

SÍNTESE, FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DO DISSILICATO DE ÍTRIO

S.C. Santos^{1,a}, C. Yamagata^{2,b}, A.C. Silva^{3,c}, S.R.H. Mello-Castanho^{4,d}

¹⁻⁴ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/São Paulo, Brazil.

^asilascs@ipen.br, ^dsrmello@ipen.br

Os dissilicatos, em especial os do tipo $TR_2Si_2O_7$ (TR= terra rara e Y) apresentam propriedades magnéticas, elétricas e ópticas muito particulares. No caso do $Y_2Si_2O_7$, suas fases polimórficas ($Y, \alpha, \beta, \gamma, \delta$) têm sido muito pesquisadas por diversos autores, os quais mostram que não é fácil obter essas fases estáveis, onde são empregados temperaturas e tempos muito elevados para estabilizá-las. Neste trabalho, o $Y_2Si_2O_7$ foi sintetizado a partir de um método hidrotermal mais simplificado e de baixo custo, desenvolvido pelo nosso grupo de trabalho^[1]. O precursor obtido foi tratado termicamente nas temperaturas de 900°C-1500°C para formar as distintas fases polimórficas, as quais foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados de DRX indicam que o presente método de síntese possibilita a formação de fases estáveis a partir de 1000°C.

Palavras chaves: dissilicatos, terras raras, síntese, processamento cerâmico.

1. INTRODUÇÃO

Os disilicatos, em especial os do tipo $TR_2Si_2O_7$ (TR= terra rara), tem sido muito estudados em virtude das suas características magnéticas, elétricas e ópticas. O $Y_2Si_2O_7$, que ocorre naturalmente como itrialita, apresenta propriedades estruturais importantes como refratariedade (1777°C) e estabilidade em ambientes oxidantes. Tendo como constituinte a sílica (SiO_2) favorece ao disilicato de ítrio um custo menor, se comparado a ítria (Y_2O_3)

pura. Suas fases polimórficas ($Y, \alpha, \beta, \gamma, \delta$) têm sido estudadas por diversos autores^[2-6], mas algumas controvérsias ainda permanecem quanto à estabilidade desses diferentes polimorfos. Tem-se destacado que o mecanismo de cristalização está relacionado às rotas de síntese, onde as comumente utilizadas são a de reação em estado sólido da mistura de óxidos de ítrio e sílica^[7], a calcinação dos precursores do dissilicato de ítrio sintetizados por sol-gel^[8] e processamento hidrotermal^[9]. Porém muitos trabalhos mostram que não é fácil obter essas fases polimorfas estáveis^[9, 10], onde se observa que são empregadas temperaturas e tempos muito elevados para estabilizá-las.

Diferentes métodos como o hidrotérmico e sol-gel tem sido propostos para reduzir o tempo e a temperatura necessários para se formar o dissilicato de ítrio^[5, 6, 11]. Mello-Castanho et. al. desenvolveram um método hidrotermal de baixa pressão, seguro e de baixo custo para sinterizar a fase $Y_2Si_2O_7$. O método consiste na formação de um precursor amorfo via tratamento hidrotermal de uma mistura de um coprecipitado composto de hidróxido de ítrio e sílica gel.

Assim como a ítria (Y_2O_3), os compostos do sistema TR: Y_2O_3 : SiO_2 (TR = terra rara) apresentam grandes possibilidades para serem utilizados como matriz para íons de terras raras. Associado ao Ce, resulta num dos melhores fósforos de emissão azul, sendo muito aplicado em displays. Com Tb^{3+} forma um dos melhores fósforos de emissão verde, muito utilizado em tubos de raios catódicos^[12]. Com Eu^{3+} apresenta uma das melhores emissões em vermelho^[13].

Trabalhos recentes mostram que as propriedades luminescentes do dissilicato de ítrio estão relacionadas às rotas de síntese e as fases polimórficas. KIM et. al.^[Erro! Indicador não definido.] obtiveram por reação em estado sólido as quatro fases do $Y_2Si_2O_7$ ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$), onde a fase alfa apresentou a melhor emissão de luz (626nm). Mello-Castanho et. al.^[Erro! Indicador não definido.] compararam a eficiência luminosa das fases α e β , ambas dopadas com Dy e obtidas pelo processo hidrotermal. Foi observado que a fase β apresentou uma eficiência luminosa maior, correspondendo a 40% da emissão do composto $Y_2O_3:Eu^{3+}$, considerado um dos compostos de melhor emissão luz. Este resultado confirma a grande potencialidade do dissilicato de ítrio para

aplicações luminescentes, em particular quando dopado com Dy, visto que o componente amarelo é uma das cores mais adequadas para iluminação segundo a Organização Internacional de Padronização (ISO)^[14].

Considerando-se a potencialidade do dissilicato de ítrio como substituto da ítria para aplicações luminescentes, neste trabalho é apresentada uma rota de síntese mais simplificada deste composto pelo método hidrotermal. Este método consiste na formação de um precursor amorfo resultante do tratamento hidrotermal de um coprecipitado (hidróxido de ítrio e sílica gel) formado a partir de uma solução aquosa de nitrato de ítrio, TEOS e amônia concentrada. O precursor foi tratado termicamente e caracterizado pelas técnicas de Difração de Raios -X (DRX), Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e o tamanho médio das partículas foi determinado por Espectroscopia por relação de fótons (PCS).

2. MATERIAS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais de partida: óxido de ítrio (Y_2O_3 , Alfa Aesar), ácido nítrico (PA, Synth), tetraetilo orthosilicato (TEOS, 98%, Merck), hidróxido de amônio (PA, 30% em água, Casa Americana), álcool etílico (PA, 96%, Casa Americana).

A síntese foi desenvolvida baseada no estudo anterior desenvolvido pelo nosso grupo de trabalho^[1]. Os pós de Y_2O_3 (4.76g) foram dissolvidos numa solução aquosa de ácido nítrico (razão volumétrica 1:1) para formar a solução de nitrato de ítrio (SNY). A solução de TEOS (5,27g) foi diluída em álcool etílico (razão volumétrica 1:5) e em seguida adicionada na SNY (150mL). A solução final foi submetida a agitação para garantir uma mistura homogênea. Ao adicionar hidróxido de amônio, foi observado a precipitação de um composto branco em pH=10. A suspensão foi colocada em refluxo à temperatura de 80°C/6h sob pressão atmosférica. O precursor do dissilicato de ítrio (PDY-0) foi seco em estufa à 60°C/12h e em seguida submetido a tratamentos térmicos na faixa de temperatura de 900-1400°C/2h.

A evolução térmica do PDY foi avaliada por Difração de Raios -X (DRX), faixa angular (2θ) de 10-70° (difratômetro Rigaku Multiflex, Japão) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), (microscópio eletrônico Philips,

modelo XL30). O tamanho médio de partículas foi determinado por Espectroscopia por Correlação de Fótons (PCS), a partir do analisador de partículas integrado ao Zetâmetro ZetaPals (Brookhaven Instruments Corporation, USA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X das fases (γ , δ , Y , β) obtidas durante o tratamento térmico do precursor PDY estão indicados na Figura 1. Nota-se que a 900°C o precursor apresenta caráter amorfo (A), mas com um pequeno ordenamento a curto alcance localizado em torno de 30° (2θ). Neste caso, a cristalização ocorre em temperaturas superiores a 900°C . Resultado semelhante foi observado nos trabalhos de^[1, 6, 11].

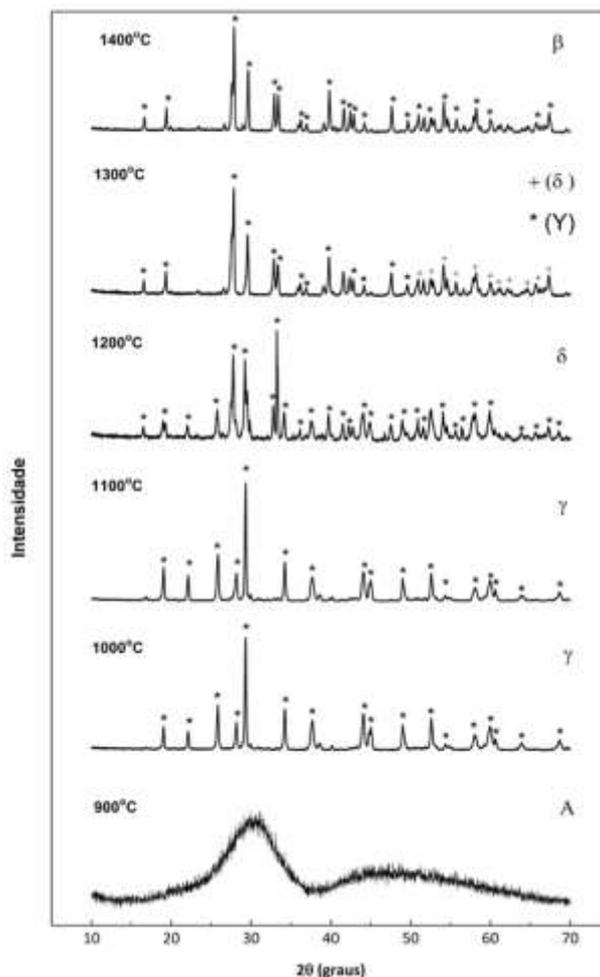


Figura 1. Difratogramas do PDY tratado à 900°C - 1400°C e suas respectivas estruturas cristalinas

De acordo com a Figura 1, observa-se a formação da fase γ de estrutura monoclinica nas temperaturas de 1000°C e 1100°C (PDF. 74-1994). A 1200°C o espectro corresponde à fase δ de estrutura ortorrômbica (PDF. 42-186)^[15]. Por outro lado, a 1300°C são observados picos de cristalização indicativos às fases γ e δ (PDFs. 38-440 (γ)^[16] e 42-186(δ)^[15]). Por último, a 1400°C a fase β de estrutura monoclinica (PDF. 21-1454)^[17].

O diâmetro médio de partículas (\varnothing_m) do PDY tratado na faixa de temperatura de 1000-1400°C/2h em ar está indicado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Em todo intervalo de temperatura avaliado as partículas apresentaram $\varnothing_m < 1000\text{nm}$. O PDY tratado à 900°C mostrou-se com o menor valor de \varnothing_m (410,10nm), menor desvio padrão geométrico ($\sigma_G=1,073$) e com o menor resultado de Polidispersão ($P_D=0,005$), que corresponde a homogeneidade de destruição de \varnothing_m . Quanto menor P_D , mais homogênea é a distribuição de \varnothing_m .

Tabela 1. Diâmetro médio de partículas do PDY tratado na faixa de temperatura de 900-1400°C/2h em ar.

Temperatura (°C)	\varnothing_m (nm)	σ_G	P_D
1000	410,10	1,073	0,005
1100	715,90	1,646	0,282
1200	536,60	1,604	0,250
1300	495,00	1,073	0,005
1400			

\varnothing_m : Diâmetro médio de partículas
 σ_G : Desvio padrão geométrico
 P_D : Polidispersão

A morfologia das partículas do PDY tratado na faixa de temperatura de 900-1400°C está apresentada na Figura 2. De forma geral, em todo o intervalo de temperatura avaliado, observa-se aglomerados de partículas com tamanho superior a 1000nm. Considerando-se os resultados de diâmetro médio de partículas (\varnothing_m) apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, as partículas de tamanho nanométrico apresentam maior área de contato (potencial de superfície) e tendência a formar aglomerados.

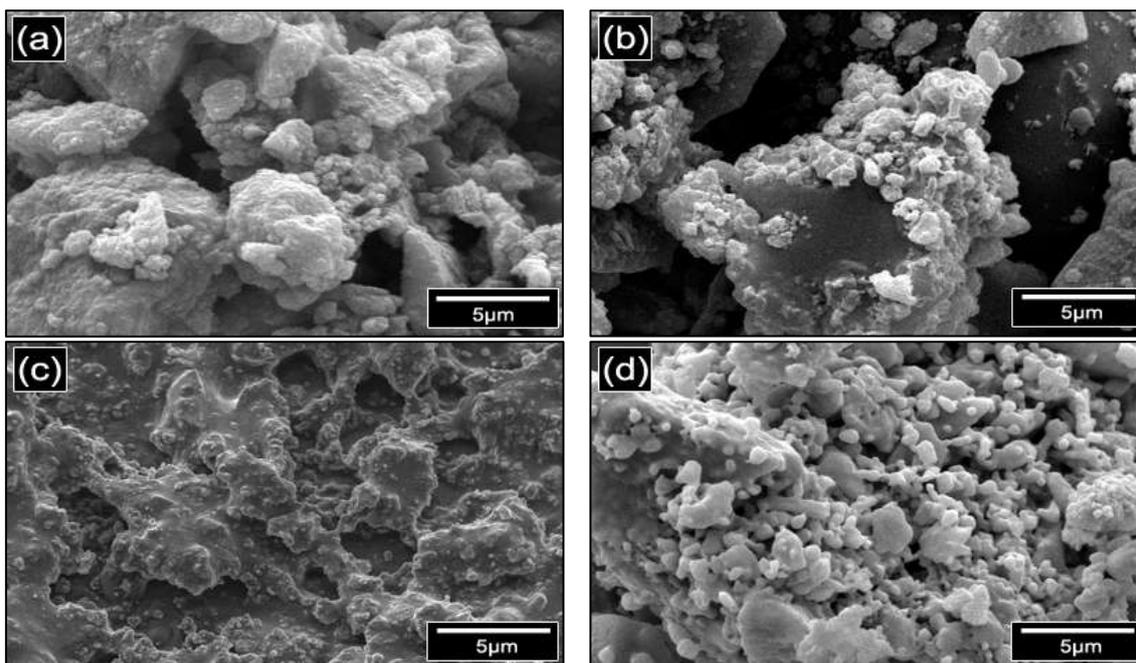


Figura 2. Micrografias do PDY tratado à (a) 900°C; (b) 1000°C (c) 1200°C e (d) 1400°C por 2h em ar.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a formação de diferentes fases polimórficas a partir do precursor do dissilicato de ítrio (PDY). Pelo método de síntese proposto foi possível obter o dissilicato de ítrio cristalino a partir de 1000C/2h (γ - $Y_2Si_2O_7$). De acordo com os resultados de distribuição de tamanho médio de partículas, em todo intervalo de temperatura avaliado (900-1400°C) o PDY apresentou diâmetro médio (ϕ_m) < 1000nm. Por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) observou-se aglomerados de partículas com tamanho superior a 1000nm. Análises complementares como área de superfície específica, análise termogravimétrica (ATG/ATD) e espectroscopia de emissão de corpo negro estão sendo realizadas para definir os parâmetros necessários para as próximas etapas de processamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fapesp, ao CNPq e também a Capes pela bolsa de doutorado do aluno Silas Cardoso dos Santos.

Synthesis, formation and stability of yttrium disilicate

ABSTRACT

The disilicates such as $TR_2Si_2O_7$ (TR= rare earth and Y) show particular magnetic, electric and optical properties. In the case of yttrium disilicate ($Y_2Si_2O_7$) its phases ($Y, \alpha, \beta, \gamma, \delta$) have been studied very much by many authors showing that is not easy to gain stable phases, wherein high temperatures and time are used to stabilize them. In this work, $Y_2Si_2O_7$ was synthesized by a low cost and simpler hydrothermal method developed by our group^[1]. The precursor was treated thermally in the temperature range of 900-1400°C to form different polymorphic phases, being characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Photon Correlation Spectroscopy (PCS). The XRD results show by the following synthesis method is possible to form stable phases apart from 1000°C.

Key words: disilicates, rare earths, synthesis, ceramic processing.

References

- [1] DIAZ, M., PECHARROMAN, C., DEL MONTE, F., *et al.*, Synthesis, thermal evolution, and luminescence properties of yttrium disilicate host matrix, *Chem Mater*, vol. 17, pp. 1774-1782, Apr 5 2005.
- [2] BECERRO, A. I., ESCUDERO, A., Revision of the crystallographic data of polymorphic $Y_2Si_2O_7$ and Y_2SiO_5 compounds, *Phase Transit*, vol. 77, pp. 1093-1102, Dec 2004.
- [3] J, F., Polymorphism and crystal data of the rare-earth disilicates of type $R.E.2Si_2O_7$, *Journal of the Less Common Metals*, vol. 21, pp. 1-14, 1970.
- [4] MAIER, N., RIXECKER, G., NICKEL, K. G., Formation and stability of Gd, Y, Yb and Lu disilicates and their solid solutions, *J Solid State Chem*, vol. 179, pp. 1630-1635, Jun 2006.
- [5] BECERRO, A. I., NARANJO, M., PERDIGON, A. C., *et al.*, Hydrothermal chemistry of silicates: Low-temperature synthesis of γ -yttrium disilicate, *J Am Ceram Soc*, vol. 86, pp. 1592-1594, Sep 2003.
- [6] DIAZ, M., GARCIA-CANO, I., MELLO-CASTANHO, S., *et al.*, Synthesis of nanocrystalline yttrium disilicate powder by a sol-gel method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 289, pp. 151-154, Aug 2001.
- [7] KIM, J. M., LEE, H. J., KIM, K. P., *et al.*, Optical Characteristics of Polymorphic $Y(2-x)Si(2)O(7):Eu(x)(3+)$ Crystal for Lamp Application, *J Electrochem Soc*, vol. 155, pp. E189-E192, 2008.

- [8] LV, Y. Z., ZHANG, Y. H., LI, C. P., *et al.*, Temperature-dependent photoluminescence of ZnO nanorods prepared by a simple solution route, *J Lumin*, vol. 122, pp. 816-818, Jan-Apr 2007.
- [9] TRUSTY, P. A., CHAN, K. C., PONTON, C. B., Synthesis of sinteractive single-phase microstructure yttrium disilicate precursor powder using hydrothermal processing, *J Mater Res*, vol. 13, pp. 3135-3143, Nov 1998.
- [10] PARMENTIER, J., BODART, P. R., AUDOIN, L., *et al.*, Phase transformations in gel-derived and mixed-powder-derived yttrium disilicate, Y₂Si₂O₇, by X-ray diffraction and Si-29 MAS NMR, *J Solid State Chem*, vol. 149, pp. 16-20, Jan 2000.
- [11] MOYA, J. S., DIAZ, M., SERNA, C. J., *et al.*, Formation of nanocrystalline yttrium disilicate powder by an oxalate gel method, *J Eur Ceram Soc*, vol. 18, pp. 1381-1384, 1998.
- [12] PETERS, T. E., Cathodoluminescent Ln_y(SiO₂)_x - Tb Phosphors, *J Electrochem Soc*, vol. 116, pp. 985-&, 1969.
- [13] OUYANG, X., KITAI, A. H., SIEGELE, R., Rare-Earth-Doped Transparent Yttrium Silicate Thin-Film Phosphors for Color Displays, *Thin Solid Films*, vol. 254, pp. 268-272, Jan 1 1995.
- [14] STANDARDIZATION, I. O. F., Lighting for Work Places Part 1: Indoor (ISO: 8995-1: 2002 (E)), 2002.
- [15] OXFORD, "Powder Diffraction File (PDF): 42-186," in *Crystallographica Search-Match*, ed: Oxford Cryosystems, 1996-2004.
- [16] OXFORD, "Powder Diffraction File (PDF): 38-440," in *Crystallographica Search-Match*, ed: Oxford Cryosystems, 1996-2004.
- [17] OXFORD, "Powder Diffraction File (PDF): 21-1454," in *Crystallographica Search-Match*, ed: Oxford Cryosystems, 1996-2004.