



**Martín Emilio Mendoza Oliveros**

**Produção e Caracterização  
Analítico/Estrutural/Propriedades de  
Nanocompósitos Cu-MWCNT**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

**Orientador: Prof. Guillermo Solórzano**

**Co-Orientador: Prof. Eduardo Brocchi**

Rio de Janeiro  
Agosto de 2012



**Martín Emilio Mendoza Oliveros**

**Produção e Caracterização  
Analítico/Estrutural/Propriedades de  
Nanocompósitos Cu-MWCNT**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Guillermo Solórzano**

Orientador  
Departamento de Engenharia de Materiais PUC-Rio

**Prof. Eduardo Brocchi**

Co-Orientador  
Departamento de Engenharia de Materiais PUC-Rio

**Dra. Andrea Porto Carreiro Campos**

Inmetro RJ

**Prof. Célio Albano da Costa Neto**

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

**Profa. Izabel Fernanda Machado**

Universidade de São Paulo - USP

**Profa. Ana Maria Rocco**

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 10 de Agosto de 2012

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 Colômbia UPTC”, Tunja-Colômbia, em 1999. Coursou Especialização em Administração de Empresas na Universidade del Rosário, Bogotá-Colômbia, em 2005. Trabalhou na empresa Peralta Perfileria & Cia.Ltda., na área de Engenharia e Materiais em 2000-2007. Mestre em Engenharia de Materiais e Metalurgia na PUC-Rio. Participou de diversos congressos na área Metalúrgica, Materiais, Metalmeccânica e Produção.

#### Ficha Catalográfica

Mendoza Oliveros, Martín Emilio

Produção e caracterização analítico/estrutural/propriedades de nanocompósitos Cu-MWCNT / Martín Emilio Mendoza Oliveros ; orientador: Guillermo Solórzano ; co-orientador: Eduardo Brocchi. – 2012.

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

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2012.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Nanocompósitos. 3. Nanotubos de carbono. 4. Síntese química. 5. Funcionalização. 6. Sinterização. 7. Spark Plasma sintering (SPS). 8. Nanoidentação. 9. Propriedades de transporte elétrico. I. D'Abreu, José Carlos. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD:620.11

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

## Agradecimentos

Ao meu orientador o Professor Guillermo Solórzano, pelo incentivo, formação, orientações durante todo o doutorado e amizade.

Ao meu co-orientador Professor Eduardo pelas orientações na síntese.

A Doutora Andrea Porto Carreiro Campos pela ajuda nas distintas etapas de caracterização, congressos, correções e grande amizade.

À PUC-Rio, CAPES, CNPq e FAPERJ pelo suporte econômico durante o doutorado.

Ao Professor Luiz Orlando Ladeira (UFMG) pelo fornecimento dos nanotubos de carbono, assim como a discussão dos experimentos de funcionalização e decoração dos nanotubos.

Ao Inmetro, divisão de materiais pelo acesso aos equipamentos de preparação de amostras por FIB para TEM e pelo uso dos microscópios Magellan e Titan.

Ao Prof. Célio Costa e integrantes do laboratório de cerâmicos da UFRJ pelo uso dos equipamentos para compactação a frio.

A Profa. Izabel Machado e o laboratório de fenômenos de superfícies na EPUSP, pelo uso do SPS e testes de nanoindentação. Quero agradecer em especial a Marcelo Bertolete pelo treinamento no SPS, disposição e ajuda em São Paulo.

Ao LabNano e laboratórios de cristalografia e difração de raios X do CBPF, pelo treinamento no TEM e SEM e análises de difração de raios X respectivamente.

As professoras: Elisa Saitovich, Magda Fontes e Dra. Scheilla Carvalho do CBPF, pelas medidas TGA e resistividade elétrica.

Ao Prof. Mauricio Lepienski e MsC. Sara Blunk da Universidade Federal do Paraná, pelas provas de nanoidentificação.

A Profa. Ana Maria Rocco e MsC. Felipe Loureiro da UFRJ, assim como a Profa. Sonia Renaux e Dra Paulina Romero da PUC-Rio pelos testes de funcionalização.

Aos Prof. Lazáro Freire, Marcelo Maia e ao Dr. Dunieskys González, pelas medidas por espectroscopia Raman

Aos doutores Gerónimo Perez da UFF e Donovan Diaz Droguett da Universidade do Chile pelos testes e análises com XPS.

Aos doutores: Martin Persala da FEI, Masahiro Kawasaky da JEOL e Jacques Werckmann da UFRJ-CBPF, pelo apoio na caracterização por STEM e análise por EELS.

A Profa. Maria Isabel Pais da Silva e o Dr. Johnny Huertas do departamento de química da PUC-Rio, pelos ensaios BET e infravermelho.

A Profa. Cecília Vilani da PUC-Rio e ao Prof. Rodrigo Azevedo da UERJ pela disposição do ultrassom de ponteira, assim como discussão sobre dispersão de nanotubos.

Aos professores e funcionários do DEMa, 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, e minha noiva Valéria. Sem eles não poderia estar aqui.

À Dery Esmeralda Corredor, Natasha Sugihiro, Ling Liu, Yutao Xing, Fredy Ferreira pela amizade e apoio e a todos meus amigos e conhecidos, pelo carinho e companheirismo.

## Resumo

Mendoza Oliveros, Martín Emilio; Solórzano, Guillermo e Brocchi, Eduardo. **Produção e Caracterização Analítico/Estrutural/Propriedades de Nanocompósitos Cu-MWCNT**. Rio de Janeiro, 2012. 146p Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nanocompósitos de cobre com nanotubos de carbono (Cu-CNT) são considerados promissores para aplicações em materiais eletrônicos, trocadores de calor e como elementos estruturais. Espera-se que com a adição de CNTs, a matriz de cobre possa melhorar as propriedades mecânicas e de transporte. No presente estudo foram produzidos materiais nanocompósitos de matriz de cobre reforçados 0,5, 2 e 5,0 % em massa de MWCNT. O procedimento parte da funcionalização dos MWCNTs por método de oxidação convencional e microondas, e sua posterior incorporação na solução de nitrato de cobre, dispersão, dissociação e redução in-situ, com atmosfera de hidrogênio. Foram avaliadas soluções dispersantes como a água e THF no processo da síntese. Técnicas de compactação a frio com posterior sinterização convencional e “*Spark Plasma Sintering (SPS)*” foram usadas para produção de pastilhas. Os CNTs funcionalizados pelo método convencional se mostram efetivos para dispersão e decoração quando utilizado THF como solução dispersante. Análises por TEM-EELS indicam a presença de cobre metálico na interface Cu-MWCNT. As pastilhas produzidas por sinterização convencional apresentaram tamanho de grão entre 50 nm e 4 µm, com boa distribuição dos CNTs, assim como uma diminuição na resistividade elétrica em 98% usando 5wt% MWCNT. Por outro lado, as pastilhas produzidas por SPS apresentaram tamanho de grão entre 50nm e 2 µm, com alta segregação e modificação dos MWCNTs nos contornos de grão da matriz, assim como o aumento na resistividade elétrica. Aumento de 139% na dureza e 65.5% no módulo de elasticidade foi observado na amostra contendo 0.5 wt% MWCNTs produzida por SPS, enquanto valores similares ou inferiores foram observados nas outras frações em massa de MWCNTs.

## Palavras- chave

Nanocompósitos; Funcionalização; Síntese Química; Sinterização; Caracterização; TEM; Nanoidentificação.

## Abstract

Mendoza Oliveros, Martín Emilio; Solórzano, Guillermo e Brocchi, Eduardo. **Production and Analytical/Structural/Properties Characterization of Cu-MWCNT Nanocomposites**. Rio de Janeiro, 2012. 146p PhD Thesis – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Copper- multiwall carbon nanotube nanocomposites (Cu-MWCNT) are been considered as a promising material for applications in electronic materials, heat exchanger and structural elements. It is expected that MWCNT addition in a copper matrix can improve the mechanical and transport properties. In this work Cu matrix nanocomposites reinforced with 0,5 wt%; 2 wt%; and 5,0 wt% MWCNT were produced. The procedure starts from the MWCNTs functionalization by conventional oxidation and microwave methods and subsequent incorporation into the copper nitrate solution, dispersion, dissociation, and in-situ reduction in hydrogen atmosphere. Also, it was evaluated water and THF solutions for MWCNTs dispersants. Cold compaction follow by conventional sintering and "Spark Plasma Sintering (SPS)" techniques were used to produce pellets. CNTs functionalized by conventional method are shown effective for dispersing and decorating CNTs when THF was used as dispersant solution. TEM-EELS analyses indicate the presence of metallic copper in the Cu-MWCNT interface. Pellets produced by conventional sintering were in the 50nm - 4  $\mu$ m grain size, with good CNT distribution and decreasing in 98% the electrical resistivity using 5wt% MWCNT. Meanwhile, pellets produced by SPS were in the 50nm - 2 $\mu$ m grain size with high segregation and modification of MWCNTs at the grain boundaries, as well as the increase in electrical resistivity. Increase of hardness 139% and 65.5% in elastic modulus were observed in the sample containing 0.5 wt% MWCNTs produced by SPS, while similar or lower values were observed in the other MWCNTs fractions.

## Keywords

Nanocomposites; Functionalization; Chemical Synthesis; Sintering; Characterization; TEM; Nanoindentation.



## Sumário

1.	Introdução	16
2.	Nanotubos de Carbono	20
2.1	Estrutura Cristalina e Propriedades	20
2.2	Funcionalização dos Nanotubos de Carbono	23
2.2.1	Funcionalização não Covalente	25
2.2.2	Funcionalização Covalente	26
2.3	Dispersão de CNTs Usando Ultrassom	31
3.	Síntese e Processamento de Nanocompósitos Cu-MWCNT	33
3.1	Síntese de Nanocompósitos de Matriz Metálica- Nanotubos de Carbono	34
3.1.1	Decoração dos Nanotubos com Nanopartículas Metálicas	35
3.1.2	Aspectos Termodinâmicos na Etapa de Dissociação do Nitrato de Cobre	37
3.1.3	Aspectos Termodinâmicos na Etapa de Redução dos Óxidos de Cobre.	38
3.2	Compactação do Nanocompósito	40
3.3	Sinterização	41
3.3.1	Sistema Cu-C	42
3.3.2	Sinterização Convencional	44
3.3.3	Sinterização usando <i>Spark Plasma</i>	45
4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão, Técnicas Espectroscópicas, Nanoindentação.	49
4.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	49
4.2	Espectroscopia Raman	56
4.3	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	58
4.4	Nanoindentação	59
5.	Procedimento Experimental	61
5.1	Funcionalização dos Nanotubos de Carbono	62
5.2	Síntese Química dos Nanocompósitos	65

5.2.1	Etapa de Dissociação	65
5.2.2	Etapa de Redução em Atmosfera de Hidrogênio	67
5.3	Produção das Pastilhas	69
5.3.1	Compactação a Frio e Sinterização Convencional	69
5.3.2	Compactação e Sinterização Usando SPS	70
5.4	Caracterização das Amostras	70
5.4.1	Preparação das Amostras para TEM	71
5.5	Medidas de Resistividade Elétrica	72
5.6	Nanoindentação	73
6.	Resultados e Discussão	74
6.1	Funcionalização dos Nanotubos de Carbono	74
6.2	Dispersão dos MWCNTs	88
6.3	Síntese dos Nanocompósitos Cu- MWCNTs em Pó	92
6.3.1	Nanocompósito Usando H <sub>2</sub> O	93
6.3.2	Nanocompósito Usando THF	96
6.4	Processamento dos Nanocompósitos	102
6.4.1	Pastilhas Produzidas por Sinterização Convencional	103
6.4.2	Pastilhas Produzidas por SPS (spark plasma sintering).	113
6.5	Propriedades Mecânicas.	128
6.6	Propriedades de Transporte Elétrico.	132
7.	Conclusões.	135
8.	Recomendações.	138
9.	Referências Bibliográficas.	139

## Lista de Figuras

Figura 2.1	Esquema dos nanotubos de carbono de parede simples e de múltipla parede.	20
Figura 2.2	Esquema da geometria dos nanotubos de parede simples.	21
Figura 2.3	Esquema da molhabilidade de um sólido por um líquido.	24
Figura 2.4	Esquema das partes constitutivas de um surfactante SDS.	25
Figura 2.5	Esquema da formação de grupos funcionais carboxílicos por ataque químico.	28
Figura 2.6	Esquema das diferentes etapas que acontecem no ataque com ácidos.	30
Figura 2.7	Absorbância em função do tempo de ultrassom.	31
Figura 3.1	Esquema das principais técnicas para produção de nanocompósitos de matriz metálica reforçadas com nanotubos de carbono.	33
Figura 3.2	Imagens por TEM da decoração de nanotubos de parede múltipla por nanopartículas de níquel.	35
Figura 3.3	Variação da energia livre de Gibbs vs Temperatura, para as possíveis espécies a serem formadas na dissociação do nitrato de cobre.	38
Figura 3.4	Variação da energia livre de Gibbs vs Temperatura, para redução de óxidos de cobre usando hidrogênio.	39
Figura 3.5	Diagrama de estabilidade de espécies. $pH_2$ vs $pH_2O$ .	40
Figura 3.6	Esquema dos processos de densificação.	41
Figura 3.7	Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Cu-C.	43
Figura 3.8	Diagrama de fases do sistema cobre - oxigênio.	44
Figura 3.9	Esquema do processo SPS.	46
Figura 3.10	Gráfico de algumas variáveis de controle durante o processo SPS.	47
Figura 4.1	Esquema geral do TEM- STEM com respectivos modos analíticos EDS; EELS.	49
Figura 4.2	Sinais gerados quando um feixe incidente de alta energia interage com a amostra.	50
Figura 4.3	Esquema geral de um TEM.	52
Figura 4.4	Esquema dos modos básicos de operação de um TEM.	52
Figura 4.5	Esquema experimental EELS – EFTEM.	54

Figura 4.6	Espectros padrão EELS	55
Figura 4.7	Esquema dos processos de espalhamento Raman: stokes e anti-stokes.	56
Figura 4.8	Esquema do espectro Raman para nanotubos de carbono.	57
Figura 4.9	Curvas características do ensaio de nanoindentação.	59
Figura 5.1	Esquema geral do procedimento de síntese, processamento e caracterização dos nanocompósitos.	61
Figura 5.2	Vidraria usada na funcionalização convencional com agitação magnética e aplicação de temperatura em condição de refluxo.	62
Figura 5.3	Ultrassom de ponteira usado para dispersão dos MWCNTs.	66
Figura 5.4	Esquema da obtenção do precursor de óxido de cobre junto com os nanotubos de carbono.	67
Figura 5.5	Linha experimental usada para o processo de dissociação.	67
Figura 5.6	Esquema da linha de redução.	68
Figura 5.7	Linha experimental usada para redução.	68
Figura 5.8	Prensa usada para compactação uniaxial e prensa usada para compactação isostática a frio.	69
Figura 5.9	Imagem do equipamento SPS.	70
Figura 5.10	Imagens da sequencia de preparação das amostras para TEM, usando FIB.	72
Figura 5.11	Imagem do criostato utilizado para introduzir o porta amostras.	72
Figura 6.1	Imagens em TEM dos MWCNTs como recebidos.	74
Figura 6.2	Imagens em TEM dos MWCNTs funcionalizados pelo método convencional	75
Figura 6.3	Imagens em TEM em campo claro dos MWCNTs funcionalizados por microondas.	76
Figura 6.4	Espectros Raman comparativos dos MWCNTs.	77
Figura 6.5	Espectros de difração de raios X dos MWCTs sem tratamento e com tratamento de funcionalização.	78
Figura 6.6	Espectros de difração de raios X dos MWCTs.	79
Figura 6.7	Isotermas de adsorção no ensaio BET.	80
Figura 6.8	Distribuição de poros ensaio BET.	81
Figura 6.9	Espectros por FTIR dos MWCNTs.	82
Figura 6.10	Espectros XPS.	84
Figura 6.11	Relação O/C em percentagem de cada amostra.	84

Figura 6.12	Espectro XPS de alta resolução C1s.	85
Figura 6.13	Curvas TG vs Temperatura para os MWCNTs.	86
Figura 6.14	Curvas DSC para os MWCNTs.	87
Figura 6.15	Potencial Z vs pH para os MWCNTs.	88
Figura 6.16	Dispersão dos MWCNTs tratados pro FC e FM em água e THF.	89
Figura 6.17	Mistura dos nanotubos com o nitrato de cobre e THF.	90
Figura 6.18	Nanocompósito Cu- MWCNT em pó.	93
Figura 6.19	Interface Cu-MWCNT.	94
Figura 6.20	Decoração de um MWCNT por nanopartículas de cobre.	95
Figura 6.21	Espectro Raman da amostra Cu- 2 wt% MWCNT em pó.	96
Figura 6.22	Nanocompósito em pó Cu- 2 wt% MWCNT usando MWCNTs pela FC.	97
Figura 6.23	Análise por EDS das nanopartículas de cobre.	97
Figura 6.24	Histograma de distribuição de tamanho de partícula.	98
Figura 6.25	Imagens em campo claro e alta resolução de uma nanopartícula de cobre envolta por uma camada de carbono.	98
Figura 6.26	Representação da molécula de THF.	99
Figura 6.27	Imagem em alta resolução, observando a interface entre o cobre e o nanotubo.	99
Figura 6.28	Imagem de uma pastilha produzida por sinterização convencional.	103
Figura 6.29	Difratograma de raios X para o cobre e os nanocompósitos Cu-MWCNT.	104
Figura 6.30	Imagens em TEM de uma amostra contendo 5 wt% MWCNTs.	105
Figura 6.31	Imagens por TEM da amostra Cu-2 wt% MWCNT.	106
Figura 6.32	Imagem em HRTEM observando os planos atômicos do cobre.	107
Figura 6.33	Imagem por TEM mostrando campos de deformação e discordâncias na matriz do cobre.	107
Figura 6.34	Imagem por feixe de íons de Ga do cobre.	108
Figura 6.35	Imagens por TEM, STEM da amostra Cu-5 wt% MWCNTs preparada por FIB.	109
Figura 6.36	Imagens mostrando o contraste dos MWCNTs inseridos na matriz de cobre.	110
Figura 6.37	Espectro Raman da amostra para tem Cu-2 wt% MWCNT.	111
Figura 6.38	Espectro EELS da interface Cu-MWCNT.	112

Figura 6.39	STEM-Nanocompósito Cu-2wt% MWCNT.	113
Figura 6.40	Imagem da pastilha após sinterização por SPS.	114
Figura 6.41	Imagens por FIB das amostras de cobre puro sinterizadas por SPS.	114
Figura 6.42	Gráficos de controle durante o processo de sinterização	115
Figura 6.43	Curvas da temperatura e taxa de deslocamento dos materiais sinterizados em função do tempo de sinterização.	116
Figura 6.44	Difratograma de raios X para o cobre e os nanocompósitos Cu-MWCNT sinterizados por SPS.	118
Figura 6.45	Imagens em MEV e feixe de íons de gálio.	119
Figura 6.46	Mapeamento elemental usando EDS da lamela preparada para TEM por FIB	119
Figura 6.47	Imagens por TEM, STEM da amostra Cu- 5% wt% MWCNT.	120
Figura 6.48	Imagens por TEM observando o carbono entre os contornos de grão da matriz de cobre.	121
Figura 6.49	Imagens por TEM, STEM da amostra Cu- 0,5 wt% MWCNT.	122
Figura 6.50	Imagens em alta resolução HRSTEM da amostra Cu- 5% wt% MWCNT.	123
Figura 6.51	Raman da amostra Cu-0,5 wt% MWCNT sinterizada por SPS.	124
Figura 6.52	Caracterização STEM-EELS região 1.	125
Figura 6.53	Caracterização STEM-EELS região 2.	125
Figura 6.54	Mapeamento elemental por EFTEM	126
Figura 6.55	Curvas de modulo de elasticidade reduzido (GPa) e dureza (GPa) em função da profundidade de contato.	129
Figura 6.56	Modulo de elasticidade vs fração volumétrica dos MWCNTs.	129
Figura 6.57	Dureza vs fração volumétrica dos MWCNTs.	130
Figura 6.58	Resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras produzidas por SPS.	132
Figura 6.59	Resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras produzidas por sinterização convencional.	133

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Comparação de distintas propriedades dos CNTs comparados com outros materiais.	23
Tabela 6.1	Tabela 6.1 Intensidade, posição e área das bandas Raman D, G e G'.	77
Tabela 6.2	Resultados da análise de área superficial por BET dos MWCNTs.	81
Tabela 6.3	Propriedades físicas da água e THF	90
Tabela 6.4	Densidade teórica dos nanocompósitos.	103
Tabela 6.5	Densidade das pastilhas por sinterização convencional	103
Tabela 6.6	Densidade das pastilhas por SPS	117
Tabela 6.7	Valores da resistividade elétrica para as amostras sinterizadas por SPS.	132
Tabela 6.8	Valores da resistividade elétrica para as amostras por sinterização convencional.	134