

ESTUDO POR ANÁLISE TÉRMICA PARA A SÍNTESE DE PÓS-CERÂMICOS DO SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

L. A. Saska Junior^{1,2}, A. A. Felix^{2,*}, M. A. Ramirez¹

¹Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP; Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333, Portal das Colinas, CEP: 12516-410, Guaratinguetá, São Paulo, Brasil.

^{2,*}Instituto de Química de Araraquara - UNESP; Rua Francisco Degni 55, Quitandinha, CEP: 14800-060, Araraquara, São Paulo, Brasil.

e-mail: aafelix@yahoo.com.br

RESUMO

Nos últimos anos, o titânato de cálcio e cobre ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) têm despertado grande interesse científico e tecnológico, devido a suas excelentes propriedades não-ôhmicas e dielétricas, sendo a síntese deste material bem estabelecida na literatura. Entretanto, poucos estudos têm relatado a síntese deste material modificado com estrôncio. Neste contexto, este trabalho visou estudar os parâmetros de síntese por reação em estado sólido de pós-cerâmicos de titânato de cálcio e cobre modificado com estrôncio ($\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) utilizando técnicas de análises térmicas. Os pós-precursores foram misturados em moinho rotatório convencional e caracterizados pela técnica de análise termogravimétrica e termogravimétrica derivada, e análise térmica diferencial. Os resultados obtidos indicam que a substituição de estrôncio induz um aumento da temperatura de cristalização bem como da cinética de reação para formação das fases estudadas. Estes resultados demonstram que o tratamento de calcinação para formação das fases cristalinas deste sistema deve ser realizado a temperaturas acima de 900°C.

Palavra chave: $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, reação em estado sólido, análise térmica.

INTRODUÇÃO

Pós-cerâmicos têm sido estudados desde a primeira metade do século 20, onde se buscava principalmente materiais que apresentassem propriedades com grande potencial para aplicações tecnológicas. Dentre os muitos materiais, os materiais dielétricos destacavam-se por apresentarem diversas possibilidades de aplicações, tais como em capacitores, sensores, atuadores, dentre outras.⁽¹⁾

Desde então, os materiais ferroelétricos eram os compostos que exibiam os maiores valores de constante dielétrica.⁽²⁾ No entanto, no ano de 2000, Subramanian *et al.*⁽³⁾ demonstraram que o composto não ferroelétrico (ou também chamado

ferroelétrico incipiente) titânato de cálcio e cobre, de fórmula química $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), descoberto inicialmente em 1967,⁽⁴⁾ exibia valores de constante dielétrica extraordinariamente elevados à temperatura ambiente, com valores da ordem de 10^4 - 10^6 constantes no intervalo de temperatura entre 100K e 500K e para um intervalo de frequência de 1Hz a 100 kHz.⁽⁵⁾ Além disso, estudos estruturais mostram que o CCTO mantém a estrutura pseudo-cúbica em todo o intervalo de temperatura sem apresentar transições de fase.⁽⁶⁾ Todas estas características são muito importantes para a utilização em componentes eletrônicos e fazem do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ um candidato promissor para aplicações na indústria da microeletrônica, tais como em memórias de acesso, dispositivos micro-ondas, antenas, dentre outros, devido à grande flexibilidade na escolha da temperatura e frequência para aplicação deste material.⁽²⁻⁶⁾

A descoberta desta extraordinária resposta dielétrica do CCTO desencadeou uma extensa pesquisa para entender este comportamento, onde se buscou investigar também compostos isoestruturais $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Cd}, \text{Bi}, \text{Mg}$) na tentativa de correlacionar tal resposta a organização estrutural desses compostos, no entanto estes apresentavam valores de constante dielétrica inferiores à 4000.⁽³⁾ Além disso, Zhu *et al.* propuseram que a alta constante dielétrica do CCTO é devida à desordem nas posições relativas dos cátions Ca^{2+} que induzem um desvio em seu comportamento de metal alcalino-terroso, gerando uma resposta parecida com a de um metal e aumentando significativamente a propriedade dielétrica.⁽⁷⁾ Com base neste conceito, alguns pesquisadores realizaram estudos sobre a substituição parcial dos cátions Ca^{2+} por Sr^{2+} no composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.⁽⁸⁾ Estes trabalhos mostraram que o aumento na quantidade de Sr^{2+} gera um aumento no parâmetro de rede devido ao maior tamanho do cátion Sr^{2+} em comparação com o Ca^{2+} . Entretanto, foram feitos apenas estudos para um baixo grau de substituição destes cátions deixando abertas questões sobre a possibilidade de uma substituição completa no sítio A formando novas soluções sólidas, como ocorre para o composto $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$,⁽⁹⁾ fato que sem dúvida possibilitaria um melhor entendimento do papel deste sítio nas propriedades dielétricas do CCTO.

Neste contexto, este trabalho visou estudar os parâmetros de síntese para a substituição dos cátions Ca^{2+} pelo Sr^{2+} no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$) a ser preparados pelo método de reação de estado sólido, onde buscou-se controlar o grau de substituição dos cátions do sítio A e investigar a cinética de reação para

formação das fases cristalinas deste sistema utilizando-se técnicas de análise térmica. A razão de estudar este sistema reside em avançar no sentido de explorar materiais com elevada constante dielétrica e pelo importante fato de que até o momento este é um sistema pouco explorado para o caso de alto grau de substituição catiônica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós-cerâmicos do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$) serão preparados pelo método de Reação por Estado Sólido. Este método consiste na reação dos pós-precursos da fase desejada, podendo ser utilizados óxidos ou carbonatos, em altas temperaturas. Neste trabalho foram utilizados os seguintes pós-precursos para obtenção de pós-cerâmicos do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: CaCO_3 (Sigma-Aldrich®), SrCO_3 (Sigma-Aldrich®), CuO (Sigma-Aldrich®) e TiO_2 (Sigma-Aldrich®), todos com pureza de 99,99%. Os pós-precursos foram pesados de acordo com as estequiometrias desejadas e colocados em um pote de poliacrilato com álcool isopropílico e bolas de zirconia estabilizadas com ítria. Este sistema foi colocado em um moinho rotatório convencional por 24 horas. Após este período, o álcool da suspensão foi evaporado sobre uma placa aquecedora por 12 horas à 70 °C. Em seguida, a mistura resultante foi desaglomerada em almofariz e granulada em peneira de 200 mesh (malha de 75 μm).

Posteriormente, os pós homogeneizados foram analisados pelas técnicas de análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica derivada (DTG). Estas técnicas foram utilizadas para entender a cinética de reação dos materiais com o aumento da temperatura e determinar as temperaturas de calcinação apropriadas para cada uma das estequiometrias estudadas. As análises foram realizadas utilizando um analisador térmico de célula vertical com cadinho de alumina (Netzsch, modelo STA 409) de 20°C a 1050°C, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto, em atmosfera de ar para uma massa de 50 mg de pó.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as curvas obtidas por análise térmica diferencial (DTA) em função da substituição catiônica no sítio A para o sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Os resultados mostram que para a amostra de CCTO há a presença de um único pico

endotérmico bem definido no intervalo de temperatura entre 700°C a 800°C, relatado na literatura como sendo relacionado ao processo de cristalização da fase titânato de cálcio e cobre.⁽¹⁰⁾ No entanto, com o aumento da substituição catiônica de Ca^{2+} por Sr^{2+} ocorre um alargamento e deslocamento deste pico, principalmente para as amostras com elevado grau de substituição, para um intervalo de temperatura entre 700°C a 900°C indicando um aumento da temperatura de cristalização para as amostras deste sistema. Além disso, há também o aparecimento de um segundo pico endotérmico nestas amostras entre as temperaturas de 500°C a 550°C, fato que sugere uma possível cristalização de fases intermediárias em menores temperaturas. Estes resultados indicam uma alteração na cinética de reação e na temperatura de cristalização das fases cristalinas do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

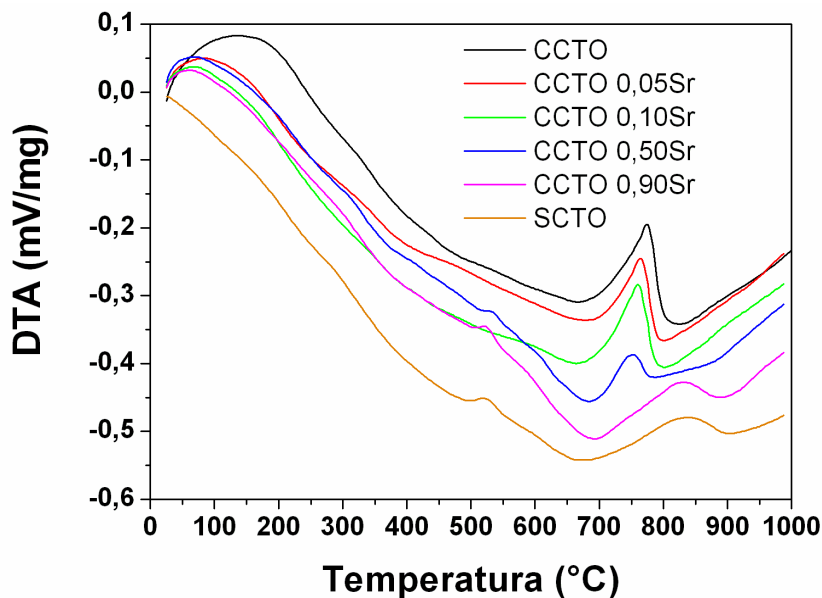


Fig. 1: Análise térmica diferencial (DTA) dos pós-cerâmicos do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Analisando as curvas de análise termogravimétrica (TG), mostradas na Figura 2, evidenciam-se ainda mais os efeitos da substituição catiônica de Ca^{2+} por Sr^{2+} na cinética de reação para formação das fases cristalinas estudadas. Para a amostra sem substituição de Sr^{2+} nota-se uma única perda acentuada de massa de aproximadamente 6,5 %, em relação à massa inicial total, em torno de 800 °C, o qual acredita-se estar relacionado à decomposição do carbonato de cálcio e, conseqüentemente, perda de dióxido de carbono (CO_2) para a atmosfera,⁽¹¹⁾ como mostrado na Tabela 1. Além disso, o pico endotérmico observado na curva de DTA está no mesmo intervalo de temperatura da decomposição do carbonato de cálcio. Estes resultados indicam que a formação da fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ocorre

simultaneamente com a decomposição do carbonato sem a formação de fases intermediárias, isto é, a perda de CO₂ do carbonato de cálcio e a formação da fase CCTO ocorrem simultaneamente via reação direta dos precursores em temperaturas a partir de 760 °C, como observado nos resultados de termogravimetria derivada mostrados na Figura 3.

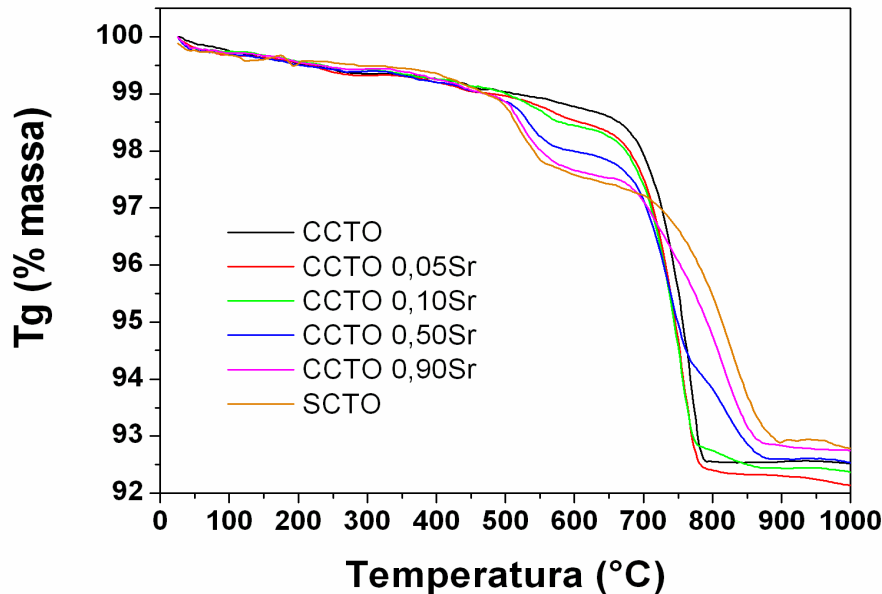


Fig. 2: Termogravimetria (TG) dos pós cerâmicos do sistema Ca_{1-x}Sr_xCu₃Ti₄O₁₂.

Tab. 1: Perda de massa de CO₂ dos pós caracterizados por TG.

Amostra	Teórico		Experimental		Erro %
	Perda (%)	Perda 1 (%) 500°C	Perda 2 (%) 700-900°C	Perda Total (%)	
CCTO	7,166	-	6,512	6,512	9,1
CCTO 0,05Sr	7,138	0,215	6,316	6,531	4,3
CCTO 0,10Sr	7,111	0,464	6,000	6,464	6,3
CCTO 0,50Sr	6,899	0,981	5,388	6,369	7,7
CCTO 0,90Sr	6,699	1,336	4,853	6,189	7,6
SCTO	6,651	1,392	4,709	6,101	8,3

Por outro lado, para as amostra com adição de Sr²⁺ nota-se que a perda de massa ocorre a partir de 500 °C tendo ao menos dois processos de perda de massa bem definidos: o primeiro ocorre a partir de 500 °C e o segundo ocorre entre 700 °C e 900 °C. A proporção de perda do primeiro processo aumenta, enquanto que a perda do segundo processo e a perda total de massa decresce em função da substituição de Ca²⁺ por Sr²⁺, como mostrado na Tabela 1. Acredita-se que esta perda de massa está relacionada à decomposição do carbonato de cálcio e de estrôncio e, conseqüentemente, a perda de dióxido de carbono (CO₂) para a

atmosfera,^(11,12) como mostrado na Tabela 1. Dessa forma, a perda total de massa decrescente em função da adição deste segundo precursor ao sistema era esperada, uma vez que a massa molar do SrCO_3 é maior que a do CaCO_3 , ou seja, a proporção de perda de massa deve ser menor para o SrCO_3 em relação a massa total que para o CaCO_3 . Este fato explica o comportamento de perda de massa do segundo processo observado acima de 700 °C, mas não explica o aparecimento e o aumento da perda de massa do primeiro processo. O aparecimento deste primeiro processo pode indicar que a substituição de Ca^{2+} por Sr^{2+} neste sistema induz a formação de fases intermediárias, corroborando os dados de DTA que apontam um pico endotérmico neste mesmo intervalo de temperatura, devido a uma decomposição inicial do SrCO_3 à temperaturas menores, devido a sinergia deste com os demais precursores utilizados. Entretanto, a temperatura de perda total de massa aumenta com o aumento da substituição de Sr^{2+} , corroborando os resultados de DTA para a formação da fase cristalina final, que pode ser explicado pelo fato de que a temperatura de decomposição total é maior para o SrCO_3 que para o CaCO_3 . Estes resultados demonstram que o tratamento de calcinação para formação das fases estudadas deste sistema deve ser realizado a temperaturas acima de 900°C.

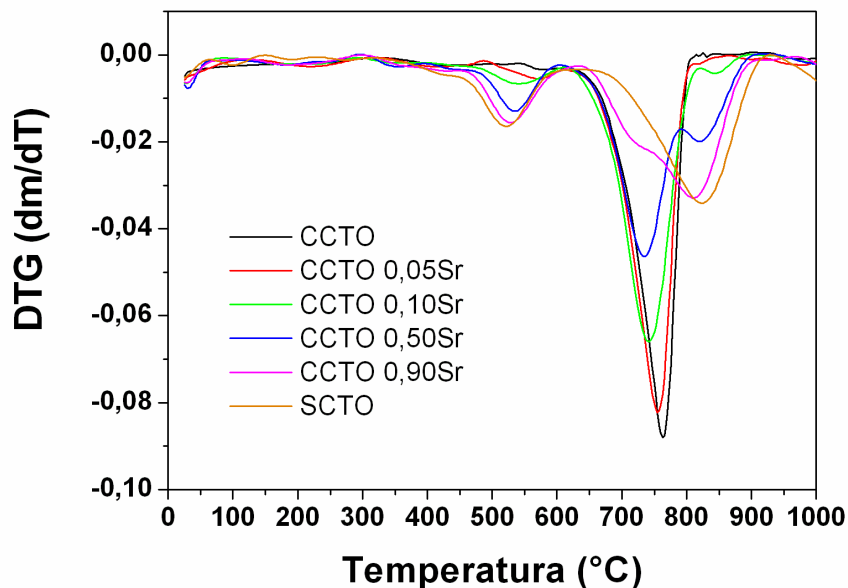


Fig. 3: Termogravimetria derivada dos pós-cerâmicos do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Além disso, os resultados de termogravimetria derivada (DTG) mostram o aparecimento de até três picos para as amostras com adição de Sr^{2+} . Estes resultados indicam que a formação das fases cristalinas do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ devem estar ocorrendo por um mecanismo de múltiplas reações

ativadas à diferentes temperaturas de cristalização, isto é, a decomposição inicial do carbonato de estrôncio induz a formação de fases intermediárias a partir de 500 °C, que reagem, posteriormente, entre si para a formação da fase cristalina final. Entretanto, antes de se propor quais são as reações e fases intermediárias formadas, medidas de difração de raio-X em função da temperatura, já em progresso, devem ser feitas para identificar as fases cristalinas intermediárias e finais afim de elucidar a cinética de reação para o sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

CONCLUSÕES

Os pós-precursores para obtenção de pós-cerâmicos do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pelo processo de cristalização por meio de reação do estado sólido foram estudados por técnicas de análise térmica. Os resultados obtidos indicam que a substituição de Ca^{2+} por Sr^{2+} no CCTO induz um aumento da temperatura de cristalização do sistema bem como da cinética de reação para formação das fases cristalinas do sistema estudado. Estes resultados demonstraram que o tratamento de cristalização para formação das fases estudadas deste sistema deve ser realizado a temperaturas acima de 900°C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro (Proc. 165902/2015-9 e 446989/2014-2).

REFERÊNCIAS

- (1) KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D.R. Introduction to ceramics. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- (2) SHEPPARD, L. M. Advances in processing of ferroelectric thin films. Ceramic Bulletin, v. 71, n. 1, p. 85-95, 1992.
- (3) SUBRAMANIAN, M. A.; LI, D.; DUAN, N.; REISNER, B. A.; SLEIGHT, A. W. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases. Journal of Solid State Chemistry, v. 151, n. 2, p. 323-325, 2000.
- (4) DESCHANVRES, A.; RAVEAU, B.; TOLLEMER, F. Substitution of copper for a divalent metal in perovskite-type titanates. Bulletin de la Societe Chimique de France, v. 11, p. 4077-4078, 1967.
- (5) RAMIREZ, A. P.; SUBRAMANIAN, M. A.; GARDEL, M.; BLUMBERG, G.; LI, D.; VOGT, T.; SHAPIRO, S. M. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. Solid State Communications, v. 115, n. 5, p. 217-220, 2000.

- (6) LIU, Y.; WITHERS, R. L.; WEI, X. Y. Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Physical Review B*, v. 72, n. 13, p. 134104/1-134104/4, 2005.
- (7) ZHU, Y.; ZHENG, J.C.; WU, L.; FRENKEL, A.I.; HANSON, J.; NORTHRUP, P.; KU W. Nanoscale disorder in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: a new route to the enhanced dielectric response. *Physical Review Letters*, v. 99, p. 067602/1-067602/4, 2007.
- (8) SCHMIDT, R.; SINCLAIR, D. C. Anomalous increase of dielectric permittivity in Sr-doped CCTO ceramics $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.2$). *Chemistry of Materials*, v. 22, p. 6-8, 2010.
- (9) WOODWARD, D. I.; WISE, P. L.; LEE, W. E.; REANEY, I. M. Space group symmetry of $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ determined using electron diffraction. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, n. 8, p. 2401-2408, 2006.
- (10) FELIX, A. A.; BEZZON, V. D. N.; ORLANDI, M. O.; VENGUST, D.; SPREITZER, M.; LONGO, E.; SUVOROV, D.; VARELA, J. A. Role of oxygen on the phase stability and microstructure evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, 2016. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.039.
- (11) LI, X. G., LV, Y.; MA, B. G.; WANG, W. Q.; JIAN, S. W. Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA. *Arabian Journal of Chemistry*, 2013. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.09.026.
- (12) PTÁČEK, P.; BARTONÍČKOVÁ, E.; ŠVEC, J.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F.; Frajkorová, F. The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO_3 polymorphs. *Ceramics International*, v. 41, n. 1, p. 115-126, 2014.

THERMAL ANALYSIS STUDY TO THE SYNTHESIS OF CERAMIC POWDERS OF $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ SYSTEM

ABSTRACT

In recent years, calcium copper titanate ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) have attracted great scientific and technological interest due to their excellent dielectric and non-ohmic properties, with the synthesis of this materials well established in literature. However, few studies have reported the synthesis of this material modified with strontium. In this context, the main goal of this work was to study the synthesis parameters by solid state reaction of the calcium copper titanate ceramic powders modified with strontium $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ using thermal analysis techniques. The precursor powders were mixed in a conventional ball mill and characterized by thermal gravimetric analysis, derivative thermogravimetry and differential thermal analysis. The results show that strontium substitution induces the increasing in crystallization temperature as well as modifies the reaction kinetics for the formation of the crystalline phases of this system. These results demonstrate that the calcination treatment for the formation of the phases in this system must be performed above 900 °C.

Keywords: $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, solid-state reaction, thermal analysis.