INVESTIGAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DO COMPORTAMENTO DIELÉTRICO DE PARTÍCULAS DE BATIO₃ EM SUSPENSÃO ALCOÓLICA

Felipe S. Bellucci; Marcos A. L. Nobre Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF Departamento de Física, Química e Biologia Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT, UNESP C.P. 467, CEP 19060-900, Presidente Prudente – SP, Brasil. e-mail: nobremal@fct.unesp.br

RESUMO

Dispersões concentradas, líquido-partículas, ocorrem em diversas aplicações industriais, tais como: tintas, cerâmicas, cosméticas, farmacêuticas e agroquímicas. Essas suspensões podem ser aquosas ou não e a fase dispersa pode ser orgânica ou inorgânica. Tais dispersões podem conter uma ampla gama de tamanho de partícula, desde nanométricas, submicrométricas até micrométricas. O presente trabalho investigou as propriedades elétricas e dielétricas das nanopartículas de titanato de bário em suspensão de butoxietanol com concentração de 1% em peso. Caracterização elétrica e dielétrica das nanopartículas em suspensão foi realizada por espectroscopia de impedância, sendo os parâmetros resistência e capacitância associados a partícula modeladas via deconvolução em circuitos elétricos equivalentes. Uma célula de medida para líquidos do tipo capacitor coaxial foi utilizada. Os parâmetros permissividade dielétrica, tangente de perdas e freqüência de relaxação das nanopartículas são calculados. Os resultados são validados e discutidos através da simulação das componentes imaginária e real da impedância.

Palavras-chave: BaTiO₃, Nanopartículas, Suspensões, Espectroscopia de Impedância.

INTRODUÇÃO

Os materiais ferroelétricos mais estudados atualmente são os que apresentam estrutura cristalina do tipo perovskita ^[1] com fórmula química geral ABO₃ no qual o elemento A pode ser um cátion mono-, di- ou trivalente e B um cátion penta-, tetra- ou trivalente. Os exemplos mais comuns de materiais com estrutura perovskita são: BaTiO₃, CaTiO₃, PbTiO₃, PbZrO₃, NaNbO₃ e KNbO₃. A Figura 1 mostra uma representação da estrutura tipo perovskita clássica a baixa temperatura.



Figura 1. a) Estrutura do tipo perovskita abaixo da temperatura de Curie. b) Visão lateral do octaedro BO_6 com o átomo B deslocado da posição central ao longo do eixo "c".

De acordo com a Fig. 1a os átomos do elemento A ocupam os vértices do tetraedro enquanto os átomos de oxigênio estão localizados nas faces do tetraedro formando uma estrutura octaedral. Para temperaturas acima da temperatura de Curie o átomo do elemento B está localizado no centro do octaedro e do tetraedro. Para tais temperaturas não há formação de momento de dipolo resultante no material. Para temperaturas abaixo da temperatura de Curie, (Fig. 1b) o átomo B sofre deslocamento ao longo do eixo "c" gerando densidades de carga nos oxigênios extremos do octaedro conferindo ao sistema um momento de dipolo resultante originando a propriedade de ferroeletricidade nesses materiais [2].

O titantato de bário (BaTiO₃) com estrutura do tipo perovskita tem atraído o interesse da comunidade científica e do setor industrial a mais de 40 anos devido as propriedades elétricas e dielétricas diferenciadas sendo que pode ser utilizada em uma variedade de aplicações como capacitores, termistores com coeficiente

positivo de temperatura, materiais com alta densidade óptica, materiais pizoelétricas, semicondutores e materiais ferroelétricos^[3, 4].

Neste trabalho foi realizada a caracterização estrutural utilizando a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho no intervalo de 4000 a 500 cm⁻¹ e utilizando a técnica de espectroscopia de impedância com campo elétrico constante no intervalo de freqüência de 5 Hz e 3 MHz foi realizada a investigação das propriedades elétrica e dielétrica da fase cerâmica policristalina titanato de bário com estequiometria BaTiO₃ com estrutura perovskita.

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização Estrutural

Para identificar o conjunto de elementos e ligações químicas contidas na fase cerâmica titanato de bário (BaTiO₃) a amostra foi caracterizada pela técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR). Tal técnica consiste em incidir um feixe monocromático coerente e colimado de radiação eletromagnética na amostra a ser analisada ^[5]. Monitora-se então a intensidade e o comprimento de onda da luz que atravessa a amostra ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico do material. Neste trabalho a investigação foi realizada em um espectrofotômetro da marca DIGILAB, modelo Excalibur FTS 3000 HE, série FTIR. O intervalo espectral analisado limitou-se a região de 4000 a 500 cm-1.

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 BaTiO₃. 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 ^[6, 7]. 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):

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

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 ⁽⁷⁾, suspensões de partículas ⁽⁸⁾, cerâmicas semicondutoras e ferroelétricas ⁽⁹⁾. 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 freqüência 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 freqüência angular ($\omega = 2\pi f$). Assim, a impedância $Z^*(\omega)$ pode ser escrita conforme a Equação (2):

$$Z^{*}(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_{0} \exp(j\omega t)}{I_{0} \exp j(\omega t + \varphi)} = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$$
(2)

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

A freqüência correspondente ao ponto máximo do gráfico de impedância, $Z'(\omega)$ versus $Z''(\omega)$ é conhecida como freqüência linear de relaxação (f₀) determinada pela relação $f_0 = 1/2.\pi.R.C$, onde R é a resistência da amostra e C a capacitância da amostra, obtidos em geral por ajuste teórico dos dados experimentais de impedância via modelagem numérica em circuitos elétricos equivalentes. Neste trabalho o programa utilizado para as modelagem numérica foi o EQUIVCRT⁽¹⁰⁾.

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

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \frac{1}{\Lambda \omega \varepsilon_{0}} \left(\frac{Z''}{Z'^{2} + Z''^{2}}\right) \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\Lambda \omega \varepsilon_{0}} \left(\frac{Z'}{Z'^{2} + Z''^{2}}\right) \end{cases}$$
(3)

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

Simulação dos dados de espectroscopia de impedância

Em geral, $Z^*(\omega)$ é uma resposta aparente, e pode representar uma soma de contribuições das componentes eletroativas no sistema. Assim, a impedância de um nanofluído $Z^*_{NF}(\omega)$ pode ser escrita, *a priori*, como a soma da contribuição das nanopartículas $Z^*_{NP}(\omega)$ e do fluído $Z^*_{F}(\omega)$ como: $Z^*_{NF}(\omega) = Z^*_{NP}(\omega) + Z^*_{F}(\omega)$. Os diagramas de impedância tem sido ajustados considerando a resposta elétrica de associações de circuitos elétricos *RC* quando submetidos a uma diferença de potencial senoidal. Assim, a resposta elétrica pode ser modelada em circuitos elétricos equivalentes, via programas numéricos como o EQUIVCRT. Cada parte da associação corresponde à contribuição de um elemento eletroativo.

Assumindo uma associação em série de circuitos compostos por resistência e capacitância associados em paralelo (RC), um atribuído à presença do líquido e o outro as nanopartículas. Pode-se obter as partes real e imaginária da impedância de acordo com a Eguação (4) ⁽¹¹⁾.

$$Z^{*}(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega) = \begin{cases} Z'(\omega) = \frac{R_{NP}}{1 + (\omega/\omega_{NP})^{2}} + \frac{R_{F}}{1 + (\omega/\omega_{F})^{2}} \\ Z''(\omega) = \frac{R_{NP}.(\omega/\omega_{NP})}{1 + (\omega/\omega_{NP})^{2}} + \frac{R_{F}.(\omega/\omega_{F})}{1 + (\omega/\omega_{F})^{2}} \end{cases}$$
(4)

onde, $\omega_i = \frac{1}{R_i \cdot C_i}$ é a freqüência de relaxação correspondente a resistência de capacitância da amostra, i = F e i = NP, sendo respectivamente a contribuição do fluido e da nanopartícula.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho na região de 4000 a 400 cm⁻¹ da fase cerâmica BaTiO₃ obtido via reação do estado sólido.



Figura 3. FTIR para a fase cerâmica BaTiO₃ com a identificação do número de onda para cada banda.

As atribuições das bandas de absorção estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para a fase BaTiO₃.

Bandas de absorção (cm⁻¹)	Atribuição
3464	[v _s (O–H)] _{Adsorvido}
1631	[v _s (C–O)] _{Adsorvido}
1435	v_{s} (CO_{3}^{2-}) $_{Residual}$
563	BaTiO ₃

* v_s indica estiramento simétrico, v_{as} estiramento assimétrico e δ deformação.

De acordo com a Fig. 3 e a Tab. 1 temos a formação de uma curvas do tipo *shoulder*, o que caracteriza a formação da fase BaTiO₃. As bandas de absorção associadas as ligações do BaTiO₃ estão 563 cm⁻¹. Em 1435 cm⁻¹ identifica-se a

banda associado a carbonatos residuais (CO_3^{2-}) do contato com o ambiente. Em 1631 e 3464 cm⁻¹ identifica-se as bandas associadas ao monóxido de carbono (CO) e vapor de água (OH) adsorvido na superfície.

Para a obtenção das contribuições individuais associadas as nanopartículas (NP) e ao fluido (F) foi utilizado o procedimento de ajuste teórico em circuitos elétricos equivalente considerando que a contribuição do nanofluido é uma contribuição aparente formada pelas contribuições de impedância das nanopartículas e do fluido $(Z_{NF}^{*}(\omega) = [Z'_{NP}(\omega) + Z'_{F}(\omega)] + j[Z''_{NP}(\omega) + Z''_{F}(\omega)])$. A Figura 4 mostra o diagrama de impedância normalizado pelo fator geométrico para o nanofluido com a curva de ajuste teórico.



Figura 4. Diagrama de impedância para os nanofluidos com 1% em peso de $BaTiO_3$ suspenso em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente, com a separação, via modelagem numérica, das contribuições dos elementos eletroativos do sistema (nanopartículas e fluido).

De acordo com a Fig. 4, o diagrama de impedância experimental do nanofluido não apresenta rebaixamento e pode ser modelado via circuitos elétricos equivalentes considerando-se duas componentes eletroativas, na forma de semicírculos com tempos de relaxação similares associados às nanopartículas (semicírculo de menor raio) e fluido (semicírculo maior raio). A soma da impedância das duas contribuições coincide com os dados experimentais do nanofluido e a impedância do fluido coincide com os dados experimentais do

butoxietanol quando considera-se a fração adsorvida na superfície da nanopartículas. De acordo com o ajuste do diagrama de impedância, os valores modelados de resistência (R), capacitância (C) e freqüência de relaxação (f_o) para o nanofluido e para as nanopartículas estão listados na Tabela I.

Parâmetros Físicos	Nanofluido	Fluido	- Nanopartículas
R	64,3 kΩ	56,1 kΩ	8,33 kΩ
* C	110 pF	131 pF	458 pF
f ₀	22,5 kHz	21,7 kHz	41,7 kHz

Tabela 2. Parâmetros Físicos do BTXOL e da suspensão de KSN em BTXOL.

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

A Figura 2a mostra as componentes real e imaginária da impedância em função da freqüência para as nanopartículas da fase BaTiO₃ simuladas utilizando os parâmetros físicos resistência e capacitância listados na Tab. 2 e calculados a partir da Equação (5) considerando apenas a contribuição da nanopartícula. A Figura 2b mostra as componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da freqüência para as nanopartículas calculadas utilizando a Equação (4) para o mesmo intervalo de freqüência experimental.



Figura 2. a) Componentes real e imaginária da impedância para as nanopartículas de BaTiO₃. b) Componentes real e imaginária da permissividade para as nanopartículas de BaTiO₃.

Na Fig 2a. a componente imaginária da impedância Z''(ω) apresenta um ponto de máximo simétrico na curva na freqüência de 32,8 kHz denominada freqüência de relaxação do material. Tal máximo coincide com o ponto de inflexão da curva para a componente (Z'(ω)) associado ao processo de polarização eletrônica com um tempo de relaxação (processo dipolar do tipo Debye).

De acordo com a Fig. 2.b, a curva da parte real da permissividade dielétrica das nanopartículas de BaTiO₃ suspensas em butoxietanol é praticamente independente da freqüência e apresenta um valor médio igual a 51 condizente com a presença de ferroeletricidade das nanopartículas. A curva da parte imaginária da permissividade das nanopartículas em função da freqüência mostra um comportamento linearmente dependente da freqüência para todo o intervalo medido.

CONCLUSÕES

O periférico de caracterização elétrica de nanofluidos com geometria tipo capacitor coaxial mostrou-se adequado para medidas de impedância entre 5 Hz e 3 MHz. Através da modelagem numérica foi possível obter os parâmetros resistência e capacitância das nanopartículas e utilizando as equações de Debye recuperou-se os diagramas de impedância e de permissividade dielétrica das nanopartículas. A magnitude da freqüência de relaxação das nanopartículas da fase BaTiO₃ é igual a f₀ = 41,7 kHz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] – Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni. *Phys. Rev. B*, v.70, n.024107, (2004).

[2] – W. S. Lee, D. F. K. Hennings, T. Y. Tseng. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.83, p.1402–406 (2000).

[3] – R. J. Bechmann. J. Acoust. Soc. Am., v.28, p.347, (1956).

[4] – R. N. Schwartz, L. West. Appl. Phys. Lett., v.67, p. 1352, (1995).

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

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

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

[9] – V. Petrovsky, F. Dogan. J. Applied Physics, v.100, 014102, (2006).

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

[11] – B. A. Boukamp. University of Twente - Holand, v 3, p.97, (1989).

[12] – P. Debye. Chemical Catalogue Company, New York, (1929).

INVESTIGATION BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF THE BEHAVIOUR ELECTRICAL AND DIELECTRIC IN BaTiO₃ PARTICLE IN SUSPENSION ALCOHOLIC

ABSTRACT

In this work, the phase barium titanate (BaTiO₃), a ferroelectric material, was synthesized by solid-state reaction. Was used infrared spectroscopy to investigate the structural proprieties. The impedance spectroscopy was used to investigate the electrical properties, resistivity, capacitance and permissivity of the particles. The impedance spectroscopy permits measurements under a wide range of frequencies being useful to separate the contributions of electroactive regions, such as liquid and particles in a suspension.

Key-Words: BaTiO₃, Particles, Suspension and Impedance Spectroscopy.