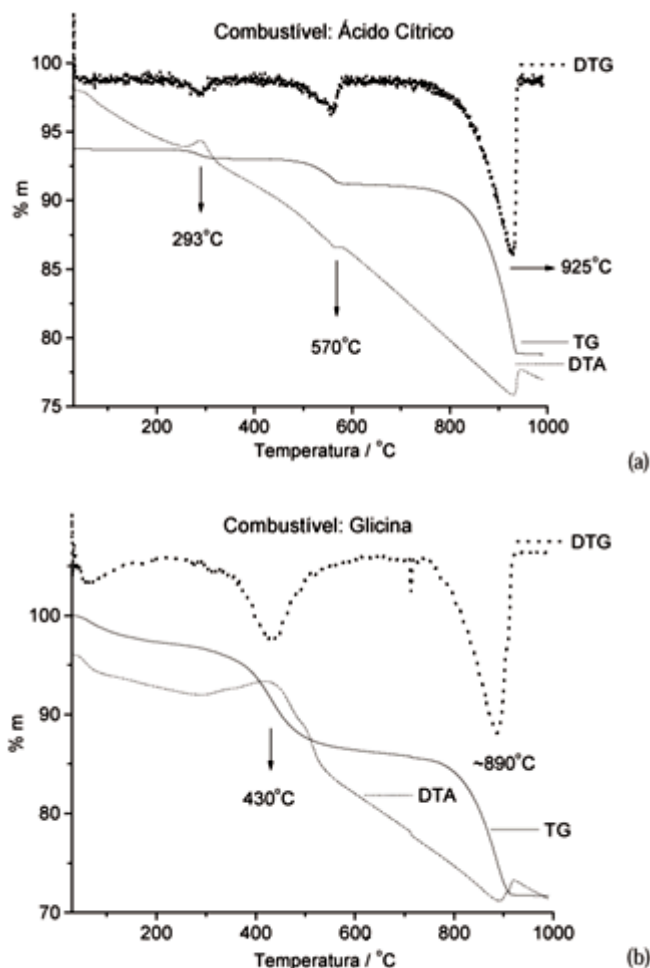


Figura 2. Curvas TG, DTG e DTA das amostras preparadas a partir da reação de combustão utilizando-se (a) ácido cítrico e (b) glicina, antes do tratamento térmico a 950°C, 4 horas.

### Espectroscopia de Luminescência na região do UV-VIS

As amostras preparadas, antes e depois do tratamento térmico, foram irradiadas com radiação UV para observação da presença ou não de luminescência. A emissão de luz branca azulada foi observada somente para as amostras após tratamento térmico a 950°C. Como verificado tanto por difratometria de raios-X como pelas análises termogravimétricas, a fase luminescente  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  é formada em maiores proporções após o aquecimento. Desta forma, espectros de emissão e de excitação foram obtidos para estas amostras após tratamento térmico, e estão representados na [Figura 3](#).

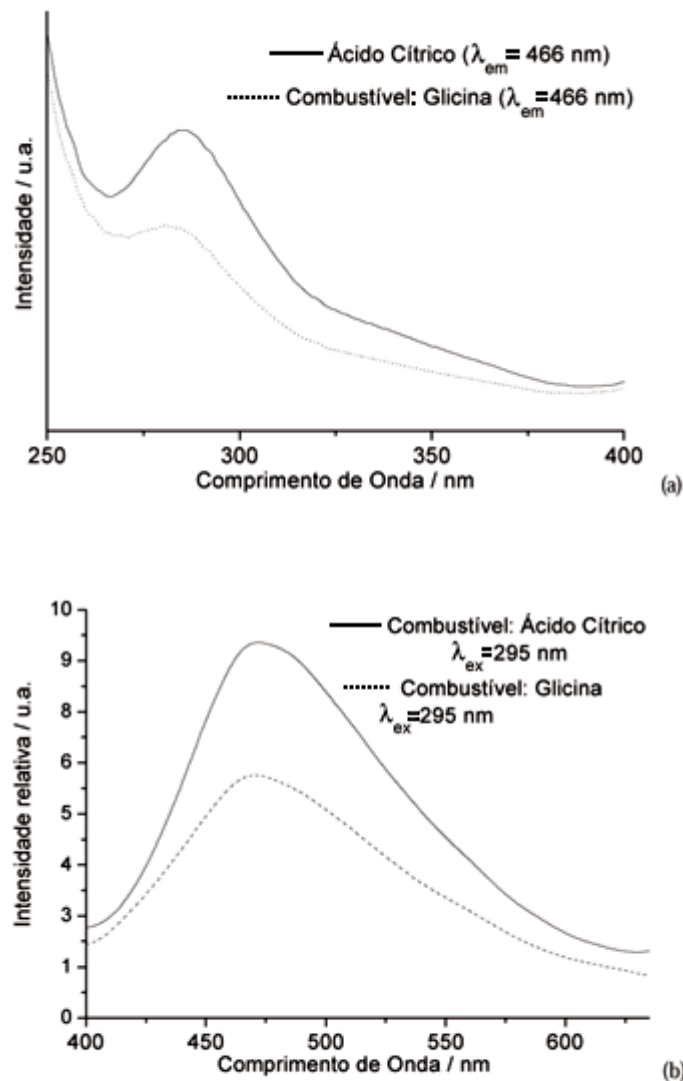


Figura 3. Espectros medidos à temperatura ambiente, com fenda de excitação e de emissão de 1 nm e filtro de emissão de 390 nm (a) de excitação, fixando-se o comprimento de onda de emissão em 466 nm, (b) de emissão, fixando-se o comprimento de onda de excitação em 295 nm, para as amostras obtidas utilizando-se o método de combustão após tratamento térmico a 950°C por 4 horas.

Analisando-se os espectros de excitação e de emissão de ambas amostras, [Figuras 3\(a\)](#) e [3\(b\)](#), independentemente do combustível utilizado e dos intermediários formados antes do tratamento térmico, verifica-se uma banda de excitação na região de 290 nm e uma banda larga de emissão com máximo em torno de 470 nm, na região do azul, características da fase  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ <sup>8,10</sup>

## Conclusão

A utilização da reação de combustão variando-se o combustível para a preparação de  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  resulta numa mistura deste com as fases  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SrCeO}_3$  e  $\text{SrCO}_3$ . A utilização de ácido cítrico ou

glicina como combustível leva a formação de composições diferentes, que após tratamento térmico a 950°C, convertem-se em um material com predominância da fase Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>. No entanto, em ambos produtos observa-se ainda a presença das outras fases como contaminação. A emissão de luz branca azulada é somente observada nas amostras após tratamento térmico, e seus espectros de excitação e de emissão são idênticos e característicos da fase luminescente Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>. Desta forma, conclui-se que o método de combustão é apropriado para preparação de luminóforos azuis, requerendo apenas um estudo mais sistemático na temperatura de formação da fase luminescente para evitar o aparecimento das demais fases.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à entidade financiadora Fapesp pelo auxílio recebido.

## Referências bibliográficas

- 1 DANIELSON, E.; DEVENNEY, M.; GIAQUINTA, D.; M.GOLDEN, J. H.; HAUSHALTER, R. C.; MCFARLAND, E. W.; POOJARY, D. M.; REAVES, C. M.; WEINBERG, W. H.; WU, X. D. X-ray powder structure of Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>: a new luminescent material discovered by combinatorial chemistry. *J. Mol. Struct.*, v.470, p.229-235, 1998. [ [Links](#) ]
- 2 DANIELSON, E.; DEVENNEY, M.; GIAQUINTA, D. M.; GOLDEN, J. H.; HAUSHALTER, R. C.; MCFARLAND, E. W.; POOJARY, D. M.; REAVES, C. M.; WEINBERG, W.H.; WU, X. D. A Rare-earth phosphor containing one-dimensional chains identified through combinatorial methods. *Science*, v.279, p.837-839, 1998. [ [Links](#) ]
- 3 DIONYSIOU D.; QI X.; LIN Y.S.; MENG G.; PENG D. "Preparation and characterization of proton conducting terbium doped strontium cerate membranes". *J. Membrane Sci.*, v.154, p.143-153, 1999. [ [Links](#) ]
- 4 JIANG, Y.D.; ZHANG, F. L.; SUMMERS, C. J.; WANG, Z. L. Synthesis and properties of Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> blue emission powder phosphor for field emission displays. *Appl. Phys. Letters*, v.74, p.1677-1679, 1999. [ [Links](#) ]
- 5 JÜSTEL, T.; NIKOL, H.; RONDA, C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.37, p.3084-3103, 1998. [ [Links](#) ]
- 6 LESKELÄ, M.; LI, W. M.; SAARI, J.; HAASE, A. Photoluminescence of Eu<sup>2+</sup> doped calcium carbonate and oxalate. In: *INTERNATIONAL CONFERENCE ON F-ELEMENTS*, 4, 2000, Madrid: *Abstract Book CO9*. [ [Links](#) ]
- 7 LOPEZ, O.A.; MCKITTRICK, J. SHEA, L. E. Fluorescence properties of polycrystalline Tm<sup>3+</sup>-activated Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Tm<sup>3+</sup>-Li<sup>+</sup> co-activated Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> in the visible and near IR ranges. *J. Lumin.*, v.71, p.1-11, 1997. [ [Links](#) ]
- 8 PARK, C.; KIM, C.; PYUN, C.; CHOY, J. Luminescence of Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>. *J. Lumin.*, v.87-89, p.1062-

1064, 2000. [ [Links](#) ]

9 POWDER DIFFRACTION FILE PDF-2 database sets 1-44. Pennsylvania Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data . c 1988, PDG number 43-1014. (CD-ROM). [ [Links](#) ]

10 SERRA, O. A.; SEVERINO, V. P.; CALEFI, P. S.; CICILLINI, S. A. The blue phosphor  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  synthesized by the pechini's method. *J. Alloys. Compd.*, v.323, p.667-669, 2001. [ [Links](#) ]

11 SUN, L. D.; YAO, J.; LIU, C. G.; LIAO, C.S.; YAN, C. H. Rare earth activated nanosized oxide phosphors: synthesis and optical properties. *J. Lumin.*, v.89, p.447-450, 2000. [ [Links](#) ]

12 TAO, Y.; ZHAO, G.; ZHANG, W.; XIA, S. Combustion synthesis and photoluminescence of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  phosphors. *Mater. Res. Bull.*, v.32 p.501-506, 1997. [ [Links](#) ]

13 ZYCH, E.; DEREN, P. J.; STREK, W.; MEIJERINK, A.; MIELCAREK, W.; DOMAGALA, K. Preparation, X-ray analysis and spectroscopic investigation of nanostructured  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Tb}$ . *J. Alloys Comp.*, v.323, p.8-12, 2001 [ [Links](#) ]

Recebido em 23.01.2002

Aceito em 21.03.2002