

Martín Emilio Mendoza Oliveros

**Síntese, Processamento e Caracterização
de Nanocompósitos Cu-CNT**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DOS
MATERIAIS E METALURGIA**
Programa de Pós-graduação em
Engenharia Metalúrgica

Rio de Janeiro, Agosto de 2008



Martín Emilio Mendoza Oliveros

**Síntese, Processamento e Caracterização
de Nanocompósitos Cu-CNT**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Guillermo Solórzano

Co-orientador: Prof. Eduardo Brocchi

Rio de Janeiro
Agosto de 2008



Martín Emilio Mendoza Oliveros

**Síntese, Processamento e Caracterização
de Nanocompósitos Cu-CNT**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Guillermo Solórzano

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia
PUC-Rio

Prof. Eduardo Brocchi

Co-Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia
PUC-Rio

Dr. Célio Albano da Costa Neto

UFRJ

Dr. Prof. Patricia Lustoza de Souza

Departamento de Engenharia Elétrica / CETUC
PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico
Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 28 de Agosto de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Martín Emilio Mendoza Oliveros

Graduou-se em Engenharia Metalúrgica (Faculdade de Engenharia Metalúrgica) da “Universidade Pedagógica e Tecnológica de Colombia UPTC”, Tunja-Colombia, em 1999. Kursou Especialização em Administração de Empresas na Universidade do Rosário, Bogotá-Colômbia, em 2005. Trabalhou na empresa Peralta Perfileria & Cia.Ltda., na área de Engenharia e Materiais em 2000-2007. Participou de diversos congressos na área Metalúrgica Materiais, Metalmecânica e Produção.

Ficha Catalográfica

Mendoza Oliveros, Martín Emilio

Síntese, processamento e caracterização de nanocompósitos Cu-CNT / Martín Emilio Mendoza Oliveros; orientador: Guillermo Solórzano; co-orientador: Eduardo Brocchi. – 2008.

126 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Inclui referências bibliográficas

1. Ciência dos materiais e metalurgia – Teses. 2. Nano-compósitos. 3. Síntese química. 4. Sinterização. 5. Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão. 6. Nanoindentação. I. Solórzano, Guillermo. II. Brocchi, Eduardo. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. IV. Título.

CDD: 699

A Deus, minha família
e todos aqueles que torceram por mim.

Agradecimentos

Ao meu orientador o Professor Guillermo Solórzano, pelas orientações no trabalho, ajuda na caracterização por MET e amizade.

Ao meu co-orientador Eduardo Brocchi, pelas orientações na síntese do material e amizade.

Ao CNPq pelo suporte econômico durante o mestrado.

À PUC-Rio, pelo auxílio concedido e pela bolsa de desempenho acadêmico.

Aos professores e funcionários do DCMM, que de alguma forma ajudaram no desenvolvimento do trabalho.

À minha família, avôs, tios e tias, primos e primas à: Meu pai Luis Felipe que está no céu, minha mãe Margoth, meus irmãos: Luis Felipe, Ana Isabel, Isaías, Carlos Eduardo, David Arturo e especialmente a José Manuel, sem ele não poderia estar aqui.

À Dery Esmeralda Corredor. Pela amizade, carinho e companheirismo.

Orfelinda Ávalo pela amizade e ajuda na durante toda a dissertação.

A Paula Jardim, Bojan, Ronaldo, Heitor, Carlão, Clara, Aline, Rudy, Vanji, Xing, Dalber, pela ajuda nos diferentes ensaios químicos e físicos realizados neste trabalho.

Aos professores Célio Costa, Marcos Díaz, Hélcio Oilande, e seus respectivos grupos de trabalho, pela sua paciência e grande espírito de colaboração.

A William Peralta, e a todos os integrantes de Peralta Perfilería.

A meus amigos Jairo, Nelson, Marcelo. Alejandra, William, João, Zilma, Marcelle, Ana Luiza, Adriana, Fanny, Isaura, Claudia, Fredy, Heloisa, Patrícia, Rosely, Leo, Renato, Geronimo, Carlos, os bucaros e conhecidos, pelo carinho e amizade.

Resumo

Oliveros, Martín Mendoza; Solórzano, Guillermo e Brochi, Eduardo. **Síntese, Processamento e Caracterização de Materiais Nanocompósitos de Cu-CNT**. Rio de Janeiro, 2008. 126p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O aumento do interesse em materiais nanoestruturados, nos anos recentes, tem incentivado o desenvolvimento de materiais compósitos de matriz metálica reforçados com nanotubos de carbono. No presente estudo foi produzido um material nano compósito de matriz de cobre contendo nanotubos de carbono (CNT 2% peso), a partir de síntese por métodos químicos. O procedimento começa pela dissociação do nitrato de cobre na presença de CNT e um tensoactivo aniônico a 250°C e sua posterior redução in-situ com atmosfera de Hidrogênio sobre pressão de 1 atm. a 350°C. A análise por difração de Raios X confirmou a formação de CuO puro no momento da dissociação, assim como de cobre metálico após a redução. A presença dos CNT foi detectada nas duas etapas por essa técnica. Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostram que o tamanho médio de partícula do óxido é de 30nm em quanto que para o material reduzido está na faixa de 150-300nm, apresentando-se boa dispersão dos nanotubos. O material reduzido foi compactado, em forma de pastilhas, por pressão uniaxial a frio sob 25MPa e, posteriormente, por pressão isostática a 150MPa. O material compactado foi sinterizado em atmosfera de Argônio a 650°C por 15 min. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) assim como TEM do material sinterizado, mostrou uma distribuição heterogênea de tamanho de grão na faixa de 100nm a 4 µm. Medidas de resistividade elétrica mostram que o compósito apresenta uma resistividade sensivelmente menor a baixa temperatura ($2 \times 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) a 83°K que o cobre sem nanotubos ($5.9 \times 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$).

Palavras- chave

Nano compósitos, Cu-CNT, Síntese química, Sinterização, Caracterização, TEM.

Abstract

Oliveros, Martín Mendoza; Solórzano, Guillermo e Brochi, Eduardo. **Synthesis, Processing and Characterization of Cu-CNT Nanocomposite Materials**. Rio de Janeiro, 2008. 126p. Máster Dissertation- Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The increasing interest in nanostructure materials in recent years has provided incentive to develop nanostructure composite materials with metal matrix, reinforced with carbon nanotubes. In the present work, copper matrix nano composite with carbon nanotubos (2% wt) was produced by chemical synthesis method. The procedure begins by the copper nitrate dissociation containing SWCNT and anionic tensoactive agent at 250°C, followed by in-situ reduction at 350°C, under hydrogen atmosphere at pressure of 1atm. CuO and Cu formation was confirmed by X ray diffraction at the moment of dissociation and reduction respectively. CNTs presence was detected at both steps by this characterization method. Transmission Electron Microscopy analysis, estimate particles grain size of 30nm for CuO powder while Cu powder particles were observed to be in the 100-300nm range, showing good dispersion of CNT. Bulk nano-composite pellets of the reduced material were obtained by pre-compaction under uniaxial pressure of 17 MPa followed by issostatic pressure of 150MPa. Sinterizing of the compacted material was carry out at 650°C under Argon atmosphere by 15 min. Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy analysis of the sinterized material showed an heterogeneous grain size distribution in the 100nm to 4 µm range. Electric resistivity measures show that the nanocomposite material has lower resistivity at low temperature ($2 \times 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) at 83°K than the copper without carbon nanotubes ($5.9 \times 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$).

Keywords

Nanocomposites, Cu-CNT, Chemical Synthesis, Sintering. TEM Characterization.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.	16
1.1. Nanotecnologia.	16
1.2. Nanotubos de Carbono.	17
1.2.1. Nanotubos de Parede Simples.	18
1.2.2. Nanotubos de Parede Múltipla.	19
1.2.3. Métodos de Produção dos Nanotubos.	20
1.2.4. Modelos de crescimento dos Nanotubos de Carbono.	21
1.2.5. Molhabilidade dos Nanotubos de Carbono.	22
1.3. Materiais compósitos em geral.	22
1.4. Materiais compósitos reforçados com Nanotubos de carbono ou fibras de carbono.	22
1.4.1. Materiais reforçados com matriz cerâmica.	23
1.4.2. Materiais reforçados com matriz metálica.	24
1.4.3. Materiais reforçados com matriz polimérica.	26
1.5. Materiais compósitos de Cobre- Nanotubos de carbono.	27
1.5.1. Métodos de síntese.	28
1.6. Motivação.	31
1.7. Objetivo.	31
2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.	33
2.1. Aspectos termodinâmicos na etapa de dissociação de Nitratos.	33
2.2. Aspectos termodinâmicos na etapa de redução de óxidos.	35
2.3. Aspectos teóricos da cinética de redução das reações gás-sólido.	37
2.4. Aspectos básicos de Sinterização.	38
2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão.	43
2.6. Medição da resistividade elétrica.	48
2.7. Nanoindentação.	49
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	53
3.1. Síntese do nanocompósito Cu-CNT.	53

3.1.1. Etapa de dissociação.	53
3.1.2. Etapa de redução com hidrogênio.	55
3.2. Compactação e sinterização.	57
3.3. Medição da resistividade elétrica.	59
3.4. Nanoindentação.	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.	60
4.1. Etapa de dissociação.	60
4.2. Etapa de Redução com Hidrogênio.	71
4.3. Compactação e sinterização.	81
4.4. Medições de resistividade elétrica.	86
4.5. Medições por Nanoindentação.	88
5. CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE TRANSMISSÃO E VARREDURA.	93
5.1. Caracterização dos Nanotubos de Carbono usados para o nanocompósito	93
5.2. Etapa de dissociação.	95
5.3. Etapa de Redução.	97
5.3.1 Etapa de redução do nanocompósito Cu-2%CNT.	100
5.4. Compactação e sinterização.	103
5.4.1 Amostra compactada de Cu-2%CNT.	103
5.4.2 Amostra sinterizada de Cu-2%CNT.	111
6. CONCLUSÕES.	118
7. RECOMENDAÇÕES.	120
8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	121

Lista de figuras

Figura 1.1. Esquema de um nano tubo de carbono de parede simples.	18
Figura 1.2. Diferentes tipos de nanotubos de carbono.	19
Figura 1.3. Imagem em MET em alta resolução de um nanotubo de parede múltipla.	20
Figura 1.4. Esquema dos modelos de crescimento dos nanotubos de carbono.	21
Figura 2.1. Diagrama de Ellingham para as possíveis espécies a serem formadas na dissociação do nitrato de cobre.	34
Figura 2.2. Variação da constante de equilíbrio com a temperatura.	35
Figura 2.3 Variação da energia livre de Gibbs <u>vs</u> Temperatura, para reações de redução dos óxidos de cobre CuO e Cu ₂ O, em atmosfera de Hidrogênio.	36
Figura 2.4 Diagrama de estabilidade de fases do sistema Cu-O-H.	37
Figura 2.5. Esquema dos processos de Densificação e Coalescimento.	40
Figura 2.6. Esquema das energias superficiais envolvidas no processo de densificação.	41
Figura 2.7. Variação do tamanho de grão <u>vs</u> densidade teórica envolvendo os processos de coalescimento e densificação.	41
Figura 2.8. Formação de pescoços entre duas partículas no processo de sinterização .	42
Figura 2.9 Efeito da temperatura de sinterização e tempo de sinterização em compactos de cobre feitos industrialmente.	43
Figura 2.10. Esquema básico da interação do feixe de elétrons com a amostra.	44
Figura 2.11. Seção transversal de um MET.	45
Figura 2.12. Esquema simplificado do MET.	46
Figura 2.13 Resistência de quatro terminais.	49
Figura 2.14 Ponte duplo de Kelvin.	49
Figura 2.15 Gráfica padrão de um ensaio de nanoindentação.	50
Figura 3.1 Esquema da obtenção do precursor de óxido de cobre junto	

com os nanotubos de carbono para fabricar o compósito Cu-CNT.	54
Figura 3.2. Linha experimental usada para o processo de dissociação.	55
Figura 3.3 Esquema da linha de redução.	56
Figura 3.4 Linha experimental usada para redução.	56
Figura 3.5 Prensa usada para compactação uniaxial.	58
Figura 3.6 Equipamento para prensagem isostático.	58
Figura 4.1 Esquema simplificado do aquecimento e resfriamento na etapa de dissociação.	61
Figura 4.2 Curva de aquecimento na etapa de dissociação.	61
Figura 4.3 Curva do resfriamento na etapa de dissociação.	62
Figura 4.4 Desprendimento de vapor cor marrom (NO_2).	62
Figura 4.5 Nitrato de Cobre em estado como recebido.	63
Figura 4.6 Dissociação do nitrato de cobre a 250°C por 15 min	63
Figura 4.7 Dissociação do nitrato de cobre a 250°C por 1 hora.	63
Figura 4.8 Dissociação do nitrato de cobre a 250°C por 2 horas.	63
Figura 4.9 % Dissociação vs tempo para o nitrato de cobre.	64
Figura 4.10 Espectro por difração de raios X, correspondente ao CuO, obtido a partir da dissociação do nitrato de cobre a 250°C por 2 horas.	65
Figura 4.11 Espectro por difração de raios X, correspondente ao CuO, obtido a partir da dissociação do nitrato de cobre a 350°C por 2 horas.	66
Figura 4.12 Espectro por difração de raios X, correspondente ao CuO, obtido a partir da di ssociação do nitrato de cobre a 400°C por 5 min.	66
Figura 4.13 Tamanho de cristalito vs T do CuO.	67
Figura 4.14 Esquema do tensoativo.	69
Figura 4.15 Esquema da adesão dos íons de cobre nas paredes dos nanotubos.	69
Figura 4.16 Espectro por difração de raios X dos nanotubos de parede simples.	70
Figura 4.17 Espectro por difração de raios X do precursor CuO-CNT.	70
Figura 4.18 Curvas de aquecimento e resfriamento do forno.	72
Figura 4.19 % de Redução vs Tempo para o CuO.	73
Figura 4.20 Linearização do efeito da temperatura sobre a conversão vs tempo, segundo o modelo Topoquímico e modelo autocatalítico.	75

Figura 4.21 Determinação da energia de ativação.	76
Figura 4.22 Espectro por difração de raios X do material Cu - CNT, ao final da redução com Hidrogênio.	77
Figura 4.23 Distribuição de tamanho de partícula de cobre depois da redução, usando difração por laser.	79
Figura 4.24 Distribuição de tamanho de partícula de cobre depois da redução.	80
Figura 4.25. Distribuição de tamanho de partícula de cobre depois da redução.	80
Figura 4,26 Imagem em DIC de uma amostra de cobre compactada a 150MPa e sinterizada a 950°C por 15 min.	83
Figura 4,27 Imagem em DIC de uma amostra de cobre compactada a 150MPa e sinterizada a 650°C por 15 min.	83
Figura 4,28 Imagem em DIC de uma amostra de cobre compactada a 150MPa e sinterizada a 450°C por 300 min.	84
Figura 4.29 Resistividade elétrica medida a temperaturas entre 80 K e 300 K, para o compósito Cu-CNT e Cu.	87
Figura 4.30. Gráficas de carga aplicada (μ N) vs profundidade de penetração (nm) para o nano compósito de Cu-CNT.	89
Figura 4.31. Gráficas da carga aplicada (μ N) x profundidade de penetração (nm) para a pastilha somente de cobre.	90
Figura 4.32. Dureza vs Profundidade de contato para o cobre e Cu-2%CNT.	91
Figura 4.33. Módulo de Elasticidade vs Profundidade de contato para o cobre e Cu-2%CNT.	92
Figura 5.1 Imagens por MET dos nanotubos de carbono.	93
Figura 5.2. Imagens por TEM. Amostra dissociada a 250°C- 2 horas.	95
Figura 5.3. Imagens por TEM. Amostra dissociada a 250°C-3 horas.	96
Figura 5.4. Imagem por MET . Amostra dissociada a 250°C - 4 horas.	96
Figura 5.5 Imagens por MET. Amostra reduzida a 350°C- 30 min.	98
Figura 5.6 Imagens por MET de uma partícula nanométrica do cobre.	99
Figura 5.7 Distribuição do tamanho de partículas do Cu reduzido.	99
Figura 5.8. Imagens por MET do pó Cu2%CNT.	100

Figura 5.9. Imagens por MET do pó Cu-2%CNT.	101
Figura 5.10 Imagens por MET do pó Cu-2% CNT.	102
Figura 5.11. Imagens por MEV. Fractografia da amostra Cu-2% CNT como compactada.	104
Figura 5.12. Imagens por MEV.Fractografia da amostra Cu-2%CNT como compactada.	105
Figura 5.13. Imagens por MET de uma amostra compactada de Cu-2%CNT.	106
Figura 5.14. Imagens por MET de um conjunto de grãos e seus limites respectivos, na amostra sinterizada Cu-2% CNT.	107
Figura 5.15. Imagens por MET,de um cristal de cobre.	108
Figura 5.16. Imagens por MET de um contorno de grão.	109
Figura 5.17. Imagens por MET de pequenos cristais.	110
Figura 5.18. Fractografia MEV - FEG da amostra sinterizada.	111
Figura 5.19. Imagens por MET,de um grão de cobre.	112
Figura 5.20. Imagens por MET da amostra sinterizada.	113
Figura 5.21. Imagens em MEV da superfície de uma amostra sinterizada, com seus correspondentes EDS.	114
Figura 5.22. Mapeamento elementar da amostra sinterizada do nanocompósito	116
Figura 5.23. Mapeamento elementar do carbono e cobre na amostra sinterizada do nanocompósito Cu2%CNT.	
Figura 5.24 Superfície de uma amostra sinterizada de cobre.	117

Lista de tabelas

Tabela 1.1. Comparação de densidade, condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica de vários metais puros e reforçados com fibras de carbono (19).	24
Tabela 4.1 % Dissociação a 250,300,350 e 400°C e diferentes tempos.	65
Tabela 4.2. Tamanho de cristalito do CuO formado em diferentes condições.	67
Tabela 4.3. Prova de arraste do material no forno de redução.	72
Tabela 4.4 Resultados da % de Redução vs Tempo para o CuO a 200, 250, 300 e 350°C.	74
Tabela 4.5 Cálculo da densidade, por picnometria de Hélio do nanocompósito Cu-2% CNT	78
Tabela 4.6 Densidade de corpo verde para amostras de cobre compactadas uniaxialmente.	81
Tabela 4.7 Densidade de corpo verde para amostras de cobre compactadas uniaxialmente a 17,7MPa e isostaticamente a 50,100,150MPa.	82
Tabela 4,8. Cálculo da densidade pelo princípio de Arquimede s da pastilha sinterizada de Cu-2%CNT.	85