

PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DE CERÂMICAS A BASE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ricardo G. da Silveira¹ (IC), Guilherme M. Petinardi¹ (PG)Maria Virginia Gelfuso¹ (PQ), Daniel Thomazini¹ (PQ)¹Universidade Federal de Itajubá**Palavras-chave:** CCTO. Capacitor. Material dielétrico. Constante dielétrica. Perda dielétrica.**Introdução**

O consumo de energia continua a crescer globalmente, exigindo maior eficiência e sustentabilidade. A pesquisa e desenvolvimento de novos processos e materiais são essenciais para otimizar o uso de energia, reduzir desperdícios e integrar fontes renováveis. Inovações como materiais mais eficientes e tecnologias limpas são cruciais para um futuro energético sustentável. No setor de armazenamento energético, entende-se que dispositivos como capacitores têm fundamental importância no mundo contemporâneo. Nesse viés, surge as cerâmicas à base $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, que ganharam destaque após sua descoberta no início do século, devido às suas excepcionais propriedades dielétricas (ZHANG et al., 2020; SUBRAMANIAN et al., 2000). Esse material cerâmico trata-se de um material dielétrico com capacidade de armazenamento de energia superior aos utilizados atualmente e por isso é um ponto focal na otimização do setor energético.

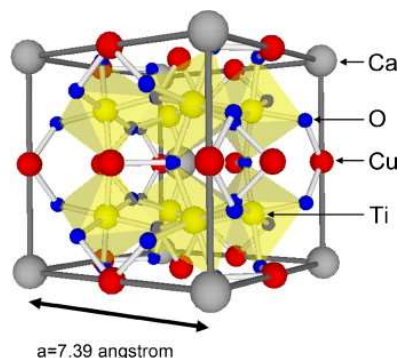
O titanato de cobre cálcio, descoberto por Subramanian (2000), ganhou notoriedade por justamente apresentar excelentes propriedades dielétricas, sendo a que mais chama atenção a constante dielétrica colossal, mas apresenta também, estabilidade térmica somado a capacidade de operar em uma extensa faixa de frequência ($10 - 10^6$ Hz). Esse material apresenta estrutura derivada da perovskita cúbica, com fórmula geral $(\text{A}'\text{A}'')\text{BO}_3$, como pode ser visto na Figura 1

O comportamento dielétrico desse material, apesar de ainda não ser completamente compreendido, possui diversas teorias que buscam explicá-las, sendo uma das mais aceitas o modelo da *Internal Barrier Layer Capacitor* (IBLC). De acordo com esse modelo, os grãos de CCTO tem característica de semicondutor, enquanto os contornos dos grãos têm característica resistiva, resultando nessa alta constante dielétrica, como pode ser visto na Figura 2. (SCHMIDT, SINCLAIR, 2013).

Uma das formas de obtenção desses materiais é o método de síntese por coprecipitação. Segundo Li et al. (2023), trata-se de uma excelente rota para produzir materiais nanoparticulados, pois consegue gerar partículas finas, uniformes, quimicamente homogêneas. Esse método

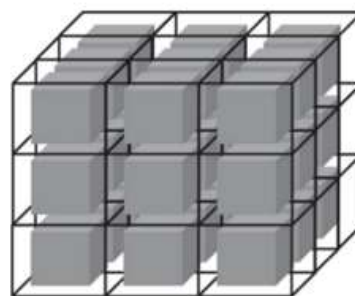
consiste na precipitação de sólidos em uma fase líquida devido à saturação de pós-precursores na solução. Essa precipitação ocorre caso certas condições sejam atendidas, como pH, temperatura e saturação de precursores.

Figura 1 - Representação da célula unitária do CCTO



Fonte: Wang et al., 2010

Figura 2 - Representação do IBLC



Fonte: Schmidt, Sinclair, 2013

Metodologia

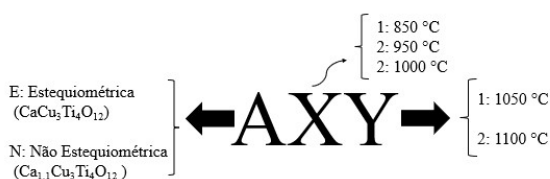
O presente trabalho pode ter sua metodologia definida em quatro etapas: síntese do pó cerâmico, conformação, sinterização e caracterização.

A primeira etapa trata-se da etapa de síntese pelo método da coprecipitação, dando origem a duas composições: a estequiométrica ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) e a não estequiométrica ($\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$). Para isso, as matérias primas são misturadas por agitação magnética, sendo elas o carbonato de cálcio, o nitrato de cobre trihidratado, e o butóxido de titânio, em uma solução de ácido nítrico

[6 M]. Após a mistura e homogeneização, altera-se o pH da solução para básico ($\text{pH} \approx 11$), com adição de hidróxido de amônio [10 M]. O aumento do pH produz hidróxidos metálicos insolúveis, que se precipitam. Posteriormente, este pó precursor é pré calcinado a temperatura de 350 °C, que como visto por Petinardi (2022), nesta temperatura o pó precursor sofre a maior parte da perda mássica, o que aumenta os teores de CCTO encontrados no pó após o processo de calcinação. Após a pré calcinação, o pó precursor foi calcinado em temperaturas entre 850 e 1000 °C em ar, com taxa de aquecimento de 10 °C/min durante 6 h. Após a calcinação, os pós foram desaglomerados em almofariz. O pó foi conformado por prensagem uniaxial sobre 180 MPa. Assim foram produzidas pastilhas com aproximadamente 0,45 g, 1,5 mm de espessura e 12 mm de diâmetro. As amostras a verde foram sinterizadas em temperaturas de 1050 e 1100 °C, utilizando a mesma taxa e atmosfera da calcinação, contudo utilizando o tempo de patamar de 2 h. A etapa de caracterização foi iniciada após a sinterização das amostras, sendo que a caracterização estrutural das amostras foi realizada com auxílio do DRX, a análise microestrutural foi realizada em microscopia eletrônica de varredura em conjunto com o *ImageJ*. As densidades geométricas foram calculadas tanto para as amostras a verde, quanto para as amostras sinterizadas, enquanto as densidades aparentes foram calculadas utilizando o princípio de Arquimedes para as cerâmicas sinterizadas. Além disso, através das densidades teóricas das fases presentes, foi possível calcular a densidade teórica ponderada para cada pó e cerâmica, utilizando a regra das misturas para o cálculo das densidades relativas, como visto na Equação 1. Tanto a análise estrutural, quanto a microestrutural foram realizadas para os pós calcinados e para as amostras sinterizadas. Por fim, as amostras foram nomeadas pela estequiometria, temperaturas de calcinação e sinterização, conforme a Figura 3

$$dt_{Ca_{1+x}Cu_3Ti_4O_{12}} = \sum_1^4 (\%SQ_{Fase})(dt_{Fase}) \quad (1)$$

Figura 3 - Nomenclatura adotada para as amostras



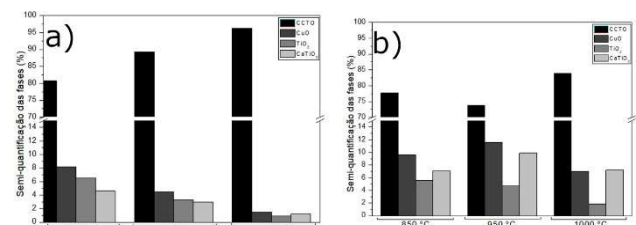
Fonte: Dados do autor (2024)

Resultados e discussão

Os resultados obtidos a partir da análise estrutural foi que

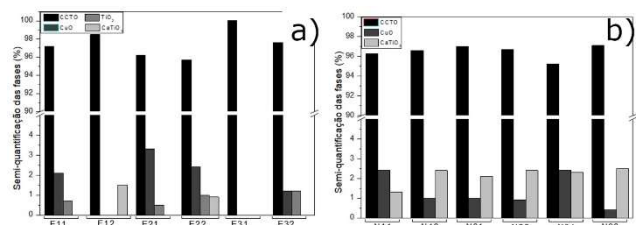
todas amostras obtiveram quantidade significativas de CCTO, sendo esta a fase majoritária de todas amostras, sendo elas na forma de pó ou em amostra sinterizada, como pode ser visto nas Figuras 4 e 5 (WANG et al., 2016). Foi possível averiguar a influência da temperatura de calcinação na quantidade da fase de CCTO nos pós calcinados. O aumento da temperatura ocasionou um aumento nos teores da fase CCTO, sendo que a maior temperatura gerou os maiores teores para ambas as estequiometrias utilizadas (OLIVEIRA et al., 2013, RAMÍREZ et al., 2009, LI et al., 2011, CARTER, 2013). Observando as fases secundárias destes pós, foi possível visualizar uma diferença entre as estequiometrias, pois as amostras estequiométricas obtiveram a fase CuO com maior teor entre as fases secundárias, enquanto as amostras de composição não estequiométrica tiveram o CaTiO_3 como principal fase secundária (OLIVEIRA et al., 2013, RAMÍREZ et al., 2009, LI et al., 2011). Após a sinterização, em todas as amostras houve um aumento da concentração de CCTO, sendo obtida até uma amostra estequiométrica com 100 % de sua composição com essa fase. A respeito das fases secundárias, o comportamento se repetiu, sendo que as mesmas fases continuam como principais teores secundários para ambas as estequiometrias, apesar de terem teores reduzidos após a sinterização.

Figura 4- Semiquantificações dos pós cerâmicos a) estequiométricas, b) não-estequiométricas.



Fonte: Dados do autor (2024)

Figura 5 - Semiquantificações das amostras sinterizadas: a) estequiométricas, b) não-estequiométricas.



Fonte: Dados do autor (2024)

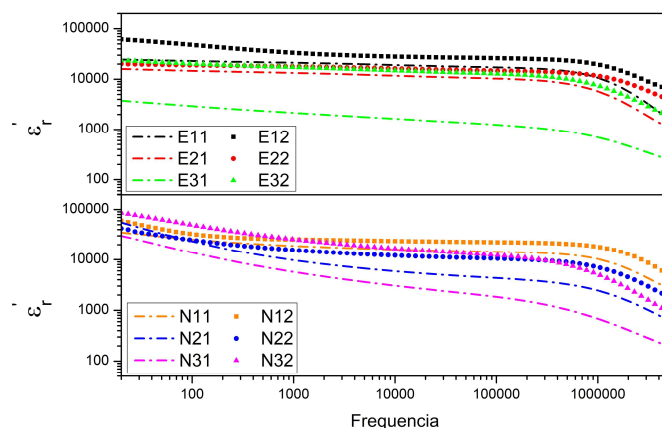
As densidades teóricas obtidas para os pós e amostras foram próximas da densidade teórica do CCTO visto os altos teores dessa fase presente nas amostras, como também que as massas específicas das fases secundárias não são substancialmente diferentes do CCTO. As densidades a verde calculadas para amostras

apresentaram densidades relativas entre 50 e 60 %. Essas amostras a verde demonstraram a influência da temperatura de calcinação na conformação, visto que os pós calcinados em temperaturas superiores apresentaram as maiores densidades geométricas relativas para ambas as estequiometrias, uma leve influência da estequiometria também pode ser vista, já que para as mesmas temperaturas de calcinação, as amostras não estequiométricas apresentaram densidades relativas superiores às estequiométricas. Para as amostras sinterizadas, observou-se o efeito inverso da temperatura de calcinação, visto que independente da temperatura de sinterização, os melhores resultados foram obtidos pelas amostras calcinadas a 850 °C, contudo, as temperaturas de sinterização maiores apresentaram resultados iguais ou levemente superiores aos obtidos para as amostras sinterizadas em 1050 °C. Quanto à porosidade das amostras sinterizadas, a maior temperatura de sinterização se mostrou mais eficiente na densificação, visto que em todas elas houve uma queda de porosidade fechada com o aumento da temperatura. Ainda sobre a porosidade fechada, o aumento da temperatura de calcinação reduziu a densificação das amostras, o que condiz com a teoria visto que para essas temperaturas superiores, o processo de sinterização se iniciava ainda na calcinação, fazendo com que partículas tivessem tamanho superiores, contudo, esse fato favorece o aparecimento de poros maiores e mais estáveis durante a sinterização. Por esse motivo, a calcinação a 850 °C obteve os maiores valores de densificação. A análise da microestrutura dos pós calcinados permitiu entender que a temperatura tem influência no tamanho da partícula, sendo que o aumento da temperatura gera um significativo aumento do tamanho de partícula. Outro parâmetro que possui influência no tamanho de partícula das amostras é a estequiometria das amostras, visto que para todas as condições, as amostras não estequiométricas geraram pós com tamanho de partícula menores do que as estequiométricas. A temperatura reduzida de calcinação deu origem a um pó com morfologia mais homogênea que nas demais temperaturas. Após a sinterização das amostras, verificou-se que a temperatura desse processo possui relação com o crescimento dos grãos, sendo que com o aumento da temperatura, grãos maiores foram obtidos. Outro ponto é que após a sinterização os maiores grãos foram obtidos justamente pelos pós mais finos, partindo de um pó com D50 de 445 nm para uma amostra com D50 de 3,65 para a sinterização em 1050 °C e para 8,15 µm, enquanto os pós mais grosseiros, tinham D50 de 1,2 µm e após a sinterização, obteve grãos com D50 de 2,75 e 5,23 µm, para 1050 e 1100 °C, respectivamente. Esse fato pode ser explicado por um melhor empacotamento das partículas no processo de prensagem,

permitindo assim o maior crescimento de grão sem que poros grandes e estáveis apareçam no processo de aquecimento (CARTER, 2013). Além disso, as amostras produzidas a partir dos pós calcinados a 850 °C obtiveram morfologia mais homogênea em relação às demais temperaturas de calcinação.

Quanto a caracterização dielétrica das amostras sinterizadas, foi possível avaliar que o principal parâmetro que afeta a constante dielétrica é a temperatura de sinterização, visto que as amostras sinterizadas a 1100 °C obtiveram resultados superiores aos obtidos para as amostras que foram sinterizadas em temperaturas inferiores, utilizando as amostras estequiométricas calcinadas em 850 °C como exemplo, quando sinterizada em 1050 °C, obteve permissividade elétrica relativa de 14869, enquanto que quando sinterizada a 1100 °C, obteve 33406 (SHAO et al., 2007). Outro parâmetro que melhorou as propriedades dielétricas das amostras foi a temperatura de calcinação, como dito anteriormente, temperaturas menores de calcinação geram pó com menor tamanho de partícula que quando sinterizado permite a formação de grãos maiores, com a morfologia mais uniforme, além de gerar amostras com porosidade reduzida, comparando com os valores utilizados como exemplo acima, as amostras calcinadas a 1000 °C, obteve permissividade elétrica relativa de 2291 e 17568, para as temperaturas de 1050 e 1100 °C, respectivamente. Quanto à perda dielétrica, foi possível observar que a temperatura de sinterização superior auxiliou as amostras a reduzirem esse parâmetro, melhorando assim a eficiência da amostra, quando comparado com as amostras sinterizadas à 1050 °C. Como visto por Shao et al. (2007), a presença de fases secundárias é de fundamental importância para o CCTO, visto que elas auxiliam o processo de polarização interfacial do material. A amostra que adquiriu 100% de suas fases como CCTO, apresentou resultados substancialmente inferiores aos observados nas demais amostras.

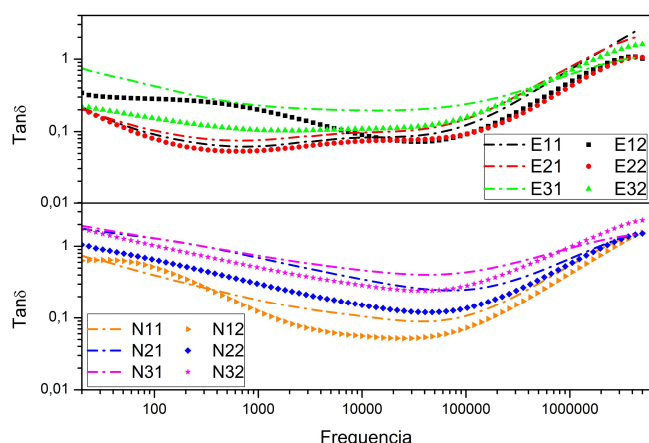
Figura 6 - Constante elétrica em função da frequência.



Fonte: Dados do autor (2024)

Contrariando a literatura, a maior presença de CaTiO_3 nas amostras de excesso de cálcio fez com que a perda dielétrica aumentasse nessas amostras, sendo que as amostras calcinadas a 1000°C e sinterizadas a 1050°C foram as amostras que obtiveram as maiores perdas dielétricas para ambas as estequiometrias, sendo que para as amostras estequiométricas teve valor de 0,23, enquanto que para a não estequiométrica obteve um valor de 0,74.

Figura 7 - Perda dielétrica em função da frequência



Fonte: Dados do autor (2024)

Conclusões

A influência das temperaturas de calcinação, de sinterização e das estequiometrias das amostras se mostraram significativas nas propriedades dielétricas do CCTO. Tendo isso em vista, foi possível analisar que o aumento da temperatura de sinterização gera um aumento na constante dielétrica deste material, assim como uma morfologia homogênea auxilia o aumento dessa propriedade. A estequiometria das amostras demonstrou a sua influência nas propriedades dielétricas, sendo que as amostras não estequiométricas obtiveram resultados satisfatórios quanto a constante dielétrica, contudo apresentaram elevadas perdas dielétricas. A maior constante dielétrica obtida no trabalho foi para a amostra E32, tendo valor de 33406, sendo que estas condições proporcionaram a segunda menor perda dielétrica, com 0,06, sendo que este resultado torna válida a discussão acima sobre a influência da temperatura de calcinação e sinterização, assim como da estequiometria.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UNIFEI pela infraestrutura disponível. À Fapemig pela concessão da bolsa de iniciação científica e pelo financiamento através do projeto APQ-APQ-01856-22 e ao CNPq pelo financiamento através projeto 316730/2023-8.

Referências

- CARTER, C. B. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. 2007.
- LI, Zelin et al. An overview of synthesis and structural regulation of magnetic nanomaterials prepared by chemical coprecipitation. **Metals**, v. 13, n. 1, p. 152, 2023.
- LI, Tao et al. The effect of Ca-rich on the electric properties of $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system. **Materials Science and Engineering: B**, v. 176, n. 2, p. 171-176, 2011.
- OLIVEIRA, Larissa H. et al. Correlation Between Photoluminescence and Structural Defects in $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 1, p. 209-217, 2013.
- PETINARDI, Guilherme Magalhães et al. Caracterização de cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ produzidas em diferentes atmosferas. 2022.
- RAMÍREZ, M. A. et al. Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 18, p. 185503, 2009.
- SCHMIDT, Rainer; SINCLAIR, Derek C. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics for capacitor applications. **arXiv preprint arXiv:1402.1621**, 2014.
- SHAO, S. F. et al. Effect of Cu-stoichiometry on the dielectric and electric properties in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Solid state communications**, v. 142, n. 5, p. 281-286, 2007.
- SUBRAMANIAN, M. A. et al. 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.
- WANG, Chih-Ming et al. Microstructural and electrical properties of $\text{CaTiO}_3\text{-CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of alloys and compounds**, v. 491, n. 1-2, p. 423-430, 2010.
- WANG, X. W. et al. Calcining temperature dependence on structure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, p. 12134-12140, 2016.
- ZHANG, Haibo et al. A review on the development of lead-free ferroelectric energy-storage ceramics and multilayer capacitors. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 47, p. 16648-16667, 2020.