

## SÍNTESE E PROPRIEDADES DE CERÂMICAS DE TITANATO DE COBRE E CÁLCIO (CCTO) OBTIDAS POR TAPE-CASTING

Gabrielle de Castro Moreira Silva (IC), Daniel Thomazini (PQ)<sup>1</sup>, Maria Virginia Gelfuso (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá.

**Palavras-chave:** Barbotina.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . Colagem de fita. Constante dielétrica colossal.

### Introdução

Com o crescente avanço tecnológico e a miniaturização dos aparelhos eletrônicos, uma atenção especial tem sido dada aos materiais dielétricos, os quais apresentam determinadas propriedades que os permitem serem utilizados na fabricação e desenvolvimento de eletrônicos<sup>1-3</sup>.

Os materiais dielétricos apresentam baixa condutividade elétrica, ou seja, quando submetidos a um campo elétrico externo, apresentam uma elevada resistência ao deslocamento de cargas. Isso acontece porque os dielétricos não possuem elétrons livres, sendo assim capazes de armazenar energia elétrica<sup>4,5</sup>. Além disso, esses materiais tendem a ser sensíveis às mudanças de temperatura, tendo assim suas aplicações limitadas<sup>1-4</sup>.

Apesar destas limitações, os dielétricos se tornaram cobiçados na fabricação de capacitores, um dos principais elementos na indústria eletrônica e de informática, devido a sua alta constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ) e baixa perda dielétrica ( $\tan \delta$ )<sup>2-6</sup>.

Nas últimas décadas, um material dielétrico chamou a atenção da comunidade científica como um possível candidato para o desenvolvimento de capacitores. O titanato de cobre e cálcio (CCTO) apresenta propriedades interessantes e, basicamente, sua aplicação em materiais eletrônicos se torna viável devido a sua alta constante dielétrica em uma ampla faixa de temperatura<sup>7-9</sup>.

O CCTO possui uma estrutura cristalina de perovskita distorcida com uma estrutura cúbica ( $\text{AA}'\text{BO}_3$ ) cujo os sítios A, A' e B são ocupados por íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ , respectivamente. O que torna este material um forte candidato para este fim é a sua alta constante dielétrica ( $\sim 10^4$ - $10^5$ ) a uma temperatura variando de 100K a 600K sem sofrer transição de fase, e a uma ampla faixa de frequência ( $10^2$ - $10^6$  Hz)<sup>1-9</sup>. Alguns estudos apontam que essas propriedades elétricas do titanato de cobre e cálcio estão relacionadas ao seu tamanho de grão e à sua microestrutura<sup>6,8</sup>.

Uma vez discutido sobre os materiais dielétricos e o CCTO, este trabalho tem como objetivo apresentar a

síntese e as propriedades das cerâmicas de titanato de cobre e cálcio obtidas por colagem de fita, processar o pó cerâmico de CCTO por meio de uma rota química simplificada desenvolvida no Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais e confeccionar fitas cerâmicas a partir da preparação de uma barbotina alcoólica e obtidas pelo método de *tape-casting*.

### Metodologia

A metodologia empregada neste estudo pode ser dividida em quatro etapas, sendo elas: síntese, produção de uma barbotina alcoólica, colagem de fita e sinterização.

O processo de síntese consiste na produção do pó cerâmico através de uma rota química desenvolvida no Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (GDMaF). Para isso, utilizou-se como precursores: óxido de cobre II (CuO) com pureza de 99%, carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) com 99% de pureza e butóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) com 97% de pureza.

Inicialmente, 40 mL de ácido cítrico 2,5 M foram despejados em um béquer de 100 mL disposto em cima de uma chapa térmica com agitação a 100 °C. Dentro do béquer havia um agitador magnético cuja função é auxiliar na agitação e misturar a solução à medida em que os precursores fossem sendo adicionados.

Ao ácido cítrico, adicionou-se 1,6023 g de CuO e, após sua solubilização por completo, adicionou-se 0,6720 g de carbonato de cálcio. Em seguida, 5 mL de ácido nítrico 6 M foram adicionados à mistura e a temperatura da chapa foi reduzida para 90 °C. Por fim, adicionou-se, aos poucos, 9,3280 g de butóxido de titânio à solução e esperou-se até que a dissolução e homogeneização fossem realizadas por completo.

Essa mistura foi então levada à estufa a 70 °C por 24 h. Após este tempo, o material foi submetido à calcinação, que ocorreu dentro de um forno convencional à 750 °C durante 2 h.

Após a calcinação, iniciou-se a preparação de uma barbotina alcoólica. Para esta etapa, utilizou-se como precursores: álcool isopropílico, polietilenoglicol

(PEG) 400 PA de peso molecular 380 – 420 g/mol, polivinil butiral (PVB) de massa molar média 90000 – 120000 g/mol e óleo de peixe. A quantidade em peso de cada precursor está indicada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição em peso de uma barbotina padrão

| Material             | % em peso |
|----------------------|-----------|
| Pó de CCTO calcinado | 48,30     |
| Álcool isopropílico  | 42,41     |
| Polietilenoglicol    | 4,28      |
| PVB                  | 4,30      |
| Óleo de peixe        | 0,71      |

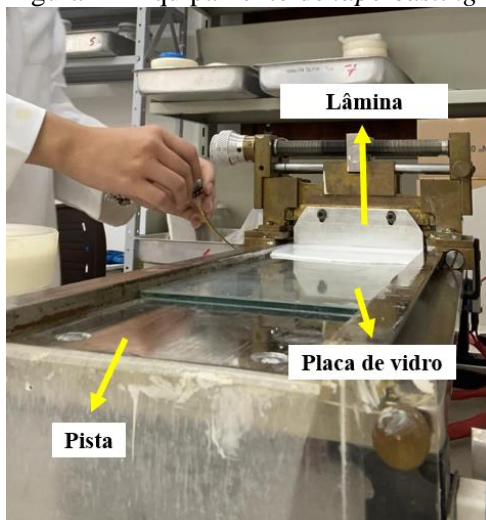
Fonte: Adaptado de <sup>10</sup>

O pó de CCTO foi adicionado a um jarro de moagem juntamente com o óleo de peixe e metade da quantidade de álcool isopropílico. Essa mistura foi levada ao moinho por 24 h.

Após esse tempo, adicionou-se o polietilenoglicol juntamente com o restante do álcool isopropílico e, mais uma vez, essa mistura foi levada ao moinho por 30 minutos. Por fim, adicionou-se à mistura o PVB e ela foi então levada ao moinho por mais 24 h.

Após as 24 h, retirou-se o material do moinho e iniciou o processo de colagem de fita. Para isso, foi necessário preparar o equipamento de *tape-casting* ajustando a posição das lâminas (Doctor-blade).

Figura 1 – Equipamento de *tape-casting*



Fonte: Autoria própria

Sobre a pista do equipamento, posicionou-se uma placa de vidro. As lâminas do equipamento foram ajustadas em 0,8 e 0,7 mm. Dessa forma, despejou-se o

material sobre a placa de vidro e iniciou o funcionamento do equipamento a uma velocidade de 18 mm/min.

A fita obtida ficou exposta à temperatura ambiente por 24 h para realizar a secagem. Após isso, a fita foi retirada da placa de vidro e alguns recortes retangulares foram realizados nas partes mais homogêneas do *tape*.

Para realizar a última etapa da metodologia, os recortes do *tape* foram sinterizados em um forno convencional a 1050 °C durante 6 h, com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min.

Por fim, utilizou-se duas técnicas de caracterização para se obter informações acerca das fitas de CCTO, bem como as fases presentes e a densidade do material obtido. Para isso, as técnicas utilizadas foram: difração de raio X e ensaio de densidade.

Na técnica de DRX, utilizou-se o equipamento PANalytical modelo X'Pert PRO que, com auxílio do software de análise de DRX HighScore Plus, foi possível identificar as fases presentes no pó de CCTO.

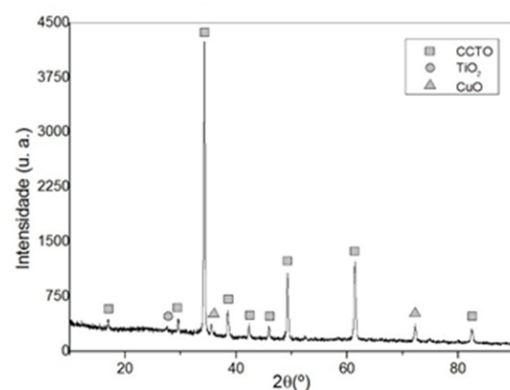
Já no ensaio de densidade, pesou-se duas amostras da fita de CCTO sinterizada a 1050 °C, obtendo os valores da massa seca, úmida e imersa em água por osmose reversa.

## Resultados e discussão

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, várias sínteses foram realizadas para obter uma quantidade em massa suficiente de pó para realizar a colagem de fita. A colagem de fita também foi replicada diversas vezes ao longo do trabalho a fim de se obter propriedades cada vez melhores.

O pó obtido no processo de síntese foi submetido a uma análise de DRX a fim de se obter informações acerca das fases presentes no material. Com essas informações, plotou-se o difratograma o qual mostra os picos referentes à cada fase encontrada.

Figura 2 – DRX do pó de CCTO calcinado

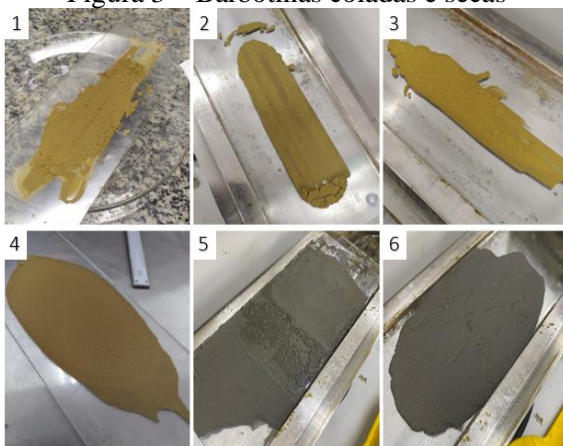


Fonte: Autoria própria

Com o difratograma, pode-se observar que os picos mais intensos correspondem à fase CCTO, enquanto os picos menores correspondem às fases secundárias: rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) e tenorita ( $\text{CuO}$ ), também presentes em algumas literaturas <sup>1,4,6</sup>

A fim de se obter um *tape* que apresentasse propriedades ótimas, por exemplo, com pequena espessura, uniforme e denso, a colagem de fita foi realizada seis vezes ao longo do desenvolvimento do trabalho. O resultado obtido em cada *tape* após ser colado e seco pode ser visto na Figura 3, enquanto a Tabela 2 apresenta a quantidade em massa de pó de CCTO utilizada em cada um deles.

Figura 3 – Barbotinas coladas e secas



Fonte: Autoria própria

Tabela 2 – Quantidade em massa dos precursores utilizados para cada barbotina

| Tape | CCTO (g) | Álcool (g) | Óleo de Peixe (g) | PEG (g) | PVB (g) |
|------|----------|------------|-------------------|---------|---------|
| 1    | 12,4160  | 10,9019    | 0,1825            | 1,1002  | 1,1054  |
| 2    | 2,4134   | 2,1191     | 0,0355            | 0,2139  | 0,2149  |
| 3    | 8,2086   | 7,2076     | 0,1207            | 0,7274  | 0,7308  |
| 4    | 17,7248  | 15,5633    | 0,2606            | 1,5706  | 1,5780  |
| 5    | 17,0530  | 14,9735    | 0,2507            | 1,5111  | 1,5182  |
| 6    | 17,0530  | 14,9735    | 0,2507            | 1,5111  | 1,5182  |

Fonte: Autoria própria

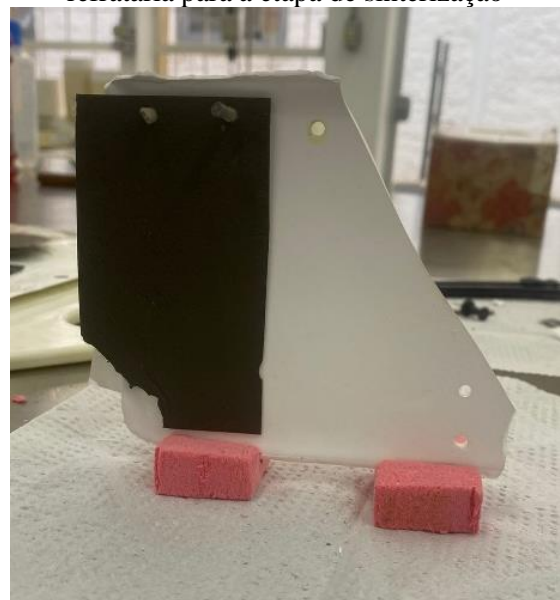
Como é possível observar na Figura 3, os *tapes* obtidos não apresentaram o resultado esperado, uma vez que ao secar, algumas trincas e rachaduras surgiram ao longo de sua extensão, impedindo de se obter uma fita homogênea.

Além disso, a diferença de coloração e aparência dos *tapes* colados ocorre pela quantidade de vezes que o pó de CCTO foi submetido à calcinação e a quantidade de pó utilizada para cada barbotina. Também pode-se ressaltar que na colagem do *tape* 5 foram utilizados dois desmoldantes: graxa e óleo, a fim de tentar reduzir a

quantidade de trincas formadas.

Dentre os *tapes* obtidos, escolheu-se o *tape* 5 para ser submetido ao processo de sinterização. Essa escolha se deu pelo fato de que o quinto *tape* apresentava áreas sem trincas ou rachaduras. Para isso, ele foi posicionado em uma base refratária de modo a ficar pendurado na vertical, ou seja, “em pé”. Dessa forma, ele foi levado ao forno a 1050 °C durante 6 horas, com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min.

Figura 4 – *Tape* de CCTO posicionado em uma base refratária para a etapa de sinterização



Fonte: Autoria própria

O material, ao ser extraído do forno, foi dividido em dois pedaços menores, os quais foram submetidos a uma análise de densidade. Com a realização dessas pesagens, foi possível encontrar os valores da densidade aparente (D.A.) do material, sendo equivalente a 4,14 g/cm<sup>3</sup> e 4,29 g/cm<sup>3</sup>.

Uma vez que a D.A. do material na literatura é igual a 5,05 g/cm<sup>3</sup> <sup>11,12</sup>, os valores obtidos neste trabalho representam uma densidade relativa de 81% e 84% da densidade teórica.

## Conclusões

No início do desenvolvimento desse trabalho, esperava-se que, ao final dele, seria possível obter uma fita com fina espessura, largo comprimento e superfície lisa, ou seja, sem apresentar trincas ou rachaduras. Esse resultado não foi obtido por diversos fatores, sendo um deles o tempo de preparação da barbotina.

Para um melhor resultado, o pó de CCTO juntamente com os precursores deveriam ter ficado mais tempo no moinho de bolas para atingir uma

homogeneidade maior da mistura.

Em relação à obtenção do pó de CCTO, pode-se concluir, por meio da difratometria de raios-X, a eficiência da rota química simplificada como uma forma de síntese, uma vez que o pó obtido ali apresentava majoritariamente a fase CCTO, enquanto as fases secundárias  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$  foram apresentadas em pequenas quantidades.

De modo geral, as metodologias de *tape-casting* e preparação de uma barbotina alcoólica apresentaram bons resultados, uma vez que foi possível obter fitas de CCTO e submetê-las ao processo de sinterização, mostrando que o estudo nessa área deve ser continuado a fim de se obter resultados mais aprimorados como, por exemplo, *tapes* com ausência de trincas.

### Agradecimento

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Programa Institucional Voluntário de Iniciação Científica (PIVIC) e à Universidade Federal de Itajubá (Unifei) pela oportunidade de desenvolver este trabalho ao longo da minha graduação.

E, em segundo lugar, não poderia deixar de agradecer aos meus professores e orientadores Daniel Thomazini e Maria Virgínia, por terem me acolhido como aluna orientada, por me auxiliarem ao longo desse ano, por todo o ensinamento compartilhado e, principalmente, por serem essenciais no meu desenvolvimento como Engenheira de Materiais.

### Referências

1. Zhang, J., Zheng, J., Liu, Y., Zhang, C. & Hao, W. **The dielectric properties of CCTO ceramics prepared via different quick quenching methods.** Materials Research Bulletin, n. 115, p. 49–54, 2019.
2. Guo, Y., Tan, J. & Zhao, J. **Influence of CTO additives on microstructure and electrical properties of CCTO ceramics.** Materials Chemistry and Physics, n. 278, 2022.
3. Aliabadi, T. N. & Alizadeh, P. **Microstructure and dielectric properties of CCTO glass-ceramic prepared by the melt-quenching method.** Ceramics International, n. 45, 2019.
4. Shao, S. F., Zhang, J. L., Zheng, P. & Wang, C. L. **Effect of Cu-stoichiometry on the dielectric and electric properties in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics.** Solid State Commun, n. 142, 2007.
5. Mao, P. *et al.* **Grain size effect on the dielectric and non-ohmic properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared by the sol-gel process.** Journal of Alloys and Compounds, n. 778, p. 625–632, 2019.
6. Li, T. *et al.* **Influence of spark plasma sintering temperature on the microstructures, dielectric and I e V properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics.** Journal of Alloys and Compounds, n. 829, 2020.
7. Xu, L. *et al.* **Influence of sintering atmosphere and thermobaric treatment ( TBT ) on dielectric behaviors of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics.** Physics Letters A, n. 382, 2018.
8. Johari, M., Marzuki, N., Fadzil, M., Juliewatty, J. & Ari, Z. **The effects of sintered sample thickness on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared at 1000 – 1100 ° C in air.** Ceramics International, n. 45, 2019.
9. Felix, A. A., Spreitzer, M., Vengust, D., Suvorov, D. & Orlandi, M. O. **Probing the effects of oxygen-related defects on the optical and luminescence properties in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics.** Journal of the European Ceramic Society, n. 38, 2018.
10. Amorim, L. **Síntese e propriedades do titanato de cobre cálcio – CCTO para desenvolvimento de um possível capacitor comercial.** Universidade Federal de Itajubá, 2019.
11. Petinardi, G. M. **Síntese de cerâmicas a base de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com deficiência de  $\text{CuO-TiO}_2$ .** Universidade Federal de Itajubá, 2019.
12. Guillemet-Fritsch, S. *et al.* **Dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  based multiphased ceramics.** Journal of the European Ceramic Society, v. 26, 2006.