

A IMPORTÂNCIA DOS ORTOFOSFATOS DE LÍTIU: ARRANJOS ESTUTURAI, E APLICAÇÕES LUMINESCENTES VOLTADAS AO MEIO AMBIENTE

Data de aceite: 01/03/2023

Data de submissão: xx/xx/2022

Ricardo Daniel Soares Santos

RESUMO: Neste trabalho apresentamos resultados de literaturas sobre a importância do estudo sobre as características dos aspectos estruturais, sobre os efeitos dos processos de dopagens envolvendo íons terras-raras nos sítios estruturais dos ortofosfatos de lítio, como também reportaremos alguns resultados trazidos por diversos autores envolvendo as aplicações tecnológicas que podem ser empregadas por outras matrizes de ortofostafos quando explorados os seus efeitos luminescentes.

PALAVRAS-CHAVE: Processos de Dopagens. Ortofosfatos de Lítio. Efeitos Luminescentes.

INTRODUÇÃO

Os ortofosfatos de lítio são um grupo especial da família dos materiais fósforos e que podem ser descritos por LiBPO_4 ($B = \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ e Ra^{2+}), em

que os elementos B, são íons divalentes definidos pelos metais alcalinos terrosos. Estes compostos apresentam uma estrutura hexagonal com diferentes grupos espaciais. A presença dos íons divalentes na estrutura cristalina deste fósforo, é um dos pontos principais que destacam as características estruturais, e suas aplicações em dispositivos ópticos mais importantes para a família destes materiais.

O ortofosfato de lítio-bário representado por LiBaPO_4 teve sua estrutura inicialmente relatada nos trabalhos de Elammari et al (1988), e Santos et al (2017), como um composto isoestrutural do LiKSO_4 , por exibir modificações em transições de fases por variação da temperatura e do seu ponto de fusão. Recentemente este ortofosfato tem sido citado nos trabalhos dos autores Yan et al., (2017); Puppalwar; Dhoble (2015), como sendo uma estrutural composta por uma célula unitária hexagonal com grupo espacial $P6_3$, e com parâmetros de rede de sua matriz dada por $a = b =$

5,1230 Å e $c = 8,6390$ Å, formado por um fósforo isomorfo do sistema β -SiO₂ cuja estrutura depende da relação entre os raios iônicos efetivos dos íons de Li⁺ (0,92 Å) e Ba²⁺ (1,47 Å).

Nos trabalhos reportados por Kim et al (2018), trazem resultados de medidas realizadas por difração de raios $-X$ síncrotron (sXRD) e difração de raios $-X$ a alta temperatura (HT $-XRD$), ou seja, traz resultados em que nas temperaturas em torno de 900°C (1173 K) e 1100°C (1373K) ocorrem uma transição de fase da estrutural hexagonal para o sistema ortorrômbico, enquanto que a fase trigonal este composto é observado a temperatura ambiente.

Os autores Puppalar; Dhoble (2015), e Kim et al (2018), também têm reportado a estrutura do LiBaPO₄ na fase monoclinica à temperatura ambiente com parâmetros de rede $a = 5,205$ Å, $b = 8,744$ Å e $c = 8,636$ Å.

A Figura 1 mostra as interações para o arranjo estrutural como também os pares de ligações em que os quatro oxigênios estão dispostos em um grupo de tetraedros de PO₄ e ligados a quatro tetraedros de LiO₄, enquanto que cada tetraedro de LiO₄ estão ligados à quatro tetraedros de PO₄, apresentando sítios com um número de coordenação nove e situados a uma distância média entre o par de ligação na estrutura trigonal do LiBaPO₄ com um comprimento de ligação entre 2,81 Å a 2,98 Å para os pares de ligações Ba–O, como de 1,93 Å a 1,96 Å para os pares de ligações Li–O, e de 1,487Å a 1,494 Å para os pares de ligações P–O.

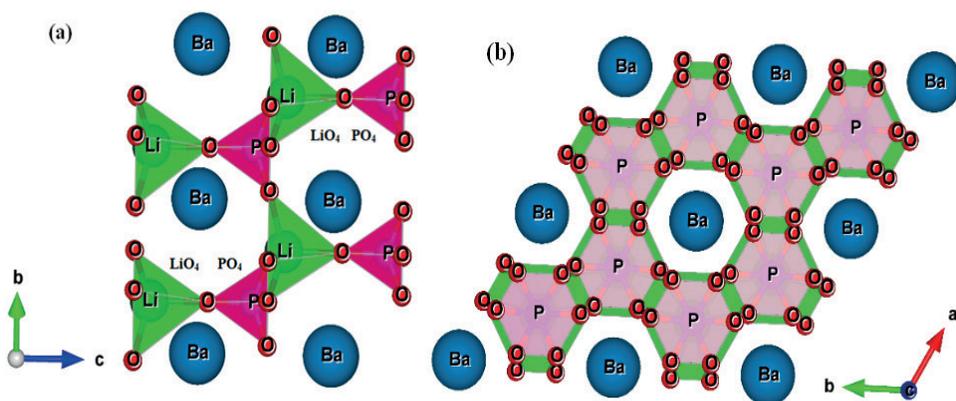


Figura 1: Estrutura do LiBaPO₄ na fase hexagonal com grupo P6₃ ao longo do eixo a (a) e ao longo do eixo c (b) ilustrando o ordenamento dos grupos tetraedros de LiO₄ e PO₄ entre os sítios de Ba.

O ortofosfato lítio–estrôncio (LiSrPO₄) tem sido reportado nos trabalhos dos autores C. C. LIN et. al.,2013[6] em que este composto possui uma rede estrutural hexagonal

com parâmetros de rede $a = b = 5,0040 \text{ \AA}$ e $c = 24,6320 \text{ \AA}$ pertencente ao grupo espacial $P6_3$. Por outro lado, os trabalhos reportados por Hingwe et al (2017), Palan et al (2016) e Wang et al (2015), também têm demonstrado a existência da natureza cristalina para a estrutura monoclinica do ortofosfato (LiSrPO_4) com os parâmetros de rede $a = 16,206 \text{ \AA}$, $b = 11,854 \text{ \AA}$ e $c = 13,241 \text{ \AA}$. Já a fase ortorrômica do LiSrPO_4 é apresentada no trabalho de Tu et al (2011) O trabalho reportado pelos autores Lin et al (2010), trazem resultados que demonstram que a estrutura do ortofosfato– LiSrPO_4 na fase hexagonal apresenta a estrutura com uma maior estabilidade, pois envolvem a existência de uma célula unitária composta por íons de Estrôncio (Sr^{2+}) em um estado de coordenação 7 e com uma pequena distorção estrutural, sendo sua matriz composta por sítios de poliedros de SrO_6 , e por grupos de tetraedros de PO_4 e LiO_4 .

A Figura 2 ilustra os sítios de estrôncio (Sr) conectados por pontes de oxigênio que fazem a ligação cruzada entre os átomos de Sr e Li para formar uma estrutura aniônica tridimensional do tipo LiPO_4^{2-} .

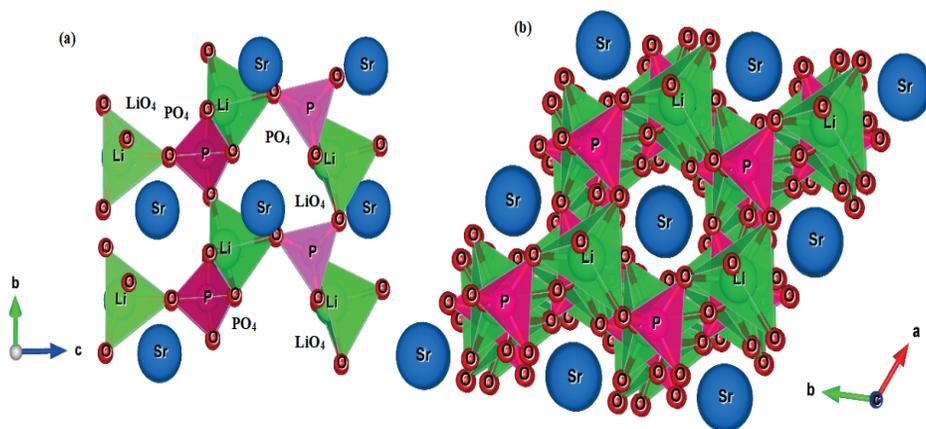


Figura 2: Estrutura do LiSrPO_4 na fase hexagonal com grupo $P6_3$ ao longo do eixo a - (a) e ao longo do eixo c - (b) ilustrando o ordenamento dos grupos tetraedros de LiO_4 e PO_4 entre os sítios de Sr.

Os trabalhos dos autores Lin et al. (2013) trazem resultados de que a estrutura do composto LiSrPO_4 na fase hexagonal apresenta uma distância média entre o par de ligação na sua estrutura igual a $2,617 \text{ \AA}$ para os comprimentos para o par de ligação $\text{Sr}-\text{O}$, de $1,958 \text{ \AA}$ para o comprimento entre o par ligação entre $\text{Li}-\text{O}$, e de $1,537 \text{ \AA}$ para os comprimentos envolvendo o par de ligação entre $\text{P}-\text{O}$.

Já a estrutura do ortofosfato lítio –cálcio (LiCaPO_4) tem sido inicialmente reportada nos trabalhos de Thilo (1941) e Wanmaker et. al. (1962), como uma matriz de ortofosfato

de lítio pertencente ao grupo das estruturas–olivinas, sendo posteriormente demonstrado por P. Lightfoot et al (1991), como um composto isoestrutural do sulfato de LiNaSO_4 , apresentando uma estrutura com uma fase hexagonal correspondente ao grupo espacial $P3_1c$, e com parâmetros de rede iguais $a = b = 7,524 \text{ \AA}$ e $c = 9,965 \text{ \AA}$.

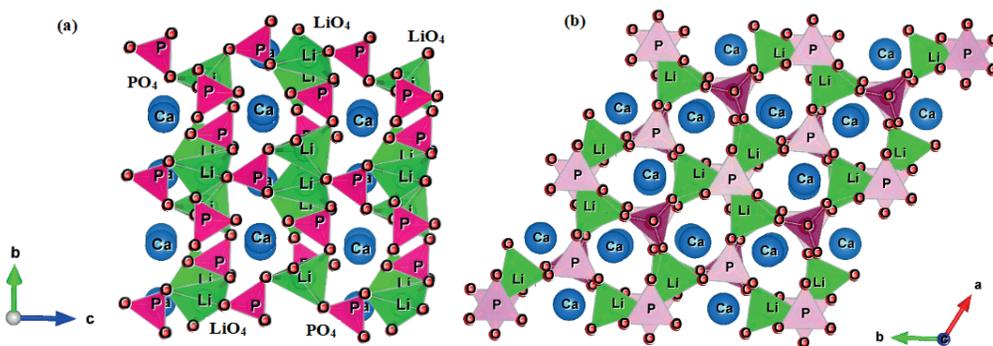


Figura 3: Estrutura do LiCaPO_4 na fase hexagonal com grupo $P3_1c$ ao longo do eixo a- (a) e ao longo do eixo c- (b) ilustrando o ordenamento dos grupos tetraedros de LiO_4 e PO_4 entre os sítios de Ca.

A estrutura deste ortofosfato apresenta a existência de compartilhamentos entre os vértices de sua rede com uma combinação dos sítios de cálcio (Ca) com os grupos dos tetraedros de LiO_4 e PO_4 , conforme está ilustrado na Figura 3. Nesta estrutura os íons de cálcio (Ca^{2+}) formam uma curta ligação com comprimentos de onda entre 2,31–2,54 Å que ocorrem em torno dos íons de oxigênios (O^{2-}) situados por dois longos canais com comprimentos de onda entre 2,76 –2,90 Å .

APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Materiais fósforos construídos à base de matrizes de ortofosfatos vêm sendo utilizadas em diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, o uso como biosensores, e dispositivos ópticos. Em especial, os tipos de matrizes de fósforo denominados de ortofosfatos de lítio, são representados por LiBPO_4 ($B = \text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+} e Ca^{2+}). Este ortofosfato pertence à família fósforos dos materiais que demonstram grande interesse tecnológico voltados para o meio ambiente, como vêm sendo reportado recentemente nos trabalhos de Lin et. al. (2013) e Lai et. al. (2016) apresentam como matrizes que são aplicados em dispositivos de células solares, como também, em estudos envolvendo múltiplos centros de luminescência que podem ser explorados em sistemas ópticos.

Uma das principais aplicações tecnológicas envolvendo as suas propriedades estruturais estão relacionadas à capacidade que estes tipos de fósforos podem sofrer

processos de substituições ou dopagens catiônicas, ou seja, processos em que a matriz do fósforo hospedeiro é incorporada por íons catiônicos externos a sua rede cristalina, como por exemplo, os processos de dopagens por íons de terras-raras trivalentes (RE^{3+}) ou divalentes (RE^{2+}), demonstrando que estes processos de incorporações envolvendo os íons terras-raras produzem diversos tipos de efeitos estruturais gerando uma diversidade de aplicações tecnológicas ópticas voltadas à emissão de luminescência, tais como citado nos trabalhos dos autores (KIM et. al., 2018) e (HINGWE et. al. 2017).

Os resultados reportados nos trabalhos de Tu et al (2011) demonstram que estes materiais possuem uma estrutura hexagonal com diferentes grupos espaciais, e que quando dopado por íons terras-raras (RE), como por exemplo, os dopantes terras-raras divalentes ($RE^{2+} = Eu^{2+}$), como também, por dopantes terras-raras trivalentes ($RE^{3+} = Eu^{3+}$), apresentam uma intensa emissão de luminescência na região do vermelho, demonstrando que este composto pode ser aplicado em dispositivos de LEDs.

Recentemente, Palan et al (2016), tem demonstrado que os compostos formados pelas matrizes dos ortofosfatos $LiSrPO_4$ e $LiCaPO_4$ quando dopado por íons de Európio (Eu), e íons de Cério (Ce) vêm sendo utilizados em campos de tecnologia na área da saúde, como por exemplo, em dispositivos que podem ser aplicados em radiações dosimétricas. Já nos trabalhos publicados por Hingwe et al (2017) e Sun et al. (2011), trazem resultados que mostram que estes compostos quando dopados por íons trivalentes de Európio (Eu^{3+}) e Disprósio (Dy^{3+}) podem ser aplicados em sistemas ópticos como sendo materiais que são capazes de absorver eficientemente a energia de fótons decorrentes dos processos de emissão (VUV), tais como a matriz do composto $LiCaPO_4$ quando estimulada por íons trivalentes de Tério (Tb^{3+}) possuem a capacidade de emissão de luminescência na faixa do verde.

Recentes resultados demonstram que o composto ortofosfato de lítio-Cálcio dopado por íons de Tério $LiCaPO_4:Tb^{3+}$ tem sido comparado comercialmente ao sulfato de cálcio $-CaSO_4$ quando aplicado para o desenvolvimento de biomateriais com alta capacidade osteogênica.

Diversos trabalhos, tais como os artigos citados por Zhang et.al (2016), Baran et al (2014), e Anseán et al (2015) trazem por meio do estudo de mecanismos de compensação de cargas sob o processo da técnica da modelagem computacional por simulação atomística, a importância de investigar os efeitos sensíveis às propriedades ópticas das matrizes dos ortofosfatos quando geradas por defeitos estruturais, ou seja, defeitos que ocorrem quando os sítios das matrizes dos compostos são dopadas por íons de terras-raras trivalentes (RE^{3+}) e divalentes (RE^{2+}), como resultados que mostram a eficiência dos processos

de dopagem –redução da valência dos íons Európio $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, quando realizados sob diferentes agentes redutores.

Já os trabalhos publicados pelos autores Zhang et al (2013), e P. Nascimento et. al., (2020) têm demonstrado que estes materiais têm potenciais aplicações tecnológicas em uma gama dispositivos luminescentes, como por exemplo, podem ser aplicados em displays de emissão de luz visível, como também, na tecnologia de fabricação diodos de emissão de luminescência em luz branca (WLED).

Na indústria fotovoltaica estes materiais podem ser aplicados no uso de construção de matrizes de células solares com demonstração de propriedades que podem ser exploradas nas mais diferentes áreas da cintilação, como também podem ser empregadas nos campos de detecção e emissão de fotoluminescência (PL) demonstrando apresenta-se como um conversor solar para uso de células solares a base de silício. O trabalho proposto por Weng et. al (2012), publica que através do processo de síntese o ortofosfato KSrPO_4 quando dopado com várias concentrações de íons terras–raras trivalentes de Tértio (Tb^{3+}) tem sido sinterizado usando energia de microondas como fonte de aquecimento.

Pesquisas envolvendo o processo de dopagem de metais de transição também têm sido reportados nos trabalhos de Barykina et al (2014) demonstrando resultados sobre a influência do efeito da dopagem e dos níveis de concentração do íon de vanádio (V^{5+}) sobre os processos de luminescência quando aplicado em matrizes de compostos do ortofosfato LiMgPO_4 . Os autores Kulig et al (2016) também demonstram que este composto (LiMgPO_4) pode ser aplicado como um material que apresenta grande potencial de emissão de luminescência opticamente estimulada (OSL), e também pode ser utilizada como um material aplicado na construção de dosímetros de luminescência estimulada (TSL).

Resultados reportados no trabalho de Li et al (2010) demonstra que a matriz do composto NaCaPO_4 quando dopado com íons trivalentes de Túlio (Tm^{3+}) tem a capacidade de exibir uma forte absorção na região próxima do UV em uma faixa de comprimento de onda de 356 nm e uma emissão intensa na faixa do azul com um comprimento de onda de 451 nm. Já no trabalho de Liang et al (2014) mostram diversos tipos de mecanismos de transferência de energia dos íons trivalentes $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, fazendo com que o ortofosfato NaCaPO_4 seja um candidato potencial em aplicações de sistema de iluminação.

Os autores More et. al (2011), e Tealdi et al (2016) reportam importantes resultados que demonstra que os ortofosfatos de estruturas do tipo LiFePO_4 e NaFePO_4 são matrizes de materiais catódicos que tornam estes candidatos potenciais para o uso de sistemas de baterias de íons de lítio por apresentarem uma boa compatibilidade em sua degradação com o meio ambiente, na comercialização de dispositivos para o desenvolvimento de sistemas de

energias em alta segurança, como também, na utilização de desenvolvimento de pesquisas envolvendo a performance e aplicações para o desempenho de veículos elétricos, já os autores Lai et al (2016) têm demonstrado que a intensidade da luminescência causada pela emissão dos íons trivalentes de Túlio (Tm^{3+}) dependem do nível de concentração do material hospedeiro na razão dada por $LiBa_{1-x}PO_4:xTm^{3+}$ fazendo que este material seja um ótimo composto para ser aplicado em chips de LEDs ultravioleta.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho apresentamos resultados para a análise estrutural dos compostos formados pelos ortofosfatos de lítio representados por $LiBPO_4$ ($B = Ba^{2+}, Sr^{2+}$ e Ca^{2+}), bem como, diversos resultados bibliográficos que reportam que este grupo de fósforo quando estudado por processos de dopagens envolvendo íons dopantes terras raras divalentes $RE^{2+}-O^{2-}$ ($RE^{2+} = Eu^{2+}$), como também os íons dopantes terras raras trivalentes $RE^{3+}-O^{2-}$ ($RE^{3+} = Dy^{3+}, Tb^{3+}, Gd^{3+}, Eu^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}, Ce^{3+}$ e La^{3+}) quando incorporados nos sítios ativos destes compostos demonstram ser excelentes candidatos em potenciais para aplicações tecnológicas envolvendo dispositivos de emissão de luminescência voltados para o meio ambiente.

REFERÊNCIAS

ANSEÁN D., GONZÁLEZ M., GARCÍA V. M., VIERA J. C., ANTÓN J. C. E BLANCO C. “**Evaluation of LiFePO 4 Batteries for Electric Vehicle Applications,**” *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 51, no. 2, 2015.

BARAN A., MAHLIK S., GRINBERG M., CAI P., KIM S. I. E SEO H. J. “**Luminescence properties of different Eu sites in LiMgPO4:Eu2+, Eu3+,**” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 38, 2014.

BARYKINA Y. A., MEDVEDEVA N. I., ZUBKOV V. G., E KELLERMAN D. G. “**Luminescence of VO43– centers in LiMgPO4 and LiMgVO4: Effect of [PO4]3–/[VO4]3– substitution on the structure and optical properties,**” *J. Alloys Compd.*, vol. 709, pp. 1–7, 2017.

ELAMMARI L., ELOUADI B. E MÜLLER-VOGT G. “**Study of phase transitions in the system A 1 B 11 PO 4 with A 1 = Li, Rb and B 11 = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb,**” *Phase Transitions*, vol. 13, no. 1–4, pp. 29–32, 1988.

HINGWE V. S., BAJAJ N. S. E OMANWAR S. K. “**Eu3+ doped N-UV emitting LiSrPO4 phosphor for W-LED application,**” *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 130, pp. 149–153, 2017.

KIM S.C., KIM J., LEE H. E., KANG B. J., ROTERMUND F. “**The crystal structure and phase transitions of LiBaPO 4,**” *Solid State Sci.*, vol. 83, no. 4–5, pp. 76–81, Sep. 2018.

KULIG D., GIESZCZYK W., BILSKI P., MARCZEWSKA B., KŁOSOWSKI M. "Thermoluminescence and optically stimulated luminescence studies on LiMgPO₄ crystallized by micro pulling down technique," *Radiat. Meas.*, vol. 85, pp. 88–92, 2016.

LAI H.L., WENG M.H., YANG R.Y. E CHANG S.J. "Enhanced photoluminescent properties and crystalline morphology of LiBaPo₄: Tm³⁺ phosphor through microwave sintering method," *Materials (Basel)*., vol. 9, no. 5, 2016.

LIANG Z., MO F., ZHANG X., ZHOU L., PEICAN CHEN E XU C. "Optical properties and energy transfer of NaCaPO₄: Tb₃,Eu₃₊ phosphors," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 5, pp. 7501–7506, 2014.

LI Y. Z., WANG Y. H., WANG Z. F. E ZHANG Z. Y. "UV-VUV-excited photoluminescence of Tm³⁺substituted β-rhenanite as a blue-emitting phosphor," *J. Lumin.*, vol. 130, no. 7, pp. 1225–1229, 2010.

LIGHTFOOT P., PIENKOWSKI M. C., BRUCE P. G., E ABRAHAMS I. "Synthesis and structure of LiCaPo₄ by combined X-ray and neutron powder diffraction," *J. Mater. Chem.*, vol. 1, no. 6, p. 1061, 1991.

LIN C. C., SHEN C. C. E LIU R. S. "Spiral-type heteropolyhedral coordination network based on single-crystal LiSrPO₄: Implications for luminescent materials," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 45, pp. 15358–15365, 2013.

LIN C. C., XIAO Z. R., GUO G.-Y., CHAN T.S. E LIU R.S. "Versatile Phosphate Phosphors ABPO₄ in White Light-Emitting Diodes: Collocated Characteristic Analysis and Theoretical Calculations," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 9, pp. 3020–3028, Mar. 2010.

MORE S. D., MESHARAM M. N., WANKHEDE S. P., MUTHAL P. L., DHOPTÉ S. M. E MOHARIL S. V. "Luminescence in LiCaPO₄," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, no. 5, pp. 1178–1181, 2011.

NASCIMENTO P. A. M. et al. "Effects of Li addition on the luminescent properties of LiSrPO₄:Eu³⁺ excited with X-ray and ultraviolet radiation," *J. Alloys Compd.*, vol. 836, p. 155388, 2020.

PALAN C. B., KOPARKAR K. A., BAJAJ N. S., SONI A. E OMANWAR S. K. "Synthesis and TL/OSL properties of a novel high-sensitive blue-emitting LiSrPO₄:Eu²⁺ phosphor for radiation dosimetry," *Appl. Phys. A*, vol. 122, no. 7, p. 703, Jul. 2016.

PUPPALWAR S. P AND DHOBLE S. J. "Photoluminescence properties of LiBaPO₄:M³⁺ phosphor for near-UV light-emitting diode (M = Eu and Dy)," *Luminescence*, vol. 30, no. 6, pp. 745–750, Sep. 2015.

SANTOS R. D. S. E REZENDE M. V. S. "Doping disorder and the reduction–doping process in LiSrPO₄," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 40, pp. 27731–27738, 2017.

SUN J., ZHANG X., XIA Z., E DU H. "Synthesis and luminescence properties of novel LiSrPO₄:Dy³⁺ phosphor," *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 11, pp. 2179–2182, 2011.

TEALDI C., HEATH J. E ISLAM M. S. “Feeling the strain: Enhancing ionic transport in olivine phosphate cathodes for Li- and Na-ion batteries through strain effects,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 18, pp. 6998–7004, 2016.

THILO E. “Ber die Isotypie zwischen Phosphaten der allgemeinen Zusammensetzung $\text{MeLi}[\text{PO}_4]$ und den Silikaten der Olivin-Monticellit-Reihe,” *Naturwissenschaften*, vol. 29, no. 16, pp. 239–239, 1941.

TU D., LIANG Y., LIU R., CHENG Z., YANG F. E W. YANG. “Photoluminescent properties of $\text{LiSr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{PO}_4:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+}) f-f transition phosphors,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 18, pp. 5596–5599, May 2011.

YAN C., J. WANG, M. ZHANG, AND Q. ZENG “Light conversion material: $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$, Pr^{3+} , suitable for solar cell,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 34, pp. 21221–21225, 2017.

ZHANG Z. W. et al. “Tunable luminescence and energy transfer properties of $\text{LiSrPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} , Mn^{2+} phosphors,” *J. Alloys Compd.*, vol. 682, pp. 557–564, 2016.

WANMAKER W. L E SPIER H. L. “Luminescence of Copper-Activated Orthophosphates of the Type ABPO_4 ($\text{A} = \text{Ca}$, Sr , or Ba and $\text{B} = \text{Li}$, Na , or K),” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 109, no. 2, p. 109, 1962.

WANG J. E SUN X. “Olivine LiFePO_4 : the remaining challenges for future energy storage,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 1110–1138, 2015.