

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS DE NANOFLUIDOS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO NIOBATO COM BAIXA E ALTA CRISTALINIDADE

F. S. Bellucci, A. E. Job, M. A. L. Nobre
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF
Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Universidade Estadual Paulista – UNESP
Presidente Prudente – SP, Brasil
e-mail: felipe_bellucci@pos.prudente.unesp.br

RESUMO

Dispersões cerâmicas são utilizadas em diversas aplicações industriais, tais como: tintas, cerâmicas especiais, cosméticos, fármacos, setor biomédico e agroquímico. As dispersões contendo partículas em escala nanométrica são denominadas nanofluidos. Este trabalho investiga as propriedades elétricas e dielétricas de nanofluidos de butoxietanol e nanopartículas do óxido $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado em baixa temperatura (fase amorfa) e a alta temperatura (fase cristalina). As medidas foram realizadas por espectroscopia de impedância em uma célula de medida tipo capacitor, a temperatura ambiente no intervalo de frequência entre 5 Hz e 3 MHz. A resposta elétrica foi modelada numericamente via circuitos elétricos equivalentes. A frequência de relaxação é igual a 31,7 kHz para o butoxietanol, 60,0 kHz e 50,7 kHz para os materiais com baixa e alta cristalinidade, respectivamente.

Palavras-chave: Óxidos, Niobatos, Nanopartículas, Nanofluidos, Propriedades Elétricas, Propriedades Dielétricas.

INTRODUÇÃO

Materiais óxidos com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB), similar aos óxidos K_xWO_3 e Na_xWO_3 ($x \leq 1$), têm encontrado crescentes aplicações em tecnologia de ponta, seja como materiais monocristalinos ou policristalinos ⁽¹⁾. Estes compostos têm atraído interesse nos setores científicos e técnico-industriais, atuando como materiais para a modulação de lasers e multiplicidade de frequência, geração de segundo harmônico, aplicações em detectores piroelétricos e transdutores piezoelétricos ⁽²⁾. Os sistemas $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBTa) ⁽³⁾ e $KSr_2Nb_5O_{15}$ (KSN) são apresentados como alguns dos maiores promissores materiais ferroelétricos.

O óxido niobato de potássio e estrôncio com estequiometria $KSr_2Nb_5O_{15}$ pode ser utilizado como fase dispersa na preparação de nanofluidos. O termo nanofluido é utilizado para descrever misturas bifásicas heterogêneas em que a fase contínua é um fluido e a fase dispersa pode ser moléculas ou partículas de dimensões nanométricas, da ordem de 10^{-9} m ^(4, 5). A inserção da fase dispersa no fluido pode modificar as propriedades específicas do fluido, como a condutividade térmica. Tal efeito presta-se ao aumento da eficiência energética em diferentes aplicações como a movimentação de líquidos em micro sistemas, criando métodos de focar lentes nas câmeras em miniatura ou de resfriar chips de computador.

A espectroscopia de impedância, técnica de caracterização elétrica e dielétrica, consiste em submeter à amostra a uma tensão senoidal de amplitude fixa monitorado como resposta à corrente elétrica. Essa técnica, pode ser aplicada em um amplo espectro de frequência permitindo investigar processos de polarização e relaxação elétrica e dielétrica mostrando-se uma ferramenta adequada para a caracterização elétricas e dielétricas de nanofluidos.

Neste trabalho foi realizada a caracterização estrutural utilizando a técnica de difratometria de Raios x das nanopartículas de KSN, com variação angular de $5^\circ \leq 2\theta_0 \leq 80^\circ$. Utilizando a técnica de espectroscopia de impedância foi realizada a investigação das propriedades elétrica e dielétrica dos nanofluidos da fase cerâmica KSN suspensa em butoxietanol.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ via método poli-ol modificado

A origem e o peso molecular dos reagentes de partida empregados na síntese do óxido ferroelétrico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) via método poli-ol modificado encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese do precursor da fase cerâmica KSN.

| Nome | Fórmula Química | Pureza | Peso Molecular | Origem |
|------------------------|---|--------|----------------|--------------|
| Ácido Nítrico | HNO_3 | P.A. | 63,01 g/mol | NUCLEAR |
| Carbonato de Estrôncio | SrCO_3 | P.A. | 147,6 g/mol | VE TEC |
| Carbonato de Potássio | K_2CO_3 | P.A. | 138,2 g/mol | VE TEC |
| Etilenoglicol | CH_3O | P.A. | 62,07 g/mol | NUCLEAR |
| Sal Complexo de Nióbio | $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | P.A. | 265,8 g/mol | CBMM - Araxá |

Em um béquer de dois litros foi realizada a dissolução em ácido nítrico de todos os sais precursores que fazem parte da estequiometria da fase cerâmica estudada. Após a dissolução de todos reagentes de partida, foi adicionado ao sistema cerca de 100 mL de etilenoglicol. Com o aumento gradual da temperatura houve a liberação de um gás de cor amarela, devido à decomposição do grupo NO_3 , similar ao processo que se desenvolve em síntese via Método Pechini^[6]. Foi realizada uma pré-calcinação sob atmosfera de O_2 com fluxo de 500 mL/min. A temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 150 °C, com patamar de 2 h e aquecido até 300 °C, com patamar de 1 h para a eliminação parcial dos elementos não pertencente a estequiometria da fase.

O pó precursor foi então desaglomerado em almofariz de ágata e forçado a passar por peneira de 325 mesh com abertura de 45 μm e calcinado em um forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI. As calcinações do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foram realizadas em 450 e 1100 $^\circ\text{C}$. Foi realizado um patamar de dez horas (600 min) em 300 $^\circ\text{C}$ para a eliminação de resíduos orgânicos e um patamar de duas horas (120 min) na temperatura final de calcinação. Durante o aquecimento foi utilizando uma taxa de variação de temperatura de 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de nitrogênio de 150 mL/min para evitar que houvesse oxidação da amostra com formação de segunda fase.

3.2.2.1 Difratometria de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada na identificação e monitoramento da formação de fases. Nesta técnica, um feixe de radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 5 pm e 1 nm (raios X), monocromático, incide em um ângulo θ_0 conhecido, sobre a estrutura cristalina da matéria.

Neste trabalho, a caracterização por difração de raios X da fase KSN foi realizada no Instituto de Física da Universidade de São Paulo campus de São Carlos (IFSC – USP) em um difratômetro de raios X da marca Rigaku-Rotaflex modelo RU-200B com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060$) com variação angular de $5^\circ \leq 2\theta_0 \leq 80^\circ$, com taxa de variação ou “passo” de $0,02^\circ$. Os dados de difratometria foram refinados utilizando-se o programa FullProf. O $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, de estrutura tetragonal tungstênio bronze, foi indexado a ficha JCPDS - 34-0108.

Preparação das Suspensões

Os nanofluidos foram preparados utilizando o 2-butoxietanol (BTXOL) da marca Fluka, com pureza superior a 98%, como fase contínua ou meio hospedeiro para as nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Foi utilizado 1% em peso de nanopartículas suspensas em BTXOL e a mistura foi homogeneizada em ultra-som durante 2 min. A caracterização elétrica e dielétrica dos nanofluidos foi realizada em um intervalo máximo de 30 min, evitando um eventual processo de sedimentação.

Célula de Caracterização

A célula de caracterização elétrica e dielétrica para líquidos possui geometria de cilindros concêntricos e forma um capacitor do tipo coaxial ^(7, 8). Em decorrência da sua forma, possibilita a caracterização de amostras com altas e baixas viscosidades, óleos, líquidos polares e moléculas de pequeno a grande porte. As principais vantagens da utilização de células com essa geometria estão associadas a boa reprodutibilidade de medidas e a minimização dos efeitos de campo elétrico parasita nas bordas dos eletrodos.

A Figura 2 mostra a célula de caracterização dielétrica fechada (a) e suas partes internas (b), respectivamente.

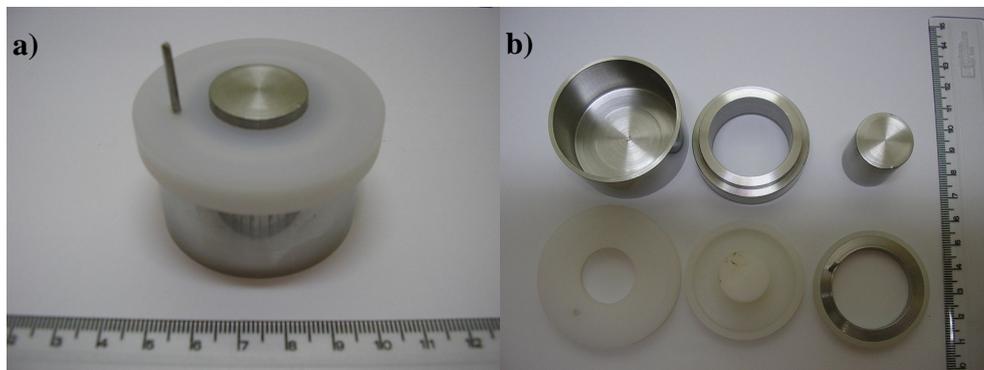


Figura 2. Fotografia a) célula de caracterização elétrica e dielétrica fechada e b) suas peças constituintes.

O fator geométrico Λ que caracteriza a célula de caracterização dielétrica pode ser determinado pela Equação (1):

$$\Lambda = \frac{2\pi.L}{\ln\left(\frac{R_E}{R_i}\right)} \quad (1)$$

onde R_i é o raio da armadura cilíndrica interna, R_E é o raio da armadura cilíndrica externa e L representa o comprimento das armaduras da célula de caracterização. O conjunto de anéis utilizado nas medidas proporcionaram um espaçamento entre os eletrodos de 5 mm com um fator geométrico $\Lambda = 0,3324m$.

Caracterização elétrica e dielétrica por espectroscopia de impedância

A técnica de espectroscopia de impedância tem sido utilizada na caracterização de líquidos ⁽⁹⁾, suspensões de partículas ⁽¹⁰⁾, cerâmicas semicondutoras e ferroelétricas ⁽¹¹⁾. A caracterização elétrica das amostras foi realizada por espectroscopia de impedância utilizando uma célula de caracterização dielétrica tipo capacitor coaxial acoplado a um analisador de impedância Novocontrol modelo α -analyser. O intervalo de frequência em que as medidas foram realizadas foi de 5 Hz a 3 MHz (precisão de 0,01%), com um potencial aplicado de 500 mV em temperatura ambiente e umidade relativa do ar controlada em 46%.

Esta técnica consiste em submeter a amostra a uma tensão senoidal $V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$, monitorando-se a resposta uma corrente alternada $I(t) = I_0 \exp(j\omega t + j\varphi)$, onde, φ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente e ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$). Assim, a impedância $Z^*(\omega)$ pode ser escrita conforme a Equação (2):

$$Z^*(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j\omega t + \varphi)} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (2)$$

onde, $Z'(\omega)$ é a componente real da impedância, $Z''(\omega)$ é a componente imaginária da impedância, j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$ e φ é o ângulo de fase.

A frequência correspondente ao ponto máximo do gráfico de impedância, $Z'(\omega)$ vs $Z''(\omega)$ está associada ao processo de relaxação sendo denominada de frequência linear de relaxação (f_0), a qual foi determinada pela relação $f_0 = 1/2.\pi.R.C$, onde R é a resistência da amostra e C a capacitância da amostra. Em geral, os parâmetros R e C podem ser determinados por ajuste teórico dos dados experimentais via modelagem numérica em circuitos elétricos equivalentes. A modelagem numérica foi realizada utilizando-se o software EQUIVCRT⁽¹²⁾.

A permissividade dielétrica complexa $\varepsilon^*(\omega)$ pode ser definida de acordo com a equação (3).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \frac{1}{\Lambda\omega\varepsilon_0} \left(\frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \right) \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\Lambda\omega\varepsilon_0} \left(\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \right) \end{cases} \quad (3)$$

Sendo, $\varepsilon^*(\omega)$ é a permissividade dielétrica complexa em função da frequência angular e Λ o fator geométrico que caracteriza a célula de caracterização dielétrica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 3 a) e b) mostram os difratogramas do pó de óxido niobato (KSN) calcinados a 450°C (KSN₄₅₀) e 1100°C (KSN₁₁₀₀). A fase KSn₂Nb₅O₁₅ cristalina foi identificada de acordo com a ficha JCPDS - 34-0108.

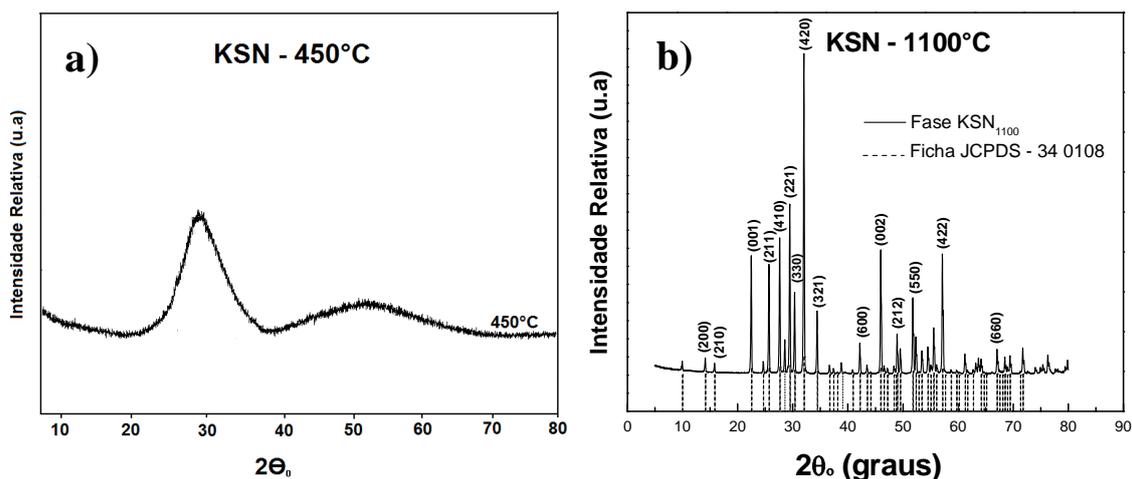


Figura 3. Difratograma de raios x modelo para a fase KSN, calcinado na temperatura de a) 450°C e b) 1100°C, junto a ficha de identificação JCPDS – 34-0108.

De acordo com a Fig. 3 a) a fase KSN mostra-se amorfa (KSN-A) mostrando dois picos difusos ao redor das posições 2θ onde a ficha JCPDS 34-0108 exibe as linhas de difração de maior intensidade relativa. A Fig. 3 b) mostra-se cristalina (KSN-C), um conjunto completo de linhas de difração indexadas de acordo com a ficha JCPDS 34-0108. Os picos deste difratograma são bem definidos evidenciando a alta cristalinidade da amostra. O tamanho médio de cristalito é igual a 1 nm e 49 nm, e a cristalinidade relativa é inferior a 5% e 100% para o KSN₄₅₀ e o KSN₁₁₀₀, respectivamente.

A Figura 4 mostra os diagramas de impedância normalizado pelo fator geométrico para o nanofluido com partículas amorfas (KSN-A) e cristalina (KSN-C) com suas respectivas curvas de ajuste teórico.

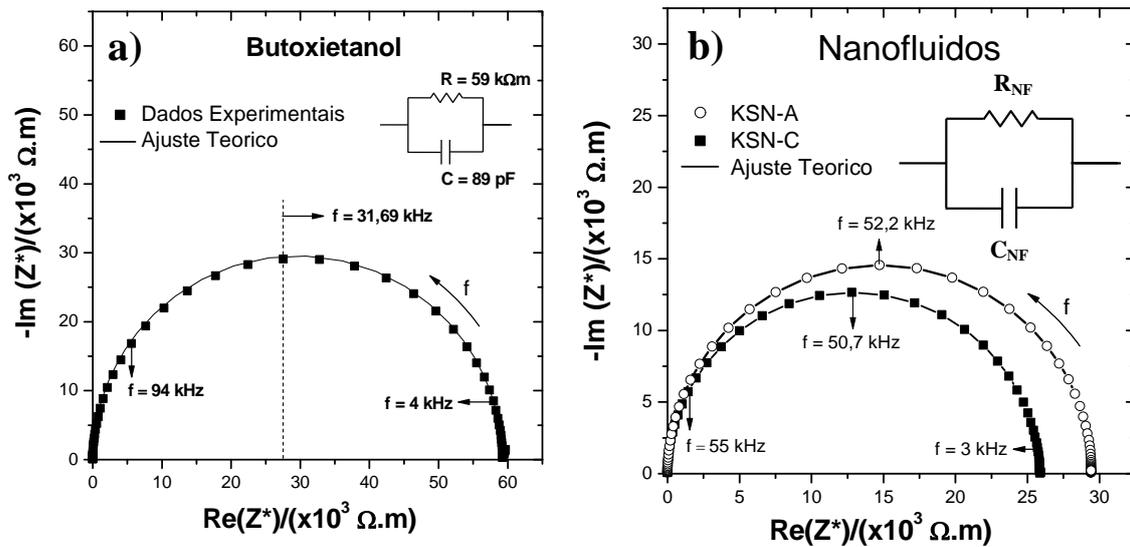


Figura 4. Diagramas de impedância para o a) butoxietanol e b) nanofluidos com KSN-A e KSN-C suspenso em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente.

De acordo com a Fig. 4 b), os diagramas de impedância experimental dos nanofluidos não apresentam rebaixamento. Ambas as respostas podem ser modeladas via circuitos elétricos equivalentes, considerando-se um único circuito RC em paralelo. Comparando as respostas elétricas dos nanofluidos verifica-se que nanofluido com KSN-A apresenta maior resistência. O que pode estar associado ao maior número de nanopartículas. Os valores de resistência (R), capacitância (C) e frequência de relaxação (f_0) para o butoxietanol e para os nanofluidos investigados obtidos via modelagem numéricas e estão listados na Tabela I.

Tabela 2. Parâmetros Físicos dos nanofluidos com KSN-A e KSN-C.

| Parâmetros Físicos | Butoxietanol | KSN-A | KSN-C | Diferença Percentual |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| R | 59,0 k Ω | 29,4 k Ω | 25,8 k Ω | 12% |
| $*C$ | 89,7 pF | 103 pF | 122 pF | 18% |
| f_0 | 31,7 kHz | 52,2 kHz | 50,7 kHz | 3% |

* A capacitância para ambas as amostra é ideal com ângulo de rebaixamento igual a zero

A Figura 5 a) e b) mostram os gráficos das componentes real e imaginária da permissividade dielétrica respectivamente calculadas pela equação $\varepsilon^*(\omega)=[j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)]^{-1}$, em função da frequência, normalizada pelo fator geométrico, para os nanofluidos com KSN-A e KSN-C suspensos em butoxietanol. Os pontos no gráfico representam os dados experimentais.

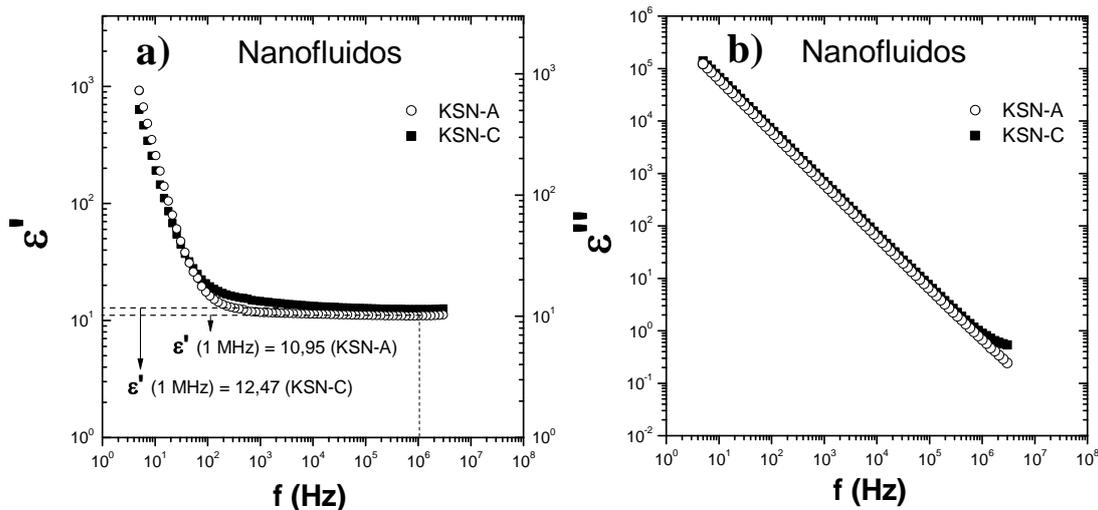


Figura 5. Componentes a) real e b) imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência de medida para os nanofluidos com KSN-A e KSN-C suspensos em butoxietanol.

Na Fig. 5 a) e b), as componentes real e imaginária da permissividade dielétrica apresentam a mesma forma de curva para as duas amostras investigadas indicando que estão presentes os mesmos mecanismos de polarização, sendo que variações na magnitude estão associadas direta ou indiretamente a quantidade de nanopartículas. A componente real da permissividade mostra uma mudança de comportamento das curvas, ao redor de 70 Hz, indicando processo de perdas por organização de cargas na interface metal (inox) líquido. Os valores de permissividade real a 1 MHz são 10,95 e 12,47 para os nanofluidos KSN-A e KSN-C, respectivamente. possivelmente associado ao maior tamanho médio de cristalito e maior organização de rede cristalina o que aumenta a capacidade de acumular carga.

CONCLUSÕES

Nanofluidos foram preparados através da adição de nanopartículas de óxido niobato de potássio e estrôncio com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ sintetizadas pelo método Poliol Modificado. A espectroscopia de impedância mostra que o nanofluido com nanopartículas cristalinas apresenta menor resistência elétrica e maior permissividade dielétrica. A variação de capacitância do nanofluido é compatível com a interação entre nanopartículas e fluido. Neste sentido, o fenômeno de adsorção de fluido pode ser fortemente considerado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) – O. G. D`yachenko, S. Ya. Istomin, M. M. Fedotov, E. V. Antipov. *Mater. Res. Bull.* v.32, p.409, (1997).
- (2) – T. Karaki, K. Miyashita, M. Nakatsuji, M. Adachi. *Jpn. J. Appl. Phy.* v.37, p.5277, (1998).
- (3) – C. A. Paz Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, J. F. Scott. *Nature*, v.371, p.627, (1995).
- (4) – J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, L. J. Thompson. *Applied Physics Letters*, v. 78, p. 718-720, (2001).
- (5) – J. R. Soprana, F. G. Melchiades, A. O. Boshi. *Cerâmica industrial*, v.12, n.4, p.22-27, (2007).
- (6) – M. A. L. Nobre. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 203p. (1999).

(7) – E. Wentrup-Byrne, C. A. Armstrong, R. S. Armstrong, B. M. Collins. *Journal of Raman Spectroscopy*, v.28, p.151-158, (1997).

(8) – F. S. Bellucci, L. O. Salmazo, M. A. L. NOBRE. *In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis, SC, 12p, (2008).

(9) – Y. Hayashi, A. Puzenko, I. Balin, Y. E. Ryabov, Y. Feldman. *J. Phys. Chem. B*, v.109, p.9174-9177, (2005).

(10) – V. Petrovsky, A. Manohar, F. Dogan. *J. Applied Physics*, v.100, 014102, (2006).

(11) – M. A. L. Nobre, S. Lanfredi. *Materials Letters*, v.47, p.362-366, (2001).

(12) – B. A. Boukamp. *University of Twente - Holland*, v 3, p.97, (1989).

INVESTIGATION OF THE ELECTRICAL AND DIELECTRICAL PROPERTIES OF NANOFUIDS WITH NANOPARTICLES OF NIOBATE EXHIBITING A HIGH AND A LOW CRYSTALLINITY DEGREE

ABSTRACT

Electrical and dielectrical properties of nanofluids based on the butoxyethanol and amorphous and crystalline nanoparticles of the ferroelectric oxide with $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ stoichiometry. Measurements were carried out via impedance spectroscopy in a cell type coaxial capacitor, at room temperature, in the frequency range from 5 Hz to 3 MHz. Relaxation frequency of the fluid is changed by the nanoparticle addition. The relaxation frequency of the butoxyethanol is equal to 31.7 kHz, while the one is equal to 60.0 kHz e 50.7 kHz to nanofluid containing amorphous and crystalline nanoparticle, respectively. The adsorption of the fluid on the nanoparticle surface is highlighted.

Key-Words: $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, Nanoparticles, Suspension and Impedance Spectroscopy.