

Produção de cerâmicas $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ em diferentes atmosferas

Rafael B. Veronez (IC), Guilherme M. Petinardi (PG), Maria V. Gelfuso (PQ), Daniel Thomazini (PQ)
(Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI)

Palavras-chave: Reação por estado sólido. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. constante dielétrica colossal. crescimento de grãos

Introdução

A crescente demanda por energia levou a avanços tecnológicos, mas também trouxe preocupações ambientais devido aos impactos da energia convencional. Nesse contexto, estão sendo estudados materiais de alta performance com alta constante dielétrica, como as cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), para melhorar a eficiência de dispositivos como capacitores e células combustíveis, visando atender às necessidades de sistemas de armazenamento de energia elétrica sustentável (1).

As cerâmicas CCTO são notáveis por suas constantes dielétricas extremamente altas, mas têm limitações práticas devido a perdas dielétricas elevadas. A origem dessas propriedades não é completamente compreendida devido a fatores como a presença de fases secundárias, tamanho de grão e espessura do contorno de grão.

Os estudos até agora se baseiam no modelo *Internal Barrier Layer Capacitor* (IBLC), que explica como as cerâmicas CCTO possuem grãos semicondutores e contornos de grãos isolantes, permitindo que cargas positivas e negativas se acumulem nos contornos de grãos para formar microcapacitores, resultando em propriedades dielétricas distintas (2).

Diferentes métodos de síntese e processamento são usados para produzir cerâmicas CCTO com diferentes composições de fases e microestruturas. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar como a presença de fases secundárias e o tamanho do grão afetam as propriedades da cerâmica CCTO, utilizando o método de reação por estado sólido, calcinação ao ar e sinterização em diferentes atmosferas e tempos.

Metodologia

O pó cerâmico CCTO foi preparado pelo método de reação do estado sólido, utilizando dióxido de titânio (Sigma-Aldrich, 99%), carbonato de cálcio (Impex, 98%) e óxido de cobre II (Impex, 99%) como reagentes precursores. Os produtos químicos mencionados foram misturados em quantidades estequiométricas, totalizando uma mistura com aproximadamente 10 g que foi

homogeneizada por 3 horas em um moinho de bolas. Uma fração da mistura foi separada para análises térmicas em atmosfera de ar.

A mistura foi submetida a calcinação ao ar em forno resistivo tubular a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min durante 12 horas. Ao pó cerâmico de CCTO foi adicionado uma mistura de água com 1 % de ligante (PVAI). A mistura foi seca em estufa por 24 h. O material seco foi então prensado uniaxialmente a 87 MPa em temperatura ambiente em um molde cilíndrico de aço, resultando em pastilhas de aproximadamente 12,0 mm de diâmetro e 1,6 mm de espessura. Após a prensagem, a densidade geométrica das amostras foi calculada.

A sinterização foi conduzida em um forno elétrico tubular, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras foram sinterizadas a 1000 °C por 2 horas em atmosferas de hélio, hidrogênio, oxigênio e ar. Outros lotes de amostras foram submetidos à sinterização ao ar, uma por 30 minutos e a outra por 12 horas, também a 1000 °C. Para a identificação das pastilhas sinterizadas foi aplicada a seguinte codificação: atmosfera usada - tempo de sinterização.

O difratômetro PANalytical, modelo X'Pert PRO, foi empregado para realizar a difratometria de raios X (DRX) das cerâmicas sinterizadas. Utilizando o aplicativo X'Pert Highscore Plus para análise dos difratogramas, foram identificadas as fases cristalinas presentes nas amostras. Micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-Phenon ProX) das superfícies fraturadas das cerâmicas.

Calculou-se a densidade geométrica das pastilhas, tanto à verde quanto sinterizadas. A densidade por empuxo das pastilhas sinterizadas, baseadas no princípio de Arquimedes, foram determinadas de acordo com a norma ASTM C-20-00 (3).

Por meio das micrografias foi analisada a morfologia e a distribuição de tamanho de grãos utilizando o aplicativo ImageJ (4).

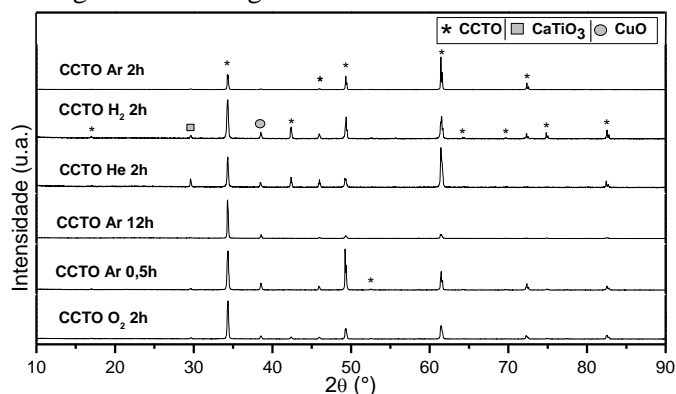
A espectroscopia de impedância (EI) é comumente utilizada para analisar as propriedades dielétricas dos materiais, tratando a amostra como parte de um circuito elétrico composto por capacitores e resistores. Isso permite determinar a capacitância e o fator de perda dielétrica do material, usando o modelo de capacitores de

placas paralelas, e calcular a constante dielétrica (κ). O fator de dissipação dielétrica, conhecido como $\tan\delta$, expressa a relação entre a energia dissipada e a energia armazenada no dielétrico. Para a caracterização das amostras, estas foram preparadas com lixamento e polimento das faces paralelas para garantir o paralelismo, permitindo que sejam tratadas como capacitores de placas planas e paralelas. A superfície da amostra foi pintada com tinta prata e queimada a 600 °C. Utilizou-se impedancímetro da marca Keysight, modelo E4990A, para a caracterização dielétrica das cerâmicas, obtendo-se a capacitância (C) e o fator de perda ($\tan\delta$) na faixa de frequência de 20,0 Hz a 5,0 MHz a temperatura ambiente e ao ar.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das cerâmicas. Desse modo é possível observar que a fase principal é a CCTO, sendo aproximadamente 99% do material, enquanto as fases secundárias, como CuO e CaTiO₃, estão presentes em menor porcentagem. Isso ocorre devido ao fato de que o aumento da temperatura da calcinação para a sinterização pode favorecer a formação da fase principal, ao mesmo tempo que pode acarretar na decomposição da fase CCTO. Contudo, de acordo com Zaman *et al.* (5) que trabalharam com cerâmicas de modo similar e sinterização a 1000 °C, o material apresentou resultados parecidos ao atingir quase 100% da fase CCTO (5,6).

Figura 1: Difratogramas das cerâmicas de CCTO.



Fonte: Autor.

As densidades a verde das pastilhas foram calculadas. Os resultados da densidade geométrica relativa variaram entre 52,6 % a 53,3 %, valores os quais encontram-se dentro das faixas esperadas para amostras verdes, dado que tal método de prensagem resulta em amostras com alto nível de porosidade aberta (6,7).

A Tabela 1 exibe as densidades geométricas (ρ_g), aparente (ρ_a) e relativas (ρ_{gr} e ρ_{ar}) das cerâmicas. Em relação a ρ_{gr} , a amostra CCTO-ar-2h apresentou a menor densificação, porém obteve o maior valor em relação a ρ_{ar} , com 93,1 % de densidade.

Tabela 1: Valores de densidades (ρ_g e ρ_a) e relativas (ρ_{gr} e ρ_{ar}) das cerâmicas de CCTO.

Cerâmica CCTO	ρ_g (g/cm ³)	ρ_g (%)	ρ_a (g/cm ³)	ρ_{ar} (%)
ar-2h	4,61	91,3%	4,70	93,1%
Ar-12h	4,68	92,6%	4,68	92,7%
Ar-0,5h	4,68	92,8%	4,69	92,9%
H ₂ -2h	4,63	91,8%	4,64	91,9%
He-2h	4,74	93,8%	4,67	92,4%
O ₂ -2h	4,66	92,2%	4,61	91,3%

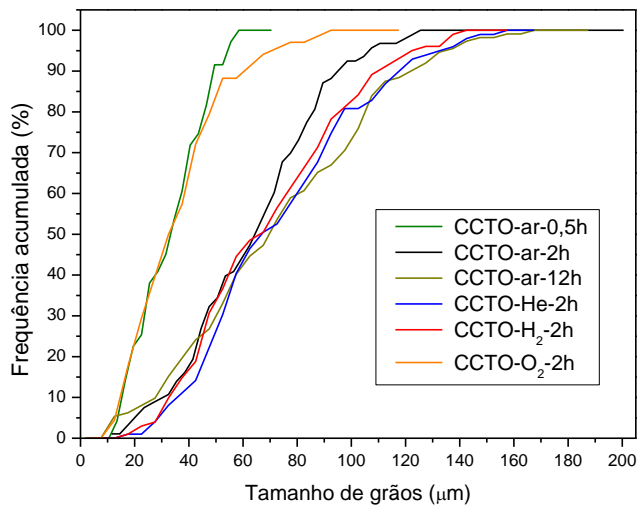
Fonte: Autor.

Ao analisar a micrografia das cerâmicas, foi possível identificar regiões em que o material não se consolidou em CCTO, devido à falta de tempo necessária e a atmosfera oxidante de O₂, apresentando fases secundárias. De modo geral foi possível verificar a densificação da cerâmica, apresentando poros minúsculos quando comparados ao tamanho dos grãos. Observa-se, também, uma distribuição estreita de tamanho de grãos e sem um padrão para sua forma de crescimento. Ao comparar as densidades aparentes relativas (ρ_{ar}) das cerâmicas, foi possível observar que as pastilhas têm densidades ligeiramente maiores do que a densidade geométrica relativa (ρ_{gr}) sugerindo a presença de poros abertos, com exceção da cerâmica He-2h, que apresentou a maior densidade geométrica.

A Figura 2 exibe as curvas de distribuição de tamanho de grãos (DTG) das cerâmicas, e a Tabela 2 evidencia os valores de D₁₀, D₅₀ e D₉₀, os quais permitiram a avaliação do crescimento de grãos. As curvas observadas das cerâmicas CCTO-He-2h e CCTO-ar-12h mostrou que tais parâmetros favoreceram o crescimento de grãos, visto que os essas apresentaram os maiores valores de grãos entre todas as outras amostras trabalhadas e com uma distribuição de grãos mais larga, quando comparados os valores de D₁₀ e D₉₀ aos das outras pastilhas sinterizadas. Nesse sentido percebe-se que a amostra CCTO-ar-12h mesmo sendo submetida ao forno por um período maior de tempo, ainda não foi o suficiente

para gerar um crescimento de grãos com uma distribuição estreita.

Figura 2: Distribuição de tamanho de grãos (DTG) das cerâmicas.



Fonte: Autor.

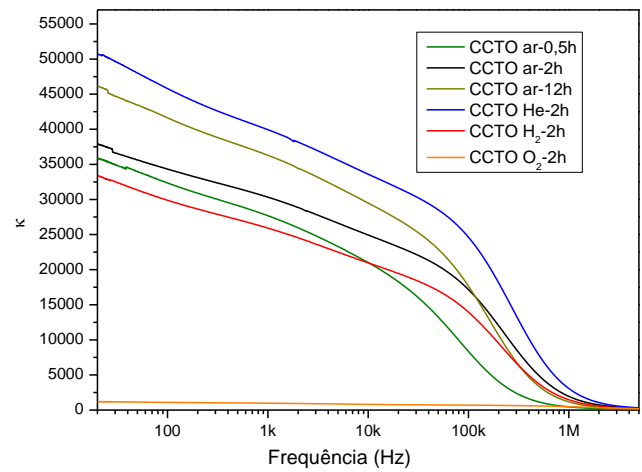
Tabela 2: Parâmetros D₁₀, D₅₀ e D₉₀ das pastilhas.

Pastilhas	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
CCTO-ar-2h	30	63	98
CCTO-ar-12h	27	67	125
CCTO-ar-0,5h	15	32	49
CCTO-He-2h	35	70	122
CCTO-H ₂ -2h	36	66	109
CCTO-O ₂ -2h	13	31	61

Fonte: Autor.

A Figura 3 apresenta as curvas de constante dielétrica (κ) em função da frequência para as cerâmicas. Análogo aos resultados obtidos por Petinardi (6) em que o aumento dos valores de κ estava diretamente relacionado ao crescimento de grãos. Ao analisar as curvas, foi possível observar que há um grande aumento nos valores das constantes dielétricas obtidos para as cerâmicas CCTO-ar-12h e CCTO-H₂-2h que estão relacionadas com o aumento do tamanho de grão, em função do aumento do tempo de sinterização. Porém, não houve um aumento notável para os valores de κ para a cerâmica CCTO-ar-0,5h, que apesar de não apresentar crescimento de grão tão acentuado quanto das demais cerâmicas, possui distribuição mais larga.

Figura 3: Constante dielétrica em função da frequência para cerâmicas de CCTO.



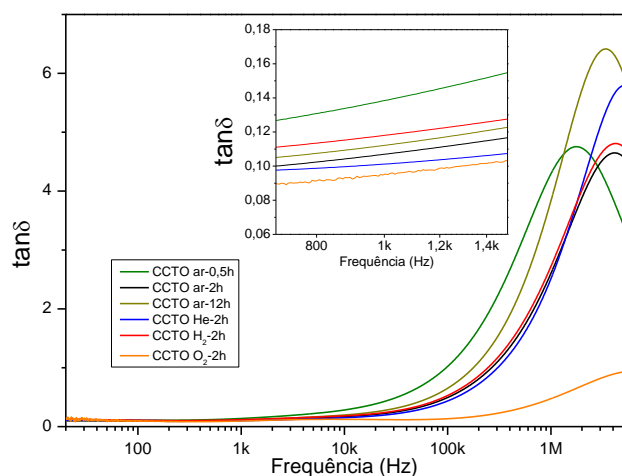
Fonte: Autor.

Este comportamento é relatado na literatura, como demonstrado por Mao *et. al* (8). Partindo de calcinações de diferentes pós de CCTO em variadas temperaturas (650-900 °C), obtiveram cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1050 °C por 10 h, com diferentes tamanhos de grão. Em seus resultados de caracterização dielétrica, relacionou o aumento dos valores de constante dielétrica com o aumento do tamanho de grão, em que κ variou de 982 até 50.000, para cerâmicas com tamanho de grão de 2,9 e 9,0 μm, respectivamente.

A Figura 4 exibe os valores de $\tan\delta$ das cerâmicas. Pode ser observado que as amostras CCTO-ar-0,5h e CCTO-O₂-2h apresentaram os menores valores de $\tan\delta$ e apresentaram valores de distribuição de tamanho de grãos mais estreita com valores de D₅₀ próximos da metade das demais composições trabalhadas.

Com análise dos resultados obtidos, com exceção da cerâmica CCTO-O₂-2h, que apresentou valores consideravelmente baixos para κ e $\tan\delta$, as cerâmicas apresentaram valores relativamente alto, com destaque para a CCTO-He-2h. Nota-se uma estabilidade até a faixa de 10 kHz, quando apresentam um grande aumento até próxima a faixa de $1,6 \times 10^6$ e $4,5 \times 10^6$ Hz, no qual começam a decair novamente, semelhante ao apresentado na pesquisa de Petinardi (6). Tais comportamentos podem estar ligados aos mecanismos de relaxação de Debye (9).

Figura 4: Fator de perda dielétrica em função da frequência.



Fonte: Autor.

A cerâmica CCTO-O₂-2h com D₅₀ de 31 μm apresentou os menores valores de $\tan\delta$ e de κ , enquanto, a cerâmica CCTO-ar-12h, com D₅₀ de 67 μm, atingiu os maiores valores de $\tan\delta$ e o segundo maior valor de κ .

Conclusões

As cerâmicas de CaCu₃Ti₄O₁₂ foram produzidas por reação do estado sólido, calcinadas a 900 °C durante 12 h e sinterizadas em diferentes atmosferas a 1000 °C variando o tempo entre 0,5 até 12 horas.

A partir das análises dos difratogramas obtidos, verificou-se que a obtenção da fase de CCTO foi de aproximadamente 99 %. As cerâmicas apresentaram pequenas quantidades de fases secundárias como CuO e TiO₂.

As amostras apresentaram baixa presença de poros, com densidades geométricas (ρ_g), aparente (ρ_a) e relativas (ρ_{gr} e ρ_{ar}) acima de 91 % e pequenas variações entre si.

A análise das distribuições de tamanho de grão obtidas permitiu visualizar que o aumento do tempo de sinterização e as atmosferas de He e H₂ favoreceram o aumento do tamanho de grão das cerâmicas. Porém ao usar atmosfera de O₂ em um mesmo período tempo de sinterização, não houve o favorecimento do crescimento de grãos, com valores menores de $\tan\delta$ ao comparado as outras cerâmicas.

O efeito das diferentes atmosferas e do tempo na sinterização foi evidenciado pela espectroscopia de impedância das cerâmicas. Os maiores valores de constantes dielétricas obtidos a 1 kHz foram para as amostras He-2h e ar-12h, sendo que a segunda apresentou o maior valor de $\tan\delta$, que possivelmente está relacionado

diretamente ao aumento do tamanho de grão e da atmosfera.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PIBIC/UNIFEI pelo apoio na forma de bolsa de IC e financeiro (CNPq Proc 307783/2020-0). Agradecemos também à FAPEMIG (APQ-01856-22) e a Shell do Brasil pelo apoio financeiro.

Referências

- Zhao, L.; Xu, R.; et al. Giant dielectric phenomenon of Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃/CaCu₃Ti₄O₁₂ multilayers due to interfacial polarization for capacitor applications. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, n. 4, p. 1116–1121, 2019.
- Sinclair, D.C.; Adams, T.B.; et al. CaCu₃Ti₄O₁₂: One-step internal barrier layer capacitor. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 12, p. 2153–2155, 2002.
- American Society for Testing and Materials, “ASTM C20 - 00(2010) ‘Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water,’” *Refract. Stand.*, vol. i, no. Reapproved 2015, pp. 1–3, 2010.
- Schneider, C.A.; Rasband, W.S.; et al. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012.
- Zaman, R.A.; Faiz, W.F.; et al. **Role of mixing mediums in the synthesis of single phase CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO)**. 2016.
- Petinardi, G. M. **Caracterização de cerâmicas à base de CaCu₃Ti₄O₁₂ produzidas em diferentes atmosferas**. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, pg. 81, 2022..
- William D. Callister, J.; Rethwisch, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- Mao, P.; Wang, J.; et al. Grain size effect on the dielectric and non-ohmic properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics prepared by the sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 778, p. 625–632, 2019.
- Jonscher, A.K. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 32, n. 14, p. R57–R70, 1999.