

Síntese e caracterização de molibdatos de cálcio dopados com Tm³⁺ e avaliação para aplicação em sensores de umidade

(Synthesis and characterization of calcium molybdates doped with Tm³⁺ e evaluation for application in humidity sensors)

C.M.S. Sousa¹; R. A. Vieira², A. P. A. Marques¹

^{1,2}Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP

Rua São Nicolau, 210, CEP 09972-270, Diadema, SP, Brasil

carlinhamh@hotmail.com

Resumo

Materiais nanométricos como os óxidos cerâmicos tipo scheelita têm sido estudados para aplicações em sensores. Os molibdatos pertencentes à classe de materiais com estrutura tetragonal do tipo scheelita são interessantes para aplicação em sensores de umidade. A dopagem com íons terras raras pode resultar na otimização de propriedades. Neste estudo, pós de molibdatos de cálcio dopados com Tm³⁺ foram produzidos através do método de co-precipitação assistido por hidrotermal de micro-ondas. Foi possível visualizar através dos espectros Raman os modos de vibração característica da fase de scheelite na estrutura tetraédrica. As medidas de absorção UV-vis evidenciaram uma variação nos valores das bandas gap. Os espectros de FT-IR exibiram um estiramento intenso referente à ligação Mo-O. A morfologia da superfície foi monitorada por Microscopia Eletrônica de Varredura. A capacidade sensora do material foi observada em testes preliminares indicando que o mesmo tem potencial para aplicações como sensor de umidade.

Palavras chave: molibdatos, sensor de umidade, micro-ondas, túlio.

Abstract

Nanometric materials such as scheelite type ceramic oxides have been studied for sensor applications. The molybdates belonging to the class of materials with tetragonal structure of scheelite type are interesting for application in humidity sensors. Doping with rare earth ions may result in optimization of properties. In this study, calcium molybdate powders doped with Tm³⁺ were produced by the co-precipitation method assisted by microwave hydrothermal. It was possible to visualize through the Raman spectra the vibration modes characteristic of the scheelite phase in the tetrahedral structure. The UV-vis absorption measurements showed a variation in the band gap values. FT-IR spectra exhibited intense stretching relative to the Mo-O bond. Surface morphology was monitored by Scanning Electron Microscopy. The sensing ability of the material was observed in preliminary tests indicating that it has potential for applications such as humidity sensor.

Keywords: molybdates, humidity sensor, microwave, thulium.

INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos que pertencem à família dos molibdatos portam uma extensa história de aplicabilidade práticas. Tamanho o seu potencial de aplicações, que em vista disso se tornaram atrativos para muitos eixos tecnológicos e científicos, devido à sua grande habilidade de aplicação industrial, envolvendo fibra óptica, sensor de umidade, catalisadores, cintiladores, lasers, dispositivos de fotoluminescência, entre outros [1,2]. Molibdatos com estrutura cristalina tipo scheelite, o CaMoO_4 , possuem excelentes características ópticas [3]. O largo uso em aplicações é devido as suas propriedades físicas, tais como a forma regular e boa cristalinidade [4].

O molibdato de cálcio (CaMoO_4) pertence à família das scheelite com estrutura tetragonal de corpo centrado, apresenta grupo espacial ($I4_1/a$) com simetria C_{4h}^6 . A estrutura scheelite apresenta a coordenação dos cátions de molibdênio (formadores da rede) a quatro átomos de oxigênio, que forma um cluster de $[\text{MoO}_4]$ com configuração eletrônica tetraédrica, enquanto os átomos de cálcio (modificadores de rede) estão coordenados a oito átomos de oxigênio, de modo a formar um cluster de $[\text{CaO}_8]$ com configuração dodecaedro [5].

Cristais com estrutura do tipo scheelita permitem a dopagem com íons terras raras, como o túlio, por exemplo, demonstraram ser meios multifuncionais eficientes podendo combinar características ópticas e não lineares, que resultam em propriedades excelentes, dentre elas podemos citar, a de luminescência e aplicações em laser [6,7].

Muitos materiais, como óxidos cerâmicos têm sido estudados para as aplicações em sensores. Os sensores de umidades têm com características desejadas, alta sensibilidade, estabilidade térmica boa, tempo de resposta curto, além de fabricação fácil e vida útil longa. Os sensores de cerâmicas têm como base a adsorção de moléculas de água nos poros das superfícies, e seu mecanismo de detecção, se justifica pela condução iônica/protônica. Nas aplicações de detecção têm sido usados muitos óxidos cerâmicos, incluindo os do tipo scheelita [8]. Sensores de umidade são de suma importância para o controle preciso e estimativa confiável do conteúdo de vapor de água em atmosferas de processos industriais para a melhoria geral da qualidade de vida. A grande parte dos estudos de detecção de umidade tem sido realizada sobre o uso de polímeros e também materiais cerâmicos devido ao seu baixo custo e excelente desempenho [9].

Os sensores de umidade de cerâmicas existentes, os mais usados frequentemente são os sensores resistivos, capacitivos, sensíveis à massa e ópticos. O desempenho desses sensores se deve, em grande parte tanto pela reatividade da superfície com a água quanto pela

microestrutura porosa. Os materiais nano granulados oferecem alta área de superfície para a detecção do vapor de água, com mais locais de superfície ativa e maior capacidade de absorção em comparação com materiais micro granulados. Se a composição de elementos sensores for escolhida corretamente, é possível melhorar a sensibilidade, estabilidade, resposta do sinal e conseqüentemente o desempenho dos sensores de umidade cerâmicos [10].

Não se encontrou um estudo do uso de molibdatos de cálcio como sensor de umidade até o presente momento, porém existem estudos realizados com outros tipos de molibdatos, o de cobalto e zinco.

MATERIAIS E MÉTODOS

- Síntese

Pós de molibdatos de cálcio puro e dopados com túlio, foram preparados pelo método de co-precipitação, seguido de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas. A tabela 1 apresenta os reagentes que serão utilizados nas sínteses.

Tabela 1- Lista de reagentes que serão utilizados para sínteses

Reagentes	Fórmula
Acetato de cálcio	$(C_4H_6O_4)Ca$
Hidróxido de potássio	KOH
Óxido de molibdênio	MoO_3
Óxido de túlio	Tm_2O_3
Polietileno glicol (PEG 200)	$(C_2H_6O_2)_n$

Os equipamentos utilizados foram: centrífuga modelo Allegra X-12R da Beckman Coulter, Estufa modelo 1310-58-3 da Ethik Thechnology, o sistema hidrotérmico de micro-ondas consiste em um forno de micro-ondas modelo Monowave 400 da Anton Paar.

- Método de co-precipitação assistido por hidrotermal de micro-ondas

Para obter o $CaMoO_4$ pelo método da co-precipitação, a solução aquosa do acetato de cálcio, previamente preparada, foi adicionada à fonte formadora de rede, o óxido molibdíco

dissolvido em de água destilada, mantido sob agitação vigorosa. O pH da solução foi ajustado para 12 por adicionando KOH. Em seguida, adicionou-se 1,0 mL de um reagente de cobertura, PEG 200, e manteve-se sob agitação e aquecimento por 15 min.

Para o tratamento hidrotermal em forno de micro-ondas, os sistemas foram transferidos para o reator e levado ao sistema de micro-ondas por 16 min a 100 °C (razão de aquecimento de 100°C min⁻¹), com agitação 600rpm. Em sequência, foi feita a etapa de centrifugação à 7500 rpm por 2 min. Subsequente, o sólido levado à estufa a 60 °C por 24 h.

Para o método da co-precipitação a razão molar foi de 1:1 para cátions de cálcio e molibdênio, a solução de Tm(NO₃)₃ foi adicionada simultaneamente à adição da solução de acetato de cálcio. As concentrações utilizadas de íons terras raras serão de 0,5 %, 1,0 %, 2,0%, 4,0%, 8,0% e 12,0 % em relação ao cátion cálcio.

- Caracterizações

As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia Raman usando um Microscópio Raman Renishaw, modelo inVia, com CCD multicanal detector e laser He-Ne (632,8 nm). Os modos ativos no Infravermelho foram determinados através de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, utilizando um espectrômetro Shimadzu IEPrestige-21 em modo reflectância difusa. Os espectros de absorção na região do UV-Visível foram obtidos em um espectrômetro UV-2600 (Shimadzu), em um intervalo de comprimento de onda de 200 a 800 nm. A morfologia os molibdatos foi observada utilizando microscopia eletrônica de varredura, SEM (Jeol JSM-6610LV). Todos os equipamentos utilizados pertencem ao NIPE – UNIFESP. Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman nos fornece uma medida direta das energias dos modos normais de oscilação de um meio, que por sua vez, dependem intrinsecamente das interações entre os átomos constituintes ^[11]. A espectroscopia Raman é uma ferramenta eficaz para estudar efeitos da ordem estrutural e desordem ^[12].

A estrutura do tipo scheelita, na qual os molibdatos de cálcio cristalizam, pertence ao grupo espacial $I4_1/a$, de simetria tetragonal C_{4h}^6 a temperatura ambiente. As vibrações internas correspondem as oscilações dentro do grupo molecular $[MoO_4]^{-2}$ [13]. De acordo com a análise de fator de grupo, há a ocorrência de vinte e seis modos vibracionais para o sistema $CaMoO_4$ [14], como observado na Equação (A):

$$\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g + 5A_u + 3B_u + 5E_u \quad (A)$$

Destes modos, apenas treze são modos Raman-ativos, discriminados na Equação (B) [15].

$$\Gamma_{Raman} = 3A_g + 5B_g + 5E_g \quad (B)$$

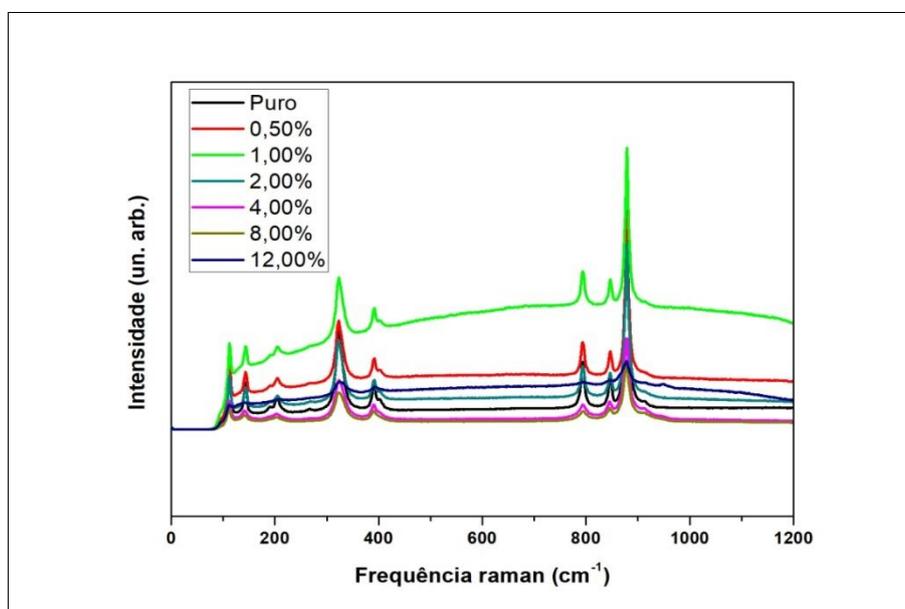


Figura 1- Espectros Raman de $CaMoO_4$ puro e com adição de Tm^{3+} nas proporções 1%, 2%, 4%, 8% e 12% preparados pelo Método de Co-precipitação com Tratamento Hidrotermal em Forno de Micro-ondas.

Os espectros dos pós de molibdatos de cálcio, representados na Figura 1, apresentam picos bem definidos tanto para a fase pura quanto para a adição com terras raras, apresentando alta cristalização e organização a curto alcance. Pode-se observar pequenos deslocamentos na posição dos picos de modo Raman o que podem surgir de diferentes fatores durante a síntese. É possível ainda identificar que com o aumento na porcentagem do túlio, as intensidades de algumas vibrações foram menores, sugerindo o aumento da desordem na estrutura cristalina e

curto alcance, fato que pode também explicar a perda da morfologia dos materiais sintetizados com aumento das porcentagens da terra rara. Também foi possível visualizar os modos de vibração característica da fase de scheelita na estrutura tetraédrica para as amostras.

- Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

A espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que fornece importantes informações sobre os grupos funcionais da amostra, de acordo com sua natureza. Esta técnica permite o estudo a curta distância da estrutura da estrutura do material, através da medição da quantidade de radiação absorvida em um determinado comprimento de onda quando a amostra é incidida de radiação infravermelha [16,17].

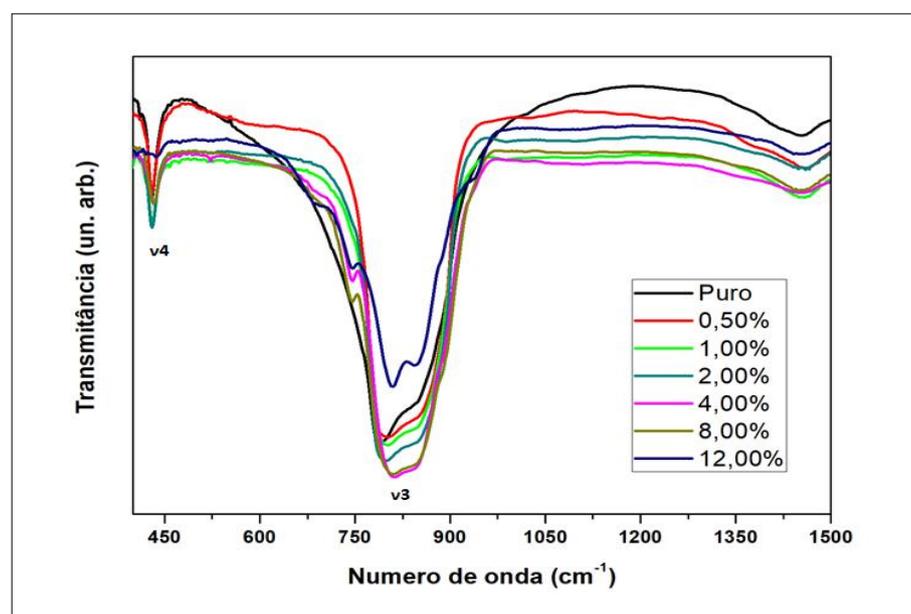


Figura 2 - Espectros FTIR de CaMoO₄ puro e com adição de Tm³⁺ nas proporções 1%, 2%, 4%, 8% e 12% preparados pelo Método de Co-precipitação com Tratamento Hidrotermal em Forno de Micro-ondas.

A figura 2 descreve os espectros na região infravermelho dos pós de molibdatos de cálcio puros e dopados com túlio, mostrando uma banda de absorção que corresponde a vibração de alongamento Mo-O no tetraedro [MoO₄]²⁻ aproximadamente a partir de 750 para 850 cm⁻¹ para as vibrações v3 e em torno de 430 cm⁻¹ para as vibrações v4 [18].

De maneira geral, os resultados provenientes das espectroscopias Raman e de Infravermelho apresentaram os modos vibracionais correspondentes à estrutura do tipo scheelita para todas as amostras.

▪ Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta visível

A Espectroscopia de Absorção UV-Vis é a medida da atenuação da radiação eletromagnética por uma substância absorvente. Apresenta como faixa espectral de 190 a 900nm, sua utilidade para medições quantitativas decorre da relação linear entre a absorbância e a concentração do absorvedor [19,20].

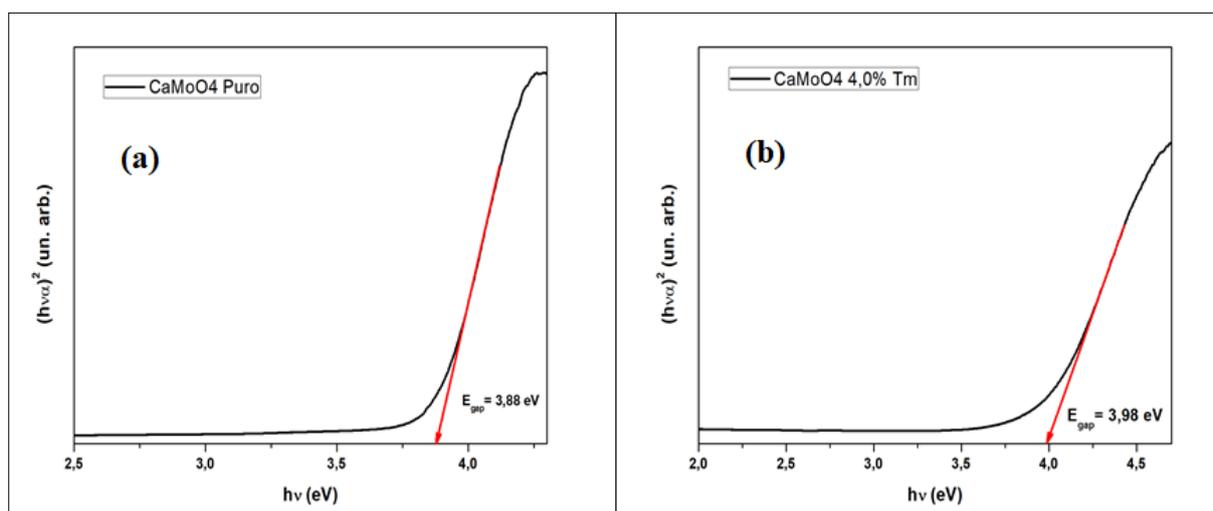


Figura 3 - Espectros UV-Vis de CaMoO4 puro (a) e com adição de Tm³⁺ na proporção de 4% (b) preparados pelo Método de Co-precipitação com Tratamento Hidrotermal em Forno de Micro-ondas.

O gap óptico experimental dos pós de CaMoO₄ foi obtido segundo o método de Tauc, no qual o “band gap” óptico é associado com a absorbância e a energia do fóton [21]. O resultado das energias de band gap das amostras está resumido na tabela 2.

Tabela 2 – Resultados dos valores de band gap de CaMoO4 puro (a) e dopados com Tm³⁺

MATERIAL	GAP (EV)
CaMoO ₄ puro	3,88
CaMoO ₄ :0,5Tm	3,95
CaMoO ₄ :1Tm	3,90
CaMoO ₄ :2Tm	3,97
CaMoO ₄ :4Tm	3,98

As medidas de absorção UV-vis evidenciaram uma variação nos valores das bandas gap, que está associada à presença de níveis intermediários de energia dentro do band gap dos

materiais, sendo os mesmos diretamente dependentes do grau de ordem e desordem da rede. As amostras foram produzidas na mesma temperatura, conseqüentemente, uma grande diferença no transtorno de ordem não era esperada. A extrapolação das curvas da região linear é dependente da absorção e é afetada pela concentração de túlio.

▪ Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Os materiais sólidos possuem fatores que influenciam diretamente nas suas características físicas, tais como a composição química, a estrutura do cristal e a morfologia. Em relação à morfologia desses materiais, destacam-se principalmente o tamanho e a forma das estruturas formadas [22]. Através da Microscopia Eletrônica de Varredura, na figura 4, as propriedades morfológicas dos molibdatos de cálcio puderam ser observadas.

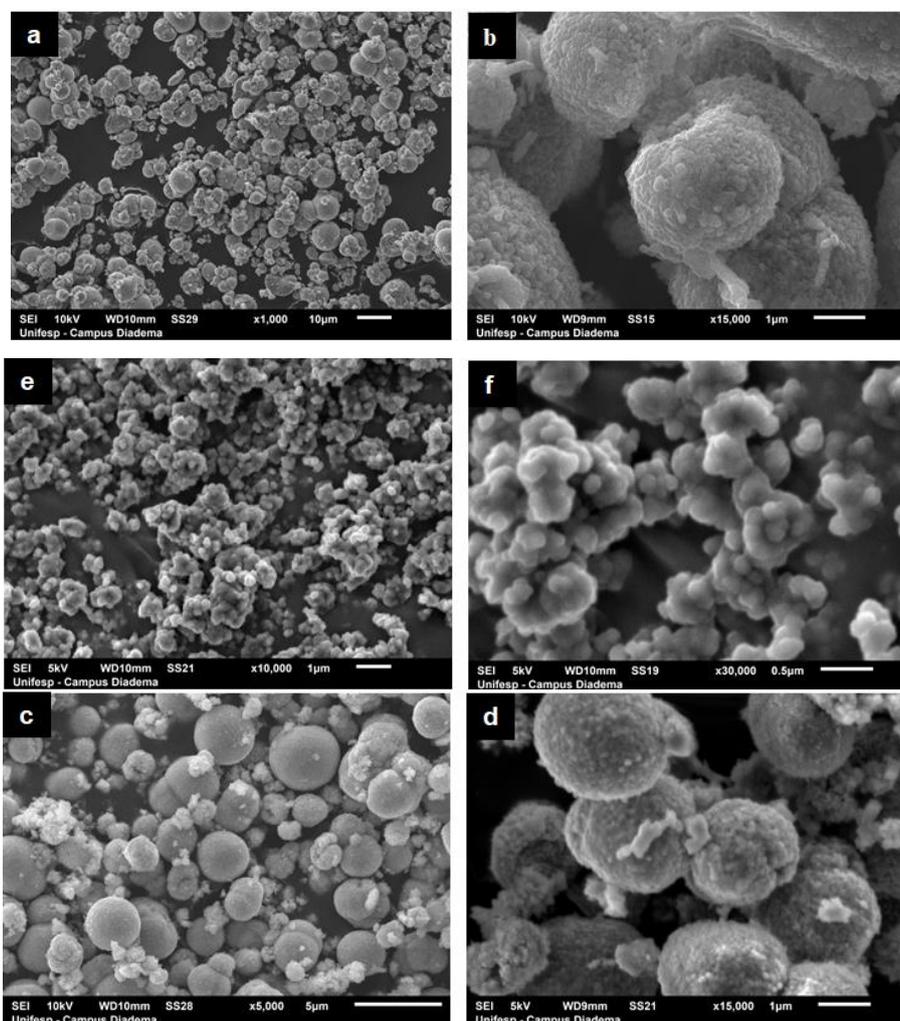


Figura 4 - Microscopia Eletrônica de Varredura de CaMoO₄: 4a- 4b puro, 4c - 4d dopado com 1,0% Tm³⁺, 5e - 5f dopado com 4,0% Tm³⁺,

As micrografias apresentadas mostram que a morfologia dos pós de CaMoO_4 para diferentes concentração de túlio apresentaram formas distorcidas e exibindo uma morfologia irregular. A alta pressão durante o tratamento hidrotérmico e a presença de dopagem com túlio na rede cristalina induz modificações na morfologia [23]. O aumento da quantidade de túlio leva ao crescimento de partículas devido à formação de agregados menores, diante disso, espera-se uma variação no gap de bandas e a variação da morfologia dos partículas.

CONCLUSÕES

Foram sintetizados pós CaMoO_4 dopados com Tm^{3+} pelo método de co-precipitação com tratamento hidrotermal em forno de micro-ondas.. As propriedades estruturais e ópticas foram determinadas por meio de várias caracterizações, métodos como Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectros de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR) e espectros de absorbância. Estudos Raman de pós CaMoO_4 : Tm^{3+} fornecem evidências de uma estrutura cristalina do tipo scheelita. Na espectroscopia FTIR, foram observados os modos ativos típicos de molibdatos de cálcio. A caracterização morfológica mostrou que a adição de terras raras influencia diretamente nas características do material, modificando a superfície das partículas. Através do estudo preliminar das propriedades do material, evidencia-se que o molibdato de cálcio dopado com túlio, tem potencial para aplicações como sensores de umidade.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da CAPES – Código de financiamento 001, processo FAPESP 2016 – 20578-5.

REFERÊNCIAS

[1] WU, X. et al. (2007). Aqueous mineralization process to synthesize uniform shuttle-like CaMoO_4 microcrystals at room temperature. *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 3288-3295.

[2] CHOI, G. k., KIN, J. R., YOON, S. H. & HONG, K. S. (2007). Microwave dielectric properties of scheelite ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) and wolframite ($A = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}$) AMoO_4 compounds. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 3063-3067.

[3] MARQUES, A. P. A., et al. (2008). Shape controlled synthesis of CaMoO_4 thin films and their photoluminescence property. *J. Solid. State Chem.* 181, 1249- 1257.

[4] LONGO, Valeria M. et al. (2011). Hierarchical assembly of CaMoO_4 nanooctahedrons and their photoluminescence properties. *J. Phys. Chem.*, 115, 5207–5219.

- [5] MARQUES, V. S., et al. (2010). Effect of different solvent ratios (water/ethylene glycol) on the growth process of CaMoO₄ crystals and their optical properties. *Crystal Growth & Design*, 10, 4752-4768.
- [6] MARQUES, A. P. A., et al. (2018). Tm³⁺ doped barium molybdate: A potential long-lasting blue phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*. 735, 707-717.
- [7] PASHCHENKO, V.A., et al. (2000). ESR study of the Tm³⁺ ions in K₂Tm(MoO₄)₂. *Phys. Rev. B* 62, 1197 – 2000.
- [8] RANI, Jeseantha et al. (2017). Co-precipitation synthesis, humidity sensing and photoluminescence properties of nanocrystalline Co²⁺ substituted zinc (II) molybdate (Zn_{1-x}Co_xMoO₄; x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1). *Solid State Sciences*. 67. 46-58.
- [9] YADAV, Bal & Singh, Rama & Singh, Satyendra & Dewedi, Prabhat & Dwivedi, K. (2012). Humidity Sensing Investigations on Nanostructured Zinc Stannate Synthesized via Chemical Precipitation Method. *International Journal of Green Nanotechnology*. 4. 37-45.
- [10] BLANK, T.A.; EKSPERIANDOVA, L.P.; BELIKOV, K.N. (2016). Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 228, p. 416-442.
- [11] RODRIGUES, Ariano De Giovanni; GALZERANI, José Cláudio. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Rev. Bras. Ensino Fís.*, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 1-9, Dec. 2012.
- [12] MR Moura, AP Ayala, I Guedes, M Grimsditch, CK Loong, LA Boatner *Journal of applied physics* 95 (3), 1148-1151.
- [13] BASIEV, T.; SOBOL, A.; VORONKO, Y.; ZVEREV, P. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. *Optical Materials*, v. 15, n. 3, p. 205-216, 2000.
- [14] JAYARAMAN, A.; WANG, S. Y.; SHIEH, S. R.; SHARMA, S. K.; MING, L. C. High-pressure Raman study of SrMoO₄ up to 37 GPa and pressure-induced phase transitions. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 26, n. 6, p. 451-455, 1995.
- [15] SUDA, J.; ZVEREV, P. G. Investigation of the phonon band gap effect on Raman-active optical phonons in SrMoO₄ crystal. *Vibrational Spectroscopy*, v. 71, p. 6-11, 2014.
- [16] MORAES, L. G. P. et al. "Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites" *Journal of applied oral science: revista FOB* vol. 16,2 (2008): 145-9.
- [17] LOPES, W. A.; FASCIO, M. ESQUEMA PARA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE SUBSTÂNCIAS orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.
- [18] K. Nakamoto, in *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 4th edn., 1986, pp. 89–91.
- [19] ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. *Química nova*, v. 27, p. 807-812, 2004.
- [20] TISSUE, B. M. (2012). *Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy*. In *Characterization of Materials*, E. N. Kaufmann (Ed.).
- [21] WOOD, D. L.; TAUC, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.
- [22] ZHOU, W.; APKARIAN, R.; WANG, Z. L.; JOY, D. *Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)*. Scanning microscopy for nanotechnology. Springer New York, p. 1-40, 2006.
- [23] Y. Wang, P. Yang, P. Ma, F. Qu, S. Gai, N. Niu, F. Hea, J. Lin, Hollow structured SrMoO₄:Yb³⁺, Ln³⁺ (Ln = ¼ Tm, Ho, Tm/Ho) microspheres: tunable upconversion emissions and application as drug carriers, *J. Mater. Chem. B* 1 (2013) 2056e2065, <https://doi.org/10.1039/C3TB00377A>.