

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS CERÂMICOS À BASE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ COM ADIÇÃO DE SnO_2

Cortés, J.A.(1); Orrego, S(1); Felix, A.A.(2); Hein, L. R. O(1); Ramírez, M.A(1)

(1) Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Unesp;

(2) Instituto de Química de Araraquara, Unesp

Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333 Bairro: Pedregulho 12.516-410 -

Guaratinguetá, SP

joalcosu.nal@gmail.com

RESUMO

O $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) possui alta potencialidade para ser utilizado em várias aplicações tecnológicas, entre estas os varistores. A cerâmica $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (com duas fases CCTO e CaTiO_3) apresenta um bom coeficiente de não linearidade (α) quando comparado com a fase pura de CCTO o que potencializa sua aplicação como varistor, entretanto ainda apresenta alta corrente de fuga (I_f). Neste trabalho se sintetizaram mediante reação em estado sólido, pós-cerâmicos de $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($0,0 < x < 4,0$) visando à diminuição de I_f . Os pós foram inicialmente caracterizados com análise termogravimétrica, técnica que mostrou duas perdas de massa, uma perto dos 200°C associada à saída de H_2O e outra perto dos 800°C devida à decomposição do CaCO_3 . As análises com MEV mostraram que amostras com Sn^{+4} apresentam tamanhos de grão pequenos e algumas morfologias alongadas. A DRX mostrou que com o aumento de Sn^{+4}

aparecem as fases SnO_2 , CaSnO_3 , e CuO , desaparecendo as de CaTiO_3 e $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Palavras chave: Varistor, corrente de fuga, coeficiente de linearidade.

INTRODUÇÃO

Uma área muito importante na pesquisa científica e também do ponto de vista tecnológico é a dos materiais eletrocerâmicos. Isto se deve as múltiplas aplicações destes materiais, tais como memórias ferroelétricas, componentes eletroeletrônicos, sensores de gases, de temperatura, piezoelétricos, dielétricos, varistores, etc. Dentre estes materiais, os varistores, em especial, têm desempenhado um papel muito importante na sociedade moderna, principalmente devido a sua ampla utilização como elemento de proteção de equipamentos eletrônicos e em redes de transmissão e distribuição de energia elétrica, melhorando a confiabilidade das redes elétricas e minimizando a queima de equipamentos eletro-eletrônicos [1].

O varistor é um material cuja principal característica é que a sua resistividade varia em função do nível de tensão aplicada, não obedecendo à lei de Ohm, sendo por isso chamado de varistor (*variável resistor*). Este material geralmente é um cerâmico semiconductor, constituído por grãos condutivos e contornos de grão isolantes que geram uma interface grão-contorno onde se formam barreiras de potencial que determinam o comportamento não ôhmico do material.

É de grande importância científica e tecnológica o desenvolvimento de varistores com baixa corrente de fuga e boa estabilidade frente a fenômenos de degradação. Comercialmente estão disponíveis varistores à base de ZnO , os quais foram, primeiramente estudados por Matsuoka *et al.* [2-3] no final da década de 60, entretanto, este sistema é polifásico, apresentando uma microestrutura bastante complexa e susceptível a degradação. Pianaro *et al.* [4] em 1995 desenvolveram um sistema varistor à base de SnO_2 . As vantagens do sistema à base de SnO_2 é

que o mesmo apresenta uma única fase (monofásico) e menor porcentagens de dopantes, além de possuir alta estabilidade frente a fenômenos de degradação com tensão contínua [5-6]. No entanto, estes varistores como apresentam muitas barreiras efetivas, servem somente para proteger circuitos de alta tensão, limitando seu uso para médias e baixas tensões. O dióxido de estanho é muito abundante no mundo, principalmente no Brasil onde se encontram grande jazidas de cassiterita, e por isso vêm sendo bastante estudado como possível candidato a substituir os varistores multicomponentes de ZnO. Algumas empresas, principalmente europeias, tem se interessado pela produção de varistores à base de SnO₂ no Brasil. No entanto, estudos com materiais mais baratos e com alta eficiência vem ganhando atenção na pesquisa científica atual. Sistemas à base de CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) são materiais com estas características e possuem alta potencialidade para serem aplicados como varistores quando misturados com a fase CaTiO₃ - CTO (composto CCTO/CTO obtido a partir da síntese com a estequiometria Ca₂Cu₂Ti₄O₁₂, ou seja, com excesso de cálcio em relação á fase pura de CCTO). A fase pura CCTO apresenta histerese no comportamento *I* vs *V* e alta corrente de fuga limitando seu uso como material varistor [7].

O CCTO é um material multifuncional e junto com suas composições derivadas, vem sendo muito estudado para aplicações em capacitores devido a sua alta constante dielétrica (ACD). Materiais com ACD devem ter boa estabilidade em um amplo intervalo de temperatura e frequência, além de baixas perdas dielétricas para que possam ser competitivos em nível tecnológico. Além da característica de ACD o CCTO e suas composições derivadas, apresentam comportamento varistor com bom coeficiente de não linearidade, porém com relativa alta corrente de fuga. Portanto, estudos do composto CCTO/CTO, mostraram que este material apresenta menor corrente de fuga e maior coeficiente de não linearidade quando comparado com a fase pura de CCTO. Nos últimos anos, tem-se procurado melhorar os diferentes parâmetros não ôhmicos favorecendo as propriedades elétricas dos varistores, por isso tem-se estudado a substituição do Ti⁺⁴ pelo Sn⁺⁴ em pequenas quantidades na fase pura de CCTO [8-11]. Neste trabalho se sintetizaram compostos cerâmicos de Ca₂Cu₂Ti_{4-x}Sn_xO₁₂ (0,0<x<4,0) por reação

em estado sólido caracterizando-se os pós com técnicas de análise térmica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Pós cerâmicos à base de $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($0,0 < x < 4,0$), especificamente “x” com valores de (0,0; 0,10; 0,20; 2,00; 3,80; 3,90 e 4,00), foram preparados por reação em estado sólido. Os reagentes precursores utilizados foram: CaCO_3 (Aldrich), CuO (Aldrich), TiO_2 (Aldrich) e SnO_2 (Aldrich), todos de grau analítico. Estes reagentes foram homogeneizados em moinho de rotatório, via úmida (álcool isopropílico) utilizando bolas de zircônia estabilizada com ítria com diâmetro de 5 mm durante 24 horas usando um pote de polietileno, bolas de zircônia estabilizadas com ítria e álcool isopropílico P.A. em relação de 20 mL/10g de pó. Posteriormente os pós foram secos em estufa durante 12 horas e desaglomerados em peneiras de malha 200 mesh (abertura 74 μm) com ajuda de almofariz de ágata.

Dois tipos de análise térmica foram realizados nos pós: análise termogravimétrica e análise térmica diferencial. Ambas as técnicas importantes para determinar as perdas de massa e as temperaturas de calcinação. O equipamento utilizado foi um TG-DTA de célula vertical, marca Netzsch, modelo STA 409, com temperatura variável até 1100 °C. As condições de medida para esta técnica foram: temperatura de início de 20°C até 1050°C com taxa de aquecimento de 10°C por minuto em atmosfera estática.

Posteriormente ao processo de calcinação a uma temperatura de 950°C os pós foram novamente homogeneizados em moinho rotatório durante 12 horas, desaglomerados em almofariz e peneirados em peneira de 200 mesh. A morfologia e o tamanho dos grãos foram analisados usando microscopia eletrônica de varredura (MEV), (microscópio marca Zeiss, ebol S15 nos modos de elétrons secundários, retro espalhados e mediante o uso do detector EDS.

As amostras foram caracterizadas estruturalmente pela técnica de difração de raios X (DRX, método de pó), utilizando-se um difratômetro de anodo rotatório (RIGAKU®, modelo RINT2000) operado em 50kV/120mA e utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,54\text{\AA}$), com objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras cristalizadas na forma de pós cerâmicos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados da técnica de análise termogravimétrica para os diferentes pós sintetizados por reação em estado sólido. A partir das curvas termogravimétricas foram obtidas as perdas de massa associadas a cada processo térmico e a quais se mostram na Tabela 1. Pode-se observar que a primeira perda de massa está entre 200°C e 300°C, associada à saída da molécula de H_2O . De igual forma para o intervalo de temperatura de 650°C a 750°C ocorre uma perda de massa muito significativa a qual está associada à decomposição do CaCO_3 , em CaO e CO_2 . A partir desta Figura também foi obtida a temperatura de calcinação dos pós (950°C) onde ocorre o equilíbrio térmico. Da Figura também é evidente que à medida que o Sn^{+4} substitui o Ti^{+4} as perdas de massa são menores o que pode indicar que esta substituição gera uma estrutura mais estável.

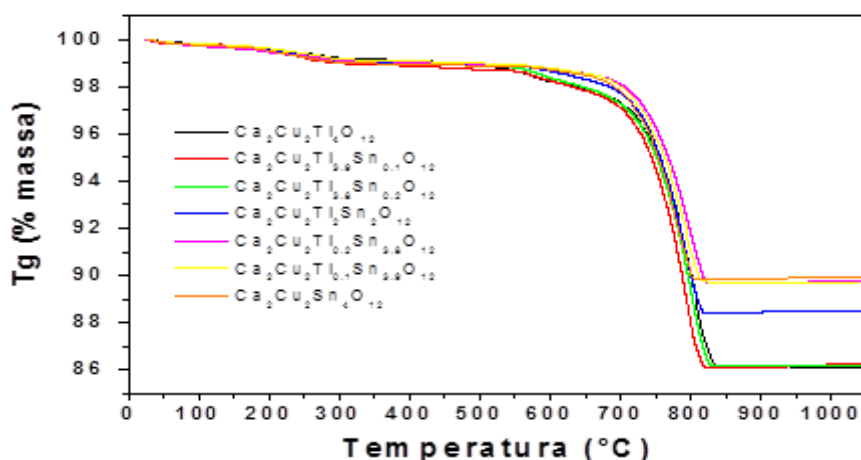


Figura 1. TG para os pós cerâmicos $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ com $0 < x < 4$.

Amostra	PM da amostra (g/mol)	Perda de massa nos 200°C (%)	Perda de massa nos 800°C (%)
$\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	590,70	3,04	16,89
$\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{3,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_{12}$	597,78	3,01	16,69
$\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{3,8}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_{12}$	604,87	2,98	16,50
$\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{O}_{12}$	732,39	2,46	13,62
$\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{0,2}\text{Sn}_{3,8}\text{O}_{12}$	859,90	2,09	11,60
$\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{0,1}\text{Sn}_{3,9}\text{O}_{12}$	866,99	2,08	11,51
$\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{O}_{12}$	874,07	2,06	11,41

Tabela 1. Perdas de massa associadas às temperaturas de 200°C e 800°C

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos mediante a técnica de análise térmica diferencial (ATD) onde se pode observar um único pico endotérmico em todas as amostras a aproximadamente 800°C associado à decomposição do CaCO_3 . Da Figura também é evidente que este pico não se altera quando o S^{+4} substituiu o Ti^{+4} .

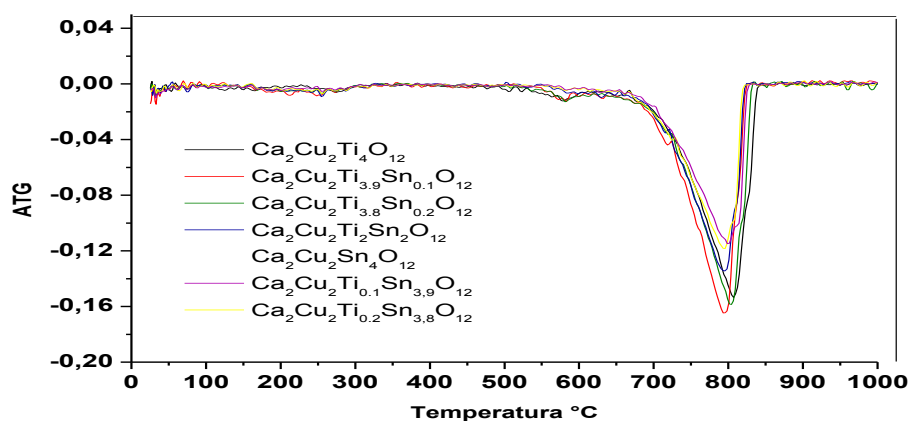
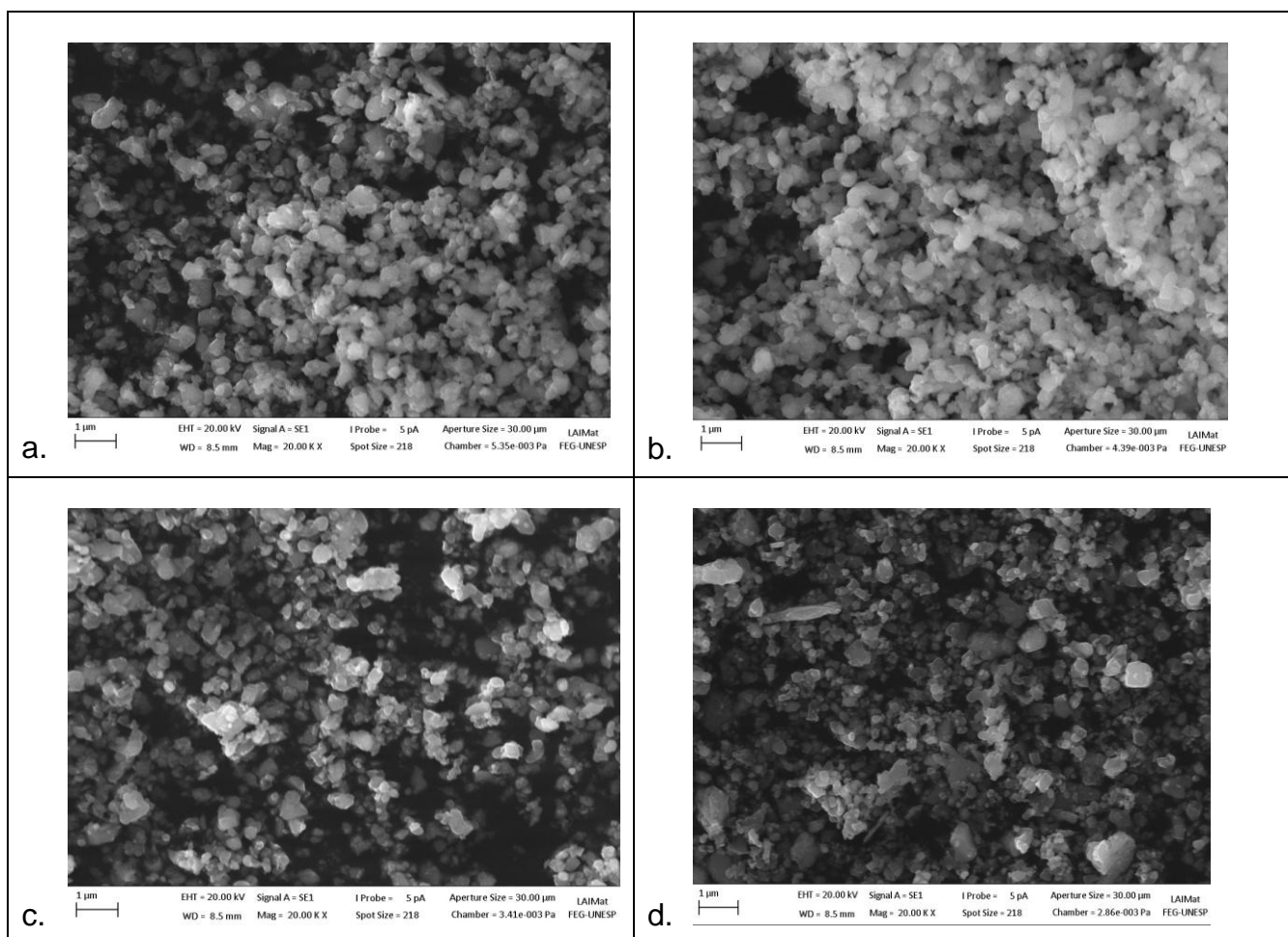


Figura 2. ATD para os compostos cerâmicos $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ com $0 < x < 4$.

A Figura 3 apresenta a morfologia das amostras com uma magnificação de 20000x usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo de elétrons secundários. As amostras com $\text{Sn}^{+4} = 0,0$ e $0,1$ (Figuras 3a e 3b) apresentam um tamanho de partícula homogêneo e inferior a $1 \mu\text{m}$, porém começa haver crescimento dos mesmos à medida que se substitui o Ti^{+4} pelo Sn^{+4} em maiores quantidades ($0,2$ e $2,0$) (Figuras 3c e 3d). Destas Figuras se pode observar a presença de partículas na forma alongada, sendo que estas partículas tornam-se mais freqüentes com o aumento da substituição de Ti^{+4} pelo Sn^{+4} como pode ser observado nas Figuras 3e e 3f, sendo que estas partículas podem estar associadas à formação de uma fase enriquecida com Sn^{+4} de acordo com as análises de EDS e com auxílio da técnica de DRX esta fase pode ser provavelmente o estanato de cálcio.



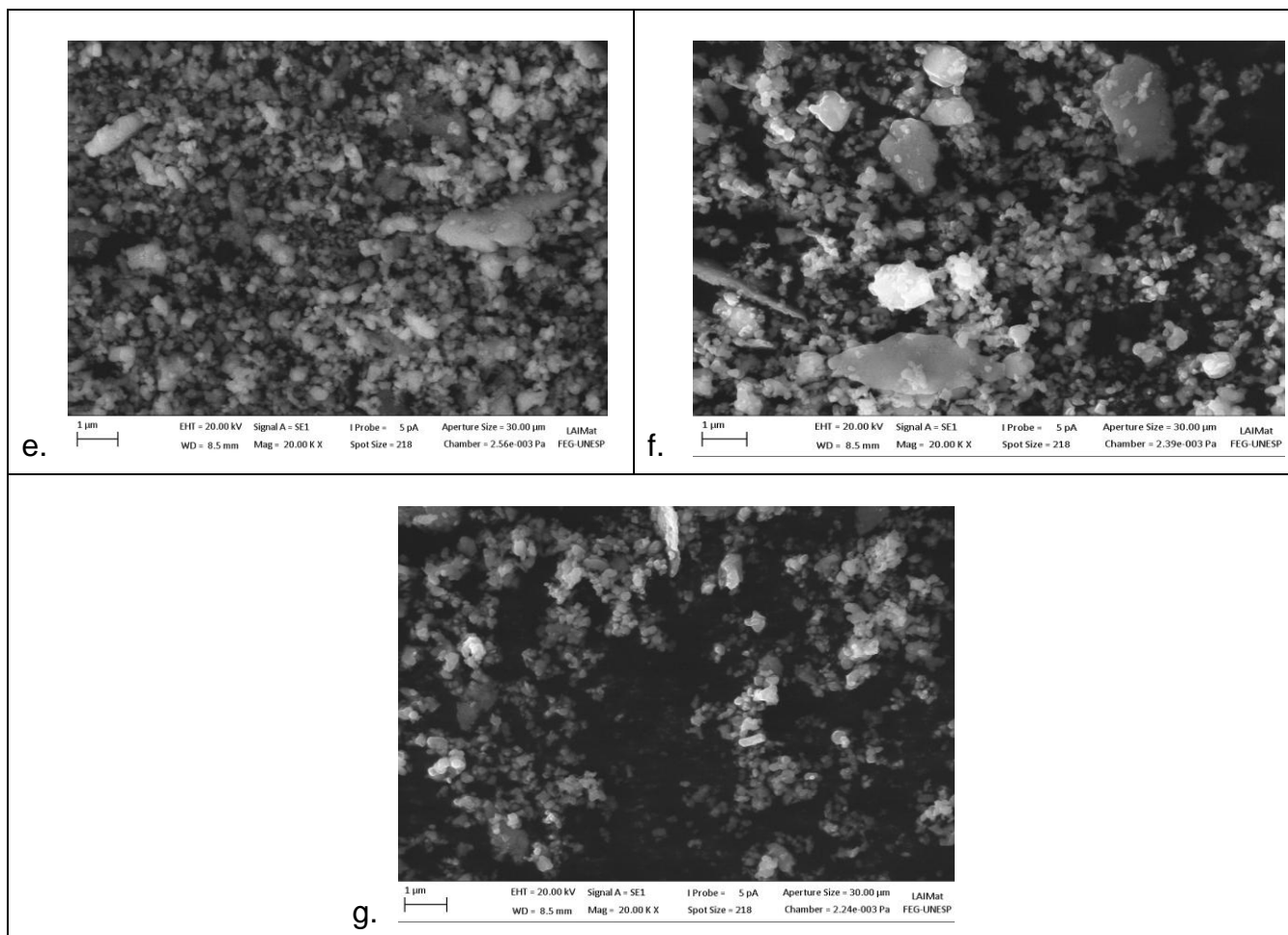


Figura 3. MEV para amostras de $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ a 20,0 Kv a) $x= 0,00$ b) $x= 0,10$ c) $x= 0,20$ d) $x= 2,00$ e) $x= 3,80$ f) $x= 3,90$ g) $x= 4,00$

A Tabela 2 mostra uma comparação entre as equações estequiométricas teóricas e as experimentais obtidas a partir dos dados da técnica semi-qualitativa EDS. Da Tabela se pode observar que a substituição de Ti^{+4} pelo Sn^{+4} tem sido efetuada de forma apropriada em cada uma das amostras, pois as equações estequiométricas experimentais são próximas às teóricas o qual outorga confiabilidade ao processo de síntese. É importante salientar que a maior diferença corresponde ao elemento oxigênio, pois este é um elemento leve o qual não é detectado com confiabilidade pela técnica de MEV-EDS, sendo necessário técnicas mais sofisticadas como TEM-EELS.

W%						
Teórica	Ca	Cu	Ti	Sn	O	Experimental
(x=0) $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	9,11	15,83	22,47	0	52,59	$\text{Ca}_{1,34}\text{Cu}_{1,47}\text{Ti}_{2,77}\text{O}_{19,42}$
(x=0,1) $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{3,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_{12}$	8,78	15,63	21,56	1,49	52,54	$\text{Ca}_{1,31}\text{Cu}_{1,47}\text{Ti}_{2,69}\text{Sn}_{0,08}\text{O}_{19,63}$
(x=0,2) $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{3,8}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_{12}$	6,89	12,29	16,05	2,25	62,51	$\text{Ca}_{1,04}\text{Cu}_{1,17}\text{Ti}_{2,03}\text{Sn}_{0,11}\text{O}_{23,63}$
(x=2) $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{O}_{12}$	5,28	10,27	6,93	16,60	60,92	$\text{Ca}_{0,96}\text{Cu}_{1,18}\text{Ti}_{0,8}\text{Sn}_{1,02}\text{O}_{27,89}$
(x=3,8) $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{0,2}\text{Sn}_{3,8}\text{O}_{12}$	5,73	9,91	0,82	36,40	47,15	$\text{Ca}_{1,23}\text{Cu}_{1,34}\text{Ti}_{0,15}\text{Sn}_{2,64}\text{O}_{25,34}$
(x=3,9) $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{0,1}\text{Sn}_{3,9}\text{O}_{12}$	5,27	10,52	0,34	32,75	51,12	$\text{Ca}_{1,14}\text{Cu}_{1,44}\text{Ti}_{0,15}\text{Sn}_{2,66}\text{O}_{25,55}$
(x=4) $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{O}_{12}$	5,41	9,75	0	36,18	48,66	$\text{Ca}_{1,16}\text{Cu}_{1,32}\text{Sn}_{2,62}\text{O}_{26,15}$

Tabela 2. Porcentagem em massa das diferentes composições e comparação entre as equações estequiométricas teóricas e experimentais (obtidas a partir dos dados de EDS)

Na Figura 4 se apresentam os padrões de difração de raios X para cada uma das amostras. Da Figura é evidente que para todas as amostras existe a presença de mais de uma fase. Na amostra (a) $x= 0,0$ coexistem duas fases o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e CaTiO_3 . Na amostra (b) com $x= 0,1$ se têm novamente presença das duas fases anteriores e começa a formação da fase SnO_2 , na amostra (c) com $x= 0,2$, os picos correspondentes às fases $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e CaTiO_3 começam a diminuir e começa a formação da fase do CuO . Na amostra com $x= 2,0$ coexistem quatro fases: SnO_2 , CaTiO_3 , CuO e começa a formação da fase CaSnO_3 sendo eliminada por completo a fase correspondente a o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Na amostra com $x=3,8$ a fase de CaTiO_3 desaparece sendo as únicas fases presentes o SnO_2 , CaSnO_3 e

CuO, fases também presentes nas amostras com $x=3,9$ e $x=4,0$ respectivamente. A principal diferença é que a intensidade os picos correspondentes as fases CaSnO_3 e SnO_2 aumenta significativamente.

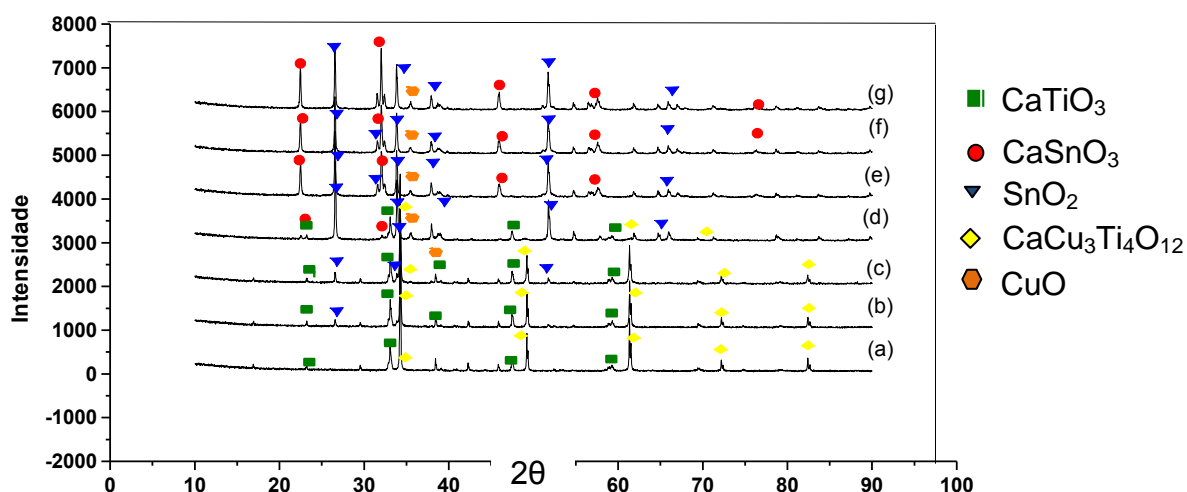


Figura 4. DRX para os pós cerâmicos com suas respectivas fases (a) $x=0$; (b) $x=0,1$; (c) $x=0,2$; (d) $x=2$; (e) $x=3,8$; (f) $x=3,9$; (g) $x=4,0$.

CONCLUSÕES

A técnica de análise termogravimétrica (TG) mostrou que a perda de massa nas amostras ocorre em duas temperaturas, uma perto de $200\text{ }^\circ\text{C}$ ($\cong 3,0\%$) associada à saída de água e outra aproximadamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (a perda é de aproximadamente 15% , sendo que diminui quando se substitui o Ti^{+4} pelos Sn^{+4}) devida à decomposição de CaCO_3 . Os resultados da técnica TG mostraram que a temperatura ideal de calcinação das amostras foi de 950°C , pois nesta temperatura as amostras não sofrem mais perdas de massa atingindo o equilíbrio térmico. A microscopia eletrônica de varredura mostrou a formação de partículas alongadas a medida que se substitui o Ti^{+4} pelos Sn^{+4} devido provavelmente a formação da fase de estanato de cálcio (CaSnO_3). Os pós cerâmicos à base de $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($0,0 < x < 4,0$) foram obtidos com sucesso, pois as equações

estequiométricas teóricas, apresentam a mesma relação de átomos quando comparadas com as equações estequiométricas experimentais (obtidas a partir dos dados de EDS). Os resultados do DRX mostraram a formação de diferentes fases, sendo que com o aumento da substituição de Ti^{+4} pelo Sn^{+4} aparecem as fases de SnO_2 e $CaSnO_3$ a primeira presença da fase de SnO_2 ocorreu em $x=0,1$; $x=0,2$ começou aparecer a fase correspondente a CuO , e em $x=2,0$ desaparece a fase $CaCu_3Ti_4O_{12}$ mas se forma a fase de $CaSnO_3$ a qual aumentou nas amostras seguintes junto com a fase de SnO_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. L. Thesis, Oregon State University, 2005.
- [2] P. R. Bueno, E. R. Leite, M. M. Oliveira, M. O. Orlandi, E. Longo. Applied Physics Letters, 79, 48 (2001).
- [3] M. Matsuoka. Japanese Journal of Applied Physics, 10, 736 (1971).
- [4] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela. Journal of Materials Science Letters, 14, 692 (1995).
- [5] M. A. Ramirez, Análise dos mecanismos de degradação em varistores à base de ZnO e SnO_2 . Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista- UNESP, Brasil, 2007, 237p.
- [6] R. Parra, Preparación y caracterización de varistores cerámicos basados en SnO_2 . Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina, 2006, 113p.
- [7] L. Ramajo, R. Parra, J. A. Varela, M. M. Reboledo, M. A. Ramirez, M. S. Castro. Journal of alloys and compounds 497, 349 (2010).
- [8] L. Ni, X. M. Chen, X. Q. Liu, Materials Chemistry and Physics. 124, 982 (2010).

[9] C. H. Kim, K. S. Oh, Y. K. Paek. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 50, 87 (2013)

[10] L. Liu, Y. Huang, Y. Li, D. Shi, S. Zheng, S. Wu, L. Fang, C. Hu. *Journal Mater Sci*, 47, 2294 (2012).

[11] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight. *Journal of Solid State Chemistry*, 151, 323 (2000).

ABSTRACT

The $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) has a high potential to be used in several technological applications among these in varistors. The ceramic $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (has two phases, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and CaTiO_3) has a good coefficient of non-linearity (α) compared to the pure phase of CCTO which enhances its application as a varistor, also has high leakage current (I_f). In this work were synthesized ceramic powders by solid state reaction of $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($0.0 < x < 4.0$), aiming to reduce leakage current. The powders were initially characterized with thermogravimetric analysis, technique that showed two weight losses, one near to 200 °C associated with the output of H_2O and the other near 800 °C due to the decomposition of CaCO_3 . The SEM analyzes showed that samples with increase Sn^{+4} have small grain sizes and elongated morphologies. The XRD showed that adding Sn appear phases: SnO_2 , CaSnO_3 , and CuO , eliminating the CaTiO_3 and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.