

Síntese de sistemas híbridos inorgânicos NiO@Mn_xO_y

Nathália Medeiros Carneiro * (IC), Italo Odone Mazali (PQ)

LQES - Instituto de Química – UNICAMP, C. P. 6154, CEP 13081-970, Campinas, SP, Brasil, mazali@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: nanopartícula, semicondutor, híbrido

Introdução

Nos últimos anos há um interesse crescente no projeto e preparo dos nanomateriais com propriedades físicas e químicas ajustáveis. Em especial os óxidos metálicos devido a sua grande área superficial, defeitos de superfície e elevada difusão; capazes de apresentar propriedades físicas e químicas que diferem drasticamente das presentes no sólido estendido. Propriedades sinérgicas derivadas da combinação de óxidos como os de manganês, que possui vários estados de oxidação (II, III, IV), e de níquel, muito utilizados em catálise, filmes eletrocromáticos e materiais magnéticos abrem caminho através dessa concepção, desde a formação de solução sólida, até a possível obtenção de nanopartículas casca-carço. A combinação desses diferentes compostos resulta no foco principal de estudo deste trabalho: avaliar a formação de solução sólida, a estrutura cristalina e morfologia desse sistema através da síntese e decomposição da mistura dos compostos metalorgânicos.

Resultados e Discussão

O precursor metalorgânico de níquel foi obtido através da reação de metátese de um acetato metálico. Misturou-se estequiometricamente 0,6 mol L⁻¹ de acetato de níquel, desidratado a 120 °C por 2h, com ácido 2-etilhexanóico em um balão com aquecimento sob vácuo durante 4h a 90 °C. Eliminado o ácido acético, obteve-se um produto denso de coloração verde ao qual foi adicionado solvente hexano. Uma rota alternativa foi aplicada ao precursor de manganês, a dupla decomposição de um sabão de amônia (via aquosa). Ácido 2-etil hexanóico foi misturado a uma solução 0,06 mol L⁻¹ de amônia sob agitação durante 40 minutos. Adicionou-se uma solução 0,03 mol L⁻¹ de Mn(NO₃)₂ ao sabão de amônio e, em seguida, solvente hexano e água para processo de extração. Efetuou-se a secagem do solvente por sistema à vácuo e estabilização da solução com a adição de álcool butílico. A formação dos precursores foi confirmada por FTIR pela ocorrência das bandas atribuídas aos estiramentos $\nu_s(\text{COO}^-) = 1409 \text{ cm}^{-1}$ e aos $\nu_{as}(\text{COO}^-) = 1616 \text{ cm}^{-1}$ e 1589 cm^{-1} para o precursor de Ni. E bandas identificadas em $\nu_s(\text{COO}^-) = 1416 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{ass}(\text{COO}^-) = 1591 \text{ cm}^{-1}$ e 1552 cm^{-1} para o precursor de Mn. Monitorou-se o comportamento de decomposição

térmica dos precursores para obtenção dos óxidos por gravimetria, TGA-DTA, obtendo-se valores de porcentagem em massa para o NiO de 14,36% e 23,47% para o Mn_xO_y, indicando a formação dos óxidos: NiO e Mn₂O₃. O óxido resultante da gravimetria a 450 °C/4h em ar estático, a taxa de 10 °C/min, do precursor de Ni apresentou picos em 43,4°, 37,3° e 63,0° (2?) no XRD correspondentes ao NiO cúbico. Após gravimetria a 600 °C/4h em ar estático, a taxa de 10 °C/min, o XRD do óxido de manganês, apresentou picos em 33,0°, 55,2° e 38,4° (2?) comprovando a formação da fase Mn₂O₃. O tamanho médio de cristalito encontrado pela Lei de Scherrer foi de 43 nm e 51 nm, respectivamente. O sistema NiO-Mn_xO_y foi estudado para diferentes proporções dos precursores: Ni-Mn (97%-3%), (93%-7%), (3%-97%), (7%-93%) e (15%-85%). Análise de XRD mostrou início de segregação de fase para os sistemas (93%-7%) e (7%-93%). Parâmetros de tamanho de cristalito mostram que com o aumento da dopagem há diminuição do tamanho, e uma sensível queda na cristalinidade. Os dados obtidos a partir do SEM apresentam partículas agregadas e de morfologia esférica. A solução sólida de Ni-Mn (15%-85%) apresentou em especial uma segregação de fases com morfologia de esferas ocas bem definidas ricas em manganês evidenciadas por SEM/EDX.

Conclusões

As sínteses dos precursores metalorgânicos de níquel e manganês foram bem sucedidas visto que apresentaram estruturas e fórmulas bem definidas, atendendo aos requisitos exigidos para seu uso no processo de decomposição de precursores metalorgânicos.

Os estudos das misturas de diferentes proporções de óxidos de níquel e manganês sugerem ser possível formar uma solução sólida. E com o aumento da dopagem e conseqüente segregação há uma mudança na morfologia que pode favorecer a obtenção de partículas *core-shell*.

Agradecimentos

Laboratório de Química do Estado Sólido – LQES/Unicamp, CNPq e FAPESP.