

## 5.

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

Neste capítulo será descrita a metodologia experimental para a produção dos nanocompósitos e sua respectiva caracterização. Um esquema geral do procedimento é apresentado na figura 5.1.

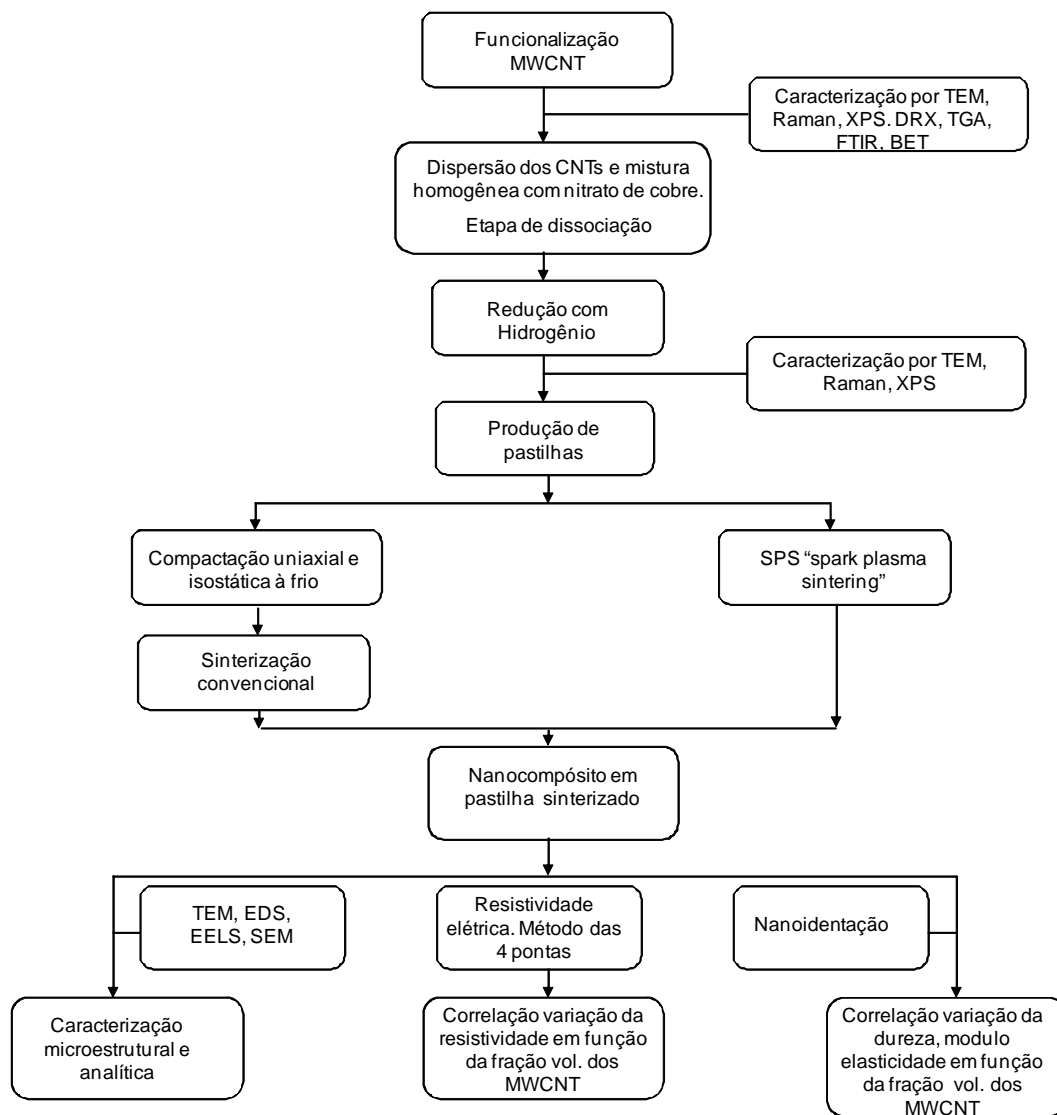


Figura 5.1 Esquema geral do procedimento de síntese, processamento e caracterização dos nanocompósitos.

## 5.1

### Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos usados nesse trabalho foram os de parede múltipla (MWCNTs), os quais foram fornecidos pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). A produção dos MWCNTs foi feita por deposição química de vapor (CVD) usando ferroceno como catalizador e etileno como fonte de carbono. A purificação foi feita por oxidação térmica a 390 °C e refluxo em HCl (6M) para remoção das partículas da catálise e carbono amorfo.

Como foi explicada nos capítulos anteriores, a funcionalização dos CNTs torna-se necessária para poder incorporar nanopartículas metálicas em sua superfície, melhorando a interface matriz – CNT e ajudando em sua dispersão dentro da matriz. Neste trabalho foram analisados dois métodos de funcionalização por ataque químico (oxidação): o primeiro por funcionalização convencional utilizando ácidos, e o segundo, funcionalização com microondas visando seus efeitos pós- funcionalização, e sua influência na síntese química, junto com o cobre. A funcionalização convencional foi baseada no trabalho de Tuan anh Pham et al. [33] e E.G. Castro et al [34]. Seis gramas de nanotubos foram imersos numa mistura 6M de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em proporção 1:3 (v/v) por 6 horas, em condição de refluxo e agitação magnética. A temperatura durante o processo foi mantida em 80 °C. Posteriormente a solução foi centrifugada (5500 rpm) para separar os nanotubos do ácido, (fig 5.2). Os CNTs foram lavados em água deionizada por várias vezes, até atingir pH 7, então finalmente foram colocados para secar em estufa a 80 °C durante 24 h.

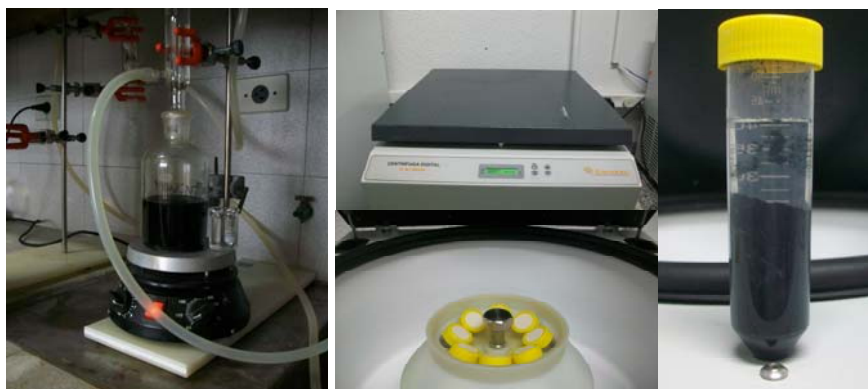


Figura 5.2 (a) Vidraria usada na funcionalização convencional com agitação magnética e aplicação de temperatura em condição de refluxo (Imagem da esquerda). (b) Centrifugadora usada para separação dos CNTs.

A funcionalização usando micro-ondas foi baseada no trabalho de P. Ciambelli et al. [41]. Dois gramas de nanotubos em estado purificado foram impregnados por uma solução  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  em proporção 1:1 (v/v). A solução foi tratada dentro de um equipamento por microondas marca Milestone, modelo Start Synth, aplicando ciclos de 550 watts de potencia por 1 minuto com 10 segundos de pausa. Estes ciclos foram repetidos até atingir um tempo total de 15 minutos. Posteriormente a solução ácida foi neutralizada com  $\text{Na}(\text{OH})$  e lavada com abundante água deionizada até atingir  $\text{pH} = 7$ . Finalmente eles foram secados em estufa a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h.

Os nanotubos foram caracterizados como recebidos e após funcionalização usando as seguintes técnicas:

- Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), para verificar morfologia, cristalinidade e defeitos. Foi usado um microscópio Jeol 2010 de 200 kV com filamento  $\text{LaB}_6$ . As amostras para microscopia de transmissão foram preparadas pelo método convencional de mistura de poucos miligramas de CNTs em álcool isopropílico com posterior agitação em ultrassom convencional (45 Watts) por 15 min. Uma gota dessa solução dispersa foi colocada sobre uma grade de níquel, com filme de carbono contínuo, tipo “lacey”.
- Espectroscopia Raman (ER), com a finalidade de verificar a qualidade estrutural e incremento de defeitos dos CNTs durante o processo. O espectrômetro Raman utilizado neste trabalho foi um Raman confocal da NT-MDT, tipo Ntegra spectra equipado com detector CCD e com um microscópio óptico com lente objetiva 100X e abertura numérica = 0,7, utilizados para focalizar o feixe do laser na amostra e coletar a luz retroespalhada. As condições de obtenção dos espectros foram: comprimento de onda do laser azul igual a 473 nm, potência de 135  $\mu\text{Watt}$  e tempo de aquisição de 50s. Para calibração do equipamento foi utilizado silício com pico principal em  $520,1\text{ cm}^{-1}$  podendo atingir resolução espectral de  $0,1\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas dispersando poucos miligramas na superfície do substrato silício, aplicando uma baixa pressão em forma de sanduíche para garantir que

elas fossem o mais plana possível. Varreduras detalhadas desde 300  $\text{cm}^{-1}$  a 3500  $\text{cm}^{-1}$  foram realizadas em cada amostra.

- Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) para medida da extensão da superfície oxidada e estado de oxidação. Um equipamento Escalab 250 Xi foi utilizado com passo de energia de 100 eV, para um ruído de fundo e 25 eV para os elementos de interesse. O tempo de aquisição por espectro foi de 50 ms, com dez varreduras por espectro. A preparação das amostras foi realizada simplesmente espalhando os CNTs no porta amostras e deixando-os o mais plano possível.
- Difração de raios X (DRX) foi usada para avaliar a cristalinidade e fases presentes, usando um difratômetro de raios X marca X' PERT PRO da Panalytical, com geometria Bragg-Brentano e anodo de Cu ( $K\alpha$ ). As condições de trabalho foram tensão de 40kV e corrente igual a 40 mA, monocromador de grafite e taxa de varredura de  $0,02^\circ/5$  s. Os espectros foram analisados no software Topas e ajustados pelo método de Rietveld, para determinar tamanho de cristalito. Essa análise foi feita com restrição no pico principal de difração para observar as diferenças entre os materiais.
- Análises termogravimétricas TGA/DSC para estudar a estabilidade térmica dos CNTs. Estas análises foram realizadas no equipamento Shimadzu TA-50WSI. A temperatura avaliada variou desde a temperatura ambiente até 900  $^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  e atmosfera inerte de Argônio.
- Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para caracterização dos grupos funcionais presentes. As análises na região do infravermelho foram efetuadas num espectrofotômetro Magna 560 da Nicolet. As análises foram executadas na região de 250 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Para a preparação das amostras foi usado uma mistura de KBr /MWCNTs em proporção 1:100. As pastilhas foram compactadas usando uma matriz de aço e prensadas uniaxialmente com uma carga de 2 Ton. A massa das pastilhas foi de 0,0150 g em média.

- Para as medidas de área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) e do volume de poros pelo método BJH (Barrett- Joyner-Halenda), foi usado um aparelho ASAP 2010 V5.02 da Micromeritics. As amostras foram previamente secas em estufa a 100 °C .
- As medidas de potencial Z foram feitas num equipamento marca Zetameter 40. Para o ajuste do pH foi usado um pHmetro digital da Digimed modelo DM-22. Para os ensaios, 50 mg de MWCNTs como recebidos e funcionalizados foram dispersos por ultrassom em 100 ml de uma solução de NaCl 1mM. O ajuste do pH foi feito com HCl e NaOH 0,1M. Cinco medições do potencial Z foram realizadas para cada pH da solução.

## 5.2

### Síntese Química dos Nanocompósitos

O processo de síntese química baseia-se no método reportado por Mendoza, M.E. [25,109] com a modificação no tipo de nanotubos, assim como no uso de surfactantes.

Como foi explicado no primeiro capítulo, um dos objetivos é avaliar a influência da fração em massa ou volumétrica dos MWCNTs nas propriedades dos nanocompósitos. As frações em massa de nanotubos utilizadas foram 0,5%, 2% e 5% .

#### 5.2.1

##### Etapa de Dissociação

Para a síntese do nanocompósito em pó foi utilizado nitrato de cobre hidratado  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  com pureza > 99%, e os MWCNTs em estado purificado previamente funcionalizados. O processo consiste na mistura homogênea do nitrato de cobre em solução junto com os nanotubos de carbono.

Primeiro os nanotubos foram dispersos em dois tipos de soluções diferentes: água deionizada e tetrahydrofurano (THF). O THF foi do tipo analítico P.A., com pureza de 99% adquirido na Vetec/Sigma Aldrich. A quantidade de água deionizada foi de 50 mL e a quantidade de THF usado foi de 150 mL.

Os nanotubos de carbono foram dispersos nas respectivas soluções usando um equipamento de ultrassom de ponteira marca Cole Parmer Ultrasonicator Processor, com potência de 750 W. A amplitude usada foi de 40 %, com ciclos de agitação de 20 s. de ultrassom e 5 s. de parada. Esses ciclos foram repetidos até completar 15 min no intervalo total. Posteriormente foi adicionado o nitrato de cobre na quantidade necessária para obter ao final os nanocompósitos com as diferentes frações em massa na solução contendo os nanotubos de carbono.



Figura 5.3 Ultrassom de ponteira usado para dispersão dos MWCNTs

Para dispersão dos MWCNTs junto com o cobre em solução foram alternados ultrassom de ponteira e agitação magnética. O ciclo de ultrassom com ponteira foi o mesmo descrito anteriormente. Uma vez completados os 5 min, a solução foi submetida à agitação magnética por adicionais 5 min. Essa intercalação foi repetida até completar um total de 30 min. A solução dispersa contendo íons de cobre e MWCNTs foi deixada em repouso por 48 horas para evaporação da água e THF respectivamente.

O co-produto  $\text{CuO} + \text{CNT}$  se forma diretamente a partir do aquecimento da solução previamente preparada, usando uma manta aquecedora para garantir uma distribuição de calor uniforme à solução, mantida a  $250^{\circ}\text{C}$  por 2 horas em atmosfera aberta.

### **Linha experimental**

Na seguinte figura se apresenta o esquema de obtenção do precursor  $\text{CuO}$ -MWCNT:

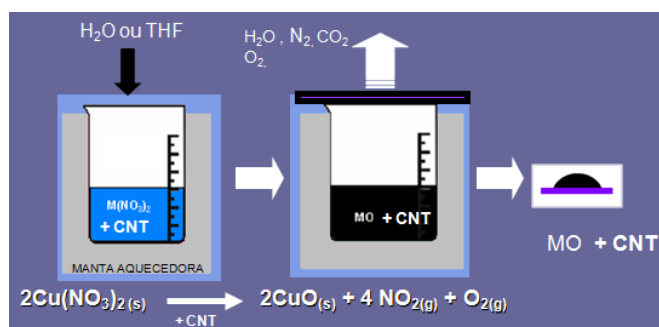


Figura 5.4 Esquema da obtenção do precursor de óxido de cobre junto com os nanotubos de carbono.

A linha experimental usada para o processo de dissociação pode ser observada na figura:



Figura 5.5. Linha experimental usada para o processo de dissociação.

### 5.2.2

#### Etapa de redução em Atmosfera de Hidrogênio.

Uma vez obtido o óxido de cobre junto com os nanotubos de carbono em diferentes frações em massa, que foram separados em recipientes de alumina e introduzidos num forno tubular com atmosfera controlada. As variáveis usadas na etapa de redução foram 350°C por 30 min em atmosfera de hidrogênio puro, com um fluxo de 200scm (centímetros cúbicos por minuto) e pressão de 1 atm. Para evitar a re-oxidação no momento de retirar as amostras do forno, foram resfriadas em atmosfera de hidrogênio até atingir 120 °C.

**Linha experimental.** O equipamento usado para a redução do óxido foi um forno tubular com circulação controlada de argônio e hidrogênio (figuras 5.6 e 5.7).

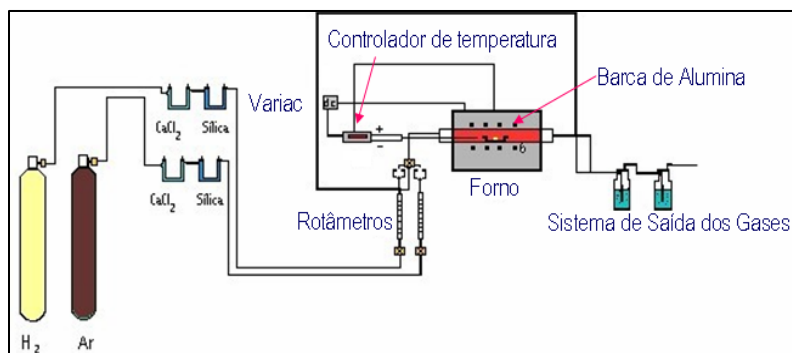


Figura 5.6 Esquema da linha de redução.



Figura 5.7 Linha experimental usada para redução.

O material obtido foi caracterizado por análise de Raios X, espectroscopia Raman e XPS com os equipamentos anteriormente mencionados. Foram utilizados um microscópio eletrônico de transmissão com fonte de emissão de campo (FEG) marca Jeol 2100-F operado a 200 kV, equipado com espectroscopias por EDS e por EELS, com capacidade de imagem por campo escuro anular em alto ângulo, assim como um microscópio de transmissão de alta resolução com fonte de emissão de campo Titan da FEI, operado a 300 kV, com câmera CCD 2K x 2K, equipado com EDS de 136 meV marca EDAX, EELS e corretor de aberração esférica no modo STEM. A preparação das amostras seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente para os nanotubos de carbono funcionalizados.



### 5.3

#### Produção das Pastilhas

Uma vez produzido o nanocompósito em pó, este foi compactado e sinterizado por dois métodos a serem descritos na sequência. Para cada fração em massa de nanotubos de carbono foram produzidas três pastilhas por cada método, para sua respectiva caracterização.

##### 5.3.1

#### Compactação a Frio e Sinterização Convencional

O nanocompósito em pó foi compactado usando uma matriz de aço de 15 mm de diâmetro interno. Inicialmente foi aplicada pressão uniaxial a frio de 17,7 MPa, e posteriormente pressão isostática de 150 MPa. As pastilhas compactadas tinham formato cilíndrico de 15mm de diâmetro e aproximadamente 2,5 mm de espessura. Os equipamentos usados podem ser visualizados na figura 5.8



Figura 5.8 Prensa usada para compactação uniaxial (imagem esquerda) e prensa usada para compactação isostática a frio (imagem direita).

A sinterização das pastilhas compactadas foi realizada no forno tubular descrito na seção 5.1.2, com fluxo de argônio de 1000sccm e hidrogênio de 400 sccm. A temperatura de sinterização foi 850°C por 30 min.

### 5.3.2

#### Compactação e Sinterização Usando SPS (*Spark Plasma Sintering*)

Esse processo foi realizado usando um equipamento Dr. Sinter lab SPS 1050 (figura 5.9). Pastilhas de 20 mm de diâmetro e 2,5 mm de espessura foram produzidas usando uma matriz de grafite. Folhas de grafite impregnadas com nitreto de boro hexagonal foram usadas dentro da matriz para facilitar a extração das pastilhas, assim como para retardar ou prevenir difusão entre pastilha e matriz. As condições de sinterização foram: temperatura de 600 °C por 5 min, com taxa de aquecimento de 100 °C/min, pressão de compactação de 70 MPa e vácuo de  $10^{-3}$  Torr.



Figura 5.9 Imagem do equipamento SPS mostrando a câmara onde é colocada a matriz de grafite contendo o nanocompósito em pó.

### 5.4

#### Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas principalmente usando microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e transmissão- varredura (STEM). Além dos microscópios mencionados na seção 5.2.2 foi usado também um microscópio eletrônico de varredura (SEM) da FEI modelo Magellan, equipado com detector anular em campo escuro o qual tem possibilidade de trabalhar a 4 kV. Estudos de composição química foram realizados usando EDS e EELS.

Para determinar a densidade dos nanotubos, do cobre em pó e das pastilhas foi usado picnometria de Hélio em um equipamento Micrometrics AccuPyc 130.

### 5.4.1

#### Preparação das Amostras para TEM

Uma etapa fundamental na análise por TEM é a preparação das amostras. Inicialmente foi feita a preparação via métodos convencionais, mas devido a sua dificuldade e possível influência na presença dos nanotubos de carbono foi realizada uma preparação mais avançada usando feixe de íons focalizado.

##### **Método convencional.**

As pastilhas sinterizadas foram submetidas a polimento mecânico por lixamento (lixa número 120 a 1200) e usando pasta de diamante (6  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ ) até obter uma superfície plana especular com espessura na ordem de 100 a 120  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, discos de três mm de diâmetro foram cortados com um punção manual. Desbaste micro-mecânico usando um equipamento dimpler da marca Gatan foi realizado até obter uma espessura na ordem de 5-20 micrometros. As amostras foram submetidas a polimento/ataque eletrolítico a jato duplo, em equipamento Tenupol, usando uma solução de ácido ortofosfórico/água (70%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -30%  $\text{H}_2\text{O}$ ). As condições foram: temperatura ambiente, 15 V, 0,2 A por 15 s. Finalmente as amostras foram afinadas até furar usando íons de argônio num equipamento Gatan duo Mill, com voltagem de operação de 4 kV.

##### **Preparação de amostras usando feixe de íons focalizado (FIB) “*Focused ion beam*”.**

Preparação de amostras para MET foram realizadas em um FIB da FEI equipado com um duplo feixe (feixe de elétrons e feixe de íons de gálio), modelo Nova Nanolab 600.

Inicialmente a superfície da amostra a ser retirada foi protegida com um depósito de platina, usando feixe de elétrons a tensão de 20 kV e corrente de 0,84 nA. Posteriormente foi feito um desbaste grosso (“*regular cross section*”) de 22  $\mu\text{m}$  de comprimento, 10  $\mu\text{m}$  de largura e 8  $\mu\text{m}$  de profundidade, usando íons de gálio a 20 kV e 15 nA. Afinamento da lamela (“*cleaning cross section*”) foi realizado diminuindo a corrente para 1,1 nA. Posteriormente a amostra foi cortada e fixada na grade para TEM usando novamente o depósito de platina. Finalmente a amostra foi afinada até uma espessura menor de 100 nm, usando feixe de íons de

gálio a 5 kV e 70 pA. Nesse estágio a amostra está pronta para ser observada no TEM. O esquema da preparação pode ser visualizado na figura 5.10.

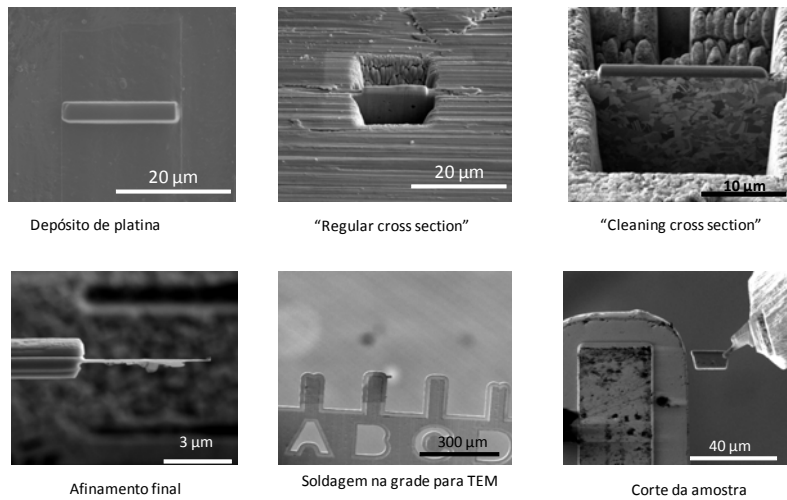


Figura 5.10 Imagens da sequência de preparação das amostras para TEM, usando FIB.

## 5.5

### Medidas de resistividade elétrica.

As medidas de resistividade elétrica foram feitas num aparelho marca Janis, usando uma ponte de resistência com corrente alterna e um controle de temperatura marca lakeshore com sensor marca Cernox. As provas foram feitas a baixa temperatura, numa faixa de 80 K a 300 K, usando nitrogênio líquido e He líquido como meio de resfriamento. A preparação das amostras consiste no desbaste e polimento das pastilhas sinterizadas até atingir um retângulo de 10 mm de comprimento por 0,5 mm de largura, com espessura uniforme menor que 150 µm para evitar efeitos de ruído à baixa temperatura (figura 5.11).



Figura 5.11. Imagem da esquerda corresponde ao criostato utilizado para introduzir o porta amostras (imagem central). A imagem da direita corresponde à amostra do nanocompósito já fixada com os fios condutores da porta amostra utilizando tinta prata condutiva de alta pureza.

## 5.6

### **Nanoindentação.**

As amostras testadas foram previamente preparadas com polimento mecânico (lixa número 120 a 1200) e com pasta de diamante ( $6\ \mu\text{m}$  a  $1/4\ \mu\text{m}$ ). Elas foram limpas com álcool isopropílico e secadas com nitrogênio antes de colocar no equipamento.

As propriedades mecânicas foram determinadas utilizando o equipamento Nanoindenter®XP da MTS Instruments. Para medir a dureza e determinar o módulo de elasticidade foi utilizado o método de Oliver e Pharr incorporado no programa TestWorks 4 da MTS Systems Corporation.

Vinte e cinco indentações com espaçamento de  $100\ \mu\text{m}$  entre elas, dispostas numa matriz (3 x 3) foram realizadas com um penetrador Berkovich. Os ensaios foram realizados com carga de 400 mN e 12 ciclos de carga-descarga em todas as amostras, atingindo uma profundidade máxima de 400nm. A função de área do equipamento foi calibrada com uma amostra padrão de quartzo. As provas foram feitas a temperatura ambiente.