



Original Research Article - Extended Abstract

Investigation of the Microstructure and Dielectric Properties of Polyvinyl Alcohol-CaCu₃Ti₄O₁₂ CompositesSiamak Alipour ^{1*}, Mohammad Maleki Shahraki ², Javad Kolivandzadeh ³¹ Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, Maragheh, East Azerbaijan, Iran² Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, Maragheh, East Azerbaijan, Iran³ M. Sc. Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, Maragheh, East Azerbaijan, Iran*Corresponding Author's Email: s.alipour@maragheh.ac.ir (S. Alipour)**Paper History:**

Received: 2021-08-02

Revised in revised form: 2021-08-27

Scientific Accepted: 2021-09-14

Keywords:Composite,
CaCu₃Ti₄O₁₂,
Dielectric Properties,
Polyvinyl Alcohol

Abstract The current study aims to investigate the microstructural and dielectric properties of the composite based on Polyvinyl alcohol-CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO-PVA) containing 0, 10, 30, and 70 wt % ceramic phase as the dielectric promoter. To this end, CCTO particles were first prepared by calcination of CuO, TiO₂, and CaCO₃ mixture at 1000 °C to fabricate the composite. Then, solutions with adequate amounts of PVA in water were provided, and the CCTO was added to solutions considering the composite weight percentage. Finally, the mixtures were dried at 60 °C. The X-Ray Diffraction (XRD) results of the powder indicated that upon increasing the amount of CCTO considerably, the semi-crystal peak height of the PVA would decrease. In addition, according to Scanning Electron Microscopy (SEM), the CCTO particles were dispersed preferably well in the polymeric phase. Dielectric properties were measured at 1 KHz, and the findings revealed that the dielectric constant and dissipation factors of the CCTO were measured as 1360 and 0.04, respectively. Moreover, these parameters of the PVA were obtained as 4 and 0.15, respectively. Increasing the CCTO weight percent of composites from zero to 70 % would increase the dielectric constant from 4 to 68 and reduce the dissipation factor from 0.17 to 0.04. The comparison of the dielectric constants with the results from different models indicated that the composite behavior was in good agreement with the logarithm model output.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.297036.1185>URL: https://www.jamt.ir/article_150623.html**1. INTRODUCTION**

Rapid progress in the storage of the electrical energy, miniaturization of electronic devices, and development of the microelectronics industry has led to a surge in demand for dielectric materials characterized by a huge dielectric constant and dissipation factor less than 0.1 [1]. In recent years, CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) has been introduced as a non-ferroelectric ceramic with unique properties such as high dielectric constant and stability [2]. However, it has some notable drawbacks namely its brittleness, fragility, and low malleability [3]. In order to mitigate them, synthesis of the CCTO composite and a polymer such as thermoplastic polyurethane was reported in [4]. Polyvinyl Alcohol (PVA), as a polar and flexible polymer with proper properties can be used to build composites. The main objective of this study was to fabricate thick-layered composites based on CCTO-PVA through the aqueous solution method and investigate its microstructural and dielectric properties in the frequency range up to 1 MHz. To this end, different models were studied to evaluate the dielectric behavior of the composite.

2. MATERIALS AND METHODS

In order to synthesize the CCTO, some particles including copper oxide (Aldridge, 99.99 %), titanium

oxide (Aldridge, 99.99 %), and calcium carbonate (Merck, 99.5 %) were used. Based on CaCu₃Ti₄O₁₂ stoichiometry, the raw materials were added to a zirconia ball-mill and agitated for three hours at the rotation speed of 150 rpm in an ethanol environment. Followed by drying, powder calcination was conducted at 1000 °C for 12 hours. Then, predetermined amount of CCTO was added to an aqueous solution containing PVA and mixed at 60 °C. Finally, the solution was dried at 60 °C to provide a thick composite film. The sample surfaces were covered with Ag paste to provide a connection between the composites and electrodes. Next, the samples were dried at 60 °C for 60 minutes. Dielectric properties were measured at ambient temperature using impedance Analyzer (Agilent HP model 4291) in the frequency range of 100 Hz to 1 MHz.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 demonstrates the XRD pattern of a powder mixture of ceramic raw materials followed by calcination at 1000 °C. This pattern is compatible with the standard card of 2188-075-01, corresponding to the CCTO with cubic structure and IM3 space group. The SEM image of the CCTO particles in Figure 1 shows that these particles are smaller than 2 microns in size; however, the particles in some areas are partially sintered, thus forming larger clusters.

Please cite this article as: Alipour, S., Maleki Shahraki, M., Kolivandzadeh, J., "Investigation of the microstructure and dielectric properties of polyvinyl alcohol-CaCu₃Ti₄O₁₂ composites", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 1, (2022), 13-22. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.297036.1185>).



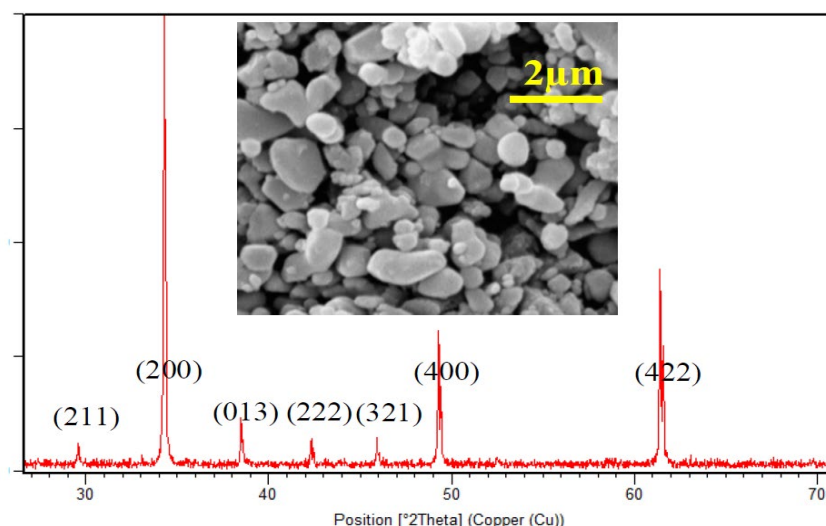


Figure 1. CCTO particles XRD pattern and XRD images

The XRD pattern of pure PVA and different PVA-CCTO composite samples are presented in Figure 2. A wide peak with a high intensity at a diffraction angle of 20° is observed in the XRD pattern of the PVA. This PVA diffraction behavior is attributed to the semi-crystalline nature of this polymer which has a higher amorphous phase. The specified peak corresponds to pages (101). The crystalline phase observed in the PVA, which is an organic substance, results from the

intermolecular hydrogen bonds between the hydroxyl groups and PVA chains [5, 6]. According to the data shown in Figure 2, upon adding the CCTO particles to the composite, the main peaks of this phase will appear. On the contrary, upon adding the ceramic phase, the peaks of this phase will augment, and the intensity of PVA peaks will decrease until the PVA phase is invisible in the sample containing 70 % CCTO particles.

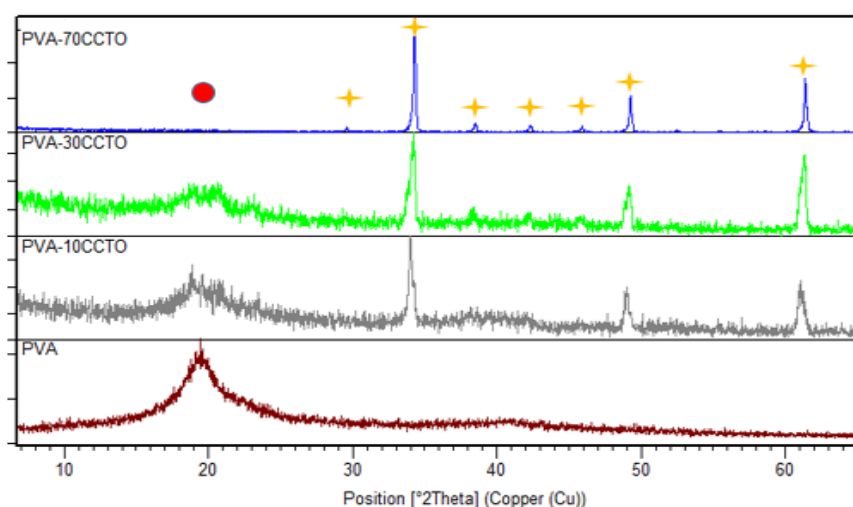


Figure 2. XRD patterns of neat PVA and composite

Figure 3a shows the dielectric properties of the CCTO tablets followed by sintering at 1000°C . The dielectric constant, first, decreases upon increasing the frequency to 10^4 Hz and then stabilizes. Of note, at frequencies higher than 10^5 Hz, the dielectric constant decreases again. As a criterion for comparison, the dielectric constant of the bulk CCTO at the frequency of 1 kHz is equal to 1360, and the dissipation factor is equal to 0.045. The dielectric constant versus frequency for pure PVA and composites are demonstrated in Figure 3b. According to this figure, the dielectric constant value for pure PVA is small. For instance, at the frequency of 1 kHz, this constant value is equal to 4. Moreover, its variations with frequency are negligible. As a matter of

fact, the dielectric constant value of pure PVA at the frequency of 1 MHz is very low, i.e., about 4, indicating that the mechanisms active in creating the dielectric constant of this polymer are definitely the mechanism of electron polarization, and other mechanisms such as space charge, ionic or permanent dipole are not active in this regard [7]. The obtained results indicated that addition of CCTO made the dielectric constant curve to shift to higher values at all frequencies. Moreover, the dielectric constant did not change significantly with frequency variations. Further, addition of CCTV improved the composite dielectric constant value from 4 (pure PVA) to 68 (PVA-70 wt % CCTO).

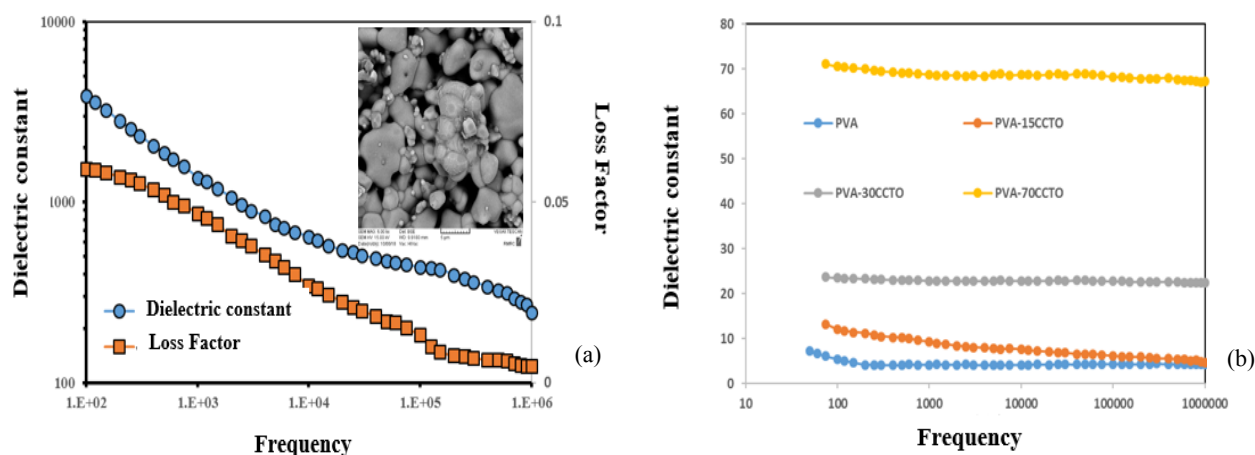


Figure 3. a) CCTO dielectric constant versus frequency, b) PVA and composites dielectric constant versus frequency

A number of mathematical equations such as logarithmic, Maxell and Wanger, and EMT models have been proposed so far to predict the dielectric behavior of ceramic-polymer composites. These equations are used for modeling, making a comparison with the experimental data, and predicting the dielectric behavior of the PVA-CCTO composites. The results also revealed that the logarithmic model was more consistent with the laboratory results, which was in agreement with the reported results of other groups [6, 8, 9].

4. CONCLUSION

CCTO-PVA composites were fabricated as a thick flexible layer through simple solution casting. CCTO particles and pure PVA had dielectric constant values of about 1360 and 4, respectively. With an increase in the weight percentage of the CCTO particles, the composite dielectric constant improved. On the contrary, the dielectric constant values of composites remained unchanged in the frequency range of 1 kHz to 1 MHz. The dielectric behavior of the composites corresponded well with the logarithmic mathematical model.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to the University of Maragheh for financially supporting the project.

REFERENCES

1. Yao, Z., Song, Z., Hao, H., Yu, Z., Cao, M., Zhang, S., Lanagan, M. T., Liu, H., "Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances", *Advanced Materials*, Vol. 29, No. 20, (2017), 1-15. <https://doi.org/10.1002/adma.201601727>
2. Singh, L., Rai, U. S., Mandal, K. D., Singh, N. B., "Progress in the growth of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and related functional dielectric perovskites", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 60, No. 2, (2014), 15-62. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2014.04.001>
3. Maleki Shahraki, M., Daeijavad, H., Emami, A. H., Abdollahi, M., Karimi, A., "An engineering design based on nano/micro-sized composite for $\text{CaTiO}_3/\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ materials and its dielectric and non-Ohmic properties", *Ceramics International*, Vol. 45, (2019), 21676-21683. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.166>
4. Variar, L., Muralidharan, M. N., Narayanankutty, S. K., Ansari, S., "High dielectric constant, flexible and easy-processable calcium copper titanate/thermoplastic polyurethane (CCTO/TPU) composites through simple casting method", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 32, (2021), 5908-5919. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05311-z>
5. Rao, J. K., Raizada, A., Ganguly, D., Mankad, M. M., Satyanarayana, S. V., Madhu, G. M., "Investigation of structural and electrical properties of novel CuO -PVA nanocomposite films", *Journal of Materials Science*, Vol. 50, (2015), 7064-7074. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9261-0>
6. Choudhary, S., Sengwa, P. R. J., "Structural characterization of hydrophilic polymer blends/montmorillonite clay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, No. 16, (2014), 40617. <https://doi.org/10.1002/app.40617>
7. Jiang, S., Jin, L., Hou, H., Zhang, L., "Polymer-based nanocomposites with high dielectric permittivity", *Polymer-based multifunctional nanocomposites and their applications*, Elsevier Publication, (2019), 201-243. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815067-2.00008-1>
8. Xiang, F., Wang, H., Yao, X., "Preparation and dielectric properties of bismuth-based dielectric/PTFE microwave composites", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 26, No. 10, (2006), 1999-2002. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.048>
9. Carvalho Araújo, M., Costa, C. M., Lanceros-Méndez, S., "Evaluation of dielectric models for ceramic/polymer composites: Effect of filler size and concentration", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 387, (2014), 6-15. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.005>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی ریزساختار و خواص دی‌الکتریک چندسازه‌های پلی‌وینیل الکل - تیتانات مس کلسیم

سیامک علیپور^{۱*}، محمد مالکی شهرکی^۲، جواد کولیوندزاده^۳^۱ استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، آذربایجان شرقی، ایران^۲ دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، آذربایجان شرقی، ایران^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، آذربایجان شرقی، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۵/۱۱

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۰/۰۶/۰۵

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۶/۲۳

کلیدواژه‌ها:

چندسازه،

تیتانات مس کلسیم،

خواص دی‌الکتریک،

پلی‌وینیل الکل

چکیده در این پژوهش، ریزساختار و خواص دی‌الکتریک چندسازه پلی‌وینیل الکل - تیتانات مس کلسیم (CCTO-PVA)، با درصدهای وزنی صفر، ۱۰، ۳۰ و ۷۰ فاز سرامیکی به‌عنوان افزایشده خواص دی‌الکتریک بررسی شد. برای تهیه چندسازه، نخست، ذرات CCTO از تکلیس مخلوط مواد اولیه اکسیدهای مس و تیتانیم و کربنات کلسیم، در دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس به‌دست آمد. سپس محلول‌هایی با مقادیر مناسبی از PVA در آب تهیه و ذرات CCTO براساس درصد وزنی چندسازه به آن‌ها اضافه شد. در انتها، مخلوط در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که با افزایش میزان فاز CCTO در چندسازه‌ها، از ارتفاع قله نیمه‌بلوری PVA به‌شدت کاسته می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمایانگر آن بود که ذرات CCTO به‌خوبی در فاز پلیمری پراکنده شده‌اند. از بررسی نتایج خواص دی‌الکتریک اندازه‌گیری‌شده مشخص شد که برای ذرات CCTO، ثابت دی‌الکتریک و فاکتور اتلاف در بسامد یک کیلوهرتز، به‌ترتیب، حدود ۱۳۶۰ و ۰/۰۴ است، درحالی‌که این پارامترها برای PVA، به‌ترتیب، ۴ و ۰/۱۵ است. با افزایش مقدار فاز سرامیکی در چندسازه از صفر به ۷۰ درصد وزنی، ثابت دی‌الکتریک از ۴ به ۶۸ افزایش و فاکتور اتلاف از ۰/۱۷ به ۰/۰۴ کاهش یافت. مقایسه رفتار خواص دی‌الکتریک با نتایج مدل‌های پیش‌بینی‌کننده، آشکار کرد که رفتار چندسازه با مدل لگاریتمی بیشتر همخوانی دارد.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.297036.1185>URL: https://www.jamt.ir/article_150623.html

۱- مقدمه

و جذب انرژی بالا بوده و در مقابل تغییرات دما و ولتاژ پایدار باشند [۳]. مواد سرامیکی فروالکتریک، از قبیل تیتانات باریم^۱ و مشتقات آن، ثابت دی‌الکتریک بالاتر از ۱۰۰۰ را نشان می‌دهند و می‌توانند به‌منزله مواد با ضریب گذردهی بالا، در کاربردهای مختلف استفاده شوند [۴-۵]. تیتانات مس کلسیم^۲ (CCTO)، به‌عنوان ماده جدید غیرفروالکتریک با ضریب گذردهی بالا معرفی شده است که در منابع، ثابت دی‌الکتریک حدود ۱۰^۳ تا ۱۰^۶، برای آن گزارش شده است و از ویژگی‌های منحصربه‌فرد آن، پایداری خواص دی‌الکتریک در محدوده وسیعی از بسامد و

با درنظر گرفتن نیاز امروزی به ذخیره‌سازی انرژی الکتتریکی و سرعت پیشرفت در صنعت میکروالکترونیک، کاربرد مواد دی‌الکتریک با ثابت دی‌الکتریک یا ضریب گذردهی بالا در دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی و مینیاتورسازی لوازم الکترونیک، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است [۱-۲]. به‌منظور کاربرد تجاری مواد با ضریب گذردهی بالا، این مواد باید دارای ثابت دی‌الکتریک بالا، فاکتور اتلاف پایین‌تر از ۰/۱

^۱ BaTiO₃^۲ CaCu₃Ti₄O₁₂

محدوده گیگاهرتز را بررسی کردند. اما پژوهشی درباره خواص دی الکتریک این مواد تا محدوده بسامد مگاهرتز وجود ندارد.

بنابراین، هدف این پژوهش، ساخت چندسازه های لایه ای ضخیم برپایه CCTO-PVA، به روش محلول آبی و بررسی ریزساختار و خواص دی الکتریک آن ها تا محدوده بسامد یک مگاهرتز است. علاوه بر این، مدل های مختلف برای توجیه رفتار دی الکتریک چندسازه ها بررسی شده اند.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، چندسازه های CCTO-PVA با صفر، ۱۰، ۳۰ و ۷۰ درصد وزنی فاز سرامیکی $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ برای مطالعه انتخاب شدند و براساس درصد وزنی فاز سرامیکی، برای شناسایی هر نمونه، از کد $\text{PVA-wt \% CCTO}$ استفاده شد. ابتدا برای ساخت ذرات CCTO، مواد اولیه این اکسید، شامل اکسید مس (آلدریچ، ۹۹/۹۹ درصد)، اکسید تیتانیم (آلدریچ، ۹۹/۹۹ درصد) و کربنات کلسیم (مرک، ۹۹/۵ درصد)، براساس استوکیومتری $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ وزن شدند و سپس در درون آسیاب سیاره ای، به مدت ۳ ساعت، با سرعت چرخش ۱۵۰ دور در دقیقه در محیط اتانول آسیاب شدند. جنس محفظه آسیاب و گلوله ها، زیرکونیایی بود و نسبت گلوله به پودر ۵ انتخاب شد. پس از خشک کردن کامل، برای یکنواخت کردن توزیع افزودنی ها در تمام حجم مخلوط، دوباره عمل مخلوط سازی توسط هاون دستی آلومینایی به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. مخلوط پودری به دست آمده در دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس، به مدت ۱۲ ساعت، همراه آسیاب میانی، به منظور تشکیل فاز CCTO تکلیس شد. در ادامه، برای ساخت چندسازه های CCTO/PVA، پس از توزین PVA با فرمول بندی $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$ مورد نیاز، این ماده به همراه مقداری آب در بشر قرار داده شد و به کمک همزن و حرارت دهی، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، به دلیل ماهیت قطبی اش، کاملاً در آب حل شد. پس از آن، با توجه به درصد وزنی هر چندسازه، مقدار وزن شده CCTO اضافه شد. سپس، این محلول روی شیشه ساعتی ریخته و اجازه داده شد در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مرور خشک شود و تمام آب خارج شد و فیلم ضخیمی از چندسازه تشکیل شود.

شناسایی فازهای موجود با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس^۳ (XRD) (مدل Philips-PW710) و طیف $\text{Cu-K}\alpha$ با طول موج

دماست [۶]. علاوه بر این، رفتار غیراهمی قابل توجهی نیز برای این ماده گزارش شده است [۷]. اما از معایب این ماده دی الکتریک، وابستگی خواص به فرایند ساخت، فاکتور اتلاف بالا، جذب انرژی پایین، ترد و شکننده بودن و شکل ناپذیری آن در موقعیت های مختلف مدارات الکترونیک است [۸]. در حال حاضر، مطالعات پژوهشگران در زمینه بهبود معایب ذکر شده برای کاربردهای تجاری CCTO، با استفاده از روش های مختلفی نظیر آلایدن با مواد مناسب، استفاده از روش های جدید فرایند ساخت و غیره است [۹]. چندسازه^۱ کردن ماده سرامیکی دی الکتریک با پلیمر، یکی از مناسب ترین راه حل ها برای بهبود معایب CCTO است [۱۰]. پلیمرها عموماً دارای ثابت دی الکتریک و فاکتور اتلاف پایین، مقاومت الکتریکی بالا، مقاومت در برابر محیط شیمیایی و فرایند شکل دهی ساده هستند. پژوهش های مختلفی از چندسازه کردن CCTO با مواد پلیمری مختلف از قبیل پلی وینیلیدن فلوراید، پلی تترافلورو اتیلن، پلی یورتان ترموپلاستیک و نایلون گزارش شده و خواص دی الکتریک متنوعی بررسی شده است [۱۱-۱۴]. همچنین، تأثیر استفاده از نانوذرات CCTO در ساخت چندسازه بررسی شده [۱۵] و حتی از گرافن برای بهبود خواص استفاده شده است [۱۶]. با وجود این پژوهش ها، هنوز سازوکار دقیق رفتار دی الکتریک این چندسازه ها مشخص نیست و علاوه بر این، هیچ کدام از این چندسازه ها انعطاف پذیر نیستند [۱۷].

در میان پلیمرها، پلی وینیل الکل^۲ (PVA)، پلیمری قطبی و انعطاف پذیر است که به دلیل انحلال در آب، به سادگی می توان از این پلیمر برای ساخت چندسازه های سرامیک - پلیمر استفاده کرد. همچنین، به دلیل جذب انرژی بالا، پایداری قابل ملاحظه خواص دی الکتریک در برابر میدان الکتریکی اعمالی و توانایی بالا در ذخیره سازی بار، از PVA می توان برای ساخت چندسازه هایی استفاده کرد که در میکروالکترونیک کاربرد دارند [۱۸]. بر این اساس، پژوهشگران، چندسازه های $\text{BaTiO}_3/\text{PVA}$ و PVA/TiO_2 را مطالعه کردند [۱۹-۲۰]. از این رو، به نظر می رسد که PVA گزینه مناسبی برای ساخت چندسازه پلیمر - CCTO است. گراسا و همکاران [۱۸]، خواص دی الکتریک چندسازه پلی وینیل الکل - تیتانات مس کلسیم (CCTO-PVA) در

³ X-Ray Diffraction

¹ Composite

² Polyvinyl Alcohol

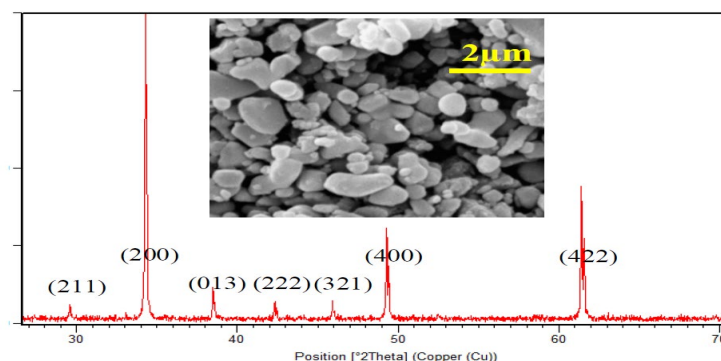
به CCTO با ساختار مکعبی، با گروه فضایی IM3 همخوانی دارد و هیچ‌گونه فاز ثانویه یا مواد اولیه واکنش نیافته در محدوده دقت دستگاه، قابل شناسایی نیست. تصویر SEM ذرات تشکیل شده CCTO در شکل ۱ نشان می‌دهد که اندازه این ذرات کوچک‌تر از ۲ میکرومتر است، هرچند در برخی نواحی، ذرات به صورت جزئی سیتتر شده و خوشه‌های بزرگ‌تری را تشکیل داده‌اند. با توجه به نتایج ذکر شده، به نظر می‌رسد که ناخالصی ورودی زیرکونیا در حین تکلیس، به صورت محلول جامد، وارد ذرات CCTO شده است.

الگوی XRD نمونه‌های PVA خالص و چندسازه‌های مختلف PVA-CCTO در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در الگوی XRD از PVA، یک قله پهن با شدت زیاد در زاویه پراش ۲۰ درجه مشاهده می‌شود. این رفتار پراش PVA مربوط به ماهیت نیمه‌بلوری این پلیمر است که میزان فاز آمورف آن بیشتر است. قله مشخص شده مربوط به صفحات (۱۰۱) است. فاز بلوری مشاهده شده در PVA که ماده‌ای آلی است، ناشی از پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی میان گروه‌های هیدروکسیل و زنجیره‌های PVA است [۲۱-۲۲]. براساس شکل ۲، با افزودن ذرات CCTO به چندسازه، قله‌های اصلی این فاز پدیدار می‌شوند و با افزایش میزان فاز سرامیکی، شدت قله‌های این فاز افزایش و از شدت قله PVA کاسته می‌شود تا این‌که در نمونه حاوی ۷۰ درصد ذرات CCTO، اثری از فاز PVA دیده نمی‌شود. این پدیده می‌تواند ناشی از کاهش حالت بلوری فاز PVA به دلیل ایجاد پیوند ذرات CCTO با گروه‌های هیدروکسیل و قطع اتصال این گروه‌ها با زنجیره‌های PVA باشد [۲۱].

۱/۷۸۹۰۱ انگستروم انجام شد. از آنالیز طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی^۱ (ICP) به منظور بررسی میزان ورودی ناخالصی زیرکونیا در مخلوط پودری اکسیدی استفاده شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) (مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN)، ریخت‌شناسی و ریزساختار نمونه‌ها بررسی شد. برای اندازه‌گیری خواص الکتریکی، دو سطح چندسازه‌ها با استفاده از چسب نقره پوشانده شدند. برای ایجاد اتصال بین چندسازه و الکترود، قرص‌ها تا دمای ۶۰ درجه سلسیوس، به مدت ۶۰ دقیقه در آون حرارت داده شدند. خواص دی‌الکتریک، در دمای محیط، در محدوده بسامد ۱۰۰ تا یک مگاهرتز، با استفاده از دستگاه امپدانس آنالیزر^۳ (مدل Agilent HP 4291) اندازه‌گیری شد. سپس منحنی‌های ثابت دی‌الکتریک و فاکتور اتلاف، بر حسب بسامد، رسم شدند. برای به دست آوردن اطلاعاتی از خواص دی‌الکتریک ذرات سرامیکی و مدل‌سازی خواص دی‌الکتریک چندسازه‌ها، پودرهای CCTO به دست آمده، پس از گرانول‌سازی و فشردن با فشار ۱۰۰ مگاپاسکال، در قالبی فلزی به شکل قرص خام ساخته شدند. خواص الکتریکی این قرص خام را به دلیل ماهیت متخلخل و عدم استحکامش نمی‌توان اندازه گرفت. بنابراین، این قرص درون کوره در دمای تکلیس ۱۰۰۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت پخته شد تا کمترین تأثیر را در خواص الکتریکی ذرات CCTO داشته باشد.

۳- نتایج و بحث

میزان ناخالصی زیرکونیای ورودی از فرایند آسیاب در مخلوط پودری، براساس آزمایش ICP، در حدود ۳۸۰ PPM بوده است. در شکل ۱، الگوی XRD مخلوط پودری مواد اولیه سرامیکی، پس از تکلیس، در دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس ارائه شده است. این الگو با کارت استاندارد ۲۱۸۸-۰۱-۰۷۵، مربوط

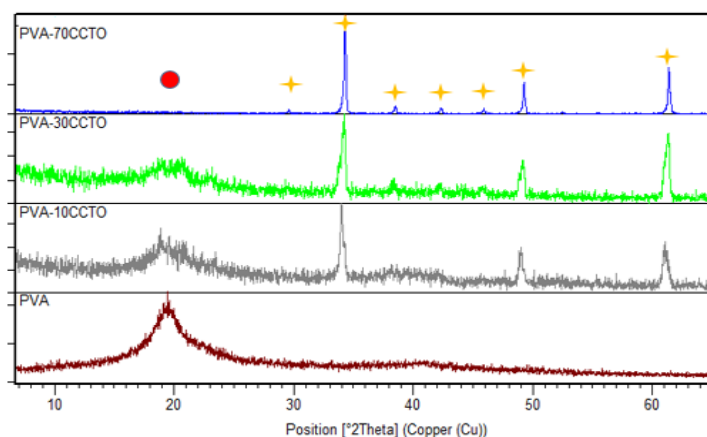


شکل ۱. الگوی XRD ذرات CCTO (تصویر SEM ذرات CCTO)

³ Impedance Analyzer

¹ Inductively Coupled Plasma

² Scanning Electron Microscope

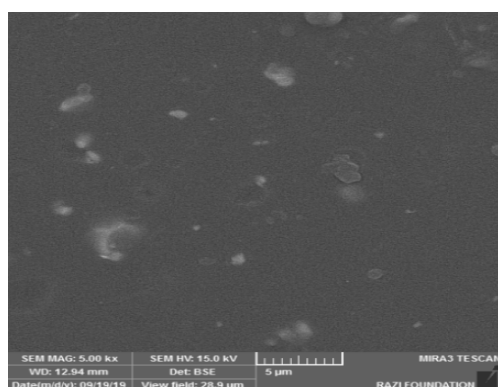


شکل ۲. الگوی XRD نمونه‌های الف) PVA؛ ب) PVA-10CCTO؛ ج) PVA-30CCTO و د) PVA-70CCTO (ستاره: CCTO و دایره: PVA)

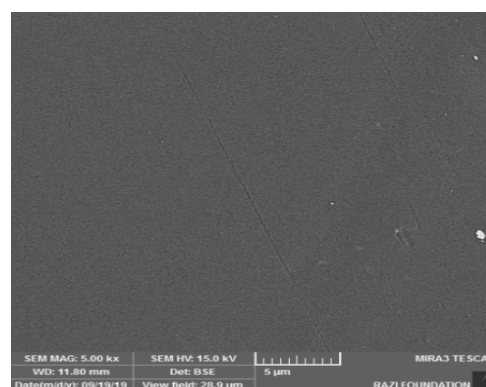
آورد. همان‌طور که دیده می‌شود، ثابت دی‌الکتریک، در ابتدا، با افزایش بسامد تا 10^4 هرتز کاهش می‌یابد و سپس ثابت می‌شود و در بسامدهای بالاتر از 10^5 هرتز، ثابت دی‌الکتریک مجدداً با بسامد کاهش می‌یابد. ثابت دی‌الکتریک ماده توده‌ای^۱ CCTO در بسامد یک کیلوهرتز برابر با ۱۳۶۰ است، درحالی‌که با توجه به نمودار فاکتور اتلاف بر حسب بسامد در شکل ۴، فاکتور اتلاف متناظر برابر با ۰/۰۴۵ است. بنابراین، می‌توان معیاری از مقدار ثابت دی‌الکتریک ذرات CCTO را به‌دست آورد.

در شکل ۳، تصاویر SEM از PVA خالص و چندسازه‌های مختلف ارائه شده است. همان‌طور که در تصاویر دیده می‌شود، در نمونه‌های چندسازه‌ای، ذرات فاز CCTO مشاهده می‌شوند و با افزایش مقدار آن‌ها، ذرات CCTO بیشتری نیز در فاز زمینه مشاهده می‌شوند.

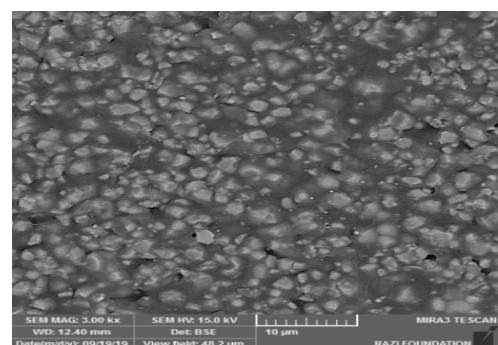
شکل ۴، خواص دی‌الکتریک قرص CCTO پخت‌شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس را نمایش می‌دهد که بدین‌وسیله می‌توان معیاری را از خواص دی‌الکتریک ذرات CCTO به‌دست



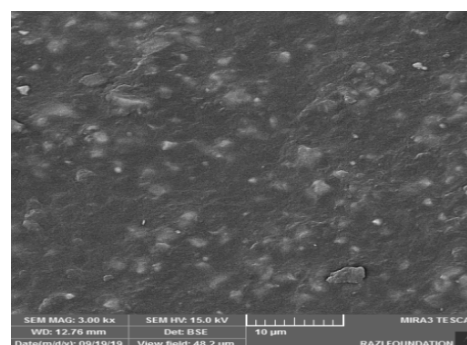
(ب)



(الف)



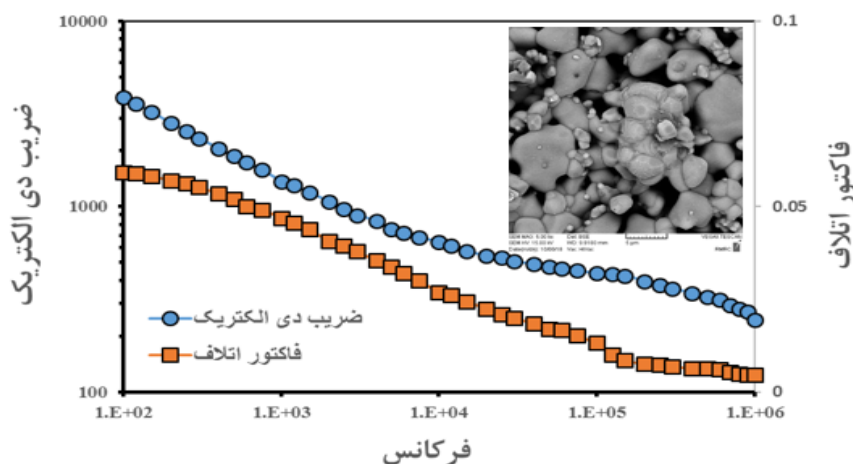
(د)



(ج)

شکل ۳. تصاویر SEM نمونه‌های الف) PVA؛ ب) PVA-10CCTO؛ ج) PVA-30CCTO و د) PVA-70CCTO

¹ Bulk



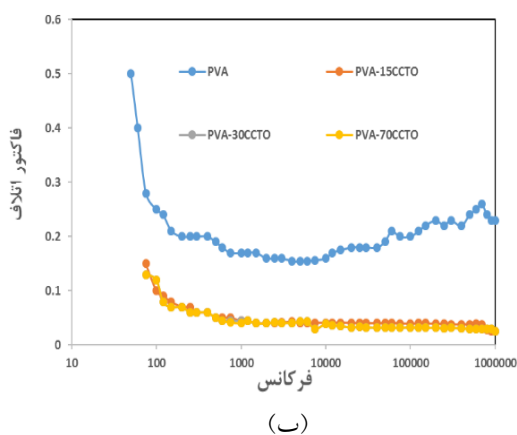
شکل ۴. ثابت دی‌الکتریک و فاکتور اتلاف بر حسب بسامد قرص سینترشده CCTO (تصویر SEM قرص سینترشده درون شکل)

مقادیر بالاتر می‌شود. علاوه بر این، تغییرات ثابت دی‌الکتریک چندسازه‌ها نیز با تغییر بسامد تغییر نمی‌کند.

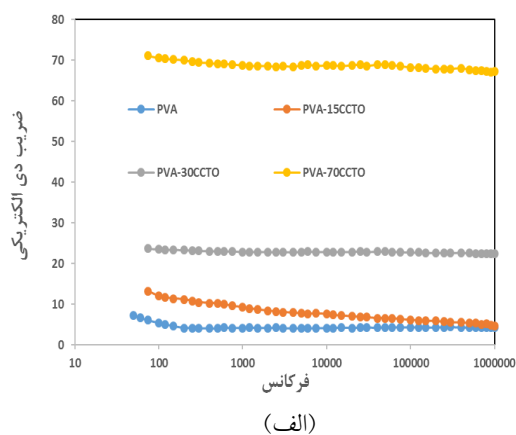
در شکل ۵-ب، مقدار فاکتور اتلاف بر حسب میزان درصد وزنی CCTO ترسیم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ثابت دی‌الکتریک از مقدار ۰/۱۷ در PVA خالص به مقدار ۰/۰۴ در نمونه حاوی ۷۰ درصد CCTO می‌رسد. البته، باید مدل مناسبی برای توجیه رفتار ذرات CCTO در زمینه PVA ارائه شود. اما نکته مهم این است که ثابت دی‌الکتریک، حدود ۱۶ برابر افزایش یافته است. با بررسی مقدار ثابت دی‌الکتریک در بسامد یک کیلوهرتز با سایر مواد پلیمری که با CCTO چندسازه شده‌اند و در جدول ۱ ارائه شده است، می‌توان نتیجه گرفت که این مقدار مناسب است [۱۴-۱۲].

در شکل ۵-الف، ثابت دی‌الکتریک بر حسب بسامد، برای نمونه‌های PVA خالص و سایر چندسازه‌ها ارائه شده است. براساس این شکل، مقدار ثابت دی‌الکتریک PVA خالص، کم است و برای مثال، در بسامد یک کیلوهرتز، معادل ۴ است و علاوه بر این، بسامد تغییرات آن بسیار کم است، به‌طوری که در بسامد یک مگاهرتز، دوباره مقدار ثابت دی‌الکتریک این ماده، حدود ۴ است. این مقدار بسیار پایین نشان می‌دهد که سازوکارهای فعال در ایجاد ثابت دی‌الکتریک این پلیمر قطعاً سازوکار قطبش الکترونی است و سازوکارهای دیگر نظیر بار فضایی، یونی یا دوقطبی دائمی فعال نیستند [۱۰].

براساس داده‌های ارائه‌شده در شکل ۵-الف، افزودن CCTO سبب جابه‌جایی منحنی دی‌الکتریک در تمام بسامدها به



(ب)



(الف)

شکل ۵. الف) ثابت دی‌الکتریک و ب) فاکتور اتلاف بر حسب بسامد از چندسازه‌های مختلف

و EMT برای مدل‌سازی، مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی رفتار دی‌الکتریک چندسازه CCTO-PVA استفاده شده است [۲۵-۲۲]. براساس نتایج نشان داده‌شده در شکل ۶،

برای پیش‌بینی رفتار دی‌الکتریک چندسازه‌های سرامیکی - پلیمری، تعدادی روابط ریاضی پیشنهاد شده است. در پژوهش حاضر، از روابط مدل‌های لگاریتمی، ماکسل وانگر

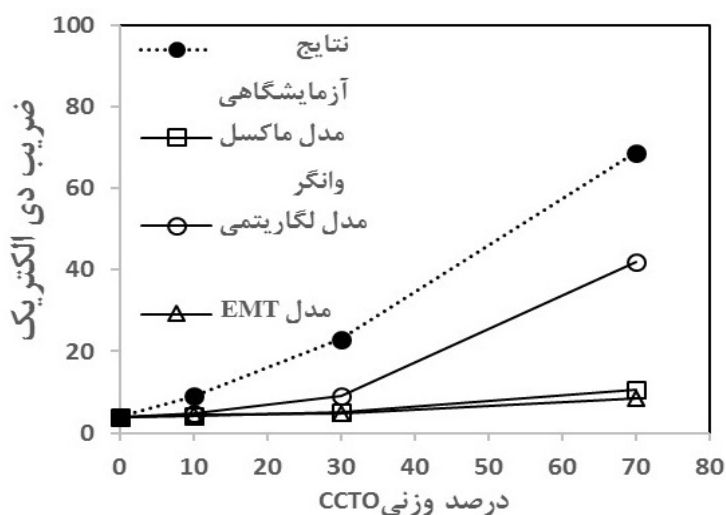
در این رابطه، ϵ_{eff} ، ϵ_C ، ϵ_P و V_C و V_P ، به ترتیب، ثابت دی‌الکتریک چندسازه، ثابت دی‌الکتریک پلیمر، ثابت دی‌الکتریک سرامیک، کسر حجمی سرامیک و کسر حجمی پلیمر هستند.

مدل لگاریتمی مطابقت بیشتری با نتایج آزمایشگاهی دارد که با یافته‌های سایر گروه‌ها منطبق است. براساس رابطه (۱)، مدل لگاریتمی به شرح ذیل است:

$$\epsilon_{eff} = V_C \log \epsilon_C + V_P \log \epsilon_P \quad (1)$$

جدول ۱. خواص دی‌الکتریک چندسازه‌های مختلف در بسامد یک کیلوهرتز

چندسازه	ثابت دی‌الکتریک	فاکتور اتلاف	منبع
PTFE/30 %CCTO	۲۵/۶	۰/۰۴	۱۲
PTU/40 %CCTO	۵۶	-	۱۳
Nylon/50 %CCTO	۱۲	۰/۳۸	۱۴
PVDF/55 %CCTO	۴۹	۰/۱	۱۵
PVA/70 %CCTO	۶۸	۰/۰۴	پژوهش حاضر



شکل ۶. مقایسه نتایج تجربی ثابت دی‌الکتریک چندسازه‌های CCTO/PVA با مقادیر تئوری محاسبه‌شده آن در مدل‌های مختلف

ذرات CCTO در چندسازه ثابت دی‌الکتریک و در بسامد یک کیلوهرتز، از مقدار ۹ در نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی به مقدار ۶۸ در نمونه حاوی ۷۰ درصد افزایش یافت. علاوه بر این، مقادیر ثابت دی‌الکتریک چندسازه‌ها در محدوده بسامدی یک کیلوهرتز تا یک مگاهرتز بدون تغییر بودند. مقدار فاکتور اتلاف در بسامد یک کیلوهرتز در چندسازه‌ها در حدود ۰/۰۴ بود. رفتار دی‌الکتریک چندسازه‌ها با مدل ریاضی لگاریتمی به خوبی مطابقت داشت.

۵- سپاسگزاری

مؤلفان از دانشگاه مراغه، به دلیل حمایت مالی و تأمین هزینه‌های این مطالعه، سپاسگزارند.

براساس این مدل، ثابت دی‌الکتریک چندسازه، به صورت لگاریتمی، با کسر حجمی ذرات فاز سرامیکی و فاز زمینه پلیمر ارتباط دارد، هرچند نتایج پیش‌بینی‌شده در این مدل نیز کمتر از نتایج تجربی است. این رفتار می‌تواند ناشی از تفاوت مقدار واقعی ثابت دی‌الکتریک ذرات CCTO پس از تکلیس و مقدار اندازه‌گیری‌شده ثابت دی‌الکتریک CCTO پس از پخت باشد.

۴- نتیجه‌گیری

چندسازه‌های CCTO-PVA به صورت لایه ضخیم انعطاف‌پذیر و به روش ساده ریخته‌گری محلولی ساخته شدند. ذرات CCTO دارای ثابت دی‌الکتریک در حدود ۱۳۶۰ و PVA دارای ثابت دی‌الکتریک در حدود ۴ بود. با افزایش درصد وزنی،

مراجع

- copper titanate/thermoplastic polyurethane (CCTO/TPU) composites through simple casting method", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 32, (2021), 5908-5919. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05311-z>
14. Ernest Ravindran, R. S., Thomas, P., Renganathan, S., "Effect on dielectric, structural and thermal behaviour of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in a Nylon 11 matrix", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 42, (2019), 28. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1707-y>
 15. Yang, W., Yu, S., Sun, R., Du, R., "Nano- and microsize effect of CCTO fillers on the dielectric behavior of CCTO/PVDF composites", *Acta Materialia*, Vol. 59, No. 14, (2011), 5593-5602. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.05.034>
 16. Wang, Y., He, P., Li, F., "Graphene-improved dielectric property of CCTO/PVDF composite film", *Ferroelectrics*, Vol. 540, (2019), 154-161. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1611108>
 17. You, X., Chen, N., Du, G., "Constructing three-dimensionally interwoven structures for ceramic/polymer composites to exhibit colossal dielectric constant and high mechanical strength: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /epoxy as an example", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 105, (2018), 214-222. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.11.025>
 18. Graça, M. P. F., Sabóia, K. D. A., Amaral, F., Costa, L. C., "Microwave dielectric properties of CCTO/PVA composites", *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 7, (2018), 1-7. <https://doi.org/10.1155/2018/6067519>
 19. Tuncer, E., Duckworth, R. C., Sauers, I., James, D. R., Ellis, A. R., "Dielectric properties of polyvinyl alcohol filled with nanometer size barium titanate particles", *IEEE Annual Report, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, (2007), 225-227. <https://doi.org/10.1109/CEIDP.2007.4451457>
 20. Hdidara, M., Chouikhi, S., Fattoum, A., Arous, M., Kallel, A., "Influence of TiO_2 rutile doping on the thermal and dielectric properties of nanocomposite films based PVA", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 750, (2018), 375-383. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.272>
 21. Rao, J. K., Raizada, A., Ganguly, D., Mankad, M. M., Satayanarayana, S. V., Madhu, G. M., "Investigation of structural and electrical properties of novel CuO -PVA nanocomposite films", *Journal of Materials Science*, Vol. 50, (2015), 7064-7074. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9261-0>
 22. Choudhary, S., Sengwa, P. R. J., "Structural characterization of hydrophilic polymer blends/montmorillonite clay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, No. 16, (2014), 40617. <https://doi.org/10.1002/app.40617>
 23. Xiang, F., Wang, H., Yao, X., "Preparation and dielectric properties of bismuth-based dielectric/PTFE microwave composites", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 26, No. 10, (2006), 1999-2002. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.048>
 24. Carvalho Araújo, M., Costa, C. M., Lanceros-Méndez, S., "Evaluation of dielectric models for ceramic/polymer composites: Effect of filler size and concentration", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 387, (2014), 6-15. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.005>
 25. Rao, Y., Qu, J., Marinis, T., Wong, C. P., "A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer/ceramic composite based on effective-medium theory", *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, Vol. 23, No. 4, (2000), 680-683. <https://doi.org/10.1109/6144.888853>
 1. Yao, Z., Song, Z., Hao, H., Yu, Z., Cao, M., Zhang, S., Lanagan, M. T., Liu, H., "Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances", *Advanced Materials*, Vol. 29, No. 20, (2017), 1-15. <https://doi.org/10.1002/adma.201601727>
 2. Wang, Y., Jie, W., Yang, C., Wei, X., Hao, J., "Colossal permittivity materials as superior dielectrics for diverse applications", *Advanced Functional Materials*, Vol. 29, No. 27, (2019), 1808118. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808118>
 3. Gunawardane, K., "Capacitors as energy storage devices-simple basics to current commercial families", In *Energy storage devices for electronic systems: Rechargeable batteries and supercapacitors*, Academic Press, New York, NY, USA, (2015), 137-148.
 4. Hayati, R., Razavian, M. R., "Dielectric and mechanical properties of BZT-xBCT piezoceramics modified by nano SiO_2 additive", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 6, No. 2, (2020), 24-29. <https://doi.org/10.30501/acp.2020.109545>
 5. Pakseresht, A. H., Rahimpour, M. R., Vaezi, M. R., Salehi, M., "Effect of plasma spray parameters on the microstructure and dielectric properties of barium titanate coating", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 3, No. 2, (2015), 1-9. <https://doi.org/10.30501/jamt.2635.70257>
 6. Singh, L., Rai, U. S., Mandal, K. D., Singh, N. B., "Progress in the growth of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and related functional dielectric perovskites", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 60, No. 2, (2014), 15-62. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2014.04.001>
 7. Chung, S. Y., Kim, I. D., Kang, S. J. L., "Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite derivative calcium copper titanate", *Nature Materials*, Vol. 3, (2004), 774-778. <https://doi.org/10.1038/nmat1238>
 8. Maleki Shahraki, M., Daeijavad, H., Emami, A. H., Abdollahi, M., Karimi, A., "An engineering design based on nano/micro-sized composite for $\text{CaTiO}_3/\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ materials and its dielectric and non-Ohmic properties", *Ceramics International*, Vol. 45, (2019), 21676-21683. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.166>
 9. Prompa, K., Swatsitanga, E., Saiyasombat, C., Putjuso, T., "Very high performance dielectric and non-ohmics properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics for X8R capacitors", *Ceramics International*, Vol. 44, (2018), 13267-13277. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.156>
 10. Jiang, S., Jin, L., Hou, H., Zhang, L., "Polymer-based nanocomposites with high dielectric permittivity", In *Polymer-based multifunctional nanocomposites and their applications*, Elsevier Publication, (2019), 201-243. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815067-2.00008-1>
 11. Arbatti, M., Shan, X., Cheng, Z. Y., "Ceramic-polymer composites with high dielectric constant", *Advanced Materials*, Vol. 19, (2007), 1369-1372. <https://doi.org/10.1002/adma.200601996>
 12. Xie, C., Liang, F., Ma, M., Chen, X., Lu, W., Jia, Y., "Microstructure and dielectric properties of PTFE-based composites filled by micron/submicron-blended CCTO", *Crystals*, Vol. 7, No. 5, (2017), 126. <https://doi.org/10.3390/cryst7050126>
 13. Variar, L., Muralidharan, M. N., Narayanankutty, S. K., Ansari, S., "High dielectric constant, flexible and easy-processable calcium