



INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS SOBRE LA ESTABILIZACIÓN DE LA FASE HEXAGONAL DEL ORTOFOSFATO DE LANTANO

Mendoza, Joana

*Química Inorgánica II, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad del Litoral
Directora: Dra. Silvia Alejandra Alconchel*

Área: Ciencias Exactas

Palabras claves: Ortofosfato de lantano, Rabdofano, Síntesis.

INTRODUCCIÓN

El ortofosfato de lantano (LaPO_4), un miembro de la familia de los ortofosfatos de tierras raras, presenta cinco variantes polimórficas: monacita (monoclínica, naturalmente abundante), xenotima (tetragonal, naturalmente abundante), rabdofano (hexagonal), weinschenkita (monoclínica) y ortorrómbica (Xinyang Huang, 2015). La diversidad estructural que presenta este compuesto resulta en una variedad de propiedades beneficiosas, que incluyen baja solubilidad en agua, alta estabilidad térmica y química, alto índice de refracción y una amplia admisión de iones de tierras raras. La estructura monoclínica tipo monacita es la forma estable para los ortofosfatos de lantánidos desde La a Tb (Dy), mientras que para los compuestos que contienen los elementos siguientes de la serie lo es la fase tetragonal tipo xenotima.

Los ortofosfatos de lantánidos pueden cristalizar en la estructura hexagonal tipo rabdofano dependiendo de las condiciones de síntesis y de la incorporación de dopantes adecuados (Sanjay Mishra et al., 2018). Este polimorfo tiene una configuración tipo zeolita con poros ocupados por moléculas de agua. Cuando se somete a un calentamiento a alta temperatura se produce la deshidratación de la estructura, que induce a la transformación hacia la modificación estable monacita. Como parte de un estudio de fases metaestables que puedan ser útiles como redes huésped para el ion Eu^{3+} , se propone en este trabajo abordar la síntesis del ortofosfato de lantano, preferentemente en su variante hexagonal.

OBJETIVOS

- Analizar el comportamiento térmico de precursores de la fase hexagonal de LaPO_4 obtenidos por dos métodos de síntesis diferentes.
- Determinar las condiciones de preparación adecuadas que permitan formar dicha fase.

Título del proyecto: Síntesis y luminiscencia de nanocristales de ortocompuestos de lantano metaestables activados con europio.

Instrumento: CAID

Año convocatoria: 2016

Organismo financiador: UNL

Director/a: Alconchel, Silvia Alejandra

METODOLOGÍA

Se prepararon soluciones acuosas (0,1 mol/L) de nitrato de lantano hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck 99 %) y dihidrógeno fosfato de amonio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Merck 99,0 %). La solución de nitrato de lantano se analizó por complejometría. Para la síntesis por el método PVA-S (Demonte Adrián, 2017) se formuló una mezcla de soluciones de composición La:P = 1:1, con la adición de ácido nítrico comercial (HNO_3), alcohol polivinílico 1 mol/L (PVA 145000 ($-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) $_n$, Merck ≥ 98 %) y sacarosa 2 mol/L (S, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, Cicarelli 99 %). Dicha mezcla se evaporó a sequedad y se secó en estufa a 80 °C. Para la síntesis por el método de precipitación (Mezentseva Larisa et al, 2014) se llevó a cabo el procedimiento convencional, agregando amoniaco concentrado hasta pH = 7. El precipitado formado luego de una etapa de maduración (Fig. 1 izq.), se filtró, lavó y secó en estufa a 110 °C. Finalmente, los sólidos obtenidos por ambos métodos (precursores) se calcinaron en mufla a distintas temperaturas (Fig.1 der.).

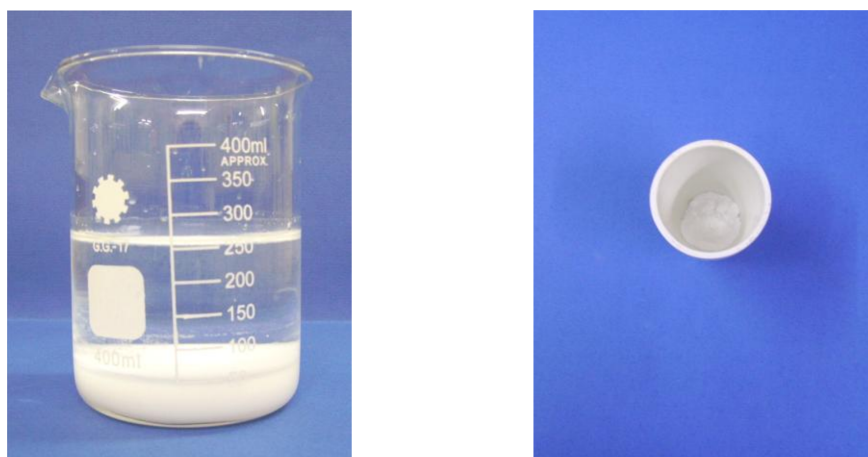


Figura 1: Imágenes de los sólidos obtenidos por precipitación antes (izq.) y después (der.) de su calcinación a 600 °C.

Para analizar el comportamiento térmico de los precursores se utilizó un analizador termogravimétrico y diferencial, Mettler Toledo TGA/SDTA851^o. Mientras que, para identificar las fases cristalinas formadas antes y después de la calcinación se empleó un difractómetro Malvern Panalytical EMPYREAN (radiación: K_α del Cu, $\lambda=1,5418$ Å).

RESULTADOS

Análisis térmico

El análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial (DTA) de los dos tipos de precursores sintetizados se llevó a cabo en aire hasta una temperatura máxima de 900 °C. Con el precursor obtenido por el método PVA-S se registró una pérdida de masa del 78 %, detectándose al menos cuatro etapas (78 °C, 245 °C, 324 °C y 511 °C), según la derivada del perfil TGA. Las primeras tres etapas estuvieron asociadas a una señal DTA muy amplia de carácter endotérmico, atribuida a la pérdida de agua y otros componentes residuales. Por el contrario, la

última etapa se identificó con una evolución DTA igualmente amplia pero de naturaleza exotérmica. La misma se atribuyó a la combustión de la materia orgánica incorporada en la preparación. La constancia de masa se alcanzó a una temperatura de 700 °C en forma coincidente con el retorno a la línea de base del perfil DTA.

Por otro lado, con el precursor obtenido por el método de precipitación la pérdida de masa registrada fue de aproximadamente 11 % y transcurrió en al menos dos etapas (97 °C y 216 °C), determinadas por la derivada del perfil TGA. Ambas etapas estuvieron asociadas a evoluciones DTA endotérmicas, atribuidas a la eliminación de agua absorbida seguido de la deshidratación de la estructura rabdofano. La constancia de masa se alcanzó a una temperatura aproximada de 400 °C. Luego, a 724 °C se detectó un pico exotérmico de baja intensidad, relacionado a la transformación estructural rabdofano → monacita. Estos resultados fueron coincidentes con lo informado en la bibliografía (Colomer María Teresa, 2018).

Análisis por difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X (XRD) indicó que el precursor sintetizado por el método PVA-S fue de naturaleza amorfa. De acuerdo al análisis térmico previo, se seleccionó para su tratamiento en mufla una temperatura mínima de calcinación de 700 °C, mantenida durante 4 h. Luego de este procedimiento se identificó por XRD la formación de la fase monoclinica tipo monacita del ortofosfato de lantano.

En la Figura 2 der. se muestra a modo de ejemplo el perfil simulado de esta fase (JCPDS 32-0493) que también fue identificada luego de la calcinación a 600 °C durante 4 h del precursor precipitado. A diferencia del método PVA-S, este último precursor fue cristalino e identificado como la variante hexagonal tipo rabdofano del ortofosfato de lantano hidratado (JCPDS 46-1439). Ambos perfiles XRD (simulado y experimental) se detallan en la Figura 2 izq. Se hace notar que el perfil simulado corresponde al hidrato $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. De acuerdo al estudio TGA la fórmula del hidrato sintetizado fue $\text{LaPO}_4 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$ indicando una mayor cantidad de agua retenida en concordancia con otros autores (Konstanin S. Gavrichev et al., 2010).

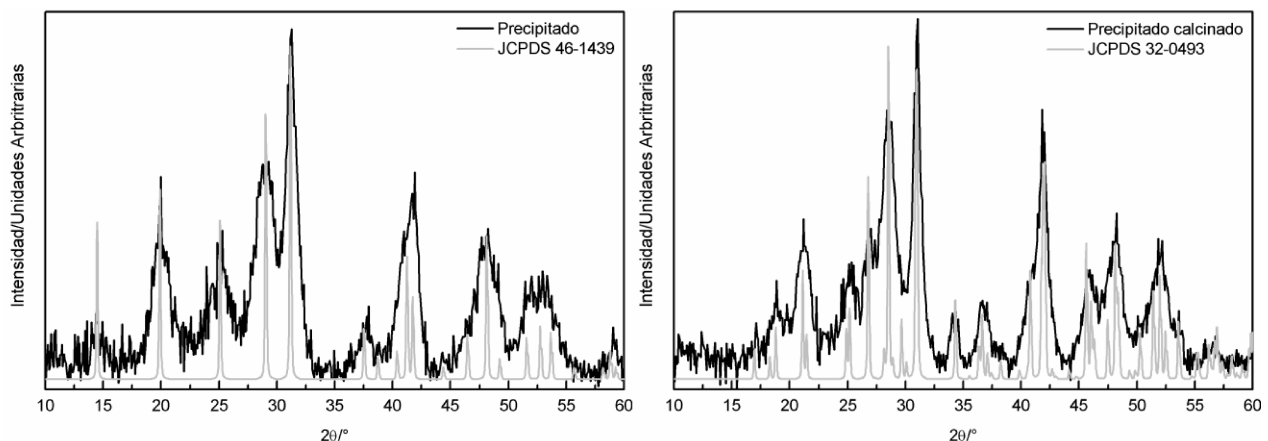


Figura 2: Patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos por precipitación antes (izq.) y después (der.) de su calcinación a 600 °C.

CONCLUSIONES

Se demostró que la estabilización de la fase hexagonal del ortofosfato de lantano es altamente dependiente del método de preparación y sus variables. La misma solo se pudo aislar utilizando el método de precipitación sin una etapa de calcinación posterior. Se prevé optimizar tanto la temperatura como el tiempo de tratamiento térmico a valores menores a los seleccionados en este estudio, a fin de evitar la transformación hacia la fase monacita.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Colomer, M.**, 2018. Structural-microstructural characterization and optical properties of Eu^{3+} , Tb^{3+} -codoped $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and LaPO_4 nanorods hydrothermally synthesized with microwaves. *Ceram. Inter.*, 44, 11993-12001.
- Demonte, A.**, 2016 Luminiscencia del fósforo rojo LaNbO_4 : $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$. XX Jóvenes Investigadores de la Universidad Nacional del Litoral, Ciencias Exactas, Química.
- Gavrichev, S.**, 2010. Thermal behavior of $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanopowders. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 102, 809-811.
- Huang, X.** 2015. Preparation and luminescence characteristics of monazite $\text{Eu}^{3+}:\text{LaPO}_4$ nanocrystals in NH_4NO_3 molten salt. *Opt. Mater.*, 50, 81-86.
- Mezentseva, L.** 2014. Solid solutions and thermal transformations in nanosized $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{LaPO}_4\text{-LuPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ systems. *J. Ceram. Sci. Tech.*, 05, 237-244.
- Mishra, S.** 2018. Presence of water at elevated temperatures, structural transition, and thermal expansion behavior in LaPO_4 : Eu. *Phys. Rev. Mater.*, 2, 12603: 1-9.