

TESTE DE COMPACTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE COMPOSTO TERNÁRIO

COMPACTION TEST FOR OBTAINING A TERNARY COMPOUND

Jones Leite Soares^{al}
Carlos Fernando de Brito^a
Rogério N. Sansoni Júnior^a
Thaís Larissa Lima de Sá^a

RESUMO

De forma a obter um composto ternário pelo método do sal fundido a partir de reagentes compactados manualmente obteve-se majoritariamente nanopartículas de SnO₂. A pressão de compactação dos reagentes é decisiva para o direcionamento do produto formado. Aqui, com base nos resultados de difratometria de raios x e por meio de uma técnica matemática alternativa pode-se estimar os parâmetros de rede do SnO₂ e por meio da equação de Scherrer determinou-se o tamanho médio dos cristalitos.

PALAVRAS-CHAVE: fases MAX. Sal fundido. Pressão.

ABSTRACT

De forma a obter um composto ternário pelo método do sal fundido a partir de reagentes compactados manualmente obteve-se majoritariamente nanopartículas de SnO₂. A pressão de compactação dos reagentes é decisiva para o direcionamento do produto formado. Aqui, com base nos resultados de difratometria de raios x e por meio de uma técnica matemática alternativa pode-se estimar os parâmetros de rede do SnO₂ e por meio da equação de Scherrer determinou-se o tamanho médio dos cristalitos.

KEYWORDS: MAX phases. Molten salt. Pressure.

¹ E-mail: jones.soares@brazcubas.edu.br.

^a Centro Universitário Braz Cubas, Av. Francisco Rodrigues Filho, 1233 - Vila Mogilar, 08773-380, Mogi das Cruzes, Brasil.

INTRODUÇÃO

Uma classe de compostos ternários, conhecida por MAX, fórmula geral $M_{n+1}AX_n$, onde n é um número inteiro e pode variar de 1 a 4.^[1] Aqui, M é um metal de transição, A é um elemento dos grupos 13 e 14 e X pode ser carbono ou nitrogênio (Figura 1). De acordo com os índices de composição para cada elemento, são conhecidas as fases MAX 211, 312, 413^[2] e mais recentemente no ano de 2019, a fase 514,^[1] a qual é constituída por quatro elementos distintos.^[1] Há mais fases 211 conhecidas em relação às demais.

As primeiras fases MAX (211 e 312) foram descobertas e reportadas nos anos de 1960.^{[3],[4]} Somente em 1987 foram observadas as propriedades mecânicas das fases com $n = 2$.^[5] A partir de 2006, pesquisadores passaram a incorporar nas sínteses de compósitos as fases MAX.^{[6],[7]}

As estruturas das fases MAX são do tipo hexagonal de forma que suas propriedades derivam de uma estrutura de cristal inerentemente nano laminada, com placas de $M_{n+1}X_n$ intercaladas com camadas de elemento A puras.^[9]

Devido à natureza metálica de suas ligações as fases MAX são condutivos tanto eletricamente quanto termicamente e muitas dessas fases são melhores condutoras do que os metais, fato esse que está relacionado com sua estrutura eletrônica.^{[10],[11]} Tais fases também se destacam por suas propriedades mecânicas, pois embora sejam rígidos (por oferecerem excelente resistência mecânica) esses materiais podem ser usinados e polidos como os metais.^[12] Algumas dessas fases são resistentes à oxidação.^[13]

A obtenção das fases MAX envolve diferentes rotas de síntese como: combustão, deposição química a vapor, deposição física a vapor e fluxo,^[14] prensagem isostática a quente, síntese a alta temperatura, sinterização, plasma, liga mecânica e reações em sal fundido.^{[15],[16],[17],[18],[19],[20]}

Esse trabalho teve como objetivo a tentativa de obtenção do composto ternário Cu_2SnC a partir da compactação manual dos reagentes utilizando o método de sal fundido.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Síntese

Foram pesados os reagentes de modo a obter 1,000 g do composto com a estequiometria Cu_2SnC a partir de cobre e estanho metálicos e grafite. Os reagentes foram misturados com KBr na proporção em mol de 1:10, respectivamente. Os materiais foram transferidos para um cadinho de porcelana com tampa e compactados manualmente com auxílio de material cerâmico. Após a compactação adicionou-se mais KBr de modo a cobrir o material compactado. O cadinho selado com tampa foi levado a mufla a 1000°C por 2,5 h. Após o resfriamento adicionou-se água ao sólido para solubilizar o KBr e em seguida realizou-se a filtração à pressão reduzida. O sólido filtrado foi seco em estufa a 100°C e posteriormente caracterizado por difratometria de raios x.

2.2. Caracterização

O material obtido foi caracterizado por difratometria de raios x (método do pó) à temperatura ambiente utilizando-se o difratômetro Rigaku (MiniFlex). Foi utilizada radiação $\text{Cu}(K_{\alpha,1})$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ com filtro para radiação $\text{Cu}(K_{\alpha,2})$, ângulo de varredura 2θ no intervalo de 10° a 70° , velocidade de varredura $0,20^\circ \text{ min}^{-1}$, com intervalos de $0,02^\circ$ operando em 30 kV e 15 mA.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a solubilização do KBr observou-se um precipitado preto e partículas em dispersão de cor azul, provavelmente devido ao cobre. Como o objetivo estava concentrado no sólido precipitado descartou-se essa dispersão.

A figura 1 mostra o resultado DRX do material obtido.

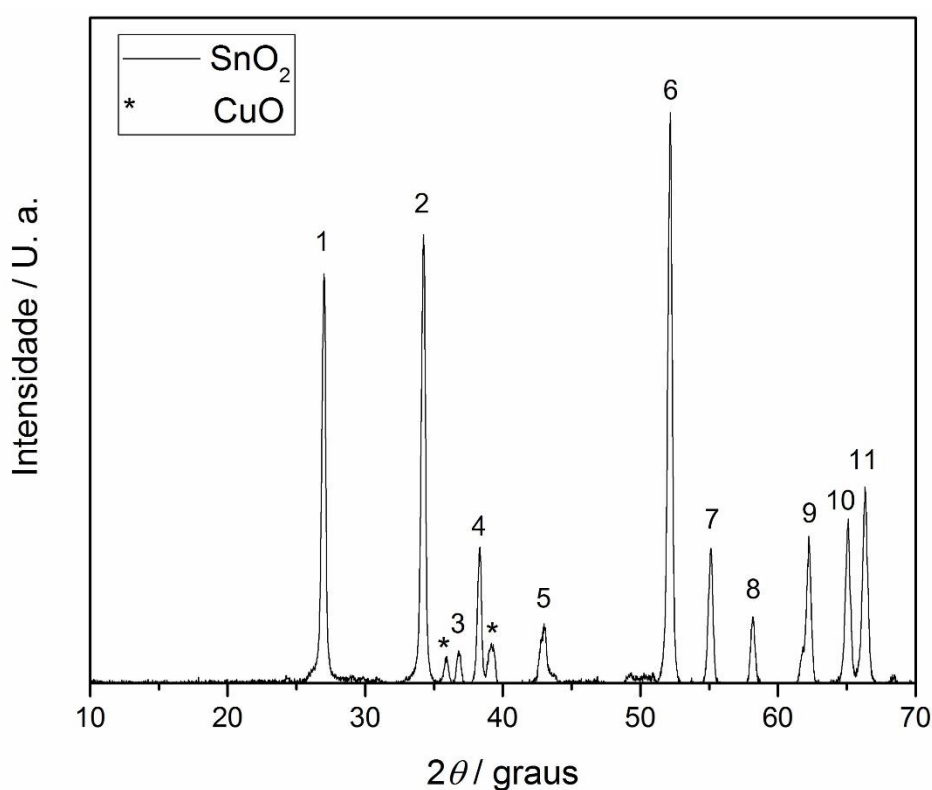
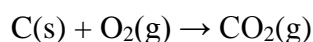
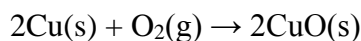
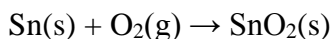


Figura 1. DRX do produto obtido pelo método do sal fundido.

Não se identificou picos relativos ao KBr na figura 1. A partir desses picos identificou-se a presença do SnO_2 com estrutura tetragonal do tipo rutilo (*Collection Code 160667, Fiz Karlsruhe ICSD*, por meio de <https://bdec.dotlib.com.br/bases>, acessado em 29/09/2022) e do CuO com estrutura monoclinica. A partir dessa observação pode-se dizer que os produtos foram formados a partir das reações dos metais com o oxigênio. Essas reações são representadas pelas equações globais abaixo:



Não se encontrou evidência de carbono e por isso supõe-se que tenha se formado o CO_2 . A formação desses óxidos ao invés do Cu_2SnC desejado pode ser explicado a partir da forma com que se

realizou a compactação dos reagentes. Esse fato evidencia que é necessária a aplicação de pressão isostática de 200 MPa^[20] a fim de que os reagentes não entrem em contato com o oxigênio do ar. Pretende-se posteriormente repetir esse trabalho com uma prensa hidráulica capaz de realizar uma pressão uniaxialmente em uma matriz (ϕ 16 mm) a uma pressão máxima de aproximadamente 73 MPa, isto é, com uma pressão de mesma ordem de grandeza descrita na literatura.

A presença majoritária do SnO₂ em relação ao CuO pode ser explicada a partir de suas energias livres de formação a 298 K, isto é, -519,6 kJ/mol e -129,7 kJ/mol, respectivamente.^[21] A formação do SnO₂ é mais espontânea em relação ao CuO.

O SnO₂, que é um conhecido semicondutor do tipo n (band gap = 3,6 eV) e dada suas propriedades elétricas, óticas e eletroquímica, pode ser aplicado em materiais de suporte catalítico, sensores químicos de estado sólido e armazenamento de lítio de alta capacidade.^[22]

A tabela 1 mostra os índices de Miller bem como os ângulos 2θ de difração tanto do SnO₂ referenciado (*Collection Code* 160667) quanto do material obtido, assim como a largura à meia altura dos picos (FWHM) do material, dado em graus, e suas distâncias interplanares (d).

Tabela 1. Características dos picos.

Pico	Planos (<i>hkl</i>)	2θ de referência / graus	2θ do material / graus	FWHM (B) do material / graus	d -interplanar do material / Å
1	(110)	26,60	27,00	0,565	3,2996
2	(011)	33,90	34,24	0,565	2,6167
3	(020)	37,98	38,34	0,541	2,3458
4	(111)	39,00	39,18	0,612	2,2974
5	(210)	42,66	43,00	0,682	2,1017
6	(211)	51,82	52,16	0,588	1,7521
7	(220)	54,80	55,12	0,588	1,6648
8	(002)	57,88	58,18	0,612	1,5843
9	(310)	61,92	62,24	0,588	1,4904
10	(11 $\bar{2}$)	64,80	65,10	0,612	1,4317
11	(031)	66,02	66,32	0,682	1,4082

De acordo com a tabela 1 os ângulos de difração 2θ do material obtido são ligeiramente maiores do que os ângulos de referência do SnO₂. A menor diferença ocorre para o pico 4 (0,18°) e a maior diferença para o pico 1 (0,40°). Essa pequena diferença mostra que os parâmetros de rede do material podem ser diferentes dos parâmetros do SnO₂ tomado como referência. Os ângulos 2θ do material obtido são correspondentes aos picos de máxima intensidade.

A relação entre a distância interplanar (d) e os índices de Miller (hkl) para a estrutura tetragonal ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) é dada por:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

As distâncias interplanares do SnO₂ obtido é menor em relação ao SnO₂ referenciado. A partir dessa observação espera-se que os parâmetros de rede do SnO₂ referenciado sejam maiores. Não se fez o refinamento de estrutura pelo método de Rietveld. Ao invés desse método os parâmetros de rede foram determinados por uma técnica alternativa. Aqui há 55 combinações de picos hkl de dois em dois, pois na estrutura tetragonal há dois parâmetros de rede diferentes. Excluindo as combinações que tenham $l = 0$, restam 45 combinações. Cada uma dessas combinações constitui um sistema de equações baseado na Eq. (1) que fornecem os valores de parâmetros de rede do SnO₂. Resolvendo cada um desses sistemas de equações,^[23] os valores dos parâmetros de rede médios são: $a = 4,6989 \pm 0,0326 \text{ \AA}$ e $c = 3,1742 \pm 0,0306 \text{ \AA}$. Aplicando a mesma técnica para o SnO₂ de referência, encontrou-se $a = 4,7364 \pm 0,0009 \text{ \AA}$ e $c = 3,18257 \pm 0,00116 \text{ \AA}$, quando os valores informados são $a = 4,7348(1) \text{ \AA}$ e $c = 3,18367(7) \text{ \AA}$. Os menores valores médios para os parâmetros de rede do material obtido condizem com os maiores ângulos de difração em relação ao SnO₂ de referência. A técnica de combinação de picos e resolução de sistemas de equações constitui uma boa estimativa para determinação dos parâmetros de rede.

A partir dos valores de largura à meia altura dos picos pode-se estimar o tamanho dos cristalitos. Essa largura de pico é inversamente proporcional ao tamanho do cristalito e tal relação é estabelecida a partir da equação de Scherrer:^{[24],[25],[26]}

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (2)$$

Na Eq. (2), D é o tamanho médio do cristalito em unidades do comprimento de onda λ , $K = 0,9$ é uma constante admitindo que o cristalito tenha formato esférico, B é a largura à meia altura, dado em radianos. A partir dos valores de FWHM na tabela 1, posteriormente convertidos em radianos, e com o auxílio da Eq. (2) verifica-se que o diâmetro médio dos cristalitos entre todos os planos hkl é $14,7 \pm 1,0$ nm, isto é, possuem tamanhos nanométricos. Observa-se pelo desvio-padrão uma uniformidade no tamanho dos cristalitos entre os diferentes planos hkl . Essa uniformidade pode ser explicada pela presença do KBr como fundente, que controla a reação de combustão do metal por permitir que o oxigênio entre em contato com o meio reacional aos poucos e não diretamente como ocorre com a queima direta de metais em atmosfera comum.

O tamanho médio de cristalito encontrado aqui tem a mesma ordem de grandeza dos tamanhos médios de partícula determinados em trabalhos anteriores na obtenção de outros óxidos utilizando o

método de sal fundido, com diferentes temperaturas e fundentes^{[27],[28]} e em relação ao SnO₂ obtido por outros métodos de síntese.^{[29],[30]} O SnO₂ dopado com Ni obtido pelo método da combustão apresentou diâmetro médio de cristalito igual a 27,70 nm,^[31] isto é, quase o dobro da média encontrado aqui. Esse maior tamanho pode estar associado a produção de gases durante o aquecimento, pois utilizou-se ácido cítrico como combustível. Comparado com o método de co-precipitação, as nanopartículas de SnO₂ obtidas aqui possuem cristalitos com tamanho médio de 2,9 nm a mais.^[32]

4. CONCLUSÕES

Para a formação de produtos fase MAX deve-se utilizar uma prensa a fim de compactar o sólido reagente com pressão suficiente a fim de que não tenha contato com o oxigênio do ar. Neste estudo testamos a compactação manual para observar esse efeito da pressão. A formação dos óxidos evidencia a reação do oxigênio com os reagentes e, com isso, a compactação dos reagentes deve ser feita com pressões da ordem de MPa. De fato, o que se formou foi majoritariamente nanopartículas de SnO₂ com CuO em menor quantidade de acordo com a avaliação dos tamanhos relativos dos picos do difratogramas. A quantificação de cada fase não pode ser feita aqui. Para determinação dos parâmetros de rede utilizou-se uma técnica de combinação de picos e sistemas de equações. Com isso os parâmetros determinados foram, em média, $a = b = 4,6989 \text{ \AA}$ e $c = 3,1742 \text{ \AA}$ e o tamanho médio dos cristalitos é de 14,7 nm. Propõe-se para trabalhos futuros a correlação entre o tamanho dos cristalitos com emprego de outros sais fundentes em menores temperaturas.

REFERÊNCIAS

- [1] Gogotsi, Y. *et al.* Synthesis of Mo₄VAIC₄ MAX Phase and Two-Dimensional Mo₄VC₄ MXene with 5 Atomic Layers of Transition Metals. *ACS Nano*, 2014, **14**(1), 204-217.
- [2] Eklund, P. *et al.* The M_{n+1}AX_n phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(8), 1851-1878.
- [3] Jeitschko, W.; Nowotny, H.; Benesovsky, F. Carbides of formula T₂MC. *J. Less-common metals*, 1964, **7**(2), 133–138.
- [4] Schuster, J. C.; Nowotny, H.; Vaccaro, C. The ternary systems: CrAlC, VAIC, and TiAlC and the behavior of H-phases (M₂AlC). *J. Solid State Chem.*, 1980, **32**(2), 213–219.
- [5] Goto, T.; Hirai, T. Chemically vapor deposited Ti₃SiC₂. *Mater. Res. Bull.*, 1987, **22**(9), 1195–1200.
- [6] Hanaor, D.A.H. *et al.* Compressive performance and crack propagation in Al alloy/Ti₂AlC composites. *Mater. Sci. Eng. A*, 2016, **672**, 247–256.
- [7] Bingchu, M.; Ming, Y.; Jiaoqun, Z.; Weibing, Z. Preparation of TiAl/Ti₂AlC composites with Ti/Al/C powders by in-situ hot pressing. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, 2006, **21**(2), 14–16.
- [8] Ronchi, R.; Arantes, J. T.; Santos, S. F. Synthesis, structure, properties and applications of MXenes: Current status and perspectives, *Ceram. Int.*, 2019, **45**, 18167-18188.

- [9] Eklund, P.; Beckers, M.; Jansson, U.; Högberg, H.; Hultman, L. The $Mn+1AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing, *Thin Solid Films*, 2010, **518**(8), 1851-1878.
- [10] Magnuson, M. Electronic structure and chemical bonding in Ti_2AlC investigated by soft x-ray emission spectroscopy. *Phys. Rev. B.*, 2006, **74**(19), 195108.
- [11] Magnuson, M.; Mattesini, M. Chemical bonding and electronic-structure in MAX phases as viewed by X-ray spectroscopy and density functional theory. *Thin Solid Films*, 2017, **621**, 108–130.
- [12] Emmerlich, J.; Music, D.; Braun, M.; Fayek, P.; Munnik, F.; Schneider, J.M. A proposal for an unusually stiff and moderately ductile hard coating material: Mo_2BC . *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**(18), 185406.
- [13] Tallman, Darin J. A Critical Review of the Oxidation of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC in Air. *Mater. Res. Lett.*, 2013, **1**(3), 115–125.
- [14] Magnuson, M.; Tengdelius, L.; Greczynski, G.; Eriksson, F.; Jensen, J.; Lu, J.; Samuelsson, M.; Eklund, P.; Hultman, L.; Hogberg, H. Compositional dependence of epitaxial $Ti_{n+1}SiC_n$ MAX-phase thin films grown from a Ti_3SiC_2 compound target. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2019, **37**(2), 021506.
- [15] Yin, Xi *et al.* Combustion Synthesis of Ti_3SiC_2/TiC Composites from Elemental Powders under High-Gravity Conditions. *J. Am. Cer. Soc.*, 2010, **93**(8), 2182–2187.
- [16] Hanor, D. A. *et al.* Compressive performance and crack propagation in Al alloy/ Ti_2AlC composites. *Mater. Sci. Eng. A*, 2016, **672**, 247-256.
- [17] Arunajatesan, Sowmya; Carim, Altaf H. Synthesis of Titanium Silicon Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(3), 667–672.
- [18] Gao, N. F.; Miyamoto, Y.; Zhang, D. Dense Ti_3SiC_2 prepared by reactive HIP. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**(18), 4385–4392.
- [19] Li, Shi-Bo; Zhai, Hong-Xiang. Synthesis and Reaction Mechanism of Ti_3SiC_2 by Mechanical Alloying of Elemental Ti, Si, and C Powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(8), 2092–2098.
- [20] Dash, Apurv; Vaßen, Robert; Guillon, Olivier; Gonzalez-Julian, Jesus. Molten salt shielded synthesis of oxidation prone materials in air. *Nat. Mater.*, 2019, **18**(5), 465–470.
- [21] D. D. Wagman *et al.* The NBS tables of Chemical thermodynamic properties. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 11, Supplement 2 (1982).
- [22] S. Das; V. Jayaraman. *Prog. Mater. Sci.*, 2014, **66**, 112-255.
- [23] Site: <https://www.wolframalpha.com/input?i=x%2By%3D10%2C+x-y%3D4>, acessado em 02/10/2022.
- [24] P. Scherrer, Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachr. Ges. Wiss. Gött.*, 1918, **26**, 98-100.
- [25] J.I. Langford and A.J.C. Wilson. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *J. Appl. Cryst.*, 1978, **11**, 102-113.
- [26] B. D. Cullity, **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc: Indiana,

1956.

[27] S. S. Wong; T-J Park. Subsequent Conversion into Monodisperse Aggregates of Magnetic Nanocomposites of Iron and Magnetite. *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5289-5295.

[28] Y. Mao; S. K. Gupta. A review on molten salt synthesis of metal oxide nanomaterials: Status, opportunity, and challenge. *Prog. Mater. Sci.*, 2021, **117**, 100734.

[29] M. Aziz; S. S. Abbas; W. R. W. Baharom. Size-controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles by sol-gel method. *Mater. Lett.*, 2013, **91**, 31-34.

[30] A. N. Pour; N. Zamand; M. R. Housaindokht; M. Izadyar. Size-controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles using reverse microemulsion method. *Solid State Sci.*, 2014, **33**, 6-11.

[31] T. V. Venkatesha; K. Deepa. Combustion synthesis of Ni doped SnO₂ nanoparticles for applications in Zn-composite coating on mild steel. *J. Sci.: Adv. Mater. Devices*, 2018, **3**, 412-418.

[32] S. Naz *et al.* A simple low cost method for synthesis of SnO₂ nanoparticles and its characterization. *SN Appl. Sci.*, 2020, **2**, 975.