

ESTUDO DA EVOLUÇÃO DE FASE DO ALUMINATO DE CÁLCIO ATRAVÉS DO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS PARA OBTER C₁₂A₇

F. C. T. Veiga¹, M. L. Moreira², J. Jurado³, E. Longo⁴, S. S. Cava², V. C. de Sousa¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

² Universidade Federal de Pelotas, Brasil

³Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Espanha

⁴Universidade Estadual Paulista, Brasil

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia,
Departamento de Materiais. Bento Gonçalves, 9500, Setor 4, Prédio 74, Sala
118, CEP:91509-900 - Porto Alegre, RS – Brasil Telefone: +55 51 3308 9424 e-
mail: faili.cintia@gmail.com

RESUMO

A síntese de materiais cerâmicos a partir de precursores poliméricos tem sido objeto de inúmeros estudos devido ao menor custo energético em relação ao processamento convencional. O trabalho tem como objetivo pesquisar e desenvolver síntese de pós de aluminato de cálcio, através do método dos precursores poliméricos, de modo a obter a fase pura do hepta-aluminato dodecálcio (C₁₂A₇), com nome mineral mayenita, visto que possui aplicações como: cimentos especiais e componentes para células combustíveis de alta temperatura. Foi realizado um estudo da evolução das fases cristalinas por meio de difração de raios X, foram estudados os modos vibracionais de localização atômicas nas fases cristalinas por meio de espectroscopia micro-Raman e também foi realizado imagens de microscopia eletrônica de varredura. A partir das caracterizações realizadas no material pode-se verificar que na temperatura de sinterização a 1200°C se obteve a fase pura, portanto a escolha da síntese demonstrou ser eficiente devido à complexidade de se obter esta fase pura.

Palavras-chave: Aluminato de cálcio, Mayenita, Precursores poliméricos.

INTRODUÇÃO

O C₁₂A₇ (Ca₁₂Al₁₄O₃₃), de nome mineral mayenita é um constituinte minoritário nos cimentos de aluminatos de cálcio utilizados na tecnologia de refratários não conformados (*castables*)⁽¹⁾. O 12CaO·7Al₂O₃ (C₁₂A₇) é usado

como um isolante elétrico natural, devido ao seu bandgap 7,5 eV⁽²⁾, podendo ser utilizado como um material eletronicamente passiva⁽³⁾.

Este aluminato de cálcio recentemente alcançou o status de um material avançado por sua vasta gama e como potenciais aplicações tecnológicas e assim recebendo especial atenção dos pesquisadores, devido a sua estrutura unica. O $C_{12}A_7$ possui uma estrutura cristalina de corpo centrado, com o grupo espacial cúbico I-43d e grupo especial apresentando célula unitária cúbica com parâmetros de rede $a = 11.989 \text{ \AA}$, $V = 1.7233 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ ^(2,3,4).

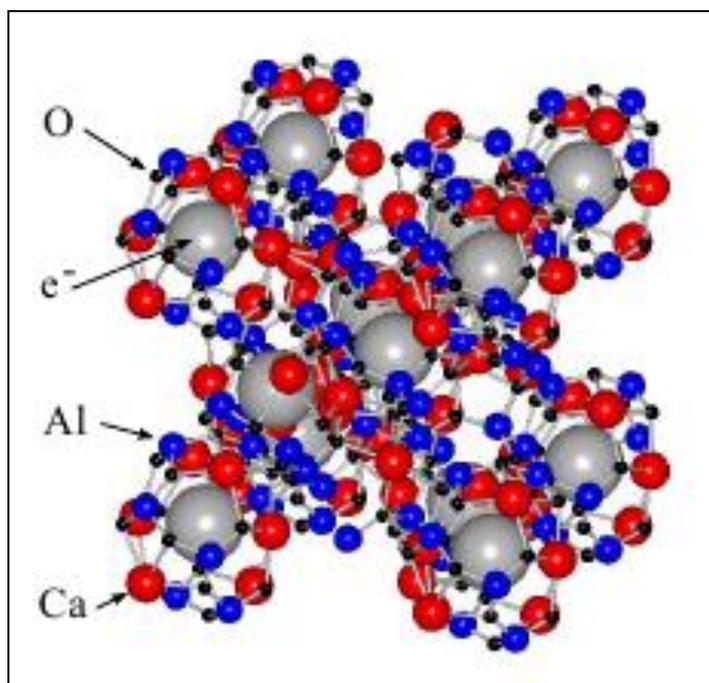


Figura 1 – A estrutura de treliça de $C_{12}A_7$: e-(a localização dos elétrons é dado para único propósito de visualização). A estrutura é um corpo centrado cúbico (no I- 43d grupo espacial) com uma constante de rede de $11,989 \text{ \AA}$ ⁽⁴⁾.

O $C_{12}A_7$ é constituído por Ca, Al e O, elementos estes que não são agressivos ao meio ambiente, tem apresentado recentemente propriedades ópticas, elétricas e químicas devido a sua estrutura cristalina singular⁽⁵⁾.

O $C_{12}A_7$ é caracterizado por ter em sua estrutura o cálcio esta em coordenação 7 com oxigênio formando decaedros e o alumínio em coordenação 4 formando tetraedros AlO_4 em uma rede $(Ca_{24}Al_{28}O_{64})^{4+}$ e está constituída por 12 cavidades por célula unitária onde 1/6 destas são ocupadas por íons de oxigênio O^{2-} $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}2O^{2-}$, mantendo assim o equilíbrio das cargas^(5,3,6). Assim estes íons livres são responsáveis pela condutividade

iónica, podendo também parcialmente ou completamente substituída por vários íons hóspedes, tais como: O^{2-} , O_2^{2-} , O^- , OH^- , H^- ou mesmo elétrons^(7,8). Outra característica espetacular de mayenita está conectado com a capacidade de armazenar oxigênio dentro das monos gaiolas^(7,8).

O $C_{12}A_7$ é um isolante e pode ser convertido para uma semicondutor eletrônico, visto que acontece somente quando é realizado o tratamentos térmicos com atmosferas controladas para apresentar propriedades ópticas e condutoras elétricas interessantes para todas as áreas da ciência e engenharia de materiais⁽⁵⁾.

Tais características fazem $C_{12}A_7$ muito atraente como um material ativo eletrônico, e fabricação de filmes de alta qualidade são fundamentais para o desenvolvimento de suas aplicações^(5,3). Nesse contexto, nos últimos anos, novas aplicações do mayenita têm sido estudadas, como por exemplo na área de componentes para células combustível de alta temperatura⁽⁵⁾.

Existem várias técnicas de síntese desenvolvidas para obter os aluminatos de calcio com tamanho de partículas controladas, mas na maioria dos estudos, as misturas a seco mista de $CaCO_3$ e Al_2O_3 têm sido utilizados como materiais de partida, e na literatura existe varias metodologias, como por exemplo as sínteses: de estado sólido⁽⁷⁾ e de hidrotermal⁽⁷⁾. Entretanto, em alguns casos, pode-se optar por sínteses de baixas temperaturas, como a reação de combustão⁽¹²⁾. e o método de precursores poliméricos^(7,9,10). A síntese da fase da mayenita em uma fase pura é muito difícil, pois apresenta como inconvenientes a presença de fases secundárias e tercearias⁽⁷⁾.

A síntese e obtenção de pós de mayenita homogêneos, sem a presença de fases secundárias para estas novas aplicações é de grande interesse e novas rotas de síntese deste material vêm sendo utilizadas nos últimos anos⁽⁷⁾. A Sinterização por meio do método dos precursores poliméricos é considerado como o método de síntese de base $C_{12}A_7$, visto que o metodo é utilizados para a obtenção de pós monofásicos policristalinos e homogêneos, e destaca por sua simplicidade, além disso, são selecionados conforme o interesse econômico e melhoria das propriedades dos materiais⁽⁷⁾.

O presente estudo foi realizado para explanar a pesquisa e desenvolver a síntese de pós de aluminato de cálcio, objetivando a fase pura do $C_{12}A_7$ pela rota do método dos precursores poliméricos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O Aluminato tricálcio foi sintetizado pelo método químico dos precursores poliméricos, chamado de Pechini⁽¹¹⁾. A síntese compreende a mistura de soluções de nitrato de cálcio tetra-hidratado e nitrato de alumínio, na proporção molar 3:1 e como agente complexação o ácido cítrico e como agente de poliesterificação etileno glicol.

Os sais de nitratos de Ca e Al foram dissolvidos em água destilada, além do ácido cítrico, esta mistura foi magneticamente agitada até que uma solução límpida foi obtida e em seguida, adicionou-se etileno glicol, correspondente a um molar proporção de ácido cítrico: etileno-glicol, 70:30. A solução final foi agitada a 70 a 85°C, 10h, até a formação de uma resina polimérica sólida ou gel viscoso de cor amarela transparente.

Em seguida, o gel foi realizado o tratamento térmico foi realizado em um forno tipo câmara em atmosfera oxidante a uma temperatura de 400°C durante 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 0,5°C/min para ser pré-calcinado, logo havendo a remoção total da água e de materiais orgânicos que se tornou uma massa sólida preto, desagregada manualmente com auxílio do graal e pistilo, para a obtenção de um pó com baixa granulometria e, com esse pó assim obtido é chamada de pó de partida. O pó obtido foi desaglomerado em peneira de 100 mesh. O pó resultante foi tratado termicamente nas temperaturas de: 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C, resultando em um pó de cor branca nas temperaturas de acima de 900°C, chamado de pó precursor.

Após tratamento térmico os pós sintetizados foram caracterizados quanto à sua fase cristalina pela técnica de difração de raios-X (DRX). Isso foi feito utilizando-se um difratômetro Rigaku modelo DMax/2500PC, usando radiação Cu K α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e Cu K α 2 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 20 a 110° no modo 2 θ com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° com acumulação de 1s/ponto.

As medidas de micro-Raman foram realizadas com a linha de excitação 514,5 nm de um laser de argônio como fonte de excitação. A energia foi mantida com uma potência de 15 mW e foi utilizada uma lente de 50 x. O

sistema de detecção da luz espalhada foi detectada por um detector CCD acoplado ao espectrômetro. O espectro foi registrado por meio de um monocromador Oly Jobin-Yvon acoplado a um detector CCD. As medidas de luminescência foram realizadas em um equipamento Olympus BX41, de laser verde. As amostras em pó foram analisadas sem preparação e em temperatura ambiente. No micro-Raman foi utilizado o auxílio do microscópio, para realizar o foco do feixe de laser com aumento de 500 vezes, selecionou-se a aquisição da região de $200-1115\text{ cm}^{-1}$ e utilizou-se 5 ciclos de 60 segundos por cada amostra.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Shimadzu, modelo SSX-550 foi utilizado para analisar a microestrutura dos pós sintetizados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós sintetizados calcinados foram analisados por meio de difração de raios X (DRX), visando acompanhar a formação e a identificação das fases cristalinas. A Figura 2 ilustra os difratogramas das amostras obtidas de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7), $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ (C_5A_3) e $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A). Na temperatura de 700°C e 800°C , o difratograma apresenta uma desordem estrutural, apresentado um pico da fase C_5A_3 , já em 900°C a amostra apresentou indícios de cristalização, porém muito fracos.

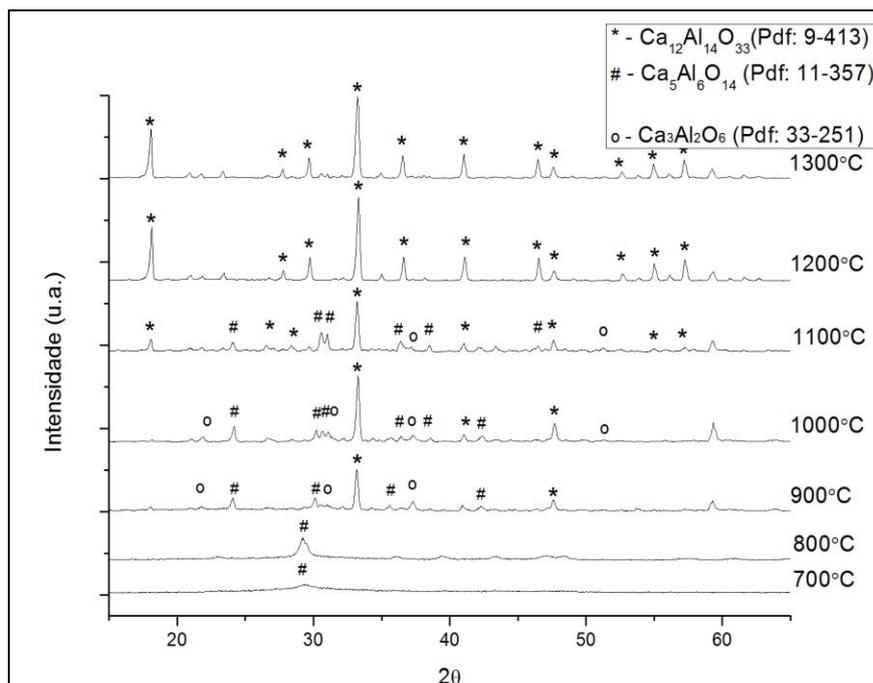


Figura 2 – Difratogramas dos precursores de pós de C_{12}A_7 calcinados a diferentes temperaturas entre $700 - 1300^\circ\text{C}$.

Logo na temperatura de 1000°C, o início da cristalização do material foi identificado, pois apresenta a ocorrência de vários picos das fases $C_{12}A_7$, C_5A_3 e C_3A , todos juntos com fases secundárias. À medida que aumenta a temperatura para 1100°C, fases secundárias de C_5A_3 e C_3A desaparecem. No entanto, nas temperaturas de 1200°C e 1300°C estas fazem tendem a ser eliminadas obtendo-se um material monofásico a 1200°C.

Com os espectros de micro-Raman foi possível observar as vibrações em relação com a temperatura da amostra, conforme ilustrado na Figura 3.

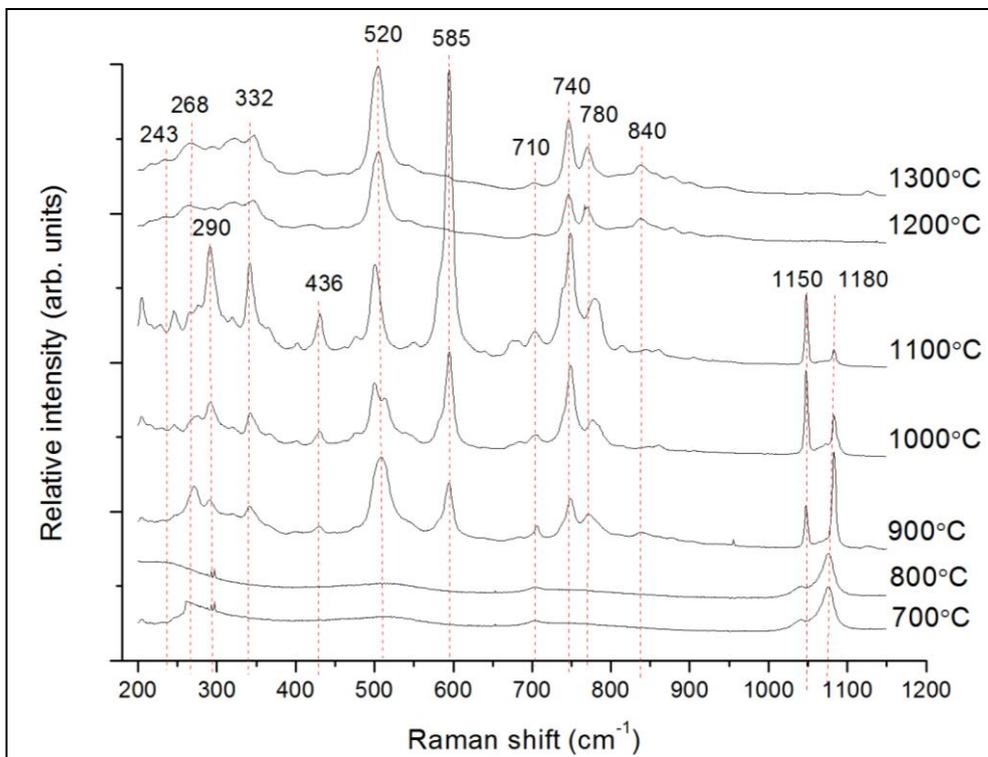


Figura 3 – Espectros de micro-Raman dos precursores de pós de $C_{12}A_7$ calcinados a diferentes temperaturas entre 700 - 1300°C

Na temperatura de 700°C até 1100°C tem as bandas dos picos em ~290, ~1150 e 1180 cm^{-1} provenientes da estrutura Ca-O. Pois, como o Ca-O (carbonato de cálcio) possui um elevado raio atômico de 180°, então ele foi o primeiro a se organizar na rede cristalina, a partir dos espectros pode-se concluir que ocorreu com uma intensidade média e depois desaparece na temperatura de 1200°C.

O espectro apresenta as bandas da fase C_5A_3 tem as bandas ~585, ~710 cm^{-1} e as bandas relacionadas à fase C_3A são ~332, ~436, ~585, ~710 cm^{-1} ,

nas temperaturas de 900°C a 1100°C, visto que na temperatura 1200°C já desaparece as bandas citadas, principalmente a banda de $\sim 585 \text{ cm}^{-1}$ muito forte⁽¹²⁾.

A fase C_5A_3 , conhecido como uma fase instável, tem sido demonstrado que possuem uma estrutura relacionada com a de gelenite, $\text{Ca}_2\text{A}_{12}\text{SiO}_7$. Todo o alumínio em C_5A_3 é em coordenação tetraédrica de oxigênio. Oito AlO_4 tetraedros por unidade celular são totalmente polimerizado pelo compartilhamento de canto de oxigênio, enquanto que os restantes dezesseis cada um tem oxigênio não-ponte, podendo ser comparado com a estrutura de C_{12}A_7 .

No espectro de Raman, na temperaturas de 1200°C e 1300°C, consiste de uma banda forte a 520 cm^{-1} , esta relacionada com os movimentos dos átomos e ligações de oxigênio em ponte Al-O-Al no plano bissector da articulação, tipo da fase C_{12}A_7 ⁽¹²⁾. Possui outras bandas relacionadas à fase C_{12}A_7 , são atribuídas as bandas dos picos em ~ 243 , ~ 268 , ~ 740 , ~ 780 , $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$ ⁽¹²⁾.

O grupo de banda de alta frequência para C_{12}A_7 pode ser relacionado ao alumínio - oxigênio alongamento movimentos. O aumento do número e da intensidade relativa dos modos de Raman em comparação com CA pode refletir a presença de 10 unidades na estrutura C_{12}A_7 ⁽¹²⁾.

Visto que a estrutura possui doze tetraedros dentro da célula unitária são totalmente polimerizados pelo compartilhamento de canto para outros grupos, enquanto os restantes dezesseis AlO_4 tetraedros têm cada um de oxigênio é ponte. Dois átomos de oxigênio por célula unitária não estão vinculados ao alumínio, mas são coordenados pelo cálcio, e são desordenadas ao longo de vinte e quatro posições equivalentes na célula unitária⁽¹²⁾. As bandas abaixo de 200 cm^{-1} é complicado de analisar por linhas de rotação de O_2 e N_2 do ar.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (Figura 4) dos pós de C_{12}A_7 calcinados nas temperaturas de 800 e 1200°C permitiu observar a formação de partículas nanométricas aglomeradas, obtendo-se aglomerados de aproximadamente $10 \mu\text{m}$.

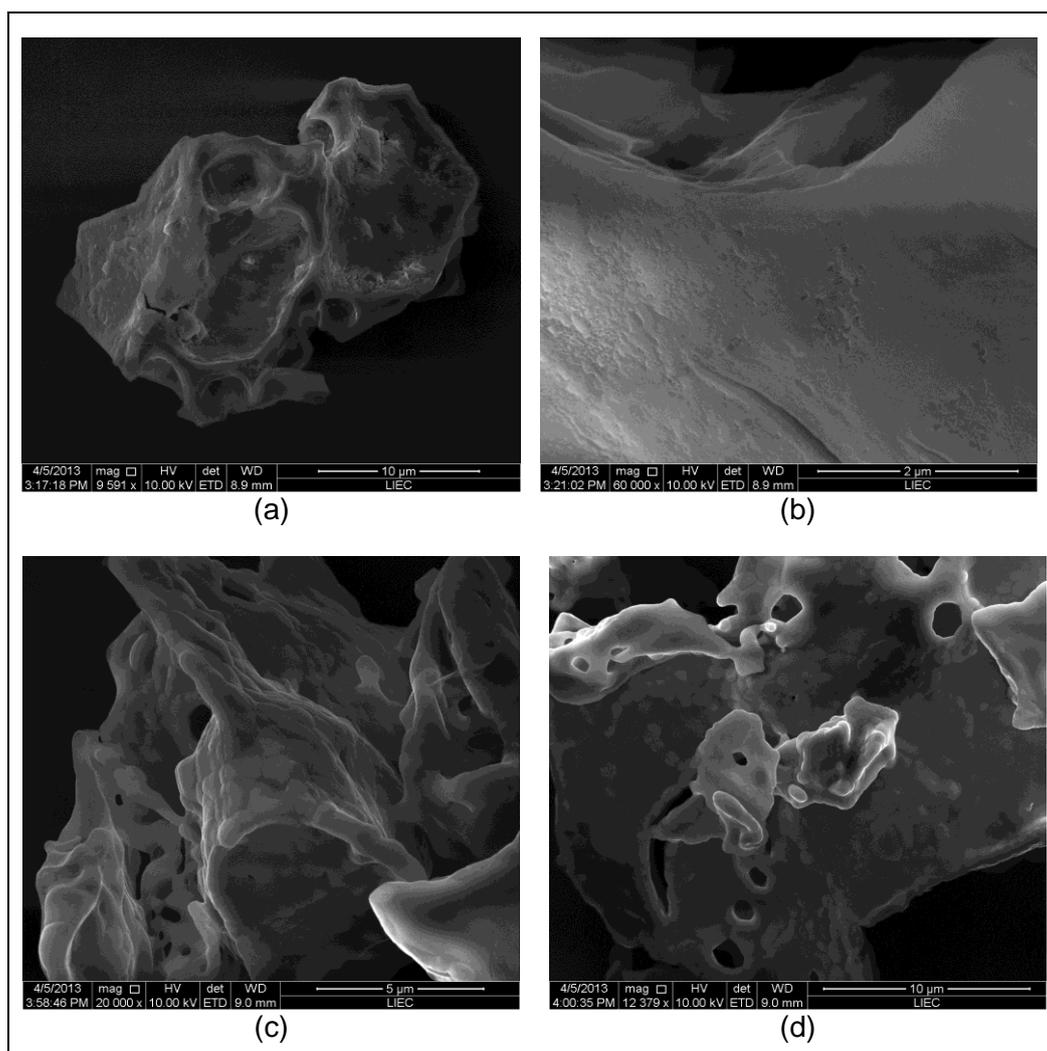


Figura 4 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de $C_{12}A_7$ a temperatura de 800°C e 1200°C (a) Micrografia da amostra de 800°C com ampliação de 9.591X; (b) Micrografia da amostra de 800°C com ampliação de 60.000X; (c) Micrografia da amostra de 1200°C com ampliação de 20.000X; (d) Micrografia da amostra de 1200°C com ampliação de 10.000X;

CONCLUSÕES

O processo de síntese denominado precursores poliméricos possibilitou a obtenção de pós de aluminatos de cálcio, $C_{12}A_7$, monofásico após tratamento térmico a 1200°C. Também observa-se a formação de pós nanoparticulados em temperaturas compreendidas nas faixas de 700 - 1300°C. Neste sentido, com esse método dos precursores poliméricos, a síntese dos CAs pode ser realizada em temperaturas mais baixas, resultando em pós monofásicos de alta pureza.

Já com a análise por meio do micro-Raman, pode-se analisar que está confirmando os resultados do raio X, visto que nas temperaturas de 1200°C e 1300°C, consiste de uma banda forte a 520 cm^{-1} , atribuída a fase C_{12}A_7 . A análise de microscopia eletrônica de varredura dos pós de C_{12}A_7 calcinados nas temperaturas de 800 e 1200°C permitiu observar a formação de partículas nanométricas aglomeradas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BARTL, H.; SELLER, T. Zur Struktur des $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. **Neues Jahrb Mineral Monatsh**, v. 35, p. 546-551, 1970.
- (2) NISHIO, Y et al. Short-channel nanowire transistor using a nanoporous crystal semiconductor $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. **Materials Science and Engineering B** 173, 37–40, 2010.
- (3) MIYAKAWA, Masashi. Fabrication and electron transport properties of epitaxial films of electron-doped $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and $12\text{SrO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. **Journal of Solid State Chemistry** 183, 385–391, 2010.
- (4) MCLEOD, J. A. Experimental Evidence of Cage Conduction Bands in Superconducting Cement $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. **Phys. Rev.** B85, 045204, 2012.
- (5) INOUE, Yasunori. Highly Dispersed Ru on Electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)^4$ as a Catalyst for Ammonia Synthesis **ACS Catal.** 4, 674–680, 2014.
- (6) HAYASHI, Katsuro. Heavy doping of H^- ion in $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. **Journal of Solid State Chemistry** 184, 1428-1432, 2011.
- (7) RUSZAK, M. The role of intermediate calcium aluminate phases in solid state synthesis of mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), **Functional Materials Letters**, 4, 2, 183–186, 2011.
- (8) HAYASHI, Katsuro. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor. **Nature**, 419, 462 – 465, 2002.
- (9) GAKI, A.; CHRYSAFI, R.; KAKALI, G. Chemical synthesis of hydraulic calcium aluminate compounds using the pechini technique. **Journal of the European Ceramic Society**, 27, 2, 1781–1784, 2007.
- (10) RAAB, B.; POELLMANN, H. Heat flow calorimetry and sem investigations to characterize the hydration at different temperatures of different $12\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

($C_{12}A_7$) samples synthesized by solid state reaction, polymer precursor process and glycine nitrate process. **Thermochimica Acta**, 513, 1, 106–111, 2011.

(11) PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and noibatates and coating method using the same to form a capacitor**. U. S. PATENT, 3.330.0.67, 1967.

(12) McMILLAN, Paul; PIRIOU, Bernard. Raman spectroscopy of calcium aluminate glasses and crystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 55, 221-242, 1983.

ABSTRACT

The synthesis of ceramic materials from polymeric precursors has been the subject of numerous studies due to lower energy cost compared to conventional processing. The study aims to research and develop synthesis of calcium aluminate powders via the polymeric precursor method, in order to obtain the pure phase of hepta-aluminate dodecálcio ($C_{12}A_7$) with mayenita mineral name, since it has applications like: special cements and components for high temperature fuel cells. A study of the evolution of crystalline phases by X ray diffraction was performed, the vibrational modes of atomic location in crystalline phases were studied by micro-Raman spectroscopy was also performed and images from scanning electron microscopy. From the characterizations made in the material can be seen that the sintering temperature of 1200°C was obtained pure phase, since it is very difficult and the choice of the synthesis was efficient.

Keywords: Calcium Aluminate, Mayenita, polymeric precursors.