

5 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão

Considerando o tamanho nanométrico dos produtos de síntese e que a caracterização por DRX e MEV não permitiram uma identificação da alumina dispersa no compósito, houve a necessidade de uma caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão. Desse modo, este capítulo tem como objetivo fornecer uma breve descrição sobre o MET, incluindo as técnicas empregadas para a caracterização, assim como também ilustrar e fornecer algumas informações adicionais sobre as amostras iniciais (óxidos coformados) e resultantes (amostras coreduzidas) no decorrer da pesquisa.

5.1. Princípios de Microscopia eletrônica de transmissão(MET) ncípios de MET ^[37]

MET é uma ferramenta indispensável na caracterização de materiais em escala nanométrica e ou subatômica. Sua capacidade de resolução é da ordem de angstroms, sendo versátil, pois pode ser aplicada não apenas para estudos morfológicos, mas também cristalográficos, através da difração de elétrons, e químicos, através das diversas técnicas analíticas como a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDXS) e a de perda de energia dos elétrons (EELS).

As imagens são formadas quando o feixe de elétrons atravessa uma amostra fina e os feixes transmitido e difratados são detectados. Na interação do feixe com a amostra ocorrem mudanças na amplitude e na fase das ondas eletromagnética. As mudanças na amplitude permitem a formação do contraste por difração, enquanto as mudanças de fase originam o contraste de fase, todos dependendo diretamente da distribuição de intensidade ^[11]

O contraste por difração é baseado na mudança de amplitude das ondas eletromagnética depois que o feixe de elétrons é difratado nos planos de uma amostra cristalina. Se apenas o feixe transmitido for escolhido para contribuir na formação da imagem, esta imagem é chamada de campo claro. Por outro lado, se

apenas os feixes difratados em um plano específico são selecionados para contribuir na formação da imagem, esta imagem é chamada de campo escuro. O esquema de seleção dos feixes que vão contribuir na formação da imagem é ilustrado na Figura 63. Para evitar aberrações devido à diferente inclinação do feixe, costuma-se trabalhar inclinando o feixe incidente de modo que o feixe difratado esteja no centro do eixo óptico. Esta configuração chama-se campo escuro centrado como apresentado na Figura 63c. O contraste de difração é de extrema importância em amostras metálicas, pois trazem informações principalmente dos defeitos característicos devido aos campos de deformação.

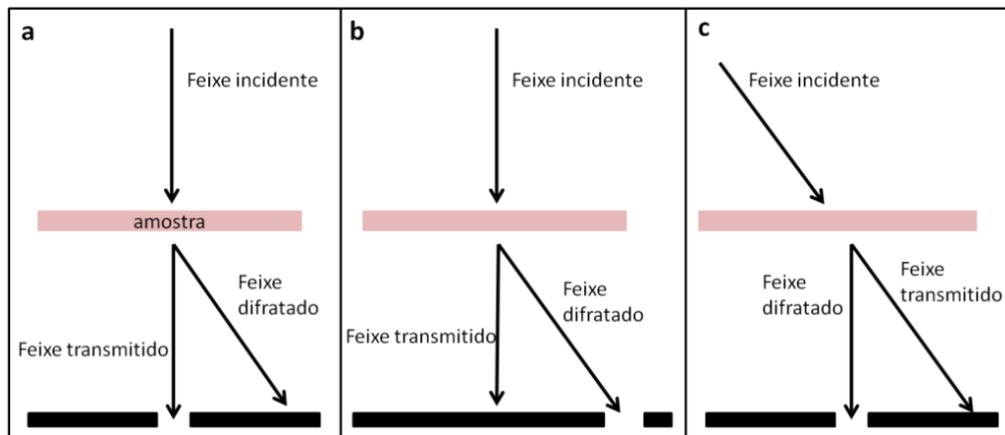


Figura 63 - Esquema dos feixes coletados para formação da imagem (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) campo escuro centrado

Por outro lado, o contraste de fase é gerado na interferência entre as fases dos feixes. Para isso, selecionam-se vários feixes difratados para contribuir na formação da imagem.

5.2. Padrões de difração

O padrão de difração é um padrão de interferência característico da estrutura da amostra formado devido à interação do feixe de elétrons incidente com a sua estrutura atômica. As características básicas são apresentadas na Figura 64.

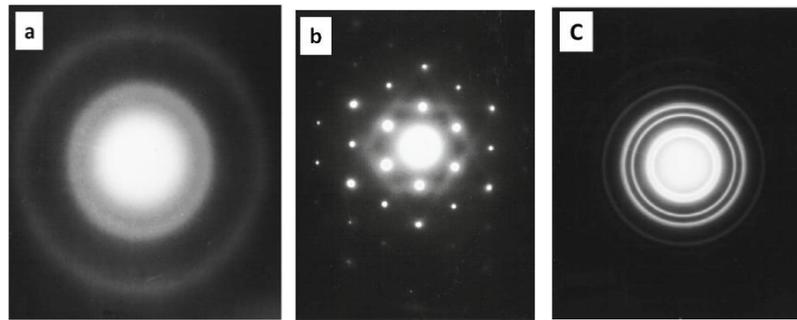


Figura 64 - Padrões de difração típicos: a) Material amorfo, b) monocristalino e c) policristalino. ^[37]

Na Figura 64a é apresentado um padrão característico de um material amorfo. Note que, devido à desorganização da estrutura atômica, o feixe incidente é difratado aleatoriamente, produzindo anéis difusos. Por outro lado, materiais cristalinos difratam mantendo a periodicidade do cristal, formando “spots”, ou seja, pontos definidos pela convergência de feixes difratados específicos. Na Figura 64b e 65c, são apresentados padrões de difração de mono e policristais respectivamente. Note que em 64b a organização dos spots reflete uma estrutura cristalina perfeitamente ordenada. Porém, se vários monocristais contribuem para formação do padrão, a sobreposição de vários padrões monocristalinos resulta em um padrão de anéis, por tanto característica de materiais nanoestruturados policristalinos. A distância do spot no padrão de difração (g) é inversamente proporcional a distancia interplanar (d) do plano atômico referente à difração. Deste modo pode se indexar o padrão de difração de um dado cristal.

5.3. Microanálise no MET- Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDXS)

A microscopia eletrônica analítica foi aplicada através de análises pontuais e mapeamento dos elementos químicos por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDXS), no modo varredura (STEM). Neste modo, o feixe incidente é focalizado por lentes eletromagnéticas de modo a convergir na amostra. Este feixe varre a amostra e o feixe transmitido e os difratados são coletados por detectores. A imagem é formada devido à diferença de intensidade do sinal transmitido. A

análise por EDXS é realizada devido à coleta dos raios x produzidos na interação do feixe com os átomos presentes na região em torno de cada ponto de varredura. Deste modo, uma das opções é formar a imagem a partir da coleta dos raios X, de modo a formar um mapa representativo da variação espacial da composição de cada elemento presente na amostra. A técnicas de STEM apresentou especial relevância para as caracterizações tanto dos óxidos co-formados quanto amostras reduzidas, uma vez que permitiu agregar informações complementares no que diz respeito à distribuição da fase Al_2O_3 nesses materiais.

5.4. Resultados

Conforme a sequência da pesquisa, serão apresentados os resultados da caracterização dos óxidos co-formados, e na sequência os resultados das análises do pó reduzido.

5.4.1. Etapa da dissociação: Óxidos de Cu, Ni e Al_2O_3 coformados

5.4.1.1.1. Óxido coformado B1: $89\text{CuO}/10\text{NiO}-1\text{Al}_2\text{O}_3$

Imagens em campo claro/escuro das nanopartículas do óxido co-formado são apresentadas na Figura 65. Nestas imagens é possível observar partículas bem definidas, mas também alguns aglomerados, de distribuição heterogênea. Note que na Figura 65b é mais fácil medir o tamanho de partícula, apresentado na Figura 66

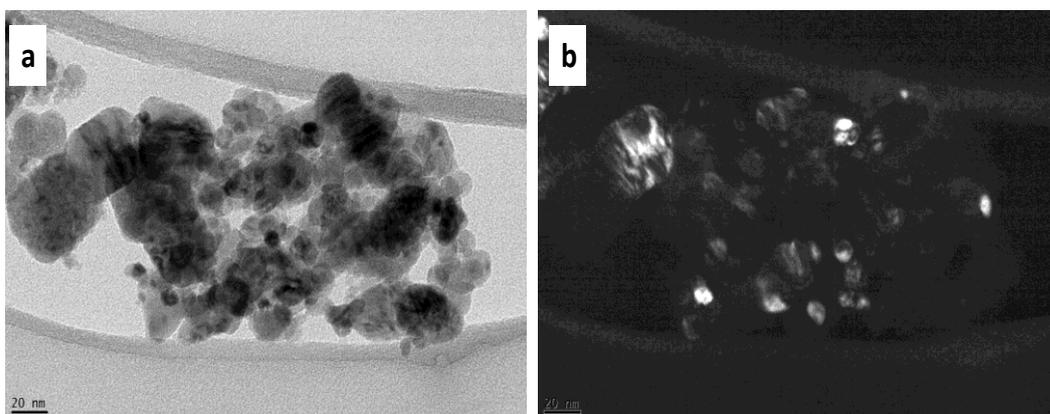


Figura 65 - Imagens de MET do óxido B1 em campo claro (a) e campo escuro (b).

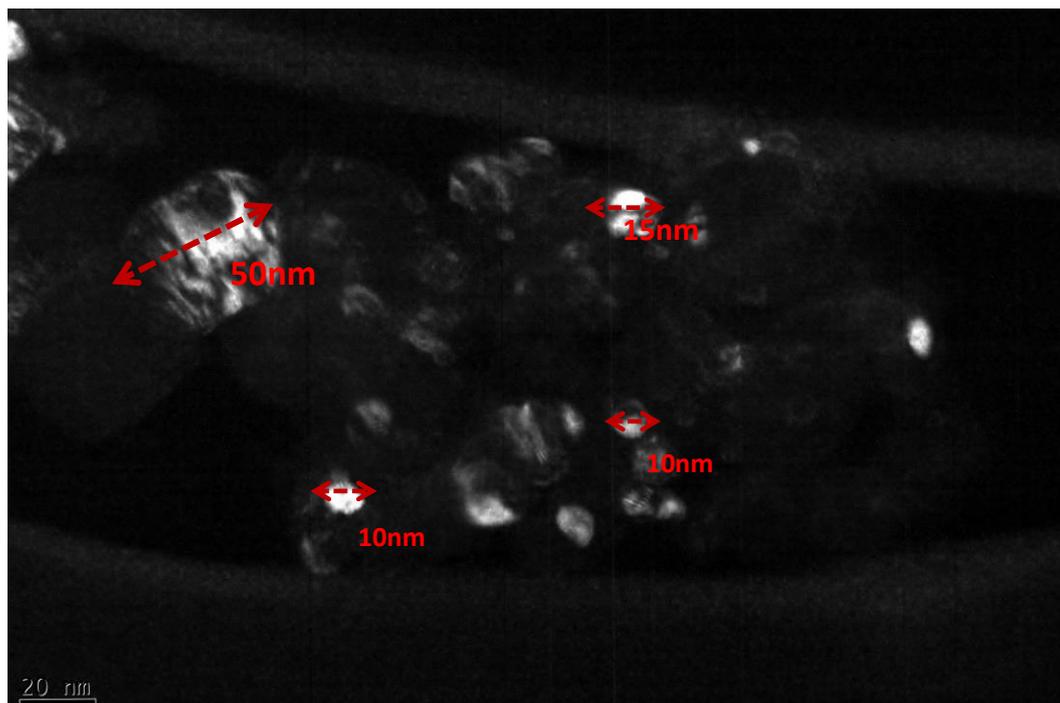


Figura 66 - Imagem ampliada da Figura 65 (b)

Na Figura 66 pode se observar nanopartículas de tamanhos similares, variando entre 10 a 20nm, com algumas exceções de partículas com tamanho maior, próximo de 50nm. Os tamanhos foram medidos no software Digital Micrograph. Os tamanhos de partícula dos óxidos coformados obtidos por rota química foram similares aos encontrados na literatura ^[11,23]. Em um trabalho similar realizado por Cortez e colaboradores^[18] através da síntese por rota química os valores de partícula são da mesma ordem dos encontrados nesta pesquisa, estando entre 20 e 50 nm.

Para avaliar a distribuição dos elementos presentes na amostra e tentar localizar a Alumina, foi realizado um mapeamento dos elementos químicos por EDXS, como mostrado na Figura 67. A área selecionada para o mapeamento pode ser observada no quadro em vermelho na imagem em campo claro (Figura 67a). Note que na região analisada os elementos Cu, Ni, Al, e O encontraram-se homogeneamente distribuídos. Na Figura 67b é apresentado o espectro geral.

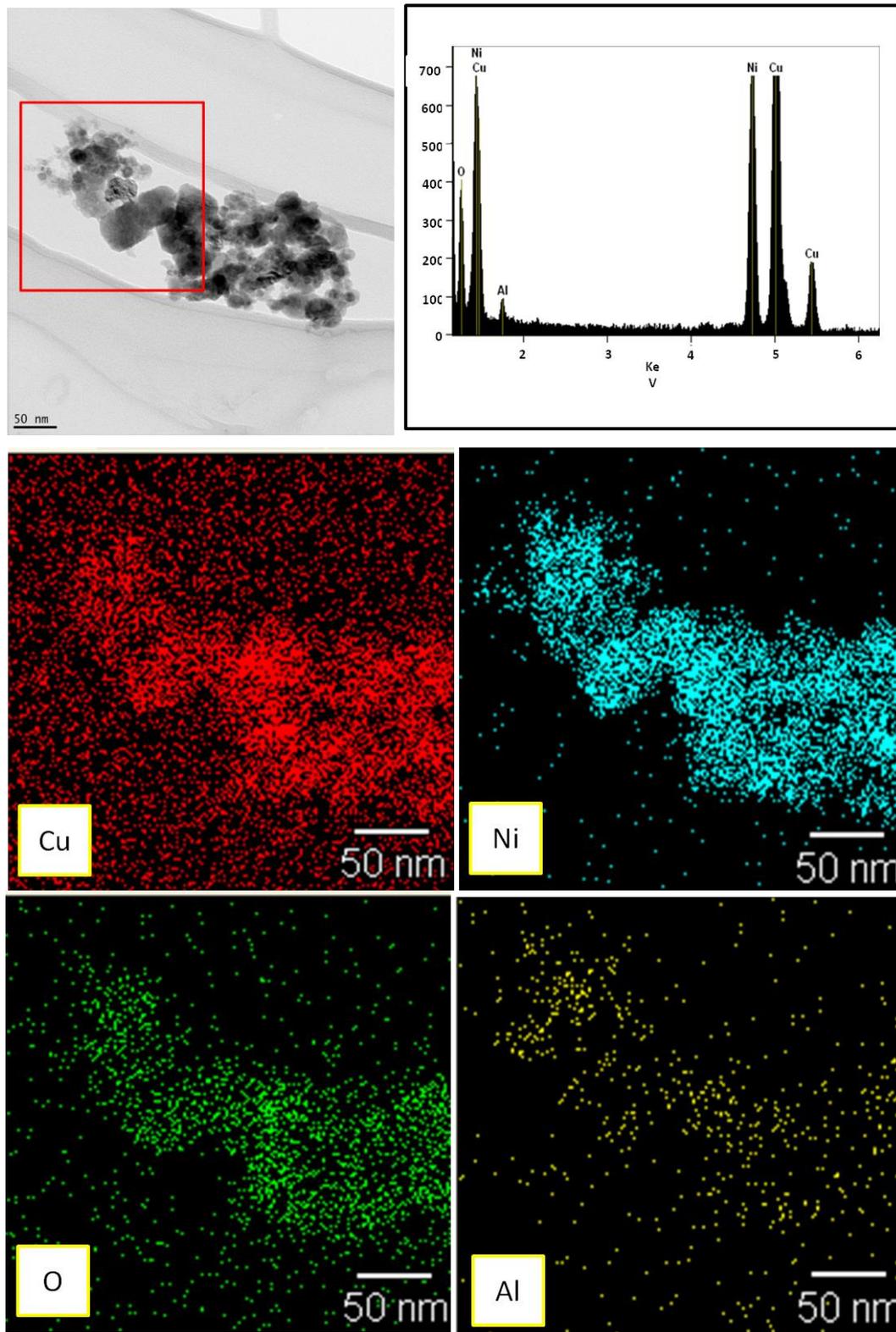


Figura 67 - Mapeamento elementar por dispersão de raios X para o óxido coformado B1.

5.4.1.2.2 Óxido coformado C1: $10\text{CuO}/89\text{NiO}-1\text{Al}_2\text{O}_3$

O óxido co-formado C1, difere do anterior (B1) não só na sua composição mas também na estrutura, como pode ser observado na Figura 68. Na imagem em campo escuro anular, Figuras 68 (b) e (d), ressalta-se o contraste massas espessura que permite identificar a porosidade do oxido coformado.

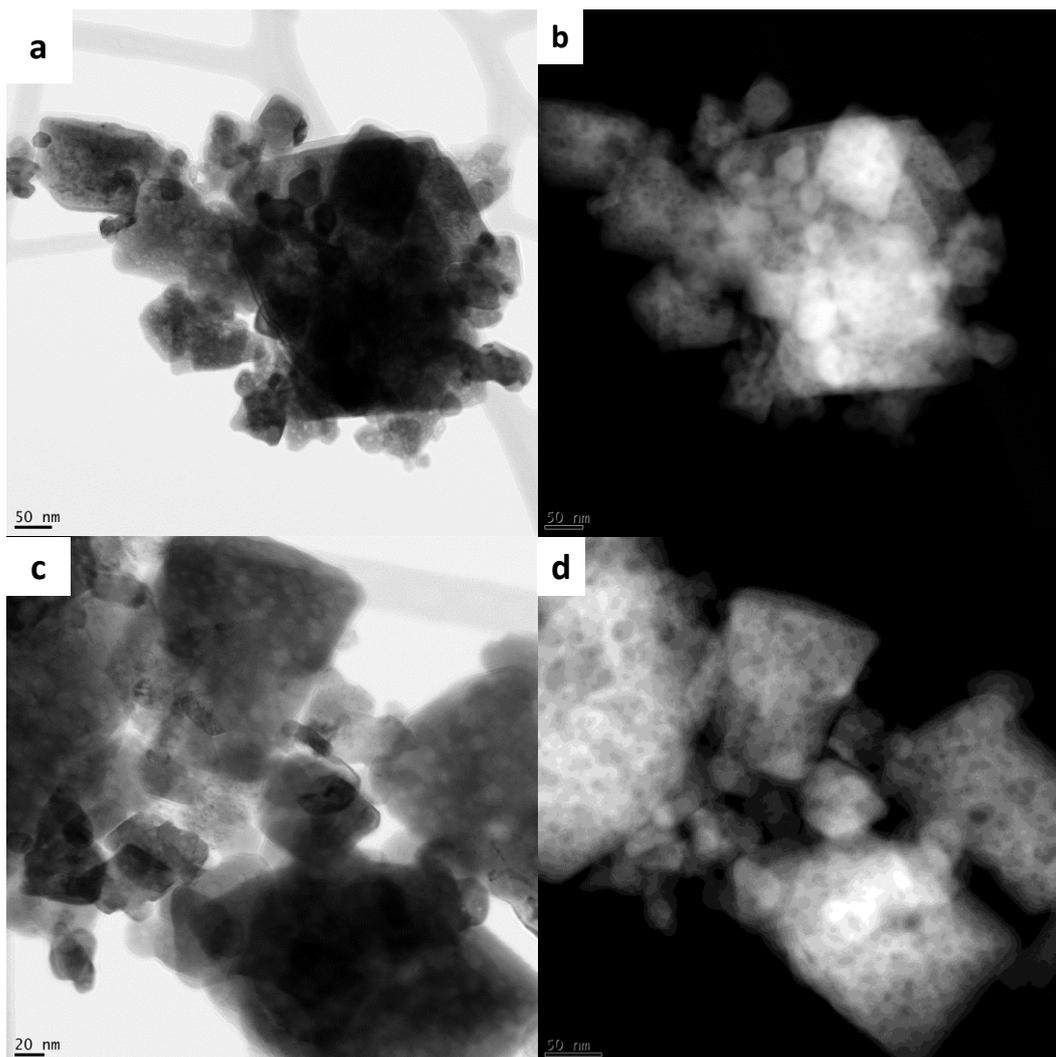


Figura 68 - Imagens em MET no modo varredura (STEM) do óxido C1, em campo claro (a) - (c), e campo escuro anular (b)- (d).

As Figuras 69 e 70 mostram o mapeamento elementar por EDXS de diferentes regiões da mesma. O resultado das análises confirma a presença dos elementos Ni, Cu, Al, e O, de forma bem homogênea, porém com maior intensidade para o Ni, como esperado.

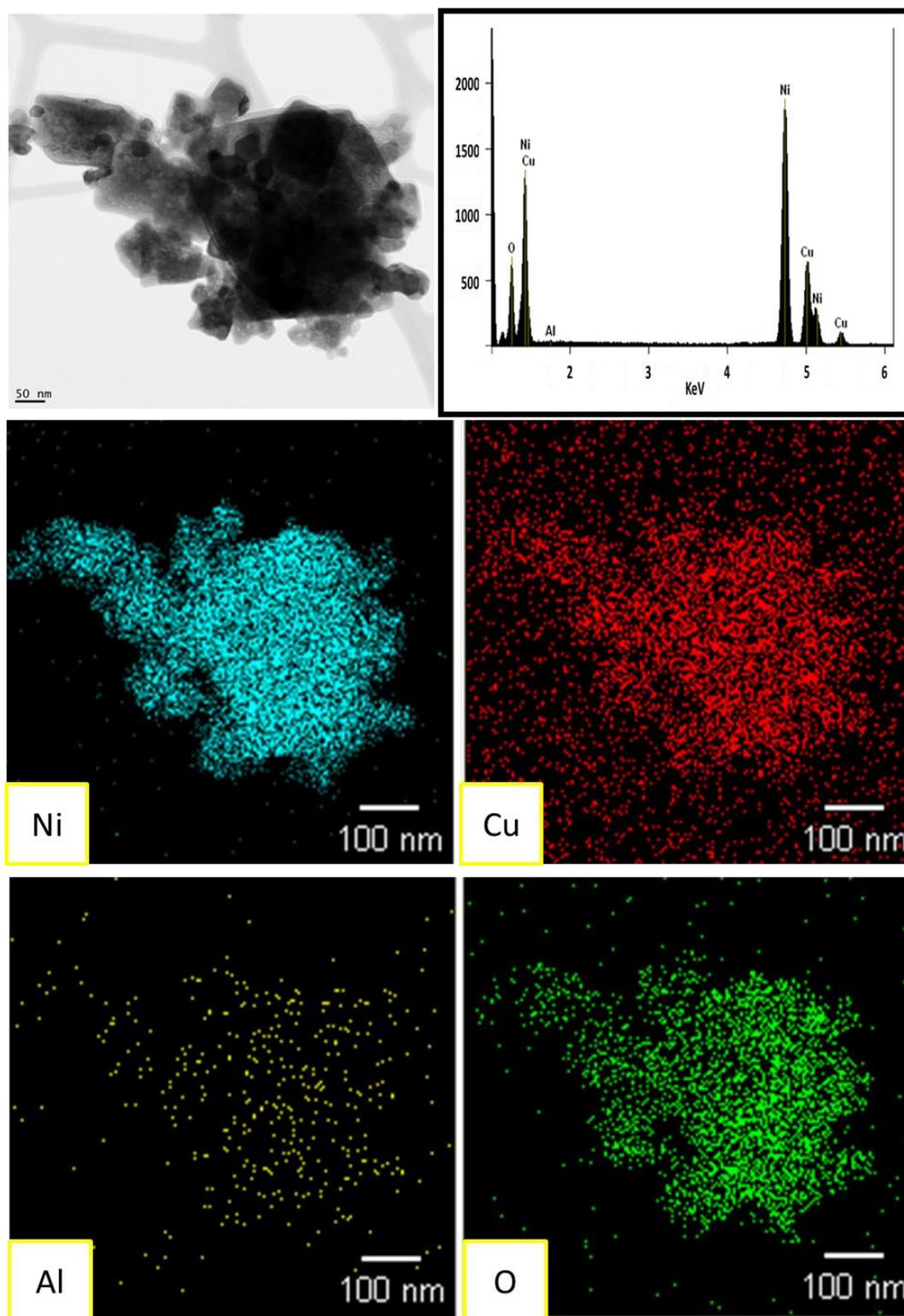


Figura 69 - Mapeamento elementar por dispersão de raios X para o óxido coformado C1

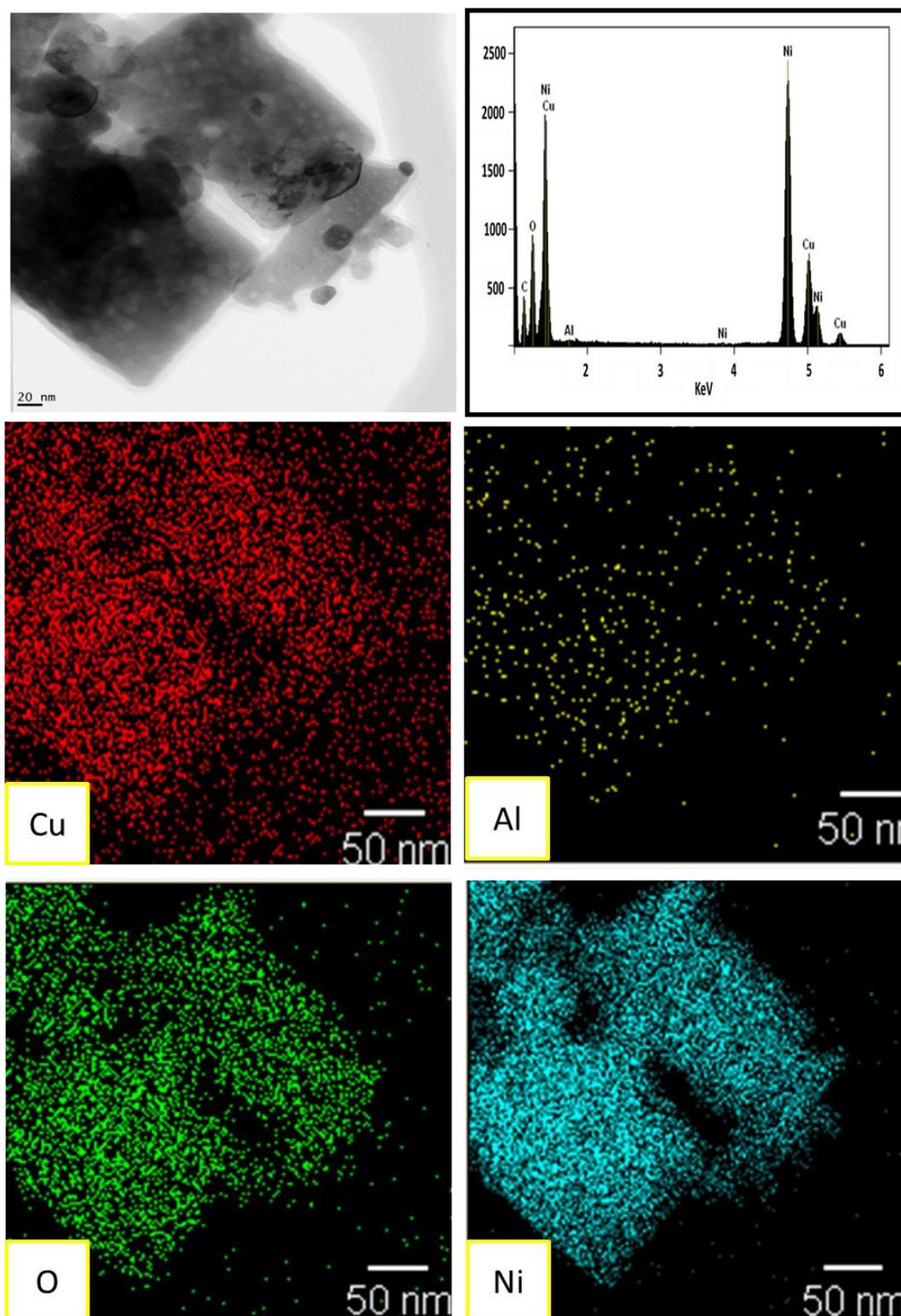


Figura 70 - Mapeamento elementar por dispersão de raios X para o óxido coformado C1

5.4.2. Etapa da redução: produtos co-reduzidos A1, B1 e C1

Amostras com diferentes composições de Cu-Ni e 1% de Al_2O_3 resultantes da redução dos óxidos co-formados pelo hidrogênio foram caracterizadas por MET, revelando uma microestrutura com diversas características interessantes a serem descritas a seguir.

5.4.2.1. Amostra reduzida A1: $\text{Cu}_{49.5}\text{Ni}_{49.5}\text{-1Al}_2\text{O}_3$

O óxido co-formado A1 foi reduzido com hidrogênio durante 30 min a 400°C e resfriado com o mesmo agente redutor. A Figura 71 apresenta imagens em campo claro do pó analisado.

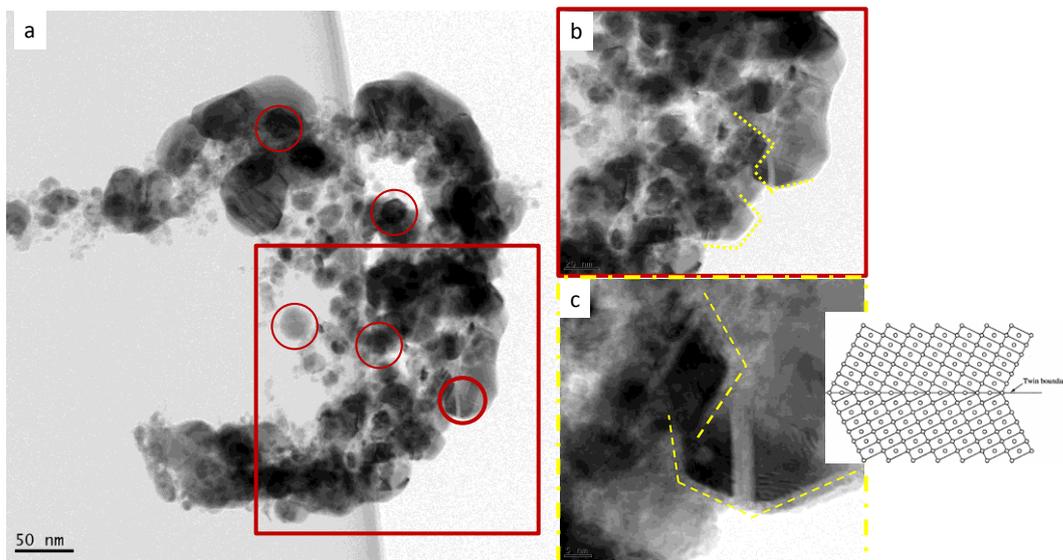


Figura 71 - Imagens em MET da amostra reduzida A1: $\text{Cu}_{49.5}\text{-Ni}_{49.5}/1\text{Al}_2\text{O}_3$, a) Imagem STEM campo claro. b) Ampliação da imagem (a), e em destaque (c) as maclas.

A Figura 71a mostra partículas bem definidas e facetadas o qual indica que material que está próximo do equilíbrio termodinâmico (*Teorema de Gibbs-*

Wulff[38]²). Ampliações desta imagem encontram-se na Figura (b) e (c), que indicam claramente a formação de maclas. A formação de maclas de recozimento ocorre em planos cristalográficos definidos e direções cristalográficas específicas de materiais cúbicos de face centrada (cfc) . Vale a pena chamar atenção para a partícula facetada da Figura 71c, pois esta apresenta uma estrutura do tipo “core-shell”, ou seja, o núcleo tem uma estrutura recoberta por um material de densidade muito diferente. As imagens sugerem que a referida camada seja proveniente da reoxidação das partículas metálicas durante o resfriamento ou ao serem expostas ao ar atmosférico.

O EDXS foi feito para uma região mostrada na Figura 71b. A distribuição dos elementos é bem homogênea, mas o cobre apresenta uma intensidade um pouco acima do esperado, fato que pode ser explicado pelo uso da grade de cobre para as análises.

² Teorema de Gibbs-Wulff: uma partícula tende a atingir a configuração de menor energia superficial gerando faces planas, os chamados planos de wulff. Segundo este teorema uma partícula facetada esta próxima da morfologia de equilíbrio.

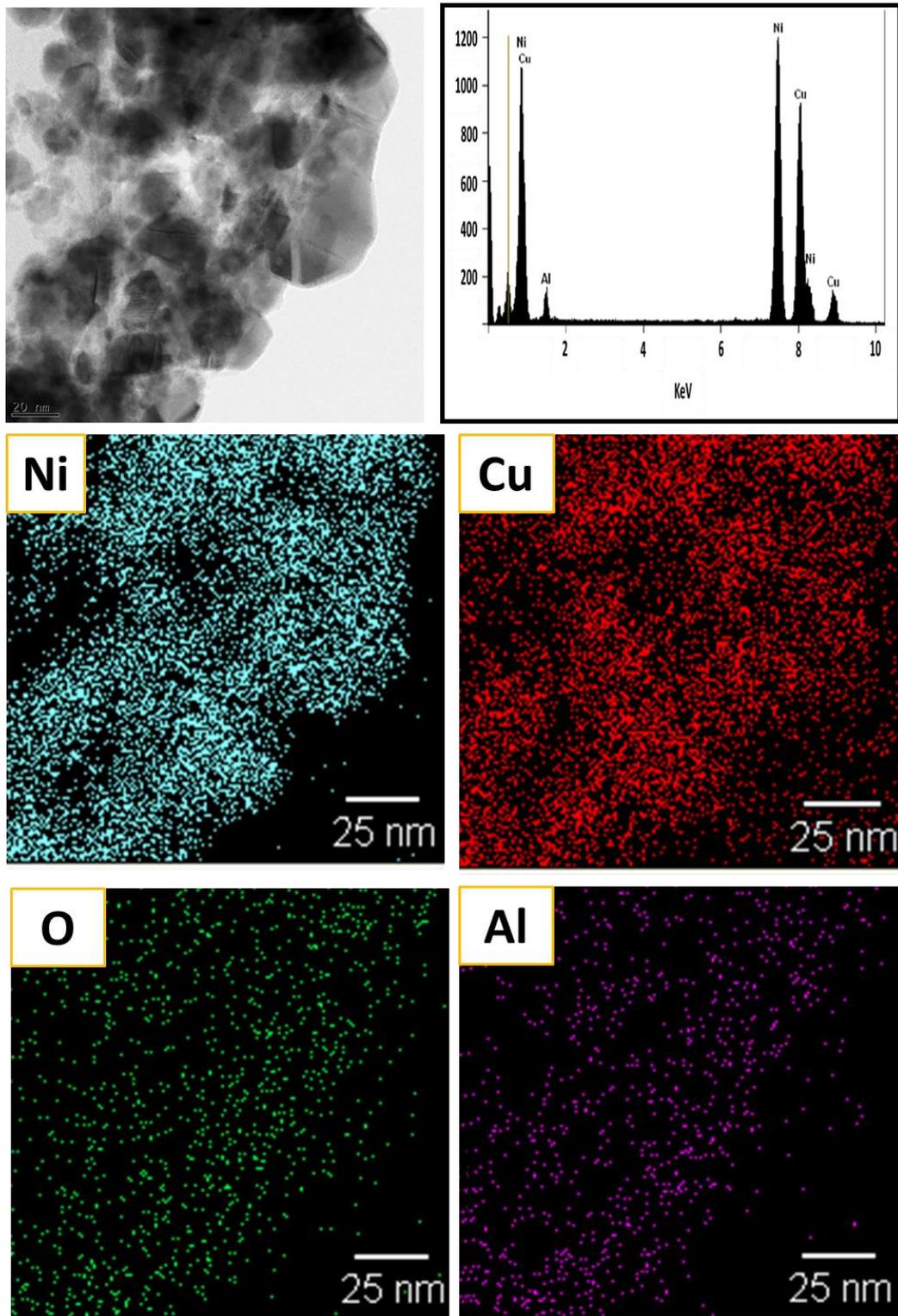


Figura 72 - Mapeamento elemental por dispersão de raios X para a amostra reduzida A1

A Figura 72 apresenta outra região da mesma amostra com características similares à anterior. Nas áreas em destaque 73 (b) e (c) observa-se partículas bem definidas em início de um processo de sinterização devido à formação de

“pescoço” (linhas vermelhas pontilhadas); maclas também são evidenciadas e podem se visualizar mais claramente na Figura 73c no círculo pontilhado em azul.

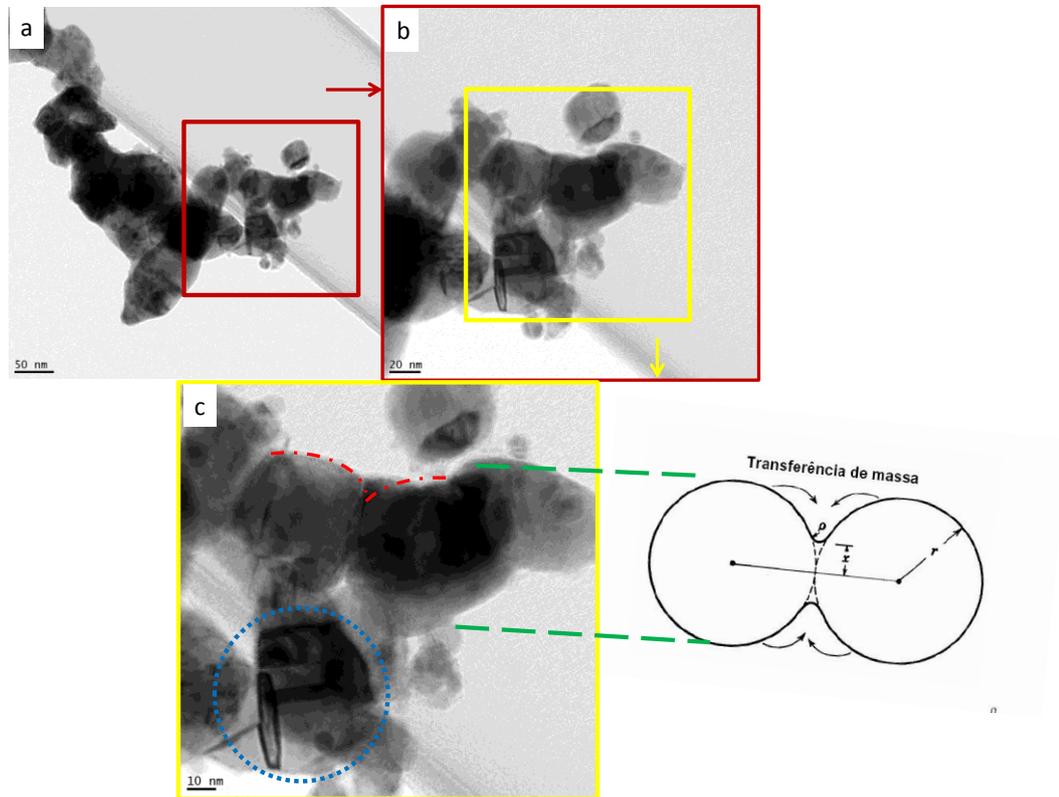


Figura 73 - Imagens em STEM –campo claro da amostra reduzida A1 com diferentes aumentos.

A Figura 74 mostra uma imagem global, em baixo aumento, onde pode-se evidenciar partículas muito pequenas bem definidas mas aglomeradas, como consequência do início da sinterização durante a redução.

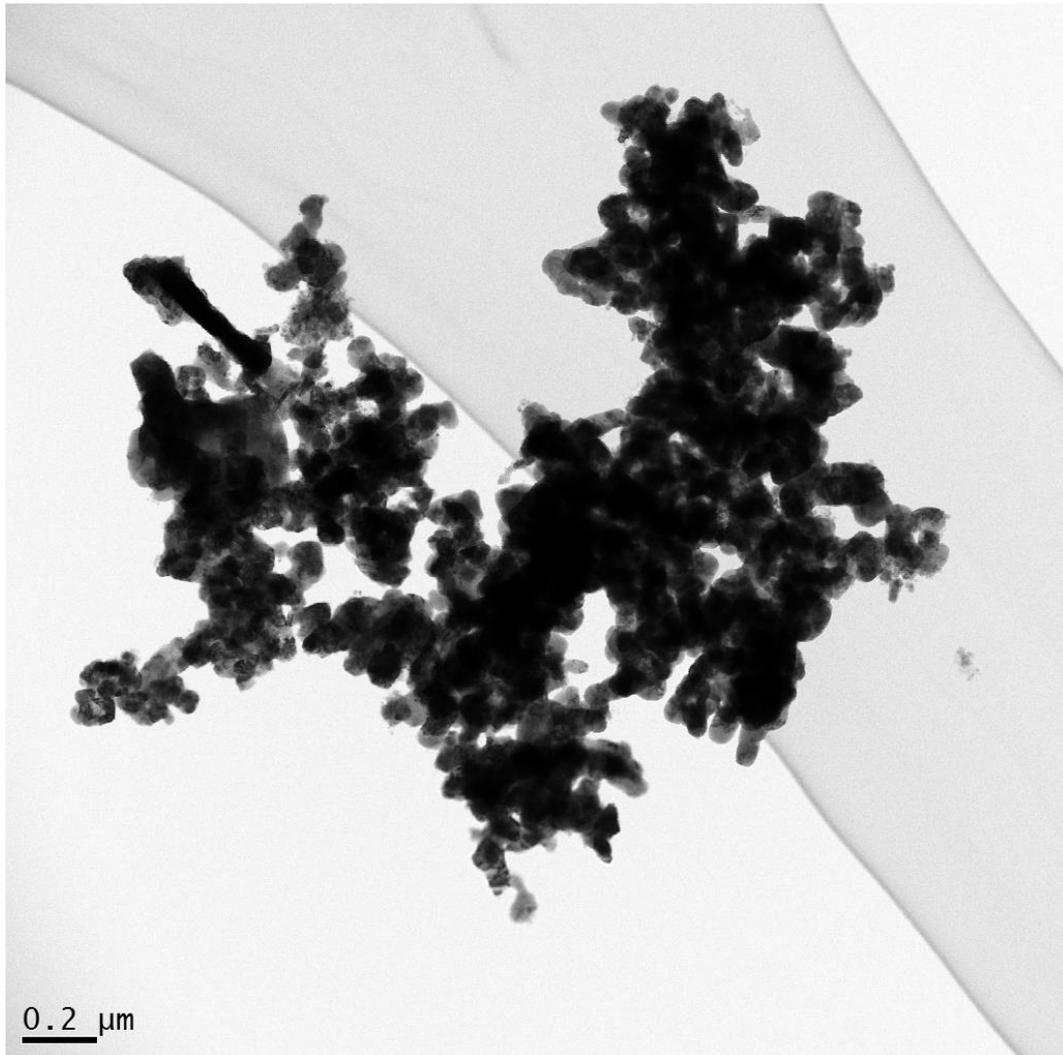


Figura 74 - Imagem de STEM da amostra reduzida A1.

5.4.2.2. Amostra reduzida B1: $\text{Cu}_{89}\text{Ni}_{10}\text{-1Al}_2\text{O}_3$

A amostra B1 apresentou similaridade morfológica com a amostra A1, como mostrado na Figura 75. Também foram observadas maclas, fato já esperado uma vez que tanto o Cu como o Ni tem estrutura cúbica de face centrada (cfc). Desta amostra, três regiões foram escolhidas para uma análise mais detalhada, como marcado na Figura 75a

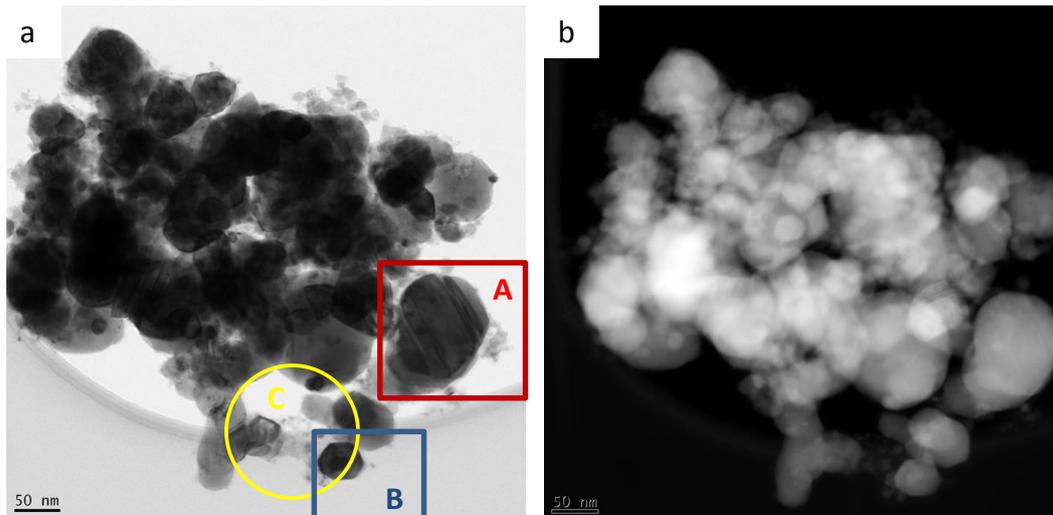


Figura 75 - Amostra B1: $\text{Cu}_{4.5}\text{Ni}_{4.5}\text{-1Al}_2\text{O}_3$ (4.50-4.50-1%) a) campo claro b) campo escuro

Em uma análise com grande aumento da região B conforme apresentado na Figura 76 é possível verificar uma estrutura do tipo “core-shell”, porém diferente da estrutura apresentada na Figura 73. A estrutura encontrada nesta amostra consiste de uma partícula metálica de Cu contendo um núcleo de estrutura cristalina diferente, mas com parâmetro de rede similar. A interferência de fase nestas duas redes gera uma figura de interferência chamada Padrão de Moiré, indicado pela seta branca na Figura 77. O padrão de difração inserido na amostra foi indexado como sendo do cobre metálico. Para formação da imagem em campo escuro foi escolhido o spot marcado em vermelho, correspondente à difração no plano 111 do Cu. Para confirmar que esta partícula é rica em cobre foi realizado uma análise pontual por EDXS, cujo espectro é apresentado na mesma figura. Para uma análise quantitativa do Padrão de Moiré mediu-se a distância interplanar da partícula assim como a distância das franjas do padrão, como mostrado na Figura 78.

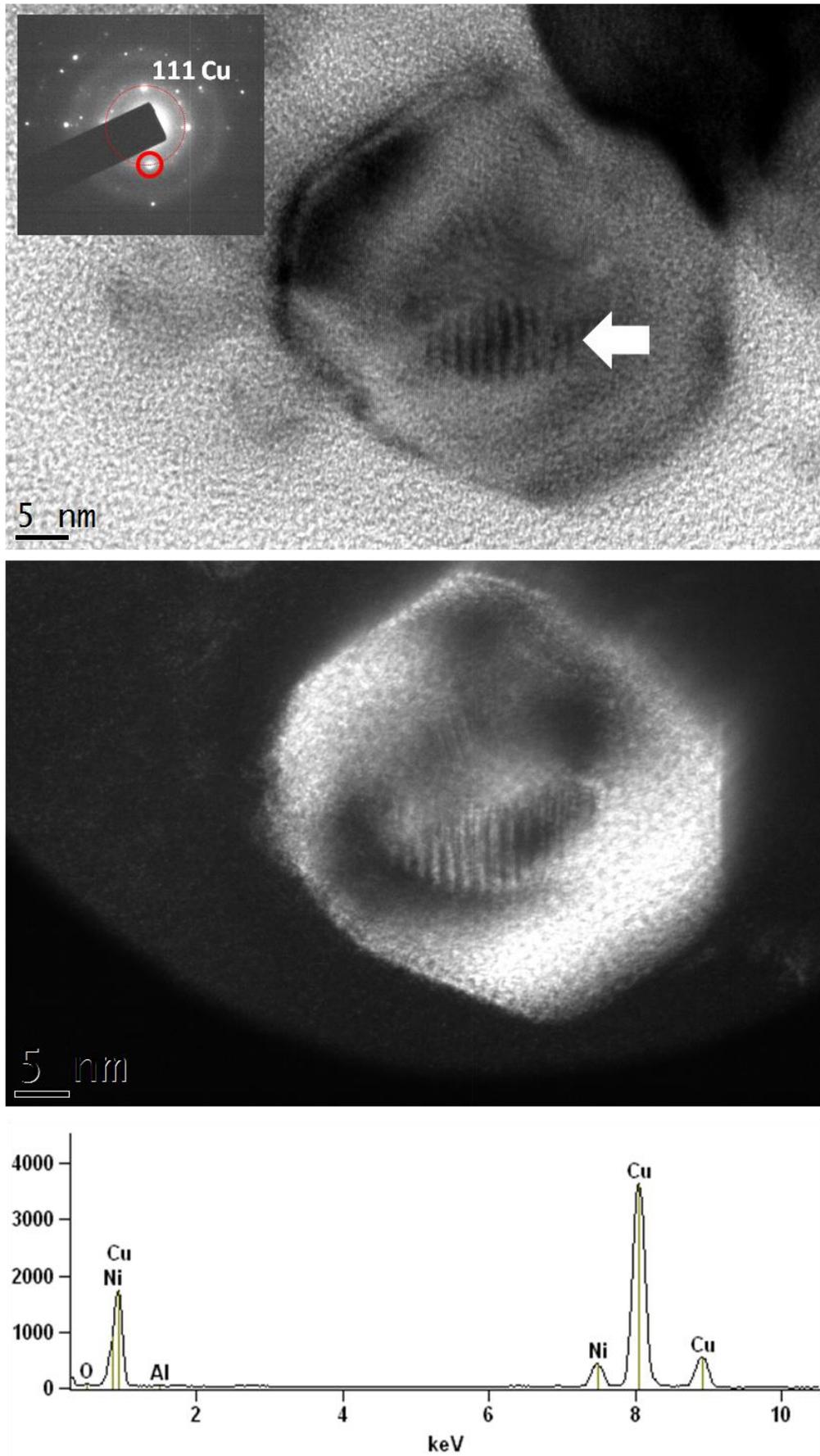


Figura 76 - Imagem STEM amostra B1

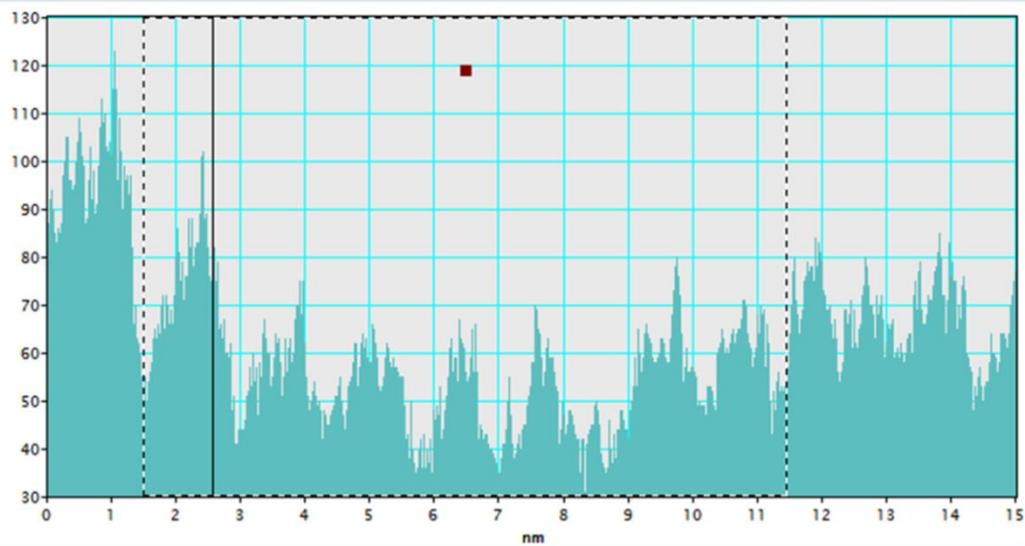
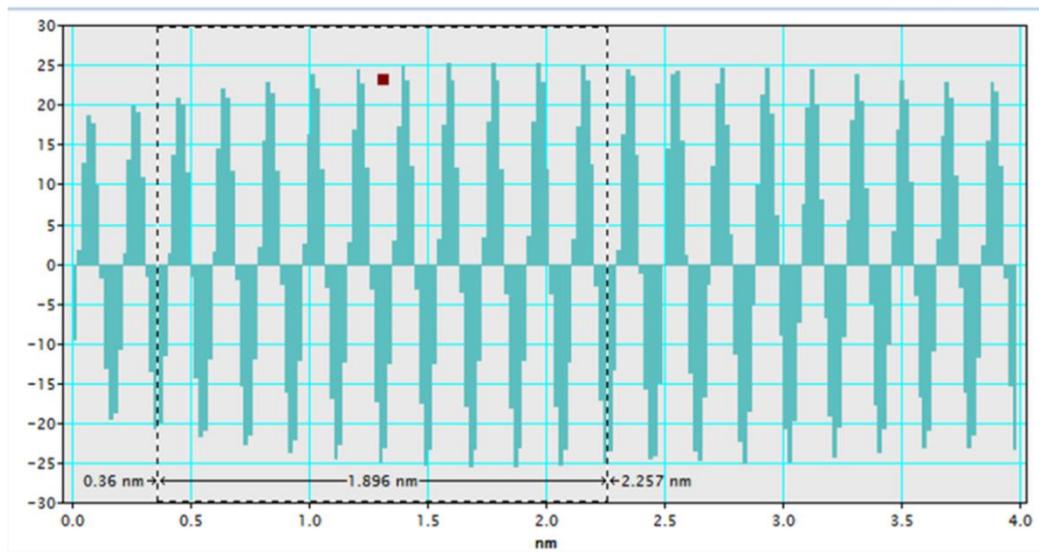
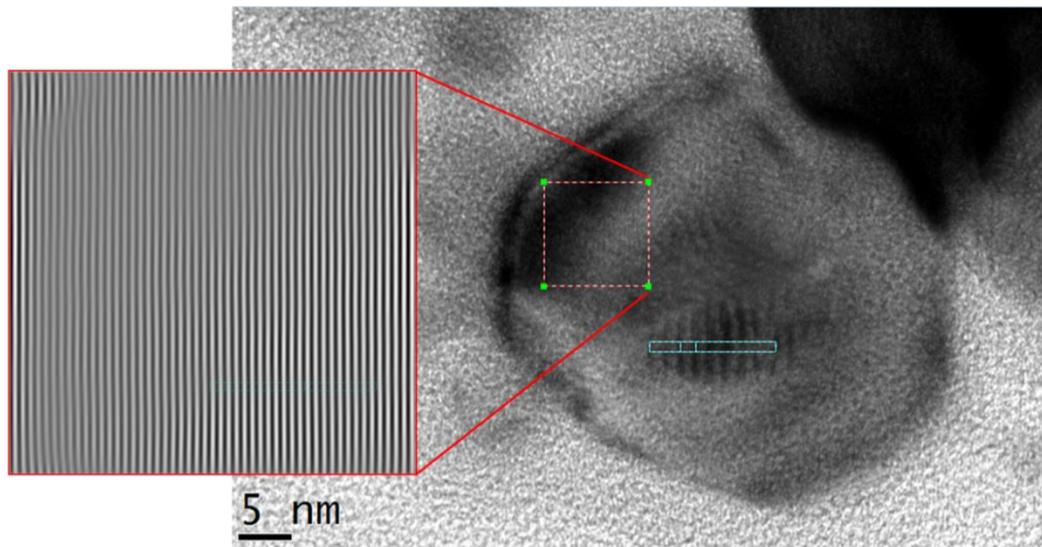


Figura 77 - Imagem ampliada da figura 75

Para a análise quantitativa, define-se uma nova rede na qual \mathbf{g}_{tm} (tm: translacional Moiré) é o produto da interação dos vetores difratados nas redes cristalinas da partícula \mathbf{g}_1 e do núcleo \mathbf{g}_2 ^[37]. Deste modo, pode-se relacionar o parâmetro de rede da partícula (d_1) e do núcleo (d_2), com o espaçamento das franjas de interferência (d_{tm}) de acordo com as Equações 19 e 20 a seguir:

$$\mathbf{g}_{tm} = \mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2 \quad (19)$$

Como já foi definido, $d = 1/g$, então temos que

$$d_{tm} = \frac{1}{g_{tm}} = \frac{1}{g_1 + g_2} = \frac{d_1 d_2}{d_1 - d_2} \quad (20)$$

A partir da figura o valor medido para d_{tm} foi de 13 Å e o valor de d_1 foi 1.9 Å, que corresponde à distância entre os planos 111 do Cu. Segundo a Equação 20, d_2 foi calculado sendo igual a 1.7Å. Comparando com os dados cristalográficos da literatura ^[37], foi verificado que este valor é coerente com o espaçamento interplanar entre os planos 024 assim como entre os planos 224 de Al₂O₃, que equivale a 1,74 Å. A tabela com a distância interplanar da Al₂O₃ e com os respectivos valores de g para um feixe incidente de 200kV (tensão utilizada no MET) está apresentada no anexo 2. Deste modo, podemos concluir que a partícula de Cu tem um núcleo formado por uma partícula de Al₂O₃.

A região A da Figura 75 também foi analisada em detalhe e é apresentada na figura 78. O par campo claro/campo escuro apresentado na figura é bem interessante, pois diferenças de contraste indicam a presença de partículas de estrutura cristalina diferente da matriz. Esta região está marcada com um quadrado em vermelho na Figura 78b e é apresentada em maior aumento na Figura 78c. Como a análise apresentada anteriormente comprova a formação de partículas de Al₂O₃ em matriz de Cu, acreditamos que estas partículas também sejam de Al₂O₃.

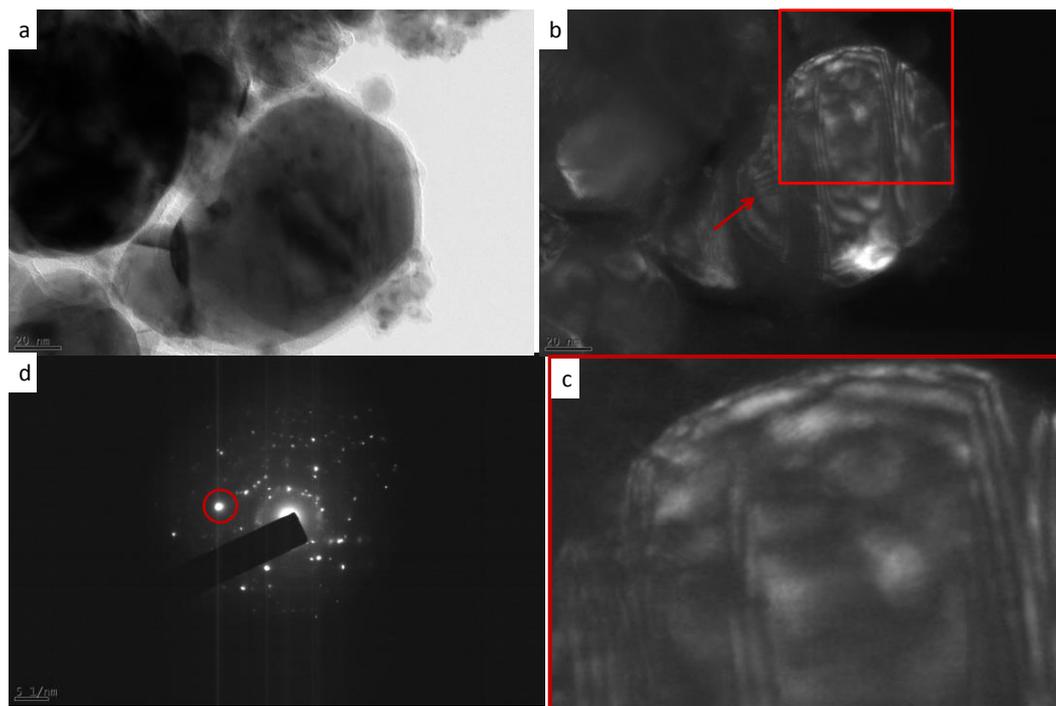


Figura 78 - Imagem campo claro/campo escuro da região A a) campo claro b) campo escuro c) ampliação b e d) padrão de difração. O spot escolhido para as análises em campo escuro está indicado no padrão de difração

A Figura 79 é referente à região C marcada na Figura 75. As setas em vermelho indicam franjas de Moiré. Note a presença de uma estrutura “core-shell” similar as encontradas nas Figuras 73 e 76.

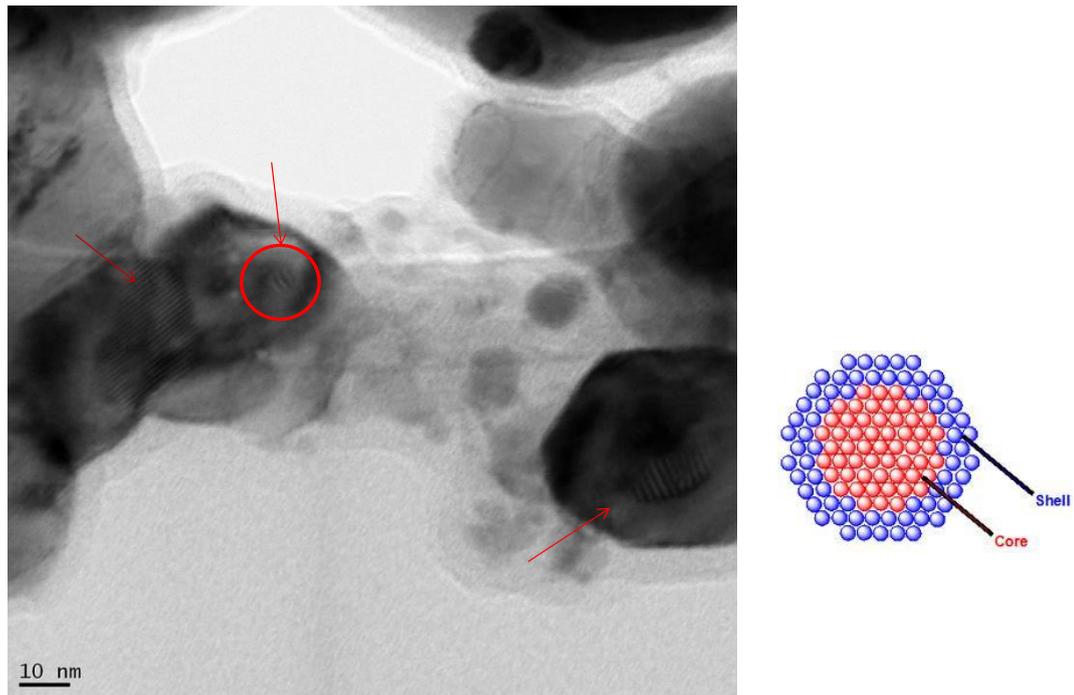


Figura 79 - Imagem de STEM/campo claro da região C da 75

Até o momento, todas as análises de EDXS mostraram uma distribuição homogênea dos elementos Cu, Ni, Al e O. Uma exceção está apresentada na Figura 80, indicada pelas setas vermelhas. Para corroborar o mapeamento, foi feito um EDXS pontual onde efetivamente foi evidenciado que esta partícula é rica em Ni. Explicado por um desvio do equilíbrio termodinâmico esperado.

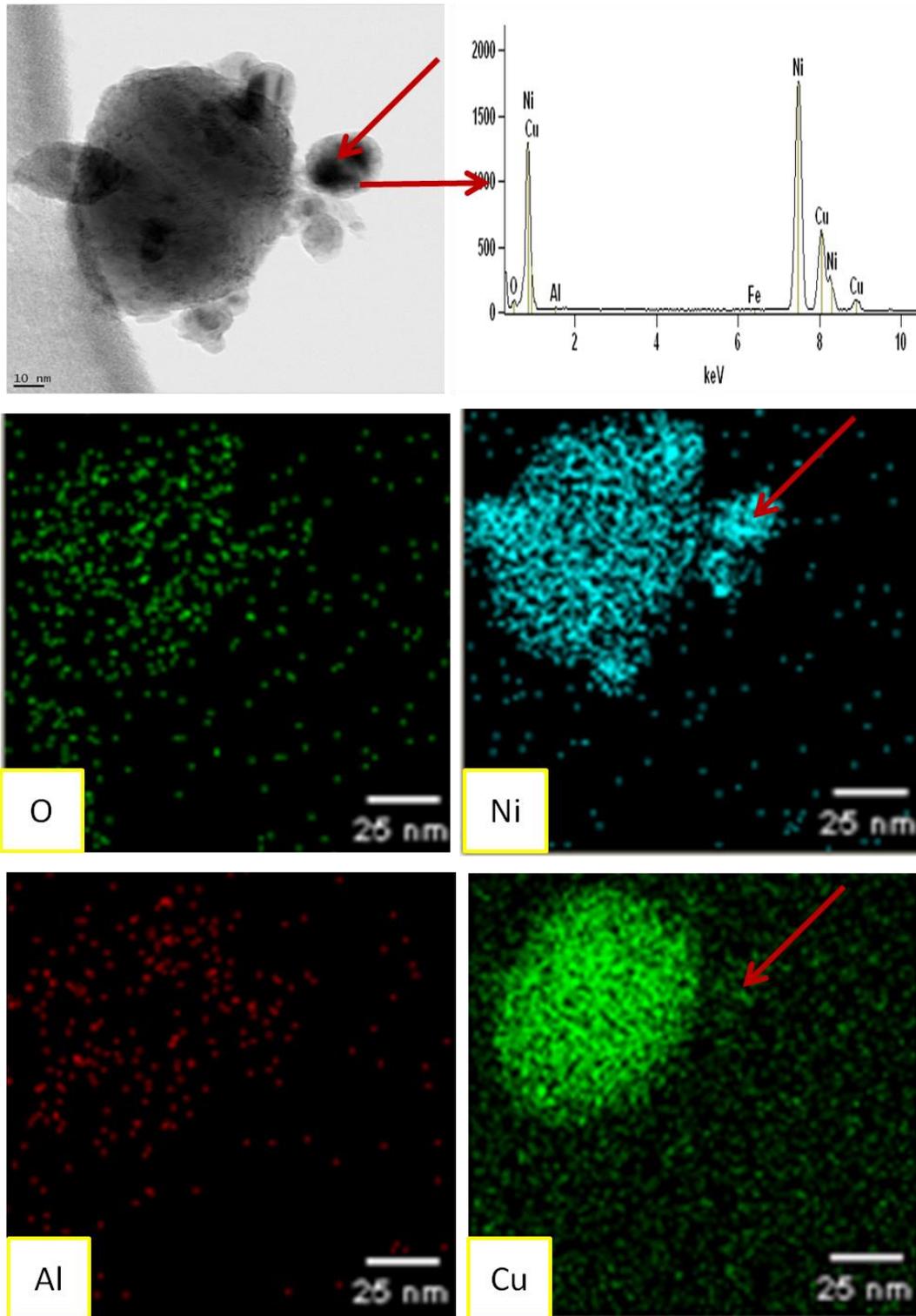


Figura 80 - Mapeamento elementar por dispersão de raios X para a amostra reduzida B1

5.4.2.3. Amostra reduzida C1: $\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{89-1}\text{Al}_{2}\text{O}_3$

Para a amostra coreduzida C1, somente foi realizado um mapeamento por EDXS de uma região global, o qual comprovou uma distribuição homogênea dos elementos Cu, Ni, Al, e O.

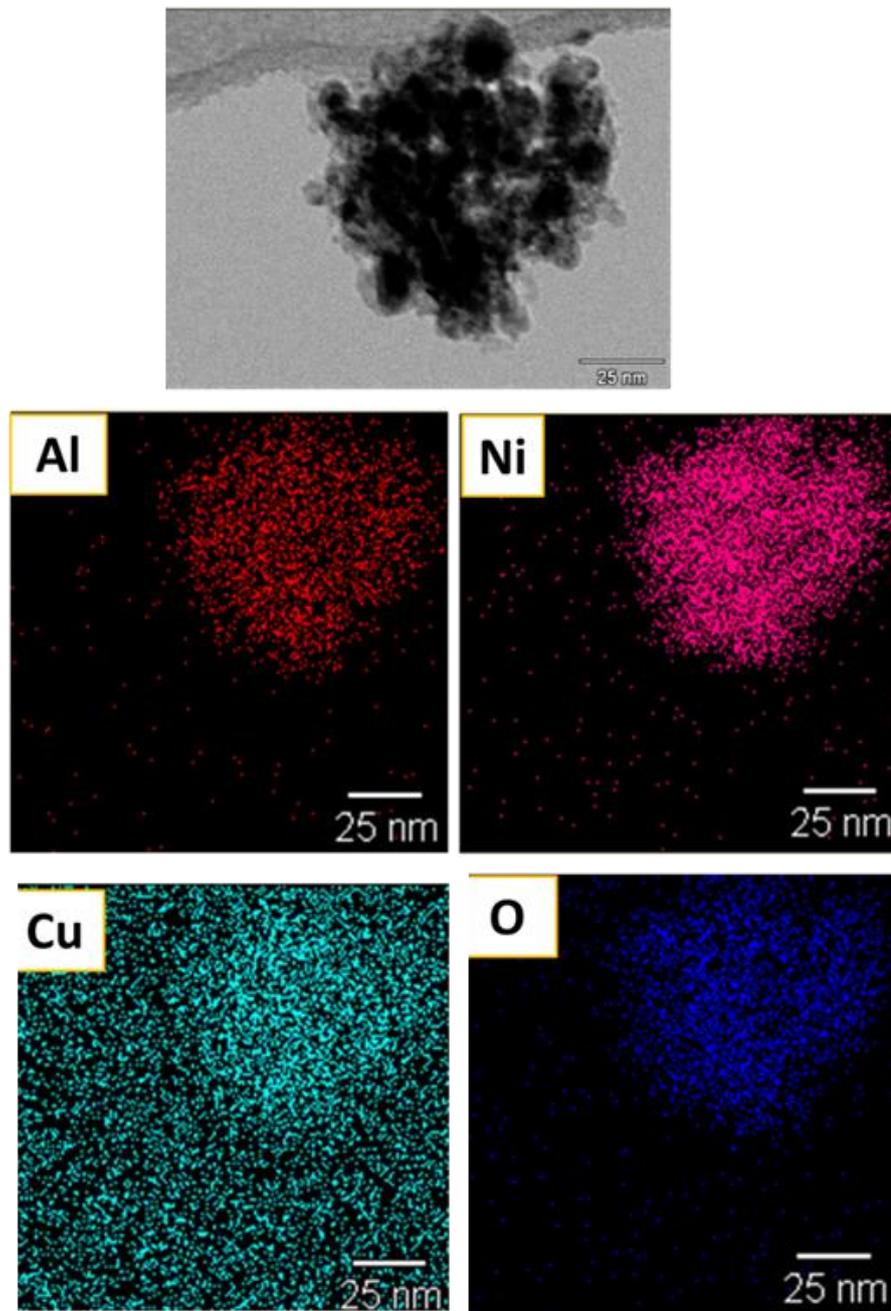


Figura 81 - Mapeamento elementar por dispersão de raios X para a amostra reduzida C1

5.5. Influência do tipo de gás na redução dos óxidos

No decorrer da pesquisa as amostras iniciais foram resfriadas com o gás inerte Argônio, mas levando a consideração uma possível re-oxidação, motivo pelo qual tentou-se esfriar com o mesmo gás redutor H_2 . A diferença estrutural das amostras resfriadas com hidrogênio é bastante marcante e pode se observar na Figura 82 para a qual foi escolhida a amostra B1. Note que a Figura 82 a) apresenta uma estrutura aglomerada e não facetada como a estrutura 82 b). Desta maneira, pode se dizer que é a melhor forma de resfriar as amostras resultantes da redução é no mesmo gás redutor e assim minimizar a reoxidação.

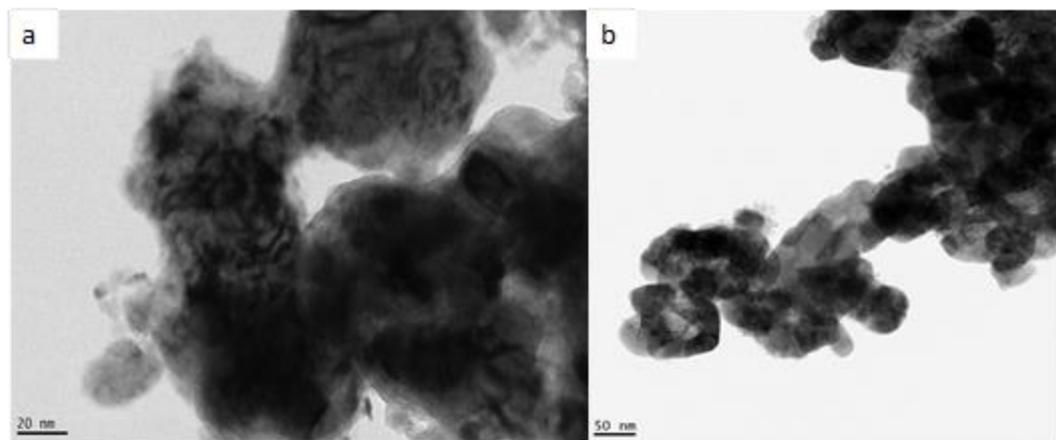


Figura 82 - Imagem em MET da amostra A1 a) resfriada com argônio, b) resfriada com hidrogênio.