



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA**  
**ENGENHARIA**

**Caracterização de cerâmicas à base de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$**   
**produzidas em diferentes atmosferas**

**Aluno:** Guilherme Magalhães Petinardi

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Virginia Gelfuso

**Coorientador:** Prof. Dr. Daniel Thomazini

**Itajubá, M.G. – Brasil**

**2022**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA**  
**ENGENHARIA**

**Caracterização de cerâmicas à base de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$**   
**produzidas em diferentes atmosferas**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como requisito para obtenção do título de Mestre em Materiais para Engenharia**

**Aluno:** Guilherme Magalhães Petinardi

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Virginia Gelfuso

**Coorientador:** Prof. Dr. Daniel Thomazini

**Itajubá, M.G. – Brasil**

**2022**

*Dedicado à minha família, que sempre me apoiou em todos meus projetos, mesmos com todas as dificuldades encontradas nessa caminhada.*

**AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Virginia Gelfuso e ao meu coorientador Prof. Dr. Daniel Thomazini, pela dedicação como educadores, que sempre incentivaram e ajudaram, desde a graduação, de todas as formas possíveis a alcançar meus objetivos.

À ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e à BG E&P Brasil Ltda, subsidiária da Shell Brasil Ltda., através do investimento na cláusula de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação, contida no contrato para Exploração, Desenvolvimento e Produção de Óleo e Gás Natural.

Aos técnicos do laboratório, especialmente ao Marcos Cirilo, e aos meus colegas de trabalho do GDMaF pelo acompanhamento, especialmente ao Juan Oswaldo Montoya, João Paulo Mansano e Samanta Torres, pela amizade e apoio recebido.

À minha família, que sempre estiveram ao meu lado, incentivando, torcendo e vibrando a cada conquista.

## RESUMO

As cerâmicas à base de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) apresentam valores de constante dielétrica muito superiores aos observados para materiais convencionais ( $\kappa > 10^4$ ), os quais são resultantes da microestrutura formada por grãos semicondutores e contornos de grãos isolantes, compostos por uma fase rica em CuO. O modelo conhecido como *Internal Barrier Layer Capacitor* (IBLC) constitui, atualmente, uma proposta bem consolidada para explicar os valores extraordinários de constante dielétrica deste material, mas é insuficiente para explicar completamente o comportamento do material. Por essa razão, muitos estudos são realizados sobre o efeito de vários parâmetros estruturais e de processamento, como técnica de síntese, espessura da amostra, temperatura de sinterização, etc. na microestrutura e propriedades dielétricas do CCTO. Neste contexto, neste trabalho, foi proposta a caracterização de cerâmicas à base de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  produzidas em diferentes atmosferas. Para tanto, foram produzidos pós cerâmicos com variações estequiométrica  $\text{Ca}_z\text{Cu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$  ( $1,00 \leq z \leq 1,10$ ;  $2,90 \leq x \leq 3,00$ ;  $3,75 \leq y \leq 4,00$ ) pelo método químico de coprecipitação partindo dos precursores  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e com posterior calcinação a  $850^\circ\text{C}$  por 5 h, em atmosferas de ar, He ou  $\text{H}_2$ . A partir dos pós calcinados, amostras em forma de pastilhas foram prensadas uniaxialmente, sob pressão de 180 MPa, e, em seguida, sinterizadas em duas diferentes temperaturas,  $1050^\circ\text{C}$  e  $1150^\circ\text{C}$ , com patamar de 2 h, nas diferentes atmosferas, ar, He ou  $\text{H}_2$  visando avaliar a influência destas atmosferas na formação das fases secundárias, nas propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas das cerâmicas. Análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG) permitiram identificar os processos térmicos de decomposição e formação da fase cristalina CCTO. Análises estruturais foram feitas por difratometria de raios-X nos pós calcinados e cerâmicas sinterizadas, permitindo avaliar a evolução das fases cristalinas CCTO, CuO,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaTiO}_3$ . As micrografias dos pós e das superfícies das cerâmicas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, permitindo a determinar a distribuição do tamanho de partículas dos pós e de grãos para as amostras. As densidades e as propriedades dielétricas foram caracterizadas para as cerâmicas sinterizadas, sendo a maior densificação de 97 % obtida para a amostra CCTO 3,00  $\text{H}_2$ , enquanto a amostra CCTO 2,90 ar apresentou a menor densificação, apenas 75 %, ambas sinterizadas a  $1050^\circ\text{C}$ . Os valores de constante dielétrica ( $\kappa$ ) e fator de perda ( $\tan\delta$ ), foram determinados utilizando a técnica de espectroscopia de impedância, por meio de medidas realizadas em uma faixa de frequência que variou entre 20,0 Hz e 5,0 MHz. Os maiores valores de  $\kappa$ , ou seja,  $183 \times 10^3$  e  $171 \times 10^3$  foram obtidos para as amostras CCTO 2,90 He e CCTO 1,10 ar, sinterizadas a  $1150^\circ\text{C}$ , respectivamente, sendo também essas as amostras que apresentaram os maiores valores de  $\tan\delta$ , ou seja, 0,559 e 0,598, respectivamente.

**Palavras-chave:**  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , constante dielétrica colossal, fases secundárias, método de coprecipitação.

## ABSTRACT

CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO)-based ceramics present dielectric constant values much higher than those observed for conventional materials ( $\kappa > 10^4$ ), which are result of the microstructure formed by semiconductor grains and insulating grain boundaries, which are based on phase rich in CuO. The model known as Internal Barrier Layer Capacitor (IBLC) is currently a well-established proposal to explain the extraordinary values of the dielectric constant of this material, but it is insufficient to fully explain its behavior. For this reason, many studies are carried out on the effect of various structural and processing parameters, such as synthesis technique, sample thickness, sintering temperature, etc. on the microstructure and dielectric properties of CCTO. In this context, in this work, the characterization of ceramics based on CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> produced in different atmospheres was proposed. For this purpose, ceramic powders with stoichiometric variations Ca<sub>z</sub>Cu<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>12</sub> ( $1,00 \leq z \leq 1,10$ ;  $2,90 \leq x \leq 3,00$ ;  $3,75 \leq y \leq 4,00$ ) were produced by the chemical method of coprecipitation starting from of the precursors Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> and Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O and with subsequent calcination at 850 °C for 5 h, in atmospheres of air, He or H<sub>2</sub>. From the calcined powders, samples in the form of pellets were pressed uniaxially, under a pressure of 180 MPa, and then sintered at two different temperatures, 1050 and 1150 °C, both for 2 h, in the different atmospheres, air, He or H<sub>2</sub>, aiming to evaluate the influence of these atmospheres on the formation of secondary phases, on the structural, microstructural and dielectric properties of ceramics. Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) allowed to identify the thermal processes of decomposition and formation of the CCTO crystalline phase. Structural analyzes were performed by X-ray diffractometry on the calcined powders and sintered ceramics, allowing to evaluate the evolution of the CCTO, CuO, TiO<sub>2</sub> and CaTiO<sub>3</sub> phases. Micrographs of powders and ceramic surfaces were obtained by scanning electron microscopy, allowing to determine the particle size distribution of powders and grains for the samples. Densities and dielectric properties were characterized for the sintered ceramics. The highest densification values, 97 %, was found to CCTO 3,00 H<sub>2</sub> sample, while CCTO 2,90 air sample showed a lower densification, only 75 %, both sintered at 1050 °C. The dielectric constant ( $\kappa$ ) and loss factor ( $\tan\delta$ ) values were determined using the impedance spectroscopy technique, through measurements performed in a frequency range that varied between 20,0 Hz and 5,0 MHz, and  $\kappa$  values of  $183 \times 10^3$  and  $171 \times 10^3$  were obtained for the samples CCTO 2,90 He and CCTO 1,10 ar, sintered at 1150 °C, respectively, and these were also the samples that presented the highest  $\tan\delta$  values, that is, 0,559 and 0,598, respectively.

**Keywords:** CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, colossal dielectric constant, secondary phases, coprecipitation method.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ABX <sub>3</sub>	-	Fórmula geral da perovskita
ATD	-	Análise Térmica Diferencial
ATG	-	Análise Termogravimétrica
BSE	-	Elétrons retro-espalhados
CCTO	-	Titanato de Cobre e Cálcio
CFC	-	Estrutura cúbica de face centrada
DRX	-	Difratometria de raios-X
DTG	-	Distribuição de tamanho de grãos
DTP	-	Distribuição de tamanho de partículas
EI	-	Espectroscopia de impedância
IBLC	-	<i>Internal Barrier Layer Capacitor</i>
MEV	-	Microscopia eletrônica de Varredura
PDF	-	<i>Powder diffraction files</i>
RC	-	Circuito Resistor-Capacitor
SQ	-	Semi-quantificação

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\vec{E}$	-	Vetor campo elétrico
$\chi_e$	-	Susceptibilidade dielétrica
P	-	Polarização
$\epsilon$	-	Permissividade
$\kappa$	-	Constante dielétrica
$\tan\delta$	-	Fator de dissipação dielétrica
V	-	Diferença de potencial
Q	-	Carga elétrica
C	-	Capacitância
A	-	Área
l	-	Distância ou espessura
pO <sub>2</sub>	-	Pressão parcial de oxigênio
Z*	-	Impedância complexa
$\lambda$	-	Comprimento de onda
$\rho$	-	Densidade
D	-	Décis da distribuição de tamanho de partículas ou grãos

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática dos mecanismos de polarização. ....	16
Figura 2: Dependência da frequência dos mecanismos de polarização.....	17
Figura 3: Representação esquemática de capacitores de placas paralelas (a) em vácuo e (b) com um material dielétrico entre elas.....	19
Figura 4: Estrutura cristalina distorcida de perovskita cúbica do CCTO, com os íons de cálcio em verde, os íons de cobre em azul e os octaedros de $TiO_6^{2-}$ em azul claro. ....	20
Figura 5: (a) Representação esquemática do modelo IBLC, (b) dados de espectroscopia de impedância de capacitância $\times$ frequência para uma amostra de CCTO, (c) modelo de circuito equivalente ideal para contabilizar o processo de relaxação dielétrica do grão e contorno de grão. ....	22
Figura 6: Fluxograma do método de síntese dos pós cerâmicos, preparação e sinterização das cerâmicas e caracterizações realizadas. ....	25
Figura 7: Análise térmica diferencial dos coprecipitados de $C_zC_xT_yO$ . ....	33
Figura 8: Análises termogravimétricas dos coprecipitados de $C_zC_xT_yO$ .....	34
Figura 9: Difratogramas dos pós cerâmicos de $C_zC_xT_yO$ calcinados em diferentes atmosferas. ....	35
Figura 10: Semiquantificação das fases presentes nos pós calcinados de $C_zC_xT_yO$ . ....	36
Figura 11: Pastilhas de CCTO 2,90 $H_2$ sinterizadas a 1150 °C que se aderiram à base de sinterização. ....	37
Figura 12: Bases e amostras utilizadas na sinterização ao ar a a) 1050 °C e b) 1150 °C.....	38
Figura 13: Difratograma das cerâmicas de $C_zC_xT_yO$ sinterizadas a 1050 °C em diferentes atmosferas.....	40
Figura 14: Difratograma das cerâmicas de $C_zC_xT_yO$ sinterizadas a 1150 °C em diferentes atmosferas.....	41
Figura 15: Semiquantificação das fases presentes nas cerâmicas de $C_zC_xT_yO$ sinterizadas a 1050 °C.....	42
Figura 16: Semiquantificação das fases presentes nas cerâmicas de $C_zC_xT_yO$ sinterizadas a 1150 °C.....	42
Figura 17: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 1,10 ar e b) sua DTP. ....	46
Figura 18: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 1,10 He e b) sua DTP. ....	46
Figura 19: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 1,10 $H_2$ e b) sua DTP.....	47
Figura 20: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 2,90 ar e b) sua DTP.....	47

Figura 21: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 2,90 He e b) sua DTP. ....	48
Figura 22: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 2,90 H <sub>2</sub> e b) sua DTP.....	48
Figura 23: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 3,00 ar e b) sua DTP . ....	49
Figura 24: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 3,00 He e b) sua DTP. ....	49
Figura 25: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 3,00 H <sub>2</sub> e b) sua DTP.....	50
Figura 26: a) Micrografia da amostra CCTO 1,10 ar 1050 °C e b) sua DTG. ....	51
Figura 27: a) Micrografia da amostra CCTO 1,10 He 1050 °C e b) sua DTG.....	52
Figura 28: a) Micrografia da amostra CCTO 1,10 H <sub>2</sub> 1050 °C e b) sua DTG.....	52
Figura 29: a) Micrografia da amostra CCTO 2,90 ar 1050 °C e b) sua DTG. ....	53
Figura 30: a) Micrografia da amostra CCTO 2,90 He 1050 °C e b) sua DTG.....	53
Figura 31: a) Micrografia da amostra CCTO 2,90 H <sub>2</sub> 1050 °C e b) sua DTG.....	54
Figura 32: a) Micrografia da amostra CCTO 3,00 ar 1050 °C e b) sua DTG. ....	54
Figura 33: a) Micrografia da amostra CCTO 3,00 He 1050 °C e b) sua DTG.....	55
Figura 34: a) Micrografia da amostra CCTO 3,00 H <sub>2</sub> 1050 °C e b) sua DTG.....	55
Figura 35: a) Micrografia da amostra CCTO 1,10 ar 1150 °C e b) sua DTG. ....	56
Figura 36: a) Micrografia da amostra CCTO 1,10 He 1150 °C e b) sua DTG.....	57
Figura 37: a) Micrografia da amostra CCTO 2,90 ar 1150 °C e b) sua DTG. ....	57
Figura 38: a) Micrografia da amostra CCTO 2,90 He 1150 °C e b) sua DTG.....	58
Figura 39: a) Micrografia da amostra CCTO 3,00 ar 1150 °C e b) sua DTG. ....	58
Figura 40: a) Micrografia da amostra CCTO 3,00 He 1150 °C e b) sua DTG.....	59
Figura 41: Constante dielétrica em função da frequência para amostras sinterizadas a 1050 °C. .....	60
Figura 42: Constante dielétrica em função da frequência para amostras sinterizadas a 1150 °C. .....	61
Figura 43: Fator de perda dielétrica em função da frequência para amostras sinterizadas a 1050 °C.....	66
Figura 44: Fator de perda dielétrica em função da frequência para amostras sinterizadas a 1150 °C.....	67
Figura 45: Resumo das propriedades da % em massa de CCTO, D <sub>50</sub> , $\kappa$ , $\tan\delta$ , $\rho_{gr}$ e $\rho_{ar}$ para as cerâmicas sinterizadas à a) 1050 °C e b) 1150 °C.....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tamanho médio de cristalito dos pós calcinados de $C_zC_xT_yO$ .....	36
Tabela 2: Densidade teórica das pastilhas à verde e sinterizadas.....	43
Tabela 3: Densidade geométrica e geométrica relativa das pastilhas à verde de CCTO.....	44
Tabela 4: Densidade geométrica, aparente e relativa das pastilhas sinterizadas de CCTO.....	45

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES.....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>ix</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
2.1. Materiais dielétricos .....	15
2.1.1. Polarização .....	15
2.1.2. Permissividade dielétrica.....	17
2.2. Capacitores .....	18
2.3. Titanato de cobre e cálcio.....	19
2.4. Origem do comportamento dielétrico do CCTO.....	20
2.5. Síntese para obtenção de CCTO.....	22
2.5.1. Método de coprecipitação .....	22
2.5.2. Variações estequiométricas e de atmosferas durante a síntese.....	23
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>25</b>
3.1. Síntese dos pós cerâmicos .....	26
3.2. Conformação e sinterização dos pós cerâmicos.....	27
3.3. Métodos e técnicas de caracterização.....	28
3.3.1. Análise térmica diferencial e termogravimétrica .....	28
3.3.2. Difratomia de raios-X .....	28
3.3.3. Densidades teórica, geométrica e aparente.....	29
3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura .....	30
3.3.5. Espectroscopia de impedância.....	31
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>32</b>
4.1. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do coprecipitado .....	32
4.2. Caracterização estrutural por difratometria de raios-X.....	34
4.3. Avaliação da densidade das cerâmicas.....	43
4.3.1. Avaliação da densidade teórica dos compostos de $C_zC_xT_yO$ .....	43
4.3.2. Determinação das densidades geométricas .....	43

4.4. Caracterização micrográfica.....	45
4.5. Caracterização dielétrica .....	59
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>69</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>71</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>72</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico, há o aumento da demanda energética, que cada vez mais gera a necessidade do uso de energias renováveis e de materiais ambientalmente sustentáveis. Assim, diversos estudos são elaborados para atingir esses objetivos, entre eles, o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia de alta performance, como baterias, capacitores dielétricos, capacitores eletroquímicos e células combustíveis [1–3].

Dentre os materiais promissores para a produção de capacitores dielétricos, as cerâmicas à base de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) vem sendo amplamente estudadas, pois apresentam constantes dielétricas colossais, da ordem de  $10^4$  a  $10^5$ , porém o fator de perda dielétrica ainda é elevado, restringindo seu uso comercial [3].

A origem das propriedades dielétricas do CCTO ainda não é bem compreendida, pois diversos fatores atuam nas propriedades desse material, como tamanho de grão, presença de fases secundárias ( $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ) e espessura do contorno de grão. Assim, diversos estudos foram e estão sendo desenvolvidos e publicados desde a descoberta da sua constante dielétrica colossal realizada por Subramanian *et. al* [4], e para explicar essa propriedade, a principal teoria baseia-se no modelo *Internal Barrier Layer Capacitor* (IBLC), no qual os grãos semi-condutores e o contorno de grão resistivo formam um sistema similar a inúmeros capacitores ligados em série, dando origem às distintas propriedades dielétricas desse material [5].

Esses estudos propõem diversas rotas de síntese, como reação em estado sólido, sol-gel, coprecipitação, para a obtenção do pó cerâmico à base de CCTO, possibilitando a síntese com variações estequiométricas e dopagens [6, 7]. Diversos métodos de processamento também são utilizados, como prensagem uniaxial e colagem de filmes, variações de mecanismos de sinterização, como a convencional em forno resistivo, em forno auxiliado por radiação de micro-ondas e *spark plasma*, bem como diferentes tratamentos térmicos sob distintas atmosferas de tratamento [8–11]. Todos esses esforços geram cerâmicas com diferentes composições de fases, microestruturas e densificações, que orientam a avaliação de como cada variável afeta as propriedades do CCTO.

Com o objetivo de avaliar como a presença de fases secundárias e tamanho de grão influenciam as propriedades das cerâmicas à base de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , foram produzidas amostras com variações estequiométricas ( $\text{Ca}_z\text{Cu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ )  $1,00 \leq z \leq 1,10$ ;  $2,90 \leq x \leq 3,00$ ;  $3,75 \leq y \leq 4,00$ ; utilizando o método de coprecipitação, calcinadas e sinterizadas em diferentes atmosferas: ar atmosférico, hélio e hidrogênio (9,991 % mol/mol de hidrogênio em nitrogênio). Resultados de caracterizações físicas, estruturais, microestruturais e de medidas de

espectroscopia de impedância (20,0 Hz a 5,0 MHz) foram utilizados para compreender as propriedades dielétricas deste fascinante material.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Materiais dielétricos

Os materiais dielétricos têm como principal característica apresentarem uma elevada resistência a passagem de uma corrente elétrica, assim, exibem ou podem ser induzidos a exibir uma polarização em sua estrutura. Estes materiais quando carregados eletricamente, retem a carga devido a baixa mobilidade elétrica. Isso promove uma redistribuição das cargas dentro da região na qual o campo elétrico foi aplicado, favorecido pela formação e movimentação dos dipolos elétricos, tornando o material polarizado [12–14].

#### 2.1.1. Polarização

A polarização é definida como o alinhamento permanente ou induzido dos dipolos elétricos do material na presença de um campo elétrico, alterando sua distribuição interna de cargas, ou seja, é um fenômeno reversível de deslocamento de cargas positivas e negativas no sentido do vetor do campo elétrico externo aplicado  $\vec{E}$ . A facilidade com que um material dielétrico se polariza em resposta a um campo elétrico é chamada de susceptibilidade dielétrica ( $\chi_e$ ), e apresenta uma relação de proporcionalidade em relação a polarização, como dita a Equação 1:

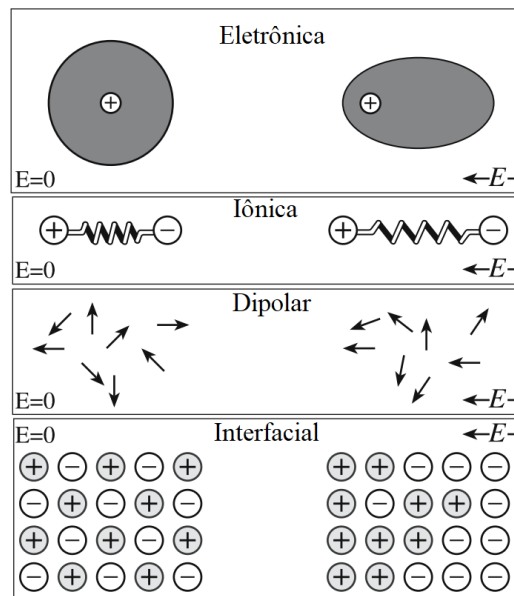
$$P = \varepsilon_0 \chi_e E \quad (1)$$

em que  $P$  é a polarização [ $C/m^2$ ],  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m) e  $E$  é o módulo do campo elétrico aplicado [13, 14].

Existem quatro possíveis mecanismos de polarização: eletrônica, iônica, dipolar e interfacial, que estão representadas, esquematicamente, na Figura 1. A polarização eletrônica ocorre quando há um deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo e, apesar de, teoricamente, poder ocorrer em todos os materiais, é um mecanismo de polarização expressivo apenas para materiais puros com ligações covalentes que não apresentam dipolos permanentes. A polarização iônica ocorre em materiais com ligações iônicas, em que as ligações entre os íons são elasticamente deformadas e, de acordo com a direção do campo elétrico aplicado, os ânions e cátions podem se aproximar ou se afastar, criando temporariamente dipolos induzidos. Nestes dois casos, o momento dipolar criado é muito pequeno, visto que os deslocamentos eletrônicos ou iônicos são mínimos [13, 14].

A polarização dipolar, também chamada de orientacional, é um mecanismo incomum nas cerâmicas, visto que a maioria dos dipolos permanentes não podem ser reorientados sem a destruição da estrutura cristalina, porém, em alguns casos, é possível a rotação dos dipolos permanentes na direção do campo elétrico aplicado. A polarização interfacial ocorre nas interfaces, sejam elas contornos de grão ou faces do material, em que as cargas tendem a se moverem para o limite dessas interfaces e estão geralmente associadas a movimentação de impurezas e portadores de cargas. Sendo assim, a polarização total do material é a soma individual de todas as contribuições [13, 14].

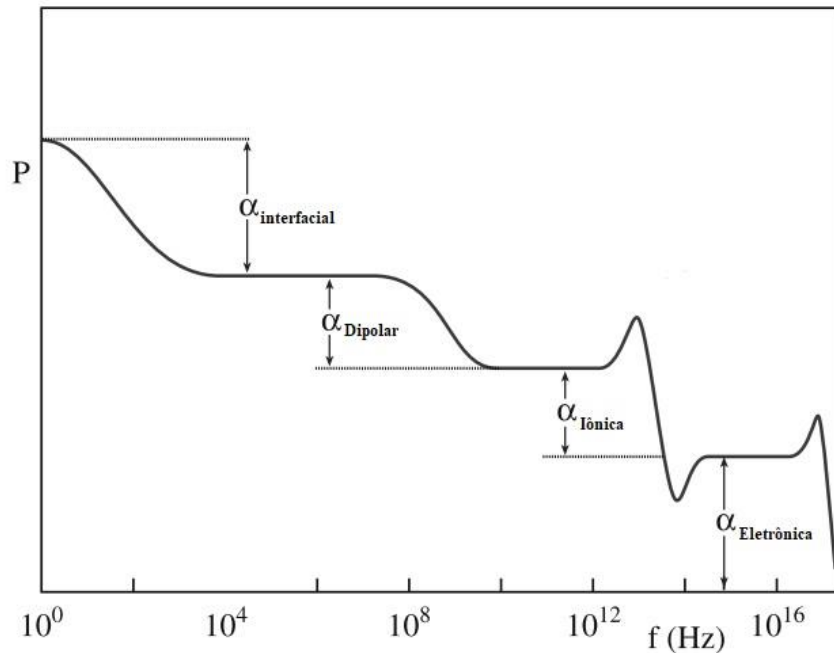
Figura 1: Representação esquemática dos mecanismos de polarização.



Fonte: Adaptado de [14].

O processo de polarização é dependente da frequência do campo elétrico aplicado ao material dielétrico, como representado na Figura 2, pois esse processo requer um intervalo de tempo finito, e cada um dos mecanismos de polarização responde a uma determinada frequência, assim, a frequência de relaxação é definida como o tempo mínimo necessário para a reorientação dos dipolos no material, então, quando a frequência do campo é maior que a de relaxação, os dipolos não conseguem se reorientar, deixando de contribuir para a capacitância do material [13, 14].

Figura 2: Dependência da frequência dos mecanismos de polarização.



Fonte: Adaptado de [14].

### 2.1.2. Permissividade dielétrica

A permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ) é uma constante que representa como um campo elétrico afeta e é afetado pelo material, ou seja, a capacidade do material de se polarizar em resposta ao campo elétrico aplicado. A permissividade relativa ( $\epsilon_r^*$ ), também chamada de constante dielétrica ( $\kappa$ ) permite prever o aumento da capacidade de armazenamento de energia quando o material é inserido em um campo elétrico. Para o ar,  $\epsilon_r$  é aproximadamente 1,0 e para grande parte dos sólidos está entre 5,0 e 10,0; e pode ser representada como um número complexo, como apresentado na Equação 2:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (2)$$

em que  $\epsilon_r'$  é a componente real, indicando o grau de polarização em reação ao campo aplicado,  $\epsilon_r''$  é a componente imaginária, que representa a perda energética necessária para a polarização do material [13–15]. Assim, em um campo elétrico alternado, o ângulo de fase da densidade de fluxo elétrico tem um atraso em relação a densidade do campo elétrico devido à velocidade finita de polarização, então o ângulo de atraso  $\delta$  pode ser obtido por meio da Equação 3:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (3)$$

sendo assim, o fator de dissipação denota a relação entre a energia acumulada e dissipada em um dielétrico, e por ser uma relação entre vetores, suas componentes não dependem da geometria da amostra, sendo usualmente apresentado o valor da  $\tan\delta$  nas caracterizações das perdas dielétricas [15, 16].

## 2.2. Capacitores

Os capacitores apresentam elementos básicos: dois condutores, denominados placas, isolados entre si. São componentes eletrônicos não-ohmicos, ou seja, não apresentam um comportamento linear em gráficos de tensão  $\times$  corrente, os quais podem ser utilizados em sistemas de proteção contra sobretensão, como para-raios, em circuitos eletrônicos e dispositivos de armazenamento de energia [12, 17].

Quando uma diferença de potencial ( $V$ ) é aplicada em um capacitor, as placas contêm cargas com mesmo valor absoluto ( $Q$ ) e sinais opostos, sendo assim, a capacitância ( $C$ ) de um dielétrico pode ser definida com a capacidade de armazenar energia elétrica, sendo uma relação de proporcionalidade entre o campo aplicado e as cargas armazenadas nas placas, como exibe a Equação 4:

$$C = Q/V \quad (4)$$

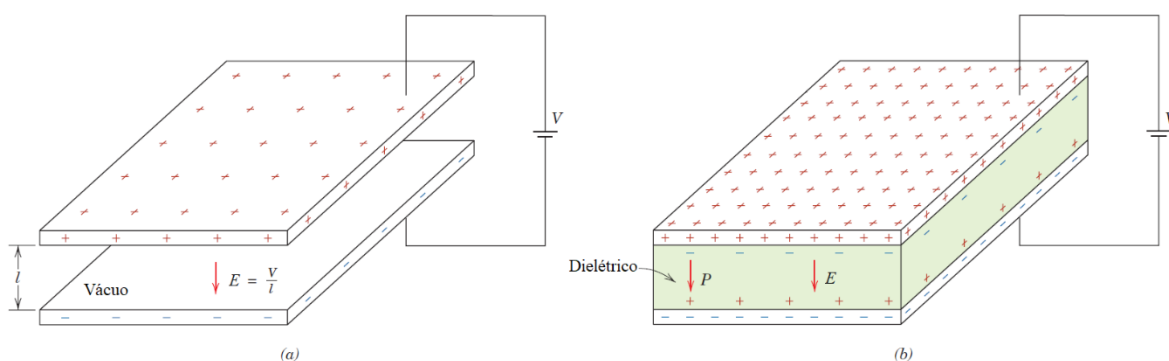
que depende do material dielétrico entre as placas, a área “ $A$ ” de cada placa condutora e a distância “ $l$ ” de separação entre elas. Assim, quando utilizado capacitores de placas paralelas, ilustrado na Figura 3, em vácuo, a capacitância pode ser determinada pela Equação 5, então, a Equação 6 pode ser obtida, quando colocado um material dielétrico entre as placas condutoras, que possui permissividade  $\varepsilon = \kappa\varepsilon_0$ , permitindo definir sua constante dielétrica ( $\kappa$ ) [13, 17].

$$C = \varepsilon \frac{A}{l} \quad (5)$$

$$\kappa = \frac{C \times l}{\varepsilon_0 \times A} \quad (6)$$

sendo assim,  $\kappa$  é utilizada como uma representação proporcionalidade de capacidade de armazenamento de cargas, uma das principais propriedades utilizadas para o desenvolvimento dos capacitores.

Figura 3: Representação esquemática de capacitores de placas paralelas (a) em vácuo e (b) com um material dielétrico entre elas.



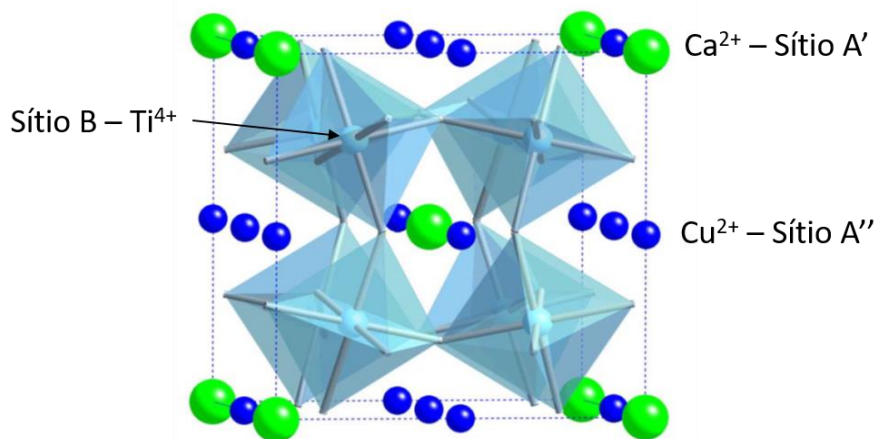
Fonte: Adaptado de [13].

### 2.3. Titanato de cobre e cálcio

Desde 2000, quando Subramanian *et. al* [4] reportaram o descobrimento de altas constantes dielétricas em óxidos o tipo  $ACu_3Ti_4O_{12}$ , em especial o titanato de cobre e cálcio,  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (CCTO), este composto tem atriado a atenção de diversos pesquisadores. Variados estudos, teóricos e práticos, foram e estão sendo conduzidos para propor a natureza e a origem das propriedades dessas cerâmicas, resultando em diferentes rotas de obtenção, processamento e aplicações para esse óxido.

De acordo com os estudos cristalográficos, o CCTO apresenta uma estrutura cristalina derivada de uma perovskita cúbica, com fórmula geral  $(A'A'')BO_3$ , pertencendo ao grupo espacial de simetria cúbica  $Im\bar{3}$  e possui parâmetro de rede 7,391 Å. Em sua estrutura, representada pela Figura 4, os cátions  $Ca^{2+}$  e de  $Cu^{2+}$  competem para ocupar o sítio A e o sítio B é ocupado pelos íons  $Ti^{4+}$ , formando os octaedros  $TiO_6^{6-}$ , que apresenta um desalinhamento à simetria ideal da perovskita, provocando uma variação do ângulo entre os octaedros, resultando em uma distorção da estrutura, pois sua posição na rede é incompatível com o tamanho do cátion A [4].

Figura 4: Estrutura cristalina distorcida de perovskita cúbica do CCTO, com os íons de cálcio em verde, os íons de cobre em azul e os octaedros de  $TiO_6^{6-}$  em azul claro.



Fonte: [18]

Estudos estruturais do CCTO, feitos por Subramanian *et. al* [4], mostram que sua estrutura apresenta uma distorção muito maior do que a uma perovskita comum, em que os octaedros de  $TiO_6^{6-}$  possuem uma inclinação em relação ao eixo planar dos íons de  $Cu^{2+}$ , assim, existem tensões entre as ligações Ti-O, o que aumenta a polarizabilidade dos octaedros de  $TiO_6^{6-}$ , porém, não há uma transição de fase ferroelétrica, pois as inclinações ocorrem nas quatro diferentes direções, não permitindo a formação de um dipolo elétrico permanente do CCTO [4, 19, 20].

Os diversos estudos já desenvolvidos mostraram que o CCTO apresenta uma constante dielétrica colossal,  $\kappa \approx 10^4 - 10^5$ , e que se mantém constante em uma ampla faixa de temperatura, 100 – 600 K, mas também apresenta um fator de perda elevado,  $\tan\delta \approx 0,1$  quando medida as propriedades dielétrica a 1 kHz [4, 8, 21, 22].

As reais origens de suas propriedades dielétricas ainda não são claras, porém fica evidente que sua microestrutura e condições de processamento têm grande influência. Diversos estudos mostram que o tamanho médio e distribuição de tamanho de grãos [23–25], dopagens [26–28], variações estequiométricas [29–32], controles de atmosfera [33–36], tempo e temperatura de sinterização [37–39] alteram as propriedades dielétricas das cerâmicas à base de CCTO.

#### 2.4. Origem do comportamento dielétrico do CCTO

Desde os primeiros estudos que revelaram a constante dielétrica colossal das cerâmicas à base de CCTO [4, 5, 20, 40], entre os anos 2000 e 2002, busca-se explicações da origem de

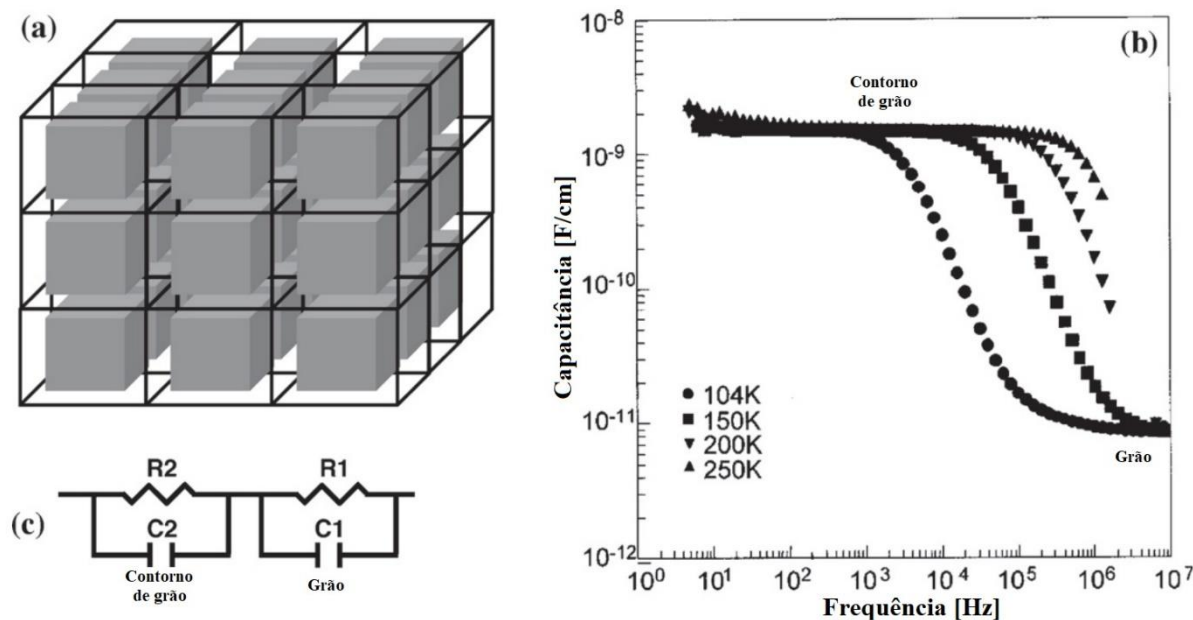
seu comportamento dielétrico atípico, gerando diferentes teorias e modelos para essas propriedades e, uma vez que esses estudos iniciais descartam uma transição ferroelétrica-paraelétrica para esse material, os modelos mais aceitos argumentam que a origem das propriedades é extrínseca.

Um dos modelos mais aceitos na comunidade científica para as propriedades do CCTO é o modelo de capacitor de camada de barreira interna, ou *Internal Barrier Layer Capacitor* (IBLC), que é caracterizado por uma estrutura heterogênea, em que os grãos semicondutores são separados por uma camada isolante presente nos contornos de grão, como exemplificado na Figura 5 (a), na qual os cubos cinzas representam os grãos e as linhas pretas os contornos de grão, o que resultaria em valores colossais de constante dielétrica [5, 41].

Análises de espectroscopia de impedância, exemplificadas na Figura 5 (b), mostram que em altas frequências há uma grande queda nos valores da capacitância nestes materiais, resultado da diminuição dos valores de constante dielétrica, em que os valores mais altos foram relacionados ao efeito da presença dos contornos de grãos, e os menores valores são associados aos grãos, comportamento explicado pelo modelo IBLC. Esse modelo, explica a grande redução dos valores de permissividade com o aumento da frequência, resultante da redução do caminho médio de condução do elétron, abaixo do tamanho médio de grão, devido ao aumento da frequência da corrente alternada aplicada [41, 42].

Na Figura 5 (c) estão representados dois circuitos ligados em série de dois elementos ligados em paralelo, o circuito resistor-capacitor (RC), em que  $R1$  e  $R2$  são as resistências do grão e do contorno, respectivamente, do mesmo modo que  $C1$  e  $C2$  são a capacitância destes componentes. Esse modelo foi proposto, a partir de gráficos de impedância complexa,  $Z^*$ , para descrever o processo de relaxação do grão e do contorno de grão das cerâmicas de CCTO, em que a diferença entre a resistividade pode ser de até  $10^5$  entre contorno de grão e o grão [41–43]. Esses processos de relaxação dielétrica são muitas vezes relacionados ao modelo de Debye [44], em que os dipolos necessitam de tempo para se realinharem em resposta ao campo elétrico aplicado [45–48], também podendo estar relacionadas ao efeito de Maxwell–Wagner [49].

Figura 5: (a) Representação esquemática do modelo IBLC, (b) dados de espectroscopia de impedância de capacitância  $\times$  frequência para uma amostra de CCTO, (c) modelo de circuito equivalente ideal para contabilizar o processo de relaxação dielétrica do grão e contorno de grão.



Fonte: Adaptado de [42].

## 2.5. Síntese para obtenção de CCTO

Com o aumento do número de estudos desenvolvidos para as cerâmicas à base de CCTO, diversas rotas para a síntese desse material são utilizadas, cada uma com sua particularidade, algumas delas são: reação por estado sólido, método químico por via úmida, método de Pechini (sol-gel), síntese de alta temperatura autopropagada (síntese por combustão), método de coprecipitação [8].

### 2.5.1. Método de coprecipitação

O método de coprecipitação é muito utilizado para a síntese de materiais nanoestruturados, e promove um bom controle da morfologia das partículas, mistura homogênea a nível atômico, escalabilidade, redução do tempo e temperatura de calcinação, e dependendo dos precursores e reagentes utilizados, pode ser ambientalmente amigável. No entanto, há diversos parâmetros que devem ser controlados, como a temperatura de reação, pH, concentração dos íons e contra-íons na solução e taxa de agitação. Esse método é utilizado para síntese de diversos materiais, como eletrodos para bateria de lítio ( $\text{LiFePO}_4$ ), hexaferrita de estrôncio, magnetita, óxido de titânio e também o CCTO [29, 50–55].

O método de coprecipitação prevê a ocorrência de diversas reações, e, de forma geral, requer uma solução com pH, temperatura, e grau de agitação controlados, na qual os precursores são acrescentados para que haja a reação de formação de compostos que contenham os íons de interesse. Alterações de pH, por exemplo, podem favorecer as reações de precipitação, formando uma mistura que contém compostos intermediários. Então, essa solução é filtrada ou seca e o produto final é calcinado, e assim é formado o pó cerâmico do material desejado [8, 54].

Os estudos que utilizaram o método de coprecipitação para a síntese de CCTO mostram que é possível obter pós cerâmicos com granulometria fina, variando de 100 nm até 10 µm. Além disso, esse método propicia a produção de pós com bom controle da composição de fases, produzindo cerâmicas puras de CCTO, e em determinados casos, para estudos do impacto das fases secundárias nas propriedades, as quais são controladas estequiometricamente durante a síntese [9, 23, 29, 56, 57].

### 2.5.2. Variações estequiométricas e de atmosferas durante a síntese

A variação estequiométrica do CCTO ocorre por meio da variação da proporção dos íons durante as rotas de síntese desse material, como o excesso, deficiência e substituição dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , pois a presença de fases secundárias, como  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaTiO}_3$ , afetam as propriedades das cerâmicas. A literatura apresenta diversos estudos sobre as variações estequiométricas, que muitas vezes são divergentes, apresentando um único consenso: as cerâmicas que apresentam a segregação da fase secundária rica em Cu nos contornos de grão podem apresentar um grande crescimento de grão, pois essa fase secundária se permanece líquida durante a sinterização, favorecendo os mecanismos difusionais atuantes na sinterização [58–61].

Os estudos que envolvem o aumento da quantidade estequiométrica de Cu apresentam o aumento do tamanho de grão, porém, existem divergências sobre seu impacto nas propriedades dielétricas do CCTO. Abu *et. al* [62] em seu estudo produziram cerâmicas de  $\text{CaCu}_{(3+x)}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $0 < x < 0,6$ , obtendo cerâmicas com maiores valores de constante dielétrica com o aumento da quantidade de cobre. Por outro lado, Zhao *et. al* [63] argumentaram que o aumento da temperatura ou tempo de sinterização favorece a decomposição do CCTO, aumentando a presença das fases secundárias nos contornos de grão, resultando em uma maior espessura do contorno de grão, reduzindo os valores de constante dielétrica.

Thomas *et. al* [32] demonstraram que a variação estequiométrica de Ca em cerâmicas  $\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0,97; 1,0; 1,1$ ), também pode afetar as propriedades dielétricas dessas cerâmicas, em que a amostra com deficiência estequiométrica apresentou valores de constante dielétrica maiores que a amostra estequiométrica e a com excesso, variando de  $25 \times 10^3$  para  $13 \times 10^3$  para as amostras  $\text{Ca}_{0,97}$  e  $\text{Ca}_{1,1}$ , respectivamente.

Estudando a modificação das cerâmicas de CCTO com o acréscimo de  $\text{TiO}_2$  por meio de adição de butóxido de titânio na síntese, Ouyang *et. al* [64] obtiveram o aumento dos valores de constante dielétrica de  $2,16 \times 10^4$  para  $5,5 \times 10^4$  da cerâmica não modificada para a com o acréscimo de butóxido de titânio.

Por meio de variações estequiométricas de Cu e Ti, Gelfuso *et. al* [29], obtiveram cerâmicas  $\text{CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$  ( $2,7 \leq x \leq 3,30$  e  $3,25 \leq y \leq 4,75$ ) com variações das fases secundárias CuO,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaTiO}_3$ , constataram maiores valores de constante dielétrica, com menores valores de perda dielétrica para as cerâmicas com deficiência estequiométrica, sendo a maior  $\kappa = 2,1 \times 10^4$  com menor  $\tan\delta = 0,090$  para a amostra  $\text{CaCu}_{2,9}\text{Ti}_{3,75}\text{O}_{12}$ , enquanto as cerâmicas com excesso estequiométrico apresentaram menores valores de  $\kappa$  e maiores valores de  $\tan\delta$ .

Os estudos que envolvem a variação de atmosferas durante a sinterização do CCTO mostram que há uma grande influência na formação de vacâncias de oxigênio na microestrutura, composição de fases e propriedades dielétricas desses materiais. Utilizando atmosferas ricas em oxigênio, há uma maior estabilização da fase CCTO, com menores valores de constante dielétrica, devido a redução da condutividade dos grãos e aumento da resistividade dos contornos. Quando utilizadas atmosferas pobres em oxigênio, há maior decomposição do CCTO, podendo resultar em cerâmicas com propriedades dielétricas maiores que as obtidas em atmosfera rica em oxigênio, pois há o aumento da condutividade do grão, devido a formação de defeitos, como as vacâncias de oxigênio [33, 47, 65].

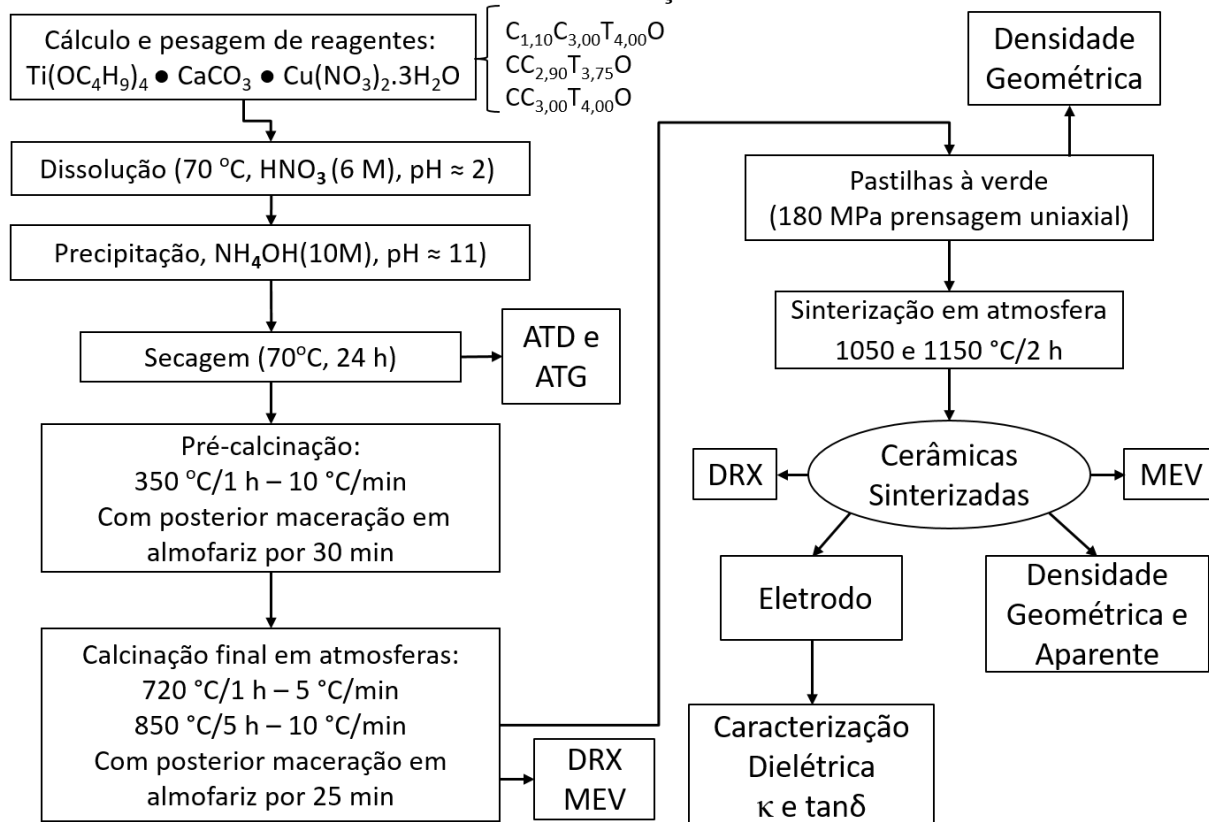
Felix *et. al* [33] sinterizaram cerâmicas à base de CCTO em atmosferas com crescente pressão parcial de oxigênio, variando de 0,001 a 100 %  $\text{pO}_2$  para avaliação do impacto na estabilidade das fases e na microestrutura. Os resultados mostram que atmosferas pobres em oxigênio favorecem a decomposição da fase CCTO, podendo ser totalmente decomposto, como ocorreu na presença de atmosfera com 0,001 %  $\text{pO}_2$ . Em atmosferas com  $\text{pO}_2$  maiores que 7,5 %, foram obtidas cerâmicas apenas com a fase CCTO, e o aumento da pressão de oxigênio favoreceu o crescimento de grãos, favorecendo a variação do tamanho médio entre 9 e 41  $\mu\text{m}$ . Yu *et. al* [47] observaram uma grande variação dos valores de constante dielétrica, em que a cerâmica de CCTO sinterizadas ao ar apresentaram  $\kappa = 60 \times 10^3$ , enquanto a sinterizada em atmosfera pura de  $\text{O}_2$  apresentou uma grande redução, para próximo de  $2 \times 10^3$ .

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O método de coprecipitação foi utilizado para obter os pós precursores das cerâmicas com variações estequiométricas de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , que posteriormente foram calcinadas e sinterizadas variando a atmosfera (ar atmosférico, 100 % hélio e hidrogênio (9,991 % mol/mol de hidrogênio em nitrogênio)), assim, foram produzidos compostos com deficiência das quantidades Cu-Ti e excesso da quantidade de Ca, para que fosse possível obter variações das quantidades de fases secundárias presentes no material. Desta forma, foram preparadas as seguintes formulações ( $\text{C}_z\text{C}_x\text{T}_y\text{O}$ ):  $\text{Ca}_{1,10}\text{Cu}_{3,00}\text{Ti}_{4,00}\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_{2,90}\text{Ti}_{3,75}\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_{3,00}\text{Ti}_{4,00}\text{O}_{12}$ , que serão referenciadas como CCTO 2,90 “w”, CCTO 3,00 “w” e CCTO 1,10 “w”, respectivamente, em que “w” é a atmosfera empregada, em que a atmosfera utilizada durante a calcinação foi a mesma utilizada na sinterização (ar, He ou  $\text{H}_2$ ).

O fluxograma representado na Figura 6 resume os procedimentos utilizados para a síntese dos pós, confecção e sinterização das cerâmicas, bem como as caracterizações realizadas ao longo deste trabalho. Cada uma dessas etapas será explicada detalhadamente ao longo desse capítulo.

Figura 6: Fluxograma do método de síntese dos pós cerâmicos, preparação e sinterização das cerâmicas e caracterizações realizadas.



Fonte: [Autor].

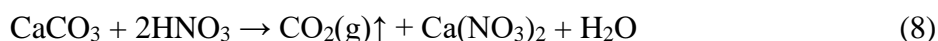
### 3.1. Síntese dos pós cerâmicos

O método de coprecipitação química foi utilizado para preparar os pós cerâmicos à base de CCTO, partindo-se dos precursores nitrato de cobre II trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 99 % de pureza), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ , 99 % de pureza), e butóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , 97 % de pureza), todos fornecidos pela *Aldrich Chemical Company*. Os precursores foram pesados em uma balança analítica Marte, modelo AY220, com precisão de 0,0001 g, de acordo com as proporções molares ( $\text{Ca}_{1,10}\text{Cu}_{3,00}\text{Ti}_{4,00}\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_{2,90}\text{Ti}_{3,75}\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_{3,00}\text{Ti}_{4,00}\text{O}_{12}$ ) para preparar aproximadamente 12 g de mistura dos pós  $\text{C}_z\text{C}_x\text{T}_y\text{O}$ .

As reações tiveram início vertendo o butóxio de titânio em 20 ml de solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  [6 M], utilizando-se de agitação magnética a 70 °C para auxiliar na reação e dissolução deste e dos demais precursores. A possível reação de hidrólise e diluição que acontece em consequência à nitração, resultando em um sal solúvel de oxinitrato de titânio, ou nitrato de titanila ( $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ ), está representada na Equação 7 [56].

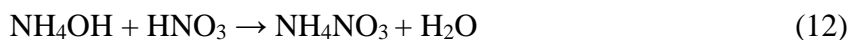
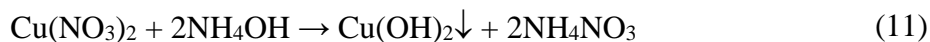
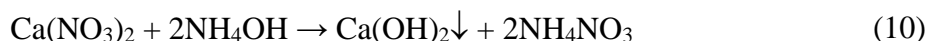
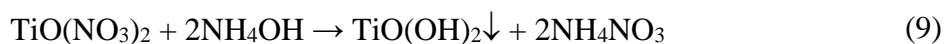


Posteriormente, foi adicionado carbonato de cálcio à mistura que reagiu com o ácido nítrico excedente, resultando no sal solúvel de nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), em que a possível reação ocorrida está representada na Equação 8 [56].



Por último, adicionou-se à mistura o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , que apenas se dissolveu na solução, resultando, por fim, em uma solução de cor azul, características do nitrato de cobre II trihidratado [56].

Após a dissolução de todos os precursores e a formação dos sais de nitratos metálicos ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ), foi adicionado às soluções o hidróxido de amônio  $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$  [10 M]. Assim, o pH ácido das soluções tornou-se alcalino, sendo alterado de  $\text{pH} \approx 2$  para  $\text{pH} \approx 11$ , o que favorece as reações de precipitação, formando hidróxidos metálicos insolúveis dos compostos de interesse. As possíveis reações são apresentadas nas Equações 9 a 11. O sal solúvel de nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) é formado como subproduto destas reações e também por reação direta, segundo a Equação 12 [56].



As misturas alcalinas obtidas, contendo os hidróxidos metálicos, foram secas em estufa a temperatura de 70 °C por 24 h. Em seguida, os pós coprecipitados secos destes compostos intermediários foram macerados em almofariz e uma alíquota de cada um foi separada para as análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG).

Os pós coprecipitados foram pré-calcinados em forno elétrico convencional a temperatura de 350 °C, ao ar, por 1 h, para a decomposição dos orgânicos e dos sais formados, os quais foram eliminados na forma gasosa, então retirados do forno e foram macerados durante 30 min, com o intuito de homogeneizá-los. Em seguida, foi feita a calcinação, empregando dois patamares: inicialmente, foi realizado um aquecimento com taxa de 5 °C/min até a temperatura de 720 °C, a qual foi mantida durante 1 h e, em seguida, com taxa de aquecimento de 10 °C/min a temperatura foi elevada até 850 °C permanecendo-se neste patamar durante 5 horas. Durante todo o tratamento térmico, foi mantido o controle de atmosferas mantendo-se um fluxo de 40 ml/min de gases, quando utilizadas as atmosferas de He ou H<sub>2</sub>.

Após a calcinação, os pós cerâmicos foram macerados em almofariz por 15 min a seco, e durante mais 10 min em álcool isopropílico, a fim de conseguir pós desaglomerados para serem prensados na forma de pastilhas. As atmosferas empregadas na calcinação foram também as mesmas que foram utilizadas, posteriormente, durante a sinterização das amostras.

### 3.2. Conformação e sinterização dos pós cerâmicos

Os pós cerâmicos calcinados à base de C<sub>z</sub>C<sub>x</sub>T<sub>y</sub>O foram prensados uniaxialmente com a finalidade de produzir duas amostras (pastilhas) de cada composição, uma destinada para as caracterizações estruturais e microestruturais, e a outra para as caracterizações dielétricas. Para a prensagem foi utilizado um molde cilíndrico de aço ferramenta, aplicando uma pressão de 180 MPa durante 5 min. Assim, foram produzidas pastilhas de, aproximadamente, 0,45 g, 12,0 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. Após a compactação, foi calculada a densidade geométrica à verde das amostras.

Duas amostras de cada uma das estequiometrias/atmosferas foram sinterizadas simultaneamente, em um forno elétrico tubular convencional nas atmosferas de ar, hélio ou hidrogênio, a 1050 ou 1150 °C durante 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo o mesmo fluxo de gases durante o aquecimento e o resfriamento dentro do forno.

As cerâmicas foram sinterizadas sobre bases porosas de alumina, com o intuito de drenar uma fração da fase líquida produzida durante a sinterização, impedindo que essa fase se solidificasse na superfície da base de alumina, aderindo a amostra com a base, inutilizando as amostras.

### 3.3. Métodos e técnicas de caracterização

#### 3.3.1. Análise térmica diferencial e termogravimétrica

Para a análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) utilizou-se o equipamento Netzsch STA-409, variando a temperatura de 25 até 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, com o mesmo fluxo e mesmas atmosferas aplicadas na preparação dos pós e das amostras, ou seja, ar, hélio ou hidrogênio.

#### 3.3.2. Difratomia de raios-X

O difratômetro *PANalytical*, modelo *X'Pert PRO* foi utilizado para a realização da difratometria de raios-X (DRX) dos pós calcinados e das cerâmicas sinterizadas. As condições empregadas foram 40 kV/40 mA utilizando a radiação  $K\alpha$  de cobre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), o intervalo de varredura  $2\theta$  foi entre 20 ° e 80 ° com passo de 0,02 °, em modo de varredura contínua com tempo de interação 0,5 segundo por passo. A identificação das fases presentes nos compostos de  $C_zC_xT_yO$  foi realizada de acordo com os cartões padrão PDF-2 Release 2003 (Powder Diffraction File).

A análise dos difratogramas foi feita utilizando o aplicativo *X'Pert Highscore Plus*. Foram realizadas análises de semiquantificação, em porcentagem de massa, das fases cristalinas presentes utilizando o método de Rietveld. A determinação do tamanho médio de cristalito foi feita a partir da aplicação do método de Scherrer. A identificação das fases cristalinas foi baseada utilizando os seguintes cartões:

- **CCTO:** PDF 01-075-2188;
- **CuO - Tenorita:** PDF 01-080-0076;

- **TiO<sub>2</sub> - Rutilo:** PDF 01-073-1765;
- **CaTiO<sub>3</sub> - Titanato de cálcio:** PDF 01-076-2400.

### 3.3.3. Densidades teórica, geométrica e aparente

A determinação da densidade teórica ( $\rho_t$ ), densidade geométrica ( $\rho_g$ ) e aparente ( $\rho_a$ ) das cerâmicas sinterizadas permitiram avaliar a evolução da densificação das amostras. De acordo com os resultados das caracterizações estruturais obtidos por meio de DRX, as cerâmicas de CCTO apresentam distintas fases em sua microestrutura, que possuem densidades diferentes da fase estequiométrica de CCTO. Portanto, foi realizado o cálculo da  $\rho_t$  que levasse em conta a presença das diferentes fases presentes nos compostos estudados, sendo necessário observar que as variações estequiométricas afetam a quantidade formada das fases secundárias, como CuO, TiO<sub>2</sub> e CaTiO<sub>3</sub>, alterando a  $\rho_t$  das cerâmicas. Assim, utilizando as densidades teóricas, fornecidas pelos padrões das fases identificadas, tem-se que a fase CCTO possui densidade de 5,05 g/cm<sup>3</sup>, a fase CuO 6,49 g/cm<sup>3</sup>, a fase TiO<sub>2</sub> 4,26 g/cm<sup>3</sup> e a fase CaTiO<sub>3</sub> 4,03 g/cm<sup>3</sup>. A Equação 13 propõe o cálculo da  $\rho_t$  [g/cm<sup>3</sup>] utilizando uma média ponderada com a semiquantificação (SQ) das fases. Assim, foram calculadas as densidades teóricas para cada composto de CCTO produzido, conferindo resultados mais precisos.

$$\rho_t \text{ Ca}_z\text{Cu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12} = [(\%SQ \text{ fase CCTO})(\rho_t \text{ CCTO}) + (\%SQ \text{ fase CuO})(\rho_t \text{ CuO}) + (\%SQ \text{ fase TiO}_2)(\rho_t \text{ TiO}_2) + (\%SQ \text{ fase CaTiO}_3)(\rho_t \text{ CaTiO}_3)] \quad (13)$$

Após a conformação dos pós cerâmicos, mediante prensagem uniaxial, foi calculada a densidade geométrica ( $\rho_g$ ) à verde para cada amostra, que se baseia em calcular a densidade a partir das dimensões das amostras cilíndricas e suas respectivas massas, seguindo a Equação 14.

$$\rho_g = \frac{m_s}{\pi \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 h} \quad (14)$$

em que  $\rho_g$  é a densidade geométrica da pastilha (g/cm<sup>3</sup>),  $m_s$  é a sua massa (g) medida em uma balança analítica ( $\Delta m \pm 0,0001$  g),  $\phi$  é o seu diâmetro (cm) e  $h$  é a sua espessura (cm), que foram medidos utilizando um paquímetro ( $\Delta c \pm 0,002$  cm). Então utilizando os valores das

$\rho_t$  calculados, determinou-se a densidade geométrica relativa ( $\rho_{gr}$ ), por meio da Equação 15. Para o cálculo dos valores de  $\rho_t$ ,  $\rho_g$  e  $\rho_{gr}$  para as amostras sinterizadas os mesmos procedimentos foram seguidos.

$$\rho_r = \frac{\rho_g}{\rho_t} \times 100\% \quad (15)$$

Após a sinterização das cerâmicas, além da densidade geométrica foi calculada também a densidade aparente,  $\rho_a$ , de acordo com a norma ASTM C 20-00 [66], por meio da Equação 16, baseando-se no princípio de Arquimedes, e a densidade aparente relativa,  $\rho_{ar}$ .

$$\rho_a = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times \rho_l \quad (16)$$

em que  $\rho_a$  é a densidade aparente da amostra ( $\text{g/cm}^3$ ),  $m_s$  a massa seca (g),  $m_u$  a massa úmida (g),  $m_i$  a massa imersa (g) e  $\rho_l$  a densidade do líquido ( $\text{g/cm}^3$ ) de imersão, no caso a água de osmose reversa, à temperatura em que se efetua a medição. Sendo assim, realizou-se medidas da massa seca das pastilhas, a massa imersa foi medida após as amostras ficarem submersas em água de osmose reversa por 24 h, de modo que toda a porosidade aberta das amostras esteja preenchida, e medidas imersas no fluido. Então, mediu-se a massa úmida, retirando a água superficial em excesso com um papel umedecido. Todas as medidas foram realizadas em uma balança analítica Marte, modelo AY220 ( $\Delta m \pm 0,0001$  g).

### 3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura

Utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura, obteve-se micrografias dos pós calcinados e das cerâmicas sinterizadas, permitindo realizar o estudo da morfologia das partículas dos pós e dos grãos das cerâmicas, e a determinação da distribuição do tamanho das partículas e dos grãos.

Os pós cerâmicos foram depositados sobre uma fita de carbono, então metalizadas com ouro, utilizando a metalizadora *Q150R ES* da marca *Quorum*. As cerâmicas sinterizadas foram fraturadas, para a visualização do interior da amostra, permitindo a análise da morfologia e tamanho de grão, sem o ataque térmico das amostras, evitando reações que possam ocorrer com o aumento da temperatura. As análises micrográficas superficiais das amostras sinterizadas a 1050 °C foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca *Carls Zeiss*,

modelo *EVO MA15*, e para as amostras de pós cerâmicos e cerâmicas sinterizadas a 1150 °C as observações foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura *Phenom* modelo *ProX*, ambos utilizando o detector de elétrons retro-espalhados (BSD).

A determinação da distribuição do tamanho de partícula e de grão foram realizadas com o auxílio do aplicativo *ImageJ* [67], medindo a área aparente, obtendo o diâmetro aparente utilizando o método de diâmetro equivalente de uma circunferência de mesma área superficial [68]. Utilizando estes dados, obteveram-se histogramas de frequência simples de tamanho de partícula e de grão, em que foram ajustadas curvas de frequência acumulada, para descrever o comportamento da distribuição de tamanho de partícula (DTP) e de grão (DTG), comparando os valores de  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$ .

### 3.3.5. Espectroscopia de impedância

A técnica de espectroscopia de impedância (EI) é muito utilizada para a caracterização das propriedades dielétricas de um material. Esta técnica analisa a amostra considerando-a como parte de um circuito elétrico, composto por capacitores e resistores. Assim, pode-se obter a capacitância e o fator de perda dielétrica do material estudado, utilizando o modelo de capacitores de placas paralelas, como exemplificado no item 2.2, permitindo calcular a constante dielétrica ( $\kappa$ ), por meio da Equação 6. A capacitância foi obtida a partir de medidas de impedância elétrica em função da frequência  $Z(\omega)$ , que é uma grandeza física complexa, em que as partes real e imaginária correspondem diretamente às componentes real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da  $\kappa$  [69].

O fator de dissipação dielétrica,  $\tan\delta$ , que representa a relação entre a energia dissipada e a energia acumulada no dielétrico, como descrito no item 2.1.2, é igual a razão entre as partes imaginária e real da representação complexa da permissividade dielétrica, assim, esta relação pode ser representada em termos de  $\epsilon$  de acordo com a Equação 3.

Para que fossem caracterizadas, as amostras foram previamente preparadas realizando o lixamento e polimento das superfícies, de forma a garantir o paralelismo entre as faces das pastilhas, o que permite serem consideradas capacitores de placas planas paralelas. Então foram depositados eletrodos de ouro sobre as faces das pastilhas, utilizando a metalizadora *Q150R ES* da marca *Quorum*. Utilizou-se um impedancímetro da marca *Keysight*, modelo *E4990A*, para a caracterização dielétrica, obtendo a capacitância ( $C$ ) e fator de perda ( $\tan\delta$ ), em uma faixa de 20,0 Hz a 5,0 MHz a temperatura ambiente, ao ar, para as amostras de  $C_2C_xT_yO$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do coprecipitado

As curvas de análise térmica diferencial (ATD) dos coprecipitados para cada composto, feitas utilizando as distintas atmosferas, ar, He ou H<sub>2</sub>, estão representadas na Figura 7, onde pode-se visualizar e identificar os processos endotérmicos e exotérmicos que ocorreram durante o processo de calcinação dos compostos à base de CCTO.

É possível observar que as ocorrências dos eventos térmicos estão em temperaturas próximas entre os compostos das diferentes estequiometrias e atmosferas analisadas. Apesar de apresentarem diferentes intensidades em toda a faixa de temperatura, até a temperatura de aproximadamente 320 °C todos apresentam um comportamento mais próximos, e a partir dessa temperatura, há uma maior variação da intensidade dos picos e uma ligeira diferença nas temperaturas de início de reação, que podem estar relacionadas a influência da atmosfera.

Os primeiros picos endotérmicos podem ser observados próximos de 130 °C, que são associados a perda de umidade e à desidroxilação de alguns hidróxidos metálicos formados na reação de coprecipitação, que podem ser relacionados com as pequenas perdas mássicas observadas na Figura 8, referente as curvas da análise termogravimétrica (ATG), que exibe cerca de 5 % de perda de massa. Próximo à 240 °C há um pico endotérmico que pode estar relacionado a desidratação do TiO(OH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O formado na reação de coprecipitação. Na faixa de temperatura de 280 até 300 °C ocorreram as mais intensas reações exotérmicas, assim como as maiores perdas mássicas, de aproximadamente 60 %, que são atribuídas às decomposições dos compostos orgânicos e subprodutos das reações, como o NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> [9, 29].

Os eventos exotérmicos que ocorreram na faixa de temperatura de 320 até 620 °C não apresentam variações de massa, podendo estar relacionados a reações de consolidação por oxidação/redução dos óxidos metálicos e a transição de fase de anatase para rutilo do TiO<sub>2</sub>. Os picos exotérmicos observados na faixa de temperatura entre 650 e 720 °C, podem estar associados à formação e cristalização da fase CCTO [9, 29].

Jesurani *et. al* [70] mostraram em seu estudo sobre a evolução das fases de CCTO durante a calcinação, combinando ensaios de análise térmica diferencial, espectroscopia no infravermelho e difratometria de raios-X, que na temperatura de 450 °C ocorre a formação de CuO, na temperatura de 550 °C foram observadas as fase CuO e CaTiO<sub>3</sub> e acima de 650 °C começa a formação da fase CCTO. Tubío *et. al* [71] realizaram a caracterização estrutural por difratometria de raios-X de amostras de soluções precursoras de CCTO obtidas pelo método de sol-gel e calcinadas nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C, revelando que entre 500 e 600 °C

foram observadas as fases anatase ( $\text{TiO}_2$ ),  $\text{CuO}$  e  $\text{CaTiO}_3$ , já em  $700\text{ }^\circ\text{C}$  foram observados picos referentes à fase de CCTO, rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), com redução dos picos de  $\text{CuO}$  e extinção dos picos de  $\text{CaTiO}_3$ , indicando sua reação com  $\text{CuO}$  para a formação do CCTO.

Portanto, foi definida, uma pré-calcinação, a temperatura de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , para promover a decomposição total dos orgânicos presentes, a temperatura de  $720\text{ }^\circ\text{C}$  para o primeiro patamar da calcinação com uma menor taxa de aquecimento, para favorecer as reações de formação das fases em todas as estequiometrias e atmosferas, pois as principais reações relacionadas a oxidação/redução das fases  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaTiO}_3$  e de formação da fase CCTO ocorrem na faixa de temperatura de  $320$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Por fim, o segundo patamar foi definido a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  para garantir que houvesse tempo e temperatura suficientes para que ocorresse a consolidação da fase CCTO.

Figura 7: Análise térmica diferencial dos coprecipitados de  $\text{C}_z\text{C}_x\text{T}_y\text{O}$ .

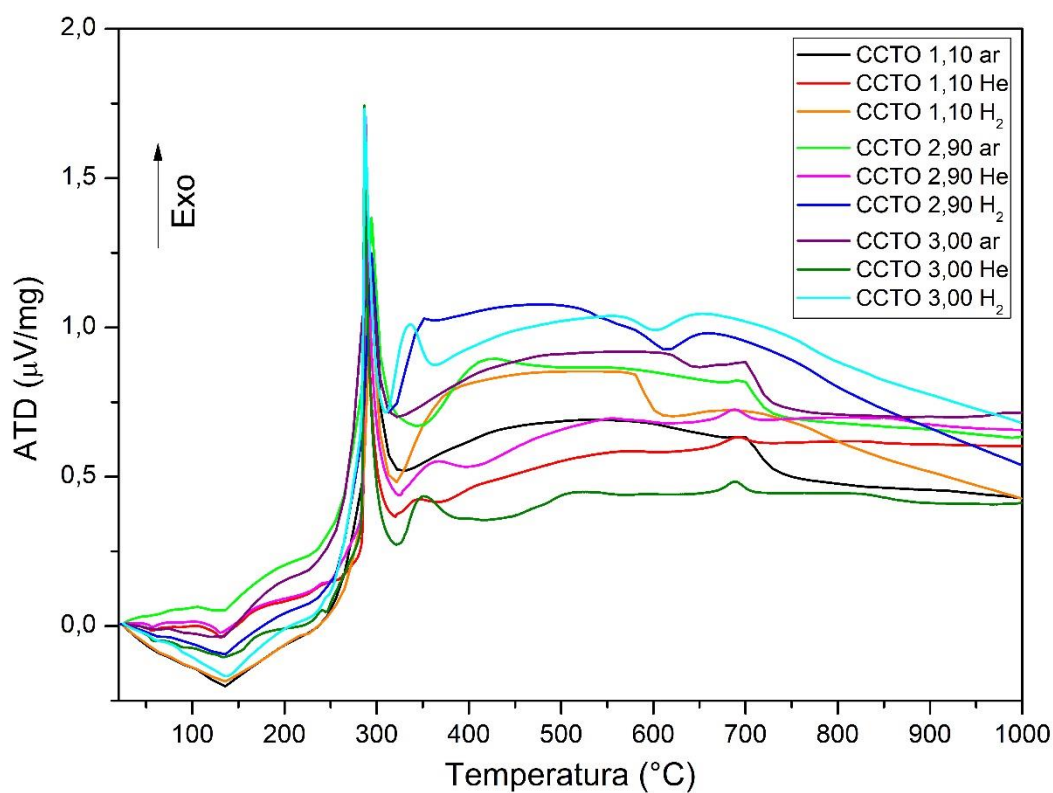
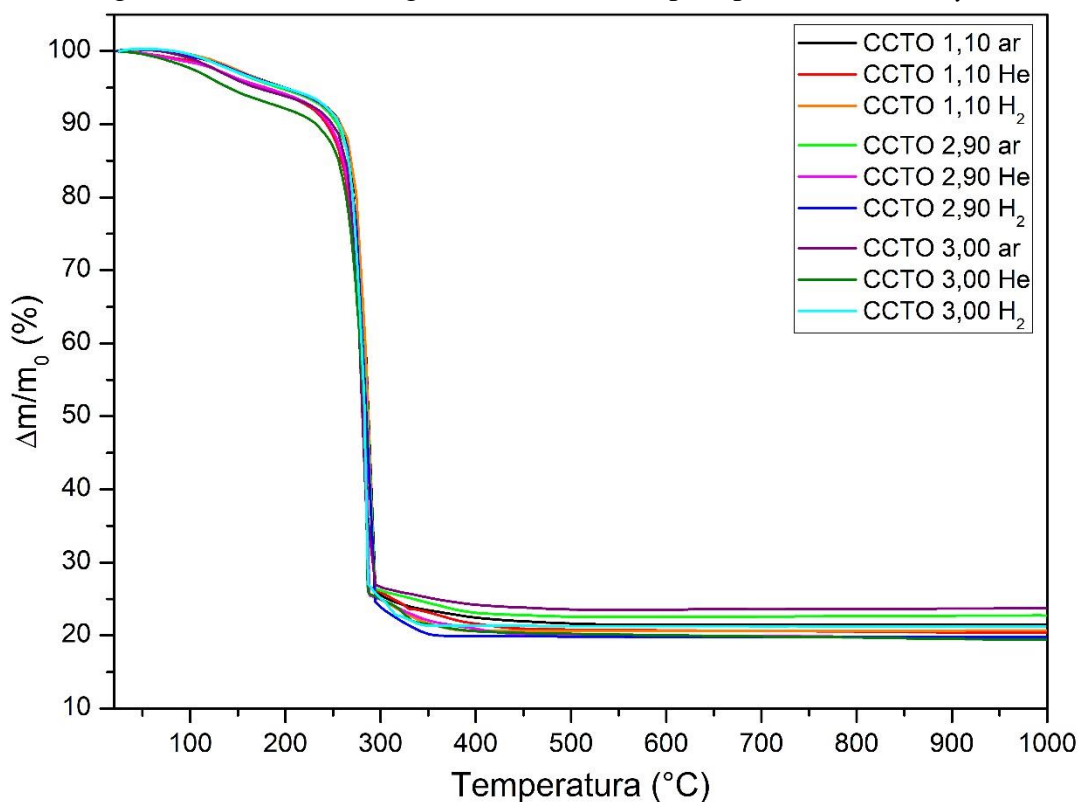


Figura 8: Análises termogravimétricas dos coprecipitados de  $C_zC_xT_yO$ .

## 4.2. Caracterização estrutural por difratometria de raios-X

### 4.2.1. Pó cerâmico

Os difratogramas dos pós cerâmicos à base de CCTO calcinados nas diferentes atmosferas, apresentados na Figura 9, em conjunto com a semiquantificação das fases, exibidas na Figura 10, permitem identificar as fase  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  como a majoritária, em média 78 % em massa; e as fases secundárias,  $CuO$ ,  $TiO_2$  e  $CaTiO_3$ , com em média 8, 6 e 7 %, respectivamente, sendo essas fases comumente obtidas nas cerâmicas à base de CCTO [72–75].

Pode-se perceber que a quantidade das fases varia discretamente, todavia não foi possível definir uma tendência que relacionasse a influência das atmosferas na formação das fases presentes nos pós calcinados. Por outro prisma, quando separadas pelas variações estequiométricas, é possível perceber que os pós cerâmicos da composição estequiométrica ( $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ) apresentaram a menor variação da quantidade de fase de CCTO, aproximadamente 75 % para as 3 atmosferas utilizadas. Já os pós cerâmicos com excesso de cálcio ( $Ca_{1,10}Cu_{3,00}Ti_{4,00}O_{12}$ ), apresentaram as maiores quantidades da fase de CCTO, aproximadamente 82 %, apesar de exibirem uma pequena variação desta fase com as diferentes atmosferas utilizadas. Enquanto os pós produzidos com deficiência estequiométrica de cobre e titânio apresentaram uma grande diferença da quantidade de CCTO em relação às atmosferas

utilizadas na calcinação: ao ar, apresentou 69,6 %, em atmosfera de He, 76,4 %, e de H<sub>2</sub>, 83,8 %.

As variações das semiquantificações das fases presentes nos pós cerâmicos eram esperadas, pois as distintas estequiometrias estudadas influenciam na formação das fases secundárias, uma vez que durante a síntese são adicionadas diferentes quantidades dos reagentes precursores. Conforme mostrado por Yeoh *et. al* [30], que estudou sínteses de pós de CCTO via rota química alterando a estequiometria da solução e seu pH, e obteve cerâmicas com grandes variações das fases secundárias.

Figura 9: Difratogramas dos pós cerâmicos de C<sub>z</sub>C<sub>x</sub>T<sub>y</sub>O calcinados em diferentes atmosferas.

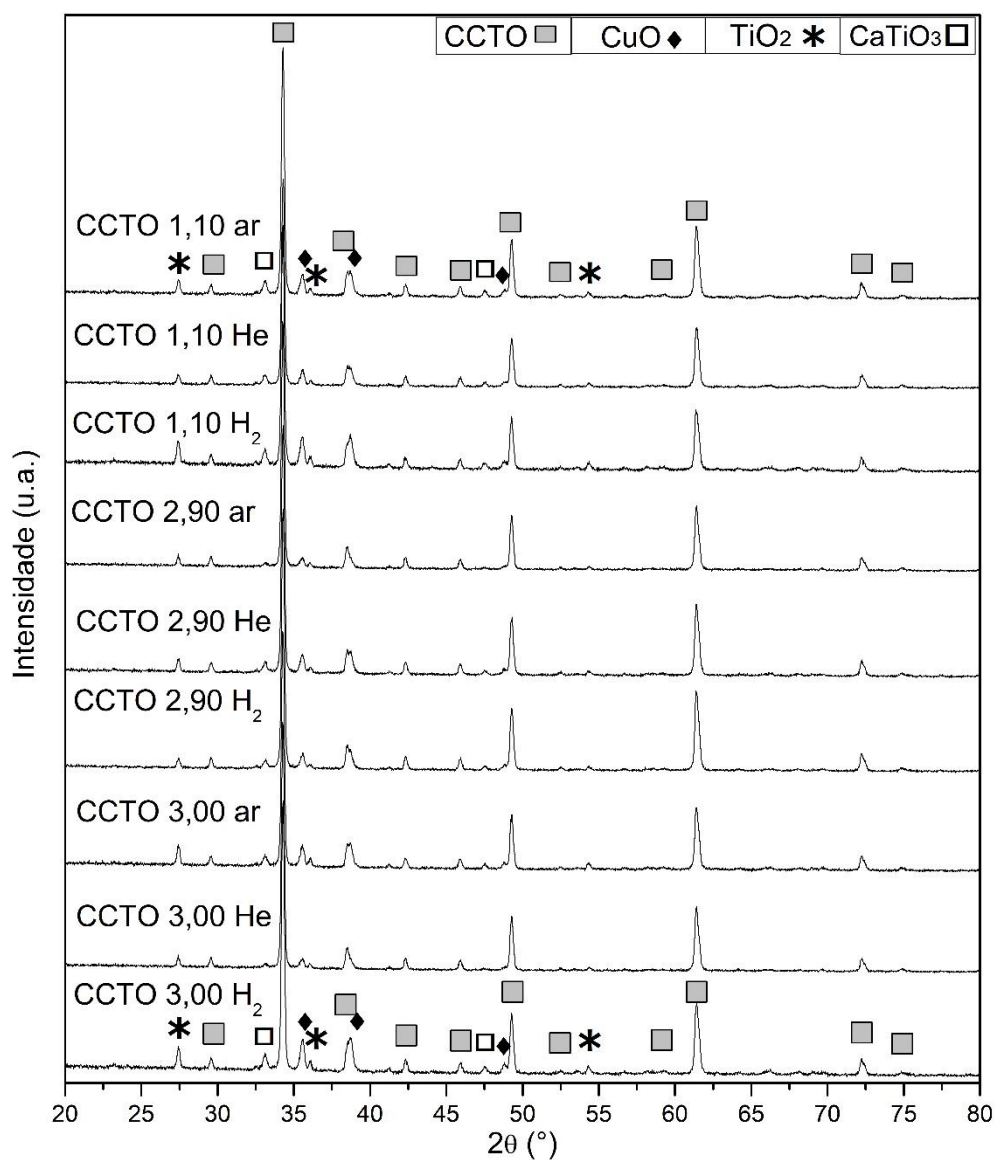
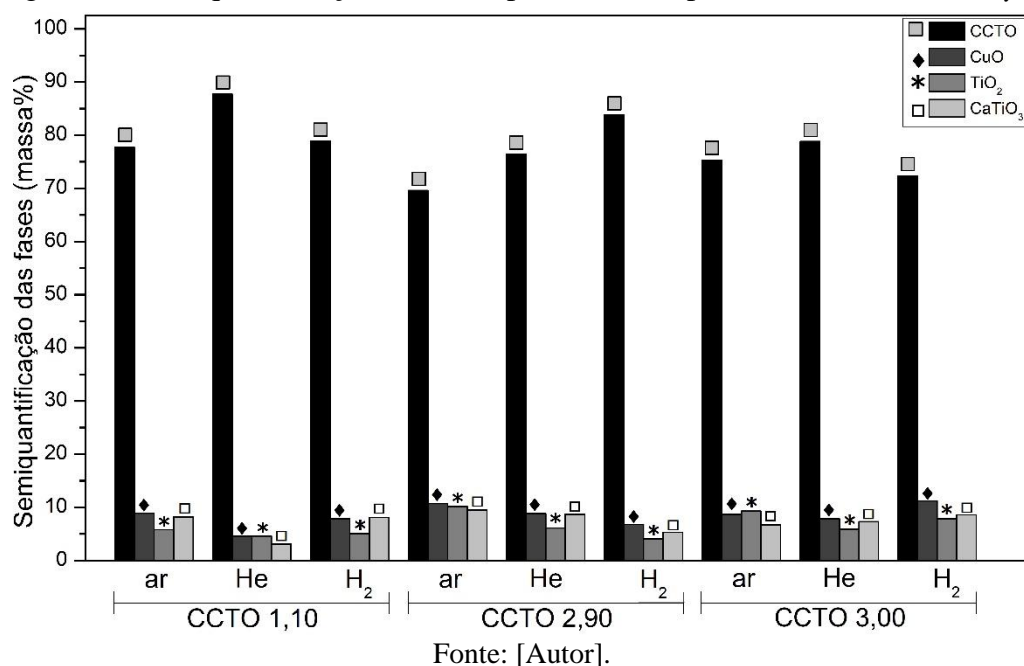


Figura 10: Semiquantificação das fases presentes nos pós calcinados de  $C_2C_xT_yO$ .

#### 4.2.1.1. Tamanho médio de cristalito

A Tabela 1 apresenta o tamanho médio de cristalito das fases identificadas nos pós cerâmicos à base de CCTO. Pode-se verificar que para as diferentes estequiometrias e atmosferas, o tamanho médio de cristalito de cada fase não varia muito, sendo de em média  $50,8 \pm 0,7$  nm para a fase CCTO,  $33,1 \pm 3,3$  nm para fase CuO;  $41,9 \pm 3,6$  nm para fase  $TiO_2$  e  $33,0 \pm 3,3$  nm para fase  $CaTiO_3$ . Os valores calculados para o tamanho de cristalito da fase CCTO não diferem muito da literatura, que variam de 47 a 83 nm para sínteses de reações em estado sólido [76–78], e de 39 a 70 nm para sínteses por rotas químicas [79–81].

Tabela 1: Tamanho médio de cristalito dos pós calcinados de  $C_2C_xT_yO$ .

Composição	Atmosfera	Tamanho médio de cristalito (nm)			
		CCTO	CuO	$TiO_2$	$CaTiO_3$
$Ca_{1,10}Cu_{3,00}Ti_{4,00}O_{12}$	Ar	50,4	39,1	49,0	32,4
	He	50,7	34,8	43,7	32,0
	$H_2$	49,8	33,2	44,0	33,1
$CaCu_{2,90}Ti_{3,75}O_{12}$	Ar	51,6	28,4	42,8	27,9
	He	50,7	29,0	44,4	31,3
	$H_2$	52,0	35,1	53,8	37,5
$CaCu_{3,00}Ti_{4,00}O_{12}$	Ar	51,6	31,2	45,7	38,6
	He	51,0	33,8	47,0	32,5
	$H_2$	50,1	33,3	49,9	31,5

Fonte: [Autor].

#### 4.2.2. Cerâmicas sinterizadas

Primeiramente, deve-se ressaltar que a observação das bases porosas de alumina utilizadas durante o processo de sinterização das amostras permitiu avaliar a formação da fase líquida nas cerâmicas. A 1150 °C, para todas as atmosferas, foi observado que a base porosa de alumina ficou manchada com uma coloração próxima a do CCTO, indicando que ela favoreceu a drenagem parcial da fase líquida gerada nas amostras durante a sinterização. Ademais, todas as cerâmicas sinterizadas a 1150 °C na atmosfera de H<sub>2</sub> apresentaram baixa densidade (aproximadamente 30 %) devido a uma grande expulsão da fase líquida, e ainda, as amostras de CCTO se aderiram à base, como mostra a Figura 11, que traz a composição CCTO 2,90 como exemplo. Por essa razão, tais amostras não foram utilizadas nas caracterizações estrutural, microestrutural e dielétrica.

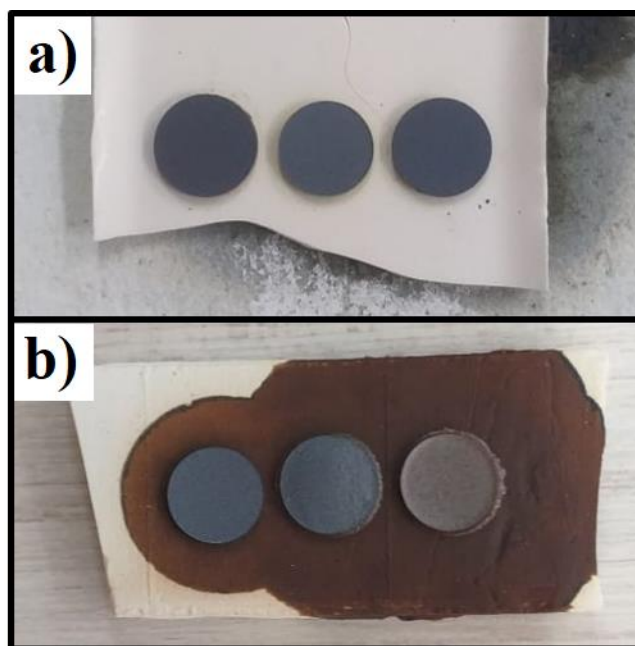
Figura 11: Pastilhas de CCTO 2,90 H<sub>2</sub> sinterizadas a 1150 °C que se aderiram à base de sinterização.



Fonte: [Autor].

O mesmo não foi observado para as bases após a sinterização em 1050 °C (Figura 12 a)), indicando que não foi gerada, a esta temperatura, a mesma quantidade de fase líquida. A Figura 12 b) apresenta o aspecto da base de alumina manchada pela fase líquida das amostras após a sinterização a 1150 °C, trazendo com exemplo as amostras CCTO 1,10, CCTO 2,90 e CCTO 3,00, respectivamente, sinterizadas ao ar, e, sendo assim, as caracterizações não permitem definir com precisão a quantidade das fases cristalinas na cerâmica.

Figura 12: Bases e amostras utilizadas na sinterização ao ar a a) 1050 °C e b) 1150 °C.



Fonte: [Autor].

Os difratogramas para as cerâmicas sinterizadas a 1050 e a 1150 °C, apresentados nas Figuras 13 e 14, respectivamente, permitiram identificar que as fases cristalinas presentes são as mesmas que estão nos pós cerâmicos. Nos difratogramas das pastilhas sinterizadas nota-se o aumento da intensidade dos picos das fases secundárias com o aumento da temperatura de sinterização. A semiquantificação das fases secundárias, apresentadas nas Figuras 15 e 16, indica que o aumento da temperatura da calcinação para a sinterização favorece a formação da fase principal de CCTO. Contudo, o aumento da temperatura de sinterização pode favorecer reações de decomposição do CCTO, provocando o aumento das fases secundárias [41, 63, 82].

Todas as cerâmicas sinterizadas a 1050 °C exibiram aproximadamente 97 % da fase de CCTO, e não foi observada a drenagem da fase líquida para a base de sinterização, enquanto, mesmo com a drenagem das fases secundárias, para as cerâmicas sinterizadas a 1150 °C foram identificadas maiores concentrações das fases secundárias. As amostras CCTO 1,10 He e CCTO 3,00 He, que possuem as menores quantidades da fase majoritária, com 86,3 e 87,3 %, respectivamente, e em relação as fases secundárias, a cerâmica CCTO 1,10 He apresentou 2,2 % de CuO, 3,7 % de TiO<sub>2</sub> e 7,8 % de CaTiO<sub>3</sub> e a cerâmica CCTO 3,00 He apresentou 3,3 % de CuO, 7,5 % de TiO<sub>2</sub> e 1,8 % de CaTiO<sub>3</sub>, enquanto as demais cerâmicas apresentaram acima de 94 % da fase CCTO.

Yuan [83] realizou estudos, por meio da difratometria de raios-X, sobre a estrutura de pós à base de CCTO obtidos por reação em estado sólido sinterizados em diferentes temperaturas. Foi observada uma redução da intensidade dos picos das fases secundárias

quando a temperatura de sinterização variou de 925 até 1050 °C e, por outro prisma, aumentou novamente para cerâmicas sinterizadas a 1100 °C. Um comportamento similar também foi relatado por Najafabadi *et. al* [84], que calcinaram pós de CCTO, obtidos pelo método sol-gel, variando a temperatura de calcinação de 850 a 1250 °C, e observaram em seus difratogramas que as intensidades dos picos relativos as fases secundárias são reduzidas com o aumento da temperatura de calcinação até 1100 °C, e voltam a apresentar maiores intensidades para temperaturas de calcinação acima de 1150 °C.

Portanto, assume-se que, a temperatura de calcinação escolhida não foi suficiente para que todas as reações de cristalização da fase CCTO ocorressem, resultando em pós cerâmicos que ainda apresentavam quantidades remanescentes das fases secundárias formadas nas reações de coprecipitação e calcinação, porém, a temperatura de sinterização de 1050 °C favoreceu a finalização das reações de cristalização, em que as cerâmicas obtidas foram as que apresentação maior quantificação da fase cristalina CCTO ( $\approx 97\%$ ). Ademais, no processo de sinterização na temperatura de 1050 °C não se averigou uma influência expressiva da atmosfera utilizada nesse tratamento térmico.

Sob outra vertente, com o aumento da temperatura de sinterização para 1150 °C, possivelmente, ocorre a decomposição da fase CCTO, uma vez que as bases porosas de sinterização foram manchadas pela absorção de fase líquida. Outrossim, nessa temperatura verificou-se forte influência da atmosfera de sinterização, uma vez que as atmosferas utilizadas reduzem a pressão parcial de O<sub>2</sub> durante tal tratamento térmico [33]. Assim, as cerâmicas sinterizadas em atmosfera de He apresentaram maiores concentrações das fases secundárias do que as sinterizadas ao ar atmosférico, enquanto as amostras que foram sinterizadas na atmosfera de H<sub>2</sub>, atmosfera redutora, foram totalmente decompostas, devido ao favorecimento da reação de decomposição do CCTO nas fases secundárias.

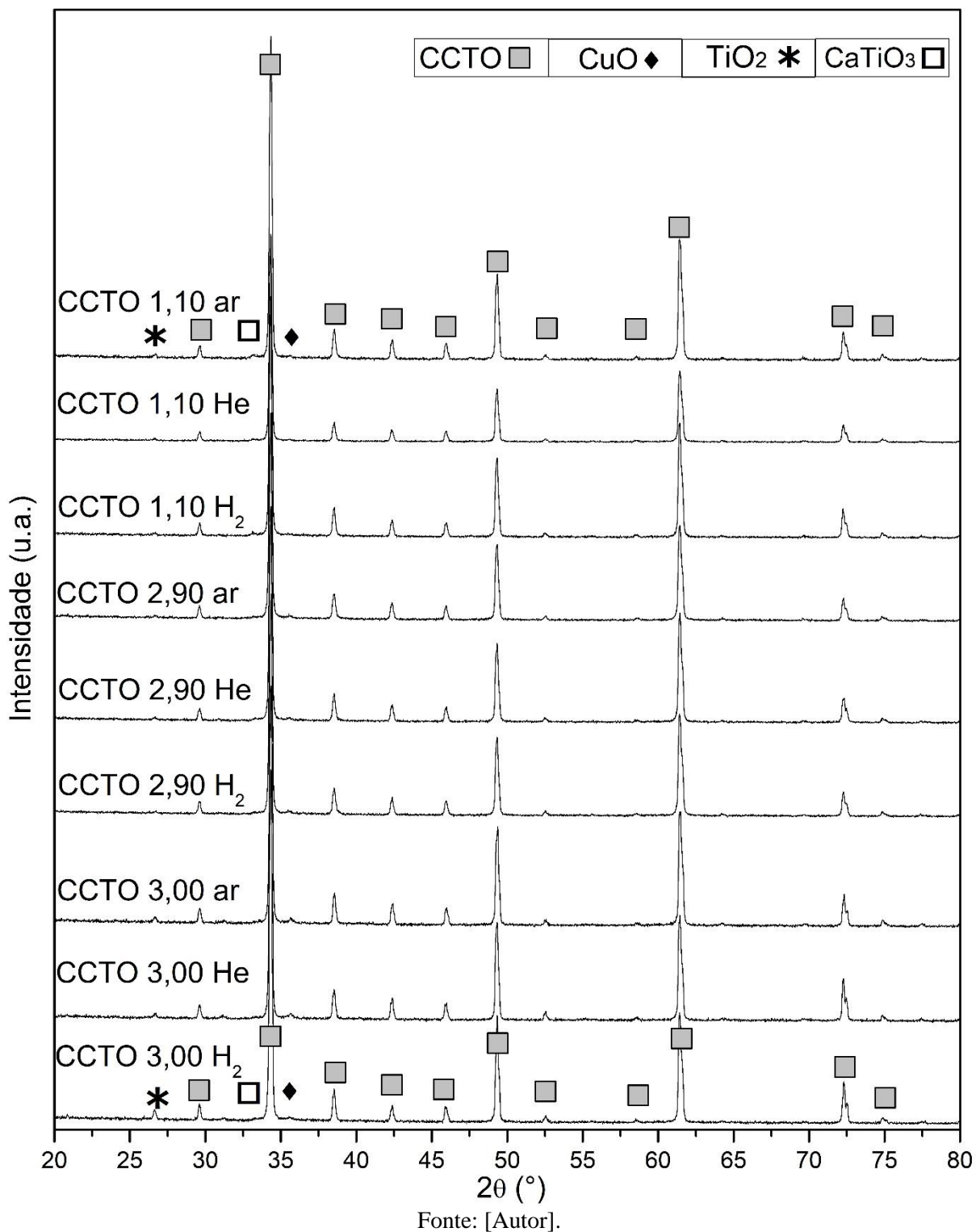
Figura 13: Difratograma das cerâmicas de  $C_zC_xT_yO$  sinterizadas a 1050 °C em diferentes atmosferas.

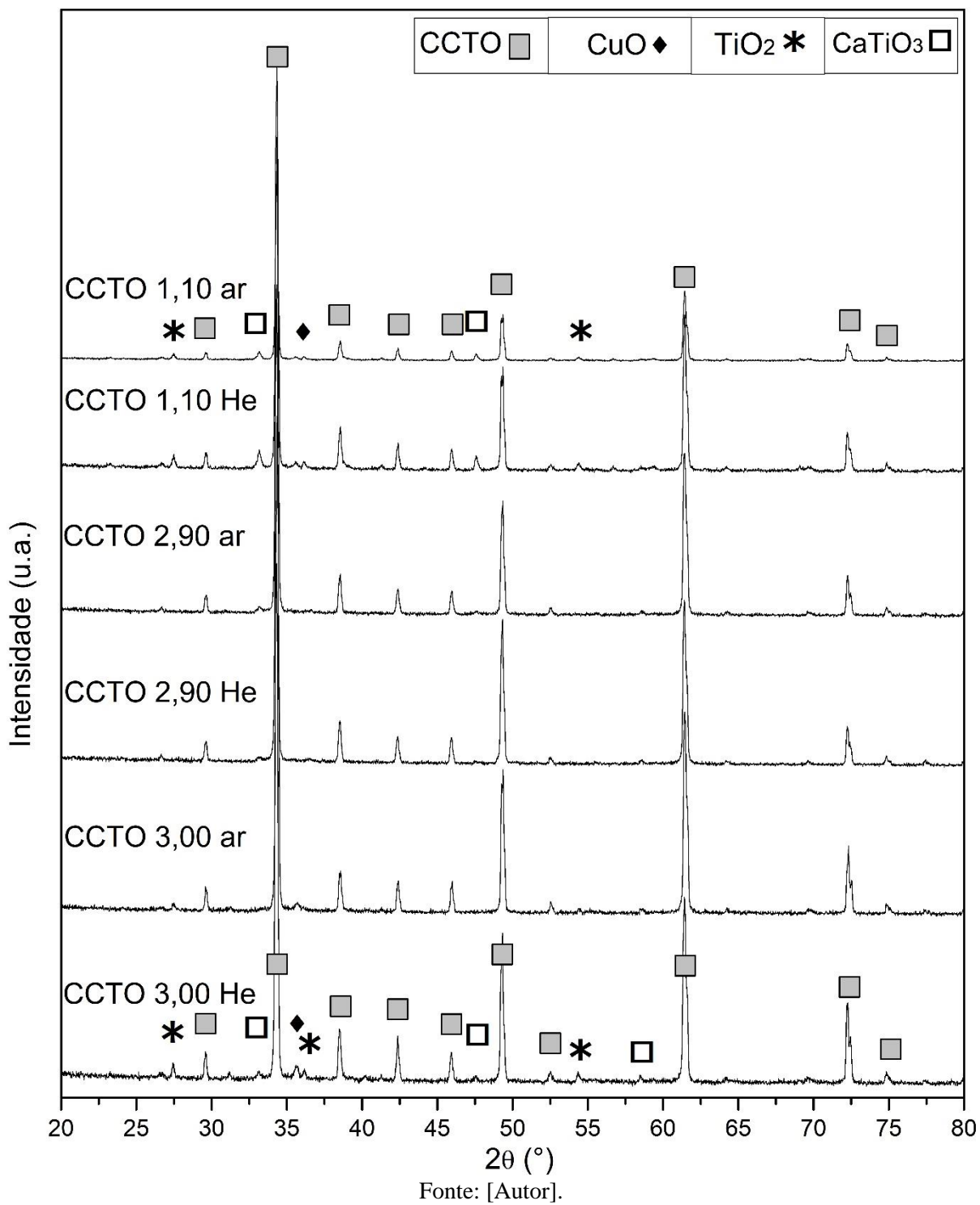
Figura 14: Difratograma das cerâmicas de  $C_zC_xT_yO$  sinterizadas a 1150 °C em diferentes atmosferas.

Figura 15: Semiquantificação das fases presentes nas cerâmicas de  $C_zC_xT_yO$  sinterizadas a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ .

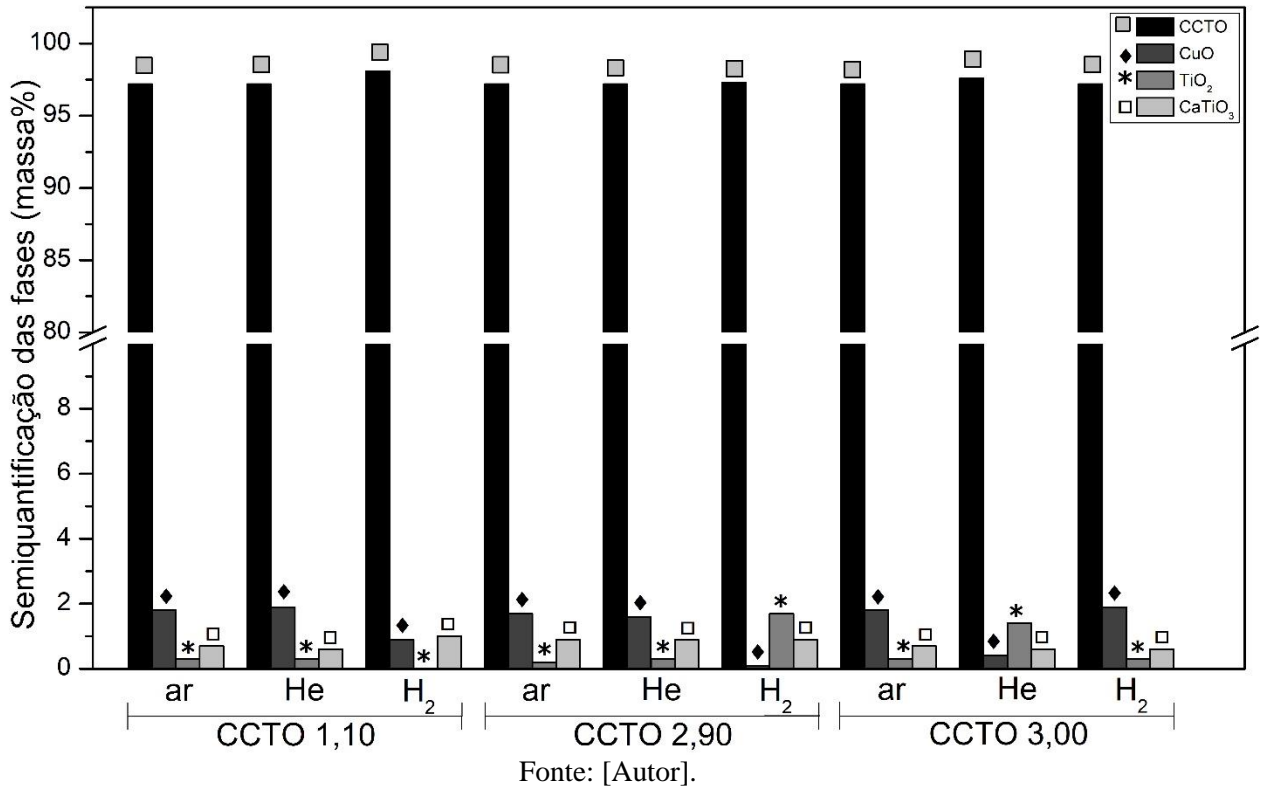
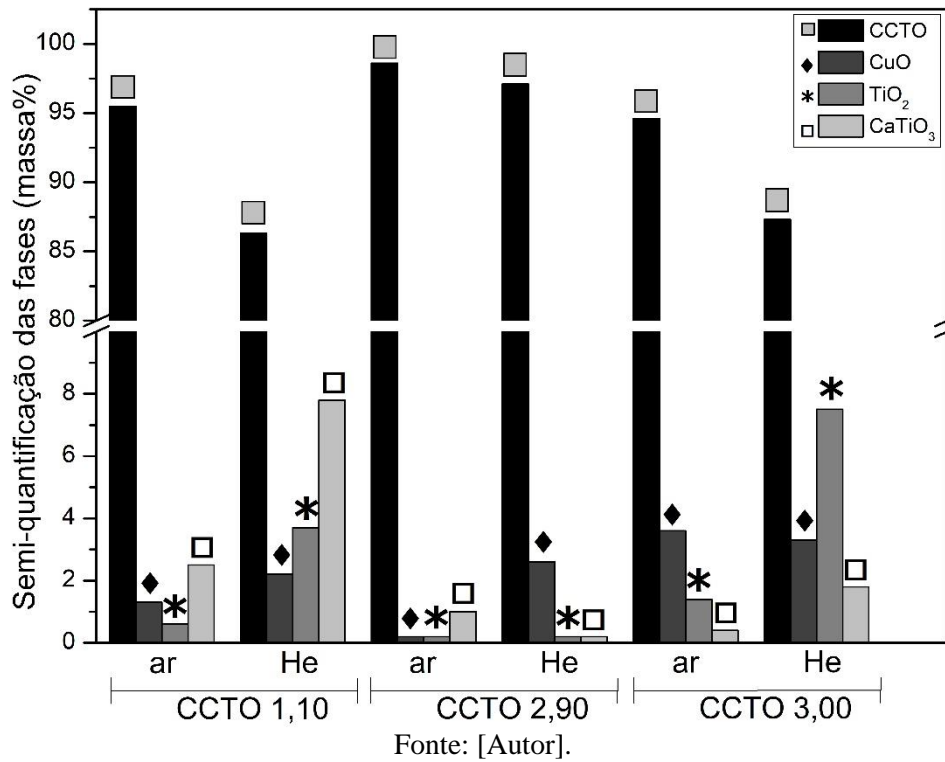


Figura 16: Semiquantificação das fases presentes nas cerâmicas de  $C_zC_xT_yO$  sinterizadas a  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ .



### 4.3. Avaliação da densidade das cerâmicas

#### 4.3.1. Avaliação da densidade teórica dos compostos de $C_zC_xT_yO$

As densidades teóricas ( $\rho_t$ ) dos pós cerâmicos utilizados para a confecção das pastilhas à verde e das cerâmicas sinterizadas, que foram calculadas conforme o item 3.3.3, e estão exibidas na Tabela 2, não diferem muito da densidade teórica do CCTO (5,05 g/cm<sup>3</sup>). As menores densidades teóricas foram calculadas para as pastilhas CCTO 1,10 He 1150 °C, e CCTO 3,00 ar 1150 °C, com respectivamente 4,97 e 5,01 g/cm<sup>3</sup>, sendo também as amostras que apresentaram as menores quantificações da fase principal.

Tabela 2: Densidade teórica das pastilhas à verde e sinterizadas.

Composição	Temperatura de sinterização (°C)	Atmosfera	$\rho_t$ (g/cm <sup>3</sup> )	
			Pó cerâmico	Cerâmica sinterizada
Ca <sub>1,10</sub> Cu <sub>3,00</sub> Ti <sub>4,00</sub> O <sub>12</sub>	1050	ar	5,08	5,05
		He	5,05	5,07
		H <sub>2</sub>	5,04	5,05
	1150	ar	5,08	5,03
		He	5,05	4,97
		H <sub>2</sub>	5,06	5,03
CaCu <sub>2,90</sub> Ti <sub>3,75</sub> O <sub>12</sub>	1050	ar	5,03	5,06
		He	5,04	5,06
		H <sub>2</sub>	5,06	5,03
	1150	ar	5,03	5,04
		He	5,04	5,09
		H <sub>2</sub>	5,04	5,09
CaCu <sub>3,00</sub> Ti <sub>4,00</sub> O <sub>12</sub>	1050	ar	5,03	5,07
		He	5,04	5,07
		H <sub>2</sub>	5,06	5,04
	1150	ar	5,03	5,09
		He	5,04	5,01
		H <sub>2</sub>	5,04	5,01

Fonte: [Autor].

#### 4.3.2. Determinação das densidades geométricas

##### 4.3.2.1. Densidade geométrica à verde

As densidades à verde das pastilhas que foram confeccionadas para serem utilizadas em cada uma das condições de sinterização (temperatura e atmosfera) estão exibidas na Tabela 3. Foram obtidas densidades geométricas relativas que variaram de 49,9 a 52,9 %, valores os quais estão dentro do previsto para amostras à verde, uma vez que o método de prensagem gera amostras com alta porosidade aberta [13].

Tabela 3: Densidade geométrica e geométrica relativa das pastilhas à verde de CCTO.

Composição	Futuras condições de sinterização		$\rho_g$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{gr}$ (%)
	Temperatura (°C)	Atmosfera		
Ca <sub>1,10</sub> Cu <sub>3,00</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	1050	ar	2,60 ± 0,03	51,2
		He	2,62 ± 0,03	51,7
		H <sub>2</sub>	2,65 ± 0,03	52,5
	1150	ar	2,63 ± 0,03	52,0
		He	2,53 ± 0,03	49,9
CaCu <sub>2,90</sub> Ti <sub>3,75</sub> O <sub>12</sub>	1050	ar	2,68 ± 0,03	52,9
		He	2,53 ± 0,03	50,1
		H <sub>2</sub>	2,60 ± 0,03	51,7
	1150	ar	2,64 ± 0,03	52,4
		He	2,63 ± 0,03	51,9
CaCu <sub>3,00</sub> Ti <sub>4,00</sub> O <sub>12</sub>	1050	ar	2,63 ± 0,03	52,0
		He	2,63 ± 0,03	51,8
		H <sub>2</sub>	2,64 ± 0,03	52,2
	1150	ar	2,64 ± 0,03	52,2
		He	2,66 ± 0,03	52,6

Fonte: [Autor].

#### 4.3.2.2. Densidades geométrica e aparente das pastilhas sinterizadas

A Tabela 4 exibe as densidades geométricas ( $\rho_g$ ), aparente ( $\rho_a$ ) e relativas ( $\rho_{gr}$  e  $\rho_{ar}$ ) das pastilhas sinterizadas de CCTO. Em relação a  $\rho_{gr}$ , as amostras CCTO 1,10 e 2,90 sinterizadas a 1050 °C apresentaram as menores densificações, abaixo de 87 %. Como mostrado por Riquet *et. al* [72], que por meio de ensaios de dilatométrica mostraram que há um grande aumento da densidade das cerâmicas, que aproximadamente até 950 °C apresentavam 60 % de densificação, atingindo 90 % para cerâmicas sinterizadas a 1100 °C. Eles também mostraram em seu estudo que a densificação das cerâmicas está diretamente relacionada com o crescimento dos grãos, que também geram impactos nas propriedades dielétricas do CCTO.

Quando comparadas com as densidades aparente relativa ( $\rho_{ar}$ ) das pastilhas, pode-se perceber que as cerâmicas apresentam densidades ligeiramente maiores quando comparadas com a densidade geométrica, mostrando a presença de poros abertos. Novamente, deve-se ressaltar que durante o processo de sinterização a 1150 °C houve a exclusão da fase líquida, o que gerou porosidade nas amostras, alterando a densidade das cerâmicas. Para as amostras de CCTO 1,10 e 2,90 houve uma menor densificação e menor crescimento de grãos, como será mostrado no item 4.4.2 através da avaliação da distribuição de tamanho de grão.

Tabela 4: Densidade geométrica, aparente e relativa das pastilhas sinterizadas de CCTO.

Composição	Temperatura de sinterização (°C)	Atmosfera	$\rho_g$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{gr}$ (%)	$\rho_a$ ( $\pm \times 10^{-3}$ g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{ar}$ (%)
Ca <sub>1,10</sub> Cu <sub>3,00</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	1050	Ar	4,14 ± 0,12	82,0	4,18 ± 0,92	82,7
		He	3,89 ± 0,11	76,7	4,00 ± 0,90	79,0
		H <sub>2</sub>	4,15 ± 0,11	82,1	4,15 ± 1,07	82,1
	1150	Ar	4,28 ± 0,13	85,0	4,62 ± 1,05	91,8
		He	4,33 ± 0,14	87,1	4,31 ± 1,28	86,6
CaCu <sub>2,90</sub> Ti <sub>3,75</sub> O <sub>12</sub>	1050	Ar	3,66 ± 0,09	75,1	3,80 ± 0,84	75,1
		He	3,98 ± 0,11	78,6	4,00 ± 0,89	79,0
		H <sub>2</sub>	4,31 ± 0,11	85,7	4,42 ± 1,17	87,9
	1150	Ar	4,59 ± 0,14	91,0	4,72 ± 1,16	93,6
		He	4,51 ± 0,15	88,6	4,55 ± 1,09	89,3
CaCu <sub>3,00</sub> Ti <sub>4,00</sub> O <sub>12</sub>	1050	Ar	4,72 ± 0,14	93,1	4,73 ± 1,05	93,4
		He	4,21 ± 0,13	83,1	4,69 ± 1,04	92,4
		H <sub>2</sub>	4,82 ± 0,14	95,7	4,88 ± 1,20	96,9
	1150	Ar	4,63 ± 0,14	90,9	4,71 ± 1,09	92,6
		He	4,56 ± 0,14	90,9	4,46 ± 1,08	88,9

Fonte: [Autor].

A densidade é o resultado da presença ou não de poros, mas também depende das quantidades e de quais fases estão presentes na cerâmica. Não se observa uma tendência clara do comportamento de densificação em função da composição das amostras ou da temperatura e atmosfera utilizadas na sinterização.

#### 4.4. Caracterização micrográfica

##### 4.4.1. Pós calcinados

As Figuras 17 a 25 exibem em a) as micrografias dos pós calcinados a 850 °C por 5 horas e em b) as curvas de distribuição de tamanho de partícula (DTP). As partículas observadas apresentam um formato esférico, com grande tendência de aglomeração. As DTPs apresentam grande dispersão, variando em média de  $D_{10} = 114$  nm a  $D_{90} = 246$  nm, como esperado para pós que foram sintetizados pela rota de coprecipitação [51, 54].

Não foi possível observar uma tendência em relação à estequiometria ou atmosferas utilizadas, sendo que a amostra CCTO 2,90 ar apresentou a distribuição mais estreita, com  $D_{10} = 71$  nm,  $D_{50} = 118$  nm e  $D_{90} = 171$  nm. Já a amostra CCTO 2,90 He teve a distribuição mais larga,  $D_{10} = 174$  nm,  $D_{50} = 236$  nm e  $D_{90} = 347$  nm.

Figura 17: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 1,10 ar e b) sua DTP.

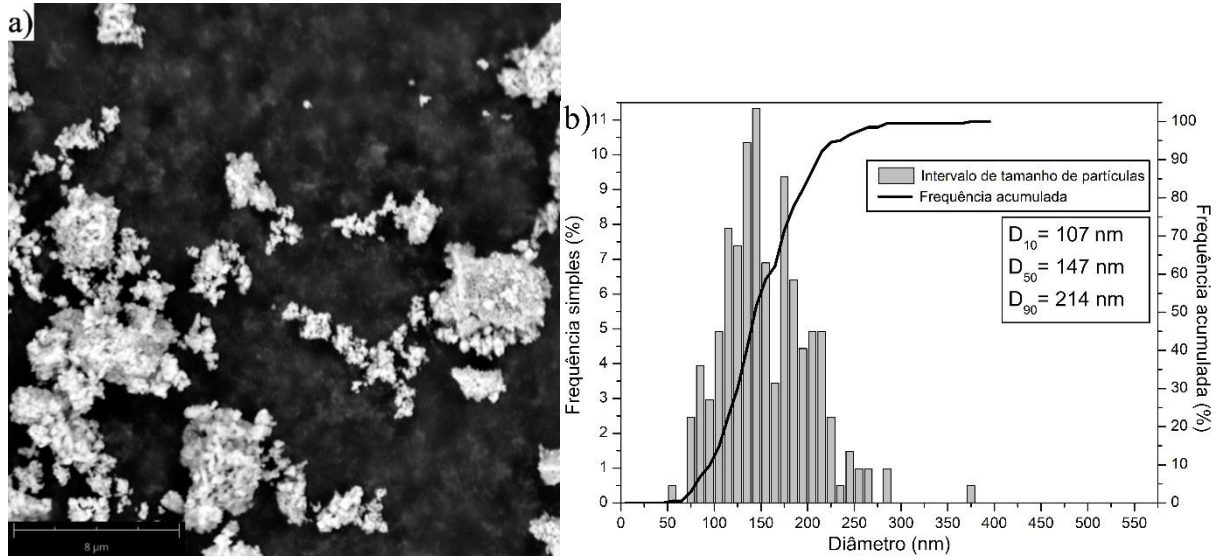


Figura 18: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 1,10 He e b) sua DTP.

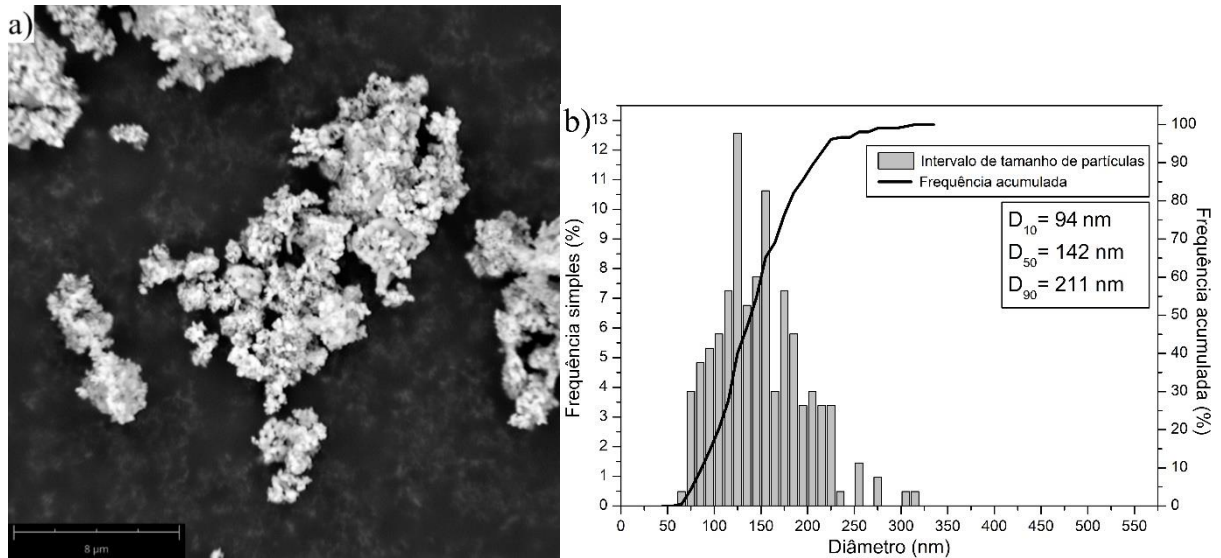


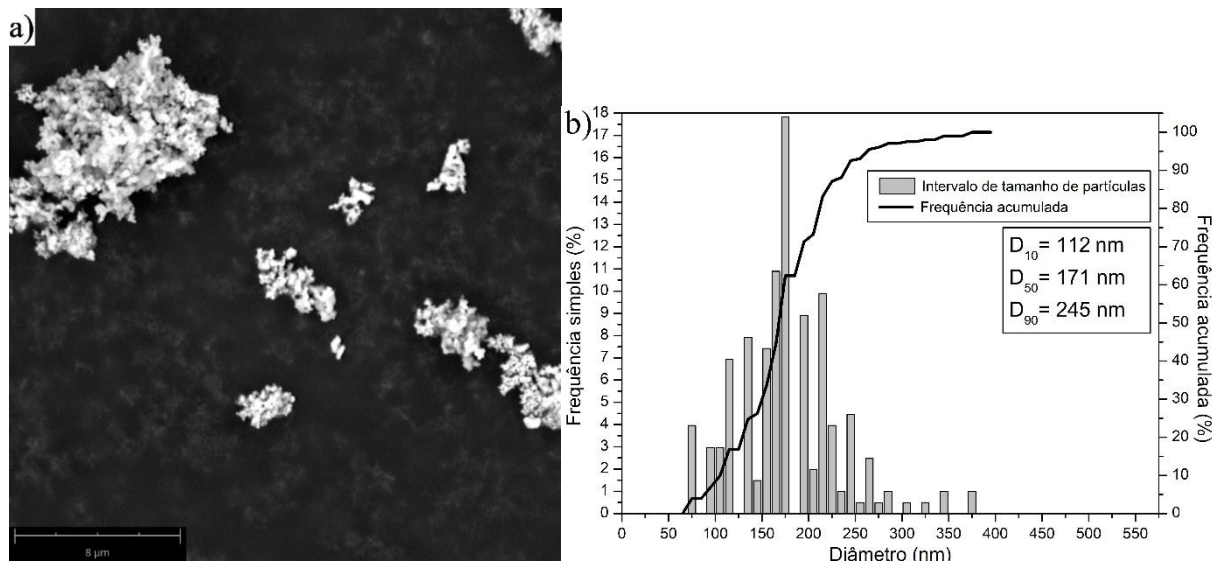
Figura 19: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 1,10 H<sub>2</sub> e b) sua DTP.

Figura 20: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 2,90 ar e b) sua DTP.

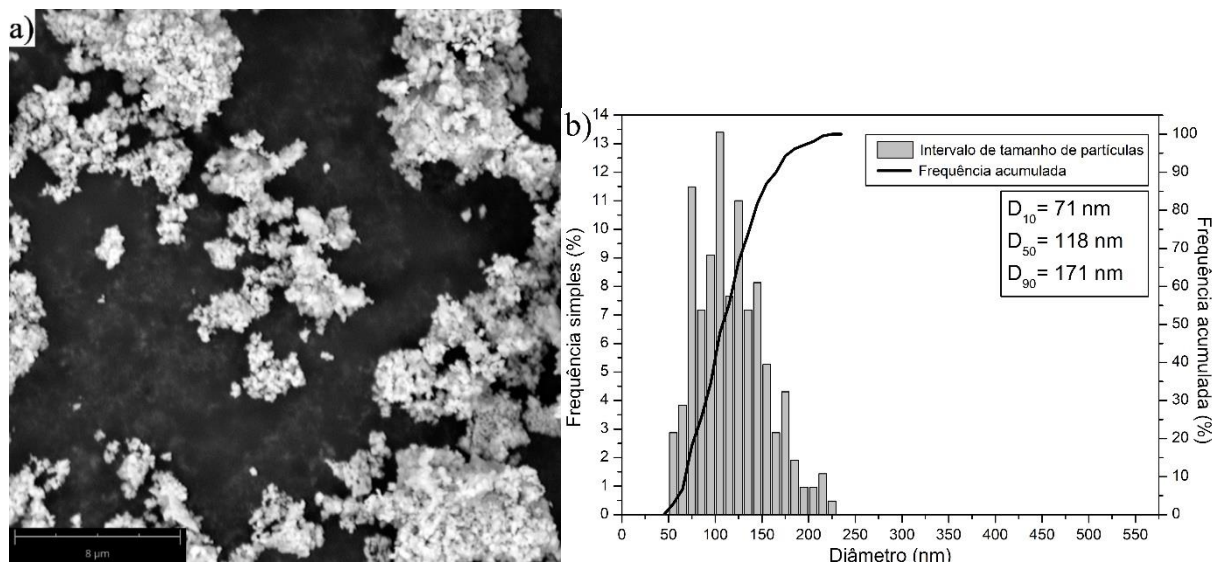


Figura 21: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 2,90 He e b) sua DTP.

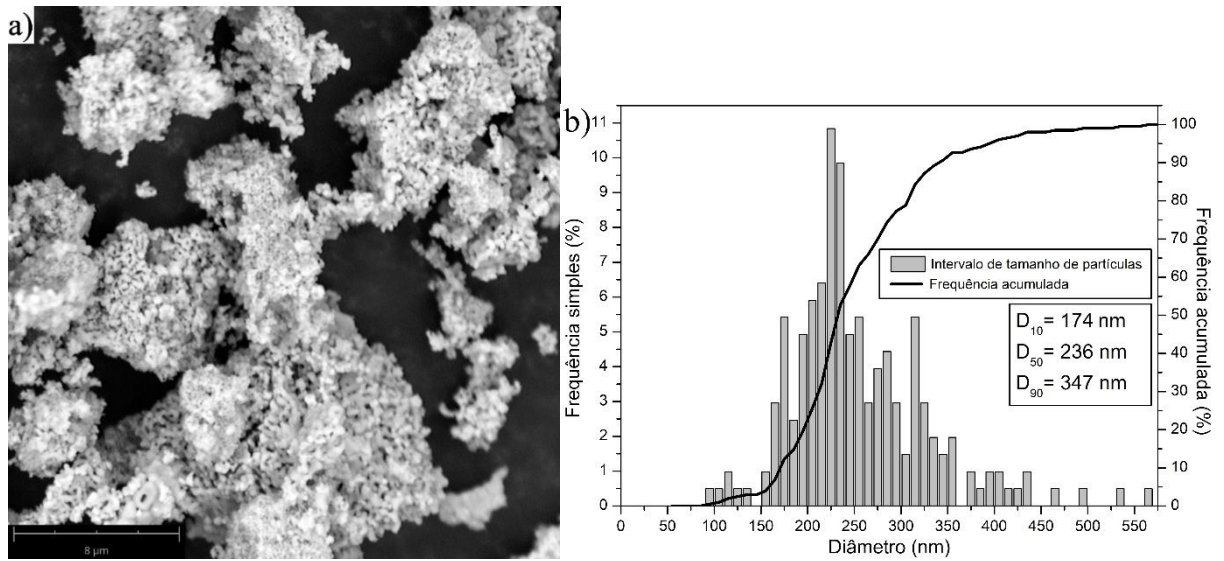
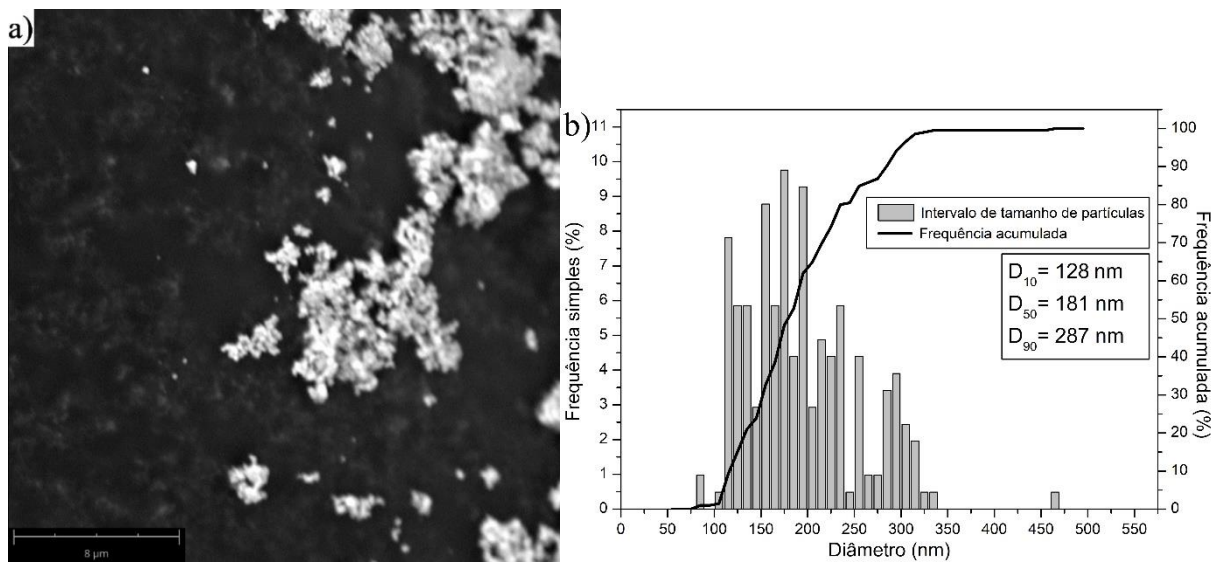
Figura 22: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 2,90 H<sub>2</sub> e b) sua DTP.

Figura 23: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 3,00 ar e b) sua DTP .

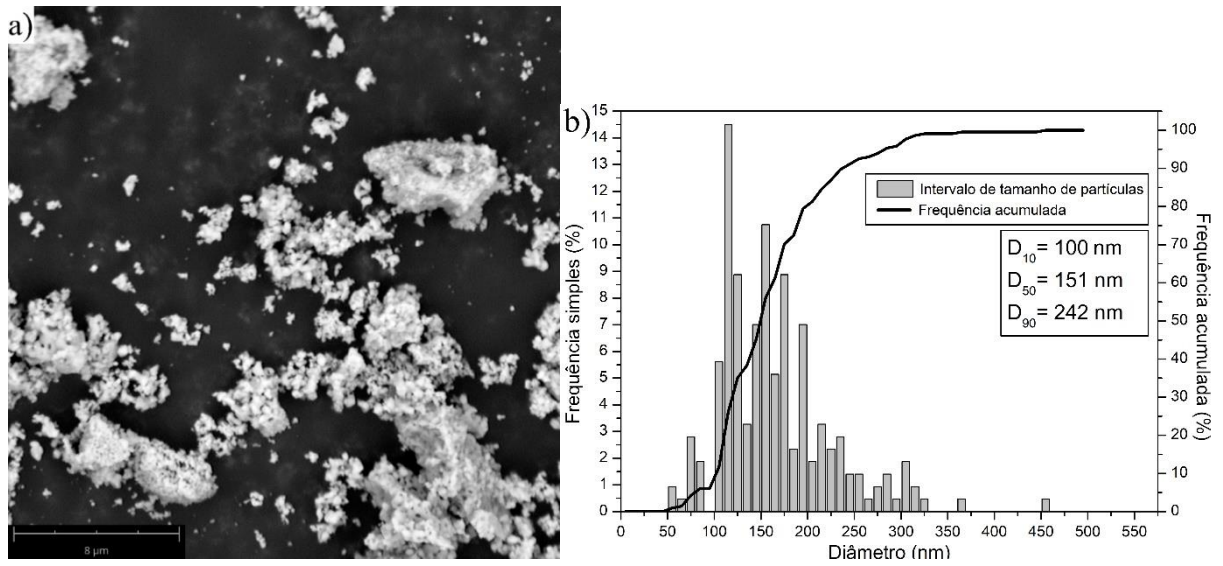


Figura 24: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 3,00 He e b) sua DTP.

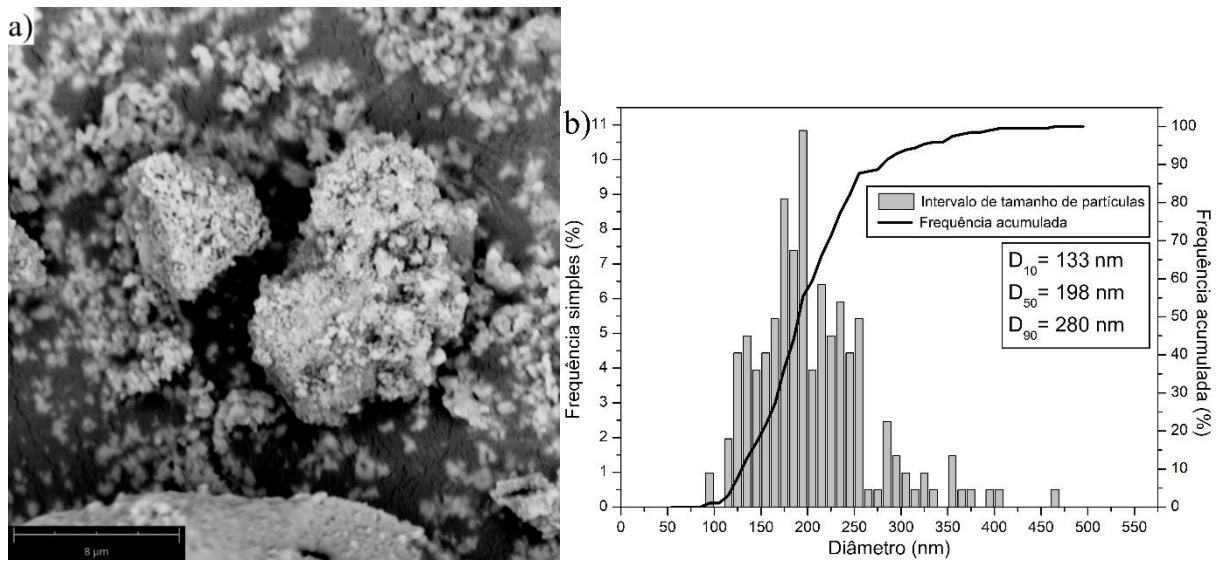
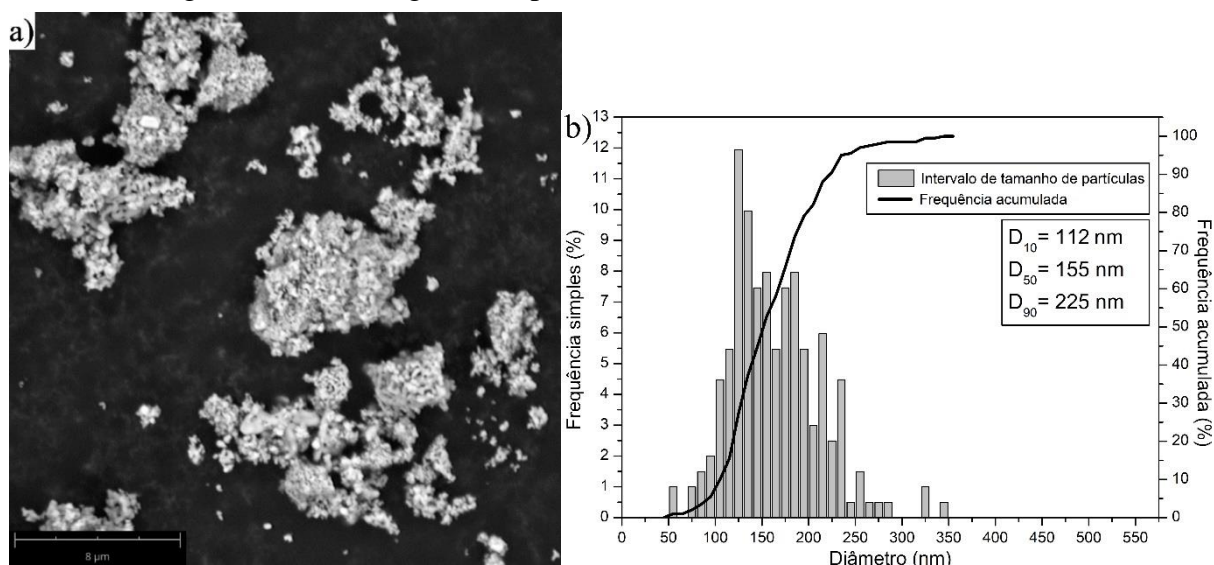


Figura 25: a) Micrografia do pó cerâmico CCTO 3,00 H<sub>2</sub> e b) sua DTP.

Fonte: [Autor].

#### 4.4.2. Cerâmicas sinterizadas

As micrografias das fraturas obtidas para as amostras sinterizadas a 1050 °C estão exibidas nas Figuras 26 a 34 representadas em a), e acompanhadas de gráficos b) contendo seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de grão (DTG) e curva de frequência acumulada.

Pode-se observar, nas cerâmicas CCTO 1,10 e CCTO 2,90, a presença de grão maiores com forma irregular, rodeados de grão menores de formato esférico, e a DTG mostra uma distribuição estreita de grão pequenos, com D<sub>90</sub> menores que 4,76 µm e D<sub>50</sub> menores que 1,93 µm. Quando comparadas as micrografias das amostras de CCTO 3,00, nota-se um grande aumento do tamanho dos grãos, porém ainda há a presença de grão menores, confirmados pelos gráficos de DTG. Nota-se o aparecimento da fase CuO-TiO<sub>2</sub> nos contornos de grão, que apresenta cor diferente, devido a diferença de contraste referente a utilização de elétrons retroespalhados, que durante a sinterização se tornam líquidas, favorecendo o mecanismo *Ostwald ripening*, no qual os grãos maiores crescem consumindo os menores, gerando cerâmicas com grãos maiores e DTG mais larga [14, 85]. Entretanto, a temperatura não foi suficiente para um grande crescimento dos grãos, resultando em muitos poros, consequentemente cerâmicas com menores densidades.

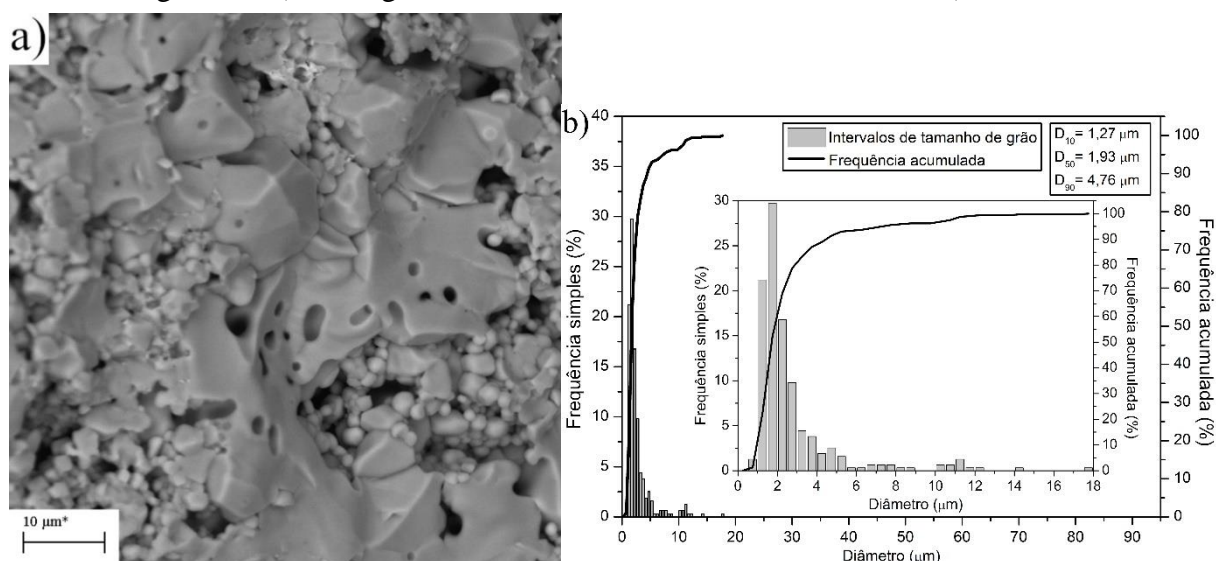
Resultados similares foram encontrados por Riquet *et. al* [72], que em um estudo sobre a densificação de cerâmicas de CCTO, reportaram a relação entre a temperatura de sinterização com o crescimento de grão e densidade, para cerâmicas sinterizadas em temperaturas de 1000 até 1100 °C. As cerâmicas sinterizadas até 1080 °C apresentaram densidades inferiores a 80 %

e apresentaram distribuição de tamanho de grão estreita e tamanho médio próximos de 1,3  $\mu\text{m}$ . As cerâmicas sinterizadas acima de 1090  $^{\circ}\text{C}$  apresentaram tamanho de grãos maiores e a presença da fase secundária rica em Cu nos contornos, mostrando que o crescimento do grão de CCTO é fortemente influenciado pela presença da fase secundária rica em Cu, que se precipita nos contornos de grão.

Analisando por um outro ângulo, as cerâmicas  $\text{Ca}_{1,10}\text{Cu}_{3,00}\text{Ti}_{4,00}\text{O}_{12}$ , que foram produzidas com um acréscimo estequiométrico de íons de  $\text{Ca}^{2+}$ , pode-se considerar que ao final da síntese há, na verdade, uma deficiência dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ . Portanto, as cerâmicas CCTO 1,10 e CCTO 2,90 apresentam menores quantidades de cátions de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  que as cerâmicas CCTO 3,00, então, as cerâmicas com deficiência estequiométrica possuem menores concentrações desses cátions, que estariam disponíveis para a precipitação nos contornos de grão, principalmente, durante a sinterização a 1050  $^{\circ}\text{C}$ , desfavorecendo a sinterização via fase líquida. A temperatura de fusão do  $\text{CuO}$  é de 1083  $^{\circ}\text{C}$  e do  $\text{TiO}_2$  é de 1825  $^{\circ}\text{C}$  [86], porém a fração molar  $\text{CuO}$ -16,7 %  $\text{TiO}_2$  representa o ponto eutético do diagrama de fases  $\text{CuO}$ - $\text{TiO}_2$  em aproximadamente 920  $^{\circ}\text{C}$  [87], e o eutético será formado quando a temperatura de sinterização for suficiente para favorecer a decomposição da fase primária CCTO, precipitando as fase  $\text{CuO}$  e  $\text{TiO}_2$ .

Por fim, é proposto que a diferença de tamanho de grãos das cerâmicas CCTO 1,10 e 2,90 para as cerâmicas CCTO 3,00 está relacionada com a disponibilidade dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  para a formação da fase líquida durante a sinterização, que podem ser visualizadas nas Figuras 32, 33 e 34 com uma tonalidade de cinza mais clara, resultando em cerâmicas com tamanho de grão visivelmente maior.

Figura 26: a) Micrografia da amostra CCTO 1,10 ar 1050  $^{\circ}\text{C}$  e b) sua DTG.



Fonte: [Autor].

Figura 27: a) Micrografia da amostra CCTO 1,10 He 1050 °C e b) sua DTG.

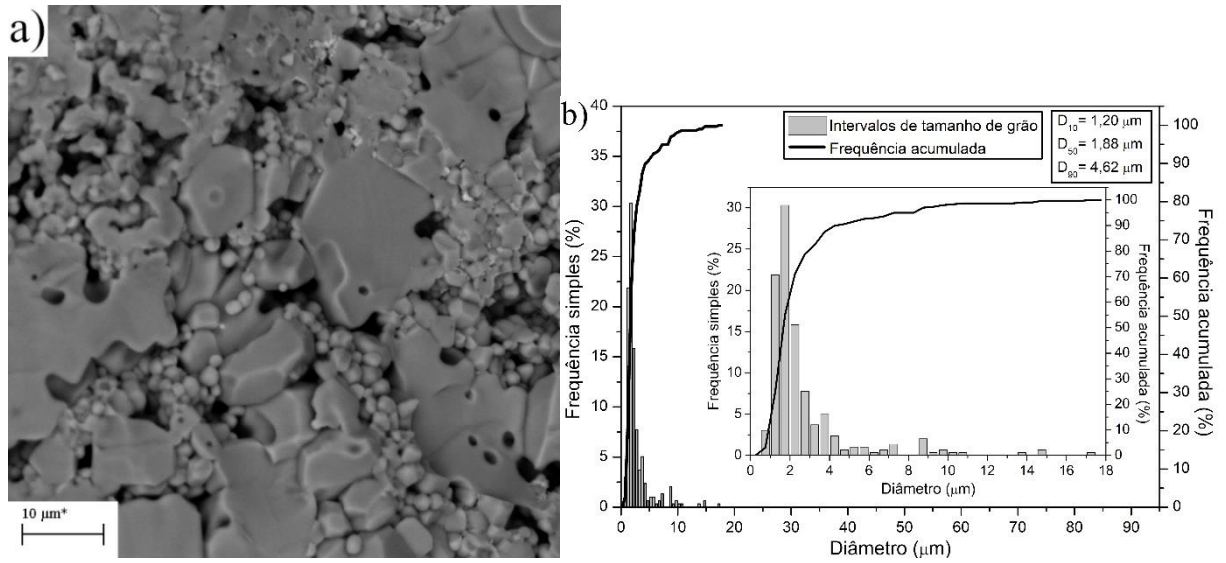
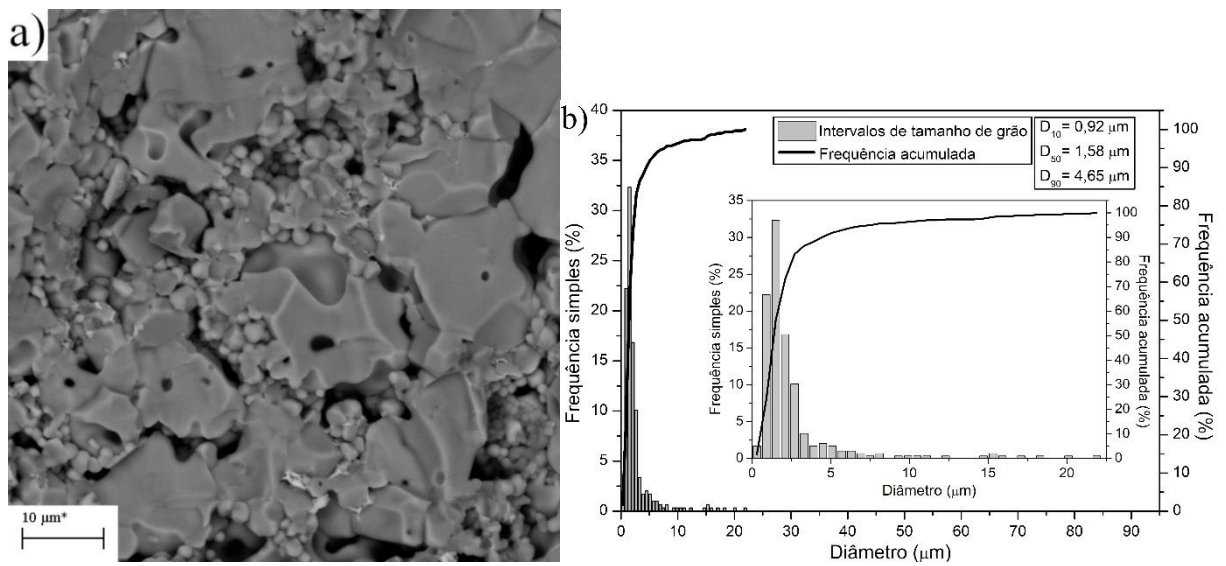
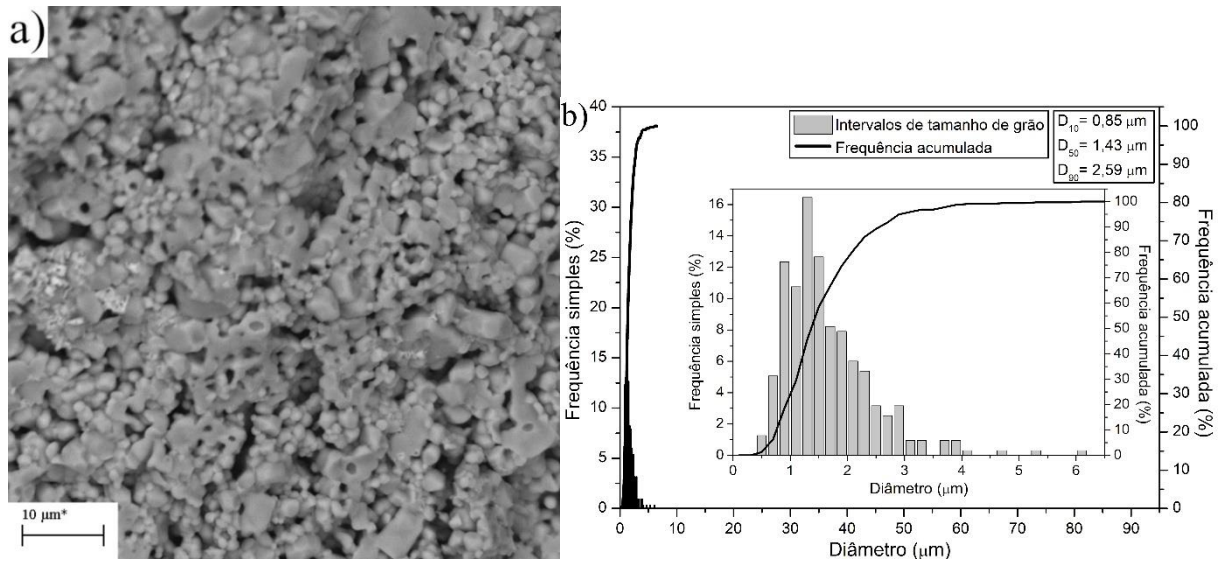
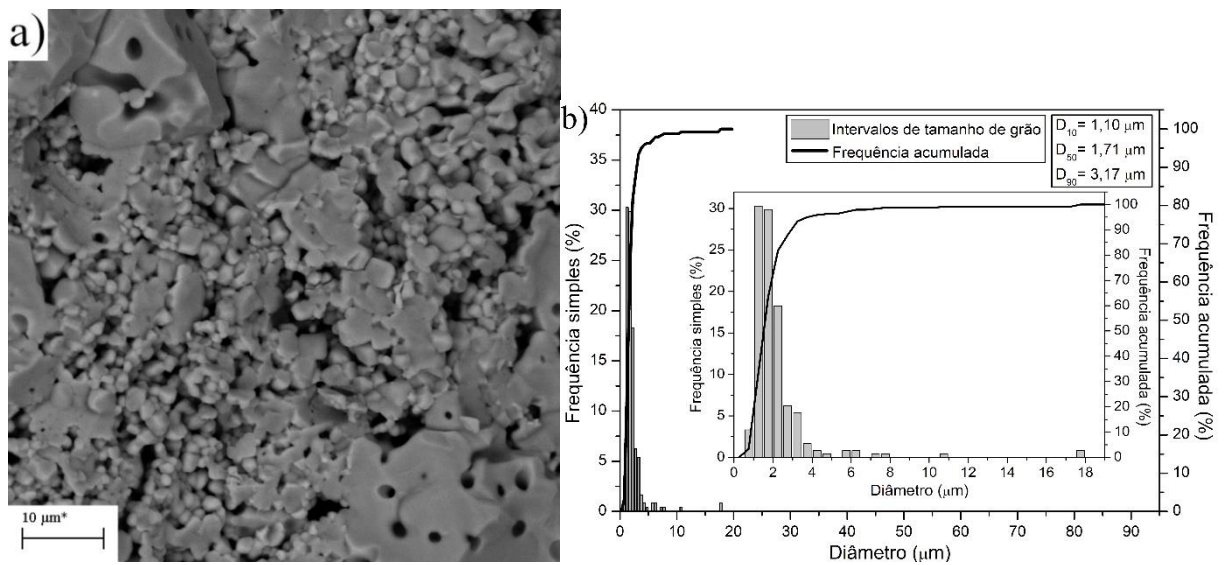
Figura 28: a) Micrografia da amostra CCTO 1,10 H<sub>2</sub> 1050 °C e b) sua DTG.

Figura 29: a) Micrografia da amostra CCTO 2,90 ar 1050 °C e b) sua DTG.



Fonte: [Autor].

Figura 30: a) Micrografia da amostra CCTO 2,90 He 1050 °C e b) sua DTG.



Fonte: [Autor].

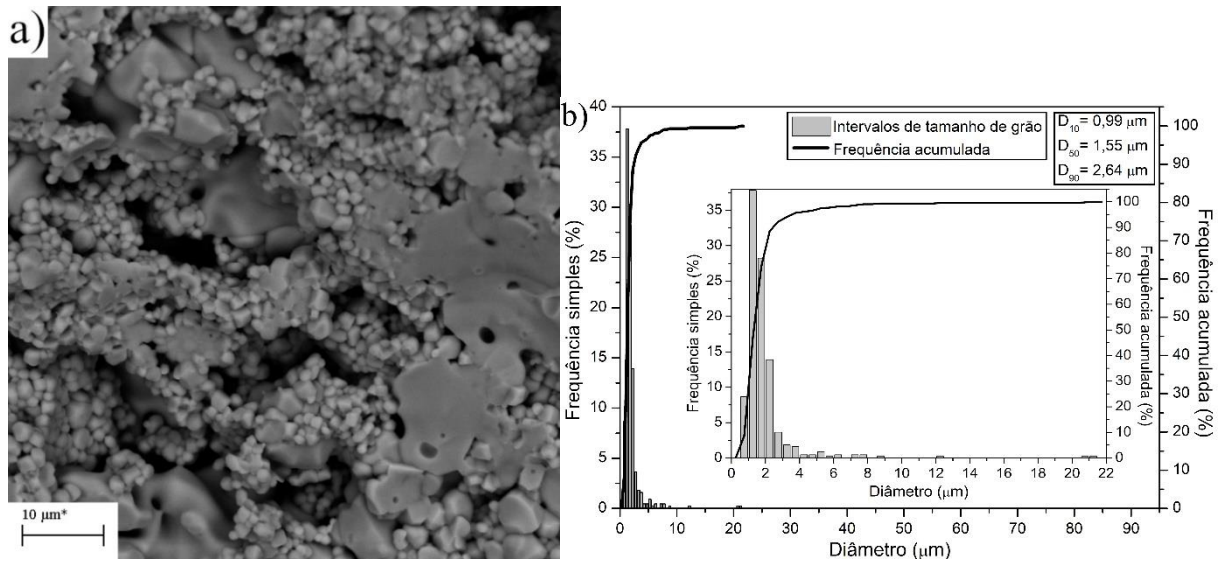
Figura 31: a) Micrografia da amostra CCTO 2,90 H<sub>2</sub> 1050 °C e b) sua DTG.

Figura 32: a) Micrografia da amostra CCTO 3,00 ar 1050 °C e b) sua DTG.

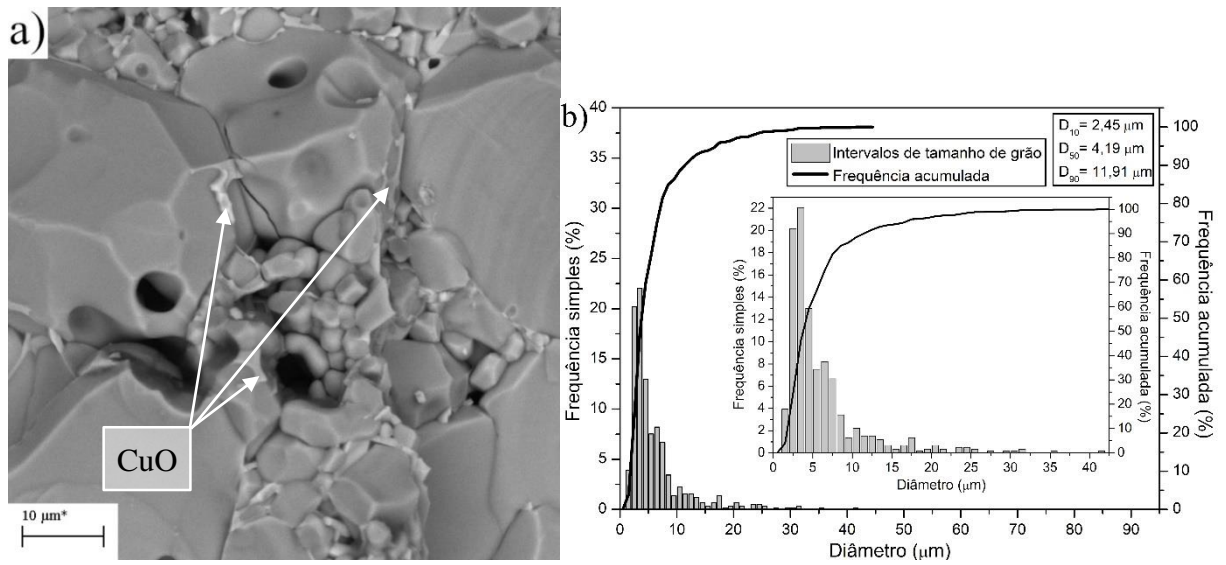
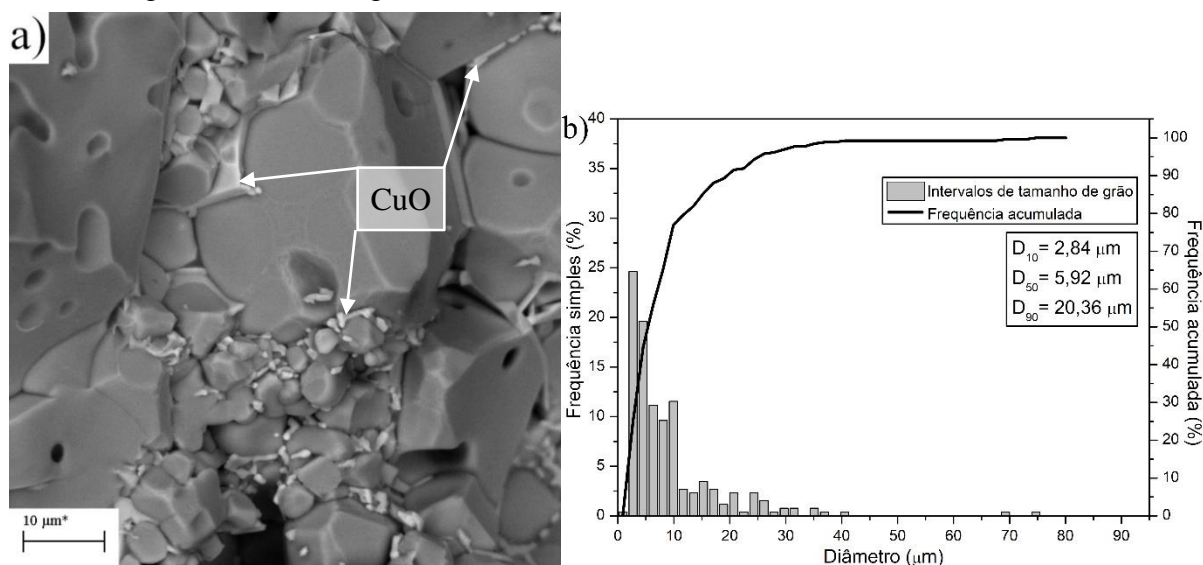
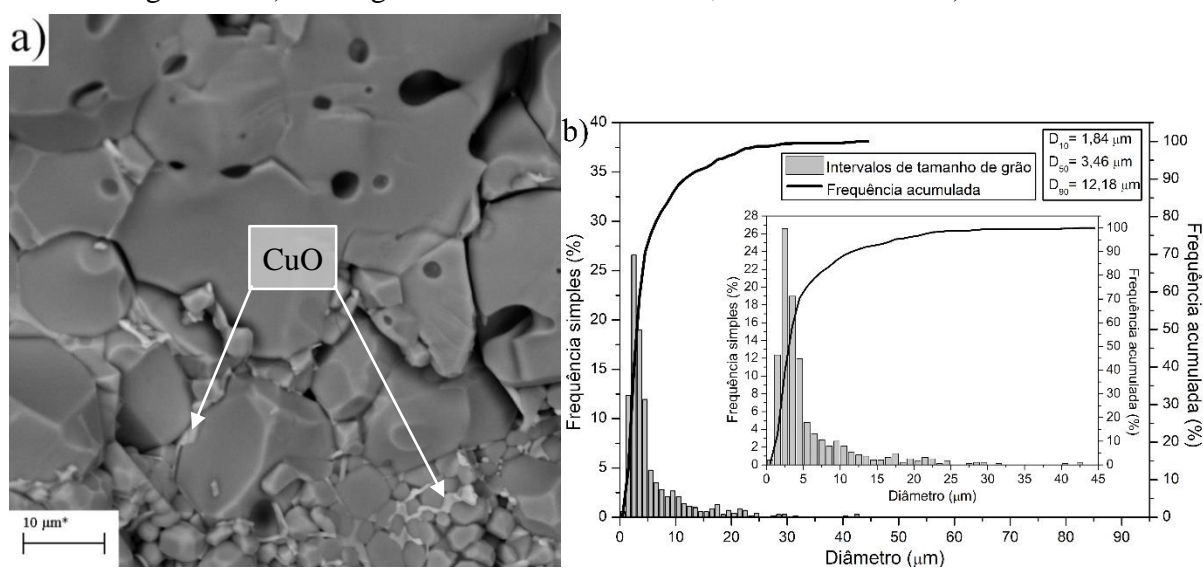


Figura 33: a) Micrografia da amostra CCTO 3,00 He 1050 °C e b) sua DTG.



Fonte: [Autor].

Figura 34: a) Micrografia da amostra CCTO 3,00 H<sub>2</sub> 1050 °C e b) sua DTG.

Fonte: [Autor].

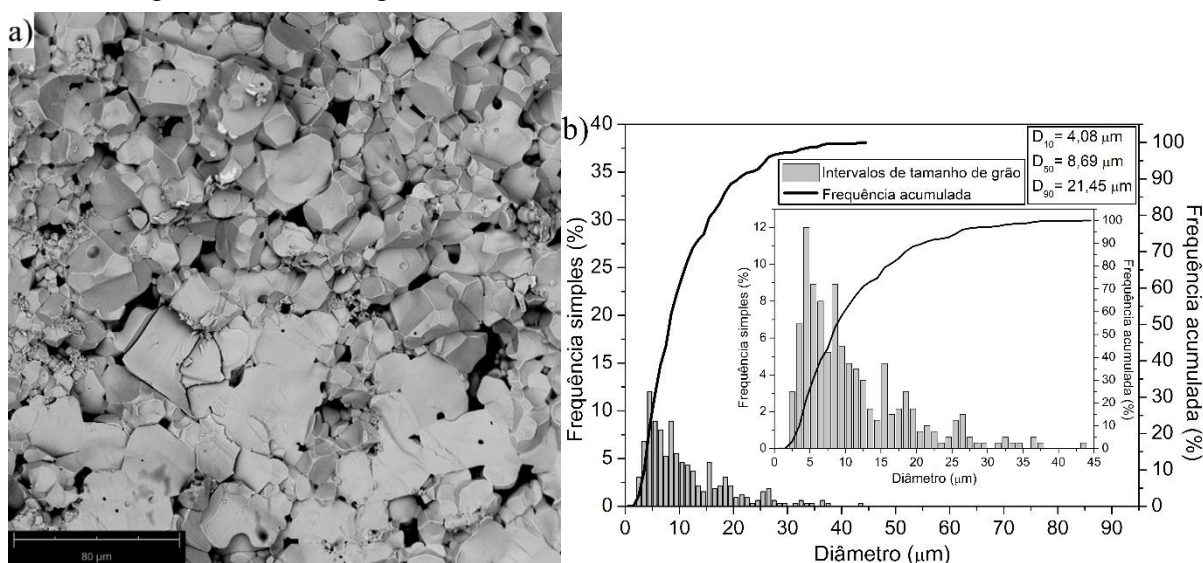
As micrografias obtidas para as amostras sinterizadas a 1150 °C então exibidas nas Figuras 35 a 40, representadas em a) e em b) observa-se as curvas de distribuição de tamanho de grão simples acumulada.

As cerâmicas sinterizadas, de forma geral, não apresentam grandes diferenças em relação à morfologia dos grãos, que exibem um formato poligonal, com predominância da fase CCTO, porém, na micrografia da cerâmica CCTO 1,10 He (Figura 36 a)), pode-se observar a presença de grãos com tonalidades de cinza mais escuras, que são referentes a fase TiO<sub>2</sub>.

Houve um grande aumento dos valores de  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  para as pastilhas sinterizadas a 1150 °C em comparação com as sinterizadas a 1050 °C, principalmente, para amostras de

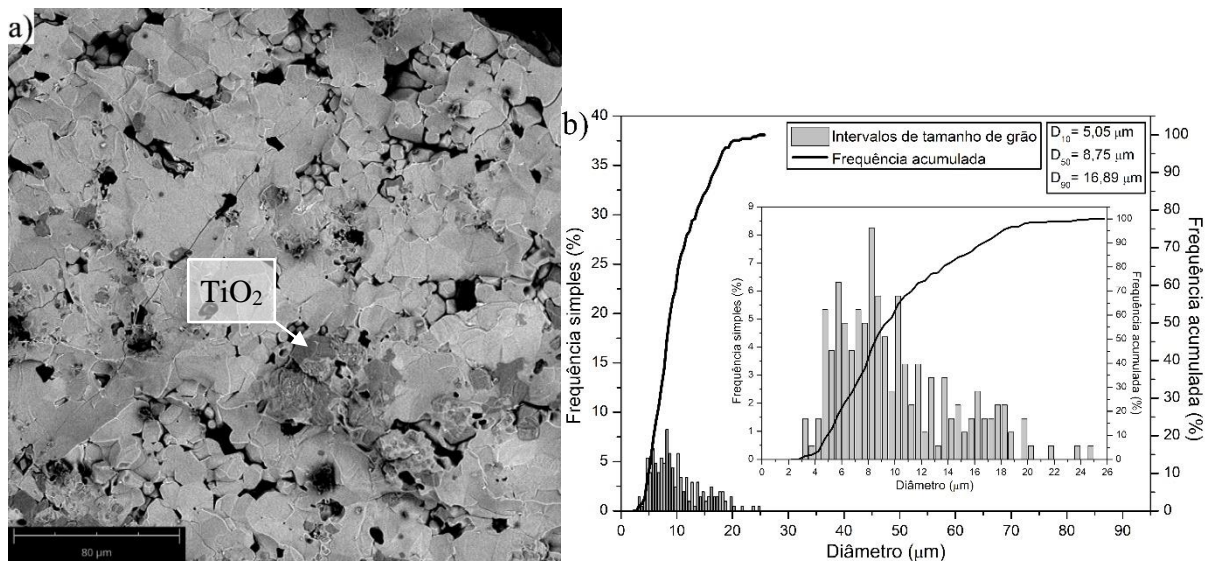
CCTO 1,10 e CCTO 2,90, em que os valores de  $D_{10}$  destas superam os valores de  $D_{90}$  para as pastilhas sinterizadas a 1050 °C. As cerâmicas de CCTO 3,00, apesar de não terem um crescimento tão expressivo em relação às amostras de 1050 °C, apresentaram as distribuições mais largas de tamanho de grão, com valores de  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  de, respectivamente, 5,82; 10,94 e 22,44  $\mu\text{m}$  para a amostra sinterizada ao ar e de, respectivamente, 7,75; 14,64 e 33,29  $\mu\text{m}$ , para a amostra sinterizada em He. Esse comportamento era esperado, uma vez que, o aumento da temperatura de sinterização favorece a decomposição do CCTO, formando a fase secundária rica em Cu, que promove a sinterização via fase líquida [41, 63, 82]. Apesar das fases secundárias não estarem completamente visíveis nas micrografias, provavelmente, devido a sua remoção pela drenagem durante a sinterização, ainda é possível observar a fase secundária rica em Cu. Embora a literatura apresente diversos valores de tamanho médio de grão, cada um deles depende do processo de síntese e sinterização do material. Contudo, é possível perceber que existe a tendência de aumento do tamanho de grão com o aumento da temperatura de sinterização, tempo de sinterização e maior presença da fase secundária rica em Cu nos contornos de grão [7, 25, 59, 72, 88–90].

Figura 35: a) Micrografia da amostra CCTO 1,10 ar 1150 °C e b) sua DTG.



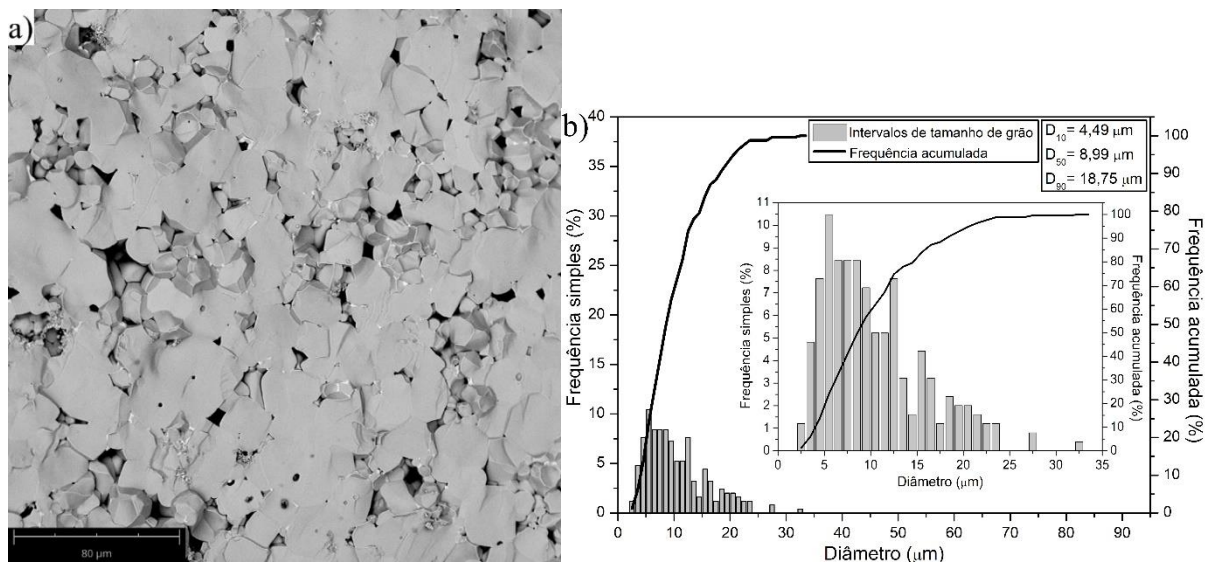
Fonte: [Autor].

Figura 36: a) Micrografia da amostra CCTO 1,10 He 1150 °C e b) sua DTG.



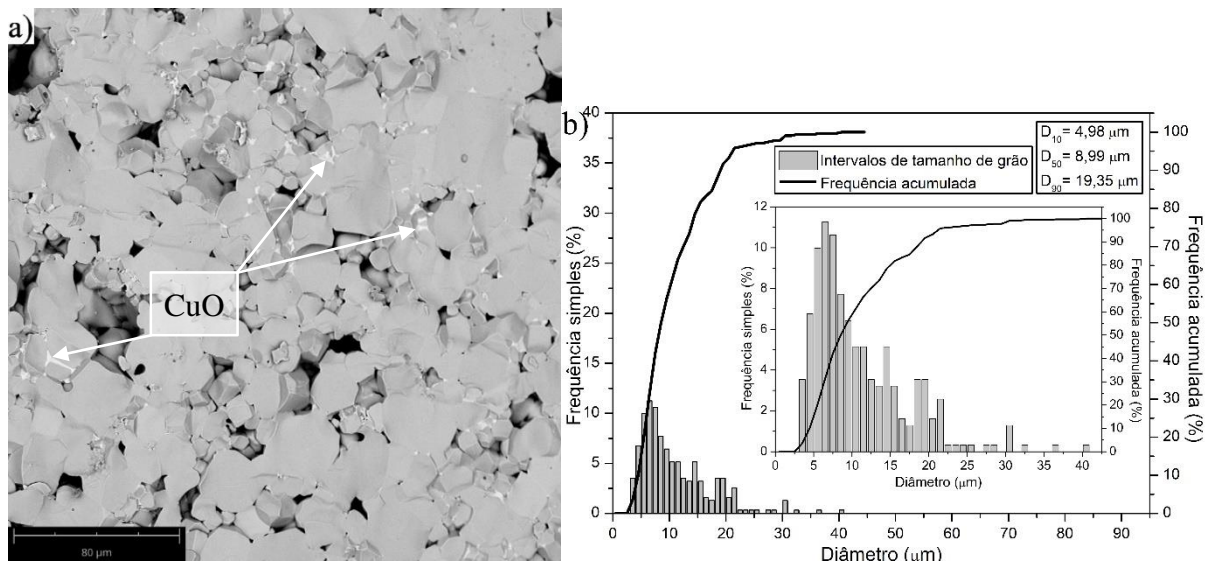
Fonte: [Autor].

Figura 37: a) Micrografia da amostra CCTO 2,90 ar 1150 °C e b) sua DTG.



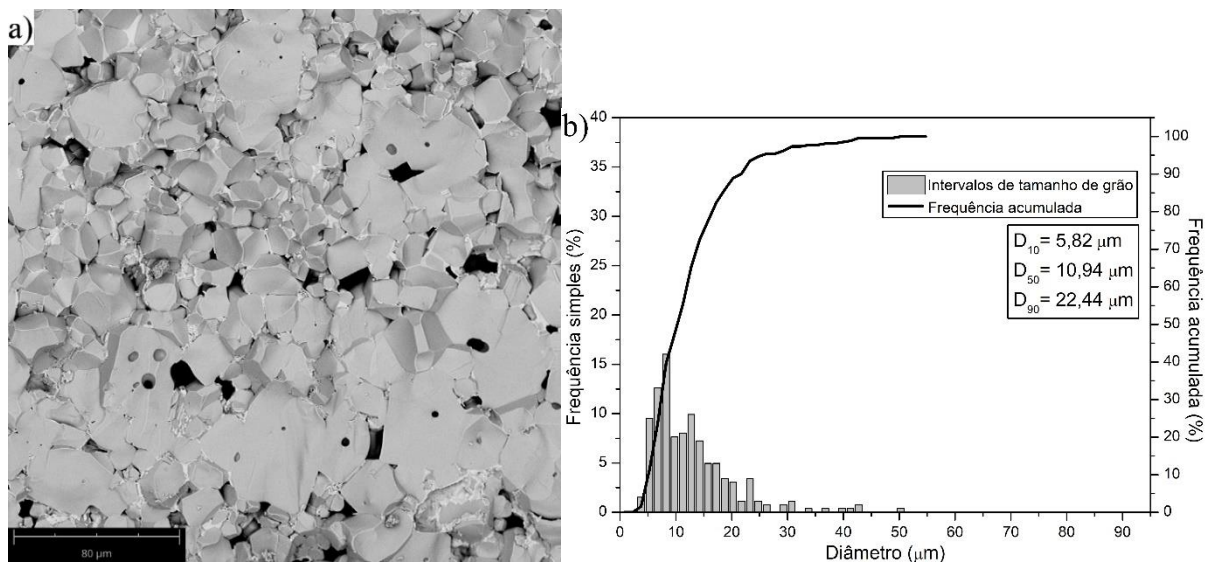
Fonte: [Autor].

Figura 38: a) Micrografia da amostra CCTO 2,90 He 1150 °C e b) sua DTG.



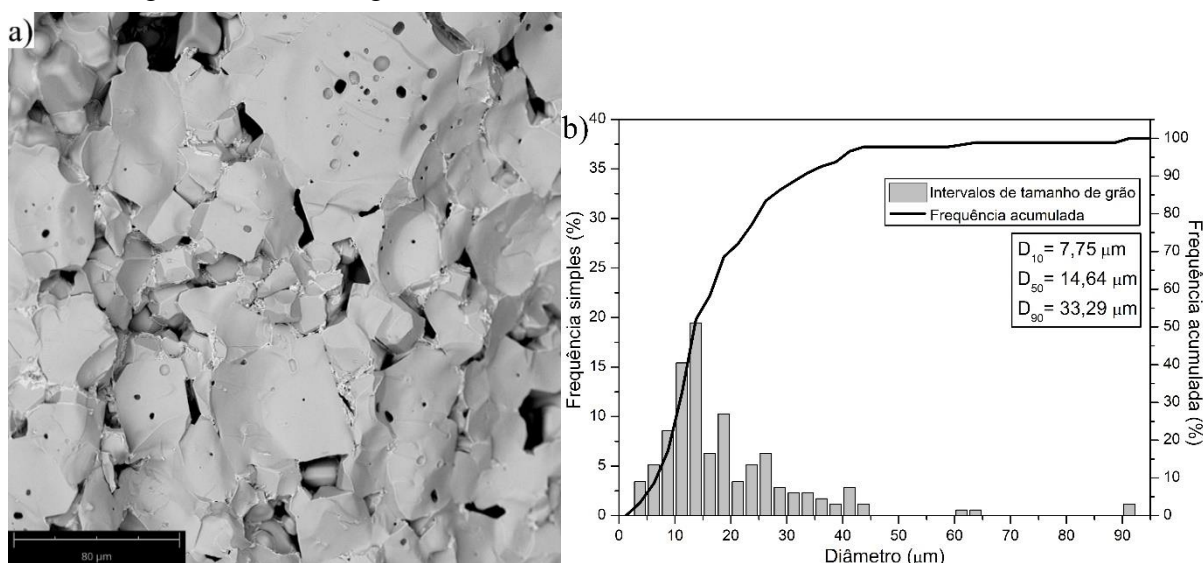
Fonte: [Autor].

Figura 39: a) Micrografia da amostra CCTO 3,00 ar 1150 °C e b) sua DTG.



Fonte: [Autor].

Figura 40: a) Micrografia da amostra CCTO 3,00 He 1150 °C e b) sua DTG.



Fonte: [Autor].

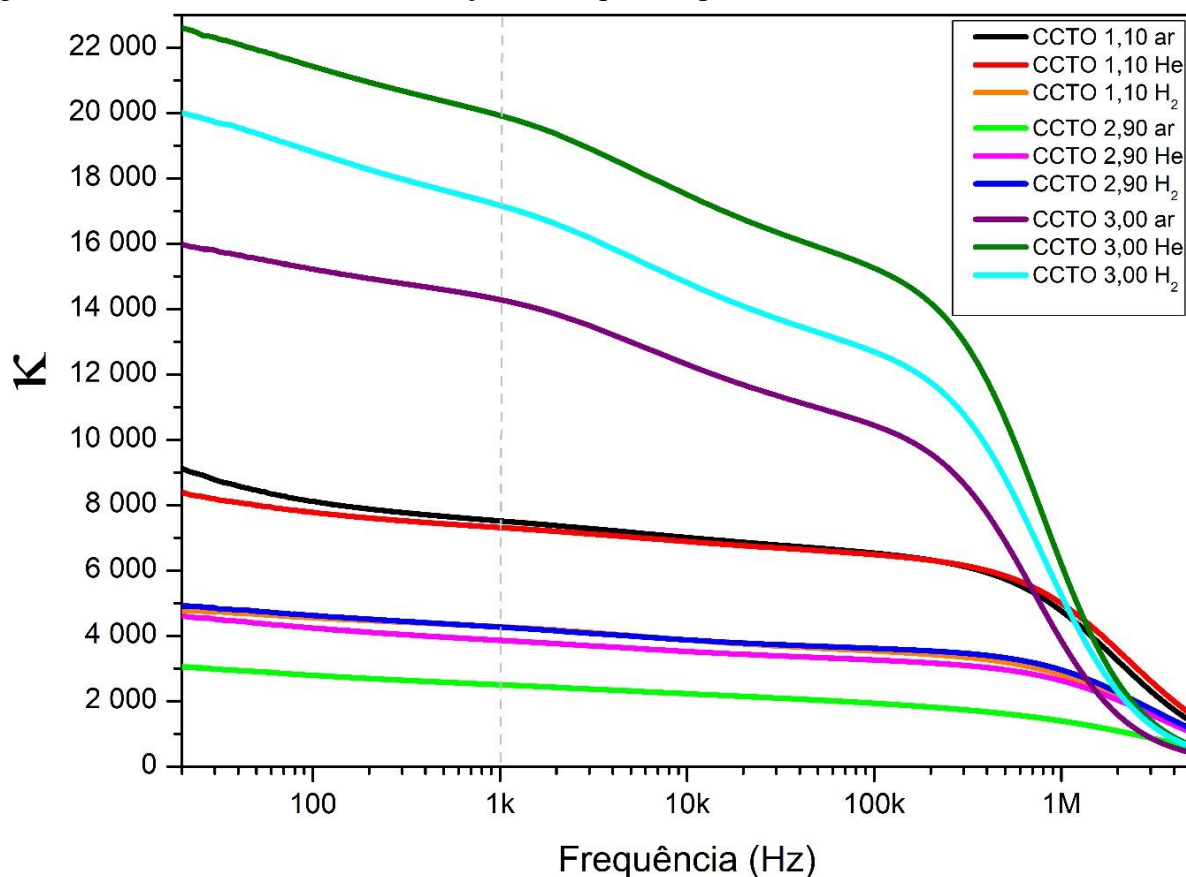
#### 4.5. Caracterização dielétrica

As curvas representadas na Figura 41 apresentam os valores das constantes dielétricas ( $\kappa$ ) em função da frequência para as amostras de  $C_zC_xT_yO$  sinterizadas a 1050 °C. Pode-se perceber que as amostras CCTO 3,00 apresentaram as maiores  $\kappa$  a 1 kHz ( $> 14 \times 10^3$ ), pois essas cerâmicas apresentaram os maiores tamanhos de grãos, enquanto para as demais amostras, nas quais o crescimento dos grãos foi menor, os valores de  $\kappa$  não foram superiores a  $7,5 \times 10^3$ .

Este comportamento é frequentemente relatado na literatura, como demonstrado por Mao *et. al* [59], que partindo de calcinações de diferentes lotes de pós de CCTO em variadas temperaturas (650 – 900 °C), obtiveram cerâmicas sinterizadas na mesma 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  $\kappa$  variou de 982 até 50.000, para cerâmicas com tamanho de grão de 2,96 e 9,02  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Para todas as amostras, os valores da constante dielétrica apresentam a mesma tendência de comportamento: uma leve redução dos valores de  $\kappa$  até as frequências próximas de 600 kHz para as amostras de CCTO 1,10 e 2,90; e de 200 kHz para as amostras de CCTO 3,00. Também foi observado uma grande redução nos valores de  $\kappa$  após esses valores, que podem estar relacionados a relaxação de Debye [29, 64, 91].

Figura 41: Constante dielétrica em função da frequência para amostras sinterizadas a 1050 °C.

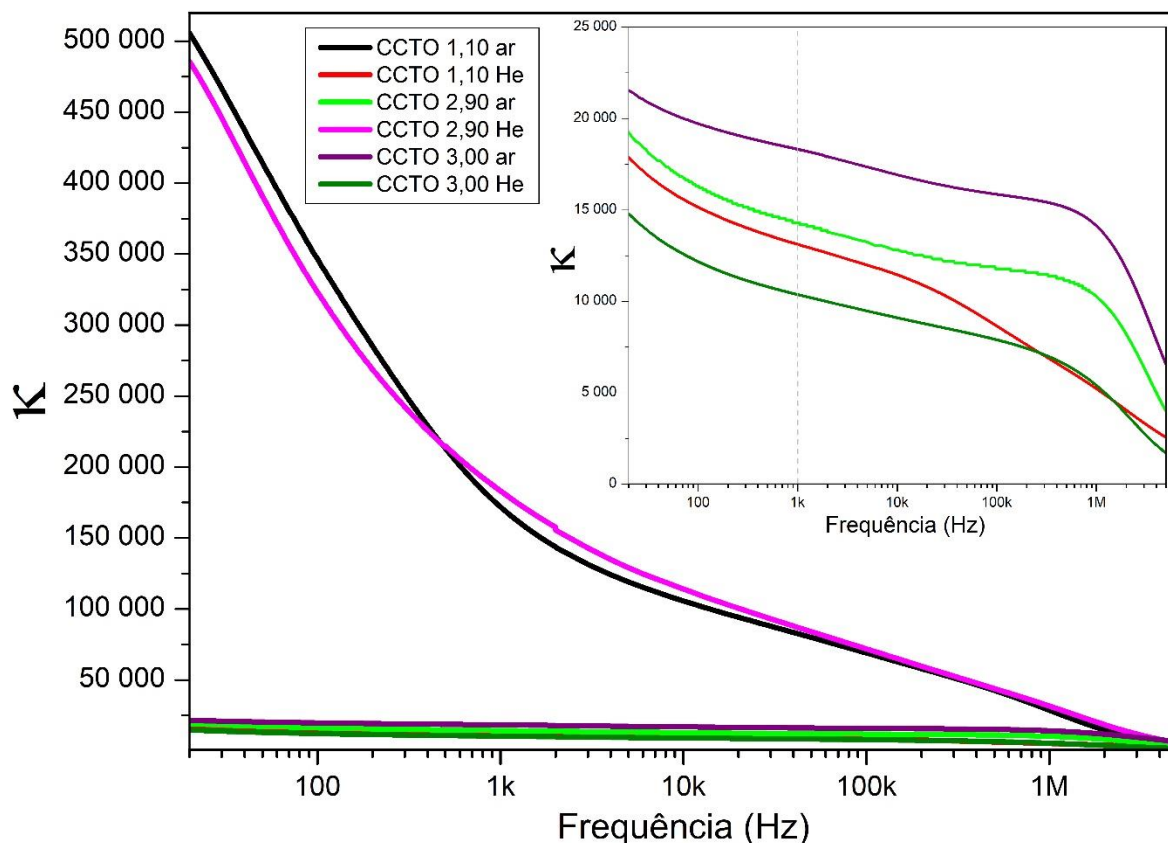


As curvas da constante dielétrica em função da frequência para as amostras sinterizadas a 1150 °C estão representadas na Figura 42. As amostras CCTO 2,90 He e CCTO 1,10 ar apresentaram os maiores valores de  $\kappa$ , com  $183 \times 10^3$ ,  $171 \times 10^3$  respectivamente, enquanto as demais amostras não apresentam valores superiores a  $18 \times 10^3$ , a 1 kHz. As amostras que apresentaram maiores valores de  $\kappa$  exibem um grande decaimento de seus valores até próximos de 1 kHz, que se torna mais discreto no restante da faixa de frequência analisada, já a amostra CCTO 1,10 He apresentou o maior decaimento próximo de 20 kHz, e as demais próximas de 1 MHz.

Existem diversas teorias que tentam explicar a relaxação do CCTO, em que possivelmente está relacionadas à relaxação de Debye [29, 64, 91]. Liu *et. al* [49] argumentam que em suas amostras existem relaxações próximas de Debye em baixas frequências ( $< 10$  kHz) e em altas frequências ( $> 1$  MHz), e que a análise das amostras de CCTO por circuitos equivalentes são complicadas, pois diversos fatores estão influenciando, como a capacitância dos contornos de grão, *deep trap state electrons* relacionados a barreiras Schottky, que contribuem para a resposta capacitiva do CCTO policristalino. Existe também a diferença de

condutividade de entre o contorno de grão e o grão, gerando um acúmulo de cargas nos contornos de grão, levando ao processo de relaxação atribuído ao efeito Maxwell-Wagner, além da componente de interação entre o eletrodo e a amostra [49, 90].

Figura 42: Constante dielétrica em função da frequência para amostras sinterizadas a 1150 °C.



Pode-se observar que há um grande aumento nos valores das constantes dielétricas obtidos entre as cerâmicas CCTO 1,10 ar e CCTO 2,90 He que estão relacionadas com o aumento do tamanho de grão [23, 59, 88, 92, 93], em função do aumento da temperatura de sinterização. Porém, não houve um aumento notável para os valores de  $\kappa$  para a cerâmica CCTO 3,00 ar, que apesar de não apresentar crescimento de grão tão acentuado quanto das demais cerâmicas, possui os maiores tamanhos de grão e a distribuição mais larga.

Um comportamento similar foi observado por Marchin *et. al* [23]. Nesse estudo, cerâmicas com adição de CuO apresentaram diferentes distribuições de tamanho de grão, as quais exibiram os maiores valores de permissividade dielétrica para as cerâmicas que apresentaram tamanho de grão intermediário, sendo  $\epsilon_{ff} \approx 539 \times 10^3$  para amostras com tamanho de grão de aproximadamente 22,9  $\mu\text{m}$ . Já as cerâmicas que apresentaram um grande aumento do tamanho dos grãos, chegando a 141,7  $\mu\text{m}$ , houve a redução das propriedades dielétricas,

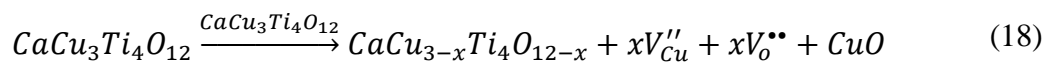
$\epsilon_{ff} \approx 47 \times 10^3$ , enquanto a cerâmica com menor tamanho de grão ( $\approx 6,0 \mu\text{m}$ ) apresentou também a menor permissividade, próxima de  $16,6 \times 10^3$ .

Esse comportamento foi relacionado à redução da espessura do contorno de grão com o aumento tamanho de grão. Porém, com mais precipitações da fase secundária rica em Cu nos contornos de grão, há o aumento da espessura do contorno de grão, o que resultou na redução dos valores de constante dielétrica, como dita a Equação 17. Utilizando o tamanho médio dos grãos semicondutores ( $A$ ) e a espessura média dos contornos de grão ( $t$ ), é possível estimar a permissividade efetiva ( $\epsilon_{ff}$ ) de um dado material a partir da constante dielétrica das camadas isolantes ( $\epsilon_{gb}$ ) [5, 23].

$$\epsilon_{ff} \approx \epsilon_{gb} \frac{A}{t} \quad (17)$$

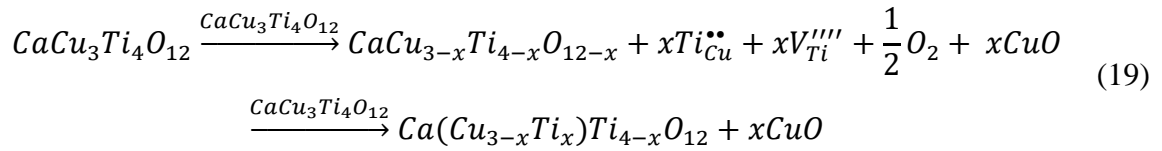
Outro comportamento observado foram os menores valores de constante dielétrica estarem relacionados com as cerâmicas CCTO 1,10 He e CCTO 3,00 He, com  $13 \times 10^3$  e  $10 \times 10^3$ , respectivamente, sendo essas as que apresentaram as menores frações da fase CCTO nas análises de semiquantificações ( $\sim 87\%$ ).

Quando se compara os valores das constantes das amostras de CCTO 2,90 sinterizadas a  $1150^\circ\text{C}$ , nota-se uma grande diferença, apesar das amostras apresentarem quantidades de fases e distribuição de tamanho de grão próximas, portanto, provavelmente houve influência da atmosfera durante a calcinação e/ou sinterização da amostra. Em dois trabalhos publicados por Zhao *et al.* [63, 94], por meio de análises de XPS, os autores argumentam que, durante a sinterização de cerâmicas à base de CCTO sinterizadas em atmosferas ricas em  $\text{O}_2$ , há a dificuldade de serem criadas vacâncias de oxigênio, pois oxigênio presente na atmosfera pode repor o oxigênio da estrutura do CCTO, que foi perdido durante a decomposição, porém, em temperaturas de sinterização elevadas, parte do CuO pode deixar a rede e segregar nos contornos de grão, formando defeitos de Shottky, como mostrado na Equação (18).

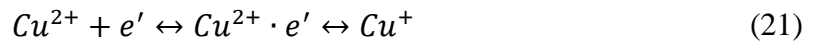
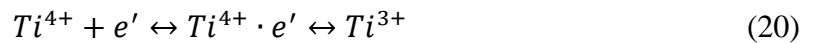


Em que  $V''_{\text{Cu}}$  e  $V^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$  são vacâncias de íons de  $\text{Cu}^{2+}$  e oxigênio, respectivamente. Entretanto, com o desvio estequiométrico causado pela saída do cátion  $\text{Cu}^{2+}$ , o equilíbrio entre os íons de cobre e titânio é alterado. Como os raios do íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  são próximos, e muito menores que dos cátions de  $\text{Ca}^{2+}$ , assume-se que os cátions  $\text{Ti}^{4+}$  podem ocupar,

preferencialmente, as posições do  $\text{Cu}^{2+}$  na rede do CCTO, resultando em defeitos doadores  $\text{Ti}_{\text{Cu}}^{\bullet\bullet}$ , e o oxigênio presente na atmosfera pode repor o oxigênio da rede cristalina do CCTO perdido durante a decomposição, como possivelmente descrito pela Equação 19 [63].



A presença dos defeitos doadores de  $\text{Ti}_{\text{Cu}}^{\bullet\bullet}$  resulta em um desbalanceamento de cargas do CCTO, criando elétrons fracamente ligados à estrutura. Assim, as cargas excedentes podem se ligar reversivelmente aos íons  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , formando  $\text{Ti}^{3+}$  e  $\text{Cu}^+$ , respectivamente, seguindo as Equações 20 e 21, que representam a variação parcial de valência dos cátions  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  [63].



Assim, os saltos dos elétrons fracamente ligados entre os sítios do Ti e do Cu aumentam a concentração e a mobilidade das cargas nos grãos de CCTO, resultando em grãos semicondutores tipo-n. Já para as amostras sinterizadas em atmosferas com baixa pressão de oxigênio, ainda haveriam as vacâncias de oxigênio, e esses elétrons fracamente ligados não existiriam, de acordo com o balanço de cargas.

Portanto, com a presença da camada resistiva presente nos contornos de grão, e sob a influência de um campo elétrico, há o acúmulo de cargas nos dois lados do contorno de grão, resultando em uma estrutura similar de ligações em série-paralelo de “micro-capacitores” [63].

Conclui-se que a decomposição parcial do CCTO em CuO,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaTiO}_3$ , e a segregação dessas fases secundárias nos contornos, é um fator importante para o aumento da constante dielétrica dessas cerâmicas, pois os defeitos podem aumentar a condutividade elétrica dos grãos, e as fases secundárias, ao serem depositadas nos contornos, aumentam sua resistividade elétrica, como proposto pelo modelo IBLC [94]. Resultados similares foram obtidos por outros autores [47, 89, 95, 96], o que fortalece a teoria de que tais defeitos são essenciais para as contribuições que compõem os fatores que levam as cerâmicas de CCTO a exibirem constantes dielétricas colossais, podendo variar de  $4,5 \times 10^3$  a  $6 \times 10^5$ , dependendo dos métodos de síntese, calcinação e sinterização das amostras.

É possível perceber também a influencia da atmosfera de sinterização para as amostras de CCTO 3,00 sinterizadas a 1050 °C, que apresentaram  $\kappa$  de  $14,3 \times 10^3$ ,  $17,2 \times 10^3$  e  $19,9 \times 10^3$  para as atmosferas de ar, H<sub>2</sub> e He, respectivamente, porém essa influência não foi tão acentuada quanto para as amostras sinterizadas a 1150 °C. Assim, possivelmente, durante a sinterização, pode-se criar uma maior concentração de defeitos na estrutura da cerâmica, uma vez que, em altas temperaturas e/ou em uma atmosfera pobre em oxigênio, promove a decomposição de CCTO. Isso pode favorecer a formação de defeitos na fase CCTO, dos tipos  $V''_{Cu}$ ,  $V^{\bullet\bullet}_O$ ,  $V''''_{Ti}$  e  $Ti^{\bullet\bullet}_{Cu}$ , permitindo uma maior concentração de portadores de cargas e aumentando sua mobilidade, pois permite o salto dos elétrons fracamente ligados entre os sítios de Cu e Ti.

Zhao *et al.* [94] propuseram que, caso haja uma decomposição excessiva do CCTO e segregação das fases secundárias nos contornos, há um aumento da espessura dos contornos de grão, assim como citado, anteriormente[5, 23].

Lin *et al.* [97], variando a quantidade de TiO<sub>2</sub> com a variação estequiométrica de Ti nas cerâmicas CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>(4+x)</sub>O<sub>(12+2x)</sub> (x = 0,0; 0,5; 1,0 e 1,5), observaram também a redução dos valores de constante dielétrica, de 17550 para 4233, com o aumento estequiométrico de x = 0 para 1,5, respectivamente.

A precipitação da fase secundária nos contornos de grão, responsável pelo aumento de sua espessura, pode explicar a diferença entre as constantes dielétricas obtidas para as cerâmicas CCTO 1,10 He, que possuem uma  $\kappa$  aproximadamente 13 vezes menor que os valores obtidos para as amostras CCTO 1,10 ar.

Quando analisada a semiquantificação das fases nas cerâmicas, há uma concentração maior das fases secundárias nas cerâmicas com menores valores de  $\kappa$ . Particularmente, para as amostras CCTO 1,10, em que foi possível visualizar na micrografia a formação da fase TiO<sub>2</sub> (Figura 36 a)), há uma menor concentração da fase de CCTO, podendo indicar que houve uma decomposição mais acentuada da fase principal, comportamento que também foi observado em outros trabalhos, em que cerâmicas com menores quantidades da fase primária CCTO apresentaram menores valores de  $\kappa$  [29, 30].

As curvas apresentadas nas Figuras 43 e 44 representam os valores do fator de perda dielétrica ( $\tan\delta$ ) em função da frequência para as cerâmicas sinterizadas a 1050 e 1150 °C, respectivamente.

De acordo com a análise dos dados apresentados, com excessão das cerâmicas CCTO 2,90 He e CCTO 1,10 ar sinterizadas a 1150 °C, que apresentaram  $\kappa$  muito elevada, e as amostras CCTO 1,10 He e 3,00 He, as maiores quantidades de fase secundária, todas as amostras apresentam praticamente o mesmo comportamento, com uma pequena redução dos

valores até a faixa de 100 Hz, mantendo-se estáveis até próximas da frequência de 200 kHz, quando apresentam um grande aumento até a frequência de 5 MHz, que segundo a literatura podem estar ligados aos mecanismos de relaxação de Debye [29, 64, 91], uma vez que ocorrem na mesma faixa de frequência em que há o aumento dos valores de  $\kappa$ , e seus valores a 1 kHz apresentam pouca variação, de 0,044 até 0,077, em relação as outras amostras citadas.

Percebe-se uma tendência de aumento do valor de  $\tan\delta$  com o aumento dos valores de  $\kappa$ , visualizada na Figura 45, que exhibe os resultados de  $\kappa$  e  $\tan\delta$  para 1 kHz. Mao *et. al* [59] reportaram o aumento dos valores de  $\tan\delta$ , de 0,025 para 0,2, seguindo a tendência de aumento dos valores de  $\kappa$  de 982 para 50.374, relacionando esse efeito com o aumento do tamanho de grão e precipitação excessiva das fases secundárias encontradas nos contornos de grão [59], [98].

Destaca-se o aumento dos valores de  $\tan\delta$ , 0,559 e 0,598 para as cerâmicas CCTO 2,90 He e CCTO 1,10 ar, sinterizadas a 1150 °C, respectivamente, que foram as mesmas amostras que apresentaram os maiores valores de  $\kappa$ . Outra relação foi observada para as cerâmicas CCTO 1,10 He e CCTO 3,00 He, que apresentaram as menores porcentagens da fase principal de CCTO, 86,3 e 87,3 %, com valores maiores de  $\tan\delta$  de 0,101 e 0,105, respectivamente, e que reafirmam que tal fato pode estar associado à presença da camada resistiva da fase presente no contorno de grão.

Figura 43: Fator de perda dielétrica em função da frequência para amostras sinterizadas a 1050 °C.

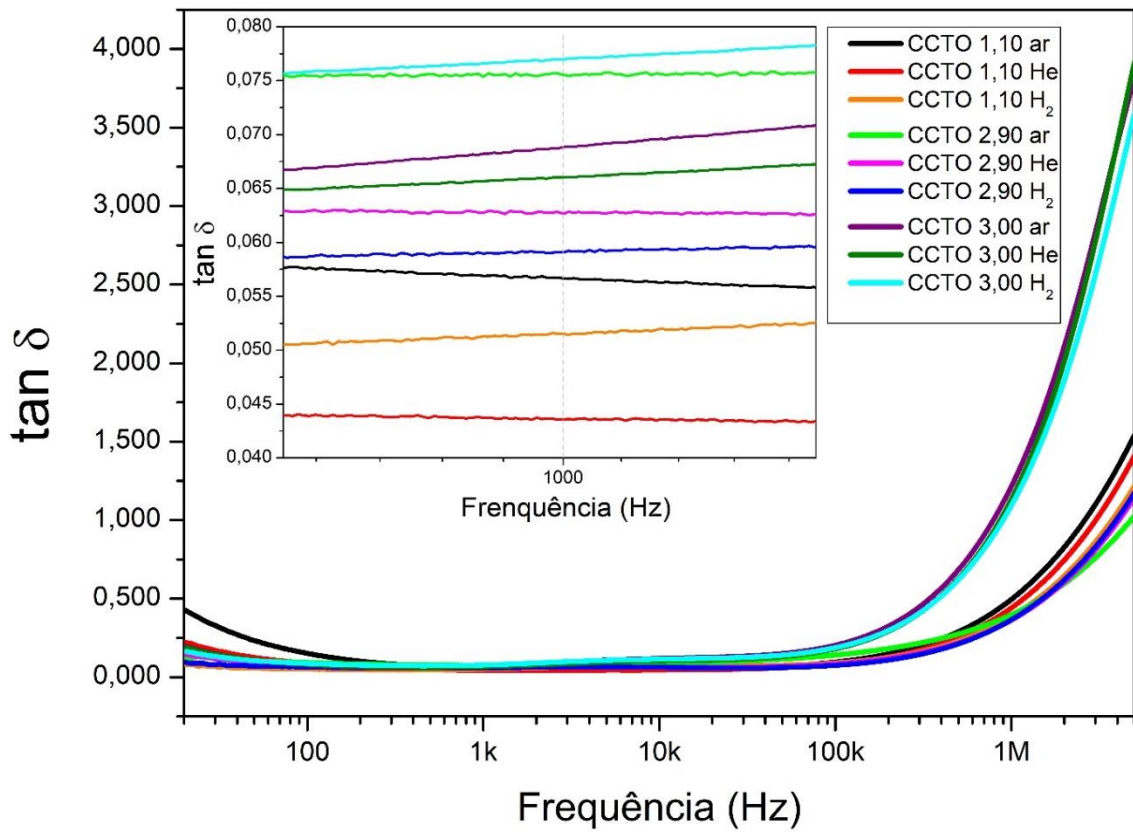
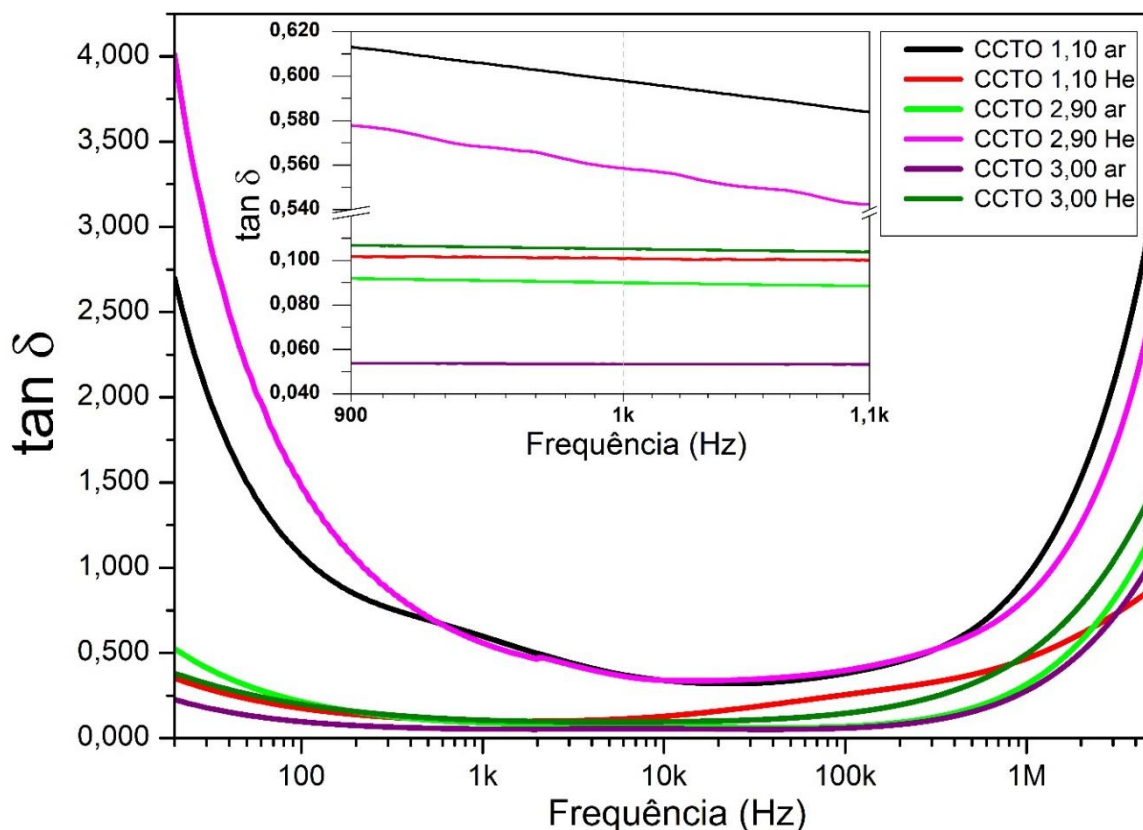
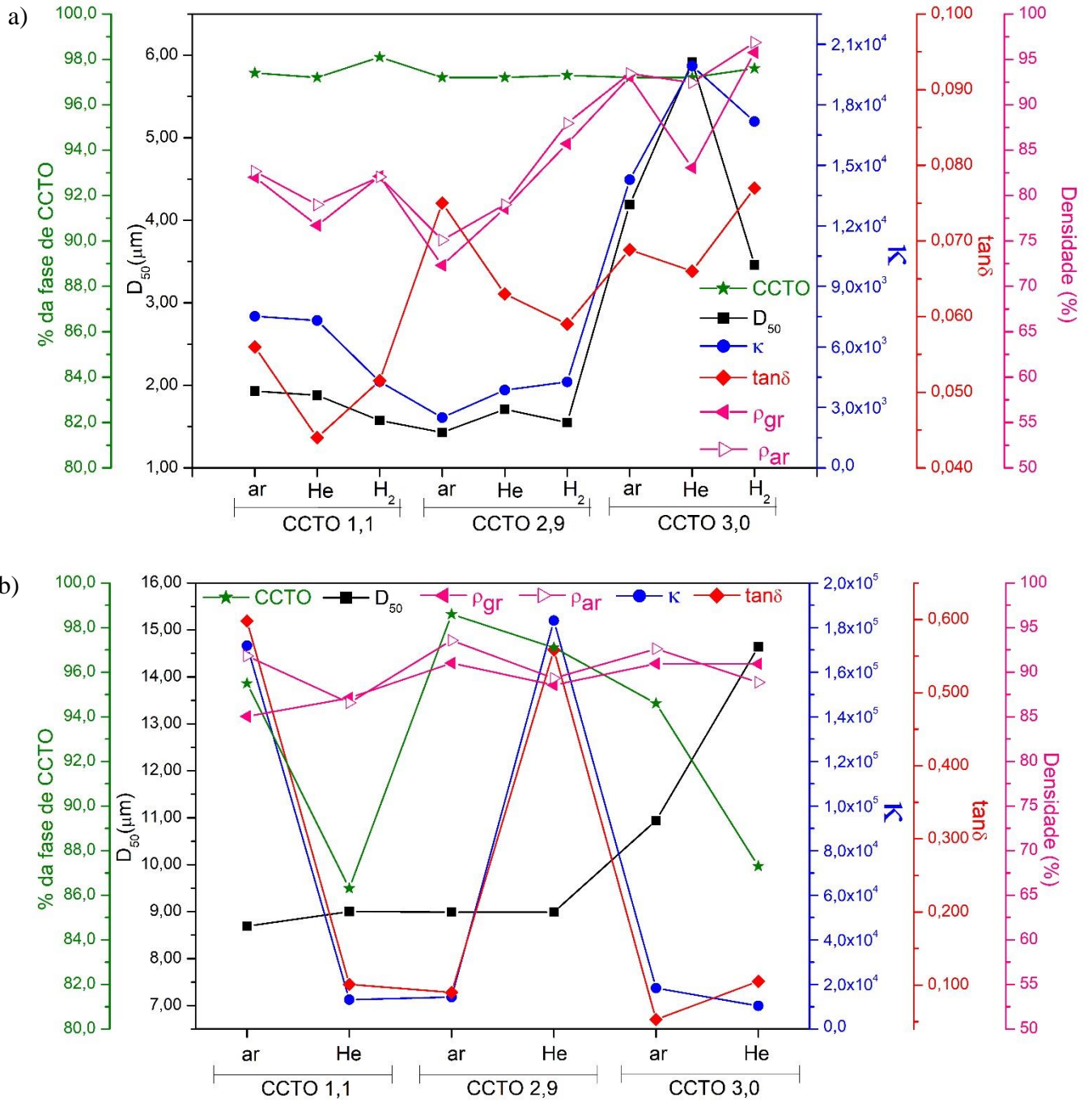


Figura 44: Fator de perda dielétrica em função da frequência para amostras sinterizadas a 1150 °C.



Os gráficos apresentados na Figura 45, trazem o resumo dos principais resultados obtidos, nos quais é possível perceber algumas tendências. Os valores de  $\kappa$  aumentam com o crescimento do tamanho de grão, principalmente, para as cerâmicas sinterizadas a 1050 °C, em que a temperatura não foi suficiente para dar início à degradação da fase CCTO. Grandes variações nos valores de  $\kappa$ , obtidos para as cerâmicas CCTO 1,10 ar e 2,90 He, sinterizadas a 1150 °C, foram acompanhadas pelos valores de  $\tan\delta$ . As cerâmicas da composição 3,00 foram as que apresentaram maiores tamanhos de grão.

Figura 45: Resumo das propriedades da % em massa de CCTO,  $D_{50}$ ,  $\kappa$ ,  $\tan\delta$ ,  $\rho_{gr}$  e  $\rho_{ar}$  para as cerâmicas sinterizadas à a) 1050 °C e b) 1150 °C.



Fonte: [Autor].

## 5. CONCLUSÕES

Foram produzidas cerâmicas à base de CCTO para diferentes composições por meio do método de coprecipitação, utilizando-se como precursores  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , e por meio da calcinação em distintas atmosferas (ar atmosférico, He ou  $\text{H}_2$ ), a temperatura de  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 h. A partir da sinterização, obteve-se cerâmicas à base de CCTO para as atmosferas utilizadas, com excessão das amostras sinterizadas a  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $\text{H}_2$ , em que houve uma excessiva decomposição da fase principal e formação de fase líquida, inviabilizando suas utilizações para as demais caracterizações.

A partir das análises dos difratogramas obtidos, realizou-se a identificação da fase primária de CCTO e fases secundárias  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaTiO}_3$ , tanto para os pós calcinados quanto para as cerâmicas sinterizadas. Foram obtidos pós cerâmicos com tamanho médio de cristalito da fase CCTO de 50 nm. A semiquantificação mostrou uma evolução na quantidade da fase primária do pó calcinado para as cerâmicas sinterizadas, variando de, em média, 77 % dos pós calcinados para 97 e 93 % de CCTO para as cerâmicas sinterizadas a  $1050$  e  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, mostrando que houve a decomposição da fase CCTO na temperatura de  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ .

As cerâmicas CCTO 3,00 foram as que apresentaram, de forma geral, as maiores densificações para as atmosferas utilizadas (ar atmosférico, He ou  $\text{H}_2$ ), em particular a amostra sinterizada a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de hidrogênio, apresentando densidade aparente relativa de aproximadamente 97 %. A amostra CCTO 2,90 sinterizada ao ar em  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  apresentou a menor, apenas 75 %. Tal diferença foi relacionada ao crescimento dos grãos. As amostras sinterizadas  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  apresentaram uma significativa formação e extração de fase líquida, mas esse não foi um fator que levasse esse conjunto de amostras à diminuição das densidades e assim, não há uma tendência clara da densificação em função da composição ou da temperatura, ou ainda da atmosfera, utilizadas na sinterização.

As micrografias obtidas permitiram visualizar que o aumento da temperatura de sinterização de  $1050$  para  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  favoreceu o aumento, tanto da distribuição do tamanho de grão quanto do tamanho de grão das cerâmicas, que foi resultante da precipitação da fase líquida rica em Cu nos contornos de grão, devido a decomposição da fase primária em altas temperaturas. As cerâmicas sinterizadas a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  da composição CCTO 3,00 foram as que apresentaram distribuições de tamanho de grão mais largas, nesta temperatura, com  $D_{50}$  de 2 a 3 vezes maiores que para as demais composições, devido à variação estequiométrica. A amostra CCTO 3,00 He  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  apresentou a mais larga distribuição de tamanho de grão dentre as cerâmicas sinterizadas, com  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  de  $7,75\text{ }\mu\text{m}$ ;  $14,64\text{ }\mu\text{m}$  e  $33,29\text{ }\mu\text{m}$ ; respectivamente.

As análises por espectrometria de impedância permitiram a análise da dependência dos valores de constante dielétrica e fator de perda dielétrica em função da frequência, evidenciando a influência das atmosferas durante a sinterização, em que os maiores valores de constante dielétrica obtidos a 1 kHz foram para as amostras CCTO 2,90 He ( $183 \times 10^3$ ) com o segundo maior valor de  $\tan\delta$  (0,559) e CCTO 1,10 ar ( $171 \times 10^3$ ) com a maior  $\tan\delta$  (0,598), que possivelmente estão relacionados aos defeitos, como vacâncias de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , que foram formados devido a decomposição do CCTO durante a sinterização em altas temperaturas. As cerâmicas CCTO 1,10 He e CCTO 3,00 ar apresentaram menores frações da fase CCTO, resultando na redução dos valores de constante dielétrica.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os estudos, existem fortes evidências da influência da atmosfera de calcinação e sinterização nas propriedades das cerâmicas obtidas, então propõe-se estudos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para a avaliação do comportamento dos íons e vacâncias resultantes da interação com a atmosfera. Também aprofundar os estudos das propriedades dielétricas do CCTO, para obter os gráficos de Nyquist, e assim determinar a resistência do grão e do contorno de grão, permitindo avaliar mais profundamente a influência das atmosferas.

Visando reduzir gastos para futuras aplicações, propõe-se também avaliar se a influência da utilização da atmosfera durante a calcinação dos pós de CCTO é um fator que causa impacto nas propriedades finais das cerâmicas, avaliando cerâmicas em que foram utilizadas a atmosfera durante a calcinação e sinterização, em comparação com cerâmicas apenas sinterizadas em atmosfera. Caso for perceptível a influência das atmosferas, avaliar a evolução de fases com a análise por difratometria de raio-X para amostras calcinadas em diferentes temperaturas, nas diferentes atmosferas para melhor compreensão dos processos térmicos envolvidos e observados nas ATD/ATG.

Para evitar a extração da fase líquida, resultando em cerâmicas com maiores densificações, que pode alterar a espessura e composição do contorno de grão, pode-se variar as temperaturas e tempo de patamar para a sinterização, avaliando como influenciará as propriedades dielétricas do CCTO.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. Zhang *et al.*, “A review on the development of lead-free ferroelectric energy-storage ceramics and multilayer capacitors,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 47, pp. 16648–16667, 2020, doi: 10.1039/d0tc04381h.
- [2] J. Hu, S. Zhang, and B. Tang, “Rational design of nanomaterials for high energy density dielectric capacitors via electrospinning,” *Energy Storage Mater.*, vol. 37, no. December 2020, pp. 530–555, 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2021.02.035.
- [3] S. De Almeida-Didry, S. Merad, C. Autret-Lambert, M. M. Nomel, A. Lucas, and F. Gervais, “A core-shell synthesis of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) ceramics showing colossal permittivity and low electric losses for application in capacitors,” *Solid State Sci.*, vol. 109, no. June, pp. 1–5, 2020, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106431.
- [4] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, “High dielectric constant in  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  phases,” *J. Solid State Chem.*, vol. 151, no. 2, pp. 323–325, 2000, doi: 10.1006/jssc.2000.8703.
- [5] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West, “ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : One-step internal barrier layer capacitor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 12, pp. 2153–2155, 2002, doi: 10.1063/1.1463211.
- [6] S. De Almeida-Didry, C. Autret, C. Honstettre, A. Lucas, F. Pacreau, and F. Gervais, “Capacitance scaling of grain boundaries with colossal permittivity of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -based materials,” *Solid State Sci.*, vol. 42, pp. 25–29, 2015, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.03.004.
- [7] S. De Almeida-didry, S. Rhouma, and S. Saïd, “Comparative studies of pure, Sr-doped, Ni-doped and co-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics: Enhancement of dielectric properties,” vol. 717, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.053.
- [8] M. Ahmadipour, M. F. Ain, and Z. A. Ahmad, “A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 8, no. 4, pp. 291–311, 2016, doi: 10.1007/s40820-016-0089-1.
- [9] D. Thomazini, M. V. Gelfuso, G. M. S. Volpi, and J. A. Eiras, “Conventional and microwave-assisted sintering of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics obtained from coprecipitated powders,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, no. S1, pp. E73–E81, 2015, doi:

10.1111/ijac.12235.

- [10] P. Mao, J. Wang, L. Zhang, S. Liu, Y. Zhao, and Q. Sun, “Rapid fabrication and improved electrical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics by sol–gel and spark plasma sintering techniques,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 14, pp. 13401–13411, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01708-z.
- [11] Y. Lin *et al.*, “Reducing dielectric loss in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin films by high-pressure oxygen annealing,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 14, pp. 3438–3444, 2015, doi: 10.1039/c5tc00197h.
- [12] W. Schmidt, *MATERIAIS ELÉTRICOS: isolantes e magnéticos*, 2nd ed., vol. 2. Editora Edgard Blucher LTDA., 1979.
- [13] W. D. Callister, *Materials science and engineering: An Introduction*, 7th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2006.
- [14] C. Barry Carter and M. Grant Norton, *Ceramic materials: Science and engineering*, 2nd ed. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2013.
- [15] R. C. David J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 3rd ed., vol. 1. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1998.
- [16] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [17] D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker, *Fundamentos de Física - Eletromagnetismo*, 10th ed. John Wiley & Sons, Inc, 2014.
- [18] P. Barber *et al.*, *Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage*, vol. 2, no. 4. 2009.
- [19] M. H. Whangbo and M. A. Subramanian, “Structural model of planar defects in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  exhibiting a giant dielectric constant,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 14, pp. 3257–3260, 2006, doi: 10.1021/cm060323f.
- [20] M. A. Subramanian and A. W. Sleight, “ $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  perovskites: High dielectric constants and valence degeneracy,” *Solid State Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 347–351, 2002, doi: 10.1016/S1293-2558(01)01262-6.
- [21] H. Lin, W. Xu, H. Zhang, C. Chen, Y. Zhou, and Z. Yi, “Origin of high dielectric performance in fine grain-sized  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  materials,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 5, pp. 1957–1966, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.042.

- [22] L. L. Kozlinskei *et al.*, “Processing influence in the  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  electrical properties,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 126, no. 6, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1007/s00339-020-03629-9.
- [23] L. Marchin, S. Guillemet-Fritsch, B. Durand, A. A. Levchenko, A. Navrotsky, and T. Lebey, “Grain growth-controlled giant permittivity in soft chemistry  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 2, pp. 485–489, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.02174.x.
- [24] K. M. Kim, J. H. Lee, K. M. Lee, D. Y. Kim, D. H. Riu, and S. B. Lee, “Microstructural evolution and dielectric properties of Cu-deficient and Cu-excess  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 2, pp. 284–291, 2008, doi: 10.1016/j.materresbull.2007.03.014.
- [25] P. Liu, Y. Lai, Y. Zeng, S. Wu, Z. Huang, and J. Han, “Influence of sintering conditions on microstructure and electrical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( CCTO ) ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 650, pp. 59–64, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.07.247.
- [26] S. Wu, P. Liu, Y. Lai, W. Guan, and Z. Huang, “Effect of  $\text{Ba}^{2+}$  doping on microstructure and electric properties of calcium copper titanate ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) ceramics,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-5118-9.
- [27] H. Xue, X. Guan, R. Yu, and Z. Xiong, “Dielectric properties and current-voltage nonlinear behavior of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 482, no. 1–2, pp. 14–17, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.03.190.
- [28] J. W. Liu *et al.*, “Dielectric properties of Eu-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  with different compensation mechanisms,” *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 30, no. 2, pp. 97–103, 2017, doi: 10.1007/s40195-016-0522-y.
- [29] M. V. Gelfuso, J. O. M. Uribe, and D. Thomazini, “Deficient or excessive  $\text{CuO-TiO}_2$  phase influence on dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 868–882, 2019, doi: 10.1111/ijac.13140.
- [30] C. K. Yeoh, M. F. Ahmad, and Z. A. Ahmad, “Effects of Cu and Ti excess on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  prepared using a wet chemical method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 443, no. 1–2, pp. 155–160, 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.10.016.
- [31] T. T. Fang, L. T. Mei, and H. F. Ho, “Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of

- CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>,” *Acta Mater.*, vol. 54, no. 10, pp. 2867–2875, 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2006.02.037.
- [32] P. Thomas, K. Dwarakanath, and K. B. R. Varma, “Effect of calcium stoichiometry on the dielectric response of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 8, pp. 1681–1690, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.019.
- [33] A. A. Felix *et al.*, “Role of oxygen on the phase stability and microstructure evolution of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 1, pp. 129–136, 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.039.
- [34] M. Khachani, A. El Hamidi, M. Halim, and S. Arsalane, “Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide Ca(OH)<sub>2</sub>,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 615–624, 2014.
- [35] M. A. Ponce, M. A. Ramirez, F. Schipani, E. Joanni, J. P. Tomba, and M. S. Castro, “Electrical behavior analysis of n-type CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thick films exposed to different atmospheres,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 1, pp. 153–161, 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.041.
- [36] X. J. Luo, Y. S. Liu, C. P. Yang, S. S. Chen, S. L. Tang, and K. Bärner, “Oxygen vacancy related defect dipoles in CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: Detected by electron paramagnetic resonance spectroscopy,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 7, pp. 2073–2081, 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.01.024.
- [37] X. Huang, Y. Jiang, and K. Wu, “CCTO giant dielectric ceramic prepared by reaction sintering,” *Procedia Eng.*, vol. 102, pp. 468–474, 2015, doi: 10.1016/j.proeng.2015.01.191.
- [38] S. Kwon and D. P. Cann, “Relationship among the phase equilibria, microstructures, and dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics via different sintering time,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 15, pp. 4117–4123, 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3597-2.
- [39] T. T. Fang and H. K. Shiau, “Mechanism for developing the boundary barrier layers of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 11, pp. 2072–2079, 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb06362.x.
- [40] A. P. Ramirez *et al.*, “Giant dielectric constant response in a copper-titanate,” *Solid State Commun.*, vol. 115, no. 5, pp. 217–220, 2000, doi: 10.1016/S0038-1098(00)00182-4.
- [41] R. Schmidt and D. C. Sinclair, *CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) Ceramics for Capacitor*

*Applications*. 2013.

- [42] R. Schmidt *et al.*, “Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (IBLC) structure in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 12, pp. 3313–3323, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.040.
- [43] T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West, “Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 9, pp. 1–9, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.094124.
- [44] A. K. Jonscher, “Dielectric relaxation in solids,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 14, 1999, doi: 10.1088/0022-3727/32/14/201.
- [45] C. C. Wang and L. W. Zhang, “Oxygen-vacancy-related dielectric anomaly in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : Post-sintering annealing studies,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, no. 2, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.024106.
- [46] C. Masingboon, S. Maensiri, T. Yamwong, P. L. Anderson, and S. Seraphin, “Nanocrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  powders prepared by egg white solution route: Synthesis, characterization and its giant dielectric properties,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 91, no. 1, pp. 87–95, 2008, doi: 10.1007/s00339-007-4363-4.
- [47] R. Yu, H. Xue, Z. Cao, L. Chen, and Z. Xiong, “Effect of oxygen sintering atmosphere on the electrical behavior of CCTO ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 6, pp. 1245–1249, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.039.
- [48] W. C. Ribeiro, E. Joanni, R. Savu, and P. R. Bueno, “Nanoscale effects and polaronic relaxation in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  compounds,” *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 2, pp. 173–176, 2011, doi: 10.1016/j.ssc.2010.10.034.
- [49] L. Liu *et al.*, “Dielectric and nonlinear current-voltage characteristics of rare-earth doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 9, 2011, doi: 10.1063/1.3658258.
- [50] J. F. Ni, H. H. Zhou, J. T. Chen, and X. X. Zhang, “ $\text{LiFePO}_4$  doped with ions prepared by co-precipitation method,” *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 18, pp. 2361–2365, 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2005.02.080.
- [51] K. S. Park, K. T. Kang, S. B. Lee, G. Y. Kim, Y. J. Park, and H. G. Kim, “Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  with fine particle by co-precipitation method,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, no. 12, pp. 1803–1810, 2004, doi: 10.1016/j.materresbull.2004.07.003.
- [52] M. M. Hessian, M. M. Rashad, and K. El-Barawy, “Controlling the composition and

- magnetic properties of strontium hexaferrite synthesized by co-precipitation method,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 3–4, pp. 336–343, 2008, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.06.009.
- [53] K. Petcharoen and A. Sirivat, “Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 177, no. 5, pp. 421–427, 2012, doi: 10.1016/j.mseb.2012.01.003.
- [54] H. Dong and G. M. Koenig, “A review on synthesis and engineering of crystal precursors produced: Via coprecipitation for multicomponent lithium-ion battery cathode materials,” *CrystEngComm*, vol. 22, no. 9, pp. 1514–1530, 2020, doi: 10.1039/c9ce00679f.
- [55] A. Sanchez-Martinez, O. Ceballos-Sanchez, C. Koop-Santa, E. R. López-Mena, E. Orozco-Guareño, and M. García-Guaderrama, “N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained by a facile coprecipitation method at low temperature,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 5, pp. 5273–5283, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.140.
- [56] J. O. M. URIBE, “Influência do eutético CuO–TiO<sub>2</sub> nas propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas de cerâmicas de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>,” Universidade Federal de Itajubá, 2016.
- [57] L. Marchin, S. Guillemet-Fritsch, and B. Durand, “Soft chemistry synthesis of the perovskite CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 36, no. 1–2, pp. 151–155, 2008, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2007.10.001.
- [58] T. Kaur, S. Punj, R. Kumar, and K. Singh, “Effect of minor phase (CuO) on sinterability, grain size, and dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics,” *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 126, no. 10. 2020, doi: 10.1007/s00339-020-03963-y.
- [59] P. Mao, J. Wang, S. Liu, L. Zhang, Y. Zhao, and L. He, “Grain size effect on the dielectric and non-ohmic properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics prepared by the sol-gel process,” *J. Alloys Compd.*, vol. 778, pp. 625–632, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.11.200.
- [60] G. Riquet, S. Marinel, Y. Bréard, and C. Harnois, “Sintering mechanism and grain growth in CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 7, pp. 9185–9191, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.01.261.

- [61] T. Li, Z. Chen, Y. Su, L. Su, and J. Zhang, “Effect of grain size and Cu-rich phase on the electric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 22, pp. 6149–6154, 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3850-8.
- [62] M. J. Abu, J. J. Mohamed, M. F. Ain, and Z. A. Ahmad, “Effect of Cu-Excess on the Microstructure and Microwave Dielectric Properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 1087, pp. 50–54, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.1087.50.
- [63] J. Zhao, H. Zhao, and Z. Zhu, “Influence of sintering conditions and CuO loss on dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 113, no. July 2018, pp. 97–101, 2019, doi: 10.1016/j.materresbull.2019.01.014.
- [64] X. Ouyang *et al.*, “Enhanced extrinsic dielectric response of  $\text{TiO}_2$  modified  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 13447–13454, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.07.133.
- [65] B. Wang, Y. P. Pu, H. D. Wu, K. Chen, and N. Xu, “Influence of sintering atmosphere on dielectric properties and microstructure of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. SUPPL.1, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.10.127.
- [66] 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, [Online]. Available: <http://www.astm.org/Standards/refractory-standards.html>.
- [67] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis,” *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, 2012, doi: 10.1038/nmeth.2089.
- [68] A. INTERNATIONAL, “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size,” *Astm E112-10*, pp. 1–27, 2010, doi: 10.1520/E0112-12.1.4.
- [69] *Agilent Impedance Measurement Handbook: A guide to measurement technology and techniques*, 4th ed. USA: Agilent Technologies, Inc., 2013.
- [70] S. Jesurani, S. Kanagesan, R. Velmurugan, and T. Kalaivani, “Phase formation and high dielectric constant of calcium copper titanate using sol-gel route,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 23, no. 3, pp. 668–674, 2012, doi: 10.1007/s10854-011-0468-9.
- [71] C. R. Tubío, F. Guitián, and A. Gil, “Synthesis and characterization of three

- dimensionally ordered macroporous of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *Mater. Lett.*, vol. 190, pp. 28–32, 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2016.12.108.
- [72] G. Riquet, S. Marinel, Y. Bréard, and C. Harnois, “Sintering mechanism and grain growth in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 7, pp. 9185–9191, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.01.261.
- [73] R. M. Ramadan, A. M. Labeeb, A. A. Ward, and A. M. H. Ibrahim, “New approach for synthesis of nano-sized  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  powder by economic and innovative method,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 12, pp. 9065–9075, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03490-9.
- [74] B. A. Bender and 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 Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 117, no. 3, pp. 339–347, 2005, doi: 10.1016/j.mseb.2004.11.019.
- [75] T. Li, R. Xue, J. Hao, Y. Xue, and 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 Compd.*, vol. 509, no. 3, pp. 1025–1028, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.163.
- [76] L. Singh *et al.*, “Comparative dielectric studies of nanostructured  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $0.5 \text{BaTiO}_3 \cdot 0.5 \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  nano-composites synthesized by modified sol-gel and solid state methods,” *Mater. Charact.*, vol. 96, pp. 54–62, 2014, doi: 10.1016/j.matchar.2014.07.019.
- [77] F. Amaral, M. A. Valente, and L. C. Costa, “Dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) doped with  $\text{GeO}_2$ ,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 11–17, pp. 822–827, 2010, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.07.047.
- [78] A. F. L. Almeida *et al.*, “Experimental and numerical investigation of a ceramic dielectric resonator (DRA):  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO),” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 403, no. 4, pp. 586–594, 2008, doi: 10.1016/j.physb.2007.08.222.
- [79] E. Swatsitang, A. Niyompan, and T. Putjuso, “Giant dielectric, low dielectric loss, and non-ohmic properties of nanocrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 9, pp. 3514–3520, 2013, doi: 10.1007/s10854-013-1278-z.
- [80] P. Thiruramanathan, A. Marikani, and D. Madhavan, “Optical and Electrical Properties of Sol-Gel Synthesized Calcium Copper Titanate Nanopowders,” *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 8, no. 1, pp. 293–299, 2015.

- [81] V. S. Puli, S. Adireddy, M. Kothakonda, and R. Elupula, “Low temperature sintered giant dielectric permittivity  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  sol-gel synthesized nanoparticle capacitors,” vol. 7, no. 3, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1142/S2010135X17500175.
- [82] J. He, F. Luo, J. Hu, and Y. Lin, “Cu segregation and its effects on the electrical properties of calcium copper titanate,” *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 54, no. 9, pp. 2506–2510, 2011, doi: 10.1007/s11431-011-4418-9.
- [83] W. Yuan, “Investigation on the decomposable process and the secondary liquid phase effect on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 17, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/17/175401.
- [84] A. H. Najafabadi, A. Ghasemi, and R. Mozaffarinia, “Development of novel magnetic-dielectric ceramics for enhancement of reflection loss in X band,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 12, pp. 13625–13634, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.05.157.
- [85] R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, “Review: Liquid phase sintering,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–39, 2009, doi: 10.1007/s10853-008-3008-0.
- [86] F. H. Lu, F. X. Fang, and Y. S. Chen, “Eutectic reaction between copper oxide and titanium dioxide,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 8, pp. 1093–1099, 2001, doi: 10.1016/S0955-2219(00)00298-3.
- [87] H. M. Zhou, Y. J. Guo, L. Jian, D. Q. Yi, and L. R. Xiao, “Microstructure and mechanical properties of 8YSZ ceramics by liquid-phase sintering with  $\text{CuO-TiO}_2$  addition,” *J. Cent. South Univ. Technol. (English Ed.)*, vol. 19, no. 5, pp. 1196–1201, 2012, doi: 10.1007/s11771-012-1128-9.
- [88] T. Li, Z. Chen, Y. Su, L. Su, and J. Zhang, “Effect of grain size and Cu-rich phase on the electric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 22, pp. 6149–6154, 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3850-8.
- [89] M. J. Abu, N. Marzuki, M. F. Ain, J. J. Mohamed, and Z. A. Ahmad, “The effects of sintered sample thickness on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared at 1000–1100 °C in air,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 12, pp. 14652–14662, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.184.
- [90] X. J. Luo *et al.*, “Origin of the temperature stability of dielectric constant in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,” *Ceram. Int.*, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.03.229.
- [91] W. Yuan, Z. Luo, C. Wang, Z. Luo, and C. Wang, “Investigation on effects of CuO

- secondary phase on dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *J. Alloy. Compd.*, vol. 562, pp. 1–4, 2013, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.035> This.
- [92] J. Lee and J. Koh, “Grain size effects on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics for supercapacitor applications,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 10442–10447, 2015, doi: [10.1016/j.ceramint.2015.04.109](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.109).
- [93] P. Thongbai, B. Putasaeng, T. Yamwong, and S. Maensiri, “Current-voltage nonlinear and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared by a simple thermal decomposition method,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 23, no. 3, pp. 795–801, 2012, doi: [10.1007/s10854-011-0494-7](https://doi.org/10.1007/s10854-011-0494-7).
- [94] J. Zhao, J. Liu, and G. Ma, “Preparation , characterization and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 2, pp. 1221–1225, 2012, doi: [10.1016/j.ceramint.2011.08.052](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.052).
- [95] K. K. Jani *et al.*, “ $\text{Ca}^{2+}$  - substitution effect on the electronic structure of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  studied by electron spectroscopy for chemical analysis,” *Ceram. Int.*, no. October, 2020, doi: [10.1016/j.ceramint.2020.10.138](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.138).
- [96] L. Mei, H. Hsiang, and T. Fang, “Effect of Copper-Rich Secondary Phase at the Grain Boundaries on the Varistor Properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics,” vol. 3737, pp. 3735–3737, 2008, doi: [10.1111/j.1551-2916.2008.02674.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02674.x).
- [97] Y. H. Lin, J. Cai, M. Li, C. W. Nan, and J. He, “High dielectric and nonlinear electrical behaviors in  $\text{TiO}_2$ -rich  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 17, pp. 1–4, 2006, doi: [10.1063/1.2198479](https://doi.org/10.1063/1.2198479).
- [98] R. Löhnert, R. Schmidt, and J. Töpfer, “Effect of sintering conditions on microstructure and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) ceramics,” *J. Electroceramics*, vol. 34, no. 4, pp. 241–248, 2015, doi: [10.1007/s10832-015-9982-0](https://doi.org/10.1007/s10832-015-9982-0).