



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**RAQUEL ABREU DA SILVA**

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES  
ELÉTRICAS EM ALTA FREQUENCIA DA MATRIZ  $\text{CoTiO}_3$  E OS EFEITOS DA  
ADIÇÃO DE  $\text{V}_2\text{O}_5$**

**FORTALEZA**

**2020**

RAQUEL ABREU DA SILVA

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS  
EM ALTA FREQUENCIA DA MATRIZ  $\text{CoTiO}_3$  E OS EFEITOS DA ADIÇÃO DE  $\text{V}_2\text{O}_5$

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Sombra

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S583i Silva, Raquel Abreu da.  
Investigação teórica e experimental das propriedades elétricas em alta frequência da matriz CoTiO<sub>3</sub> e os efeitos da adição de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. / Raquel Abreu da Silva. – 2020.  
81 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2020.  
Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.
1. Cerâmicas. 2. Titanato de Cobalto. 3. Óxido de Vanádio. 4. Micro-ondas. 5. Radiofrequência. I. Título.  
CDD 540
-

RAQUEL ABREU DA SILVA

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS  
EM ALTA FREQUENCIA DA MATRIZ  $\text{CoTiO}_3$  E OS EFEITOS DA ADIÇÃO DE  $\text{V}_2\text{O}_5$

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.  
Área de concentração: Química dos materiais.

Aprovada em: 09/06/2020.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Antônio Sérgio Sombra (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva  
Universidade Federal de Sergipe (UFS)

---

Prof. Dr. Victor Alexandrovich Dmitriev  
Universidade Federal do Pará (UFP)

---

Prof. Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Ângela e Alberto e ao meu  
filho Heitor.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por me sustentar até aqui.

Agradeço ao Prof. Dr. Sérgio Sombra, exemplo de profissional, por sempre está disposto a nos ajudar tão prontamente e por possibilitar meios para a realização deste trabalho.

Agradeço aos meus Pais, Ângela e Alberto por sempre me ensinarem o melhor caminho. Obrigada mamãe por sempre acreditar em mim.

Agradeço a todos os meus amigos do LOCEM, vocês são sensacionais! Em especial meu amigo Marcelo, um exemplo de profissional e ser humano incrível. Ronaldo você tem um espaço no meu coração! Muito obrigado.

Agradeço a todos os meus amigos que ganhei na minha carreira acadêmica.

Ao Dr. Júlio Cesar Góes, pelas colaborações prestadas na caracterização por MEV.

Central Analítica (UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Com o crescente desenvolvimento tecnológico na área de materiais cerâmicos, há grande interesse nas potenciais aplicações destes materiais nas regiões de microondas e radiofrequência (RF). Este trabalho teve como objetivo sintetizar a cerâmica de titanato de cobalto ( $\text{CoTiO}_3$ ) e avaliar suas propriedades dielétricas após adição de óxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) com variações de 5, 10 e 20 de porcentagem em massa. Para isto utilizou-se o método de reação no estado sólido, com prévia moagem mecânica moinhos planetários de alta energia seguido de um processo de calcinação. As características estruturais e morfológicas foram realizadas através das técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), que confirmaram a formação da fase de  $\text{CoTiO}_3$  e revelaram a formação de fases secundárias com a adição de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Os resultados de espectroscopia de impedância mostraram que adição de  $\text{V}_2\text{O}_5$  aumentou os valores de impedância e da permissividade dielétrica bem como houve uma diminuição na perda dielétrica dos compósitos. O estudo realizado em microondas revelou um pequeno aumento na permissividade e baixos valores de perda dielétrica ( $\text{tg } \delta$ ), variando de  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$ . A amostra CoTO-10 apresentou  $\tau_f = +2.13$  ( $\text{ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ), apresentando boa estabilidade térmica. Ao final da análise das DRA, pôde-se observar que o CoTO-10 apresentou o melhor conjunto de parâmetros de campo distante como uma boa eficiência, melhor ganho e uma boa diretividade.

**Palavras-chaves:** Cerâmicas. Titanato de cobalto. Óxido de vanádio. Microondas. Radiofrequência.

## ABSTRACT

With the increasing technological development in the area of ceramic materials, there is great interest in the potential applications of these materials in microwave and radiofrequency (RF). This work aims to synthesize the cobalt titanate ( $\text{CoTiO}_3$ ) ceramics and to evaluate its dielectric properties after adding vanadium oxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) with variations of 5, 10 and 20 percent by mass. For this the solid state reaction method was used, with high energy mechanical milling and sintering after grinding. The structural and morphological characteristics were performed using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), which confirmed the formation of the  $\text{CoTiO}_3$  phase and also revealed that the addition of  $\text{V}_2\text{O}_5$  promoted the formation of secondary phases. The results of impedance spectroscopy showed that addition of  $\text{V}_2\text{O}_5$  increased the values of impedance and dielectric permittivity as well as a decrease in the dielectric loss of the composites. The microwave study revealed a small increase in permittivity and low loss ( $\text{tg}\delta$ ), ranging from  $10^{-4}$  to  $10^{-2}$ . The CoTO-10 sample presented  $\tau_f +2.13$  (ppm / ° C), presenting good thermal stability. At the end of the analysis of the DRA, it can be seen that CoTO10 presented the best set of parameters of distant field as a good efficiency, better gain and a good directivity.

**Keywords:** Ceramics. Cobalt Titanate. Vanadium Oxide. Microwave. Radiofrequency.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura cristalina de uma perovskita ABX <sub>3</sub> : A) cátion B no centro da Célula; B) cátion A no centro da Célula. (c) Estrutura cristalina romboédrica de uma perovskita ABO <sub>3</sub> .....	15
Figura 2	– Estrutura cristalina da ilmenita CoTiO <sub>3</sub> (R3), que consiste em camadas alternadas de TiO <sub>6</sub> e CoO <sub>6</sub> .....	18
Figura 3	– Representação da estrutura cristalina de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ortorrômbico .....	20
Figura 4	– Classificação dos materiais quanto à condutividade.....	22
Figura 5	– Peças cerâmicas sinterizadas a 1050°C. Na ordem CoTO, CoTO-05, CoTO-10 e CoTO-20.....	26
Figura 6	– Esquema experimental da técnica de Hakki-Coleman.....	30
Figura 7	– Ornoograma de sínteses e análise do CoTO e dos compósitos CoTO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ....	31
Figura 8	– Difratoograma experimental e obtido através do refinamento Rietveld da amostra pulverizada do CoTO .....	32
Figura 9	– Difratoogramas experimentais e obtidos pelo refinamento Rietveld das adições de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : CoTO-05, CoTO-10, CoTO-20 .....	33
Figura 10	– Microscopia das amostras (a)- CoTO, (b)- CoTO-05, (c)- CoTO-10 e (d)- CoTO-20.....	36
Figura 11	– Espectro UV-Vis do (a) Titanato de Cobalto (CoTO) e (b) demais amostras..	39
Figura 12	– Variação da (a) permissividade e (b) tangente de perda a temperatura de 40°C para todas as amostras.....	41
Figura 13	– Espectros da (a) constante dielétrica, (b) tangente de perda em diferentes temperaturas de CoTO. Espectros da (c) constante dielétrica e (d) tangente de perda com em diferentes temperaturas. ....	44
Figura 14	– Variação dos espectros de Z' e Z'' em função temperatura para o CoTO (a), (b) e (c) e CoTO-05 (d) e (e).....	47

Figura 15 – Variação da parte real e imaginária em função da frequência para o CoTO-10 (a), (b) e CoTO-20 (d) e (e).....	50
Figura 16 – Espectro da condutividade em função da temperaturas para (a) CoTO e (b).CoTO-05.....	53
Figura 17 – Gráfico de Arrhenius para o CoTO, obtidos da condutividade ( $\sigma_{dc}$ ).....	54
Figura 18 – Espectro da condutividade para todas as amostras a 40°C.....	55
Figura 19 – Diagramas de Nyquist experimentais e ajustados através de circuito equivalente para o CoTO em (a) 30, (b) 120 e (c) 200°C .....	57
Figura 20 – Diagramas de Nyquist para (a) CoTO-05, (b) CoTO-10 e (c) CoTO-20 com circuito elétrico equivalente a 320°C .....	58
Figura 21 – Variação do $\tau_f$ com a porcentagem em massa de V2O5 no compósito. ....	62
Figura 22 – Perda de retorno experimental e simulada dos compósitos.....	64
Figura 23 – Modelo para uma antena ressoadora cilíndrica usada na simulação numérica.....	65
Figura 24 – Impedâncias real e imaginária experimental e simulada das DRA (a) CoTO, (b) CoTO-05, (c) CoTO-10 e (d) CoTO-20 .....	66
Figura 25 – Diagrama de radiação das DRA obtidas via simulação numérica (a) CoTO, (b) CoTO-05, (c) CoTO-10 e (d) CoTO-20 .....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Identificação da série cerâmica produzida.....	26
Tabela 2 – Parâmetros de rede e composição percentual de cada fase <i>obtidos</i> pelo método Rietveld.....	34
Tabela 3 – Densidades relativas para os compósitos CoTO- V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	37
Tabela 4 – Valores de $\epsilon'$ e $\text{tg } \delta$ para os discos cerâmicos nas temperaturas de 40°C e 440°C .....	41
Tabela 5 – Valores de $Z'$ e $\sigma_{ac}$ para todas as amostras a 1 Hz.....	52
Tabela 6 – Valores de energia de ativação das amostras .....	55
Tabela 7 – Montagem dos parâmetros de circuito equivalentes para o CoTO.....	59
Tabela 8 – Montagem dos parâmetros de circuitos equivalentes para CoTV-05, CoTV-10 e CoTV-20 a 320°C .....	59
Tabela 9 – Valores das propriedade dielétricas em micro-ondas .....	60
Tabela 10 – Parâmetros de ajustes inseridos no modelo simulado .....	63
Tabela 11 – Parâmetros de campo distantes obtidos via simulação numérica das DRAs.	71

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>1.1</b>	<b>Materiais Cerâmicos</b> .....	13
<b>1.2</b>	<b>Titanato de Cobalto (CoTiO<sub>3</sub>)</b> .....	14
<i>1.2.1</i>	<i>Óxido de Vanádio – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i> .....	19
<b>1.3</b>	<b>Propriedades dielétricas</b> .....	21
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	24
<b>2.1</b>	<b>Geral</b> .....	24
<b>2.2</b>	<b>Específicos</b> .....	24
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	25
<b>3.1</b>	<b>Reagentes utilizados</b> .....	25
<b>3.2</b>	<b>Preparação da cerâmica CoTiO<sub>3</sub> (CoTO)</b> .....	25
<b>3.3</b>	<b>Preparação das peças cerâmicas</b> .....	25
<b>3.4</b>	<b>Caracterização estrutural e morfológica</b> .....	25
<i>3.4.1</i>	<i>Difração de Raios X</i> .....	27
<i>3.4.2</i>	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	27
<i>3.4.3</i>	<i>Espectroscopia de Reflectância Difusa</i> .....	28
<b>3.5</b>	<b>Caracterização Dielétrica</b> .....	29
<i>3.5.1</i>	<i>Medidas em Radiofrequência</i> .....	29
<i>3.5.2</i>	<i>Medidas em Microondas</i> .....	30
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	31
<b>4.1</b>	<b>Difração de Raios X</b> .....	31
<b>4.2</b>	<b>Microscopia eletrônica de Varredura e Densidade Relativa.</b> .....	35
<b>4.3</b>	<b>Espectroscopia de Reflectância Difusa</b> .....	38
<b>4.4</b>	<b>Propriedades Dielétricas</b> .....	40
<b>4.5</b>	<b>Análise dielétrica em Microondas</b> .....	59
<b>4.6</b>	<b>Simulação Numérica da DRA</b> .....	62
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	72
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	73
	<b>ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO INTERNACIONAL</b> .....	81
	<b>ANEXO B - PATENTE DEPOSITADA</b> .....	82



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Materiais Cerâmicos

A palavra cerâmica é originada do grego “*keramike*”, que significa coisa queimada, sendo uma definição comum a todos os objetos produzidos com argila (NUNES, 2012). Dentre as várias matérias primas utilizadas em sua composição, a principal é a argila e outros materiais de silicatos que podem ser queimados em uma faixa de temperatura que vai de 900 a 1200°C e já eram utilizados desde 5000 a.C para a fabricação de louças e posteriormente porcelanas.

Atualmente as cerâmicas são designadas como materiais constituídos por elementos metálicos e não metálicos ligados por ligações de caráter misto, iônico – covalente (ANDRADE, 2008). Podem apresentar alto ponto de fusão e são geralmente isolantes elétricos, embora existam materiais cerâmicos semicondutores, condutores e até supercondutores. Com o decorrer dos anos e avanço da ciência, o processamento cerâmico ganhou destaque e novos materiais têm sido fabricados com qualidade altamente controlada e em diversas aplicações específicas de modo a atender as necessidades e aplicações específicas, buscando como por exemplo, uma maior resistência à temperatura, boas propriedades mecânicas e estabilidade química e aplicações de acordo com suas propriedades, tais como hidroxiapatitas para aplicações biológicas (BOSE; TARAFDER, 2012; SUNDARABHARATHI et al., 2019), sensores (KUMARI; RAM, 2018), capacitores (SHAHRAKI et al., 2018) e ressoadores (OLIVEIRA et al., 2019).

Na última década têm se intensificado o uso de óxidos metálicos como dielétricos cerâmicos (LIU; LIU; HU, 2018). O termo eletrocerâmica vem sendo utilizado para descrever materiais com propriedades elétricas e dielétricas para aplicações em dispositivos eletrônicos, podendo atuar como isoladores, materiais ferroelétricos, cerâmicas condutoras, eletrodos (SETTER; WASER, 2000) e tendo como termo as magnetocerâmicas para materiais com propriedades magnéticas para aplicação em ímãs, etc. As eletrocerâmicas englobam principalmente óxidos semicondutores de elementos metálicos, como o zircônio, estanho, cério e outros.

Entre as várias aplicações dos dielétricos as mais comuns são como elementos capacitivos em circuitos eletrônicos e como isolantes elétricos (MORA, 2010). Nessas aplicações as propriedades de maior interesse são a resistividade elétrica, constante dielétrica ( $\epsilon$ ), o fator de perda e a rigidez dielétrica. Essas propriedades dependem das características do material como as contribuições iônicas em suas ligações químicas, estrutura do cristal, constituição das fases e defeitos estruturais. Em um mundo dominado por tecnologias de dispositivos baseados em sistemas de informação, as propriedades dos materiais dielétricos abrangem diversas áreas. Trabalhos recentes revelaram, por exemplo, que uma fase metaestável de  $\text{NiTiO}_3$  (R3c) possui propriedades multiferróicas (a definição original para o termo multiferróico envolve a presença de duas ou mais formas primárias de ordenamento ferróico como a ferroelasticidade, ferroeletricidade, ferromagnetismo - em uma mesma matriz cerâmica) à temperatura ambiente (TURSUN et al., 2019). Podemos citar também o estudo do controle da microestrutura (composição, densidade e granulometria) em compósitos para obter alta permissividade, como no trabalho de Turcan no qual um compósito de  $\text{BaTiO}_3$  com prata metálica demonstrou que a polarização de partículas metálicas contribuiu muito para o aumento da polarização total e da alta constante dielétrica do compósito (TURCAN et al., 2018).

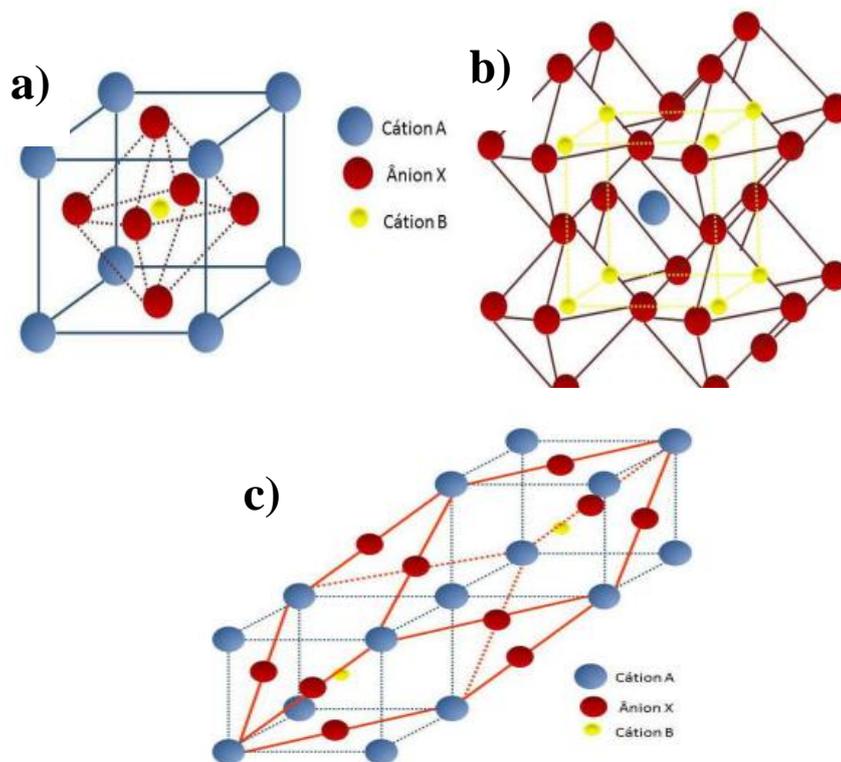
## 1.2 Titanato de Cobalto ( $\text{CoTiO}_3$ )

O mineral perovskita foi descoberto e nomeado em 1839, em homenagem ao russo, Conde Lev Aleksevich Von Perovski. O primeiro representante dessa classe de óxido foi o titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). O nome perovskita foi utilizado posteriormente para caracterizar um grupo de óxidos com estruturas semelhantes (BHALLA; GUO; ROY, 2000). Os diversos compostos pertencentes à família possuem um determinado arranjo atômico. Em geral as perovskitas são descritas pela fórmula geral  $\text{ABX}_3$ . Onde A e B são íons metálicos e X é um ânion não metálico. A forma segue a lógica da Figura 01, onde o cátion A ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) encontra-se nos vértices do cubo, o cátion B ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) encontra-se na

posição central do cubo coordenado por 6 ânions X estando estes nos pontos médios do cubo (GARGORI et al., 2012).

Os tamanhos relativos dos cátions A e B podem causar distorção no arranjo e muitas perovskitas podem alcançar uma estrutura romboédrica, conforme está ilustrado na Figura 1c. Os vários materiais com estrutura de perovskita são de grande importância tecnológica tais como células solares, células a combustível de óxido sólido, dispositivos ópticos e eletrônicos. (CARLOS; DANTAS; PIMENTEL, 2019; CELLS et al., 2018; MOSCHOU; KOLIOGIORGOS; GALANAKIS, 2018)

**Figura 01** - Figura 1. Estrutura cristalina de uma perovskita  $ABX_3$ : A) cátion B no centro da Célula; B) cátion A no centro da Célula. (c) Estrutura cristalina romboédrica de uma perovskita  $ABO_3$



**Fonte:** (SANTOS; DE SILVA; PASSOS, 2015)

Os titanatos de metais  $MTiO_3$  ( $M = Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Ca, Cd, \text{etc.}$ ) têm ganhado destaque entre os pesquisadores devido suas propriedades elétricas (LI et al., 2018), magnéticas (SLUCHINSKAYA; LEBEDEV, 2020) e fotoquímicas (ACHARYA; CHOUDHARY, 2016). Alguns titanatos são materiais que despertam interessantes devido ao seu fraco magnetismo e semicondutividade (CARLOS; DANTAS; PIMENTEL, 2019; CHUANG et al., 2010; LI et al., 2017). São aplicáveis como sensores de gás (MORE, 2019), fotocatalisadores (JI et al., 2020), misturas de cores de revestimento de superfície, capacitores de célula DRAM – Memória de acesso aleatório dinâmica. (LIN; LIN, 2018), sendo que entre os titanatos, alguns dos metais de transição  $FeTiO_3$ ,  $NiTiO_3$ ,  $CoTiO_3$  e  $MgTiO_3$ , têm atraído interesse no campo de materiais dielétricos devido às suas propriedades ferroelétricas e à presença de transições de fase. Na última década diversos titanatos com alta  $\epsilon_r$  ( $BaTiO_3$ ,  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ) (CHUANG et al., 2010; LI et al., 2018; SEBASTIAN, 2008) foram fabricados.

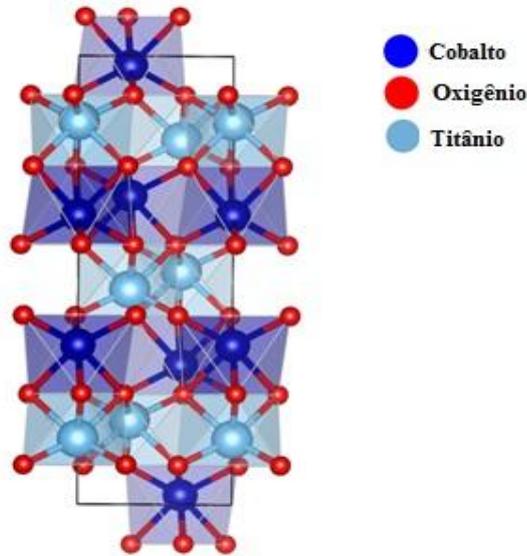
Dentre os titanatos citados destaca-se o  $CoTiO_3$  (CoTO), que é considerado um material dielétrico e é usado em capacitores de célula DRAM (CHAO et al., 2004). Devido sua alta constante dielétrica ele ganhou destaque no ramo de materiais eletrônicos. CoTO tem se mostrado um material estável a transições de fases por exemplo, a altas temperaturas (ACHARYA; CHOUDHARY, 2016). Kim e Lanagan utilizaram o Cobalto para substituir o Zinco na estrutura do  $ZnTiO_3$  afim de melhorar suas propriedades dielétricas em micro-ondas, obtendo uma permissividade de 25, um  $Q \cdot f$  de 70 000 GHz e um baixo coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ) (KIM; LANAGAN, 2003).

Além do uso do CoTO como material dielétrico, outras aplicações como no trabalho de Lin e colocadores (LIN; LIN, 2018) foram feitas. Nesse trabalho os autores analisaram o CoTO na degradação de azo corantes e sua reciclabilidade nos vários ciclos de tratamento. Outras aplicações também são relatadas, como em sensores de gás para etanol (SIEMONS; SIMON, 2006), gravador magnético (RADNÓCZI et al., 2000) e fotocatalisador (MAO et al., 2017). Na área de fotocatalise o CoTO apresenta uma banda de absorção ( $\approx 2,53$  eV) considerada estreita sendo menor que a do  $TiO_2$  ( $\approx 3,2$  eV), podendo absorver luz com maiores comprimentos de onda no espectro visível, por isso é relatado como um bom semicondutor para processos oxidativos avançados (HAO et al., 2016).

O CoTO possui uma estrutura cristalina com uma simetria romboédrica com grupo espacial R3-H, consistindo em uma camada alternada de octaedros  $\text{CoO}_6$  e  $\text{TiO}_6$ , perpendiculares ao eixo c (HARADA et al., 2016). Nessa estrutura os octaedros estão dispostos formando anéis hexagonais. As camadas sucessivas contém um número igual de átomos, todos eles hexa coordenados dispostos em “zig-zag”, onde um octaedro está localizado logo abaixo da posição central do anel anterior. A estrutura cristalina está representada na Figura 2. Onde os átomos de  $\text{Ti}^{4+}$  estão representados no centro do octaedro em cor azul claro e os átomos  $\text{Co}^{2+}$  estão no centro com esferas azuis escuras.

No estudo das propriedades dielétricas de titanatos, os íons metálicos apresentam grande impacto na polarização do óxido, com os íons situados no sítio octaédrico (ou sítio B) sendo bastante influenciado pelo íon do sítio A, dependendo das relações entre os raios iônicos. Os octaédricos do sítio B podem ser distorcidos alterando as propriedades físicas de um titanato, como por exemplo a polarização, permissividade, ferroeletricidade, etc. Para ilustrar tal comportamento podemos analisar os titanatos do tipo perovskita da família dos metais alcalinos terrosos ( $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ ) onde a variação do raio iônico do  $\text{Mg}^{2+}$  ao  $\text{Ba}^{2+}$  resulta na transição de um sistema cristalina ortorrômbico para o tetragonal, favorecendo a ferroeletricidade no  $\text{BaTiO}_3$ . Alguns outros titanatos do tipo perovskita, porém com estrutura mais complexa, como  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO), apresentam elevada permissividade dielétrica como  $\text{BaTiO}_3$ , entretanto, alguns experimentos descartaram a presença de ferroeletricidade no CCTO (WANG; ZHANG, 2007). Trabalhos recentes revelaram que ao substituir o cobalto pelo Titânio na estrutura, o material tem ganhado propriedades peculiares, como por exemplo, uma maior sensibilização química como sensor de gás e menor tempo de resposta para a detecção do mesmo. (CHAUDHURI; YANG, [s.d.]; SIEMONS; SIMON, 2006). Outro recurso para modificar as propriedades de uma eletrocerâmica seria a formação de compósitos, com a vantagem de combinar as propriedades de seus constituintes, ou ainda a formação de soluções sólidas, com a adição gradativa de dopantes, visando a substituição parcial dos íons.

**Figura 2** - Estrutura cristalina da ilmenita  $\text{CoTiO}_3$  (R3), que consiste em camadas alternadas de  $\text{TiO}_6$  e  $\text{CoO}_6$



Fonte: Elaborada pelo autor

O CoTO pode ser sintetizado por diversas rotas. Algumas vias químicas reportadas na literatura são mostradas a seguir:

1. Método Sol-Gel: É uma metodologia que se inicia com precursores moleculares, no qual as partículas cristalinas são obtidas via reação de polimerização baseada na hidrólise e condensação destes precursores moleculares em temperatura abaixo de  $100^{\circ}\text{C}$ . Recentemente, Anasari et al. (ANSARI; SOBHANI; SALAVATI-NIASARI, 2018) utilizaram com sucesso este método para síntese de compósitos de  $\text{CoTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Os precursores foram decompostos levando a formação de um sol, em seguida ocorre a formação de uma rede tridimensional que aprisionam o solvente formando o gel, que é seco e decomposto, por aquecimento, formando um pó cerâmico.
2. Método Co-Precipitação: Neste método o processo de precipitação é quantitativo e simultâneo, sem que ocorra a separação preferencial de alguns dos constituintes dos precipitados formados, com controle rígido do pH, temperatura e concentração dos

reagentes, Lin e Lin. (LIN; LIN, 2018), sintetizaram  $\text{CoTiO}_3$  por co-precipitação para a degradação de corantes.

3. Método de Reação do estado sólido: Consiste na reação entre óxidos e/ou carbonatos, moagem, mistura e tratamento térmico, em temperaturas adequadas para a calcinação. No entanto, possui a desvantagem com a formação de fases indesejadas, devido ao desvio estequiométrico. Como vantagens, a técnica possui baixo custo de materiais de partida, facilidade de preparo e obtenção de grandes quantidades, se comparada com as rotas químicas tradicionais Acharya e Choudhary (ACHARYA; CHOUDHARY, 2016), sintetizaram o  $\text{CoTO}$  por esta via, utilizando  $\text{CoO}$  e  $\text{TiO}_2$  como precursores. Esta técnica necessita que haja contato efetivo entre as partículas, e que a distribuição dos reagentes seja homogênea, para se obter um produto final quimicamente homogêneo (MARCILLY; COURTY; DELMON, 1970).

### 1.2.1 Óxido de Vanádio – $\text{V}_2\text{O}_5$

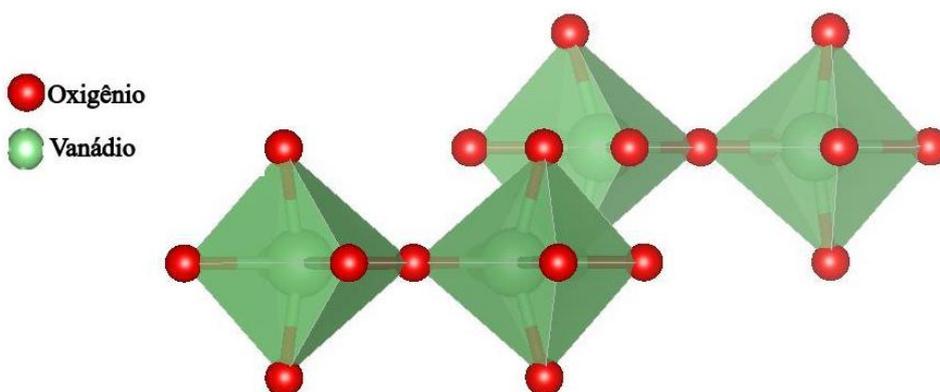
Muitas cerâmicas apresentam boas propriedades dielétricas na região de microondas, incluindo  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , com alto fator de qualidade (cerca de 152 000 GHz para sistemas  $\text{BaO-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , permissividade moderada ( $\epsilon_r$  de 14,2) e coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ), próximo de zero (TAN et al., 2017), no entanto, suas altas temperaturas de sinterização ( $\approx 1200^\circ\text{C}$ ) resultam em custos elevados de produção. Diversos métodos são adotados para reduzir a temperatura de sinterização, incluindo o uso de aditivos, como óxidos de níquel e zinco, também na busca de aumento da densidade da eletrocerâmica, utilizando pós superfinos e com baixo ponto de fusão (por exemplo,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{MoO}_3$ ) (SEBASTIAN; WANG; JANTUNEN, 2016; ZHOU et al., 2009). Trabalhos recentes têm revelado a utilização de  $\text{V}_2\text{O}_5$  para diminuir a temperatura de sinterização de eletrocerâmicas (ZHU; LIU; ZENG, 2018) e melhorar suas propriedades dielétricas ou diminuir o custo energético para a sua fabricação (CHEN; LI; ZHU, 2018).

O  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Pentóxido de Vanádio) é considerado um auxiliar de sinterização. Sistemas binários  $\text{MO-V}_2\text{O}_5$  (M=Ca, Sr, Ba, Mg, Zn) têm sido amplamente investigados no desenvolvimento de materiais cerâmicos de temperatura ultrabaixa de sinterização (ULTCC)

(CHEN; LI; ZHU, 2018). Além disso, compostos da forma  $M_2V_2O_7$ ,  $M_2V_2O_8$  e  $M_2V_2O_9$  ( $M = Ca, Sr, Ba$  etc), compostos típicos que se originam da composição binária  $MO-V_2O_5$ , têm exibido excelentes características dielétricas de micro-ondas e propriedades luminescentes (CHEN; LI; ZHU, 2018; JOUNG et al., 2009). Joung et al, prepararam  $R_2V_2O_7$  ( $R = Ba, Sr, Ca$ ) na faixa de temperatura de 900-1000°C (JOUNG et al., 2009), Suresh et al., obtiveram cerâmicas  $A_{16}V_{18}O_{61}$  ( $A = Ba, Sr, Ca$ ) em temperaturas de 620 a 680°C, e demonstraram que as cerâmicas são formadas por uma combinação das fases  $A_2V_2O_7$  e  $V_2O_5$  (SURESH et al., 2016).

O vanádio forma um grande número de óxidos estáveis. Algumas fases intermediárias entre o  $V_2O_5 - V_2O_3$  podem ser encontradas. Em particular, a fase  $V_2O_5$  é a mais estável e apresenta estrutura cristalina ortorrômbica (Figura 3) a temperatura ambiente. Sua representação estrutural está ilustrada na Figura 3. Os octaedros na estrutura empilhada do  $V_2O_5$  são irregulares e as distâncias ente as cinco ligações V-O estão entre 1,59Å e 2,02Å, sendo que o sexto átomo de O está a uma distância de 2,79Å do átomo de Vanádio (BENMOUSSA et al., 1995). A estrutura lamelar do  $V_2O_5$ , unida ao grande potencial redox (CEZAR, 2010) e suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas permite que ele seja utilizado em diversas áreas. O  $V_2O_5$  destaca-se em dispositivos ópticos e eletrônicos como baterias de lítio, sensores químicos e materiais para janela de células-solares (ANPO; TANAHASHI; KUBOKAWA, 1980; EL MANDOUH; SELIM, 2000). Catalisadores baseados em óxidos de vanádio são amplamente utilizados na produção de produtos químicos e na redução de poluição ambiental (LONDERO; SCHRÖDER, 2010)

**Figura 3** - Representação da estrutura cristalina de  $V_2O_5$  ortorrômbico.



Fonte: Elaborada pelo autor

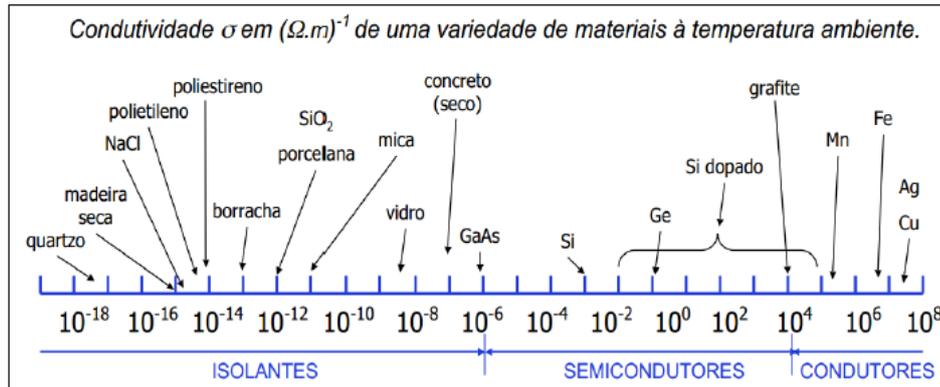
### 1.3 Propriedades dielétricas

As propriedades dielétricas dos materiais põem ser definidas como sua resposta quando é submetido à aplicação de um campo elétrico externo. Estas propriedades estão relacionadas com as características do material, como o tipo de ligação, estrutura, microestrutura e configuração eletrônica (PADILHA, 1997). Materiais dielétricos são materiais que mesmo não possuindo portadores de carga livres, permitem a passagem do campo elétrico ou fluxo elétrico. Algumas respostas podem ser observadas através de polarização, se submetidos a campos elétricos; magnetização se submetidos a campos magnéticos e irradiação quando submetidos à excitação eletromagnética, entre outras. Os principais materiais dielétricos pertencem à classe de materiais cerâmicos e são normalmente chamados de Eletrocerâmicas. Eles são amplamente utilizados em circuitos de micro-ondas, osciladores, antenas dielétricas, capacitores e outros dispositivos que constituem os equipamentos eletrônicos e de telecomunicação (SANTOS; DE SILVA; PASSOS, 2015).

Os fenômenos dielétricos como a polarização (induzida e espontânea), processos de relaxação e o comportamento dos portadores de carga são responsáveis pelas propriedades dielétricas (OLIVEIRA, R. G. M; 2012). Grande parte dos dados dielétricos estudados são obtidos através do uso de medidas elétricas na qual a frequência do campo elétrico aplicado no material é variada de forma contínua.

A condutividade é utilizada como parâmetro na classificação dos materiais em isolantes, condutores e semicondutores, conforme demonstrado na Figura 04. Nota-se que os materiais apresentam caráter condutor quando possuem valor de condutividade maior que  $10^4 \text{ S.m}^{-1}$  e a movimentação de cargas ocorre com facilidade. Um semicondutor precisa de um estímulo para superar o seu caráter resistivo e dar início à condução (movimentação de cargas).

**Figura 4** - Classificação dos materiais quanto à condutividade.



Fonte: CALLISTER, 2002.

Pode-se quantificar as propriedades dielétricas por meio da técnica da Espectroscopia de impedância (EI). Na EI aplicamos uma perturbação no sistema e mede-se a corrente através da amostra. A partir desta corrente avaliamos a resposta dielétrica à tensão aplicada em função da frequência (SILVA et al., 2008). A EI pode ser utilizada para caracterizar processos elétricos em materiais, circuito (DE SOUSA, 2013) dispositivos eletrônicos (CHATTERJEE; KUO; LU, 2008), processos eletroquímicos (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015), entre outros. A quantificação se dá pelas grandezas complexas: impedância complexa ( $Z^*$ ), permissividade dielétrica complexa ( $\epsilon^*$ ) e módulo elétrico ( $M^*$ ), correlacionadas pelas equações 01 a 04. Onde  $\omega$  é a frequência angular,  $\omega = 2\pi f$ ;  $\epsilon_0$  é a permissividade no espaço livre;  $j = \sqrt{-1}$ ;  $R$ ,  $C$  e  $L$  são a resistência elétrica, capacitância e indutância, respectivamente. Logo, podem-se conduzir as medidas elétricas sob uma ampla faixa de frequência, resultando na construção de um espectro de impedância.

Ao submeter um material a um campo elétrico variável, no caso dos materiais dielétricos, a resposta não ocorre instantaneamente devido a inércia das cargas elétricas, causando uma dispersão dos íons e uma redistribuição das cargas espaciais difusas ao longo do material (SALES, 2011). Esse intervalo de tempo para que se estabeleça uma nova distribuição de cargas após a aplicação do campo é chamado de tempo de relaxação (SALES, 2011). O processo para armazenamento de energia não é 100% eficiente, parte da energia

armazenada pela cerâmica é perdida e o parâmetro que quantifica este processo é a perda dielétrica ( $\text{tg } \delta$ ) (BO, 2018).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (01)$$

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (02)$$

$$\frac{1}{\varepsilon^*} = M^*(\omega) = M' - jM'' \quad (03)$$

$$Z^*(\omega) = Z' - jZ'' \quad (04)$$

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Sintetizar titanato de cobalto, avaliar suas propriedades elétricas nas regiões de radiofrequência (RF) e microondas e suas alterações com a adição de óxido de vanádio.

### 2.2 Específicos

1. Sintetizar o CoTO pelo método de reação do estado sólido.
2. Adicionar o  $V_2O_5$  e formar novos compósitos nas proporções de 5, 10 e 20% m/m.
3. Caracterizar os materiais estruturalmente, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX).
4. Analisar as propriedades elétricas das cerâmicas e dos compósitos na região de Radiofrequência (RF) e microondas.
5. Simular numericamente o comportamento dos materiais obtidos como uma antena ressoadora dielétrica (DRA).

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Reagentes utilizados.

1. Óxido de Cobalto III, Vetec. (70% de pureza)
2. Óxido de Titânio IV, Vetec. (99,5% de pureza)
3. Pentóxido de Vanádio V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Reagen. (99,5% de pureza)

#### 3.2 Preparação da cerâmica CoTiO<sub>3</sub> (CoTO).

A síntese dos CoTO foi realizada pelo método de reação do estado sólido, seguindo a rota sugerida por Li. (LI et al., 2017), onde CoTO foi obtido pela mistura estequiométrica dos óxidos de cobalto (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e de titânio (TiO<sub>2</sub>) em uma razão molar de 1:2. Os óxidos foram ativados por moagem em moinho planetário por 5h, com reatores de poliacetal e esferas de óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>). O moinho utilizado na etapa de moagem foi do tipo planetário (Fritsch modelo Pulverisette 6). A reação de formação do CoTO está descrita na equação 5:



Após a etapa de moagem, o material obtido foi calcinado a 1050°C por 4 horas, seguindo uma taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>.

#### 3.3 Preparação das peças cerâmicas

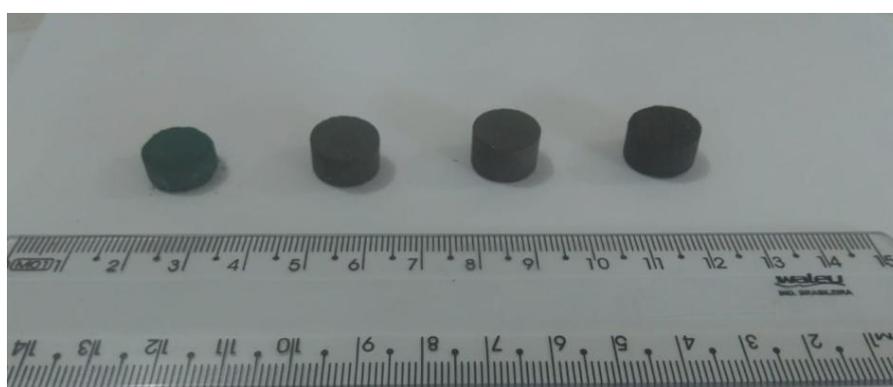
Os compósitos de CoTiO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram preparados misturando o CoTO com o óxido de vanádio comercial, (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Reagen, 99,5% de pureza), nas devidas concentrações em massa, formando compósitos nas proporções de 5,10 e 20 m/m % de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, adotando-se as respectivas nomenclaturas: CoTO-05, CoTO-10 e CoTO-20. Para a formação das peças cerâmicas cilíndricas, à mistura de CoTO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi adicionado um aglutinante, álcool

polivinílico (PVA,10%) e estas misturas foram prensadas uniaxialmente (97,6 MPa) em molde metálico. Foram produzidos cilindros cerâmicos de alto e de baixo perfil que foram sinterizados durante 4h em um forno a 700°C, seguindo uma taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>. Os cilindros cerâmicos obtidos estão representados na Figura 5. A Tabela 1 apresenta a nomenclatura, adição, ligante e temperatura de sinterização para as amostras produzidas.

**Tabela 1** - Identificação da série cerâmica produzida

<b>Amostra</b>	<b>Aditivo (% em massa)</b>	<b>Ligante (% em massa)</b>	<b>Condição de sinterização</b>
<b>CoTO</b>	0%	5% PVA	1050 °C/4h
<b>CoTO-05</b>	5%	5% PVA	700 °C/4h
<b>CoTO-10</b>	10%	5% PVA	700 °C/4h
<b>CoTO-20</b>	20%	5% PVA	700 °C/4h

**Figura 5** - Peças cerâmicas sinterizadas a 1050°C. Na ordem CoTO, CoTO-05, CoTO-10 e CoTO-20.



Fonte: Elaborada pelo autor

### **3.4 Caracterização estrutural e morfológica**

#### ***3.4.1 Difração de Raios X***

A difração de raios X é uma técnica utilizada na caracterização de materiais com algum grau de cristalinidade, onde através dessa técnica é possível obter as propriedades da rede cristalina (volume, simetria, densidade e tamanho de cristalitos), bem como encontrar a composição de fases cristalinas presente na amostra, fornecendo dados sobre sua estrutura e permitindo a análise qualitativa e quantitativa do material. As amostras foram maceradas e então as medidas foram realizadas em difratômetro PANAnalytical, operando a 40 kV e 40 mA na geometria de Bragg-Brentano, com um tubo Co (Ka1: 1,7889 Å), tendo sido realizadas as medidas no laboratório de raios X (LRX) no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

A identificação das fases das amostras foi realizada utilizando o banco de dados do *Joint Committee for Powder Diffraction Studies* (JCPDS) e do *International Center for Diffraction Data* (ICDD), através da comparação do difratograma com padrões difratométricos das fases individuais disponibilizados no banco de dados. Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método Rietveld (YOUNG; WILES, 1982), utilizando o programa DBWSTools 2.3 Beta (BLEICHER; SASAKI; PAIVA SANTOS, 2000), no intuito de calcular a concentração das fases e os parâmetros de rede do material.

#### ***3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura***

Ensaio de microscopia eletrônica são fundamentais para a observação direta dos materiais obtidos. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) analisa a superfície, estrutura e morfologia dos materiais sintetizados.

O princípio do funcionamento do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A

interação do feixe incidente com a superfície da amostra resulta no sinal da imagem. Esse sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo assim a observação da imagem (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). As micrografias das superfícies da amostra LT foram realizadas na Central Analítica, localizado no Departamento de Física – UFC. As amostras foram recobertas por fina camada de ouro pulverizado. O microscópio eletrônico, Quanta – FEG FEI, operou com um grupo de elétrons primários a 30 keV utilizando o detector para elétrons secundários.

### ***3.4.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa***

Nas amostras sólidas foram realizadas espectroscopia de absorção UV-Vis em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, acoplado com esfera de integração ISR-260Plus com faixa de detecção de 220-1400 nm, no modo de reflectância difusa (DRS) utilizando BaSO<sub>4</sub> como referência.

A reflexão difusa ocorre em superfícies não totalmente planas, podendo o substrato ser contínuo ou fragmentado (na forma de pó). Neste processo de reflexão o feixe incidente penetra a superfície da amostra interagindo com a matriz, retornando à superfície da mesma, após absorção parcial e múltiplos espalhamentos. Na reflexão difusa, a radiação incidente entra em contato diversas vezes com as partículas da amostra sendo conseqüentemente atenuada. Com isto, a radiação que sofre a reflexão difusa fornece informações qualitativas e quantitativas, sobre a natureza química da amostra analisada. As informações qualitativas dizem respeito à capacidade de que cada substância da amostra tem de absorver energia, em determinada região do espectro, para promoção de vibração entre dois centros (átomos) que compõem determinada ligação (USANDO et al., 2002).

A função de KubelkaMunck (KM) relaciona a intensidade de luz detectada (R), o coeficiente de absorção (K) e o coeficiente de dispersão (S) da amostra para descrever as propriedades ópticas dos materiais (G KORTÜM, 2012) conforme descrito na Equação 6:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (6)$$

### 3.5 Caracterização Dielétrica

#### 3.5.1 Medidas em Radiofrequência

Medidas elétricas na região de radiofrequência foram obtidas para verificar as propriedades elétricas do CoTO e a influência da adição de óxido de vanádio em sua composição. Utilizou-se os discos cerâmicos para a realização das medidas, com ambos os lados pintados por tinta condutora de prata semelhante a um capacitor de placas paralelas. As medidas dielétricas foram realizadas pelo técnica de Espectroscopia de Impedância utilizando um analisador de impedância modelo Solartron 1260 na região de 1 Hz a 10 MHz na faixa de temperatura de 30 °C a 440 °C, a fim de se realizar as medidas de permissividade, capacitância, perda dielétrica, impedância real e imaginária, e condutividade.

Usou-se um controlador eletrônico digital, interligado a um forno, e acoplada ao analisador. Variando-se a temperatura das medidas elétricas e analisando o comportamento de alguns parâmetros elétricos ( $Z''$ ,  $M''$  e  $\sigma$ ), pode-se obter valores da energia necessária para que um processo de condução ou de polarização ocorra na cerâmica em estudo, na área de estudo de eletrocerâmicas essa energia é também conhecida como energia de ativação ( $E_a$ ), e são obtidas a partir da construção do gráfico de Arrhenius; pela Equação 7:

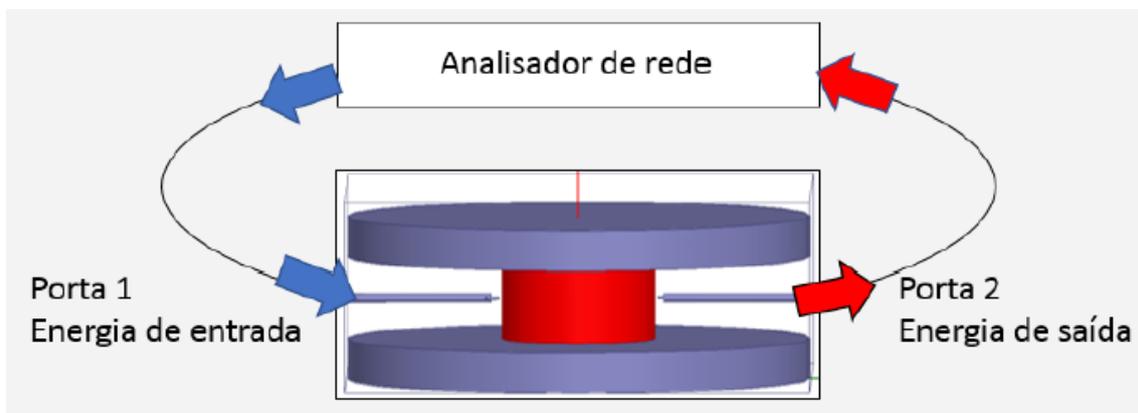
$$A = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (07)$$

Na qual, A pode ser algum parâmetros elétricos analisados como a frequência de relaxação dos espectros de  $M''$ ,  $Z''$  ou  $\epsilon''$  ou da  $\sigma$  e  $A_0$  sendo um fator de proporcionalidade;  $E_a$  - Energia de ativação; k - Constante de Boltzmann; T - Temperatura absoluta.

### 3.5.2 Medidas em Microondas

As medidas realizadas na faixa de microondas para caracterização dielétrica das amostras foram obtidas com o uso de um analisador de rede Agilent N5230C, com faixa de frequência que vai de 10 MHz a 20 GHz, munido de dois cabos coaxiais conectados as respectivas “sondas” de transmissão e recepção. Através da técnica Hakki-Coleman (HAKKI; COLEMAN, 1960), cujo esquema experimental está representada na Figura 6. Os valores de permissividade e da tangente de perda dielétrica e do fator de qualidade (Q) do material analisado foram obtidos a partir da frequência de ressonância do modo  $TE_{011}$ .

**Figura 6** - Esquema experimental da técnica de Hakki-Coleman.

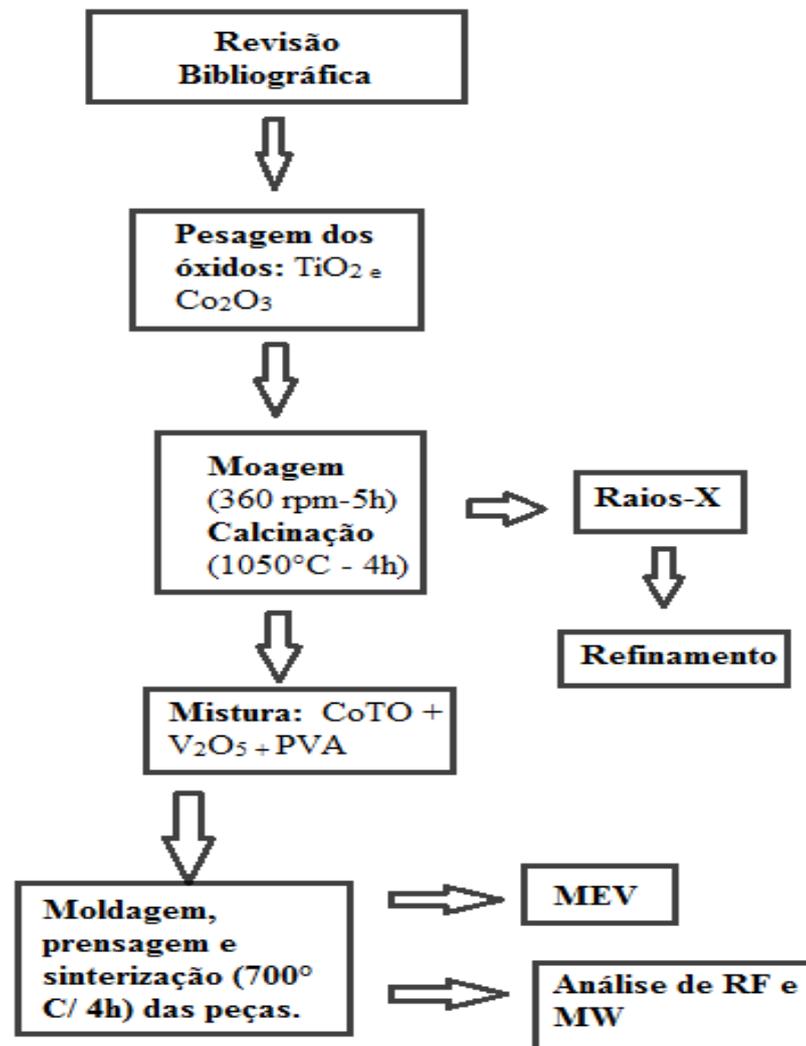


Fonte: (MARTINS, 2018)

As variações das propriedades dielétricas dessas cerâmicas foram estudadas através do  $\tau_f$ , onde a metodologia adotada foi através do método Silva-Fernandes-Sombra (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012), onde através do deslocamento do modo  $HE_{11\delta}$  com o aumento de temperatura pode-se calcular o valor de  $\tau_f$  de diversas eletrocerâmicas.

Toda metodologia desenvolvida nesta tese está representado graficamente no Organograma Figura 07, onde são mostradas todas as etapas realizadas para a conclusão desse trabalho.

**Figura 7** - Ornoograma de sínteses e análise do CoTO e dos compósitos CoTO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



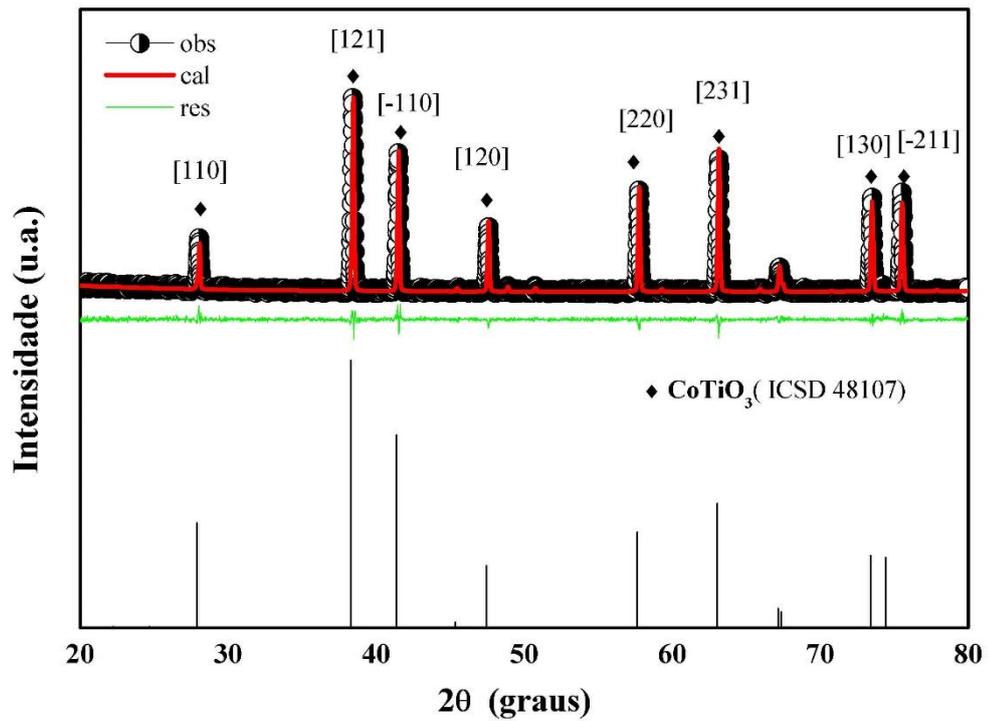
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Difração de Raios X

Para avaliar a síntese do CoTo e das fases cristalinas presentes nos compósitos após o processo de sinterização, foram realizados estudo de difração de Raios-X. Após calcinação, a

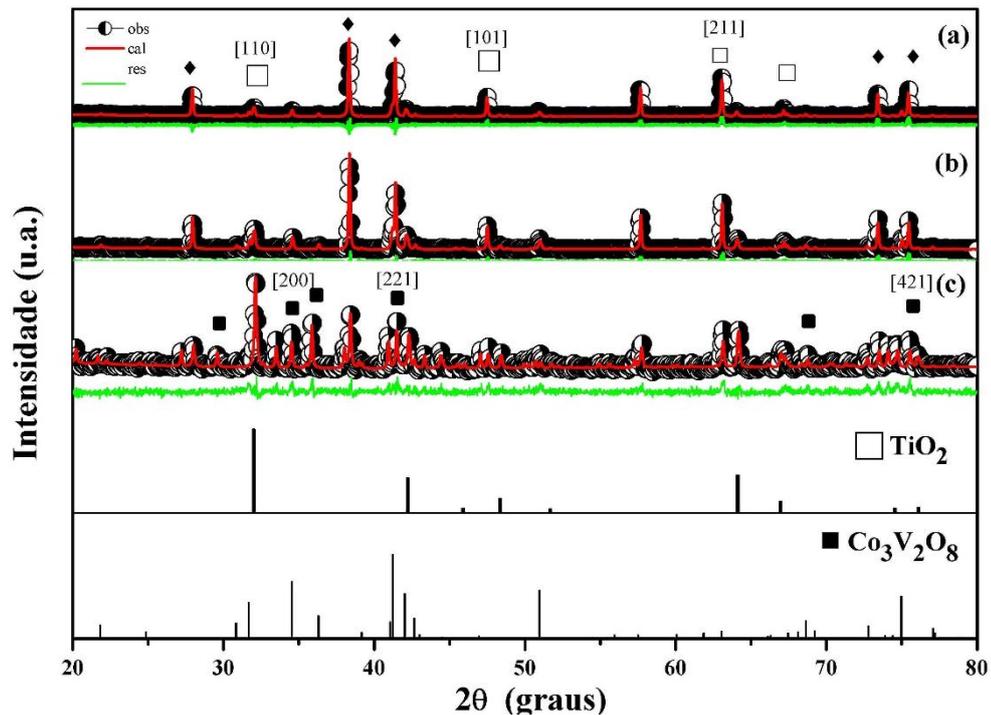
1050°C, o difratograma do pó calcinado foi comparado com o difratograma padrão da base de dados (ICSD) e verificado a presença dos picos de difração característicos do CoTO e a existência de outros picos de difração referente aos reagentes utilizado e/ou a presença de fases espúrias e os resultados estão apresentados nas Figuras 08 e 09.

**Figura 8** - Difratograma experimental e obtido através do refinamento Rietveld da amostra pulverizada do CoTO.



Fonte: Elaborada pelo autor

**Figura 9** - Difratomogramas experimentais e obtidos pelo refinamento Rietveld das adições de  $V_2O_5$ : CoTO-05, CoTO-10, CoTO-20.



Fonte: Elaborada pelo autor

Para a síntese do CoTO o difratograma mostrado na Figura 08 demonstra a presença de picos de difração referente somente ao padrão cristalográfico do CoTO (ICSD :48107) sem a presença de outras fases espúrias ou de reagentes utilizados na síntese ( $Co_2O_3$  e  $TiO_2$ ). A confirmação da formação da fase cristalina através do DRX se deu após o a análise do difratograma através do refinamento Rietveld, onde a validade e qualidade do método foram verificadas pelos parâmetros dos índices de confiabilidade,  $R_{wp}$  (fator residual de perfil ponderado),  $R_{exp}$  (resíduo esperado) e  $s$  (indicador de qualidade do ajuste). Sendo os dados de refinamento aceitáveis quando o valor de  $s$  está entre 1 e 1,5 (YOUNG; WILES, 1982), logo, observa-se um bom ajuste entre os padrões calculados e observados, visto que os valores de  $s$  das amostras variam de 1,08 – 1,51. Os demais parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld estão resumidos na Tabela 02. Para a síntese do CoTO os índices de confiabilidade obtidos foram  $R_{wp} = 24,56$  e  $s = 1,51$ . O composto cristaliza numa estrutura romboédrica, com grupo

espacial R-3 e com parâmetro de rede iguais:  $a = b = 5,069$  e  $c = 13,934$  (Å), estes comparados aos obtidos por Acharya e colaboradores (ACHARYA; CHOUDHARY, 2016).

**Tabela 2** - Parâmetros de rede e composição percentual de cada fase obtidos pelo método Rietveld (THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987).

Amostras	Índices de confiabilidade (%)			Fases									
	$R_{wp}$	s	s	CoTiO <sub>3</sub>			TiO <sub>2</sub>			Co <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>			
				a = b	C	wt%	a = b	C	wt%	a	b	c	wt%
<b>CoTO</b>	24,5	1,51	5,07	13,9	100	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>CoTV-05</b>	17,0	1,14	5,07	13,9	75,3	4,59	2,96	9,10	6,04	11,49	8,30	15,7	
<b>CoTV-10</b>	14,6	1,09	5,07	13,9	63,0	4,59	2,96	14,2	6,04	11,49	8,30	22,8	
<b>CoTV-20</b>	14,7	1,07	5,06	13,9	25,4	4,59	2,96	26,7	6,04	11,39	8,31	47,9	

A adição de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para a formação do compósito gerou novas fases secundárias e as amostras com 05, 10 e 20% revelaram uma mistura cristalina contendo óxidos de CoTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> (ICSD 24277) e Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (ICSD 2357). A fase de CoTO é majoritária em todas as amostras, exceto para a amostra CoTV-20, onde a proporção de CoTiO<sub>3</sub> foi de 25,4%, TiO<sub>2</sub> 26,7% e Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ficou em 47,9 wt%. Isso é evidente com aumento da intensidade do pico em  $2\theta \approx 32^\circ$  e o aumento da proporção de óxido de vanádio. A queda rápida da concentração de CoTO com uma baixa concentração de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> adicionado se justifica devido a estequiometria da reação para a formação do vanadado de cobalto, como visto na reação proposta (Eq. 08), onde para cada unidade de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é necessário três unidades de CoTO. A concentração de TiO<sub>2</sub> (rutilo) foi de 9,1 (CoTV-05), 14,2 (CoTV-10) e 26,7 wt % (CoTV-20) crescendo de acordo com adição de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e como previsto pela reação de formação do Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Uma possível reação entre os dois óxidos é dada pela equação 08:

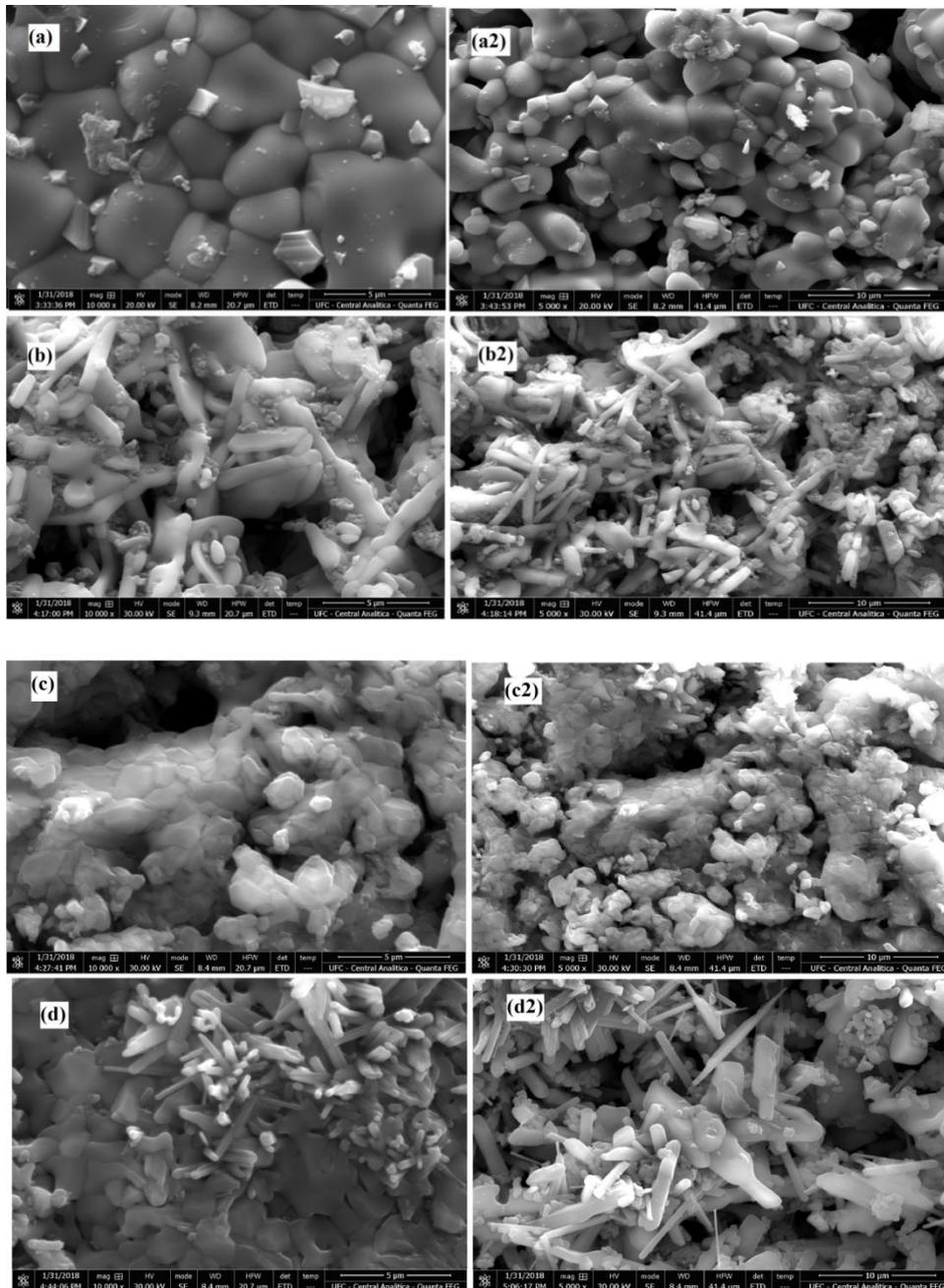


#### 4.2 Microscopia eletrônica de Varredura e Densidade Relativa.

A Figura 10 apresenta as micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras em temperatura ambiente com fatores de ampliação de 5000 e 10.000 vezes. Observa-se que em todas as amostras há diferentes formatos de grãos, indicando a existência de diferentes microestruturas policristalinas; semelhante a trabalhos anteriores (ACHARYA; CHOUDHARY, 2016). A amostra de CoTO (a) e (a2), apresentou uma superfície porosa, com pequenos grãos mas com diferentes formas, distribuídos uniformemente por toda a superfície da amostra. Os grãos variam de 6 a 10  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Apesar da alta temperatura de sinterização, pequenos espaços vazios de forma irregular ainda são observados.

A adição de  $\text{V}_2\text{O}_5$  mudou visivelmente a microestrutura das amostras, como é observado nas figuras 10d, com mudança no tamanho dos grãos e crescimento de cristais em tiras e bastonetes; isto vem sendo reportado em estudos anteriores com vanádio (TAN et al., 2017). Nota-se claramente a existência de pequenas esferas distribuídas uniformemente sobre o material, provavelmente atribuído ao aparecimento de  $\text{TiO}_2$ , que apresenta este formato.

**Figura 10** - Microscopia das amostras (a)- CoTO, (b)- CoTO-05, (c)- CoTO-10 e (d)- CoTO-20.



Fonte: Elaborada pelo autor

O método de Arquimedes, ou picnometria (Equação 09), foi usado para medir o valor da densidade de cada uma das amostras.

$$\rho_s = \frac{m_s \cdot \rho_a}{m_a \cdot (m_s - m_{p(a+s)})} \quad (09)$$

Onde:  $\rho_a$  = densidade da água a 25°C ( $\text{g.cm}^{-3}$ );  $\rho_s$  = densidade do sólido ( $\text{g.cm}^{-3}$ );  $m_a$  = massa de água (g);  $m_s$  = massa do sólido (g);  $m_{p(a+s)}$  = massa do sistema água e sólido contidos no picnômetro (g).

Na Tabela 3 podem ser observados os valores das densidades das amostras, a densidade experimental representa a densidade medida pelo método de Arquimedes, a densidade teórica é a obtida a partir do refinamento pelo método Rietveld e a relativa é a razão entre a experimental e a teórica. São observados a partir da Tabela 03 que a adição de  $\text{V}_2\text{O}_5$  na formação do compósito faz com que a densidade relativa do mesmo diminua ao contrário do que era esperado devido ao baixo ponto de fusão do  $\text{V}_2\text{O}_5$  e conseqüentemente o seu uso como uma agente de sinterização. Essa diminuição é justificada através dos resultados obtidos na análise de DRX, onde se observou a formação de fases espúrias de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , podendo estas novas fases cristalinas apresentarem pontos de fusão maiores que o CoTO, justificando assim a queda dos valores da densidade relativa dos compósitos.

**Tabela 3** - Densidades relativas para os compósitos CoTO-  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

<b>Amostras</b>	<b><math>\rho_{\text{experimental}}</math> <math>\text{g.cm}^{-3}</math></b>	<b><math>\rho_{\text{teórica}}</math> <math>\text{g.cm}^{-3}</math></b>	<b><math>\rho_{\text{relativa}}</math></b>
<b>CoTO</b>	3,76	4,97	75,55
<b>CoTO-05</b>	3,42	4,87	70,18
<b>CoTO-10</b>	3,37	4,81	70,00
<b>CoTO-20</b>	2,98	4,45	67,08

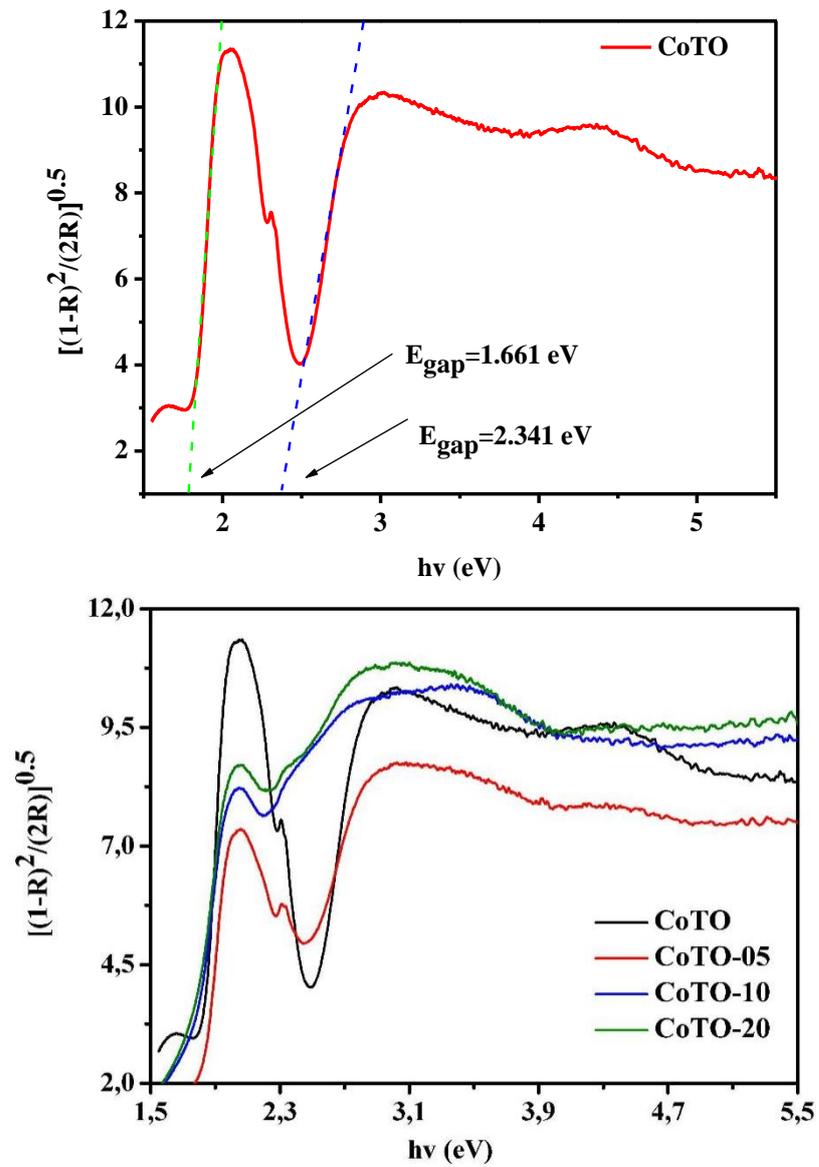
Fonte: Elaborada pelo autor

### 4.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa

Com base no possível potencial para aplicações fotocatalíticas e para confirmar as propriedades dos materiais, foram realizadas medidas de espectroscopia de foto-absorção UV-Vis. A Figura 11 revela as estimativas de band gap para o CoTO. O gap foi calculado através do método de Kubelka-Munk (HECHT, 1976). A reflectância é calculada de uma camada que difunde e absorve luz. O modelo usa um coeficiente de espalhamento (S) e um coeficiente de absorção efetivo para descrever as propriedades ópticas do revestimento, demais detalhes podem ser verificados na literatura.

O CoTO exibe uma forte absorção em uma ampla região do espectro UV, visível. O espectro de reflectância difusa exibiu características de bandas de absorção do material tipo ilmenita (CoTO) com duas bandas em 1,66 eV (746 nm) e 2,34 eV (529 nm), que são possivelmente atribuídas a interação e transferência de carga ( $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+} / Co^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ ), segundo alguns autores têm relatado (QU; ZHOU; FU, 2014). Os valores de gap estão de acordo com estudos anteriores (HOSSEIN; ELAHE, 2017). O efeito da adição de vanádio é claramente visto na Figura 12b. O alargamento do pico é principalmente atribuído às transições de transferências de carga  $O^{2-} \rightarrow V^{+5}$  próximas a região do infravermelho (VADNALA et al., 2018).

**Figura 11** - Espectro UV-Vis do (a) Titanato de Cobalto (CoTO) e (b) demais amostras.



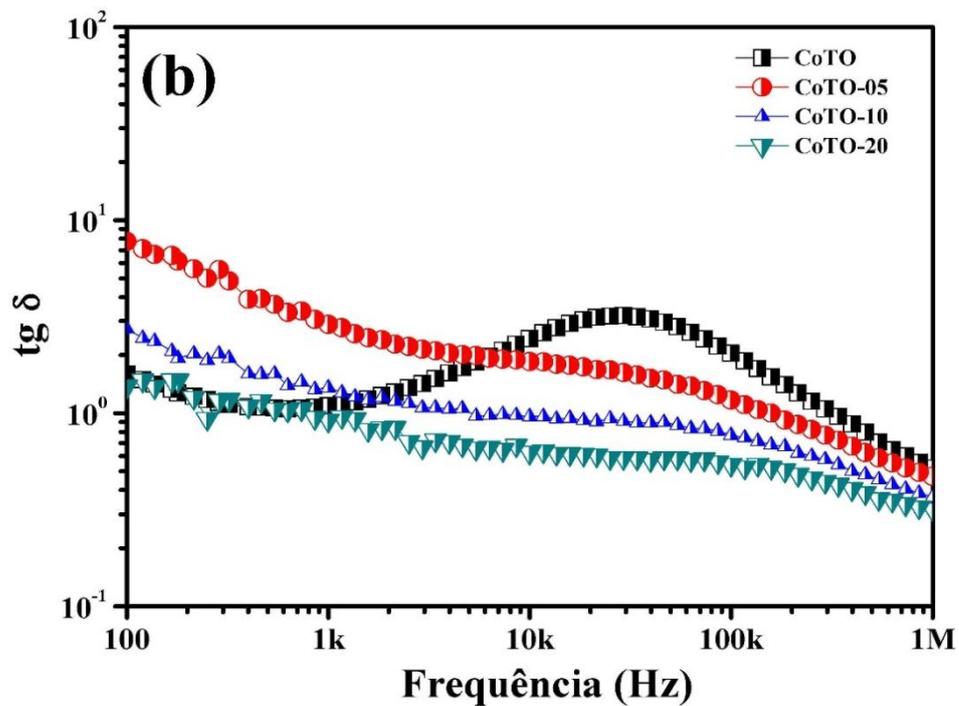
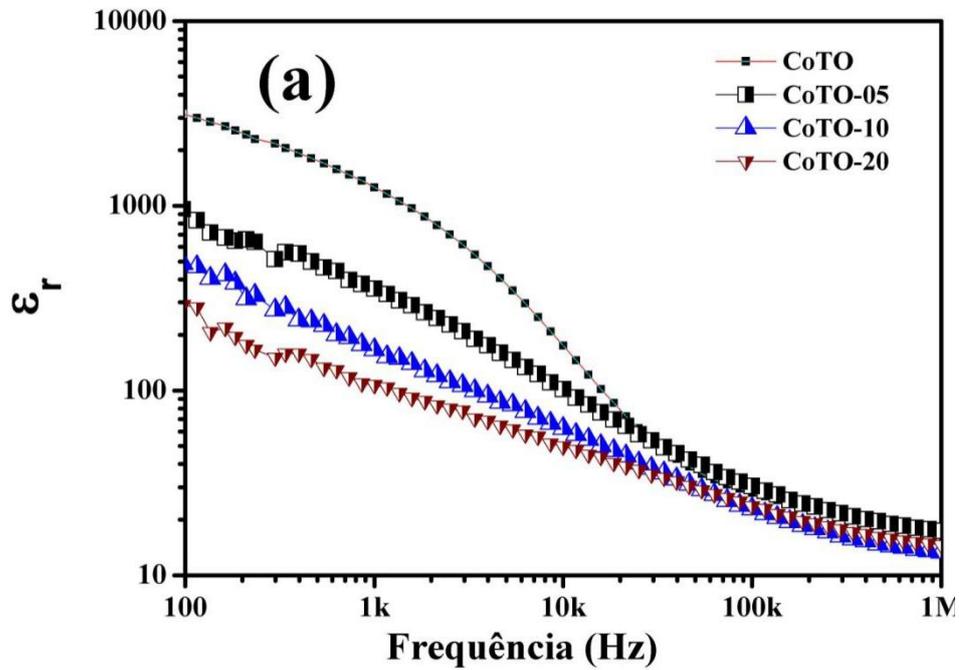
Fonte: Elaborada pelo autor

#### 4.4 Propriedades Dielétricas

As propriedades elétricas ( $\epsilon'$ ,  $\text{tg } \delta$ ,  $\sigma$ ,  $M$ ,  $Z$ ) foram analisadas na região de radiofrequência através da espectroscopia de impedância, em uma ampla faixa de temperatura (280°C – 440°C) e numa ampla faixa de frequências (10Hz – 10 MHz). Os resultados das propriedades dielétricas para o CoTO e dos compósitos serão mostrados a seguir.

Para início das análises dielétricas, foram medidas as permissividades e perdas dielétricas em algumas frequências a temperatura de 40°C, como mostrado na Tabela 04 e Figura 12. Para a análise do CoTO é observado uma queda brusca dos valores de permissividade dielétrica e um máximo no espectro da perda dielétrica, estes dois eventos estando associados a uma relaxação dielétrica do CoTO próximo a 50 kHz. Para os compósitos, as quedas bruscas dos valores da  $\epsilon'$  e  $\text{tg } \delta$  no espectro dielétrico podem ser atribuídas a diferentes tipos de relaxação (iônica, eletrônica, dipolar e espacial), sendo que em baixas frequências predominam a relaxação dipolar e espacial, aumentando a constante dielétrica. Já em altas frequências não se têm contribuição significativa da carga espacial e de outras polarizações, o que causa a diminuição da constante dielétrica. O mesmo ocorre com a  $\text{tg } \delta$ . Observa-se também que a adição de  $\text{V}_2\text{O}_5$  no compósito faz com que haja um decréscimo dos valores da permissividade dielétrica dos compósitos comparados ao CoTO, onde essa queda de valores estão associadas a formação das fase espúrias observadas nos resultados de DRX e também da diminuição da densidade relativa dos compósitos com o aumento do  $\text{V}_2\text{O}_5$ , estes dois fatores têm uma contribuição predominante para esse decréscimo da permissividade dos compósitos. Na análise dos espectros de perda dielétrica, se observa uma correlação entre os resultados obtidos com os analisados na DRX e Picnometria, uma vez que os valores de perda oscilam entre as adições de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; mas tendo o CoTO como a menor perda dielétrica das amostras analisadas temos apenas a amostra CoTO-20 com uma perda relativamente igual ao CoTO. Neste ponto pode-se atentar que a faixa analisada para comparar as amostras foi a região de frequência anterior a relaxação dielétrica do CoTO, ou seja, de 100 Hz à 1 KHz.

**Figura 12** - Variação da (a) permissividade e (b) tangente de perda a temperatura de 40°C para todas as amostras.



Fonte: Elaborada pelo autor

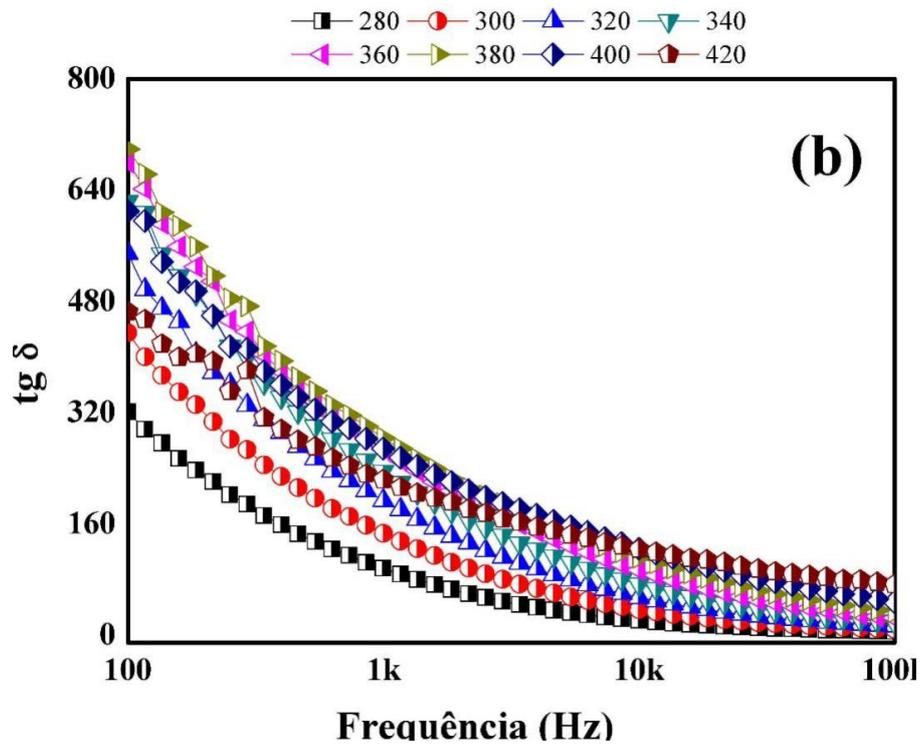
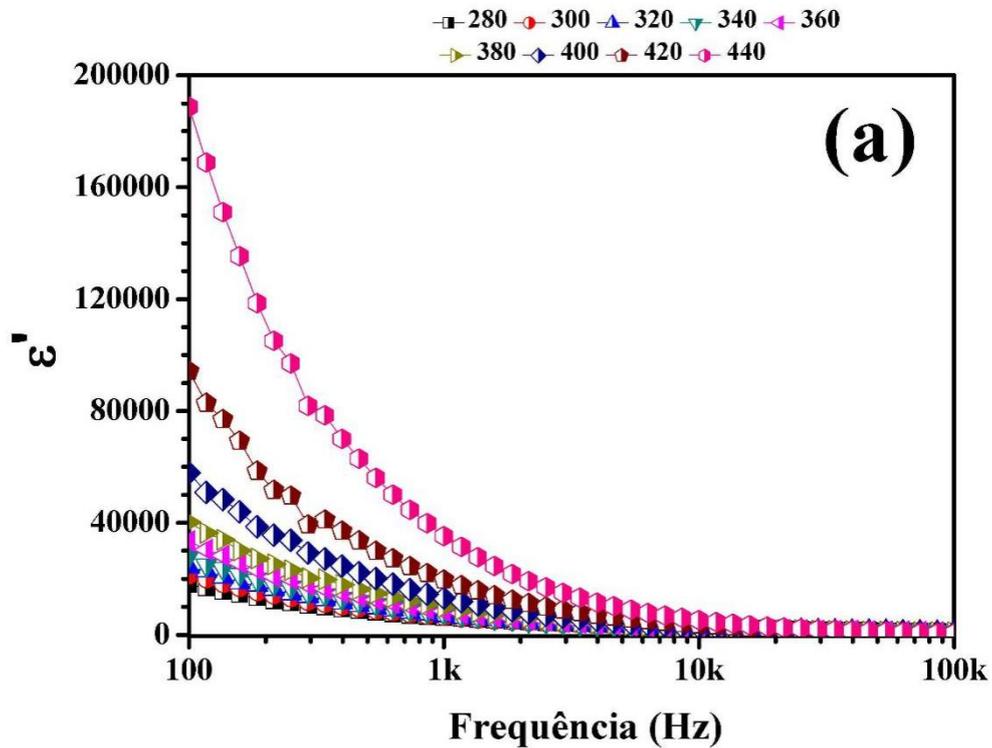
**Tabela 4** - Valores de  $\epsilon'$  e  $\text{tg } \delta$  para os discos cerâmicos nas temperaturas de 40°C e 440°C.

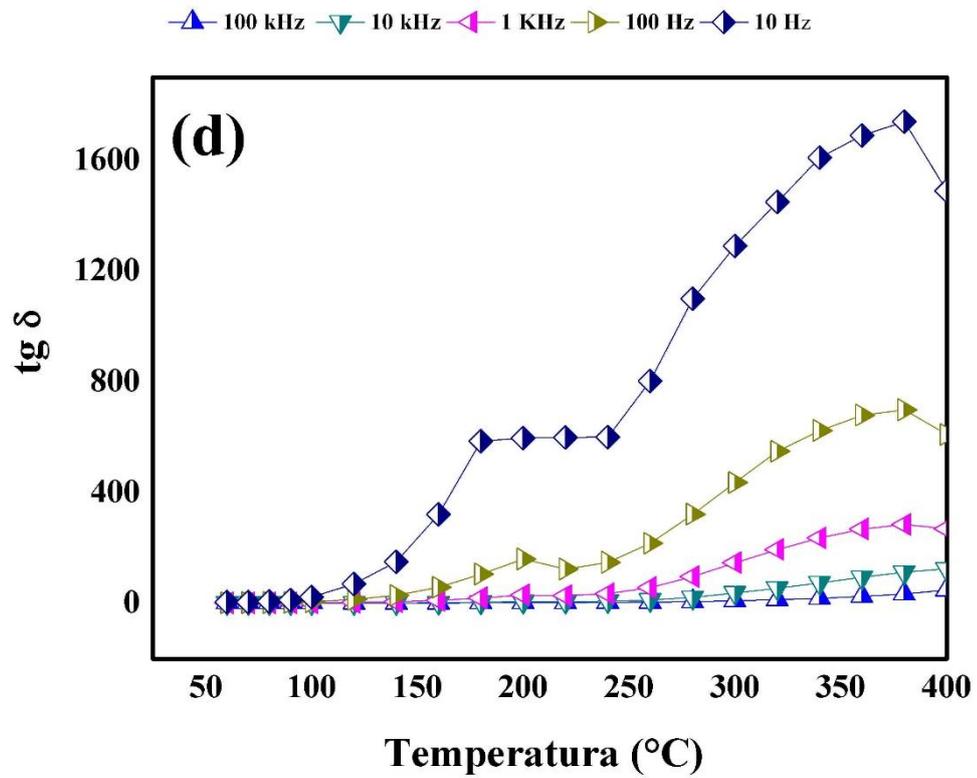
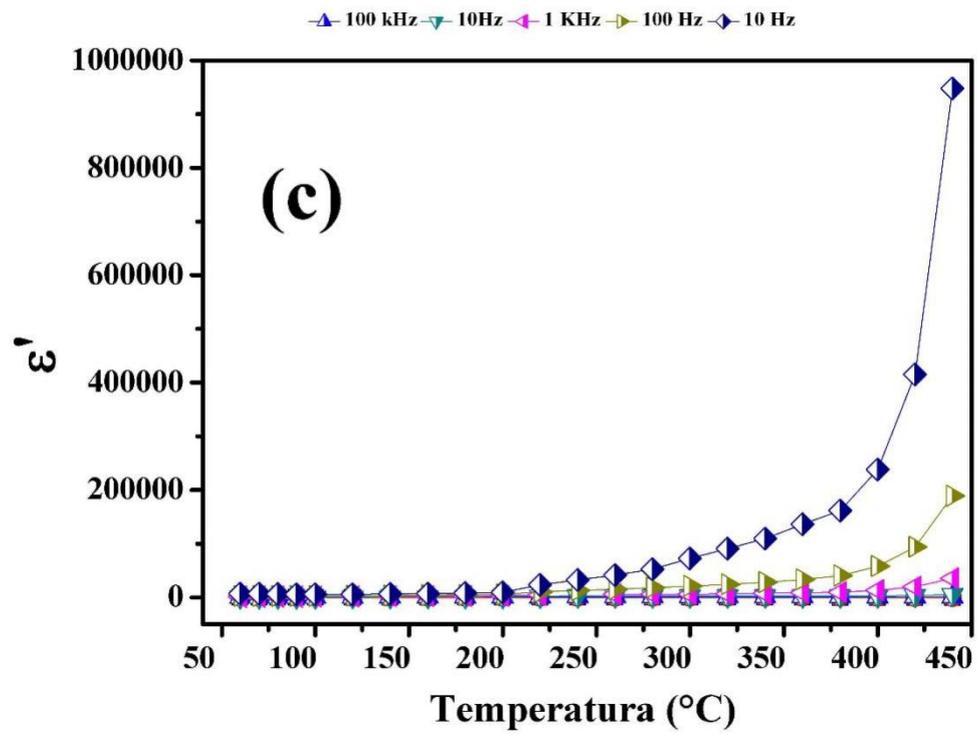
40°C					
		CoTO	CoTO-05	CoTO-10	CoTO-20
<b>1Hz</b>	$\epsilon'$	$2,97 \times 10^4$	$3,63 \times 10^4$	$8,45 \times 10^3$	$1,84 \times 10^3$
	$\text{tg } \delta$	10,68	17,36	10,01	8,63
<b>100Hz</b>	$\epsilon'$	3140,00	$1,04 \times 10^3$	486,18	290,70
	$\text{tg } \delta$	1,59	7,75	2,73	1,37
<b>1kHz</b>	$\epsilon'$	1260,00	356,04	166,30	107,16
	$\text{tg } \delta$	1,09	2,88	1,35	0,91
<b>10kHz</b>	$\epsilon'$	27,90	30,28	22,85	23,69
	$\text{tg } \delta$	2,04	1,17	0,77	0,54
<b>1MHz</b>	$\epsilon'$	18,21	17,35	13,32	14,62
	$\text{tg } \delta$	0,51	0,47	0,37	0,31
440°C					
		CoTO	CoTO-05	CoTO-10	CoTO-20
<b>1Hz</b>	$\epsilon'$	$6,92 \times 10^6$	$8,81 \times 10^6$	$7,07 \times 10^6$	$2,24 \times 10^6$
	$\text{tg } \delta$	783,00	26,75	37,98	37,63
<b>100Hz</b>	$\epsilon'$	$1,89 \times 10^5$	$6,15 \times 10^4$	$7,38 \times 10^4$	$2,64 \times 10^4$
	$\text{tg } \delta$	285,00	40,63	39,37	34,31
<b>1kHz</b>	$\epsilon'$	$3,53 \times 10^4$	$5,60 \times 10^3$	$7,16 \times 10^3$	$2,79 \times 10^3$
	$\text{tg } \delta$	285,00	45,30	41,69	33,60
<b>10kHz</b>	$\epsilon'$	484,00	271,67	314,59	125,19
	$\text{tg } \delta$	114,00	9,91	10,38	8,35
<b>1MHz</b>	$\epsilon'$	634,00	104,43	107,80	68,99
	$\text{tg } \delta$	9,11	3,12	3,74	1,86

Para os espectros de  $\epsilon$  e de  $\text{tg } \delta$  variando a temperatura de medida (Figura 13a e 13b) observa-se que a constante dielétrica diminui rapidamente com o aumento da frequência e atinge seu limite um valor mínimo e constante em frequências maiores que 100 Hz, comportamento similar a outros titanatos estudados na região de radiofrequência (ACHARYA; CHOUDHARY, 2015; ZHANG et al., 2020). Esse comportamento é explicado pelos modelos de Maxwell e Wagner e Koop (KOOPS, 1951). Também verificou-se através das análise da variação de  $\epsilon'$  com a temperatura que o CoTO não apresenta nenhuma transição de fase na faixa de temperatura analisada, Figura 13c. O aumento dos valores de  $\epsilon'$  mostrado para todas as frequências podem estar associado a processos de condução termoativados ou a uma transição acima da faixa de temperatura analisa.

Nota-se que em baixas temperaturas o material não apresenta processo de polarização intenso e a carga armazenada permanece praticamente constante em um intervalo de temperatura de 80-300°C e em seguida aumenta gradualmente. A perda dielétrica é baixa ( $\text{tg } \delta < 1$ ) até 300°C e aumenta em baixas frequências e altas temperaturas. No caso da fase CoTO acredita-se que a transferência de elétrons entre os estados  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Ti}^{3+}$  podem levar a um aumento da condutividade (CHANDARAK et al., 2010), que por sua vez é responsável pela ascensão da  $\text{tg } \delta$ . Assim os altos valores da constante dielétrica apresentado pelo CoTO pode ser útil para memória de acesso aleatório dinâmico DRAM, isto foi demonstrado por Acharya et al., e Chao et al (ACHARYA; CHOUDHARY, 2016; AHMED et al., 2015).

**Figura 13** - Espectros da (a) constante dielétrica, (b) tangente de perda em diferentes temperaturas de CoTO. Espectros da (c) constante dielétrica e (d) tangente de perda com em diferentes temperaturas.





Fonte: Elaborada pelo autor

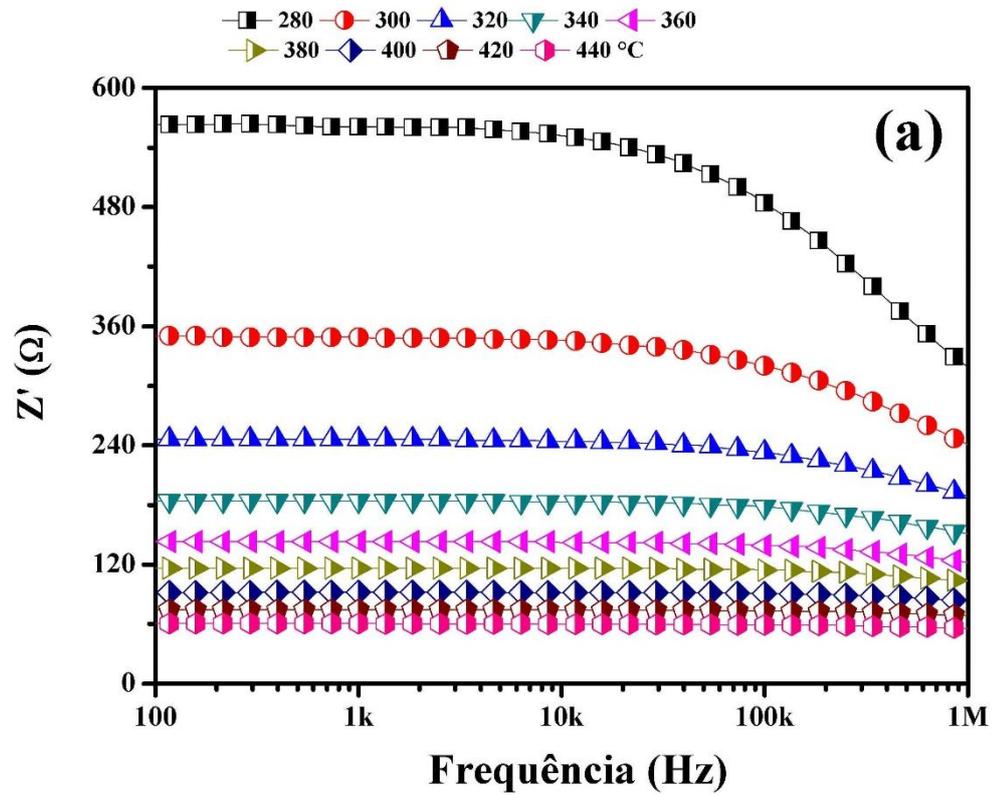
A Tabela 4 mostra os valores de constante dielétrica e  $\tan \delta$  em radiofrequência (RF) para os compósitos fabricados medidos nos extremos de temperaturas. Observa-se que em baixa temperatura, a permissividade dielétrica para as amostras CoTO e CoTO-05, apresentam valores de permissividade dielétrica (1 Hz) similares e diminuindo com aumento das concentrações de  $V_2O_5$ , esta diminuição está associada à diminuição relativa da concentração da fase CoTO e em relação à  $Co_2V_2O_7$  como discutido anteriormente. Para frequências maiores foi observada uma diminuição contínua do valor de  $\epsilon'$  com o aumento da concentração de  $V_2O_5$ . O mesmo ocorre com a perda dielétrica que apresentou valores maiores para o CoTO-05. Com o aumento da frequência os compósitos apresentaram comportamento semelhante a matriz CoTO, diminuindo os valores da constante dielétrica e perda dielétrica, já com o aumento da temperatura (440°C), houve um aumento de ambos os fatores. Isso sugere que os portadores de carga estão no estado de baixa energia quando a temperatura é baixa. Logo, o movimento para seguir a direção do campo aplicado é fraco e os transportadores de carga são difíceis de serem deslocados, resultando em baixa contribuição na polarização, diminuindo os valores de constante dielétrica (AHMED et al., 2015; ANSARI et al., 2012).

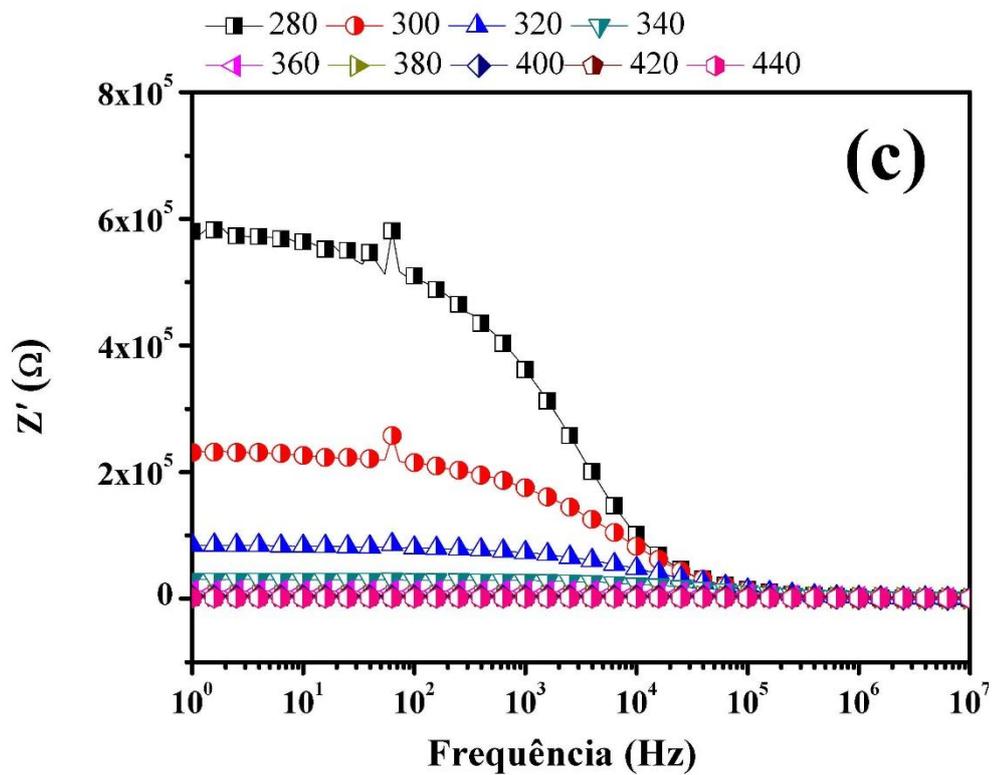
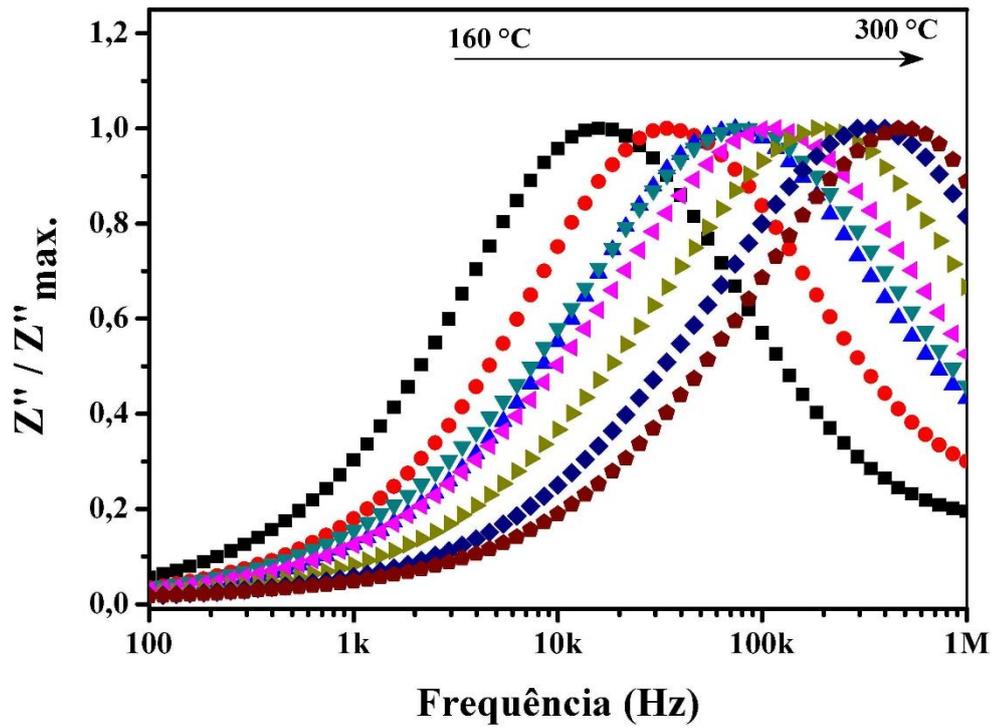
A Figura 14 apresenta a variação da parte real da impedância ( $Z'$ ) com a frequência para o CoTO (Figura 14 a-c) e CoTO-05 (Figura 14 d-e) em diferentes temperaturas. Podemos observar em ambas as amostras que a parte real da impedância mostra uma região independente da frequência e essa região é intensificada com o aumento da temperatura. Os valores de  $Z'$  nos espectros de impedância decaem com o aumento da temperatura devido a um aumento da condutividade das cerâmicas. A amostra CoTO-05 apresentou uma maior impedância quando comparada com o CoTO puro, indicando que  $V_2O_5$  contribuiu para este aumento quando reagiu formando a nova fase cristalina de  $Co_3V_2O_8$ . Isto se repete nas adições de 10 e 20% (Figura 14). Observa-se nas Figuras 15b e 15d a presença de um pico de relaxação bem definido e que a posição do pico de relaxação em  $Z''$  desloca para frequências mais altas com o aumento da temperatura, indicando a presença de um processo de condução ativado termicamente (OLIVEIRA et al., 2014).

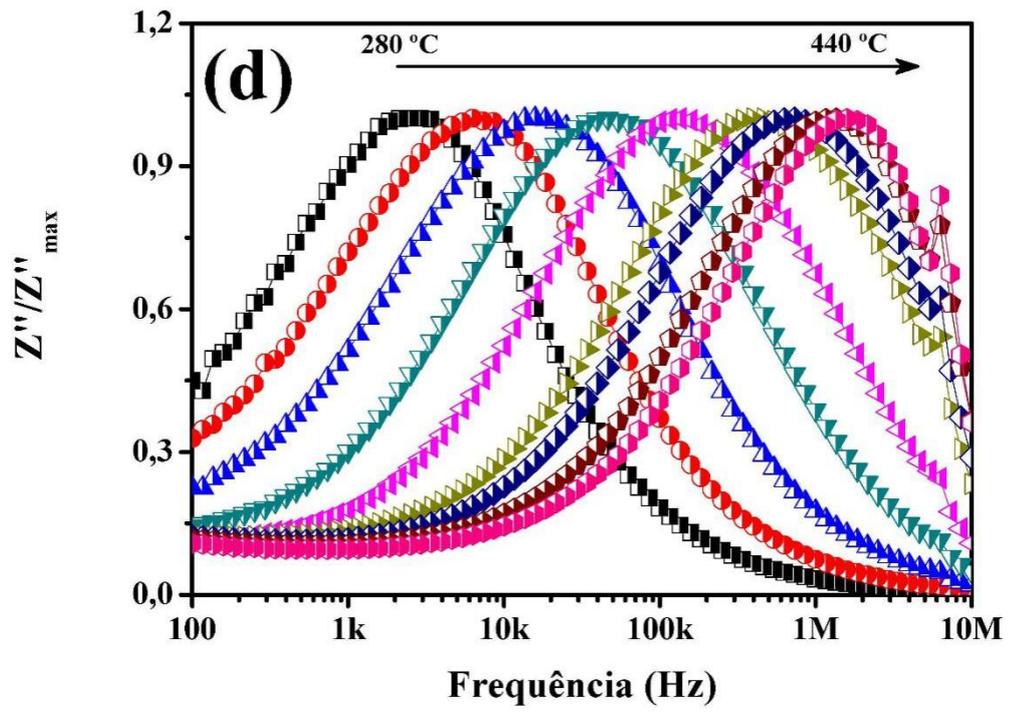
Os valores de  $Z'$  e de  $\sigma$  (1Hz) para as demais amostras estão ilustrados na Tabela 05 e as variações de  $Z'$  e  $Z''$  na Figura 15. Em todas as amostras analisadas foi observado uma

diminuição da impedância como o aumento da temperatura, devido ao processo de condução termo-ativado.

**Figura 14** - Variação dos espectros de  $Z'$  e  $Z''$  em função temperatura para o CoTO (a), (b) e (c) e CoTO-05 (d) e (e).

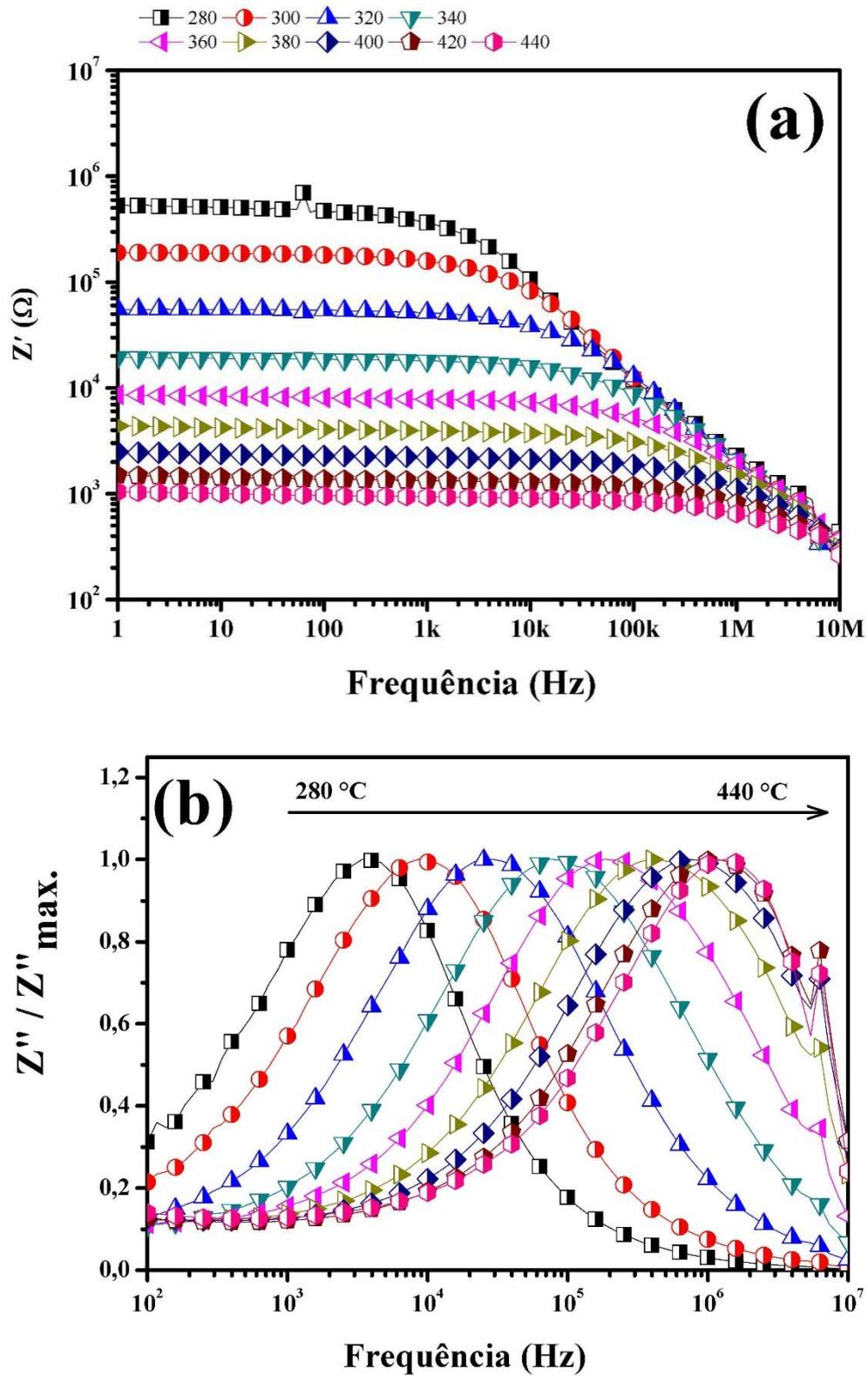


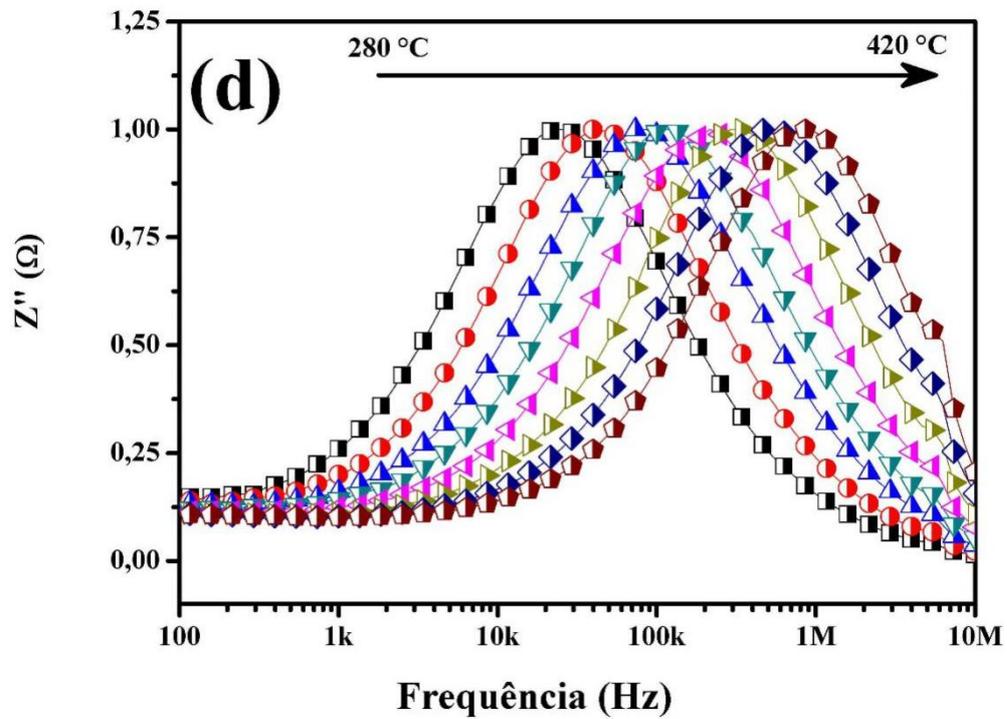
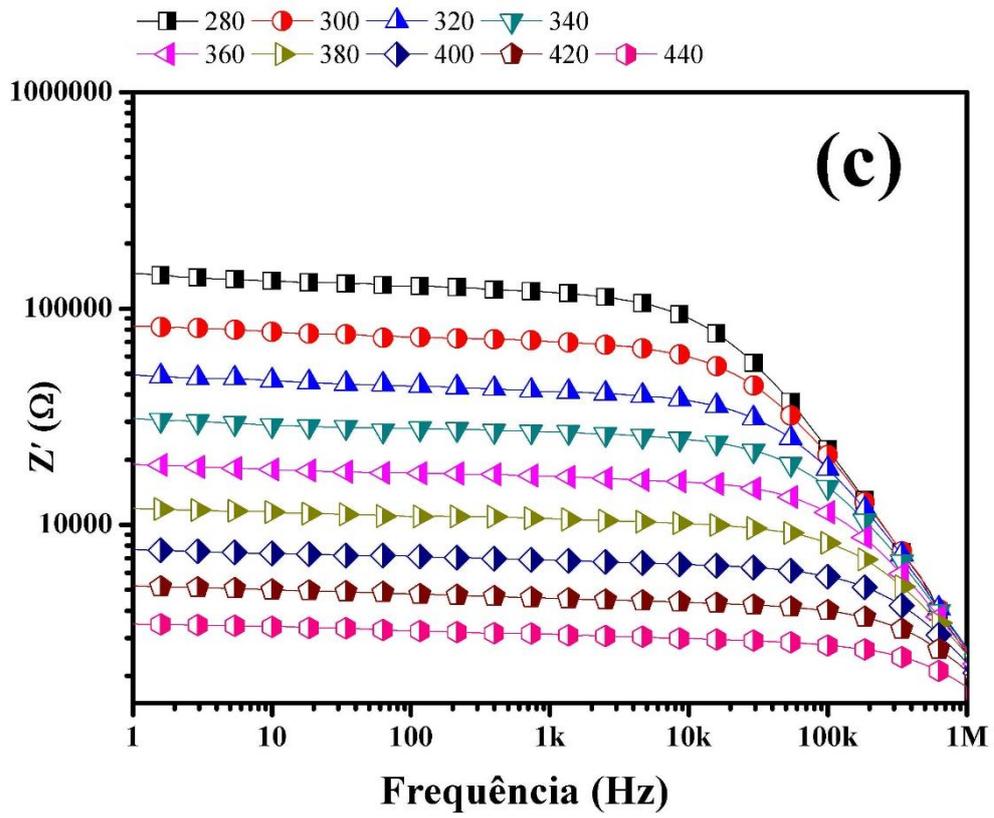




Fonte: Elaborada pelo autor

**Figura 15** - Variação da parte real e imaginária em função da frequência para o CoTO-10 (a), (b) e CoTO-20 (d) e (e).





Fonte: Elaborada pelo autor

**Tabela 5** - Valores de  $Z'$  e  $\sigma_{ac}$  para todas as amostras a 1 Hz.

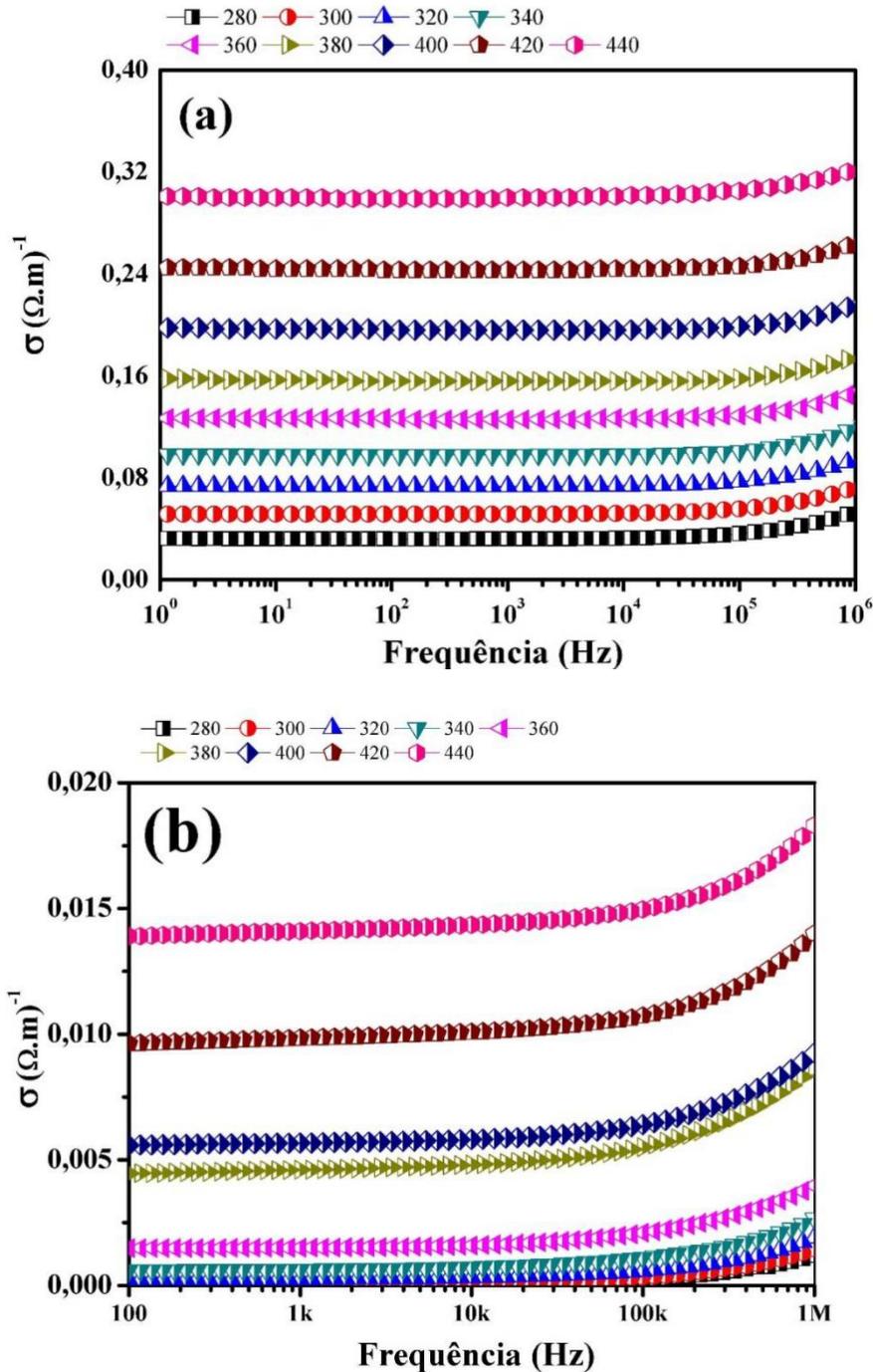
Sample	CoTO		CoTO-05		CoTO-10		CoTO-20	
	$Z'$	$\sigma$	$Z'$	$\sigma$	$Z'$	$\sigma$	$Z'$	$\sigma$
(°C)	( $\Omega$ )	( $\Omega.m^1$ )	( $\Omega$ )	( $\Omega.m^1$ )	( $\Omega$ )	( $\Omega.m^1$ )	( $\Omega$ )	( $\Omega.m^1$ )
280	558	0,03	$5,8 \times 10^5$	$3,1 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^5$	$2,9 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^5$	$1,1 \times 10^{-4}$
300	348	0,05	$2,3 \times 10^5$	$7,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^5$	$8,2 \times 10^{-5}$	$8,2 \times 10^4$	$1,9 \times 10^{-4}$
320	245	0,07	$8,4 \times 10^4$	$2,1 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^4$	$2,8 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^4$	$3,2 \times 10^{-4}$
340	183	0,09	$3,0 \times 10^4$	$5,9 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^4$	$8,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^4$	$5,2 \times 10^{-4}$
360	142	0,13	$1,2 \times 10^4$	$1,4 \times 10^{-3}$	$8,6 \times 10^3$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^4$	$8,5 \times 10^{-4}$
380	114	0,16	$4,3 \times 10^3$	$4,1 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^3$	$3,5 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^4$	$1,3 \times 10^{-3}$
400	91	0,19	$3,4 \times 10^3$	$5,2 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^3$	$6,2 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^4$	$2,1 \times 10^{-3}$
420	73	0,25	$2,0 \times 10^3$	$8,9 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^3$	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^3$	$3,1 \times 10^{-3}$
440	60	0,30	$3,4 \times 10^3$	$5,2 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^3$	$1,4 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^3$	$4,7 \times 10^{-3}$

Fonte: Elaborada pelo autor

As Figuras 16a e 16b apresentam o comportamento da condutividade em função da frequência. Observa-se para o CoTO que entre 1Hz e 1KHz, a condutividade independe da frequência, podendo ser considerada como uma condutividade  $\sigma_{dc}$ . Nas regiões de alta frequência, essa dispersão é conhecida como salto de frequência. Este tipo de fenômeno é geralmente analisado pela lei de Jonscher (JONSCHER, 1999). Observa-se também que a dependência com a temperatura é forte em toda faixa de frequência analisada, sugerindo que os processos de ativação térmica do material são atribuídos à variação de condutividade com a temperatura. A relação entre  $\ln(\sigma_{dc})$  e  $1/T$  para a região de baixa frequência obedece a relação

de Arrhenius:  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ , onde  $\sigma_0$  é uma constante de proporcionalidade,  $E_a$  a energia de ativação,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

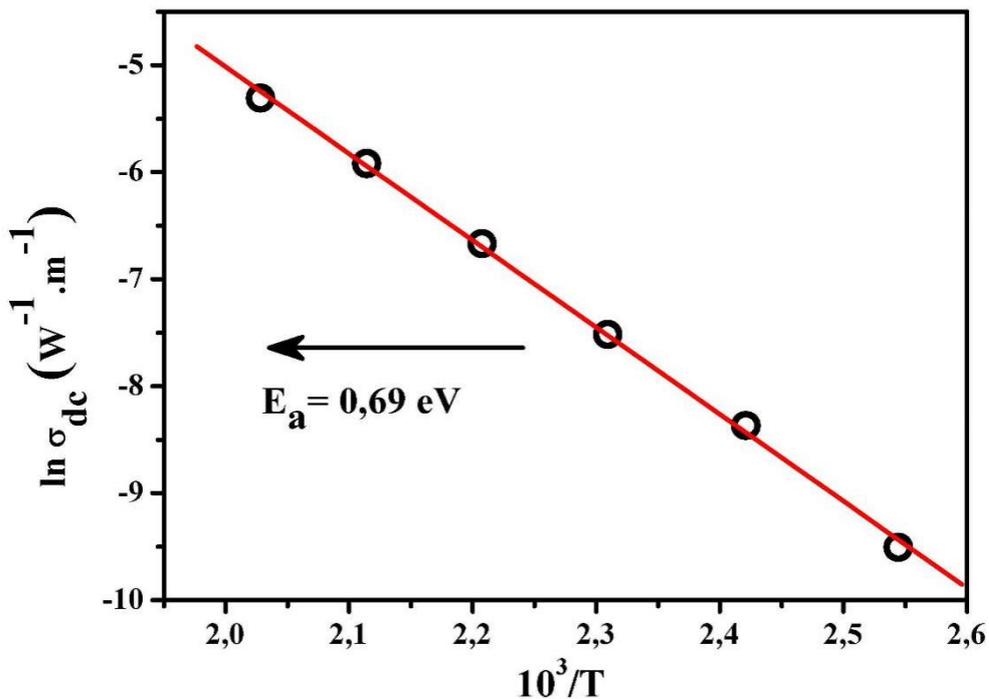
**Figura 16** - Espectro da condutividade em função da temperaturas para (a) CoTO e (b).CoTO-05.



Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 17 está representando o gráfico de Arrhenius para a condutividade e o valor da  $E_a$  obtido a partir da condutividade ( $\sigma_{dc}$ ) para o CoTO, que apresenta uma  $E_a$  maior que alguns óxidos já conhecidos (MARTINS, 2018). Os valores de  $E_a$  para os compósitos estão ilustrados na Tabela 6.

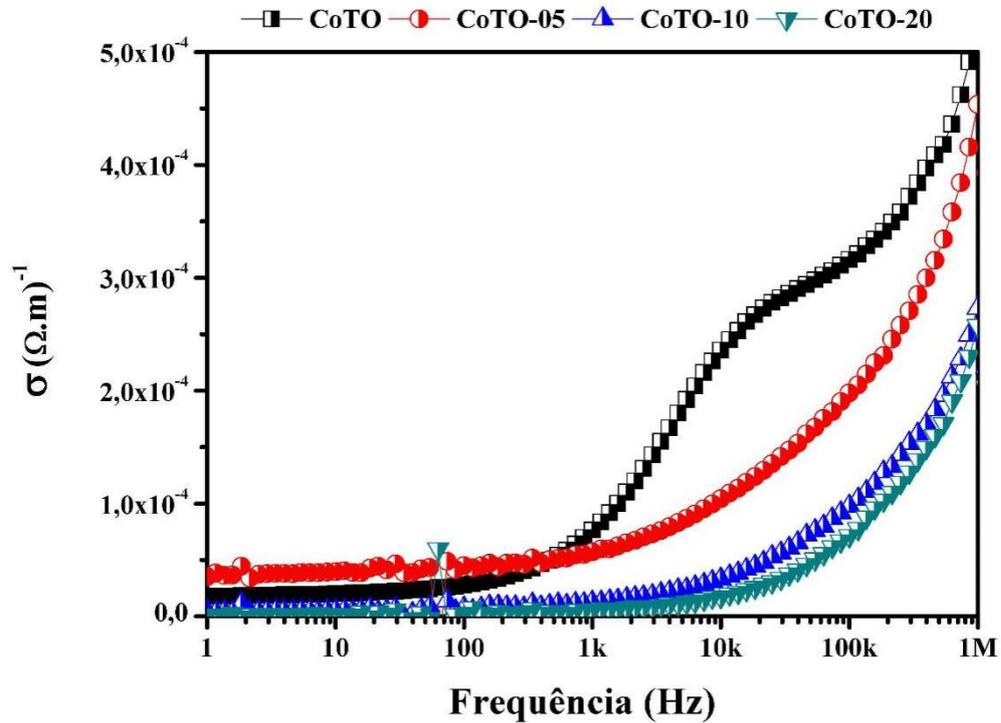
**Figura 17** - Gráfico de Arrhenius para o CoTO, obtidos da condutividade ( $\sigma_{dc}$ ).



Fonte: Elaborada pelo autor

Na análise da  $E_a$  dos compósitos, o cálculo foi apenas possível através dos espectros de condutividade e os valores são mostrados na Tabela 06. Os resultados obtidos mostram que a adição de  $V_2O_5$  e conseqüentemente formação da fase cristalina  $Co_3V_2O_8$  reduziram os valores de  $E_a$ , fazendo que os compósitos apresentasse um comportamento mais condutor em relação ao CoTO, e isto pode ser visto quando comparamos os espectros de condutividade de todas as amostra a temperatura ambiente, Figura 18.

**Figura 18** - Espectro da condutividade para todas as amostras a 40°C.



Fonte: Elaborada pelo autor

**Tabela 6** - Valores de energia de ativação das amostras.

<i>Amostra</i>	<i>E<sub>a</sub> (Condutividade <math>\sigma_{dc}</math>)</i>
<i>CoTO</i>	<i>0,69 eV</i>
<i>CoTO-05</i>	<i>0,58 eV</i>
<i>CoTO-10</i>	<i>0,63 eV</i>
<i>CoTO-20</i>	<i>0,61 eV</i>

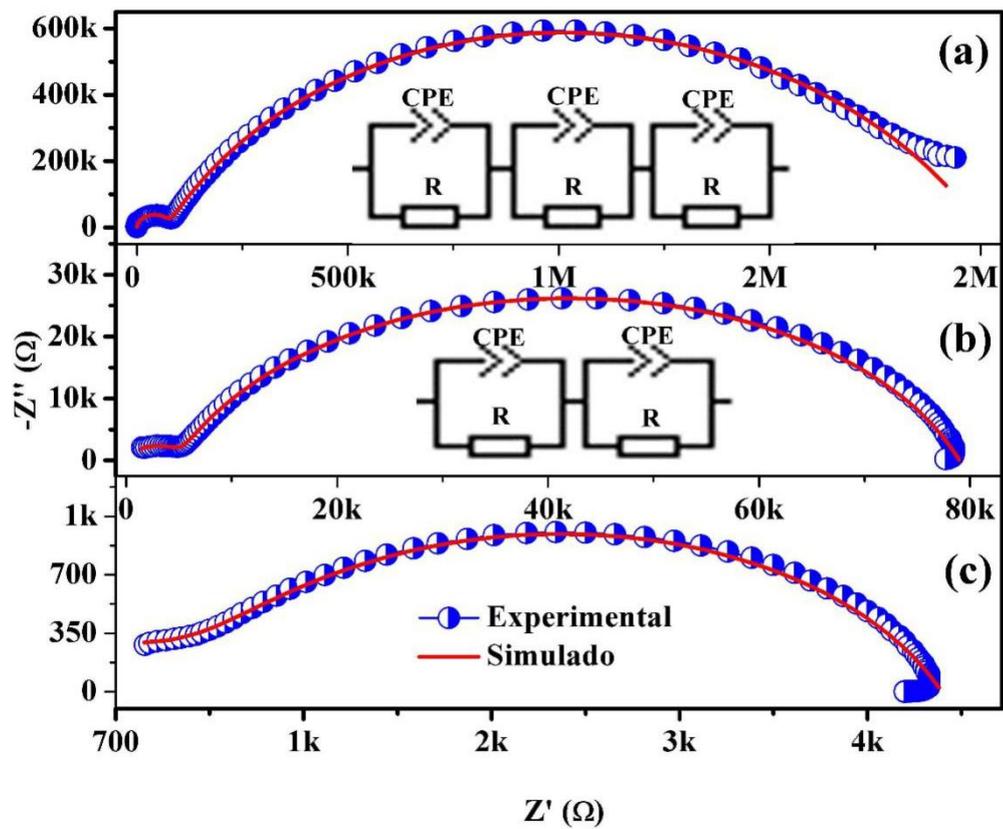
Fonte: Elaborada pelo autor

A morfologia de uma eletrocerâmica tem uma grande influência na sua resposta elétrica quando submetida a um campo elétrico e para descrever essa resposta são gerados gráficos de  $Z' \times Z''$ , conhecidos como diagramas de Nyquist. Neste tipos de diagrama a presença de semicírculos está associada a resposta elétrica de um ou mais fenômenos elétricos devido a morfologia da eletrocerâmica. Uma eletrocerâmica pode ter três respostas elétricas devido aos grãos, contorno de grãos e interface eletrodo/amostra, assim podendo apresentar diagramas de Nyquist com até três semicírculos ou um ou dois semicírculos alargados devido a convolução de respostas elétricas com tempo de relaxação muito próximos.

Alguns diagramas de Nyquist foram graficados para as temperaturas de 30, 120 e 200°C, para o CoTO que é mostrado na Figura 19 e para os compósitos (CoTO-05, CoTO-10 e CoTO-20) os diagramas de Nyquist apresentados para a temperatura de 320°C na Figura 20. Como descrito anteriormente os semicírculos mostrados no diagrama podem representar mecanismos de relaxação (SHUKLA; CHOUDHARY; THAKUR, 2009) e os processos elétricos que ocorrem devido a morfologia da amostra (RAHMOUNI et al., 2007). Estas resposta elétricas podem ser modeladas através de circuitos elétricos que equivalem a mesma resposta elétrica obtidas nas medidas experimentais (YUAN et al., 2010). As configurações do circuitos equivalentes utilizados para os ajustes estão inseridos nas Figuras 19 e 20. Para o CoTO em temperatura ambiente foi usado um circuito com três associações de Resistor-elemento de fase constante (R-CPE), para as demais temperaturas e amostras foram usados um circuito com duas associações R-CPE. Cada associação R-CPE pode ser correlacionada com a resposta elétrica de microestrutura da cerâmica (OLIVEIRA et al., 2018b), onde pode-se haver uma contribuição devido ao grão (região de mais alta frequência), devido ao contorno de grão no relaxamento intermediário e em regiões de mais baixa frequência, contribuições do efeito de eletrodo. A diminuição dos valores de impedância nos arcos vistos no diagrama de Nyquist com o aumento da temperatura na Figura 19 e Figura 20 indica um aumento na  $\sigma$  como visto anteriormente. Em maiores temperaturas percebe-se uma contribuição mais significativa de grãos e contorno de grãos, sendo possível o ajuste com duas associações R-CPE. O efeito da adição de  $V_2O_5$  foi analisado na Figura 20, onde foi observado a presença de dois arcos a partir da temperatura de 320 °C, abaixo desse

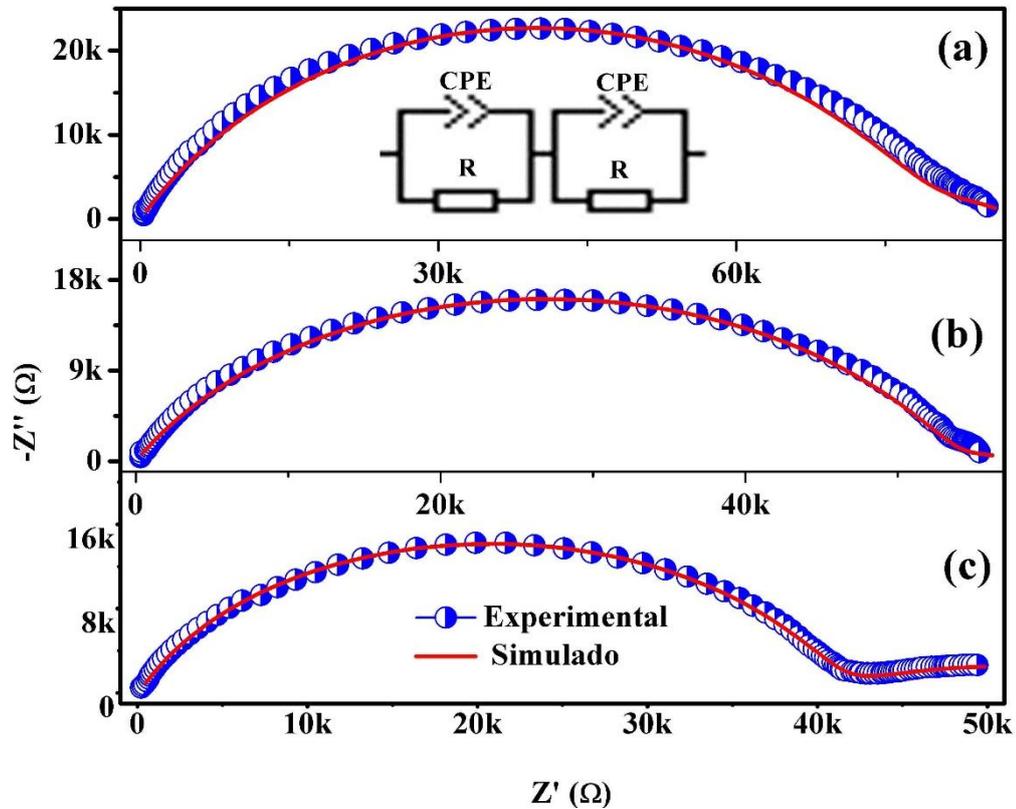
temperatura os diagramas de Nyquist mostraram-se difusos sem a possibilidade de modelagem através de circuitos equivalentes.

**Figura 19** - Diagramas de Nyquist experimentais e ajustados através de circuito equivalente para o CoTO em (a) 30, (b) 120 e (c) 200°C.



Fonte: Elaborada pelo autor

**Figura 20** - Diagramas de Nyquist para (a) CoTO-05, (b) CoTO-10 e (c) CoTO-20 com circuito elétrico equivalente a 320°C.



Fonte: Elaborada pelo autor

Os valores dos parâmetros (R e CPE) obtidos nos ajustes são exibidos nas Tabelas 7 e 8. De acordo com os resultados experimentais obtidos pelos modelos de circuito equivalentes formados pelas respectivas associações de R-CPE, onde os valores de R e CPE neste ajuste dependem das temperaturas e composição de uma dada amostra. Para os parâmetros P e N, tem-se que P é um fator de proporcionalidade relacionada a capacitância e N é um termo de idealização de um capacitor, onde quando próximo ou igual a 1 trata-se de um capacitor e quanto mais próximo de zero este elemento de fase constante aproxima-se de um resistor. (OLIVEIRA et al., 2018a, 2018b). A influência do  $V_2O_5$  na matriz cerâmica CoTO é

observado na Tabela 8, onde há uma diminuição no valor da resistência para o contorno de grão de  $1,05 \times 10^4 \Omega$  para  $2,15 \times 10^3 \Omega$ , também verificou-se a diferença dos valores de  $N$  tanto para grão e contorno de grão, onde os valores obtidos para os compostos mostraram valores mais próximos de zero e conseqüentemente dando um caráter menos isolante.

**Tabela 7** - Montagem dos parâmetros de circuito equivalentes para o CoTO.

T (°C)	Grão			Contorno de grão			Efeito de eletrodo			<i>R</i> = resistê ncia, <i>P</i> e <i>N</i> são parâ metros do
	<i>R<sub>1</sub></i> (Ω)	<i>P<sub>1</sub></i>	<i>N<sub>1</sub></i>	<i>R<sub>2</sub></i> (Ω)	<i>P<sub>2</sub></i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>R<sub>3</sub></i> (Ω)	<i>P<sub>3</sub></i>	<i>N<sub>3</sub></i>	
30	$7,06 \times 10^4$	$1,99 \times 10^{-11}$	0,97	$9,69 \times 10^5$	$3,52 \times 10^{-8}$	0,66	$9,59 \times 10^5$	$1,31 \times 10^{-8}$	0,76	
120	$4,92 \times 10^3$	$1,03 \times 10^{-10}$	0,87	$7,40 \times 10^4$	$6,34 \times 10^{-8}$	0,78	-	-	-	
200	$1,06 \times 10^3$	$2,99 \times 10^{-8}$	0,55	$2,71 \times 10^3$	$2,10 \times 10^{-8}$	0,75	-	-	-	

circuito do elemento *CPE*.

Fonte: Elaborada pelo autor

**Tabela 8** - Montagem dos parâmetros de circuitos equivalentes para CoTO-05, CoTO-10 e CoTO-20 a 320°C.

Compósitos	Grão			Contorno de grão		
	<i>R<sub>1</sub></i> (Ω)	<i>P<sub>1</sub></i>	<i>N<sub>1</sub></i>	<i>R<sub>2</sub></i> (Ω)	<i>P<sub>2</sub></i>	<i>N<sub>2</sub></i>
CoTO-05	$1,05 \times 10^4$	$1,45 \times 10^{-5}$	0,39	$7,78 \times 10^4$	$6,29 \times 10^{-9}$	0,66
CoTO-10	$4,20 \times 10^3$	$6,39 \times 10^{-5}$	0,36	$5,34 \times 10^4$	$4,68 \times 10^{-9}$	0,69
CoTO-20	$2,15 \times 10^3$	$3,27 \times 10^{-5}$	0,29	$4,01 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-9}$	0,77

*R* = resistência, *P* e *N* são parâmetros do circuito do elemento *CPE*

Fonte: Elaborada pelo autor

#### 4.5 Análise dielétrica em Microondas

Abaixo estão representadas as medidas dielétricas em microondas, obtidas através da técnica Hakki e Coleman (HAKKI; COLEMAN, 1960). A tabela 09 mostra os valores obtidos em micro-ondas, como o fator de qualidade ( $Q_{xf}$ ), o coeficiente de temperatura ressonante ( $\tau_f$ ) e a tangente de perda ( $\text{tg } \delta$ ).

**Tabela 9** - Valores das propriedades dielétricas em microondas .

<b>Compósito</b>	<b><math>\epsilon'</math></b>	<b>tg <math>\delta</math></b>	<b><math>\tau_f</math> (ppm.°C<sup>-1</sup>)</b>	<b>Q x f (GHz)</b>
<b>CoTO (CoTiO<sub>3</sub>)</b>	12,17	$6,03 \cdot 10^{-4}$	-28,04	12295.67
<b>CoTO -05</b>	11,95	$1,14 \cdot 10^{-3}$	-17,87	7862.82
<b>CoTO -10</b>	14,85	$1,97 \cdot 10^{-3}$	2,13	911.11
<b>CoTO - 20</b>	10,92	$2,83 \cdot 10^{-2}$	14,92	2999.91

Fonte: Elaborada pelo autor

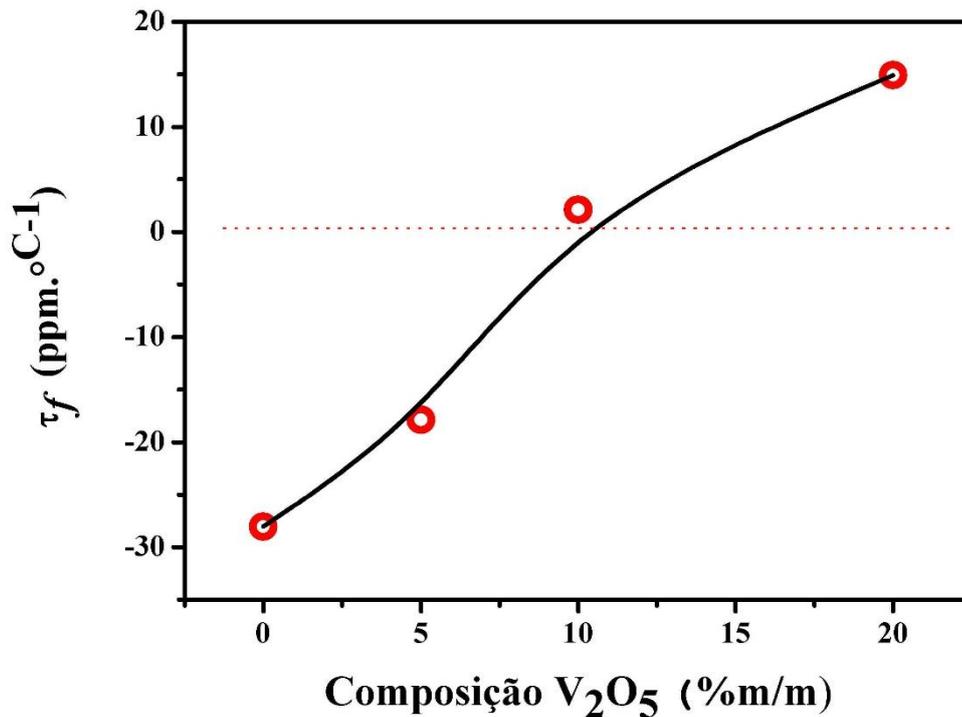
Na análise em microondas observa-se uma permissividade dielétrica do CoTO no valor de 12,7 e que os valores mudaram com a adição de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Trabalhos anteriores (CO; CERAMICS, 2006) revelam um valor  $\epsilon'$  para o CoTO de 19,8. As amostras CoTO, CoTO-05 e CoTO-10 apresentaram os maiores valores de permissividade devido aos seus valores mais elevados de densidade relativa quando comparado ao CoTO-20, já que esse é um fator determinante (KIM; JEON, 2010). Trabalhos revelam que a temperatura de sinterização influencia no valor da  $\epsilon'$ , e que o aumento da mesma, eleva o valor da  $\epsilon'$ , devido ao aumento da densidade; neste trabalho a temperatura utilizada foi de 1050°C/4h, diferente dos trabalhos citados, onde a temperatura utilizada foi de 1200°C e a  $\epsilon'$  encontrada variavam de 19,8 a 22,3 de acordo com aumento da temperatura de sinterização (CO; CERAMICS, 2006; KIM; JEON, 2010).

As tangentes de perdas dielétricas apresentam valores relativamente baixos, na ordem de  $10^{-3}$  para a adição de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e  $10^{-4}$  para a amostra pura, que também apresentou um maior fator de qualidade (Qxf) de aproximadamente 12295 GHz. Já foi relatado que os valores de (Qxf) depende da densidade, fases secundárias e tamanho de grão (SHANNON; SHANNON, 1993; YOON et al., 2006). Além disso, a variação de  $\epsilon'$  e (Qxf) foi consistente com o da densidade relativa, onde temos o maior valor para o CoTO que apresentou densidade máxima, se assemelhando a trabalhos anteriores (HUANG; HUANG, 2012). O efeito da formação de fases secundárias está diretamente relacionado aos maiores valores de perdas obtidos nas amostras CoTO-10 e CoTO-20. Os dados de Raios X revelam o aumento da proporção de fases secundárias como mostrado na Tabela 2. As imagens das micrografias obtidas por MEV

também evidenciam uma superfície relativamente porosa que pode ter contribuído para este efeito.

A estabilidade térmica da permissividade dielétrica na região de micro-ondas é medida através do  $\tau_f$ , e para analisarmos a influência da adição de  $V_2O_5$  nessa estabilidade térmica, uma curva dos valores de  $\tau_f$  está apresentada na Figura 21, mostrando dois valores positivos para as maiores adições de  $V_2O_5$  (10 e 20%). Observa-se que ao adicionarmos  $V_2O_5$  promovemos uma mudança do sinal do  $\tau_f$ , saindo de negativo do CoTO e assumindo valores positivos: tendo na composição de 10% em massa de  $V_2O_5$  ( $\tau_f \approx +2,13 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1}$ ), um compósito cerâmico mais estável, ou seja, um  $\tau_f$  mais próximo de zero. Esta boa estabilidade térmica é um parâmetro requerido para a comunicação sem fio. (TAN et al., 2017). Com o aumento de 20% de  $V_2O_5$ , observou-se um acréscimo considerável no valor de coeficiente de temperatura. Esta variação de  $\tau_f$  nos compósitos está associada com as novas fases presentes no compósito depois do processo de sinterização, as duas fases que surgem são o  $TiO_2$  e o  $Co_3V_2O_8$ , onde o  $TiO_2$  tem  $\tau_f$  positivo (SEBASTIAN, 2008) e alto podendo ser este o fator do aumento da estabilidade térmica do compósito quando a concentração de  $V_2O_5$  se aproxima de 10%, a outra fase cristalina pode ter uma característica similar ao CoTO já que se fosse positiva a possibilidade da concentração onde se teria uma maior estabilidade seria menor do que a encontrada nesse trabalho.

**Figura 21** - Variação do  $\tau_f$  com a porcentagem em massa de  $V_2O_5$  no compósito.



Fonte: Elaborada pelo autor

#### 4.6 Simulação Numérica da DRA

O CoTO e seus compósitos na forma de um cilindro cerâmico foram testados como uma DRA. Para analisar o comportamento desses materiais como uma antena utilizou-se um arranjo experimental de uma antena do tipo monopolo e através de um analisador de rede observou-se a frequência de operação, através dos espectros do coeficiente de reflexão ( $S_{11}$ ), dessas antenas bem como as impedâncias geradas pelas mesmas. A análise da impedância dessas antenas servirá para avaliar o acoplamento com a linha de transmissão, e posteriormente junto com o espectro de  $S_{11}$  será uma ferramenta para avaliar a simulação numérica dessas antenas através do programa HFSS (*Ansoft's High Frequency Structure Simulator*), o qual pode prever de forma confiável o comportamento de parâmetros de campos distantes, importantes para melhor caracterizar as características desse tipo de dispositivo; como perda de retorno, ganho, diretividade e padrões de radiação. Os espectros de  $S_{11}$  das quatro amostras cerâmicas testadas neste trabalho são mostradas na Figura 22, onde as características

de cada DRA são mostradas na Tabela 10, como a frequência de operação da DRA (F), largura de banda (LB), as dimensões e as características dielétricas.

As medidas de monopolo foram realizadas com as DRA sobre um plano de terra, acopladas a uma sonda de alimentação com impedância característica próxima de 50  $\Omega$ . O acoplamento depende do casamento ideal entre a linha de transmissão e a antena. A frequência de operação de cada antena bem como a largura de banda seguem o comportamento previsto para o modo  $HE_{11\delta}$  de um ressoador dielétrico de geometria cilíndrica como pode ser observado nas equações 10, 11 e 12.

$$f_{HE_{11\delta}} = \frac{6.324c}{2\pi a\sqrt{\epsilon'+2}} \left[ 0.27 + 0.36 \left(\frac{a}{2L}\right) + 0.02 \left(\frac{a}{2L}\right)^2 \right] \quad (10)$$

$$Q_{HE_{11\delta}} = 0.01007\epsilon^{1.3} \frac{a}{h} \left\{ 1 + 100e^{-2.05\left(\frac{a}{2h} - \frac{1}{80}\left(\frac{a}{h}\right)\right)^2} \right\} \quad (11)$$

$$LB = \frac{1}{Q_{HE_{11\delta}}} \quad (12)$$

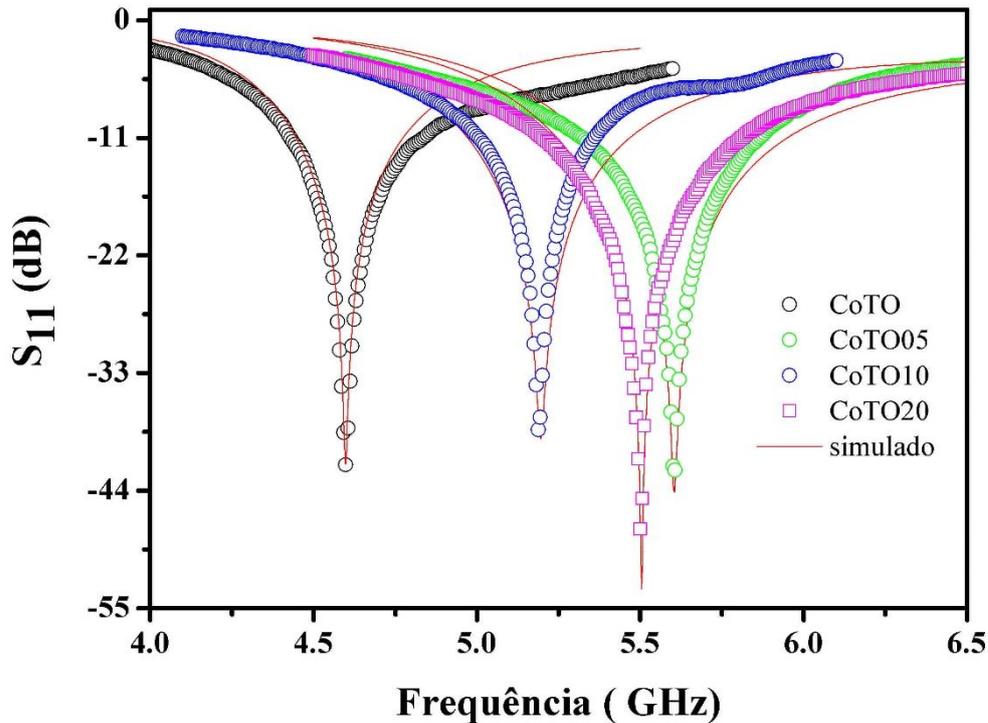
**Tabela 10** - Características das DRA usadas na simulação numéricas das antenas.

Compósito	h	a	a/h	$\epsilon'$	tg $\delta$	F(GHz)	LB	F <sub>calc.</sub>
<b>CoTO</b>	8,48	7,76	0,92	12,17	$6,03 \cdot 10^{-3}$	4,5988	0,4650	4,5370
<b>CoTO -05</b>	6,96	6,58	0,95	11,95	$4,60 \cdot 10^{-3}$	5,6025	0,6250	5,4631
<b>CoTO -10</b>	8,31	6,61	0,80	14,85	$8,50 \cdot 10^{-3}$	5,1888	0,4075	4,3556
<b>CoTO - 20</b>	8,28	6,76	0,82	10,92	$1,00 \cdot 10^{-3}$	5,5025	0,6938	5,2230

h: altura do ressoador; a: raio do ressoador; F: frequência de operação; LB: largura de banda; F<sub>calc.</sub>: Frequência calculada.

Através das equações acima e dos dados da Tabela 10, pôde-se observar que os comportamentos das DRA foram dentro do previsto, a única exceção ficou por conta da amostra CoTO-10 em que a diferença da frequência de operação ficou mais distante da frequência do modo  $HE_{11\delta}$ . As larguras de banda seguiram o previsto pela equação 11, onde os ressoadores com maiores permissividades apresentaram os maiores valores de fator de qualidade.

**Figura 22.** Perda de retorno experimental e simulada dos compósitos.



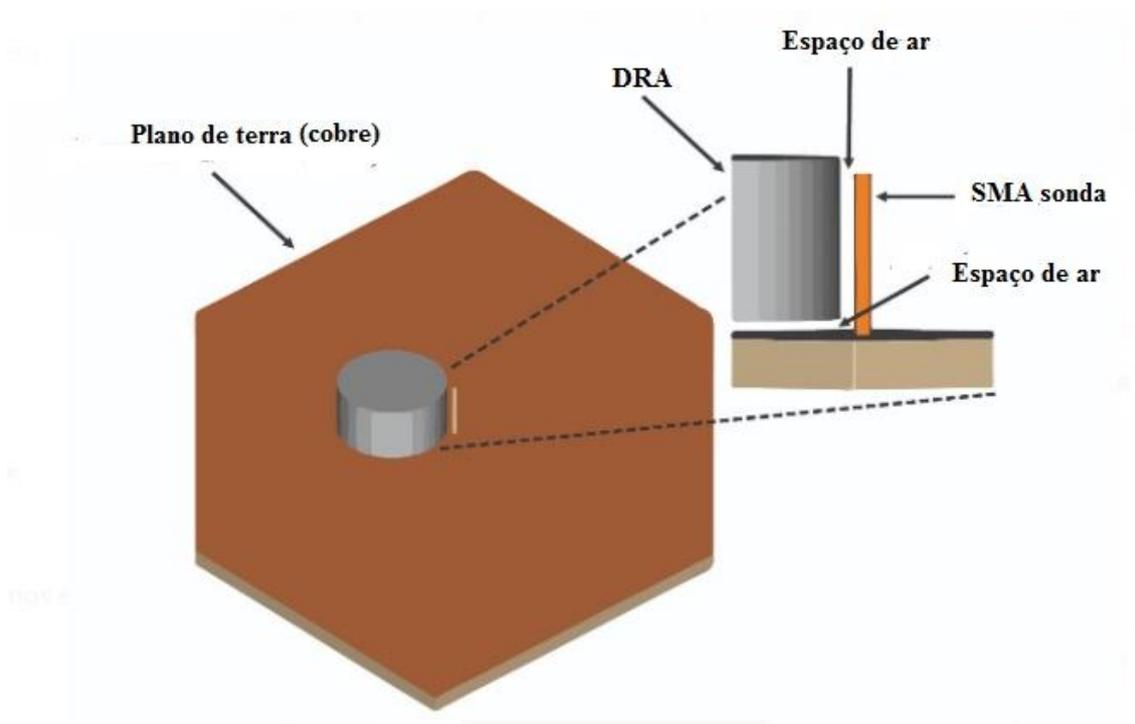
Fonte: Elaborada pelo autor

Para se obter os valores dos parâmetros de campo distante de cada antena levou-se em consideração, para uma melhor simulação, os espaços de ar (gap) existentes entre a DRA, sonda e o plano terra. O modelo foi configurado com as dimensões das amostras e as propriedades previamente caracterizadas com a técnica Hakki-Coleman, onde alguns desses dados utilizados na simulação numérica são mostrados na Tabela 10. O modelo teórico mostrando a disposição da amostra sobre o plano de terra e os dois possíveis espaçamentos de ar entre a amostra e o plano de terra e a sonda são graficamente mostrado na Figura 22. A adoção na simulação numérica desses espaçamentos de ar se deve que o acoplamento da DRA com a alimentação (Sonda SMA) se dar alguns micrometros de distância entre ambos. Também é contemplado no modelo teórico, possíveis irregularidades do contato entre as superfícies do plano de terra e da base do ressonador dielétrico, estes espaços são na maioria das situações necessários para o melhor acoplamento da antena com sua alimentação, principalmente o distanciamento entre a antena e sua alimentação. Assim a simulação

numérica foi realizada para encontrar os espaçamentos de ar que gerassem o perfil do espectro de  $S_{11}$  e do espectros de impedâncias compatível com a medida experimental.

As simulações numéricas podem ser vistas na Figura 21, onde a linha continua em cada espectro  $S_{11}$  estão em uma boa concordância com o medido experimentalmente. Podemos observar que os valores experimentais estão concordantes com o simulado, tanto pela intensidade quanto a frequência da perda de retorno. As intensidades estão em valores próximos de -40 dB para todas as amostras, com exceção do CoTO-20, que apresentou uma intensidade próxima de -50 dB. O mínimo da perda de retorno é importante devido ser o ponto na qual a antena possui a menor perda de sinal refletido. Os erros mais acentuados são visto apenas na largura de banda de cada antena.

**Figura 23** - Modelo para uma antena ressoadora cilíndrica usada na simulação numérica

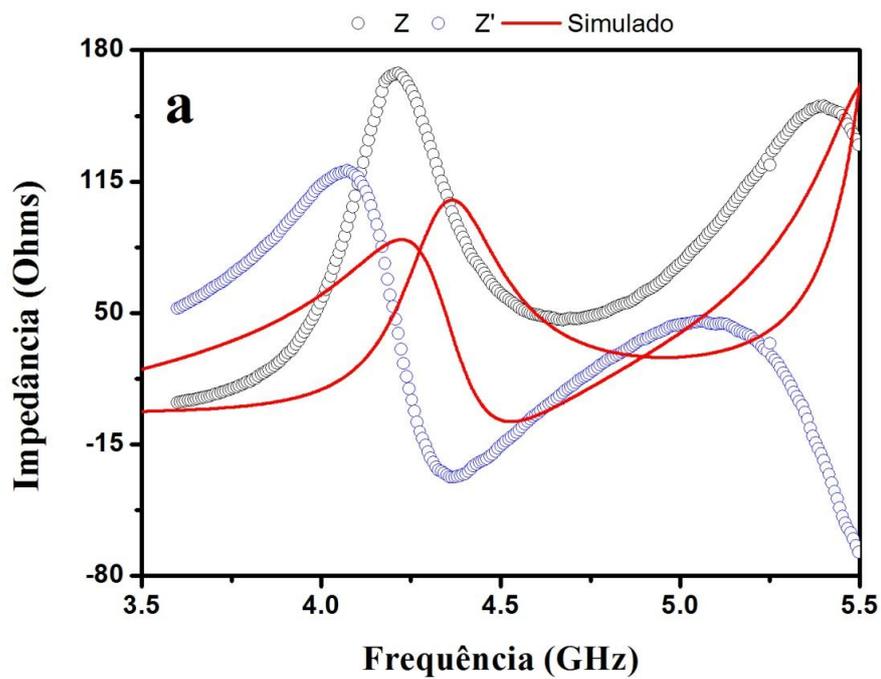


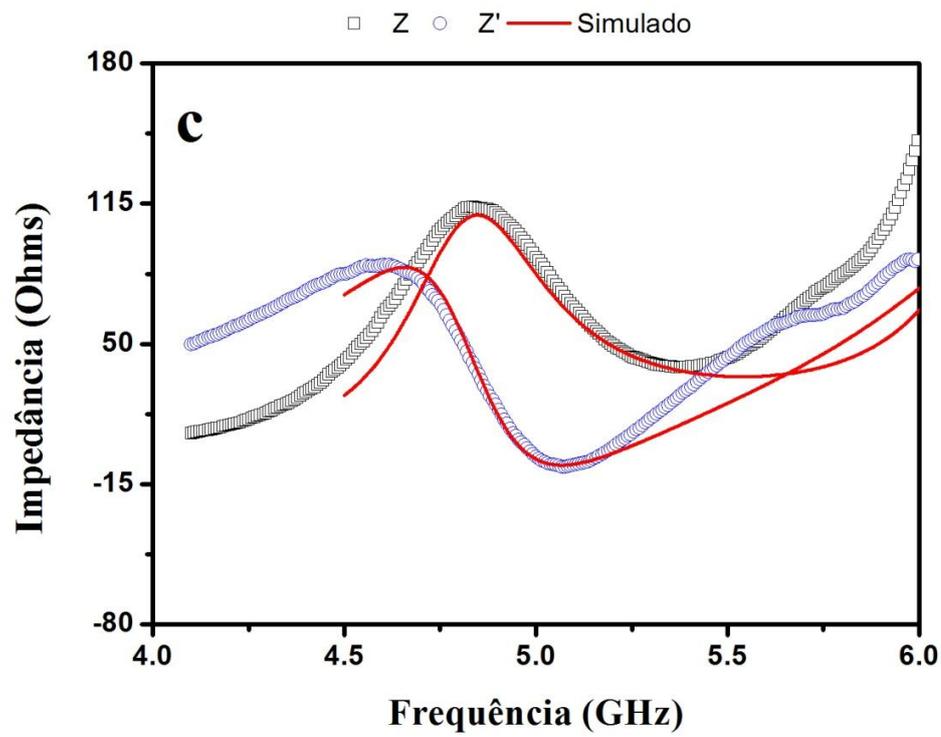
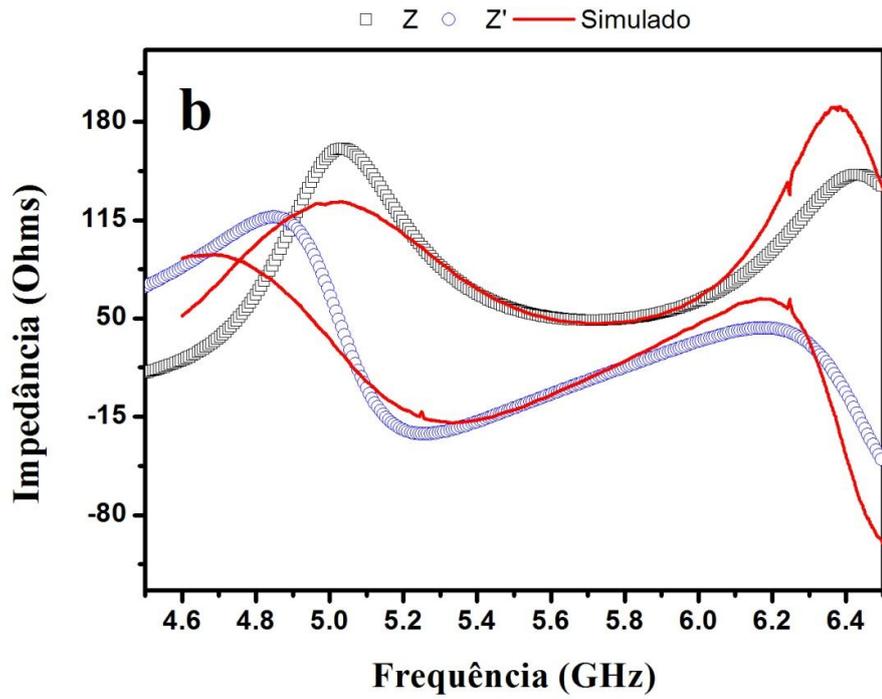
Fonte: Adaptado (VALONY; PAIVA, 2018)

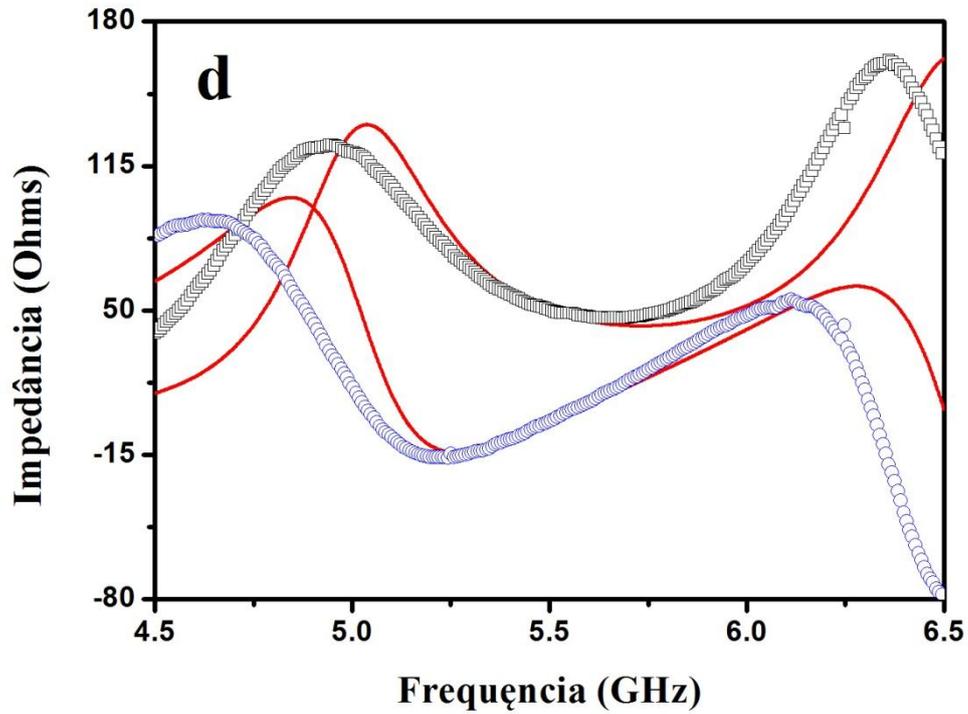
As impedâncias das antenas são mostradas nas Figura 24a-24d, e com exceção para a amostra CoTO as demais mostraram uma boa correlação entre as impedâncias obtidas experimentalmente com as obtidas numericamente. Já era previsto alguma discordância entre

as impedâncias experimentais e as numéricas, visto que é impossível reproduzir com bastante fidelidade todas as características da antena real no modelo teórico utilizado. No caso da amostra CoTO, onde se observou os maiores erros, uma análise mais acurada deve ser feita para uma melhor aproximação entre a medida experimental e a simulada.

**Figura 24** - Impedâncias real e imaginária experimental e simulada das DRA (a) CoTO, (b) CoTO-05, (c) CoTO-10 e (d) CoTO-20



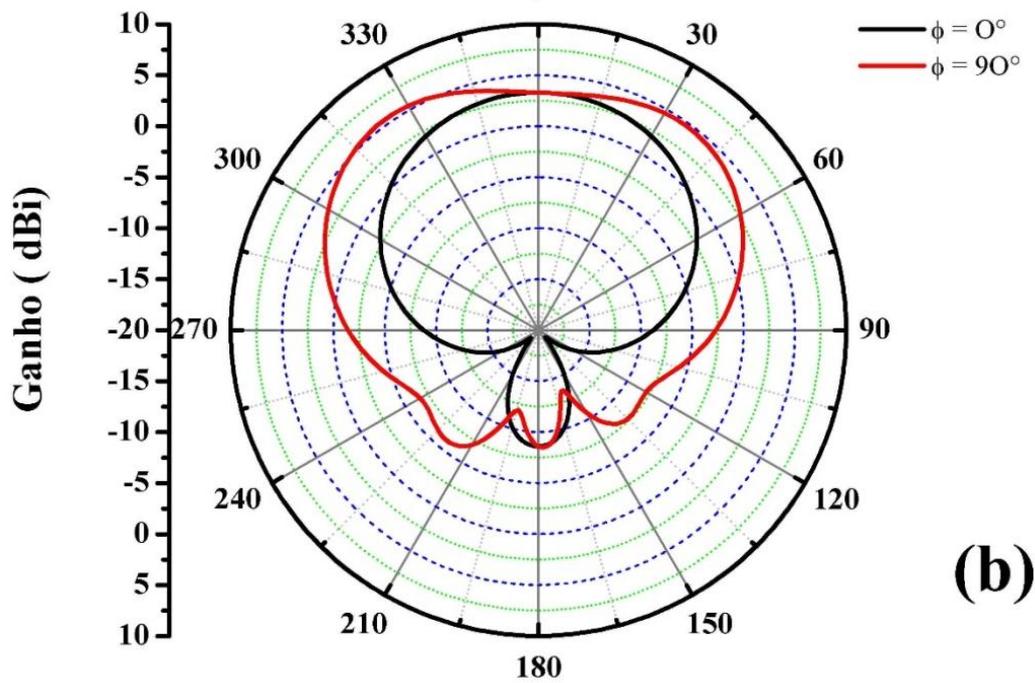
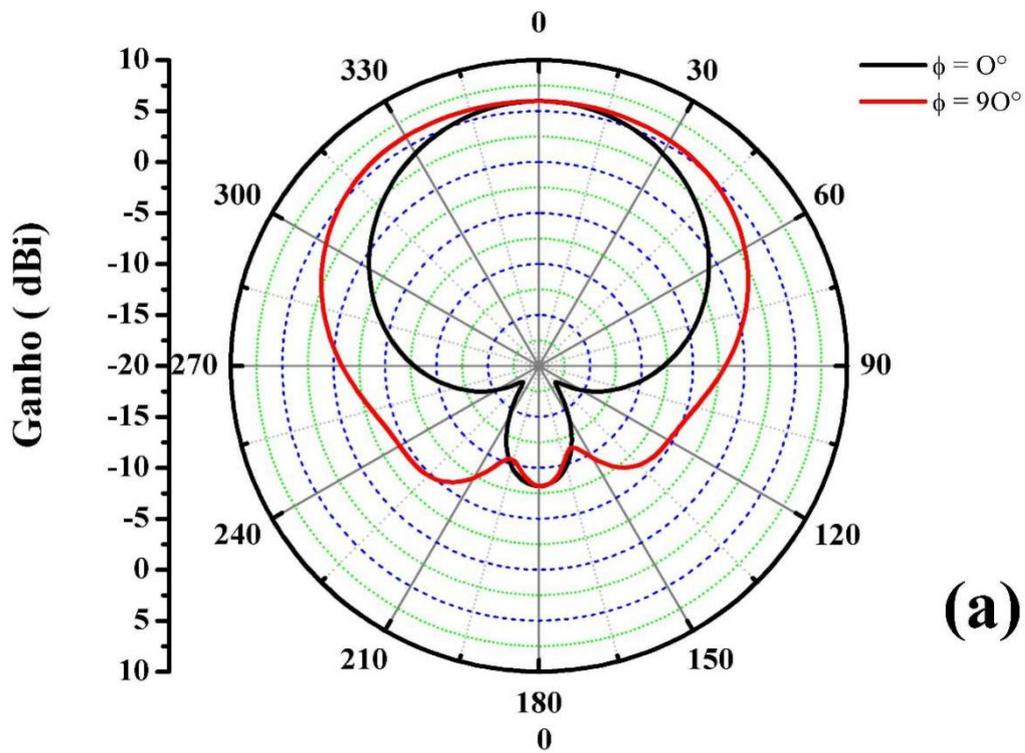


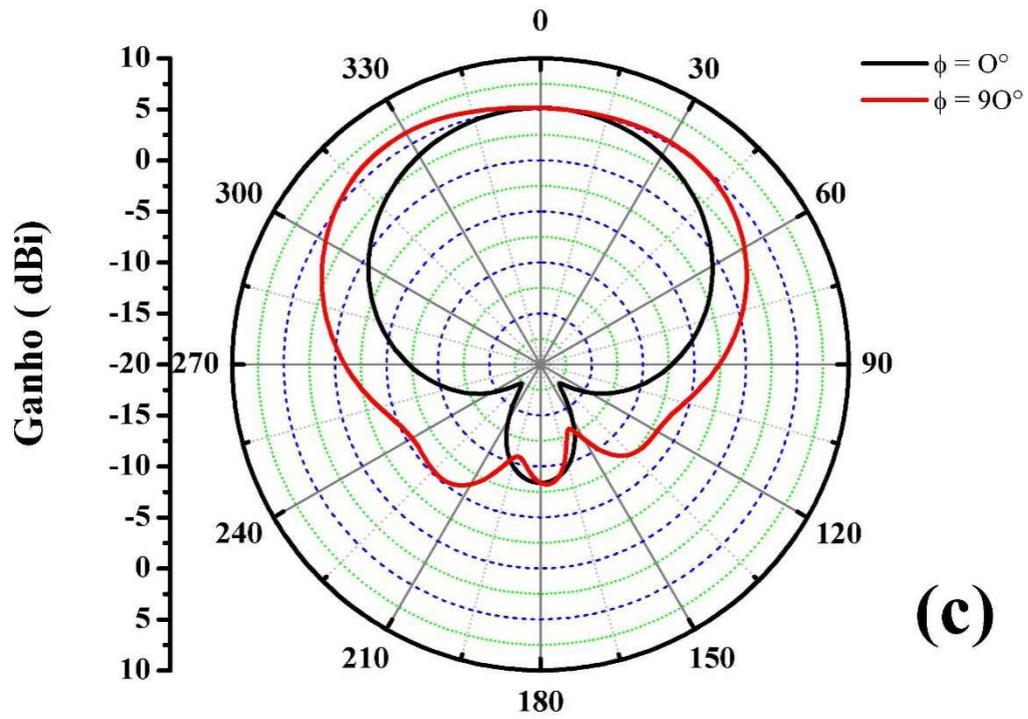


Fonte: Elaborada pelo autor

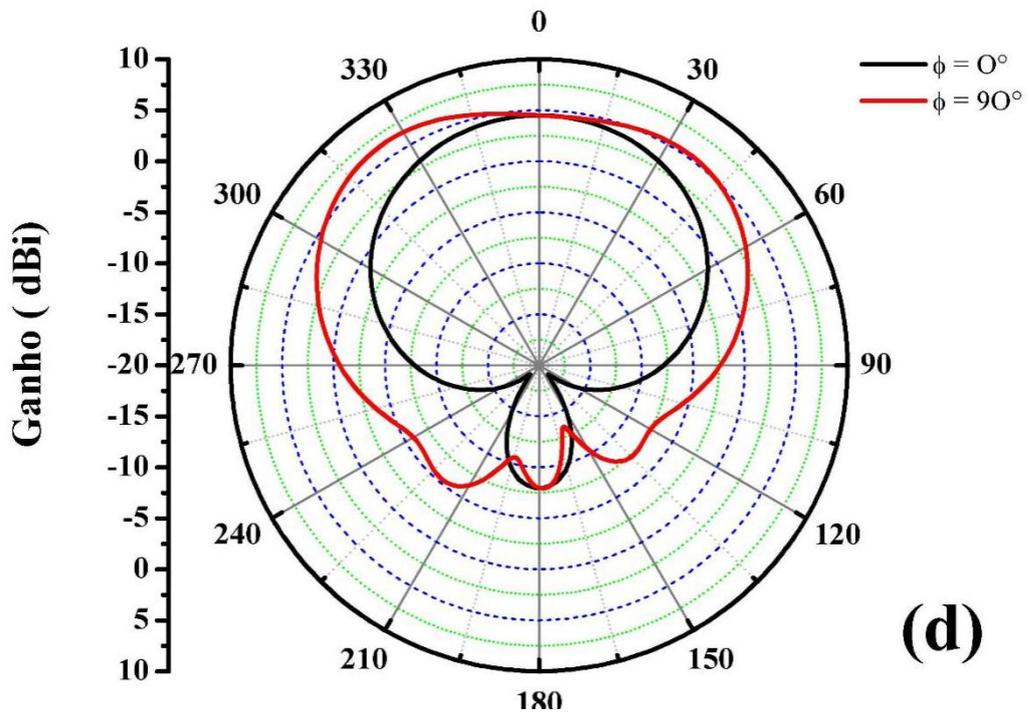
Foi analisado os parâmetros de antena na região de campo distante de todas as amostras. A forma de como as antenas testadas irradiam são mostradas nas Figuras 25a-25d, e como esperado para uma DRA cilíndrica o máximo de irradiação para essas antenas ocorre em  $\theta=0^\circ$ , ou seja, o máximo da irradiação dessas antenas acontece no topo dos ressoadores cilíndricos.

**Figura 25** - Diagrama de radiação das DRA obtidas via simulação numérica (a) CoTO, (b) CoTO-05, (c) CoTO-10 e (d) CoTO-20





(c)



(d)

Fonte: Elaborada pelo autor

Outros parâmetros de campos distante são mostrados na Tabela 11, onde pode-se destacar a DRA do CoTO como antena que possui a melhor eficiência de irradiação, isso podendo estar associado a baixa perda dielétrica apresentada pelo CoTO, esse fator também pode ser reforçado com a segunda amostra que apresentou melhor eficiência que também possui a segunda menor perda dielétrica. Em contraste o CoTO apresentou o menor ganho entre as quatro antenas testadas, isso pode ser minimizado pelo fato de que a simulação numérica ainda necessita de alguns ajustes para melhor aproximação dos resultados de impedância experimental e simulado. Observando os valores usados na simulação numérica (Tabela 10) pode-se observar que os valores de perda dielétrica diferem dos valores obtidos via método Hakki-Coleman, para que houvesse a convergência dos resultados simulados para os resultados experimentais, foi necessário a alteração das perdas de algumas amostras. A alteração das perdas dielétricas na simulação pode ser feita devido as propriedades dielétricas são função da frequência e a frequência da antena é totalmente diferente da frequência do modo  $TE_{011}$  medido no Hakki-Coleman, onde nas medidas de antenas todas as amostras ficaram abaixo dos 6 GHz e nas medidas de Hakki-Coleman todas ficaram acima dos 7,5GHz.

**Tabela 11** - Parâmetros de campo distantes obtidos via simulação numérica das DRAs.

DRA	CoTO	CoTO -05	CoTO -10	CoTO -20
<b>Diretividade (dBi)</b>	6,01	5,49	6,21	6,45
<b>Ganho (dBi)</b>	6,02	6,55	6,75	6,64
<b>Eficiência (%)</b>	99,5	78,26	96,22	95,75

Fonte: Elaborada pelo autor

Ao final da análise das DRA, pode-se observar que o CoTO-10 apresentou o melhor conjunto de parâmetros de campo distante como uma boa eficiência, melhor ganho e uma boa directividade.

## 5 CONCLUSÃO

A síntese por reação em estado sólido para o CoTO se mostrou bastante eficaz mostrando apenas uma única fase cristalina sem presença de fases espúrias. A adição de  $V_2O_5$  promoveu a formação de fases secundárias no processo de sinterização dos compósitos, como já previsto em estudos anteriores (LIU et al., 2019). Em relação a permissividade, em trabalhos anteriores (WANG; ZHANG, 2007), o  $CoTiO_3$  apresentou a  $40^\circ C$ , uma permissividade de  $\approx 17$  e perda de  $\approx 1,8$  na frequência de 1KHz. Neste trabalho encontramos nesta temperatura, uma permissividade de 27,9 e perda de 1,09 e após a adição de 20% de  $V_2O_5$  a perda caiu para 0,91, mostrando que o processo de síntese foi mais satisfatório. Foi observada uma diminuição contínua do valor de  $\epsilon'$  com o aumento da concentração de  $V_2O_5$ . Com o aumento da frequência os compósitos apresentaram comportamento semelhante a matriz CoTO, diminuindo os valores da constante dielétrica e perda dielétrica. Processos termo-ativados foram observados nos resultados de espectroscopia de impedância, mostrando que estes foram afetados como a adição de  $V_2O_5$  e a formação das fases secundárias. Os arcos presentes nos diagramas de Nyquist foram modelados por duas e três associações de R-CPE, para a caracterização do espectro de impedância através de um circuito equivalente, estando associados a resposta elétrica da morfologia da cerâmica. O estudo realizado em microondas revelou um pequeno aumento na permissividade dielétrica para a amostra CoTO10 e baixos valores de  $\text{tg } \delta$ , variando de  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$ . A amostra CoTO-10 apresentou  $\tau_f + 2.13$  (ppm. $^\circ C^{-1}$ ), apresentando boa estabilidade térmica; este resultado da matriz CoTO é o primeiro reportado na literatura. Na simulação numérica pode-se destacar a DRA do CoTO como antena que possui a melhor eficiência de irradiação; ao final da análise das DRA, pôde-se observar que o CoTO10 apresentou o melhor conjunto de parâmetros de campo distante como uma boa eficiência, melhor ganho e uma boa directividade.

## REFERÊNCIAS

- ACHARYA, T.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural, Ferroelectric, and Electrical Properties of NiTiO<sub>3</sub> Ceramic. **Journal of Electronic Materials**, [s.l.], v. 44, n. 1, p. 271–280, 7 jan. 2015.
- ACHARYA, T.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural, dielectric and impedance characteristics of CoTiO<sub>3</sub>. **Materials Chemistry and Physics**, [s.l.], v. 177, p. 131–139, jul. 2016.
- AHMED, R. et al. Weak ferromagnetism and temperature dependent dielectric properties of Zn<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O diluted magnetic semiconductor. **Materials Research Bulletin**, [s.l.], v. 63, p. 32–40, mar. 2015.
- ANDRADE, A. Roteiro da Aula. **Ipen**, São Paulo, p. 1–20, 2008.
- ANPO, M.; TANAHASHI, I.; KUBOKAWA, Y. Photoluminescence and photoreduction of vanadium pentoxide supported on porous Vycor glass. **The Journal of Physical Chemistry**, [s.l.], v. 84, n. 25, p. 3440–3443, dez. 1980.
- ANSARI, F.; SOBHANI, A.; SALAVATI-NIASARI, M. Simple sol-gel synthesis and characterization of new CoTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite by using liquid glucose, maltose and starch as fuel, capping and reducing agents. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 514, p. 723–732, mar. 2018.
- ANSARI, S. A. et al. Temperature dependence anomalous dielectric relaxation in Co doped ZnO nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, [s.l.], v. 47, n. 12, p. 4161–4168, dez. 2012.
- BENMOUSSA, M. et al. Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 265, n. 1–2, p. 22–28, set. 1995.
- BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, [s.l.], v. 4, n. 1, p. 3–26, 13 nov. 2000.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA SANTOS, C. O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, [s.l.], v. 33, n. 4, p. 1189–1189, ago. 2000.
- BO, Y. U. 2 3 2 3. 2018.
- BOSE, S.; TARAFDER, S. Acta Biomaterialia Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering : A review. **Acta Biomaterialia**, [s.l.], v. 8, n. 4, p. 1401–1421, 2012.
- CARLOS, G.; DANTAS, B.; PIMENTEL, P. M. Síntese de perovskitas tipo LaAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> para aplicação em esmalte transparente Synthesis of perovskite-type LaAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> for application in transparent glaze, [s.l.], 2019.
- CELLS, P. S. et al. Revisão, [s.l.], v. 41, n. 1, p. 61–74, 2018.
- CEZAR, A. B. Crescimento de Filmes Finos de Óxidos de Vanádio Depositados

Eletroquimicamente, [s.l.], 2010.

CHANDARAK, S. et al. Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>-Modified BiFeO<sub>3</sub> Ceramics. **Ferroelectrics**, [s.l.], v. 410, n. 1, p. 75–81, 2 nov. 2010.

CHAO, T.-S. et al. CoTiO<sub>3</sub>-Modified High- $\kappa$  Dielectrics on HSG for DRAM Applications. **IEEE Transactions on Electron Devices**, [s.l.], v. 51, n. 12, p. 2200–2204, dez. 2004.

CHATTERJEE, S.; KUO, Y.; LU, J. Thermal annealing effect on electrical properties of metal nitride gate electrodes with hafnium oxide gate dielectrics in nano-metric MOS devices. **Microelectronic Engineering**, [s.l.], v. 85, n. 1, p. 202–209, jan. 2008.

CHAUDHURI, B. K.; YANG, H. D. Dielectric behaviour of cobalt titanium. [s.d.].

CHEN, S.; LI, W.; ZHU, D.-G. Sintering behaviors, phases, and dielectric properties of MO-TeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M = Ca, Sr, Ba) ultralow temperature ceramics. **Materials Research Bulletin**, [s.l.], v. 101, p. 29–38, maio 2018.

CHUANG, S.-H. et al. Synthesis and Characterization of Ilmenite-Type Cobalt Titanate Powder. **Journal of the Chinese Chemical Society**, [s.l.], v. 57, n. 4B, p. 932–937, ago. 2010.

CO, A. A.; CERAMICS, N. Synthesis, Characterization, and Microwave Dielectric Properties of ATiO<sub>3</sub> (A = Co, Mn, Ni) Ceramics, [s.l.], v. 2117, n. 21200, p. 2114–2117, 2006.

DE SOUSA, M. A. M. DE S. Modelos de circuitos equivalentes para explicar espectros de impedância de dispositivos de efeito de campo, [s.l.], p. 111, 2013.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**, [s.l.], p. 60, 2007.

EL MANDOUH, Z. .; SELIM, M. . Physical properties of vanadium pentoxide sol gel films. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 371, n. 1–2, p. 259–263, ago. 2000.

G KORTÜM. **Reflectance spectroscopy: principles, methods, applications**No Title. [s.l.: s.n.].

GARGORI, C. et al. Iron and chromium doped perovskite (CaMO<sub>3</sub> M=Ti, Zr) ceramic pigments, effect of mineralizer. **Ceramics International**, [s.l.], v. 38, n. 6, p. 4453–4460, ago. 2012.

HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, [s.l.], v. 8, n. 4, p. 402–410, jul. 1960.

HAO, R. et al. Template-free preparation of macro/mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 187, p. 47–58, 2016.

HARADA, J. K. et al. Magnetodielectric coupling in the ilmenites <math><mrow>

$M_{TiO_3}$  ( $M = Co, Ni$ ). **Physical Review B**, [s.l.], v. 93, n. 10, p. 104404, 4 mar. 2016.

HECHT, H. G. The Interpretation of Diffuse Reflectance Spectra, [s.l.], v. 80, n. 4, p. 567–583, 1976.

HOSSEIN, M.; ELAHE, H. Complete photocatalytic mineralization of Nile blue on heterostructured -  $CoTiO_3$  nano-composite coated on glass in a sol – gel process using diethylene glycol as stabilizer : effect of charge separation and calcination temperature on activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s.l.], v. 28, n. 8, p. 5971–5978, 2017.

HUANG, C.; HUANG, S. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 515, p. 8–11, 2012.

JI, H. et al. Applied Catalysis B : Environmental 2D / 1D graphitic carbon nitride / titanate nanotubes heterostructure for efficient photocatalysis of sulfamethazine under solar light : Catalytic “ hot spots ” at the rutile – anatase – titanate interfaces, [s.l.], v. 263, n. October 2019, p. 1–12, 2020.

JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in solids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s.l.], v. 32, n. 14, p. R57–R70, 21 jul. 1999.

JOUNG, M.-R. et al. Formation Process and Microwave Dielectric Properties of the  $R_2V_2O_7$  ( $R = Ba, Sr, \text{ and } Ca$ ) Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [s.l.], v. 92, n. 12, p. 3092–3094, dez. 2009.

KIM, E. S.; JEON, C. J. Microwave dielectric properties of  $ATiO_3$  ( $A = Ni, Mg, Co, Mn$ ) ceramics, [s.l.], v. 30, p. 341–346, 2010.

KIM, H. T.; LANAGAN, M. T. Structure and Microwave Dielectric Properties of  $(Zn_{1-x}Co_x)TiO_3$  Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [s.l.], v. 86, n. 11, p. 1874–1878, nov. 2003.

KOOPS, C. G. On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audiofrequencies. **Physical Review**, [s.l.], v. 83, n. 1, p. 121–124, 1 jul. 1951.

KUMARI, K.; RAM, S. Sensitivity Study of Nanocrystalline  $Fe_3BO_6$  Sensor for Methane Gas Detection. **IEEE Sensors Journal**, [s.l.], v. 18, n. 20, p. 8230–8237, 2018.

LI, J. et al. Effects of  $Sc_2O_3$  and  $MgO$  additions on the dielectric properties of. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 768, p. 122–129, 2018.

LI, M. et al. Ternary perovskite cobalt titanate/graphene composite material as long-term cyclic anode for lithium-ion battery. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 700, p. 54–60, abr. 2017.

LIN, K.-Y. A.; LIN, T.-Y. Degradation of Acid Azo Dyes Using Oxone Activated by Cobalt Titanate Perovskite. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s.l.], v. 229, n. 1, p. 10, 18 jan. 2018.

LIU, F. et al.  $V_2O_5$  Nanospheres with Mixed Vanadium Valences as High Electrochemically Active Aqueous Zinc - Ion Battery Cathode. **Nano-Micro Letters**, [s.l.], n. 0123456789, p. 1–11, 2019.

LIU, Y.; LIU, P.; HU, C. Low-temperature preparation and microwave dielectric properties of cold sintered  $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$  nanocrystalline ceramics. **Ceramics International**, [s.l.], v. 44, n. 17, p. 21047–21052, 2018.

LONDERO, E.; SCHRÖDER, E. Role of van der Waals bonding in the layered oxide  $\text{V}_2\text{O}_5$ : First-principles density-functional calculations. **Physical Review B**, [s.l.], v. 82, n. 5, p. 054116, 23 ago. 2010.

MAO, W. et al. Synthesis of a  $\text{CoTiO}_3/\text{BiOBr}$  heterojunction composite with enhanced photocatalytic performance. **Ceramics International**, [s.l.], v. 43, n. 3, p. 3363–3368, fev. 2017.

MARCILLY, C.; COURTY, P.; DELMON, B. Preparation of Highly Dispersed Mixed Oxides and Oxide Solid Solutions by Pyrolysis of Amorphous Organic Precursors. **Journal of the American Ceramic Society**, [s.l.], v. 53, n. 1, p. 56–57, jan. 1970.

MARTINS, V. C. **ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  COM ADIÇÕES DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NAS REGIÕES DE RADIOFREQUÊNCIA E MICRO ONDAS**. Fortaleza, Universidade Federal do Ceará, 2018.

MORA, N. D. Materiais Dielétricos. **Materiais Elétricos**, [s.l.], p. 501–559, 2010.

MORE, P. V. La doped  $\text{BaTiO}_3$  nanostructures for room temperature sensing of  $\text{NO}_2$  /  $\text{NH}_3$ : Focus on La concentration and sensing mechanism. **Vacuum**, [s.l.], v. 166, n. 2, p. 37–44, 2019.

MOSCHOU, G.; KOLIOGIORGOS, A.; GALANAKIS, I. Electronic Properties of Cs-Based Halide Perovskites: An Ab Initio Study, [s.l.], v. 1700941, p. 1–7, 2018.

NUNES, M. B. Impactos ambientais na indústria da cerâmica vermelha, [s.l.], p. 30, 2012.

OLIVEIRA, R. G. M. et al. Impedance spectroscopy study of  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  ceramic matrix by the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 584, p. 295–302, jan. 2014.

OLIVEIRA, R. G. M. et al. Dielectrical and structural studies of composite matrix  $\text{BiVO}_4$ – $\text{CaTiO}_3$  and temperature effects by impedance spectroscopy. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s.l.], jul. 2018a.

OLIVEIRA, R. G. M. et al. Structural and dielectric behaviour analysis of  $\text{TiO}_2$  addition on the ceramic matrix  $\text{BiVO}_4$ . **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s.l.], 12 jul. 2018b.

OLIVEIRA, R. G. M. et al. Dielectric characterization of  $\text{BiVO}_4$ – $\text{TiO}_2$  composites and applications in microwave range. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 775, p. 889–895, 2019.

QU, Y.; ZHOU, W.; FU, H. Porous Cobalt Titanate Nanorod: A New Candidate for Visible Light-Driven Photocatalytic Water Oxidation, [s.l.], p. 265–270, 2014.

RADNÓCZI, G. et al. Growth Structure of Thin Films for Perpendicular Magnetic Recording Media. **Crystal Research and Technology**, [s.l.], v. 35, n. 6–7, p. 707–711, jul. 2000.

- RAHMOUNI, H. et al. Electrical conductivity and complex impedance analysis of 20% Ti-doped  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  perovskite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 316, n. 1, p. 23–28, set. 2007.
- RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, [s.l.], v. 8, n. 4, p. 529–546, ago. 2015.
- SALES, A. J. M. Efeitos dos aditivos de cobre(Cu) e zinco(Zn), nas propriedades dielétricas da matriz de  $\text{BiNbO}_4$  (BNO), para aplicações em rádio-frequência(RF) e microondas(MW), [s.l.], n. June 2011, 2011.
- SANTOS, H.; DE SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. B. Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 7, n. 4, p. 1441–1468, 2015.
- SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Matetrials for wireless communication**. [s.l: s.n.].
- SEBASTIAN, M. T.; WANG, H.; JANTUNEN, H. Low temperature co-fired ceramics with ultra-low sintering temperature: A review. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, [s.l.], v. 20, n. 3, p. 151–170, jun. 2016.
- SETTER, N.; WASER, R. **ELECTROCERAMIC MATERIALS**, [s.l.], v. 48, 2000.
- SHAHRAKI, M. M. et al. Novel multifunctional capacitor-varistor ceramics based on  $\text{SnO}_2$ . **Ceramics International**, [s.l.], v. 44, n. 16, p. 20386–20390, 2018.
- SHANNON, R. D.; SHANNON, F. L. D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides, [s.l.], v. 348, 1993.
- SHUKLA, A.; CHOUDHARY, R. N. P.; THAKUR, A. K. Thermal, structural and complex impedance analysis of  $\text{Mn}^{4+}$  modified  $\text{BaTiO}_3$  electroceramic. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s.l.], v. 70, n. 11, p. 1401–1407, nov. 2009.
- SIEMONS, M.; SIMON, U. Preparation and gas sensing properties of nanocrystalline La-doped  $\text{CoTiO}_3$ . **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 120, n. 1, p. 110–118, dez. 2006.
- SILVA, I. et al. Livros Grátis, [s.l.], v. 22, 2008.
- SILVA, M. A. S.; FERNANDES, T. S. M.; SOMBRA, A. S. B. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ). **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 112, n. 7, p. 074106, 2012.
- SLUCHINSKAYA, I. A.; LEBEDEV, A. I. Electronic and magnetic properties of structural defects in  $\text{SrTiO}_3$  ( Co ). **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 820, p. 153243, 2020.
- SUNDARABHARATHI, L. et al. Investigation of antimicrobial properties and in-vitro bioactivity, [s.l.], n. November 2017, p. 144–157, 2019.
- SURESH, E. K. et al. Synthesis and Microwave Dielectric Properties of  $\text{A}_{16}\text{V}_{18}\text{O}_{61}$  (A = Ba, Sr and Ca) Ceramics for LTCC Applications. **Journal of Electronic Materials**, [s.l.], v. 45, n. 6, p. 2996–3002, 19 jun. 2016.

- TAN, X. et al. Phase Composition, Crystal Structure, and Microwave Dielectric Properties of 4BaO-4SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Composite Ceramic. **Journal of Electronic Materials**, [s.l.], v. 46, n. 10, p. 5950–5956, 23 out. 2017.
- THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Applied Crystallography**, [s.l.], v. 20, n. 2, p. 79–83, 1 abr. 1987.
- TURCAN, I. et al. Journal of the European Ceramic Society Microstructure and dielectric properties of Ag-BaTiO<sub>3</sub> composite ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, [s.l.], v. 38, n. 16, p. 5420–5429, 2018.
- TURSUN, R. et al. Effect of doping on the structural, magnetic, and ferroelectric properties of Ni<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (A =  $\frac{1}{4}$  Mn, Fe, Co, Cu, Zn; x =  $\frac{1}{4}$ , 0, 0.05, and 0.1), [s.l.], v. 773, p. 288–298, 2019.
- USANDO, F. et al. Palavras-chave: algoritmo genético; busca tabu; quimiometria; meta-heurísticas, [s.l.], p. 189–207, 2002.
- VADNALA, S. et al. Materials Science in Semiconductor Processing Enhanced infrared sensing properties of vanadium pentoxide nano fibers for bolometer application. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s.l.], v. 81, n. August 2017, p. 82–88, 2018.
- VALONY, D.; PAIVA, M. No Title, [s.l.], v. 6, 2018.
- WANG, C. C.; ZHANG, L. W. Dielectric behaviour of cobalt titanium oxide. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s.l.], v. 40, n. 21, p. 6834–6838, 7 nov. 2007.
- YOON, S. H. et al. Investigation of the relations between structure and microwave dielectric properties of divalent metal tungstate compounds, [s.l.], v. 26, p. 2051–2054, 2006.
- YOUNG, R. A.; WILES, D. B. Profile shape functions in Rietveld refinements. **Journal of Applied Crystallography**, [s.l.], v. 15, n. 4, p. 430–438, 1 ago. 1982.
- YUAN, X.-Z. et al. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells**. London: Springer London, 2010.
- ZHANG, Y. et al. MnO<sub>2</sub> as an effective sintering aid for difficult-to-sinter LiTaO<sub>3</sub>-based ceramics: Densification and dielectric properties, [s.l.], v. 829, 2020.
- ZHOU, H. et al. Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additions on the Sintering Temperature and Microwave Dielectric Properties of 5.5Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-7TiO<sub>2</sub> Ceramics. **Ferroelectrics**, [s.l.], v. 381, n. 1, p. 17–23, 30 jun. 2009.
- ZHU, J.; LIU, J.; ZENG, Y. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of Li<sub>2</sub>O-3ZnO-5TiO<sub>2</sub> ceramics doped with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s.l.], 3 jul. 2018.

## ANEXO A - ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO INTERNACIONAL

Composites Part B 176 (2019) 107286



Contents lists available at ScienceDirect

Composites Part B

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/compositesb](http://www.elsevier.com/locate/compositesb)Effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition on the structural and electrical properties of CoTiO<sub>3</sub>R.A. Silva<sup>a,b,\*</sup>, R.G.M. Oliveira<sup>b</sup>, M.A.S. Silva<sup>b</sup>, A.S.B. Sombra<sup>b,c</sup><sup>a</sup> Chemistry Department, Federal University of Ceará, UFC, Fortaleza, Ceará, Brazil<sup>b</sup> LOCEM-Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM)<sup>1</sup>, Physics Department – Federal University of Ceará (UFC), Campus Pici P.

O. Box 6020, Fortaleza, Ceará, 60455-760, Brazil

<sup>c</sup> Federal University of Sergipe Region, UFERSA, Maceió, RN, 59625-900, Brazil

## ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Dielectric ceramic  
Heterostructure  
Equivalent circuit

## ABSTRACT

The present work shows the electric and dielectric study of ceramic composites made from cobalt titanate CoTiO<sub>3</sub> (CoTO) and vanadium oxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), by complex impedance spectroscopy. The CoTO was obtained by solid state reaction, the structural properties of the CoTO and the composites were discussed using X-ray diffraction and the electric and dielectric study to possible applications in radio frequency was made by measurement analysis of impedance spectroscopy at room temperature and with temperature variation. The analysis of the diffractogram of the CoTO synthesis showed the formation of only a single phase of CoTO without presence of spurious phases and analysis of the diffractograms of the composites after sintering process revealed the formation of a secondary phase [Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>9</sub>]. The CoTO study showed the electrical and dielectric properties of impedance (Z'), dielectric permittivity (ε'), conductivity (σ) and activation energy (E<sub>a</sub>), where they were studied in the frequency range from 1 Hz to 1 MHz and temperature (280–440 °C). The results indicate that CoTO electroceramics and ceramic composites presented a thermo-activated charge transfer process in the studied temperature range and the electrical results were modeled through equivalent circuit configurations composed of two and three associations in parallel with R-CPE, representing the electric responses of the grain, grain boundary and electrode effect presented by the studied electroceramics.

## 1. Introduction

The titanates of the type MTiO<sub>3</sub> (M = Ca, Ni, Mn, Fe, Cu, Co, Cd, etc.) have gained prominence among researchers due to their electrical, magnetic and photochemical properties [1,2]. These compounds have a structure of the ilmenite or perovskite type and are known for their ferroelectric, piezoelectric and dielectric properties [3,4]. Among the titanates, some of the transition metals (FeTiO<sub>3</sub>, NiTiO<sub>3</sub>, CoTiO<sub>3</sub>) have attracted interest in the field of dielectric materials because they have high dielectric permittivity (ε') [3,5]. These high ε' materials have good applicability in capacitors [6], tunable devices [7] and photoelectrodes for solar cells [8]. Among these perovskites, we highlight CoTiO<sub>3</sub> (CoTO), which is considered a dielectric material and is successfully used for random access memories (DRAM) cell capacitors [9]. Due to its high dielectric permittivity (ε' ≈ 40) [1,3], it gained prominence in the field of semiconductor devices. CoTO have been shown to be a stable material at high temperatures. KIM, Hyu et al. [10], used Co to replace Zn in the ZnTiO<sub>3</sub> structure in order to improve its microwave dielectric

properties. Another application of CoTO is photocatalysis, where in the work of LIN et al. [11], it was analyzed the degradation of azo dyes and their recyclability in the various treatment cycles. The CoTO has also been used successfully in gas sensors for ethanol [12], magnetic recorder [13] and photocatalyst [14]. The CoTO has a rhombohedral crystalline symmetry with R3 space group, consisting of alternating layers of CoO<sub>6</sub> and TiO<sub>6</sub> octahedra, stacked alternately along the c axis [15]. The crystalline arrangement of the CoTiO<sub>3</sub> oxide is represented in Fig. 1.

The V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is considered a sintering auxiliary and has been widely used as a catalyst, cathode for batteries, as well as in solar cells for electronic devices [16]. MO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> binary systems (M = Ca, Sr, Ba, Mg, Zn) have been extensively investigated because of their low sintering temperatures (<700 °C) and excellent dielectric properties [17]. In addition, some vanadates such as M<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, M<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, M<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Ca, Sr, Ba, etc), typical compounds that originate from the binary composition MO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> have shown excellent microwave dielectric characteristics and luminescent properties [18].

This work proposes the synthesis of CoTO using the solid state

\* Corresponding author. Chemistry Department, Federal University of Ceará, UFC, Fortaleza, Ceará, Brazil.  
E-mail addresses: [abraun.quimica@gmail.com](mailto:abraun.quimica@gmail.com) (R.A. Silva), [asombra@gmail.com](mailto:asombra@gmail.com) (A.S.B. Sombra).

<sup>1</sup> <http://www.locem.ufc.br>

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107286>

Received 23 November 2018; Received in revised form 31 July 2019; Accepted 11 August 2019

Available online 12 August 2019

1359-8368/© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.



## Effects of $\text{CaTiO}_3$ addition on the microwave dielectric properties and antenna properties of $\text{BiVO}_4$ ceramics



R.G.M. Oliveira<sup>a,b,\*</sup>, R.A. Silva<sup>b,c</sup>, J.E.V. de Moraes<sup>a,b</sup>, G.S. Batista<sup>a,b</sup>, M.A.S. Silva<sup>b</sup>, J.C. Goes<sup>b</sup>,  
H.D. de Andrade<sup>d</sup>, I.S. Queiroz Júnior<sup>d</sup>, C. Singh<sup>e</sup>, A.S.B. Sombra<sup>a,b,d</sup>

<sup>a</sup> Teleinformatics Engineering, Federal University of Ceará, Pici Campus, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>b</sup> Department of Physics, (DQEM), Federal University of Ceará ( UFC), Pici Campus, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>c</sup> Chemistry Department, Federal University of Ceará, Pici Campus, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>d</sup> Federal University of Semiarid Region, UNESB, Mossoró, RN, 59625-900, Brazil

<sup>e</sup> Department of Electronics and Communication Engineering, Lovely Professional University, Phagwara, Punjab, India

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Ceramics  
Microwave  
Dielectric resonator antennas  
Simulation

### ABSTRACT

This paper investigated the microwave dielectric properties through the Hakki-Coleman method of  $\text{BiVO}_4$  ceramic matrix, obtained by the solid-state reaction method, using 8, 16, 24 and 32 wt% of  $\text{CaTiO}_3$ . The X-ray diffraction (XRD) was used for the structural characterization of the crystalline phases present in ceramic before the sinterization process. The thermal stability in microwave range was measured in all dielectric samples, and the temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ) was found varying from  $-244.03 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$  to  $-2.7 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ . The  $\text{CaTiO}_3$  addition reduced the value of the dielectric permittivity ( $\epsilon'$ ) close to 25% of the  $\text{BiVO}_4$  values, keeping the dielectric loss ( $\tan \delta$ ) around  $10^{-3}$ . The experimental and numerical simulated values of the dielectric resonator antenna (DRA) results show the agreement of the input impedance, return loss, bandwidth and radiation patterns. Moreover, all antennas features realized gain above 5dBi. In antenna results, the  $\text{CaTiO}_3$  addition increased the bandwidth, compared to  $\text{BiVO}_4$  DRA, that presented bandwidth around 34 MHz.

### 1. Introduction

The bismuth vanadate,  $\text{BiVO}_4$  (BVO), has been widely studied because of its paraelectricity [1,2], ferroelectric [1], acoustic-optical [3] and electrical properties as well as ionic conductivity ( $\sigma$ ) [4], high dielectric permittivity ( $\epsilon'$ ) in the microwave range [4,5] and photocatalytic property [6–8]. Because of the low sintering temperature, BVO can be classified as low-temperature co-fired ceramics (LTCC) [9–12]. The LTCC is an important ceramic class for application in electronic devices and high-frequency circuits, because of its low-cost compared to other ceramic categories [13].

The BVO presents good dielectric characteristics in microwave range, with the parameters reported in the literature, such as the temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f = -260 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ ), high dielectric permittivity ( $\epsilon' = 68$ ) and quality factor ( $Q_f = 6500 \text{ GHz}$ ) [14–16]. Other ceramic  $\text{CaTiO}_3$  (CTO), exhibiting interesting dielectric properties, such as  $\tau_f = 624.32 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\epsilon' = 92.25$  and  $\tan \delta = 5.81 \times 10^{-4}$  [17], can be used in filters and antenna [18]

applications in the microwave range, and it is an appropriate candidate for building ceramic composite with BVO.

In this paper, the BVO was obtained using solid-state reaction, and a new composite ceramic with  $\text{CaTiO}_3$  (CTO) was obtained to improve the thermal stability of BVO. The X-ray diffraction (XRD) technique and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used to evaluate the crystalline phases and structural characteristics. The dielectric properties and thermal stability of BVO and its composites were measured in the microwave range, and also the performance characteristics of its samples, as the dielectric resonator antenna (DRA), was studied.

### 2. Experimental procedure

The  $\text{BiVO}_4$  ceramic phase matrix was prepared using the solid-state reaction method with the stoichiometric ratio of  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Aldrich, 99% purity) and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Vetec, 98% purity). The oxides were previously milled for 6 h with zirconia balls, and then calcined for 4 h at  $500^\circ\text{C}$ . The composites were fabricated by addition of  $\text{CaTiO}_3$  (Aldrich, 99.9%

\* Corresponding author. Teleinformatics Engineering, Federal University of Ceará, Pici Campus, Fortaleza, Ceará, Brazil.  
E-mail address: [roaldsonra@fisica.ufc.br](mailto:roaldsonra@fisica.ufc.br) (R.G.M. Oliveira).

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107122>

Received 21 November 2018; Received in revised form 10 June 2019; Accepted 5 July 2019

Available online 5 July 2019

1359-8368/© 2019 Published by Elsevier Ltd.

**ANEXO B – PATENTE DEPOSITADA**

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR 10 2018 007803-8,,

**Título: "Um novo composto de vanádio ( $V_2O_5$ ) e titanato de cobalto ( $CoTiO_3$ ) com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (tf) próximo de zero na região de micro-ondas"**, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Depositante (s): Antonio Sergio Bezerra Sombra; Universidade Federal do Ceará, Depósito: 18/04/2018.

## ANEXO C - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se a continuidade dos estudos a fim de melhorar a compreensão das propriedades estruturais e dielétricas dos compósitos. Algumas etapas podem incluir:

- Modificar a metodologia utilizando outras temperaturas para a sinterização e caracterização dos materiais obtidos pela nova metodologia;
- Completar a simulação numérica para os resultados obtidos em RF para melhor elucidar os modelos de relaxação dielétrica envolvidos na Espectroscopia de Impedância;
- Realizar dopagens com outros metais, afim de aprimorar as características já encontradas.
- Melhorar as simulações numéricas da DRA afim de obter uma melhor correlação entre as impedâncias experimentais e as numéricas, principalmente para o CoTO.