

Síntese *in situ* em nanorreatores da fase espinélio $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ via decomposição do complexo *single-source* [CoCu(opba)]

Danielle C.C. Gomes¹(PQ), Italo O. Mazali^{1*} (PQ), Humberto O. Stumpf² (PQ), Oswaldo L. Alves¹(PQ).

¹LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, UNICAMP CP 6154, CEP 13081-970 - Campinas, SP, Brasil. * e-mail: mazali@iqm.unicamp.br

²Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte - MG, 31270-901, Brasil.

Palavras Chave: sistemas químicos integrados, nanopartícula, espinélio, material poroso.

Introdução

As partículas de tamanho nanométrico apresentam propriedades dependentes do tamanho e elevada instabilidade devido às suas altas tensões superficiais. Sob condições normais de nucleação e crescimento, tais partículas tendem a crescer acima do domínio nanométrico. Um método utilizado com sucesso para interromper o crescimento dos cristalitos, bem como estabilizá-los, envolve o uso de matrizes sólidas que controlam o tamanho do cristalito por meio da sua estrutura porosa. Este trabalho tem como foco principal o desenvolvimento de metodologia de síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas de óxidos semicondutores empregando precursores moleculares tipo *single-source*. Dentro deste contexto, descrevemos aqui o emprego do complexo [CoCu(opba)] [opba = ortofenilenobis(oxamato)] como precursor do tipo *single-source* para a obtenção, no interior dos poros do vidro poroso Vycor (PVG), do composto $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. Este se caracteriza por exibir um comportamento eletrocatalítico bifuncional, sendo empregado em sistemas de armazenamento de energia recarregáveis¹.

Resultados e Discussão

O complexo [CoCu(opba)] foi sintetizado *in situ* no PVG explorando sua capacidade de troca iônica. Primeiramente, o PVG foi imerso em uma solução 0,01 mol/L de $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em CH_2Cl_2 . Após eliminação do solvente, foi imersa em solução aquosa 0,1 mol/L de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Este procedimento é denominado ciclo de impregnação-decomposição (CID). Foram preparadas amostras com 2, 4, 6, 8 e 10 CID com o intuito de obter uma quantidade significativa do composto *in situ* bem como controlar o tamanho das partículas. A partir de estudos de TGA/DTA, foi estabelecida as condições de decomposição térmica do complexo [CoCu(opba)]: 600 °C, em atmosfera de ar sintético, por 8 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os difratogramas de raios X confirmam a obtenção da fase espinélio $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ (estrutura cúbica de fase centrada). Entretanto, é muito difícil estabelecer o

valor de x devido ao fato das diferenças entre as distâncias interplanares e intensidades relativas das fases espinélio serem muito pequenas. O tamanho de cristalito, estimado pela Lei de Scherrer [pico (311)] é 10 nm, para a amostra com 8 CID e se mostraram dependentes do número de ciclos de impregnação-decomposição.

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM – Fig.1a) confirmou a obtenção das nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ com tamanho médio de partícula de 9 nm, corroborando com os dados de XRD. A imagem TEM de campo escuro (Figura 1b), apresenta pontos brilhantes que confirmam a cristalinidade da amostra.

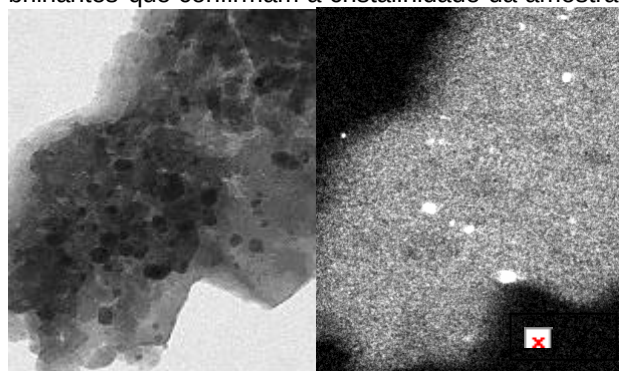


Figura 1. Imagem TEM (a) campo claro e (b) campo escuro do sistema $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ @PVG 8 CID.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que o processo de decomposição térmica do complexo [CoCu(opba)], sintetizado *in situ* no PVG atua como um promissor precursor tipo *single-source* para a obtenção da fase espinélio $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, a qual exibe propriedades eletrocatalíticas. Encontra-se em andamento estudos para a determinação do valor de x e sua dependência sobre o tamanho do cristalito, sendo que x pode ser controlado pelo processo de troca iônica.

Agradecimentos

Ao CNPq, a FAPESP e IM²C.

¹.De Koninck, M., Poirier, S.C., Marsa, B. J. *Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A2104.