PÓS DE CCTO OBTIDOS PELO MÉTODO COPRECIPITADO E SINTERIZADOS SOB MICROONDAS

G.M.S.Volpi¹, M. V. Gelfuso¹, A. S. A. Chinelatto², A. L. Chinelatto² e D. Thomazini¹

1) Universidade Federal de Itajubá – Grupo de Estudos em Materiais Funcionais Av. BPS, 1303 – Itajubá – MG - Brasil- e-mail : <u>mvgelfuso@unifei.edu.br</u>

2) Universidade Estadual de Ponta Grossa– Departamento de Eng. de Materiais Av.General Carlos Cavalcanti, 4748–Ponta Grossa –PR-Brasil. e-mail: <u>adriana@uepg.br</u>

RESUMO

CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) possui estrutura do tipo perovskita e tem atraído muita atenção pelo fato de ser um material cerâmico que apresenta altos valores de constante dielétrica (κ >10⁵) por uma larga faixa de temperatura (100-600K). Para a obtenção dessa cerâmica foi escolhido o método coprecipitado, como alternativa à reação em estado sólido, pois tem a vantagem de produzir pós nanométricos, com alta pureza, sob temperaturas inferiores às convencionais. Neste trabalho, pós de CCTO foram produzidos pelo método coprecipitado e foram submetidos às caracterizações térmica, estrutural e microestrutural para serem determinadas as condições de síntese, fases formadas, tamanho e morfologia das partículas do material. A partir destes pós, cerâmicas densas produzidas foram obtidas através da sinterização em forno de microondas, uS(4,77 g/cm³) e convencional, cS (4,66 g/cm³). Utilizando microscopia eletrônica de varredura, observou-se que os grãos menores na cerâmica uS apresentam um formato arredondado quando comparados com os grãos menores presentes na cerâmica cS, que se apresentam com morfologia facetada e alongada.

Palavras-chave: perovskita, microondas, nanopartículas, CCTO, coprecipitado.

INTRODUÇÃO

A cerâmica CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) apresenta uma estrutura do tipo perovskita, com fórmula química ABO₃, no qual a posição A é constituía pelos cátions Ca²⁺ e Cu²⁺ e a posição B é ocupada pelo cátion Ti⁴⁺. Tal estrutura é distorcida devido à incompatibilidade do tamanho dos cátions na posição A da estrutura cristalina⁽¹⁾.

A cerâmica de CCTO apresenta uma constante dielétrica gigante, na ordem de 10⁵, por uma larga faixa de temperatura, de 100 – 600K. Esta característica dielétrica transformou esta cerâmica em uma candidata em potencial para ser aplicada em capacitores⁽¹⁾, o que contribui para a miniaturização dos dispositivos eletrônicos. As propriedades dielétricas dessa cerâmica foram inicialmente estudadas por Subramanian e colaboradores⁽²⁾, os quais afirmaram que a estrutura atômica da cerâmica justifica, por si só, a elevada constante dielétrica. Entretanto, há indícios de

que a microestrutura também tem influencia neste valor elevado. Adams⁽³⁾, através de estudos de espectroscopia de impedância, mostrou que o CCTO é um material heterogêneo, no qual os grãos apresentam um comportamento semicondutor e os contornos de grãos um comportamento isolante o que acarreta na elevada constante dielétrica do material. No entanto, ainda não existe um consenso para explicar qual o mecanismo responsável pelas incomuns propriedades deste material, mas a rota de preparação certamente interfere na microestrutura final do material. Desta forma, diversos métodos têm sido propostos para a síntese dos pós de CCTO tais como: reação de estado sólido⁽⁴⁾, coprecipitação⁽⁵⁾, hidrólise de alcoóxidos(sol-gel)⁽⁶⁾ dentre outros⁽⁷⁾. Visando contribuir na explanação deste tema, o objetivo deste trabalho é propor uma nova rota de síntese para a obtenção de pós de CCTO pelo método do coprecipitado e investigar as microestruturas geradas por cerâmicas sinterizadas em forno convencional e forno de microondas.

MÉTODOLOGIA

Para a preparação dos pós de CCTO, inicialmente foram dissolvidos 4 moles de Butóxido de Titânio (Sigma Aldrich - 97%) em $HNO_3(6M)$ com agitação a temperatura ambiente. Após a completa dissolução do pó, foram adicionados 3 moles de Cu(NO_3)₂. $3H_2O$ (Vetec - 99%) e 1 mol de CaCO₃(Sigma Aldrich - 99%), e a seguir, foi obtida uma solução totalmente transparente. Posteriormente, o pH da solução foi ajustado para 10 com adição de $NH_4OH(10M)$, sendo formado um precipitado azulado no fundo do béquer.

O precipitado foi seco em estufa a 70°C por 24 horas e a seguir foi calcinado em forno convencional a 850°C durante 2 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min. Essa temperatura foi determinada através de análise térmica diferencial. O pó foi submetido à caracterização estrutural e microestrutural para determinar a fase cristalina presente, a morfologia e tamanho médio das partículas.

Pastilhas do pó de CCTO calcinado com aproximadamente 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura foram conformadas com uma pressão uniaxial de 85 MPa. Em seguida, as pastilhas foram sinterizadas em forno convencional (cS) a 1050°C por 3 horas e forno microondas (uS) a 1050°C por 60 minutos. A morfologia e o tamanho dos grãos obtidos após a sinterização das cerâmicas foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura. O tamanho de 100 partículas de cada amostra foi medido com o auxílio do aplicativo ImageJ⁽⁸⁾.

RESULTADO E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta a curva de Análise Térmica Diferencial (ATD) do pó de CCTO precipitado. Os picos presentes entre 25 e 100°C estão relacionados com a perda de água e resíduos do processo químico. No intervalo de 250°C à 300°C os picos representam a oxidação dos sais de íons metálicos formados durante o processo de coprecipitação. A partir de 300°C a curva permanece constante até aproximadamente 800°C, onde se observa-se uma acentuação na inclinação da curva, que pode ser evidenciada pela derivada da curva, a qual indica o inicio da reação para a formação do CCTO. Desta forma, os pós foram calcinados a 850°C, e através da análise de difração de raios X (Figura 2) foi confirmada a obtenção da fase cristalina do CCTO.

56º Congresso Brasileiro de Cerâmica 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials 03 a 06 de junho de 2012, Curitiba, PR, Brasil



A figura 2 apresenta o difratograma de raios-X (DRX) do pó de CCTO calcinado a 850°C por 2 horas. Pode ser notada a identificação da fase cristalina exclusiva do CCTO⁽⁹⁾, sem a presença de fases espúrias, confirmando que a calcinação nesta condição foi ideal para a obtenção do CCTO. Alguns trabalhos reportados na literatura apresentam a obtenção da fase CCTO em temperaturas e tempos superiores ao realizado neste estudo, como em 900°C durante 10h⁽¹⁰⁾ou 12h⁽¹¹⁾.



Figura 2. Difração de Raios-X dos pós de CCTO calcinado à 850°C por 2 horas.

A figura 3 apresenta as micrografias das cerâmicas cS e uS sinterizadas à 1050°C por 2 horas em forno convencional e durante 30 minutos em forno microondas. Observa-se que as cerâmicas não apresentam porosidade evidente, revelando uma densificação de 92% (4,66 g/cm³) da densidade teórica para a amostra cS e 94% (4,77g/cm³) para a cerâmica uS. Comparado ao tamanho das partículas produzidas pelo método de copreciptação proposto, pode ser observado um expressivo crescimento dos grãos na cerâmica, em ambos os casos, cs e uS. Além disso, observa-se a crescimento anormal de alguns grãos gerando uma distribuição bimodal. Esse efeito também foi observado por Barbier⁽¹²⁾ Além disso, pode ser notado que os grãos menores na cerâmica uS apresentam um formato arredondado quando comparados com os grãos menores presentes na cerâmica cS, que se apresentam com morfologia facetada. Os valores de tamanho das partículas estão mostrados na tabela 1.



Figura 3: Micrografias do a) pó de CCTO calcinado à 850°C por 2 horas, b) cerâmica sinterizada à 1050°C por 2 horas em forno convencional e c) cerâmica sinterizada à 1050°C por 30 minutos em forno microondas.

A tabela 1 mostra os valores do tamanho médio do tamanho de partículas medidas a partir de micrografias do pó calcinado, e das cerâmicas cS e uS nas condições apresentadas na figura 3. Nota-se que as cerâmicas uS apresentam um tamanho médio de partículas menor do que o da cerâmica cS, isso pode ser atribuído ao rápido aquecimento e menor tempo de patamar promovido pela sinterização em microondas⁽¹¹⁾.

56º Congresso Brasileiro de Cerâmica 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials 03 a 06 de junho de 2012, Curitiba, PR, Brasil

Amostra	Média do tamanho de partícula e/ou grãos (μm)
Pó Calcinado	0,80±0,26
Cerâmica	24,06±6,25 (grãos maiores)
(Forno Convencional)	9,45±3,19 (grãos menores)
Cerâmica	17,84±4,28(grãos maiores)
(Forno Microondas)	3,65±1,22 (grãos menores)

Tabela 1: Valores médios e desvios padrões dos tamanhos de partícula dos pós e grãos das cerâmicas de CCTO.

Na figura 5, tem-se o espectro de infravermelho do pó calcinado. As medidas das ressonâncias de absorção (558 cm⁻¹, 512 cm⁻¹ e 432 cm⁻¹) são atribuídas por vários autores^(13, 14) como absorções do íon titânio no octaedro de oxigênio. Essas bandas foram associadas à $v_{Ti-O} = 653-550$ cm⁻¹ e $v_{Ti-O-Ti} = 495-436$ cm⁻¹; portanto os valores de absorções detectadas estão de acordo com os valores de absorção do íon titânio presente na estrutura do CCTO.



Figura 4. Espetro de infravermelho do pó de CCTO calcinado.

CONCLUSÃO

O método de coprecipitado apresentado neste estudo para a obtenção de pós de CCTO se mostrou viável, sendo possível obter a fase cristalina desejada calcinando o coprecipitado em 850°C por 2 horas, que pode ser confirmado por análise de difração de raios X.

As cerâmicas obtidas a partir do pó calcinado foram sinterizadas em forno convencional e microondas, onde foi possível observar através de microscopia eletrônica de varredura que a microestrutura das cerâmicas foi influenciada pelo processo de queima.

Através de espectroscopia de infravermelho foi possível identificar os picos de absorção relacionados às ligações do octaedro de titânio.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Carvalho, E.; Muccillo, E. N. S. Efeito do tempo de sinterização nas características físicas do $CaCu_3Ti_4O_{12}$. In: 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas, Pernambuco, 2011. Anais 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, ABC, 2011.

2. Subramanian, M. A.; Li, D.; Duan, N.; Reisner, B. A.; Sleight, A. W. High dielectric constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ phases. Journal Solid State Chemistry, v. 151, p. 323-325, 2000.

3. Adams, T. B.; Sinclair, D. C.; West, A. R. Giant barrier layer capacitance effects in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, Advanced Matter, v. 14, n. 18, p. 1321–1323, 2002.

4. Chen,K.; Zhang, W. Synthesis of calcium copper titanate ceramics via the molten salts method, Ceramics International, v. 36, n. 5, p. 1523–1527,2010.

5. Marchin, L; Gillemet-Fritsch, S.; Durand, B. Soft chemistry synthesis of the perovskite $CaCu_3Ti_4O_{12}$, Progress in Solid State Chemistry, v. 36, n. 1–2, p. 151–1552007, 2008.

6. Liu,L.; Fan,H.; Fang, P.;Jin,L. Electrical heterogeneity in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics fabricated bysol–gel method, Solid State Communications, v. 142, n. 10, p. 573-576, 2007.

7. Ferroelétricos.com, disponível em http://ferroeletricos.com/ceramicas.html - acessado em 26 de março de 2012.

8. Abràmoff, M. D.; Magalhães, P. J.; Ram, S.J. Image Processing with ImageJ. Biophotonics International, v. 11, n. 7, p. 36–42, 2004.

9. JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Cartão nro 21-0140.

10. Zhao, J.; Liu, J; Ma, G. Preparation, characterization and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. Ceramics International, v. 38, n. 2, p.1221–1225, 2012.

11. Ramírez, M. A.; Bueno, P R; Longo, E.; Varela, J. A. Conventional and microwave sintering of $CaCu_3Ti_4O_{12}/CaTiO_3$ ceramic composites: non-ohmic and dielectric properties, J. Phys. D: Appl. Phys., v. 41, p.152004, 2008.

12. Barbier, B.; Combettes, C.; Guillemet-Fritsch, S.; Chartier, T.; Rossignol, F.; Rumeaud, A.; Lebey, T.; Dutarde, E. $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics from co-precipitation method: Dielectric properties of pellets and thick films. J. of the Eur. Cer. Soc., v. 29, p. 731–735, 2009.

13. Almeida, A. F. L.; Fechine, P. B. A.; Graça, M. P. F.; Valente, M. A.; Sombra, A. S. B. Structural and electrical study of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) obtained in a new ceramic procedure. J Mater Sci: Mater Electron, v. 20, p. 163–170, 2009.

14. Music, S.; Gotic, M.; Ivanda, M.; Popovic, S.; Turkovic, A.; Trojko, R.; Sekulic, A.; Furic, K. Chemical and micro structural properties of TiO₂ synthesized by sol-gel procedure, Mat. Sci. Eng. B, v. 47, n. 1, p. 33, 1997.

SYNTHESIS OF CaCu₃Ti₄O₁₂ POWDERS BY COPRECIPITATION METHOD

ABSTRACT

 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramic hasperovskite-type structure and has attracted attention because it is a ceramic materialthat has a high dielectric constant (k>10⁵) for a wide temperature range(100-600K). Coprecipitatemethod is an alternative chemical route toobtain the ceramics powder. This method has the advantage of produce nanometrics powders with highstoichiometry at temperature lower than conventional method. In this study, CCTO powders were produced by coprecipitated method and characterized to determine the ideal conditions of synthesis. Ceramics bodies were produced by conventional and microwave sintering to observe the main differences in the grain size and morphology.

Key-words: perovskite, high dielectric constant,coprecipitatemethod