

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA  
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

**PRODUÇÃO DA LIGA NANOESTRUTURADA NiSb<sub>2</sub> POR SÍNTESE MECÂNICA E  
DETERMINAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES**

Bolsista: Gleison Adriano da Silva, CNPq (processo: 137746/2013-0)  
Bacharelado em Física

MANAUS - AM

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA  
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO FINAL

PIB-E/0001/2013

PRODUÇÃO DA LIGA NANOESTRUTURADA NiSb<sub>2</sub> POR SÍNTESE MECÂNICA E  
DETERMINAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES

Bolsista: Gleison Adriano da Silva, CNPq

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Sérgio Michielon de Souza

Projeto de pesquisa: “Síntese e caracterização de ligas nanocristalinas e amorfas  
produzidas por moagem mecânica”

MANAUS – AM

2014

## RESUMO

O sistema Ni-Sb tem sido investigado devido a sua potencialidade de aplicação em baterias de alta temperatura e por suas propriedades termoelétricas. Avanços em aplicação de baterias secundárias de íons lítio foram recentemente alcançados com a nanometrização de partículas e cristais, assim como a formação de materiais compósitos. Sob o ponto de vista termoelétrico, uma estratégia atraente é nanometrizar o material de forma que haja fenômenos de contorno de grão, confinamento de fônons ou desacordo de rede, reduzindo assim a contribuição fonônica para a condução de calor. Neste trabalho, um material compósito formado por NiSb+Sb nanoestruturado foi obtido em 39h por moagem de alta energia ou mecano-síntese. Esta técnica permite sintetizar, por reação de estado sólido em baixa temperatura, materiais normalmente sintetizadas em altas temperaturas, além de proporcionar com frequência, microestruturas únicas, cristalinas e amorfas, estáveis e metaestáveis, todas de dimensões reduzidas e plenas de defeitos. A evolução estrutural até o compósito final foi acompanhado por padrões de XRD (do inglês *X-ray Diffraction*). Em todos os refinamentos estruturais através do método de Rietveld, foi alcançado um fator de confiabilidade, Rwp, em torno de 5%. O tamanho médio de cristalitos foi estimado utilizando a fórmula de Scherrer. A fase estrutural Sb diminuiu 56% e a fase NiSb aumentou 50% desde as suas nucleações. A diminuição do Sb esta relacionada ao fato da estrutura romboédrica de eixo hexagonal constar de camadas atômicas separadas por forças de van der Waals, que por sua vez quebram com facilidade durante o processo de moagem. Por outro lado, o aumento da fase NiSb esta relacionado ao fenômeno de recristalização dinâmica, onde os sucessivos impactos das esferas com a amostra no moinho, promovem a própria formação dos cristais até o estado em que a taxa de recristalização é a mesma de fragmentação. Medidas de DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimeter*) mostraram dois processos exotérmicos na amostra NiSb+Sb, o primeiro associado com a transição NiSb+Sb→NiSb<sub>2</sub> e o segundo com a nucleação do Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os dois processos foram investigados por XRD, *in situ*, em função da temperatura. Por RS (do inglês *Raman spectroscopy*) foi visto que a fase Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui estrutura nanométrica.

**Palavras Chave:** Mecano-Síntese; XRD; Espectroscopia Raman.

## ABSTRACT

The Ni-Sb system has been investigated because of its technological importance in secondary high-temperature batteries and its potential use in thermoelectric applications. Advances in research of lithium-ion batteries were recently achieved through nanometrization and formation of nanocomposites. From thermoelectric point of view, an attractive strategy is the nanometrization of the material. The presence of grain boundaries decreases the lattice thermal conductivity by confinement of phonon modes. In this work, a nanostructured composite powder formed by NiSb+Sb was obtained by mechanical alloying in 39h. This technique is capable of to provide materials with unique microstructures, reduced dimensions and with consistent properties for high performance applications over a wide range. The structural evolution of the milled powders was followed by X-Ray Diffraction (XRD) measurements. All XRD patterns were simulated using the Rietveld structural refinement. The average crystallite size produced after milling was estimated using Scherrer's equation. The Sb phase decreases of ca. 56% in the early hours of milling. This effect is due to the structure of rhombohedral Sb (hexagonal axis). This structure is formed by atomic layers separated by van der Waals forces, which break up easily during spheres collisions. On the other hand, the NiSb phase increases 50% since its nucleation at 3h of milling. The dynamic recrystallization phenomenon may explain this effect: the successive impacts promote the formation of crystals until the state in which the rate of recrystallization is the same of fragmentation. Differential Scanning Calorimetry (DSC) of the milled powders showed two exothermic processes: the first was associated to the NiSb+Sb→NiSb<sub>2</sub> transition and the second one was associated to the nucleation of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. These two processes were investigated by variable-temperature powder XRD until 300 °C. The Raman Spectroscopy measurements showed that Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase has nanometric crystallite size.

**Key words:** Mechanical alloying; X-ray diffraction; Raman spectroscopy.

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
MÉTODOS UTILIZADOS.....	8
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	9
CONCLUSÕES.....	14
PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE DO TRABALHO .....	15
OUTRAS ATIVIDADES DE INTERESSE UNIVERSITÁRIO .....	16
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	17
CRONOGRAMA EXECUTADO .....	19

## INTRODUÇÃO

O sistema Ni-Sb tem sido investigado devido a sua potencialidade de aplicação em baterias de alta temperatura [1] e por suas propriedades termoelétricas [2]. Avanços nesse sentido foram recentemente alcançados com a nanometrização de partículas e cristais [3], assim como a formação de materiais compósitos [4]. Sob o ponto de vista em aplicação de baterias secundárias de íons lítio, partículas nanométricas reduzem o livre caminho médio dos átomos de Li, aumentando assim a estabilidade cíclica do material com o processo de carga e descarga [5]. O NiSb [3] e NiSb<sub>2</sub> [5] nanoestruturado exibem uma capacidade de carga mais elevada, nos ciclos iniciais, em comparação com os microestruturados devido à grande área de superfície específica dos nanomateriais. Sob o ponto de vista termoelétrico, trabalha-se com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica e reduzir a condutividade térmica. Entretanto, segundo a lei de Wiedemann-Franz, a condutividade elétrica e térmica são proporcionais [6]. Como a condutividade térmica possui duas contribuições, uma eletrônica e outra fonônica, uma estratégia atraente é nanometrizar o material de forma que haja fenômenos de contorno de grão, confinamento de fônons ou desacordo (mismatch) de rede, reduzindo assim a contribuição fonônica para a condução de calor [7]. São vários os processos de obtenção de materiais do sistema Ni-Sb de dimensões nanométricas: *solvothermal route* [2,3,5], *classic ceramic route* [8], *solvothermal co-reduction route* [1], *modulated elemental reactant method* [9], *solid-liquid reaction milling technique* [10] e *mechanical alloying* [11]. Dentre todas elas, a técnica mecano-síntese permite sintetizar, por reação de estado sólido em baixa temperatura, materiais normalmente sintetizadas em altas temperaturas [12], além de proporcionar com frequência, microestruturas únicas, cristalinas e amorfas, estáveis e metaestáveis, todas de dimensões reduzidas e plenas de defeitos e, portanto, um armazenamento de energia nesses centros de defeitos gerados. Esse fato tem como consequência uma variação positiva (aumento) na energia livre de Gibbs das substâncias que estão sob moagem. Também materiais policristalinos e/ou possuindo estrutura nanométrica apresentam uma borda de absorção óptica larga em comparação com o mesmo material na forma não nano. Esse alargamento causa imprecisão na determinação do valor da energia da região proibida (gap ótico). De acordo com a literatura [13], diferença de  $\pm 0,1$  eV entre valores encontrados para o mesmo material é aceitável. Recentemente reações por moagem de alta energia foram reconhecidas como mais versátil e mais limpa, como também mais rápido e mais eficaz (em termos de energia, materiais e solvente), alternativas à síntese em solução convencional [14].

Neste projeto objetiva-se apresentar um estudo estrutural, térmico e óptico de uma amostra de composição Ni<sub>33</sub>Sb<sub>67</sub> produzida por moagem de alta energia visando a nucleação do composto nanométrico intermetálico NiSb<sub>2</sub>.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A mecano-síntese (de “mécanosynthèse”, tradução proposta por Le Caër para “mechanical alloying” + “reactive milling”) [15] define-se como um processo de síntese no estado sólido e a temperatura moderada, por moagem, em geral a seco, de misturas de pós de elementos puros ou combinados, num moinho a alta energia. A energia mecânica fornecida à carga (bolas e pós) é tal que as bolas estão permanentemente em movimento relativo. Inicialmente limitada à elaboração de superligas de dispersão de óxidos para motores de aviões, a mecano-síntese conhece atualmente um desenvolvimento considerável devido ao interesse posto nos nanomateriais e mais geralmente nos materiais metaestáveis. Para além disso, a aplicação da síntese de aços por dispersão de óxidos é importante para os materiais das centrais nucleares do futuro, uma vez que as dispersões nanométricas produzidas por moagem e recozimento são ultraestáveis, resistindo à irradiação, e não crescem mesmo a temperaturas relativamente elevadas. Para além da síntese de materiais, a moagem a alta energia é uma via de indução de reações químicas (mecanoquímica), de modificar a reatividade dos sólidos (ativação mecânica) e de induzir transformações de fase nos sólidos (amorfização ou transformações polimórficas de compostos, desordem em ligas ordenadas, etc). Na ausência de transformações de fase em materiais triturados, a moagem a alta energia é uma via para reduzir o tamanho de grão a alguns nanómetros.

Em 1912, o físico alemão Max Von Laue descobriu que os sólidos cristalinos poderiam constituir redes de difração tridimensionais para raios X, por isto em 1914 Laue foi premiado com o Nobel de Física. Posteriormente, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg ganham também o Nobel de Física pela formulação da chamada Lei de Bragg que prevê em que condições os raios X podem ser difratados por um sólido cristalino. Segundo Cullity [16], um feixe monocromático de determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) que incide sobre um cristal constituído por planos paralelos de átomos arranjados periodicamente no espaço, a um ângulo  $\theta$ , conhecido como ângulo de Bragg, faz com que os elétrons do átomo desse cristal sejam excitados e vibrem na mesma frequência dos raios X incidentes. Ocorre que o feixe difratado também formará com os planos do cristal um ângulo  $\theta$  (Figura 1). Para que os feixes difratados sofram interferência construtiva, é preciso que a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes de raios X seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda.

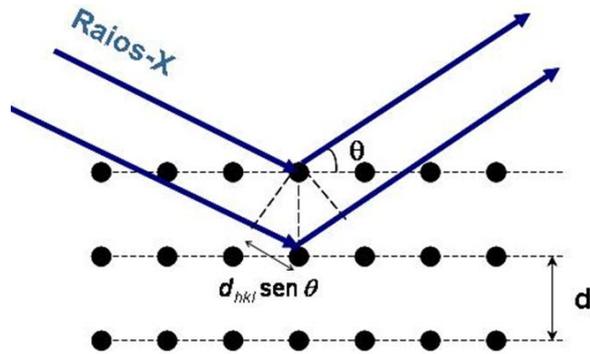


Figura 1. Visão geométrica da Lei de Bragg.

Em 1928, o físico Chandrasekhara Venkata Raman descobriu o efeito que hoje leva seu nome, e junto com o trabalho sobre o espalhamento da luz ele recebeu o Nobel de Física em 1930. A espectroscopia Raman consiste em iluminar uma região da amostra com uma luz monocromática e coletar a radiação espalhada. Apenas uma fração muito pequena dos fótons incidentes sofre desvio com mudança de frequência [17]. Estes fótons com comprimentos de onda ligeiramente diferentes dos incidentes são gerados pelo espalhamento inelástico Raman. A diferença em energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado é igual à energia de uma vibração da molécula espalhadora. O espalhamento Raman ocorre simultaneamente com ganho/absorção (Stokes) e com perda/liberação de energia pelo fóton espalhado (Anti-Stokes) (Figura 2). Assim, o efeito Raman surge quando a radiação incidente em uma molécula interage com o dipolo elétrico da mesma molécula. O momento de dipolo da molécula pode ser gerado ou modificado pelo campo elétrico da radiação. Classicamente, o campo elétrico incidente induz a polarização do momento do dipolo induzido, ou seja, quanto maior o campo, maior o momento de dipolo [18].

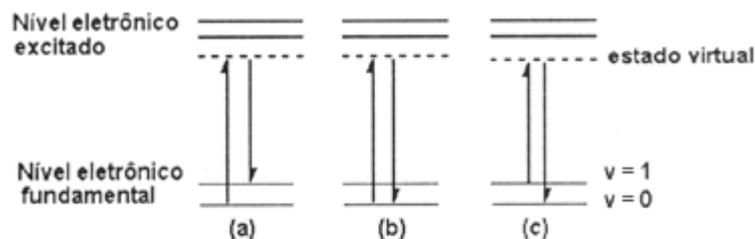


Figura 2. Espalhamento de luz: (a) espalhamento inelástico (região Stokes); (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes) (18).

## MÉTODOS UTILIZADOS

A amostra foi preparada seguindo-se o seguinte procedimento: pós dos elementos Sb (*Alfa Aesar*, 99,9 %) e Ni (*Alfa Aesar*, 99,9%) puros, com uma composição nominal  $\text{Ni}_{33}\text{Sb}_{67}$ , foram pesados e selados com esferas de aço num recipiente também de aço sob atmosfera de argônio. A razão entre a massa das esferas e massa dos pós foi de 5:1. O *Spex 8000M Mixer/Mill* (EUA) foi utilizado para realizar a mecano-síntese do pó à temperatura ambiente. As mudanças estruturais foram investigadas por XRD em seis tempos de moagem (3, 9, 15, 21, 32 e 39h) utilizando o difratômetro *Philips, modelo X'Pert* (Países Baixos), equipados com radiação Cu K-alpha ( $\lambda = 0,154056$  nm). A estabilidade térmica da amostra moída em 39h, a uma taxa de 10 °C/min, foi investigada por XRD, *in situ*, em quatro temperaturas (25, 100, 200 e 300 °C) utilizando radiação Mo K-alpha ( $\lambda = 0,0709319$  nm) e por DSC utilizando o equipamento *Shimadzu DSC-60* (Japão). Usando o *software* GSAS (do inglês *General Structural Analysis Software*) [19], o método de Rietveld [20] foi utilizado para melhorar os parâmetros estruturais dos padrões de XRD, seguindo as instruções recomendadas pelo IUCr [21]. A análise óptica da amostra por RS (do inglês *Raman spectroscopy*) foi realizada no espectrómetro triplo Jobin-Yvon T64000 Raman com sistema de detector multicanal resfriado à nitrogênio líquido. A fonte de excitação foi um laser de Ar operando na linha  $\lambda = 514.5$  nm, com foco até 5  $\mu\text{m}$ , com uma potência de cerca de 100 mW. Os modos de Raman ativos foram ajustando utilizando função Lorentziana. O tempo de aquisição foi de 5 x 100 s. Espectrómetro de calibração foi realizado com uma pastilha de silício e definido o pico de  $521.6$   $\text{cm}^{-1}$ . A precisão era melhor do que  $1$   $\text{cm}^{-1}$ .

Os resultados obtidos em duas dimensões foram analisados com o auxílio dos *softwares* *Origin* (do inglês *Origin Lab Corporation*) e GSAS.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 3 mostra os padrões de XRD da amostra em diferentes tempos de moagem (3, 9, 15, 21, 32 e 39h). No padrão de XRD em 3h de moagem, foi identificada a nucleação da fase NiSb de estrutura hexagonal (S.G. P 63/m m c) (cartão nº 29304) identificada junto a base de dados ICSD [22]. Com o aumento do tempo de moagem os materiais precursores Ni e Sb foram diminuindo gradativamente. A partir de 21h, a fase Ni foi consumida totalmente em favor da fase NiSb resultando no composto NiSb+Sb. Com 32 e 39h, não se observou mudanças estruturais na amostra, o que indica que possivelmente um estágio de saturação foi atingido. Todo o processo pode ser entendido assim: a entalpia de formação do NiSb é menor (-69.039 J/mol) do que a entalpia do NiSb<sub>2</sub> (-60.804 J/mol) [23], sendo assim, com menor necessidade de energia, a fase NiSb nucleou primeiro, e uma vez nucleada, a energia necessária para desmancha-la é maior que aquela fornecida pelas esferas durante o processo de moagem, conduzindo assim a saturação no composto NiSb+Sb. A figura 4 mostra os padrões de XRD da amostra em 39h de moagem sobreposta pelo ajuste Rietveld utilizando o *software* GSAS. Em todos os refinamentos estruturais durante o processo de moagem foi alcançados um fator de confiabilidade, Rwp, em torno de 5% e a curva diferença, em cinza, ilustra sua respectiva qualidade.

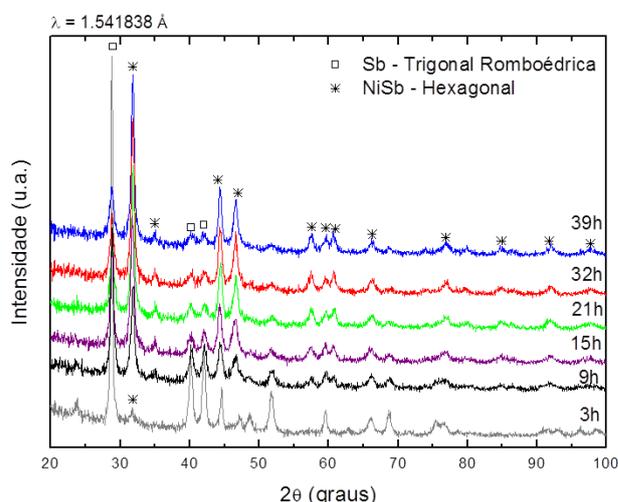


Figura 3 - Evolução estrutural da amostra de composição Ni<sub>33</sub>Sb<sub>67</sub> com o processo de moagem

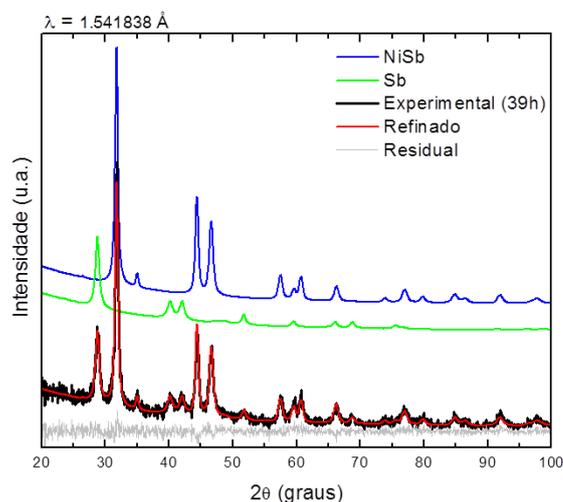


Figura 4 - Padrões de XRD do composto NiSb+Sb sobreposta pelo ajuste Rietveld onde a curva residual ilustra a qualidade do refinamento

A porcentagem relativa de fases estruturais obtidas pode ser observada na figura 5. Desta figura, o processo de formação do NiSb é acelerado até 15h de moagem, atingindo

estabilidade em torno de 32h com aproximadamente 75% de NiSb mais 25% de Sb puro. Todo o processo pode ser resumido na seguinte equação:  $\text{Ni} + 2\text{Sb} \rightarrow 75\%\text{NiSb} + 25\%\text{Sb}$ .

O tamanho médio de cristalitos foi estimado utilizando a fórmula de Scherrer (Equação 1) [24].

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos(\theta), \quad (\text{Equação 1})$$

onde D representa o tamanho médio de cristalito em Angstroms,  $\beta$  representa o alargamento do pico de difração a meia altura,  $\lambda$  o comprimento de onda de raios X e K é uma constante.

A figura 6 mostra o tamanho médio de cristalitos versus tempo de moagem para as duas fases estruturais Sb e NiSb que compõem o composto, onde observa-se comportamentos distintos: a fase Sb diminui 56% e a fase NiSb aumentou 50% desde as suas nucleações. A diminuição do Sb esta relacionada ao fato da estrutura romboédrica de eixo hexagonal constar de camadas atômicas separadas por forças de van der Waals, que por sua vez quebram com facilidade durante as colisões das esferas até atingirem tamanho médio de cerca de 17 nm. Por outro lado, o aumento da fase NiSb esta relacionado ao fenômeno de recristalização dinâmica, onde os sucessivos impactos promovem a própria formação dos cristais até o estado em que a taxa de recristalização é a mesma de fragmentação até atingirem tamanho médio de cerca de 15 nm. Entretanto, foi observado (figura 5) que em 21h de moagem não há átomos de Ni formando uma estrutura cristalina e, no entanto, a fase NiSb aumenta até pelo menos 32h. Esta observação indica que a componente cristalina de Ni se desmancha antes de ligar aos átomos de Sb.

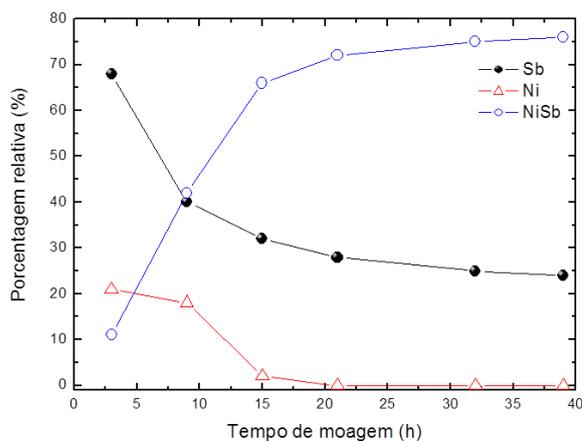


Figura 5 - Porcentagem relativa de fases estruturais versus tempo de moagem da amostra (composição  $\text{Ni}_{33}\text{Sb}_{67}$ )

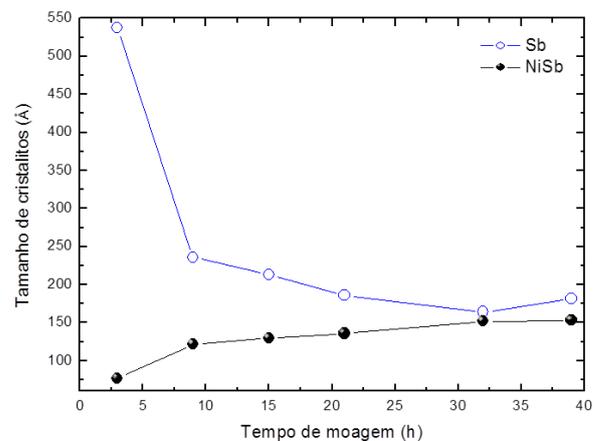


Figura 6 - Tamanho médio de cristalitos versus tempo de moagem das fases estruturais que compõem o composto NiSb+Sb

Com objetivo de estudar a estabilidade térmica do compósito, foi realizada medidas de DSC a uma taxa de 10 °C/min. Na figura 7 são evidentes dois picos exotérmicos, um centrado em torno de 263 °C seguido de um menos intenso em 309 °C. Xie et. al [5] observou que para amostras sintetizadas via *solvothermal*, a formação do NiSb<sub>2</sub> é alcançada tendo a fase NiSb como intermediária. A temperatura necessária para tal síntese corresponde a 250 °C e, portanto, o primeiro pico exotérmico foi atribuído a nucleação do NiSb<sub>2</sub> a partir da fase NiSb.

A fim de investigar a origem do segundo pico exotérmico bem como a transformação do NiSb+Sb em NiSb<sub>2</sub> foi realizado XRD, *in situ*, em 4 diferentes temperaturas (25, 100, 200 e 300 °C). Na figura 8, os padrões de XRD das duas primeiras temperaturas não houve diferenças significativas, o que confere a amostra uma boa estabilidade estrutural a 100 °C. Entretanto, quando a temperatura atinge 200 °C, mudanças significativas foram observa, sobretudo entre 2 $\theta$  ~ 30° e 50°. Também foi observado o início da nucleação da fase NiSb<sub>2</sub> cujo pico principal (1 1 1) pode ser observado em 2 $\theta$  ~ 15°. As linhas de XRD a partir ~ 30° se tornam confusas e a identificação dos picos se torna uma tarefa difícil, isto pode estar relacionado com o mecanismo da transformação NiSb+Sb→NiSb<sub>2</sub>. A fase NiSb<sub>2</sub> apresentou um bom acordo com o NiSb<sub>2</sub> ortorrômbica (S.G. P n n m) (cartão n° 42177) identificada junto a base de dados ICSD [22]. Entretanto, entre a fase NiSb<sub>2</sub> nucleada na amostra e aquela tabelada no ICSD foram observas algumas diferenças nas intensidades relativas, provavelmente relacionada com efeitos de textura. Estas diferenças e a grande quantidade de picos das três fases estruturais presentes na amostra geraram instabilidades no refinamento Rietveld dificultando a análise. Em 300 °C os picos são mais bem definidos no padrão de XRD permitindo uma melhor identificação das fases estruturais, sendo assim, foi observada a nucleação da fase cúbica Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S.G. Fd-3m) (cartão n° 1944). A disponibilidade de oxigênio e vestígio de Sb no material foi suficiente para a nucleação desta nova fase, como observado no segundo processo exotérmico da curva DSC.

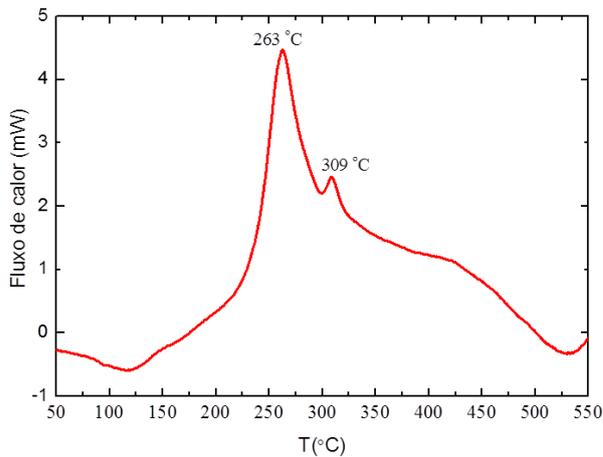


Figura 7 - Curva DSC a uma taxa de 10 °C/min do composto NiSb+Sb. Processos exotérmicos associado a transição NiSb+Sb→NiSb<sub>2</sub> e a nucleação da fase cúbica Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

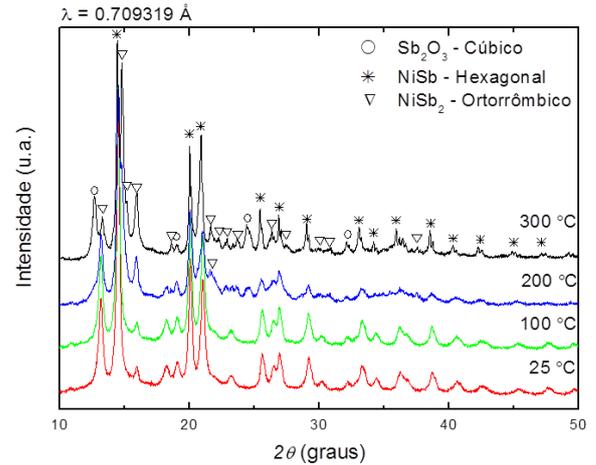


Figura 8 - Evolução estrutural do composto NiSb+Sb em função da temperatura. Início da nucleação da fase ortorrômbica NiSb<sub>2</sub> em 200 °C e ativação térmica de impureza em 300 °C

A Figura 9 mostra os espectros Raman do composto NiSb+Sb moído 39h e tratado a 300 °C. O espectro da amostra moída 39h revela apenas dois picos que foram atribuídas à estrutura trigonal romboédrica nanoestruturada Sb. O pico em 115 cm<sup>-1</sup> e 150 cm<sup>-1</sup> foi associado ao modo E<sub>g</sub> e A<sub>1g</sub>. Não se observou qualquer pico associado à fase NiSb, no entanto o espectro Raman do mineral Breithauptite, cuja estequiometria é Ni<sub>1.00</sub>(Sb<sub>0.96</sub>As<sub>0.04</sub>)<sub>Σ=1</sub>, está disponível no banco de dados RRUFF [25]. Assim, se pode concluir que a eficiência de dispersão Raman do Sb é maior do que a do NiSb.

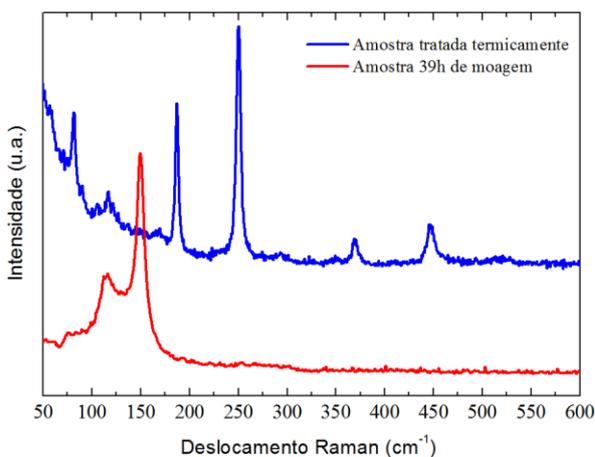


Figura 9 - Espectros Raman do composto NiSb+Sb moído 39h e tratado termicamente

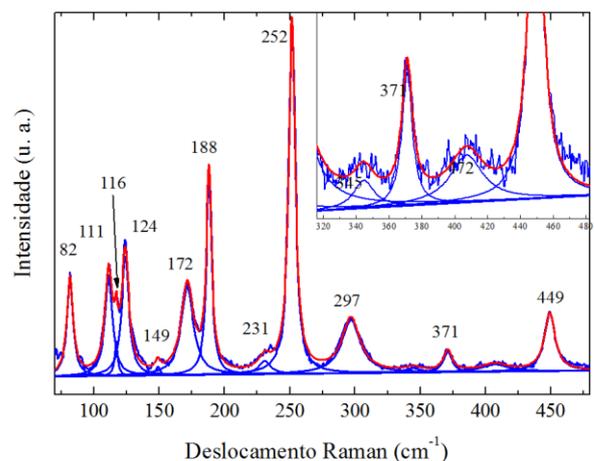


Figura 10 - Modos Raman ativos ajustados utilizando função Lorentziana do composto NiSb+Sb tratado termicamente durante 9h

O espectro Raman da amostra tratada tem picos localizados a 82, 116, 188, 252, 371 e 449  $\text{cm}^{-1}$  que pertencem à fase cúbica  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (figura 10). A Tabela 1 compara as posições dos picos da amostra tratada termicamente com os picos descritos na literatura para a fase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  bulk e nanoestruturada [26].

Tabela 1 - Modos Raman

<i>Amostra</i>	<i>Posição dos picos (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>						
Moída	115	150	--	--	--	--	--
Tratada term.	82	116	--	188	252	371	449
Bulk- $\text{Sb}_2\text{O}_3$	87	120	143	192	256	375	453
Nano- $\text{Sb}_2\text{O}_3$	81.6	115.1	136.6	187.5	251.5	370.8	448.7

As posições dos modos Raman da amostra tratada termicamente são ligeiramente deslocado para baixas frequências quando comparada com os valores reportados para nano- $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Geralmente, este desvio para o vermelho é descrito como consequência de defeitos microestruturais e de confinamento de fônons. Como esta fase foi nucleada e cresceu com o tratamento térmico, não há nenhuma razão para supor que a estrutura está cheia de defeitos. Portanto, o desvio para o vermelho pode estar relacionado com o confinamento de fônon devido ao tamanho de cristalito nanométrico. Deve ser salientado que os modos Raman da fase  $\text{NiSb}_2$  não foram encontrados na literatura, mas se este composto tem modos Raman ativos, a eficiência de dispersão destes modos são muito menores do que a eficiência de dispersão de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . O espectro Raman da amostra tratada termicamente não mostraram picos do Sb. Assim, todos os Sb disponíveis na amostra moída durante 39h reagiu com oxigênio para formar a fase cúbica  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Isto está de acordo com os resultados de XRD da amostra tratada termicamente, onde as linhas de difração de Sb já não são observadas.

## CONCLUSÃO

O compósito NiSb+Sb foi sintetizado por moagem de alta energia em 39h. A evolução estrutural foi acompanhada por padrões de XRD. Medidas de DSC mostram dois processos exotérmicos no material, o primeiro associado com a transição NiSb+Sb→NiSb<sub>2</sub> e o segundo com a nucleação do Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os dois processos foram investigados por XRD, *in situ*, em função da temperatura. A fase NiSb<sub>2</sub> nucleada no material e aquela tabelada no ICSD tiveram diferenças nas intensidades relativas provavelmente relacionada com efeitos de textura. Estas diferenças e a grande quantidade de picos das fases estruturais presentes no material geraram instabilidades no refinamento Rietveld, sendo assim, não foi possível a determinação da porcentagem relativa de fases estruturais na amostra tratada termicamente. A espectroscopia Raman da amostra tratada termicamente mostrou somente picos da fase cúbica Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Matéria encaminhada para publicação

O presente projeto deu origem ao artigo "Structural, thermal and optical studies of nanocomposite powder NiSb+Sb produced by mechanical alloying" submetido a manuscrito ao Journal of Materials Science da editora Springer (Alemanha). Aguardando resposta do revisor.

## Agradecimentos

Este trabalho teve o apoio financeiro da CNPq e FAPPEAM.

## PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

As investigações futuras estarão voltadas ao estudo da evolução estrutural do material  $\text{NiSb}_2+\text{NiSb}+\text{Sb}_2\text{O}_3$  obtido no projeto anterior (Projeto/CNPq: 800165/2013-6) em função de temperaturas até 1000 °C para que seja possível obter a total transição das fases estruturais para o intermetálico  $\text{NiSb}_2$ , resultando em 100% deste composto. Porém se não for evitando a oxidação, o resultado será um óxido metálico. Tanto os intermetálicos [3,5] quanto os óxidos metálicos [27] tem sido investigado como material alternativo do ânodo das baterias secundárias de íons lítio e pilhas. Materiais a base de carbono são comumente utilizados como ânodo, mais possuem capacidade máxima teórica baixa. Os esforços para desenvolver materiais do ânodo para substituir a grafite resultam no desejo de aumentar a densidade de energia e diminuir o custo.

Por conseguinte, planeja-se sintetizar um material intermetálico nanoestruturado do sistema ternário Zr-Ni-Sb por moagem de alta energia, pois compostos Heusler são intensamente investigados como materiais potenciais para a conversão direta de calor em corrente elétrica [28-30]. Dispositivos termoelétricos podem ser usados tanto para transformar diretamente calor em eletricidade quanto para resfriar uma superfície usando eletricidade. Inúmeros progressos têm sido feitos nas pesquisas com os materiais termoelétricos com a ajuda da nanotecnologia, permitindo varias aplicações. Transformar o calor desperdiçado em eletricidade poderá mudar o panorama energético mundial.

A escolha do material acima se deve não somente ao fato da grande importância em pesquisas aplicadas (como em dispositivos de armazenamento de energia e potencialidade termoelétrica) e pesquisas fundamentais (como os esforços voltados na caracterização estrutural), mas também devido o Brasil possuir uma importante reserva mundial de níquel (7ª posição no ranking) onde 97% dessas reservas estão nos estados de Goiás e Pará. Neste último, notadamente na Província Mineral de Carajás - Amazônia oriental [31].

Assim, planeja-se dar continuidade a este trabalho na chamada PIBIC 2014/2015 e/ou monografia com o título: Caracterização estrutural, térmica e óptica de sistemas semicondutores Ni-Sb e Zr-Ni-Sb sintetizados por reação de estado sólido (processo: 123579/2014-7).

## OUTRAS ATIVIDADES DE INTERESSE UNIVERSITÁRIO

Durante a vigência desta bolsa, houve a divulgação do projeto nos seguintes eventos:

- I Semana de Ciência e Tecnologia do Instituto de Ciências Exatas (ICE) / UFAM, com o título: “Produção da liga nanoestruturada NiSb<sub>2</sub> por síntese mecânica e determinação de suas propriedades”. Trabalho ganhador do Prêmio melhor trabalho de Física;
- Curso de Verão do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) / UNICAMP, com o título: “Caracterização estrutural, térmica e óptica do nanocompósito NiSb+Sb sintetizado por mecano-síntese”;
- 66ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC), com o título: “Produção da liga nanoestruturada NiSb<sub>2</sub> por síntese mecânica e determinação de suas propriedades”. Trabalho selecionado para a Jornada Nacional de Iniciação Científica (JNIC) pela Pró-reitoria de Pesquisa e Pós Graduação (PROPESP) / UFAM;
- 1st International Conference on Molecular Physics, Polymers and Material Physics (MP2) - Departamento de Física / UFAM, com o título: “*Structural, thermal and optical studies of nanocomposite powder NiSb+Sb produced by mechanical alloying*”.
- XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), com o título: “*Structural, thermal and optical studies of a nanostructured composite formed by binary mixtures of elemental nickel and antimony powders produced by mechanical alloying*”. Trabalho ganhador do Prêmio Bernhard Gross.



Prêmio melhor trabalho de Física



Prêmio Bernhard Gross

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chunhui Li, et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline NiSb and NiSb<sub>2</sub> at low temperature. *Mater. Chem. Phys* 110 (2008) 106-109.
- [2] Kumari L, et al. Nanosize transition metal antimonides, NiSb and FeSb<sub>2</sub>: solvothermal synthesis and characterization. *The J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 9573-9579.
- [3] Xie J, et al. Low temperature solvothermal synthesis of nanosized NiSb as a Li-ion battery anode material. *J. Alloys Comp.* 441 (2007) 231-235.
- [4] Xie J, et al. Sb-Based Alloy (NiSb, FeSb<sub>2</sub>) Nanoparticles Decorated Graphene Prepared by One-Step Solvothermal Route as Anode for Li-Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci* 6 (2011).
- [5] Xie J, et al. Electrochemical Li-uptake properties of nanosized NiSb<sub>2</sub> prepared by solvothermal route. *J. Alloys Comp.* 393 (2005) 283-286.
- [6] Mahan G. D., M. Bartkowiak. Wiedemann–Franz law at boundaries. *Applied physics letters* 74 (1999) 953-954.
- [7] Datta A., et al. The bottom–up approach to bulk thermoelectric materials with nano-scale domains, in: D. M. Rowe (Ed.), *Thermoelectrics And Its Energy Harvesting: Materials, Preparation and Characterization in Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, 2012.
- [8] Villevieille C., et al. NiSb<sub>2</sub> as negative electrode for Li-ion batteries: An original conversion reaction. *J. Power Sources* 172 (2007) 388-394.
- [9] Williams J. R., David C. J. Synthesis of the new metastable skutterudite compound NiSb<sub>3</sub> from modulated elemental reactants. *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4127-4130.
- [10] Chen D., et al. Synthesis of binary and ternary intermetallic powders via a novel reaction ball milling technique. *Mater. Sci. Eng. A* 444 (2007) 1-5.
- [11] Amornpitoksuk P., et al. Synthesis and characterization of mono-and di-antimonide with the first transition metals in group 8B by mechanical alloying. *J. Alloys Comp.* 501 (2010) 100-103.
- [12] Soni P. R. *Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications*, first ed., Cambridge Int. Science Publ., Cambridge, 2000.
- [13] Boldish S.I., William B. W. Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals. *American Mineralogist* 83 (1998) 865-871.
- [14] James S. L., et al. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 413-447.
- [15] Benjamin J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical transactions* 1 (1970) 2943-2951.
- [16] Cullity B. D., Stock S. R. *Elements of X-ray diffraction*, Second edition, Addison-Wesley, Reading, MA 1978.

- [17] Sala O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, UNESP, São Paulo, 1996.
- [18] Faria, D. L. A., Santos L. G. C., Gonçalves N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. *Química Nova* 20.3 (1997) 319.
- [19] Larson A. C., Von Dreele R. B. GSAS Manual, in Rep. LAUR 86-748 (9th ed.) Los Alamos National Laboratory 1988.
- [20] Rietveld H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* 2 (1969): 65-71.
- [21] McCusker L. B., et al. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 36-50.
- [22] ICSD, Inorganic Crystal Structure Database GmchIn-Institute fur Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ, Karlsruhe, Germany, 1995.
- [23] Tedenac J. C. Thermodynamics and phase transformations in thermoelectric materials: applications to the development of new materials, in: D. M. Rowe (Ed.), *Thermoelectrics And Its Energy Harvesting: Materials, Preparation and Characterization in Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, 2012.
- [24] Vives S., Gaffet E., Meunier C., X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders, *Mater. Sci. Eng. A* 366 (2004) 229-238.
- [25] Downs R. T. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan, 2006, O03-13
- [26] Zeng D. W., et al. Characteristics of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesized from antimony by vapor condensation method, *Mater. Lett.* 58 (2004) 312-315.
- [27] Reddy M. V., Subba Rao G. V., Chowdari B. V. R. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. *Chem. Rev.* 113 (2013) 5364-5457.
- [28] Graf T., Felser C., Parkin Stuart SP. Heusler compounds-A material class with exceptional properties. *Magnetics, IEEE Transactions on* 47 (2011) 367-373.
- [29] Graf T., Felser C., Parkin Stuart SP. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry* 39 (2011) 1-50.
- [30] Shiomi J., Esfarjani K., Chen G. Thermal conductivity of half-Heusler compounds from first-principles calculations. *Phys. Rev. B* 84 (2011) 104302.
- [31] Alves F. Mineração mais que dobra participação no PIB Nacional. *Revista Brasil Mineral.* Ano 22, nº 240, 2005.

