



Universidade Federal do Amazonas - UFAM
Instituto de Ciências Exatas - ICE
Departamento de Física - DF
Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica - PIBIC

Relatório Final, CNPq

(Processo: 137746/2013-0, Processo de continuidade: 123579/2014-7)

**PRODUÇÃO DA LIGA NANOESTRUTURADA NiSb₂ POR SÍNTESE MECÂNICA E
DETERMINAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES**

**PRODUCTION OF NiSb₂ NANOSTRUCTURED ALLOY BY MECHANICAL ALLOYING AND
DETERMINATION OF THEIR PROPERTIES**

Gleison Adriano da Silva

<http://lattes.cnpq.br/7310509444059573>

Bacharelado em Física

Orientador: Prof^o Dr^o Sérgio Michielon de Souza

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

Amazônia Ocidental

2014



RESUMO

Da Silva, Gleison A. **Produção da liga nanoestruturada NiSb₂ por síntese mecânica e determinação de suas propriedades**. 20p. Relatório final (Iniciação Científica) - Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2014.

Como alternativa a material do ânodo de baterias secundárias de íons lítio, intermetálicos do sistema Ni-Sb tem sido investigados. Avanços nesta aplicação, foram recentemente alcançados com a formação de materiais nanocompósitos. Sob o ponto de vista termoelétrico, onde este sistema intermetálico também é investigado como material potencial, uma estratégia é reduzir as partículas de forma que haja fenômenos de contorno de grão e/ou confinamento de fônons, reduzindo com isto a contribuição fonônica para a condução de calor. Neste trabalho, objetiva-se apresentar um estudo estrutural, térmico e óptico de um nanocompósito de composição Ni₁₃₃Sb₆₇ obtido por síntese mecânica (*mechanical alloying*) em 39h. Esta técnica permite sintetizar, por reação de estado sólido em baixa temperatura, materiais normalmente sintetizadas em altas temperaturas, além de proporcionar estruturas cristalinas e amorfas. A evolução estrutural até o compósito final foi acompanhado por padrões de XRD (do inglês *X-ray Diffraction*). Todos os refinamentos estruturais alcançaram um ótimo fator de confiabilidade pela análise Rietveld utilizando o pacote computacional GSAS (do inglês *General Structural Analysis Software*). O tamanho médio de cristalitos e a microdeformação foram estimados utilizando a fórmula de Scherrer e a relação de Williamson-Hall. Com relação ao tamanho de cristalito, a fase estrutural Sb e NiSb tiveram comportamentos distintos. A diminuição do Sb (56% desde sua nucleação) 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 (50% desde sua nucleação) esta relacionado ao fenômeno de recristalização dinâmica, onde os sucessivos impactos das esferas com a amostra no recipiente, promovem a própria formação dos cristais até o estado em que a taxa de recristalização é a mesma de fragmentação. O estudo da estabilidade térmica do compósito revelou processos relacionados com a libertação de energia. Assim, medidas de DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimeter*) mostraram dois processos exotérmicos no material NiSb+Sb, o primeiro associado com a transição NiSb+Sb→NiSb₂ e o segundo com a nucleação da fase cúbica Sb₂O₃. Os dois processos foram investigados por XRD, *in situ*, em função da temperatura, que também revelou que a amostra possui uma boa estabilidade estrutural até 100 °C. Por Espectroscopia Raman (*Raman spectroscopy*) foi visto que a fase Sb₂O₃ possui estrutura nanométrica e a dedução de que a eficiência de dispersão dos modos Raman das fases NiSb e NiSb₂ são muito menores do que das fases Sb e Sb₂O₃.

Palavras Chave: Síntese mecânica; XRD; Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

Da Silva, Gleison A. **Production of NiSb₂ nanostructured alloy by mechanical alloying and determination of their properties.** 20p. Final report (Undergraduate research) - Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2014.

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→NiSb₂ transition and the second one was associated to the nucleation of Sb₂O₃. These two processes were investigated by variable-temperature powder XRD until 300 °C. The Raman Spectroscopy measurements showed that Sb₂O₃ phase has nanometric crystallite size.

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

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	5
BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
Síntese mecânica (Mechanical alloying).....	6
Difração de raios X (<i>X-ray Diffraction</i> - XRD)	6
Espectroscopia Raman (<i>Raman spectroscopy</i>).....	7
MATERIAIS E MÉTODOS	8
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	9
CONCLUSÕES.....	15
Perspectivas e trabalho em andamento.....	15
Publicações decorrentes deste trabalho	16
Outras publicações indiretamente relacionado com este trabalho.....	16
Participação em eventos, congressos, exposições e feiras	17
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	18
ANEXOS.....	20

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 NiSb₂ [5] nanoestruturado, exibem uma capacidade de carga mais elevada nos ciclos iniciais, em comparação com os mesmos materiais na forma bulk (não nano) 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 nanometrizando o material de forma que haja fenômenos de contorno de grão, confinamento de fônons ou desacordo de rede (mismatch), 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* (síntese mecânica) [11]. Dentre todos, este último, 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 os mesmos materiais na forma bulk. Esse alargamento causa imprecisão na determinação do valor da energia da região proibida (gap óptico). De acordo com a literatura [13], diferença de $\pm 0,1$ eV entre valores encontrados para o mesmo material é aceitável. Recentemente reações por síntese mecânica foram reconhecidas como mais versáteis e mais limpas, como também mais rápidas e mais eficazes (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 Ni₃₃Sb₆₇ sintetizado por reação de estado sólido, visando a nucleação do composto nanométrico intermetálico NiSb₂, utilizando as seguintes técnicas analíticas: Difração de raios X (*X-ray Diffraction* - XRD), Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimeter* - DSC) e Espectroscopia Raman (*Raman spectroscopy*); e o pacote computacional *General Structural Analysis Software* (GSAS).

BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Síntese mecânica (*Mechanical alloying*)

A síntese mecânica (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 (esferas 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 síntese mecânica 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 moídos, a moagem a alta energia é uma via para reduzir o tamanho das partículas a alguns nanômetros.

Difração de raios X (*X-ray Diffraction - XRD*)

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 em 1915, 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 (λ) que incide sobre um cristal constituído por planos paralelos de átomos arranjados periodicamente no espaço, a um ângulo θ , 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 θ (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.

Então, a difração de raios X é um fenômeno de interferência construtiva do espalhamento Thomson resultante da interação da onda eletromagnética incidente (em particular do campo elétrico) com os elétrons dos átomos. Um feixe difratado é produzido somente quando algumas condições geométricas expressas pela lei de Bragg são satisfeitas, ou seja, $n\lambda = 2d \sin\theta$.

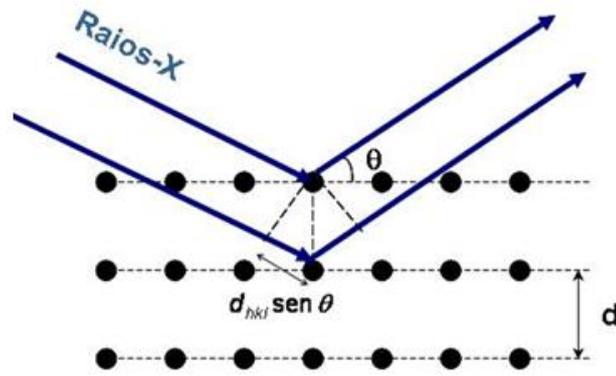


Figura 1 - Visão geométrica da Lei de Bragg

Espectroscopia Raman (*Raman spectroscopy*)

Em 1928, o físico Chandrasekhara Venkata Raman descobriu o efeito que hoje leva seu nome, e conjuntamente 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].

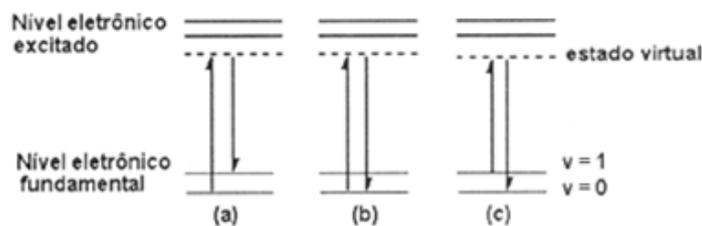


Figura 2 – Espalhamento de luz; (a) espalhamento inelástico (região Stokes); (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes)(18)

Então, no espalhamento Raman, a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que os átomos presentes na área estudada do material estão vibrando, e essa frequência de vibração permite obter informações do material estudado.

MATERIAIS E MÉTODOS

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* foi utilizado para realizar a síntese mecânica 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 X'Pert*, 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* sob fluxo de argônio com cadinhos de alumínio. Usando o pacote computacional GSAS [19], a análise de Rietveld [20] foi utilizado para melhorar os parâmetros estruturais dos padrões de XRD, seguindo as instruções recomendadas pelo IUCr [21].

Polinômios de Chebyshev foram usados para ajustar o plano de fundo. A análise do perfil de pico foi realizada utilizando a função perfil Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modificada (CW função perfil 4 no GSAS [19]). Esta função é usada para expressar o perfil do pico, onde a largura à meia altura (FWHM – *Full Width Half Maximum*), da parte Gaussiana e Lorentziana, Γ_G e Γ_L , são expressos da seguinte forma (Equações 1 e 2):

$$\Gamma_G = \left[(U + (1 - \eta)^2 d_{hkl}^4 \Gamma_S^2(hkl)) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. 1}$$

$$\Gamma_L = \eta d_{hkl}^2 \Gamma_S(hkl) \tan \theta + \frac{X + X_e \cos \phi}{\cos \theta}, \quad \text{Eq. 2}$$

onde (d_{hkl}) é a distância entre os planos de rede; (θ) é o ângulo de Bragg; (V) e (W), parte gaussiana, são parâmetros instrumentais; (X) e (X_e), parte Lorentziana, são parâmetros para efeito de tamanho de cristalito; (U) e [$\Gamma_S(hkl)$] são parâmetros que expressam o alargamento dos picos causada pela estirpe da rede cristalina, (U) é parâmetro de tensão isotrópica e [$\Gamma_S(hkl)$] é um parâmetro de tensão anisotrópica; (η) é um "coeficiente de mistura", que determina as contribuições da ampliação Gaussiana e Lorentziana. Neste trabalho, foi alcançados um coeficiente de mistura de $\eta = 0,75$.

A análise óptica da amostra por espectroscopia Raman 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 μm , com uma potência de cerca de 100 mW. Os modos Raman ativos foram ajustando utilizando a função Lorentziana. O tempo de aquisição foi de 5 x 100 s. A calibração do espectrómetro foi realizada utilizando pastilha de silício, definindo o pico de 521,6 cm^{-1} .

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 identificado 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 NiSb₂ (-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 pela carga (esferas e pós) durante o processo de síntese no estado sólido, 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.

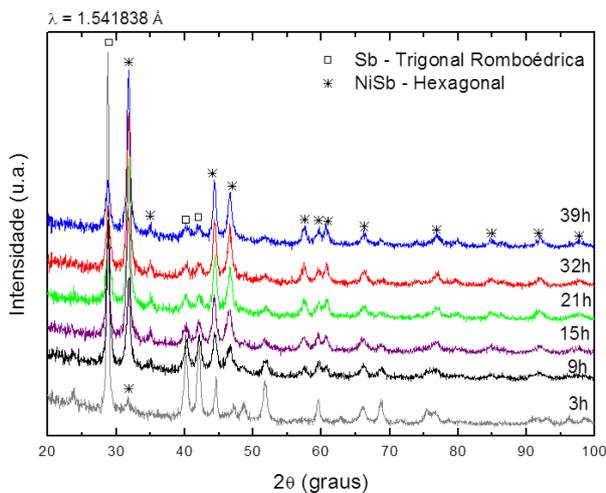


Figura 3 - Evolução estrutural da amostra de composição Ni₃₃Sb₆₇ com o processo de moagem

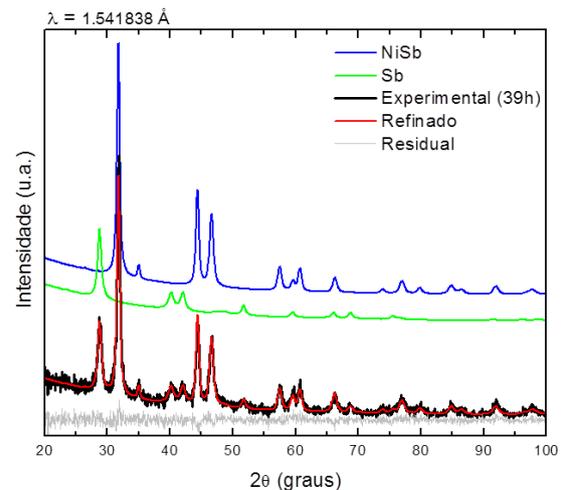


Figura 4 - Padrões de XRD do composto NiSb+Sb sobreposta pelo ajuste Rietveld onde a curva residual ilustra a qualidade do refinamento

A porcentagem relativa de fases estruturais obtidas através do refinamento Rietveld 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% da fase NiSb e 25% da fase pura Sb. Todo o processo pode ser resumido assim: Ni+2Sb→75%NiSb+25%Sb.

O tamanho médio de cristalitos (D) foi estimado utilizando a fórmula de Scherrer (Equação 3) [24] que utiliza a largura à meia altura do pico de difração (FWHM).

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos(\theta), \quad \text{Eq. 3}$$

onde (D) representa o tamanho médio de cristalito, (β) a largura total observada da linha difratada a meia altura do pico (FWHM), (λ) 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 compósito, onde observa-se comportamentos distintos: a fase 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 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 processo de síntese no estado sólido 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.

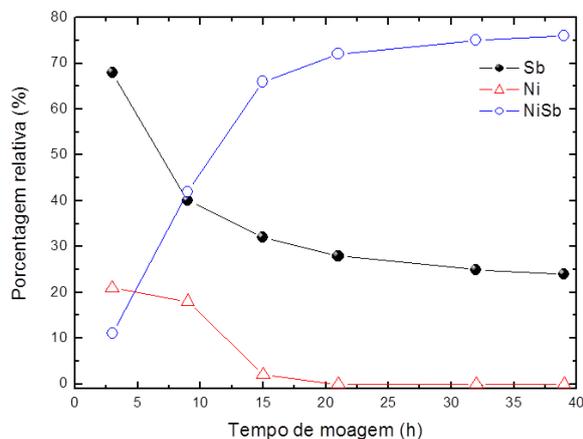


Figura 5 - Porcentagem relativa de fases estruturais versus tempo de moagem da amostra (composição $Ni_{33}Sb_{67}$)

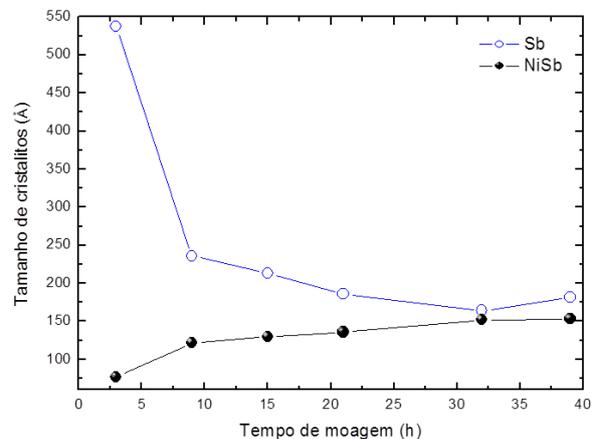


Figura 6 - Tamanho médio de cristalitos versus tempo de moagem das fases estruturais que compõem o compósito NiSb+Sb

A microdeformação (ϵ) foi estimada utilizando a relação de Williamson-Hall, conforme a Equação 4. Esta equação separa todo o perfil do pico a largura, com respeito ao tamanho de cristalito e microdeformação, através de uma função Lorentziana.

Um ajuste linear ($y = a + bx$) foi realizado, onde o coeficiente linear (a) corresponde ao inverso do tamanho médio de cristalito (D) e o coeficiente angular (b) corresponde a $4\varepsilon/k\lambda$, assim determinando o valor da microdeformação.

$$(\beta \cos \theta / k\lambda) = (1/D) + (4\varepsilon/k\lambda)(\sin \theta), \quad \text{Eq. 4}$$

onde (β) é a largura corrigida; (θ) é o ângulos difratados; (λ) é o comprimento de onda; (D) o tamanho médio de cristalito e (ε) é a microdeformação da partícula.

A Figura 7 mostra os gráficos Williamson-Hall para a fase cristalina Sb e NiSb do compósito NiSb+Sb, em seis diferentes tempos de moagem. Nota-se que à medida que aumenta o tempo de moagem, a microdeformação muda para um valor constante, mostrando que as partículas tendem para uma homogeneidade em tamanho e microdeformação.

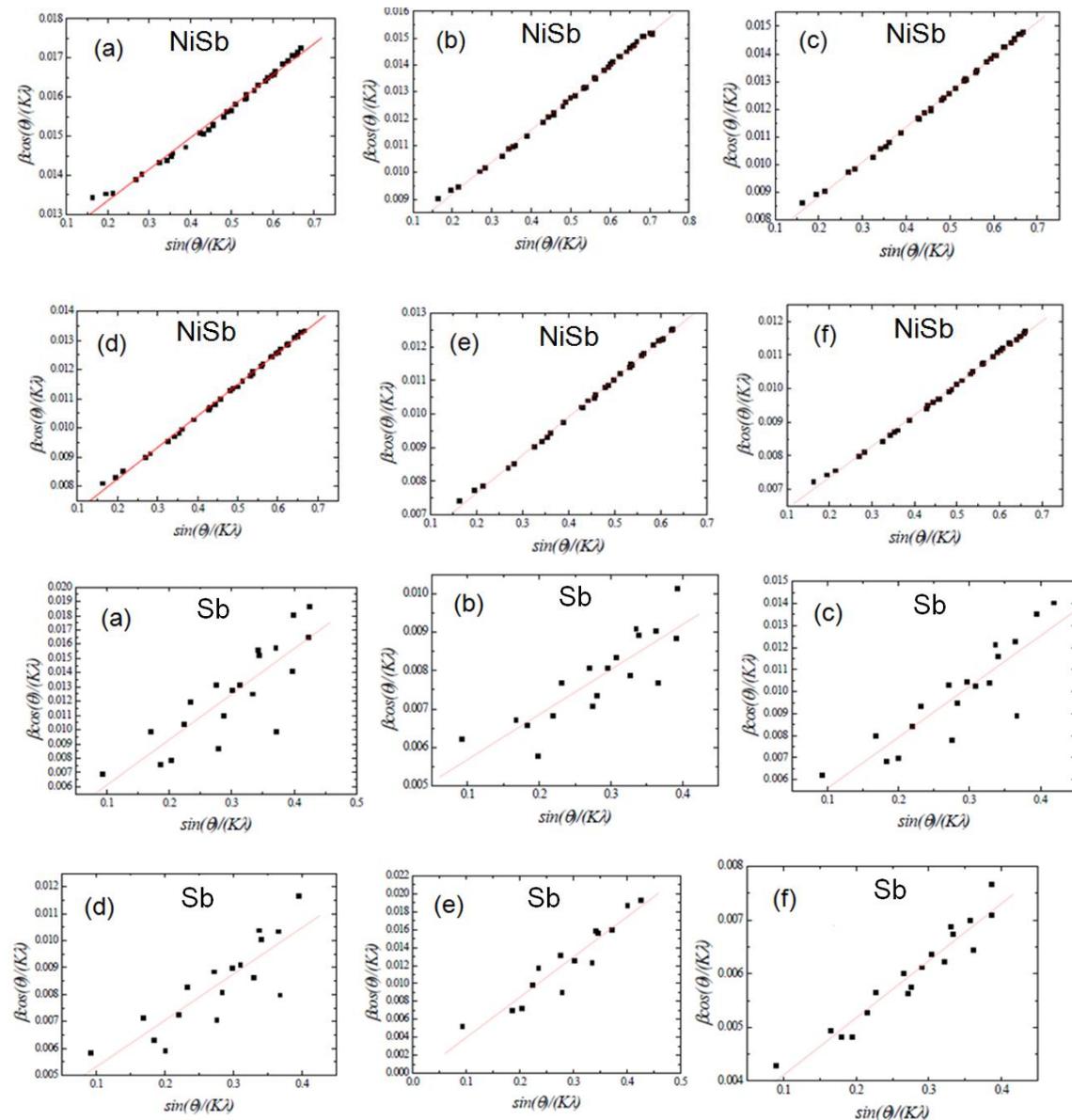


Figura 7 - Gráficos Williamson-Hall. Microdeformação das fases estruturais NiSb e Sb em função dos tempos de moagem: (a) 3; (b) 9; (c) 15; (d) 21; (e) 32 e (f) 39h

Com objetivo de estudar a estabilidade térmica do compósito, foi realizado medidas de DSC a uma taxa de 10 °C/min. Neste estudo, existem três processos relacionados com a libertação de energia: relaxamento estrutural de defeitos, oxidação e nucleação de fase. No entanto, estes fenômenos podem ocorrer em mais de uma etapa. A fim de distinguir cada processo utilizou-se o menor número de Gaussianas para ajustar a curva DSC, tal como mostrado na figura 8. Todos estes processos ocorrem com uma pequena diferença de temperatura, tornando a deconvolução uma tarefa difícil. Talvez seria possível distinguir estes processos se as medidas de DSC fossem realizadas em um gás com melhor condutividade térmica, como por exemplo o hélio. A investigação de cada processo separadamente podem não ser possível, mesmo em tratamento térmico bem controlado. Assim, sem comprovação experimental, foi sugerido que a banda larga exotérmica a 415 °C é formado por mais de um processo de relaxamento estrutural.

Sobre os outros processos de liberação de energia, a figura 8 mostra dois picos exotérmicos bem evidentes, 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 NiSb₂ 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 da fase NiSb₂ a partir das fases estruturais NiSb e Sb.

A fim de investigar a origem do segundo pico exotérmico bem como a transformação NiSb+Sb→NiSb₂, foi realizado XRD *in situ*, em quatro diferentes temperaturas (25, 100, 200 e 300 °C) conforme visto na figura 9. Nesta figura, 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 2θ ~ 30° e 50°. Também foi observado o início da nucleação da fase NiSb₂ cujo pico principal (1 1 1) pode ser observado em 2θ ~ 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→NiSb₂. A fase estrutural NiSb₂ apresentou um bom acordo com a fase estrutural ortorrômbica NiSb₂ (S.G. P n n m) (cartão n° 42177) identificada junto a base de dados ICSD [22]. Entretanto, entre a fase NiSb₂ 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 quantitativa. 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 estrutural cúbica Sb₂O₃ (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 estrutural, como observado no segundo processo exotérmico da curva DSC.

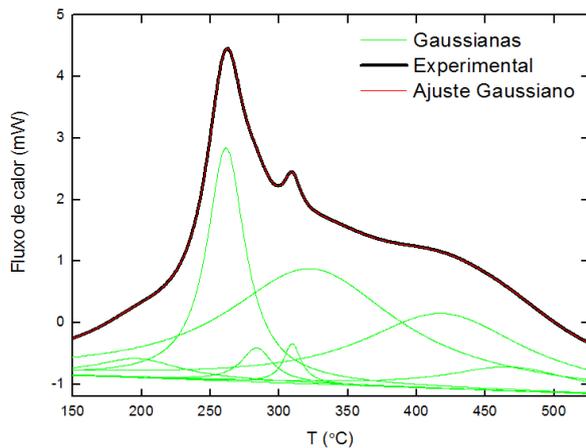


Figura 8 - Curva DSC a uma taxa de 10 °C/min do composto NiSb+Sb sobreposta pelo ajuste gaussiano. Processos exotérmicos associado a transição NiSb+Sb→NiSb₂ e a nucleação da fase cúbica Sb₂O₃

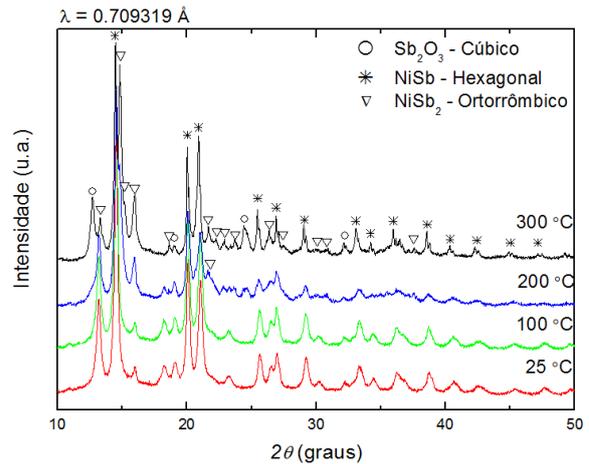


Figura 9 - Evolução estrutural do composto NiSb+Sb em função da temperatura. Início da nucleação da fase ortorrômbica NiSb₂ em 200 °C e ativação térmica de impureza em 300 °C

A Figura 10 mostra os espectros Raman do composto NiSb+Sb moído 39h e tratado termicamente a 300 °C. O espectro da amostra com 39h de processo de síntese no estado sólido revela apenas dois picos que foram atribuídas à estrutura trigonal romboédrica nanoestruturada Sb (O pico em 115 cm⁻¹ e 150 cm⁻¹ foi associado ao modo E_g e A_{1g}). Não se observou qualquer pico associado à fase estrutural hexagonal NiSb, no entanto o espectro Raman do mineral Breithauptite, cuja estequiometria é Ni_{1.00}(Sb_{0.96}As_{0.04})_{Σ=1}, está disponível no banco de dados RRUFF [25].

O espectro Raman da amostra tratada termicamente tem picos localizados a 82, 116, 188, 252, 371 e 449 cm⁻¹ que pertencem à fase cúbica Sb₂O₃ (figura 11). Não se observou qualquer pico associado à fase estrutural ortorrômbica NiSb₂.

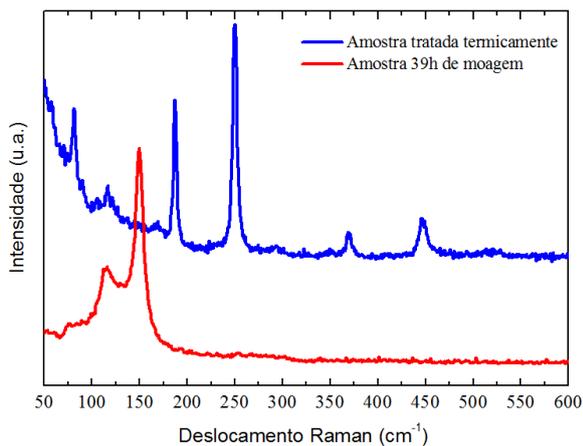


Figura 10 - Espectros Raman do composto NiSb+Sb moído 39h e tratado termicamente

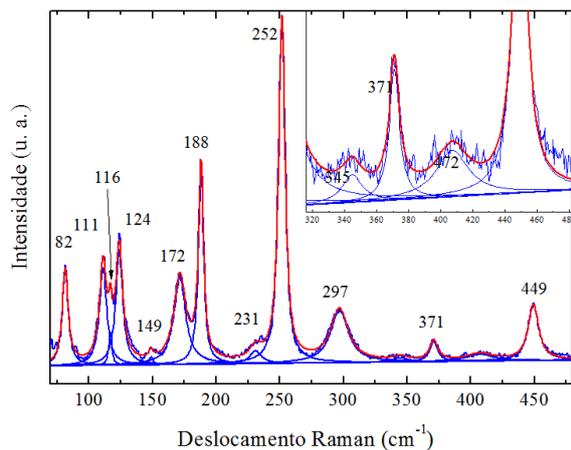


Figura 11 - Modos Raman ativos ajustados utilizando função Lorentziana do composto NiSb+Sb tratado termicamente durante 9h

A finalidade da utilização da espectroscopia Raman foi investigar as componentes microestruturais majoritária e minoritária do material. Neste trabalho, o sinal Raman das componentes minoritárias (Sb e Sb_2O_3) é mais intenso. A intensidade do sinal Raman depende da polarizabilidade da estrutura, de modo que este resultado pode sugerir duas conclusões para a amostra tratada termicamente:

- A fase estrutural ortorrômbica NiSb_2 , como a maioria dos metais, não apresenta polarizabilidade, ou;
- A fase estrutural ortorrômbica NiSb_2 possui eficiência de dispersão Raman muito menor do que a da fase estrutural cúbica Sb_2O_3 .

No caso da amostra moída, como o espectro Raman da fase estrutural hexagonal NiSb está disponível na base de dados RRUFF, podemos concluir que a eficiência de dispersão Raman da fase estrutural trigonal romboédrica Sb é maior do que a da fase NiSb .

A Tabela 1 compara as posições dos picos da amostra tratada termicamente com os picos descritos na literatura para a fase estrutural cúbica Sb_2O_3 bulk e nano [26].

Tabela 1 - Modos Raman

<i>Amostra</i>	<i>Posição dos picos (cm^{-1})</i>						
Moída	115	150	--	--	--	--	--
Tratada term.	82	116	--	188	252	371	449
Bulk- Sb_2O_3	87	120	143	192	256	375	453
Nano- Sb_2O_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 deslocadas para baixas frequências quando comparada com os valores reportados para nano- Sb_2O_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 NiSb_2 não foram encontrados na literatura, mas se este composto tem modos Raman ativos, a eficiência de dispersão destes modos é muito menor do que a eficiência de dispersão do Sb_2O_3 . Os espectros 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 estrutural cúbica Sb_2O_3 . Isto está de acordo com o resultado do XRD da amostra tratada termicamente, onde as linhas de difração de Sb já não são observadas.

CONCLUSÃO

O estudo sistemático da evolução estrutural dos padrões de XRD mostrou a saturação da amostra em 39h de processo de síntese no estado sólido, formando um nanocompósito com 75% NiSb e 25% Sb. Medidas de DSC mostraram dois processos exotérmicos no material, o primeiro associado com a transição $\text{NiSb} + \text{Sb} \rightarrow \text{NiSb}_2$ e o segundo com a nucleação do Sb_2O_3 . Padrões de XRD *in situ*, em função da temperatura mostraram uma estabilidade estrutural da amostra até 100 °C. Em 200 e 300 °C, houve o início da transição $\text{NiSb} + \text{Sb} \rightarrow \text{NiSb}_2$ e a nucleação da fase cúbica Sb_2O_3 , concordando com os processos exotérmico vistos na curva DSC. Medidas de micro-Raman mostraram que ambos os compostos NiSb e NiSb_2 não produziram sinal Raman significativos quando comparado com as fases estruturais Sb e Sb_2O_3 .

O autor agradece o apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

O autor parabeniza os três pesquisadores da área Ciências Físicas, atuantes na área de Materiais, eleitos neste ano de 2014 como membros titulares da Academia Brasileira de Ciências (ABC).

Perspectivas e trabalho em andamento

No intuito de compreender ainda mais o material estudado neste trabalho (processo: 137746/2013-0), se fazem necessárias algumas investigações futuras voltadas ao estudo da evolução estrutural em função da temperatura até 1000 °C para que seja possível obter a total transição das fases estruturais para o intermetálico NiSb_2 , resultando em 100% deste composto. Porém, se não for evitando a oxidação, o resultado será um óxido metálico. Tanto os intermetálicos, como o NiSb_2 [5,8], quanto os óxidos metálicos, contendo nanopartículas de Sb_2O_3 [27,28], tem sido investigados como alternativos materiais do ânodo das baterias de íon-lítio mostrando bom desempenho. Por conseguinte, planeja-se sintetizar um material nanoestruturado do sistema ternário Zr-Ni-Sb por reação de estado sólido, pois compostos Heusler são intensamente investigados como potenciais materiais para a conversão direta de calor em corrente elétrica e/ou resfriar uma superfície usando eletricidade [29-31]. Inúmeros progressos têm sido feitos nas pesquisas de armazenamento de energia e/ou potencialidade termoelétrica com a ajuda da nanotecnologia desejando-se aumentar a densidade de energia e diminuir o custo. A escolha dos citados materiais se deve não somente ao fato da grande importância em pesquisa aplicada e fundamental, mas também devido ao 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 [32].

Sendo assim, as perspectivas futuras aberta por este trabalho encontram-se em andamento no PIBIC/CNPq quota 2014-2015 (processo: 123579/2014-7) com o título: Caracterização estrutural, térmica e óptica de sistemas semicondutores Ni-Sb e Zr-Ni-Sb sintetizados por reação de estado sólido.

Publicações decorrentes deste trabalho

- DE SOUZA, Sérgio M.; DA SILVA, Gleison A.; LIMA, Cláudio N.; TRICHÊS, Daniela M.; POFFO, Cláudio M.; DE LIMA, João C. Structural, thermal and optical studies of nanocomposite powder NiSb+Sb produced by mechanical alloying. **International Journal of Materials Research** (documento MK111211, aceito em 17/12/2014);
- DA SILVA, Gleison A.; DE SOUZA, Sérgio M. Structural, thermal and optical studies of a nanostructured composite formed by binary mixtures of elemental nickel and antimony powders produced by mechanical alloying. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering** (submissão de short paper, aguardando resposta);
- DA SILVA, Gleison A.; DE SOUZA, Sérgio M. Produção da liga nanoestrutura NiSb₂ por síntese mecânica e determinação de suas propriedades. In: 66ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC), 2014, Rio Branco - AC. **Anais/Resumos da 66ª Reunião Anual da SBPC**. São Paulo - SP: SBPC, 2014;
- DA SILVA, Gleison A.; DE SOUZA, Sérgio M. Structural, thermal and optical studies of a nanostructured composite formed by binary mixtures of elemental nickel and antimony powders produced by mechanical alloying. In: XIII Brazilian MRS, 2014, João Pessoa - PB. **Proceedings - XIII Brazilian MRS**. Rio de Janeiro - RJ: B-MRS, 2014.

Outras publicações indiretamente relacionado com este trabalho

- DA SILVA, Gleison A. et al. Structural, optical and thermal characterization of nanostructured CdSe obtained by mechanical alloying. **Journal of Molecular Structure**, v. 1074, p. 511-515, 2014 (fator de impacto 1,599);
- DA SILVA, Gleison A.; DE SOUZA, Sérgio M.; TRICHÊS, Daniela M. Structural, optical and thermal characterization of nanostructured cadmium selenide obtained by mechanical alloying. In: XIII Brazilian MRS meeting, 2014, João Pessoa - PB. **Proceedings - XIII Brazilian MRS**. Rio de Janeiro - RJ: B-MRS, 2014;
- DA SILVA, Gleison A.; DE SOUZA, Sérgio M.; TRICHÊS, Daniela M. Caracterização estrutural, térmica e óptica do semicondutor CdSe nanoestruturado sintetizado por mecano-síntese. In: 66ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC), 2014, Rio Branco - AC. **Anais /Resumos da 66ª Reunião Anual da SBPC**, 22-27, julho, 2014, UFAC, Rio Branco. São Paulo - SP: SBPC, 2014.

Participação em eventos, congressos, exposições e feiras

Durante a vigência da bolsa, houve a divulgação do trabalho em quatro regiões do Brasil e nos Boletins/Portais eletrônicos via internet:

- I Semana de Ciência e Tecnologia do Instituto de Ciências Exatas (ICE) / UFAM. Manaus - AM, 09/2013. Título: “Produção da liga nanoestrutura NiSb₂ por síntese mecânica e determinação de suas propriedades”. **Trabalho distinguido com o Prêmio Melhor Trabalho de Física;**
- Curso de Verão do Instituto de Física "Gleb Wataghin" (IFGW) / UNICAMP. Campinas - SP, 02/2014. 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). Rio Branco - AC, 07/2014. Título: “Produção da liga nanoestrutura NiSb₂ por síntese mecânica e determinação de suas propriedades”. **Trabalho distinguido para a Jornada Nacional de Iniciação Científica (JNIC) pela PROPESP / UFAM;**
- 1st International Conference on Molecular Physics, Polymers and Material Physics (MP2) / UFAM. Manaus - AM, 08/2014. 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). João Pessoa - PB, 10/2014. 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 distinguido com o Prêmio Nacional Bernhard Gross 2014;**
- III Escola de Física Roberto A. Salmeron (III EFRAS) / UnB. Brasília - DF, 11/2014. Título: “Synthesis and characterization of nanostructured NiSb+Sb composite”;
- XXIII Congresso de Iniciação Científica - UFAM. Manaus - AM, 12/2014. Título: “Produção da liga nanoestrutura NiSb₂ por síntese mecânica e determinação de suas propriedades”;
- Portal UFAM, publicado em 21/08/2014: <<http://www.ufam.edu.br/index.php/2013-04-29-19-37-05/noticia/2800-ice-investe-em-pesquisa-de-nanotecnologia>>;
- Boletim SBPMat, edição 26, outubro 2014: <<http://sbpmat.org.br/premio-bernhard-gross-2014-destacou-vinte-trabalhos-de-estudantes-do-xiii-encontro-da-sbpmat/>>;
- Portal UFAM, publicado em 31/10/2014: <<http://www.ufam.edu.br/index.php/2013-04-29-19-37-05/noticia/3200-bolsista-de-iniciacao-cientifica-da-ufam-recebe-premio-bernhard-gross>>.

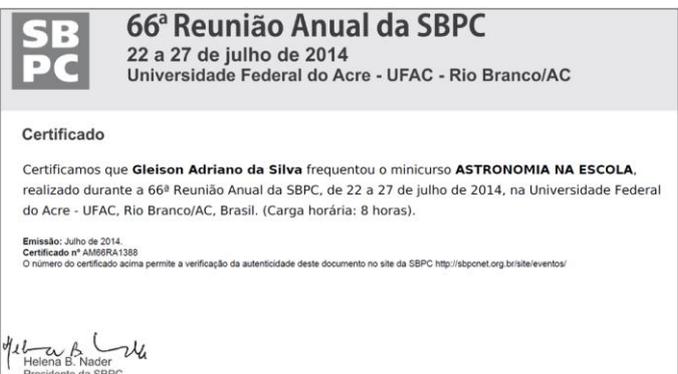
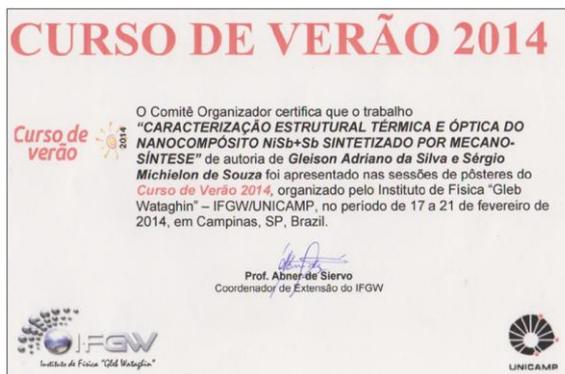
Obs : Este trabalho foi citado na Ata da Reunião Ordinária do Colegiado do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas realizadas no dia 06 de novembro de 2014 (20ª reunião do ano).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LI, Chunhui et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline NiSb and NiSb₂ at low temperature. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, n. 1, p. 106-109, 2008.
- [2] KUMARI, Latha et al. Nanosize Transition Metal Antimonides, NiSb and FeSb₂: Solvothermal Synthesis and Characterization. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 21, p. 9573-9579, 2010.
- [3] XIE, J. et al. Low temperature solvothermal synthesis of nanosized NiSb as a Li-ion battery anode material. **Journal of alloys and compounds**, v. 441, n. 1, p. 231-235, 2007.
- [4] XIE, Jian et al. Sb-based alloy (NiSb, FeSb₂) nanoparticles decorated graphene prepared by one-step solvothermal route as anode for Li-ion batteries. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 6, p. 4811-4821, 2011.
- [5] XIE, J. et al. Electrochemical Li-uptake properties of nanosized NiSb₂ prepared by solvothermal route. **Journal of alloys and compounds**, v. 393, n. 1, p. 283-286, 2005.
- [6] MAHAN, G. D.; BARTKOWIAK, M. Wiedemann–Franz law at boundaries. **Applied physics letters**, v. 74, n. 7, p. 953-954, 1999.
- [7] DATTA, Anuja et al. The bottom-up approach to bulk thermoelectric materials with nano-scale domains. **CRC handbook on thermoelectrics and its energy harvesting on materials, preparation and characterization**, 2012.
- [8] VILLEVIEILLE, Claire et al. NiSb₂ as negative electrode for Li-ion batteries: an original conversion reaction. **Journal of Power Sources**, v. 172, n. 1, p. 388-394, 2007.
- [9] WILLIAMS, Joshua R.; JOHNSON, David C. Synthesis of the new metastable skutterudite compound NiSb₃ from modulated elemental reactants. **Inorganic chemistry**, v. 41, n. 16, p. 4127-4130, 2002.
- [10] CHEN, Ding et al. Synthesis of binary and ternary intermetallic powders via a novel reaction ball milling technique. **Materials Science and Engineering: A**, v. 444, n. 1, p. 1-5, 2007.
- [11] AMORNPITOKSUK, Pongsaton et al. Synthesis and characterization of mono-and di-antimonide with the first transition metals in group 8B by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, n. 1, p. 100-103, 2010.
- [12] SONI, P. R. **Mechanical alloying: fundamentals and applications**. Cambridge Int Science Publishing, 1998.
- [13] BOLDISH, Steven I.; WHITE, William B. Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals. **American Mineralogist**, v. 83, n. 7, p. 865-871, 1998.
- [14] JAMES, Stuart L. et al. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 1, p. 413-447, 2012.
- [15] BENJAMIN, John S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical transactions**, v. 1, n. 10, p. 2943-2951, 1970.
- [16] CULLITY, Bernard Dennis; STOCK, Stuart R. **Elements of X-ray Diffraction**. Pearson, 2001.

- [17] SALA, Oswaldo. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. Unesp, 1996.
- [18] DE 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**, v. 20, n. 3, p. 319, 1997.
- [19] LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. Rep. LAUR 86-748. In: **GSAS Manual**. Los Alamos National Laboratory, 1988.
- [20] RIETVELD, HaM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- [21] MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36-50, 1999.
- [22] KARLSRUHE, F. I. Z. ICSD Inorganic Crystal Structure Database. URL <http://www.fiz-karlsruhe.de/ecid/Internet/en/DB/icsd/index.html>, 2004.
- [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, Serge; GAFFET, E.; MEUNIER, C. X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders. **Materials Science and Engineering: A**, v. 366, n. 2, p. 229-238, 2004.
- [25] DOWNS, R. T. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. In: **Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan**. 2006.
- [26] ZENG, D. W. et al. Characteristics of Sb₂O₃ nanoparticles synthesized from antimony by vapor condensation method. **Materials Letters**, v. 58, n. 3, p. 312-315, 2004.
- [27] BRYNGELSSON, Hanna et al. Electrodeposited Sb and Sb/Sb₂O₃ nanoparticle coatings as anode materials for Li-ion batteries. **Chemistry of materials**, v. 19, n. 5, p. 1170-1180, 2007.
- [28] REDDY, M. V.; SUBBA RAO, G. V.; CHOWDARI, B. V. R. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. **Chemical reviews**, v. 113, n. 7, p. 5364-5457, 2013.
- [29] GRAF, Tanja; PARKIN, Stuart SP; FELSER, Claudia. Heusler compounds—A material class with exceptional properties. **Magnetics, IEEE Transactions on**, v. 47, n. 2, p. 367-373, 2011.
- [30] GRAF, Tanja; FELSER, Claudia; PARKIN, Stuart SP. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 39, n. 1, p. 1-50, 2011.
- [31] SHIOMI, Junichiro; ESFARJANI, Keivan; CHEN, Gang. Thermal conductivity of half-Heusler compounds from first-principles calculations. **Physical Review B**, v. 84, n. 10, p. 104302, 2011.
- [32] Alves F. Mineração mais que dobra participação no PIB Nacional. **Revista Brasil Mineral**. Ano 22, n° 240, 2005.

ANEXOS



IJMR_MK111211 – 11.2.15/stm media köthen

S. M. de Souza et al.: Structural, thermal and optical studies of nanocomposite powder NiSb + Sb produced

Sérgio Michielon de Souza^a, Gleison Adriano da Silva^a, Cláudio Natálio Lima^a, Daniela Menegon Trichês^a, Cláudio Michel Poffo^b, João Cardoso de Lima^c^aDepartment of Physics, Federal University of Amazonas, Manaus, Amazonas, Brazil^bDepartment of Materials Engineering, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil^cDepartment of Physics, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

**Structural, thermal and optical studies
of nanocomposite powder NiSb+Sb produced
by mechanical alloying**