

**REDUÇÃO DO ÓXIDO DE NÍQUEL COM HIDROGÊNIO E SÍNTESE DO NANO-COMPÓSITO Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***M.S. Motta, E.A. Brocchi, I.G. Solórzano e P.K. Jena*

PUC-Rio, DCMM, Rua Marquês de S. Vicente 225, Gávea, 22453 – Brasil. mmotta@dcmm.puc-rio.br

**RESUMO**

Estudos de síntese e caracterização de materiais compósitos em escala nanométrica são particularmente atrativos, uma vez que materiais do tipo nano-estruturados devem apresentar propriedades físicas e mecânicas únicas. Particularmente, no nano-compósito Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as partículas cerâmicas nanométricas interagem com a matriz metálica, inibindo a movimentação de contornos de grão e discordâncias. Tais características conferem ao material uma microestrutura estável, com excelente resistência a recristalização e crescimento de grãos. Ao contrário do conhecido mecanismo de endurecimento por precipitação, algumas propriedades mecânicas podem ser mantidas, mesmo em altas temperaturas, visto que, devido a sua estabilidade química e ao seu alto ponto de fusão, as partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não reagem com a matriz de níquel. Dentro deste contexto, o DCMM/PUC-Rio está envolvido na introdução de um novo método de síntese do nano-compósito Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% em peso) o qual tem início na obtenção, através de uma rota química, de uma mistura em pó contendo NiO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A mistura obtida é prensada a frio para a formação de uma pastilha, a qual é aquecida em atmosfera de hidrogênio para que ocorra a redução preferencial NiO-Ni. A etapa final envolve a sinterização do material, onde a pastilha é mantida a 1050°C por duas horas. Este trabalho aborda o estudo cinético da reação de redução NiO-Ni e foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura sobre os níveis de conversão. Finalmente, a microestrutura do nano-compósito Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura e EDS (espectroscopia por dispersão de energia).

**INTRODUÇÃO**

Estudos de síntese e caracterização de materiais compósitos em escala nanométrica são particularmente atrativos, uma vez que materiais do tipo nano-estruturados devem apresentar propriedades físicas e mecânicas únicas. Particularmente, no nano-compósito Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as partículas cerâmicas nanométricas, quando

estão homogêneas distribuídas, interagem com a matriz metálica, inibindo a movimentação de contornos de grão e discordâncias. Tais características conferem ao material uma microestrutura estável, com excelente resistência a recristalização e crescimento de grãos (Motta et al., 2000a).

O desempenho de um material em uma aplicação específica depende de suas propriedades (mecânicas, elétricas, térmicas, etc.) as quais estão diretamente relacionadas com suas características microestruturais. Um dos fatores determinantes para a formação da microestrutura de um material é o método de preparação utilizado. Este desafio se torna particularmente interessante no caso dos compósitos do tipo metal-cerâmica, pois tal método pode exigir a formação de uma mistura homogênea gerada a partir de dois materiais com características diferentes como, por exemplo, a densidade.

Apesar de alguns materiais com a composição do tipo metal-cerâmica poderem ser fabricados pela rota convencional, isto é, a partir da utilização do metal em sua fase líquida, este pode não ser o método mais indicado para o sistema níquel-alumina. Certamente não é o mais indicado para o sistema cobre-alumina. Neste caso, a baixa molhabilidade do óxido de alumínio no cobre líquido e a diferença de densidade entre o metal e a cerâmica podem levar, respectivamente, a aglomerações de partículas e a segregação. Portanto, é alta a probabilidade de que o material produzido através deste método possua uma microestrutura não homogênea, o que deve resultar em perdas nas propriedades mecânicas e elétricas (Chang et al., 1999).

Na síntese de materiais cerâmicos reforçados por partículas metálicas do tipo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu (5% em vol.). Tag-Oh et al. demonstraram uma forma de se preparar uma mistura homogênea de Cu e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem a interferência do problema da diferença de densidade (Tag-Oh et al., 1998). Os autores concluíram que uma mistura mais homogênea de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu pode ser preparada com a redução do óxido de cobre para Cu contido em uma mistura dos óxidos de cobre e alumínio.

A escolha do método de preparação também deve considerar aspectos cinéticos das reações químicas envolvidas, tais como a avaliação do efeito das variáveis de processo e, em última análise, da sua própria

viabilidade. Alguns resultados publicados sobre a cinética da redução de monocristais de NiO e NiO em pó por hidrogênio mostram que a reação ocorreu na faixa de 220 a 290°C (Yamaguchi et al., 1965). Juntamente com estes resultados foi sugerido um modelo topoquímico para a reação, com energia de ativação de 125.6 e 106.8 kJ/mol para os monocristais de NiO e para o NiO em pó, respectivamente. Szekely et al. reagiram briquetes porosos de óxido de níquel com hidrogênio, conseguindo a redução na faixa de 224-412°C (Szekely et al., 1973).

Dentro deste contexto, o presente trabalho é parte de um projeto que propõe a introdução de um método de síntese do nano-compósito Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% em peso) baseado em uma rota química, onde uma das etapas mais importantes é a reação de redução preferencial do óxido de níquel por hidrogênio, que é realizada in-situ no material. Assim, visando uma apreciação da viabilidade desta etapa do processo, o enfoque principal deste trabalho está justamente voltado para um estudo cinético desta reação, que foi realizada inicialmente com o NiO puro, e posteriormente, na presença de óxido de alumínio. A avaliação termodinâmica das reações envolvidas já foi realizada (Motta et al., 2000b) identificando-se claramente a possibilidade da reação preferencial do NiO pelo hidrogênio em relação ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Finalmente, são apresentadas a microestrutura do material final, (obtida através da sua observação em microscopia eletrônica de varredura) e a caracterização por EDS (espectroscopia por dispersão de energia) da dispersão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtida.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O óxido de níquel foi preparado através da decomposição do carbonato de níquel, NiCO<sub>3</sub>, com pureza acima de 99%. A decomposição completa do carbonato de níquel foi realizada a 875°C em atmosfera aberta e verificada através da perda de massa. O produto da decomposição, NiO, foi analisado por difração de raios-x (Fig. 1a).

Para o estudo da cinética da reação de redução (Eq. 1) o óxido de níquel em pó foi prensado a frio (3.18 t/cm<sup>2</sup>) para a elaboração de briquetes de aproximadamente 1g. O briquete, apoiado em uma barquilha de alumina de peso conhecido, é, então colocado na região de temperatura uniforme de um forno tubular com atmosfera controlada por um fluxo de hidrogênio de alta pureza (>99.9%). O fluxo de hidrogênio pode ser diluído com um fluxo de argônio, também de alta pureza (>99.9%) quando deseja-se

variações na pressão parcial de hidrogênio (pH<sub>2</sub>). O grau de conversão da reação foi obtido a partir de medidas de perda de massa.

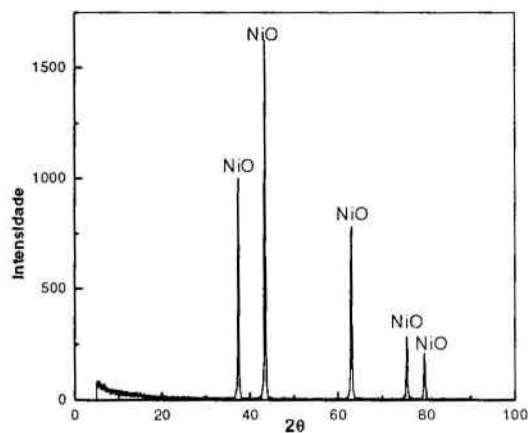


Figura 1a. Caracterização por difração de Raios-x do NiO formado através da decomposição do NiCO<sub>3</sub>.

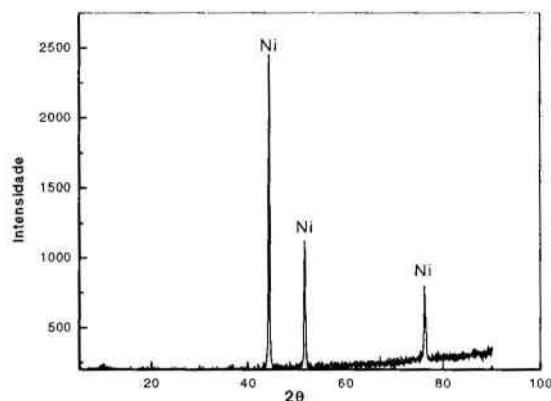


Figura 1b. Caracterização por difração de Raios-X do Ni formado através da redução do NiO.

No presente trabalho a redução dos briquetes de NiO foi realizada em diferentes temperaturas (de 300°C a 450°C) mantida a pressão parcial de hidrogênio em 0.1 atm. Para uma determinada condição experimental a conversão completa e a presença de Ni como produto da reação (Eq. 1) foi comprovada pela análise por difração de raios-x (Fig. 1b).



A preparação completa do nano-compósito Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> envolve três etapas. Inicialmente, o óxido de níquel é adicionado a uma solução aquosa contendo compostos de Al. A solução é, então, aquecida para que óxido de alumínio seja precipitado sobre o NiO, formando uma mistura em pó de NiO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A mistura obtida é prensada a frio e colocada no forno tubular para que o NiO seja preferencialmente reduzido para Ni (Eq. 2). Finalmente, a pastilha agora composta por níquel e

óxido de alumínio é sinterizada a uma temperatura de 1050°C por duas horas para a formação de um material coeso.

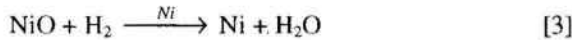


**RESULTADOS E DISCUSSÕES**

**1. Cinética**

Os resultados obtidos para a conversão ( $\alpha$ ) do NiO em Ni seguiram o modelo de reação topoquímico até 15-16% e acima deste percentual não se ajustaram, satisfatoriamente, a nenhum modelo associado com controle químico ou por difusão. Benton et al. observaram um comportamento autocatalítico para a redução do NiO com H<sub>2</sub>, onde o Ni metálico catalisa a reação a medida em que é formado (Benton et al., 1924).

Em decorrência destas considerações, um modelo similar ao autocatalítico foi utilizado para conversões acima de 15-16%. Neste caso, o produto Ni interfere positivamente na velocidade da reação:



Sendo “ $\alpha$ ” fração de NiO reduzida no tempo “t” e assumindo a taxa de reação dependente do NiO não reagido e do produto Ni formado, foi derivada a equação abaixo (Eq. 4):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \cdot \alpha \quad [4]$$

onde “k” é a constante cinética. Ajustando os termos da equação e integrando, obtém-se a equação 5, onde “c” é a constante de integração.

$$\frac{d\alpha}{\alpha \cdot (1 - \alpha)} = kdt$$

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right) = kt + c \quad [5]$$

O efeito da temperatura na reação foi estudado através da construção do gráfico  $\ln(\alpha/1-\alpha)$  vs. t (minutos) para as temperaturas 300, 350, 400, 450 (Fig. 2a). Os coeficientes de correlação lineares (CCL) foram calculados para cada condição experimental (tabela 1). Em todos os casos, os valores de CCL ficaram acima de 0.99 indicando um bom ajuste dos dados ao modelo autocatalítico. A partir dos coeficientes angulares foram calculados os valores de k para as diferentes temperaturas e em seguida, o gráfico  $\ln k$  vs. 1/T foi

construído (Fig. 2b) encontrando-se um CCL de 0.981. Aplicando a equação de Arrhenius, a energia de ativação para a reação foi calculada em 44.6 kJ/mol.

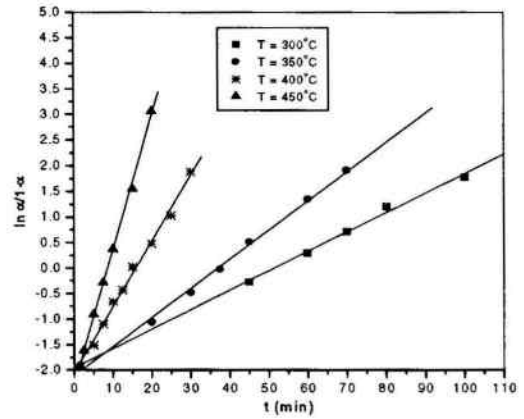


Figura 2a. Efeito da temperatura sobre  $\ln(\alpha/1-\alpha)$  vs. T.

Tabela I. Valores dos coeficientes de correlação linear.

Figura	Condições Experimentais	CCL	
2a	Efeito da temperatura (PH <sub>2</sub> = 0.1 atm.)	T = 300°C	0.996
		T = 350°C	0.998
		T = 400°C	0.996
		T = 450°C	0.999

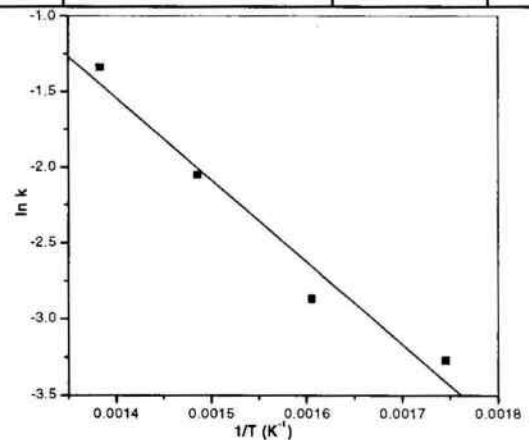


Figura 2b.  $\ln k$  vs 1/T para pH<sub>2</sub>=0.1 atm.

Resultados cinéticos semelhantes foram obtidos para a reação de redução preferencial do NiO na presença de óxido de alumínio, o qual, na quantidade utilizada (5% em peso) praticamente não interfere na redução NiO-Ni. Este resultado mostra que o processo de preparação do nano-compósito Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% em peso) é cineticamente favorável. Por exemplo, a 450°C com pH<sub>2</sub> = 0.1 atm, a redução completa do NiO ocorre em aproximadamente 20 minutos, mesmo na presença de óxido de alumínio na proporção indicada acima.

## 2. Caracterização Microestrutural

A Figura 3a mostra uma visão geral do nano-composto Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido a partir da redução preferencial em estudo. Este é um composto de matriz metálica e, portanto, pode-se identificar imediatamente a fase mais clara como níquel. Já as áreas mais escuras podem ser identificadas como a fase precipitada e como porosidade residual.

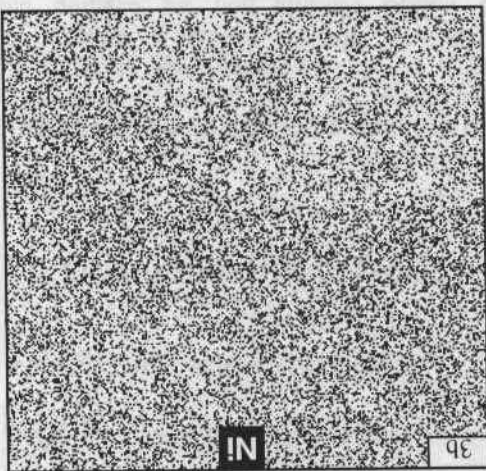
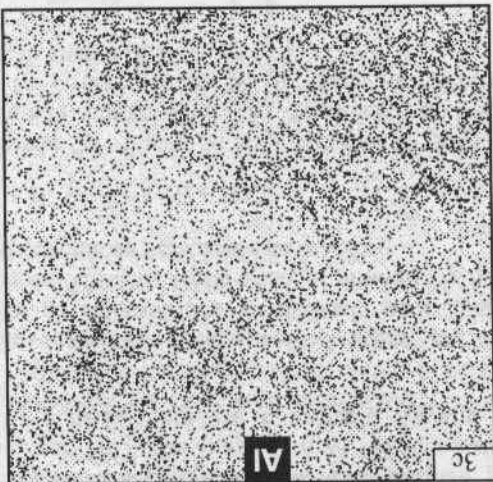
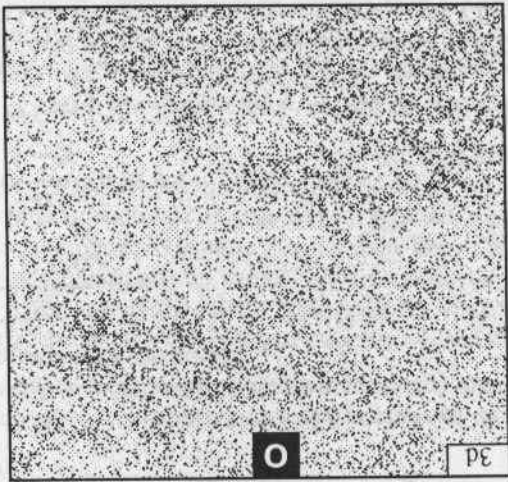
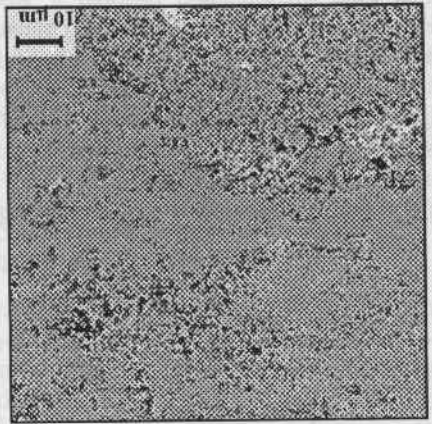
A porosidade é remanescente do tratamento térmico de sinterização, durante o qual não foi aplicada pressão, formando um material com aproximadamente 80% da densidade teórica.

Termodinamicamente, é esperado que o alumínio e o oxigênio estejam presentes no material na forma do composto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Porém, a baixa fração volumétrica de alumina presente no material, juntamente com o tamanho de partícula muito pequeno com que os grãos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precipitaram na matriz de níquel, são fatores limitantes para a utilização da técnica de difração de raios-x para esta identificação.

Um mapeamento de composição por EDS realizado no microscópio eletrônico de varredura (MEV) para os elementos Ni, Al e O é apresentado, respectivamente nas Figuras 3b, 3c e 3d. Dado que os pontos escuros representam a presença do elemento, pode-se observar que tanto o alumínio como o oxigênio estão distribuídos homogeneamente na matriz de níquel. Nota-se também que o alumínio e o oxigênio possuem praticamente a mesma distribuição espacial, indicando que realmente Al e O precipitaram como um composto único, provavelmente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, confirmando a previsão termodinâmica.

A distribuição homogênea da alumina na matriz de níquel é um fator importante para a melhoria das propriedades mecânicas e elétricas do material.

Figura 3a. Micrografia ao MEV mostrando uma visão geral da microestrutura do nano-composto Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figuras 3b, 3c e 3d. Mapeamento de composição por EDS dos elementos Ni, Al, e O, respectivamente.

## CONCLUSÕES

O óxido de níquel, NiO, pode ser reduzido para níquel metálico em temperaturas relativamente baixas (300-450°C). Por exemplo, a 450°C com  $p_{H_2} = 0.1$  atm, a redução completa do NiO ocorre em aproximadamente 20 minutos.

Resultados semelhantes foram obtidos para a reação de redução preferencial do NiO em presença de óxido de alumínio, o qual, na quantidade utilizada, praticamente não interfere na cinética da redução NiO-Ni. Este resultado mostra que o processo de preparação do nano-compósito Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% em peso) é cineticamente favorável.

A taxa de conversão do NiO segue um modelo autocatalítico, sendo dependente tanto da fração não reagida de NiO como do Ni metálico produzido. A energia de ativação para a reação foi calculada em 44.6 kJ/mol.

A análise por difração de raios-x do produto da redução NiO-Ni mostrou a formação de níquel metálico livre de oxigênio, confirmando os resultados obtidos por medidas de perda de massa do NiO.

A caracterização microestrutural (MEV e EDS) do nano-compósito Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revelou um material formado por uma matriz metálica de níquel com regiões ricas em óxido de alumínio, quase homogeneamente dispersas. Esta distribuição homogênea pode ser um fator importante para a melhora das propriedades mecânicas e elétricas do material.

## REFERÊNCIAS

- Benton, F.; Emmett, P. J. *Am. Chem. Soc.* 46, 1924, p. 2728.
- Chang, S.; Lin, J.; Lin, S.; Kattamis, T. Processing Copper and Silver Matrix Composites by Electroless Plating and Hot Pressing. *Metall. Mater. Trans.* v. 30A, p. 1119-36, 1999.
- Motta, M.S.; Brocchi, E.A.; Jena, P.K.; Solórzano, I.G. Characterization of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Scale Composites Synthesized by In-Situ Reduction. Aceito para publicação, *Physica E - Low Dimensional Systems and Nano-Structures*, 2000a.
- Motta, M. S., "Síntese do Nano-compósito Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", proposta de tese de doutorado, Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, 2000b.
- Szekely, J.; Lin, Y.; Sohn, H. *Chem. Eng. Soc.* 28, 1973, p. 1975-89.
- Tag Oh, S.; Sekino, T.; Niihara, K. J. Fabrication and Mechanical Properties of 5 Vol% Copper Dispersed Alumina Nanocomposite. *European Ceramic Soc.* v. 18, p. 31-7, 1998.
- Yamaguchi, A.; Moriyama; J. J. *Japan Inst. Met.* 29, 1965, p. 831-35.