

# SÍNTESIS, POLIMORFISMO Y DOPANTES EN $\text{LaNbO}_4$

Adrián Demonte, Alejandro Aguiar

Área de Química General e Inorgánica, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe S3000AOM, Argentina.

Área temática: Ciencias Exactas.

Sub-área: Química.

## INTRODUCCIÓN

Los niobatos de lantano integran un grupo de compuestos con propiedades interesantes tanto desde el punto de vista científico como tecnológico. Particularmente el óxido  $\text{LaNbO}_4$  emite luz azul bajo excitación con radiación UV y dopado con  $\text{Eu}^{3+}$  (Huang et al., 2010) se convierte en un fósforo rojo al absorber luz azul. A su vez el activador  $\text{Eu}^{3+}$  puede ser sensibilizado por otros cationes tales como el ion  $\text{Bi}^{3+}$ . Por ende, como matriz huésped de iones luminiscentes el ortonio de lantano ha adquirido una singular relevancia por su potencial aplicación en FEDs y LEDs.

Desde el punto de vista estructural, este compuesto se caracteriza por presentar dos polimorfos. Uno de ellos, es estable a baja temperatura, con una estructura tipo *Fergusonita* de simetría monoclinica; y el otro, es estable a alta temperatura, con una estructura tipo *Scheelita* de simetría tetragonal. La transición de fase entre la forma de baja y alta temperatura se ha informado que ocurre en el rango de  $510 \pm 15$  °C y ha sido objeto de numerosos estudios debido a las diferentes propiedades finales. La estabilización a temperatura ambiente de la variante t- $\text{LaNbO}_4$  puede lograrse mediante la obtención de polvos nanocristalinos dependiendo del procedimiento de síntesis (por ej: Amsif et al., 2012) o por sustitución parcial del catión  $\text{Nb}^{5+}$ , con otros iones tales como  $\text{V}^{5+}$  (Wachoswski et al., 2014).

El grupo de trabajo ha desarrollado una vía de síntesis de diferentes niobatos basada en la combinación de alcohol polivinílico (PVA) y sacarosa con soluciones acuosas estables de Nb (V) y ácidos carboxílicos. La misma ha sido utilizada para estudiar el rol del  $\text{Bi}^{3+}$  en  $\text{LaNbO}_4$  (Salim, 2015), notándose que las mayores dificultades residen en garantizar la distribución homogénea de este dopante minimizando las pérdidas por volatilización. La estabilización en solución acuosa del catión  $\text{Bi}^{3+}$ , la temperatura de calcinación y el polimorfo obtenido posiblemente sean la causa de tales dificultades, proponiéndose continuar con su análisis.

## OBJETIVOS

En este trabajo se presentan distintas variantes de síntesis de la matriz  $\text{LaNbO}_4$ . Particularmente se analiza su influencia sobre el polimorfo obtenido y la retención del dopante bismuto en comparación con resultados previos.

## METODOLOGÍA

Las muestras se prepararon por el método de fusión de sales (Aguiar, 2014) y por el método PVA-Sacarosa (Salim, 2015). En el primero, se utilizaron los óxidos  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Anedra, 99 %) y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Merck, 99 %) mezclados con un fundente compuesto por NaCl-KCl (Cicarelli, p.a.) de composición eutéctica. Mientras que en el segundo, se partió de soluciones acuosas 0,1 mol/L de nitrato de lantano ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck 99 %) y carboxilatos complejos de Nb (V) (lactato y citrato). Las soluciones de niobio se obtuvieron por disolución del reactivo  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (CBMM Brasil, AD/3132: 76,5 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) y se analizaron por gravimetría. El dopante bismuto se incorporó a partir de una solución de nitrato de bismuto (4 % mol, Aldrich  $\geq 98$  %). Las soluciones de La (III) y Bi (III) se valoraron por complejometría. Se formularon soluciones mezcla de los

Proyecto: CAI+D 2011 Materiales luminiscentes y coloreados basados en niobatos y tantalatos de tierras de raras.

Director del proyecto: Dra. Silvia Alconchel.

Director de los autores: Dra. Silvia Alconchel.

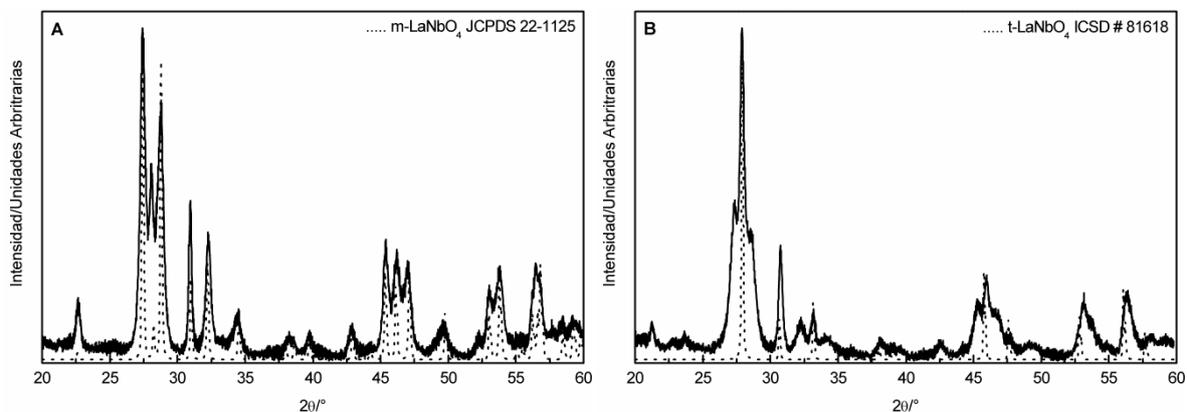
componentes metálicos con alcohol polivinílico (PVA) 1 M y Sacarosa 2 M, se evaporaron a sequedad y se secaron en estufa a 80 °C. Las temperaturas de tratamientos térmicos finales en mufla fueron de 800 y 900 °C durante 4 h.

Todas las fases cristalinas se identificaron por difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro Shimadzu XD-D1 y la radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). El color de las muestras, como un indicador del dopado con bismuto, se evaluó por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible (DRS UV-Vis, Perkin Elmer Lambda 40-RSA-PE-20). Para ello los espectros se procesaron con el programa "Color Method" de Perkin Elmer a fin de obtener las coordenadas cromáticas CIEL\*a\*b\*.

## RESULTADOS

En la Figura 1 se muestran los resultados XRD correspondientes a la síntesis de la matriz  $\text{LaNbO}_4$  a 800 °C, utilizando dos procedimientos marcadamente diferentes. Se incluyen además los difractogramas simulados del polimorfo de simetría monoclinica con estructura tipo *Fergusonita*, y del polimorfo de simetría tetragonal con estructura tipo *Scheelita*. De la comparación con los datos experimentales se puede notar que la reacción entre óxidos en un medio líquido dado por la mezcla fundente NaCl-KCl (pf: 645 °C) favoreció la formación de la fase monoclinica estable a temperatura ambiente (Figura 1A). Mientras que el método PVA-Sacarosa con ácido láctico, estabilizó preferentemente la fase de alta temperatura con simetría tetragonal (Figura 1B). Este efecto ya mencionado en la introducción (Amsif et al., 2012) y detectado también en preparaciones previas del grupo (Balbi, 2011), estaría asociado a la formación de partículas de tamaño pequeño. Junto a la forma tetragonal también se registraron las señales típicas de la variante monoclinica a ambos lados del pico central de  $2\theta = 28^\circ$ . La intensidad de las mismas aumentó con el aumento de la temperatura a 900 °C, disminuyendo la correspondiente a  $2\theta = 28^\circ$ . De este modo, se hizo evidente la transformación de la fase de alta temperatura (t- $\text{LaNbO}_4$ ) hacia la fase de baja temperatura (m- $\text{LaNbO}_4$ ).

En el caso de la síntesis por fusión de sales, las señales de difracción no coincidentes con el diagrama simulado persistieron aún con el aumento de la temperatura. Por este motivo, la incorporación de  $\text{Bi}^{3+}$  sólo se llevó a cabo con el método PVA-Sacarosa. En el diagrama XRD correspondiente no se detectaron señales que puedan atribuirse a compuestos de bismuto por lo que se infiere su incorporación en la estructura del ortoniobato de lantano.



**Figura 1:** Diagramas XRD de las muestras preparadas sin  $\text{Bi}^{3+}$  por el método de fusión de sales (A) y por el método PVA-Sacarosa con ácido láctico (B), luego del tratamiento en mufla a 800 °C durante 4 h.

Proyecto: CAI+D 2011 Materiales luminiscentes y coloreados basados en niobatos y tantalatos de tierras de raras.

Director del proyecto: Dra. Silvia Alconchel.

Director de los autores: Dra. Silvia Alconchel.

En la Tabla I se resumen los parámetros de color calculados a partir de los espectros de reflectancia difusa UV-Vis, correspondientes a las muestras preparadas por el método PVA-Sacarosa a 900 °C. Los altos valores de  $L^*$  ( $\geq 90$ ) para valores de  $a^*$  y  $b^*$  cercanos a cero son representativos del color blanco de todos los óxidos. Sin embargo, los mismos se pudieron distinguir por un ligero tono amarillento según el aumento del parámetro  $b^*$  y del índice de amarillamiento YI (o descenso del índice de blancura WI), al incorporar  $\text{Bi}^{3+}$ . También se pudo observar un leve corrimiento del parámetro  $a^*$  hacia el verde. A su vez, al comparar las dos muestras con  $\text{Bi}^{3+}$  y distintos ácidos carboxílicos empleados en las soluciones de partida, se pudo notar un mayor efecto con el ácido láctico como agente coordinante de los cationes metálicos en solución.

**Tabla 1:** Color de las muestras preparadas por el método PVA-Sacarosa a 900 °C.

Coordenadas cromáticas e índices	% mol $\text{Bi}^{3+}$		
	0 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	4 <sup>b</sup>
$L^*$	94	94	95
$a^*$	0	-0,5	-0,5
$b^*$	1,7	5,2	3,2
WI, índice de blancura	78	60	72
YI, índice de amarillamiento	11	16	13

<sup>a</sup>Ácido láctico, <sup>b</sup>Ácido cítrico.

## CONCLUSIONES

Se demostró que para la matriz  $\text{LaNbO}_4$ , existe una estrecha interrelación entre el procedimiento de síntesis y el polimorfo obtenido. Especialmente, el método PVA-Sacarosa con ácido láctico resultó más adecuado tanto para estabilizar a temperatura ambiente una fase metaestable, como para mejorar la retención del dopante bismuto. En tal sentido, la determinación del color se presentó como una herramienta de análisis adicional para este estudio.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Aguiar, A.**, 2014. Explorando la síntesis de tantalatos de potasio y calcio en sales fundidas. XVIII Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Universidad Nacional del Litoral. Grupo X, Resumen extendido 4.2.8.
- Amsif, M., Marrero-López, D., Ruiz-Morales, J., Savvin, S., Núñez, P.**, 2012. Low temperature sintering of  $\text{LaNbO}_4$  proton conductors from freeze-dried precursors. Journal of European Ceramic Society, 32, 1235-1244.
- Balbi, M.C.**, 2011. Obtención de óxidos complejos tipo  $\text{ABO}_4$  (A = Fe, La; B = Nb, Ta) para su uso en reacciones de amonólisis Trabajo Final (tesina) de la carrera de Licenciatura en Química, Universidad Nacional del Litoral.
- Huang, J., Zhou, L., Liang, Z., Gong, F., Han, J., Wang, R.**, 2010. Promising red phosphors  $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  for LED solid-state lighting application. Journal of Rare Earths, 28, 356-360.
- Salim, M.F.**, 2015. Estudio de niobatos luminiscentes dopados con bismuto. Trabajo Final (tesina) de la carrera de Licenciatura en Química, Universidad Nacional del Litoral.
- Wachowski, S., Mielewczyk-Gryn, A., Gazda, M.**, 2014. Effect of isovalent substitution on microstructure and phase transition of  $\text{LaNb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (M=Sb, V or Ta;  $x=0.05-0.3$ ). Journal of Solid State Chemistry, 219, 201–209.

Proyecto: CAI+D 2011 Materiales luminiscentes y coloreados basados en niobatos y tantalatos de tierras de raras.

Director del proyecto: Dra. Silvia Alconchel.

Director de los autores: Dra. Silvia Alconchel.