

Síntese pelo método Pechini de nanopartículas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Synthesis by the Pechini's method of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Nanoparticles

T. S. Neres¹; S. J. Matos¹; L. M. Jesus¹; R. S. Silva¹; J. F. Carvalho²;
D. R. Ardila¹; L. B. Barbosa¹

¹Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Se, Brasil

²Grupo de Física de Materiais, Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74001-970, Goiânia-Go, Brasil
luciarabb@gmail.com

A formação da fase e de nanopartículas de composição $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), através do método Pechini, foram estudadas com técnicas de caracterização termofísica e estrutural. Termogravimetria (TG) e Análise térmica diferencial (DTA) foram utilizadas para determinar condições adequadas de preparação da fase única desejada, enquanto que medidas de difração de raios X serviram para identificar outras possíveis fases formadas ou subprodutos além do CCTO, e para o refinamento estrutural pelo método de Rietveld. O CCTO foi encontrado acompanhado de CuO como fase secundária. O tamanho de cristalito das nanopartículas obtidas foi de 62 ± 4 nm. Os principais fatores que influenciam a qualidade do produto estão relacionados ao tipo e ao grau de pureza dos reagentes de partida, bem como a fatores ainda não otimizados das etapas de pré-síntese (pH e tempo de homogeneização das soluções, entre outros). A síntese do CCTO foi verificada após tratamento térmico de precursores a 800°C por 6 h, mostrando que o método utilizado é altamente eficiente e viável, em condições de temperatura e tempo com os valores mais baixos entre os reportados na literatura.

Palavras-chave: nanopartículas; CCTO; Pechini; elevada constante dielétrica

The phase and nanoparticles formation of composition $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), through the Pechini method, were studied with structural and thermophysical characterization techniques. Thermogravimetry (TG) and Differential thermal analysis (DTA) were used to determine appropriate conditions for preparing the desired single phase, whereas measurements of X-ray diffraction were used to identify other byproducts or possible phases formed along with CCTO, and for the structural refinement by the Rietveld method. The CCTO phase was found accompanied only with CuO as a secondary phase. The crystallite size of nanoparticles obtained was 62 ± 4 nm. The main factors that influence the product quality are related to the type and purity grade of the starting reagents as well as some factors that have not been optimized in the stages of pre-synthesis (definition of pH and time of homogenization of the solution, etc.) . The synthesis of CCTO was obtained after thermal treatment of precursors at 800°C for 6 h, showing that the method is highly efficient and viable, with temperature and time being among the lowest values reported in other studies..

Keywords: nanoparticles; CCTO; Pechini; high dielectric constant

1. INTRODUÇÃO

Materiais com elevadas constantes dielétricas são amplamente utilizados em aplicações tecnológicas, tais como capacitores, ressonadores e filtros. Constantes dielétricas altas permitem menores componentes capacitivos, oferecendo assim a oportunidade de diminuir o tamanho de dispositivos eletrônicos [1].

Recentemente, um novo material incomum, cúbico de corpo centrado, da família perovskita, de formulação química $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), tem atraído muita atenção devido às suas propriedades dielétricas excepcionais, tais como permissividade dielétrica alta ($\sim 10^4 - 10^5$), baixa perda (menos de 0,05) em baixas frequências a temperatura ambiente, e boa estabilidade térmica em uma larga faixa de temperatura ($300-900^\circ\text{C}$). Além disso, estudos estruturais têm mostrado que o CCTO não apresenta quaisquer transições de fase até $T = 300^\circ\text{C}$, tornando

assim esse material muito promissor para aplicações em capacitores e, certamente, para dispositivos microeletrônicos e de microondas (por exemplo telefones celulares) [2].

O CCTO tem sido preparado por diversos pesquisadores através de processamento cerâmico convencional utilizando o método da síntese no estado sólido, no intervalo de temperatura de 1000-1050 °C, com tempo de tratamento térmico de até 48 h, a partir de reagentes óxidos de grau analítico, na composição estequiométrica de 12,5% mol de CaCO_3 , 37,5% mol de CuO e 50% mol de TiO_2 [1-6]. Este método demanda um trabalho tedioso, tempos de reação relativamente longos, altas temperaturas de calcinação e de outros tratamentos térmicos. Além disso, algumas fases secundárias ou subprodutos podem aparecer no pó calcinado e na cerâmica sinterizada [2, 7-12], mesmo sendo utilizadas moagens intermediárias do material reagido entre os tratamentos térmicos [13-17]. Dessa forma, outros métodos de síntese vêm sendo procurados e testados nos últimos anos, envolvendo, por exemplo, a mistura homogênea dos íons metálicos em escala atômica, reduzindo assim o comprimento do caminho de difusão necessário, já que distâncias mais curtas de difusão usualmente levam a temperaturas e tempos de reação menores [18]. Dentre os métodos testados recentemente para a obtenção do CCTO estão a rota do oxalato precursor [17], o método do complexo polimerizado [19], a rota de sol-gel convencional [7, 10], a coprecipitação de oxalato [18], e a síntese de citrato assistida por gel [20].

Neste trabalho, descrevemos a síntese do CCTO por uma rota baseada no método Pechini, e avaliamos as características de composição e de tamanho de cristalito do material produzido.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A rota seguida para a síntese do CCTO está descrita no fluxograma da Fig. 1. Inicialmente o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99,5%, Labsynth) foi dissolvido em água, sem aquecimento e sob agitação. Etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 99,5%, Vetec) e isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, 97%, Sigma-Aldrich) foram adicionados a esta primeira solução, sob agitação e aquecimento a 100 °C por 12 h. Em seguida, foi adicionado o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (98%, Labsynth), e após sua completa dissolução, adicionamos o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, Labsynth), em uma razão molar correspondente à composição estequiométrica do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Finalmente, foi adicionado etileno glicol para a estabilização e formação do poliéster com subsequente aquecimento a 150 °C por 2 h. Para a calcinação, o gel formado foi tratado termicamente em duas etapas: a 450 °C por 4 h e a 800 °C por 6 h para induzir a síntese do material.

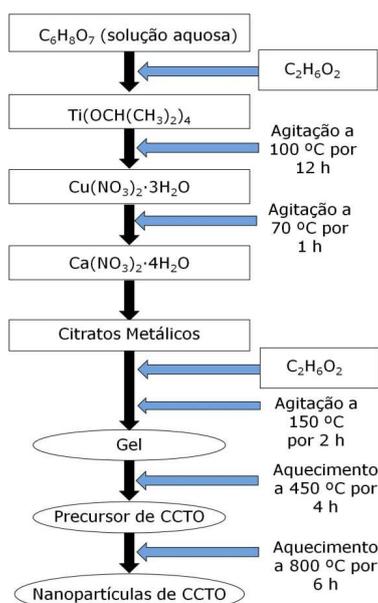


Figura 1: Fluxograma de preparação do CCTO pelo método de Pechini.

O pó tratado termicamente a 450 °C foi caracterizado por análise térmica diferencial e termogravimetria (DTA/TG, SDT 2960), da temperatura ambiente até 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético ($O_2/N_2 = 1/4$), e utilizando a platina como material de referência.

O material sintetizado também foi caracterizado por difratometria de raios X utilizando o difratômetro Shimadzu XRD 6000, com radiação K_α do Cu, em um intervalo de varredura 2θ entre 5° e 100°, com passo de 0,02°. O tamanho de cristalito foi estimado através da fórmula de Scherrer, e o refinamento estrutural foi realizado mediante o método de Rietveld com o programa DBWS-9807 [21].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 apresentamos as curvas de DTA/TG do pó precursor do CCTO pré-calcinado a 450 °C/4h. Claramente são observados dois picos endotérmicos na curva de DTA (linha cheia). O Primeiro pico, em torno de 1040 °C, deve estar relacionado com a difusão do CuO na matriz do CCTO, uma vez que abaixo desta temperatura o pó calcinado ainda apresenta a fase CuO. O segundo pico, em torno de 1155 °C, indica o ponto de fusão do CCTO. A perda de massa observada acima de 1155 °C ocorre devido a fusão do CCTO e consequente evaporação de seus constituintes.

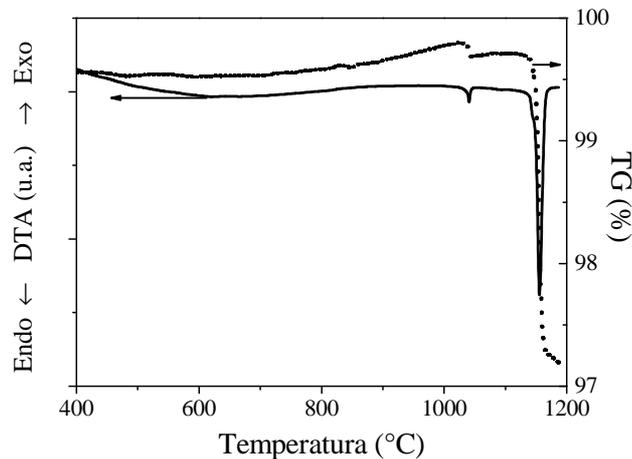


Figura 2: Curvas de TG/DTA de CCTO sintetizado pelo método de Pechini

A Fig. 3 mostra a estrutura cristalina do CCTO que foi utilizada como referência para o refinamento estrutural, e a Fig. 4 inclui os difratogramas de raios X experimental (pó calcinado a 800°C/6h) e simulado, bem como a diferença entre as suas intensidades.

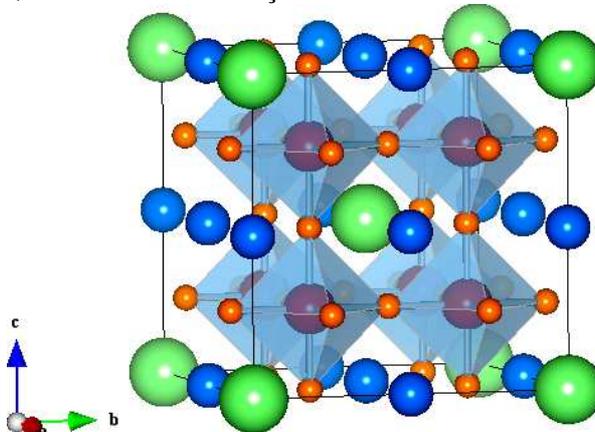


Figura 3: Estrutura cristalina do CCTO utilizada como base para o refinamento estrutural. Nos vértices da rede ou caixa, metade das arestas da mesma e interior dos octaedros encontram-se, respectivamente, os elementos Ca, Cu e Ti. Nos vértices dos octaedros encontra-se o elemento O.

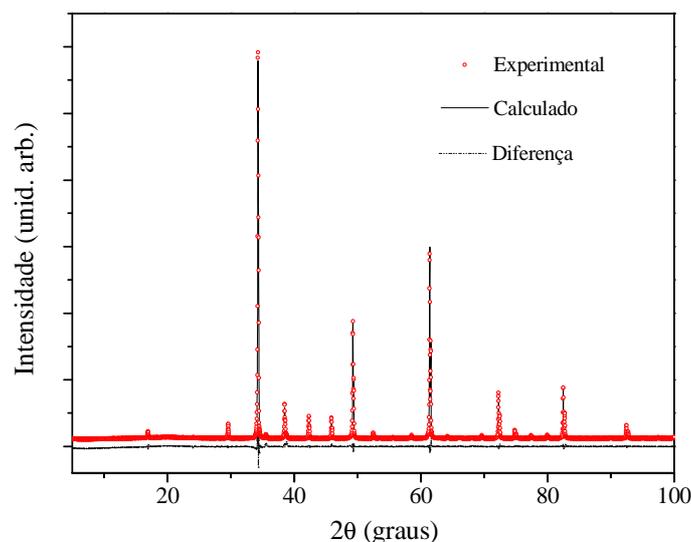


Figura 4: Difratoograma experimental, calculado e a diferença entre os dois primeiros após refinamento estrutural do CCTO pelo método de Rietveld

Exceto por um pequeno sinal do composto CuO (ficha JCPDF 80-0076) presente em $2\theta = 35,5^\circ$, os principais picos de difração observados correspondem somente ao CCTO (ficha JCPDF 75-2188). O difratograma simulado no refinamento e a diferença entre este e os dados experimentais indicam um bom ajuste estrutural, mesmo não tendo refinado a fase secundária CuO. Os dados do ajuste estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1: Resumo do refinamento estrutural do CCTO pelo método de Rietveld.

$a = b = c = 7,3760 \text{ \AA}$			
	x	y	z
Ca	0.000000	0.000000	0.000000
Cu	0.000000	0.500000	0.500000
Ti	0.250000	0.250000	0.250000
O	0.000000	0.697585	0.177941
$R_p = 2,82\%$, $R_{wp} = 4,33\%$; $R_{exp} = 1,8\%$; $S = 2,39$; $R_{Bragg} = 3,81$			

De acordo com diversos trabalhos presentes na literatura [1-20], a fase CCTO única é obtida somente quando a proporção de cálcio, cobre e titânio estão próximas das estequiométricas. A ausência de subprodutos como CaTiO_3 e o TiO_2 indica que não houve excesso de titânio na preparação. Ainda que a presença do CuO tenha sido atribuída em alguns casos à precipitação de CaTiO_3 , essa explicação não pode ser validada neste caso. É mais provável que uma quantidade representativa de CuO tenha precipitado ao longo do processo de preparação. A não presença do CaTiO_3 e o TiO_2 pode ser atribuída, parcialmente, ao uso do material fonte de titânio escolhido, isto é, o isopropóxido de titânio. Masingboon e col. [19], usaram os mesmos reagentes iniciais escolhidos aqui, exceto a fonte de titânio (isopropóxido de titânio) bis(2,4-pentanodionato, 75 wt% em peso), com grau de pureza igual ou inferior a 99,9%, e reportaram a formação de outros subprodutos além do CuO. Outros fatores que devem estar influenciando na qualidade do CCTO obtido aqui são o grau de pureza de nossos reagentes escolhidos, e o pH e tempo de homogeneização das soluções, entre outros. Um estudo sistemático da influência destes fatores na precipitação do CuO está sendo atualmente desenvolvido por nós.

A partir da análise dos picos principais do difratograma, o tamanho de cristalito (D) foi estimado pela fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Com β sendo a largura corrigida na meia altura de cada pico da difração, k sendo o coeficiente de forma [22] que depende da morfologia do cristalito, da distribuição de tamanho de cristalitos, e da definição de β (um valor entre 0,9 e 1, que aqui foi adotado como igual a 0,94, é usualmente utilizado para cristalitos sem forma definida), e θ é o ângulo correspondente da difração. O valor encontrado para D foi de 62 ± 4 nm, sugerindo assim a escala nanométrica do pó obtido.

4. CONCLUSÃO

Em resumo, condições adequadas para a preparação de CCTO pelo método de Pechini foram estabelecidas e utilizadas para a obtenção deste material na forma de nanopartículas com tamanho de cristalito de 62 ± 4 nm. Por meio da difração de raios X observamos a presença de uma pequena quantidade da fase secundária CuO, subproduto freqüente na preparação do material por diversos métodos. A sequência do trabalho visa encontrar formas de controlar a precipitação deste subproduto, tentar diminuir ainda mais a temperatura e o tempo de síntese do produto, que já estão entre os mais baixos reportados na literatura. A sequência do trabalho também prevê a caracterização elétrica e dielétricas do CCTO.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido das agências brasileiras CNPq e FAPITEC/SE (projeto Núcleo de Excelência em Detectores, Sensores Inteligentes e Marcadores Luminescentes Nanoestruturados, NExSEn).

-
1. G. ZANG, J. ZHANG, P. ZHENG, J. WANG, C. WANG. Grain boundary effect on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 1824–1827.
 2. T. LI, R. XUE, J. HAO, Y. XUE, Z. CHEN. The effect of calcining temperatures on the phase purity and electric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Alloys Compnds* 509 (2011) 1025–1028.
 3. P. LUNKENHEIMER, R. FICHTL, S.G. EBBINGHAUS, A. LOIDL. Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Phys. Rev. B* 70 (2004) 172102.
 4. S. KROHNS, P. LUNKENHEIMER, S.G. EBBINGHAUS, A. LOIDL. Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 022910.
 5. L. FANG, M. SHEN, F. ZHENG, Z. LI, J. YANG. Dielectric responses and multirelaxation behaviors of pure and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 064110.
 6. C.-M. WANG, K.-S. KAO, S.-Y. LIN, Y.-C. CHEN, S.-C. WENG. Processing and properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 608–610.
 7. L. LIU, H. FAN, P. FANG, X. CHEN. Sol-gel derived $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: Synthesis, characterization and electrical properties. *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 1800–1807.
 8. H. YU, H. LIU, D. LUO, M. CAO. Microwave synthesis of high dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Mater. Process. Technol.* 208 (2008) 145–148.
 9. A.F.L. ALMEIDA, P.B.A. FECHINE, M.P.F. GRAÇA, M.A. VALENTE, A.S.B. SOMBRA. Structural and electrical study of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) obtained in a new ceramic procedure, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 20 (2009) 163–170.
 10. S.K. JO, Y.H. HAN. Sintering behavior and dielectric properties of polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 20 (2009) 680–684.
 11. S. KWON, C.C. HUANG, M.A. SUBRAMANIAN, D.P. CANN. Effects of cation stoichiometry on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Alloys Compnds* 473 (2009) 433–436.
 12. C.-M. WANG, S.-Y. LIN, K.-S. KAO, Y.-C. CHEN, S.-C. WENG. Microstructural and electrical properties of CaTiO_3 - $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Alloys Compnds* 491 (2010) 423–430.
 13. T.B. ADAMS, D.C. SINCLAIR, A.R. WEST. Giant barrier capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Adv. Mater.* 14 (2002) 1321–1323.
 14. D.C. SINCLAIR, T.B. ADAMS, F.D. MORRISON, A.R. WEST. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2153–2155.
 15. B.A. BENDER, M.-J. PAN. The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Mater. Sci. Eng. B* 117 (2005) 339–347.

16. L. NI, X.M. CHEN, X.Q. LIU, R.Z. HOU. Microstructure-dependent giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Solid State Commun.* 139 (2006) 45–50.
17. P. THOMAS, K. DWARAKANATH, K.B.R. VARMA, T.R.N. KUTTY. Nanoparticles of the giant dielectric material, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from a precursor route. *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 2594 – 2604
18. B. ZHU, Z. WANG, Y. ZHANG, Z. YU, J. SHI, R. XIONG. Low temperature fabrication of the giant dielectric material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by oxalate coprecipitation method. *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 746–748.
19. C. MASINGBOON, P. THONGBAI, S. MAENSIRI, T. YAMWONG, S. SERAPHIN. Synthesis and giant dielectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by polymerized complex method. *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 262–270.
20. S. KROHNS, J. LU, P. LUNKENHEIMER, V. BRIZÉ, C. AUTRET-LAMBERT, M. GERVAIS, F. GERVAIS, F. BOURÉE, F. PORCHER, A. LOIDL. Correlations of structural, magnetic, and dielectric properties of undoped and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Eur. Phys. J. B* 72 (2009) 173–182.
21. R.A. YOUNG, A.C. LARSON, C.O. PAIVA-SANTOS. DBWS-9807, Program for Rietveld Analysis, School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta (1998).
22. J.I. LANGFORD, A.J.C. WILSON. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Cryst.* 11 (1978) 102.