

Condutividade Elétrica Em Suspensões Coloidais De Nanopós De Niobato Ferroelétrico Disperso Em Fluidos Polares

W. S. F. Carmo, L. O. Salmazo, F. S. Bellucci, M. A. L. Nobre
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Universidade Estadual Paulista – UNESP
e-mail: will.rj@hotmail.com

RESUMO

Neste trabalho um fluido complexo foi preparado pela mistura de acetona e etanol. Um nanofluido foi preparado pela dispersão de nanopartículas (41 nm) de niobato de estrôncio e potássio dopado com níquel, de estequiometria $KSr_2(Ni_{0,75}Nb_{4,25})O_{15-\delta}$ ao fluido complexo. A caracterização estrutural do fluido complexo, nanopartículas e nanofluido, foi realizada por espectroscopia no Infravermelho. A caracterização elétrica do fluido complexo e nanofluido foi realizada utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância. Foram determinados os seguintes parâmetros elétricos: resistência, capacitância, frequência de relaxação, componente real e imaginária da impedância em função da frequência e condutividade elétrica, bem como suas evoluções. As medidas foram realizadas no intervalo de frequência entre 5 Hz e 13 MHz com potencial de 500 mV. A adição de nanopartículas resulta em aumento da condutividade elétrica em cerca de três vezes.

Palavras-chave: Condutividade elétrica; Espectroscopia de Impedância; Suspensão coloidal.

INTRODUÇÃO

Partículas sem propriedades específicas ou com propriedades elétricas ou magnéticas são amplamente utilizadas em fluidos com o intuito de desenvolver novas propriedades no fluido como aquelas de ferrofluidos ^(1,2). Ferrofluidos são os maiores exemplos de suspensões funcionais, em geral, de natureza coloidal, sendo compostos de partículas ultrafinas (submicrométricas) dispersas em um fluido portador como um solvente orgânico ou água. Nestes fluidos, partículas magnéticas podem ser manipuladas aplicando-se um campo magnético e permitem aplicações que envolvem o transporte do fluido como um todo. A adição de partículas sem a capacidade de interagir com estímulos externos a fluidos também permite o desenvolvimento de suspensões funcionais, como fluidos refrigerantes. Tais fluidos são utilizados em processos de refrigeração e amortecimento de movimento turbulentos nos fluidos, através da mudança de propriedades reológicas do fluido.

Devido às suas propriedades únicas, suspensões coloidais são relevantes para um grande número de aplicações, incluindo fluidos refrigerantes em micro-canais de resfriamento em circuitos integrados, novos revestimentos superficiais e também aplicações farmacêuticas ⁽³⁾. Os estudos relacionados à suspensões coloidais apresentam desafios para o desenvolvimento de recentes pesquisas em nanotecnologia. A adição de outras nanopartículas óxidos funcionais, como nanopartículas ferroelétricas a fluidos polares, pode levar ao desenvolvimento de suspensões coloidais com propriedades ainda não caracterizadas e/ou exploradas.

Óxidos ferroelétricos isentos de chumbo, *lead free*, com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB) têm apresentado grande potencial de aplicações tecnológicas ⁽⁴⁾. Alguns óxidos policátions da família TTB têm encontrado crescentes aplicações em telecomunicações em microondas, satélites e outros dispositivos relacionados, em particular na área de “*wireless telecommunication*”. Em geral, cerâmicas com estrutura TTB apresentam elevadas constantes dielétricas e alta polarização espontânea. A flexibilidade estrutural e a versatilidade química propiciam, aos materiais com estrutura TTB, uma maior aplicabilidade, quando comparados com as perovskitas ferroelétricas ⁽⁵⁾. A composição e a distribuição de cátions nos niobatos de estrutura TTB têm forte influência sobre as propriedades elétricas e dielétricas. Outros fatores como o processamento, estequiometria,

homogeneidade química, textura e a densificação desses materiais podem influenciar suas propriedades elétricas ⁽⁶⁾.

A estrutura cristalina tipo TTB é considerada uma estrutura derivada da perovskita clássica, em que a estrutura dos octaedros BO_6 é transformada para dar origem a três diferentes tipos de cavidades, túneis pentagonais e tetraedrais, similares aos encontrados na estrutura perovskita, os quais são favoráveis à substituição por cátions e os túneis trigonais, favoráveis a substituição por cátions pequenos e ânions ⁽⁷⁾. A estrutura TTB pode ser descrita através da fórmula química $\text{A}'_2\text{B}'_4\text{C}'_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, onde A', B' e C' denotam diferentes sítios na estrutura ^(7, 8), como mostrado na Figura 1.

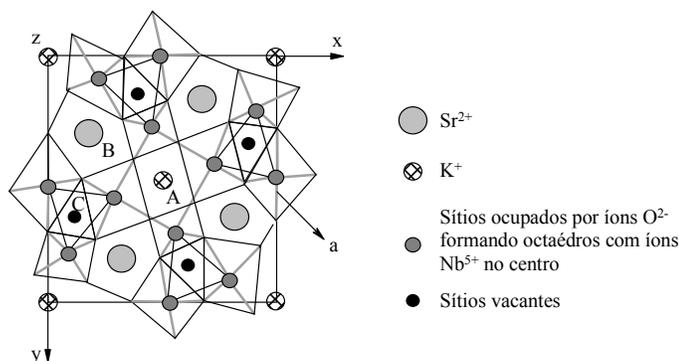


Figura 1. Esquema de uma estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB) observada ao longo do eixo ferroelétrico c . O símbolo “a” representa os octaedros NbO_6 com íons Nb^{5+} nos centros e íons O^{2-} nos vértices do octaedro. Os sítios A, B e C estão situados em um plano a $c/2$ acima dos íons Nb^{5+} .

Em função do número de sítios, os niobatos TTB são candidatos naturais a estruturas hospedeiras, devido à possibilidade de uma ampla variedade de substituições de cátions, similar ao que ocorre ao PZT. A cavidade ou sítio B tem uma coordenação cubo-octaédrica de átomos de oxigênio, as cavidades A prismática pentagonal e as cavidades C um prismático trigonal. O tamanho destas cavidades decresce seguindo a ordem $\text{A}' > \text{B}' > \text{C}'$.

Este trabalho tem como objetivo a caracterização elétrica (resistência) e dielétrica (capacitância) de suspensões coloidais, envolvendo a dispersão de nanopartículas de niobato de estrôncio e potássio dopado com níquel, de estequiometria $\text{K}\text{Sr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ (KSNNi), em meio de etanol e acetona.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$

Pós de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ foram preparados através da mistura de óxidos e carbonatos em um moinho mecânico de alta energia do tipo atritor⁽⁹⁾, a partir dos reagentes de partida: carbonato de estrôncio, SrCO_3 (VETEC), carbonato de potássio, K_2CO_3 (VETEC), óxido de nióbio hidratado, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CBMM) e óxido de níquel, Ni_2O_3 (VETEC). O pó precursor foi calcinado a 1150 °C durante 10 h, em atmosfera de oxigênio, para obtenção de pós monofásicos. A Figura 2 mostra o Fluxograma das etapas de preparação da fase $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$.

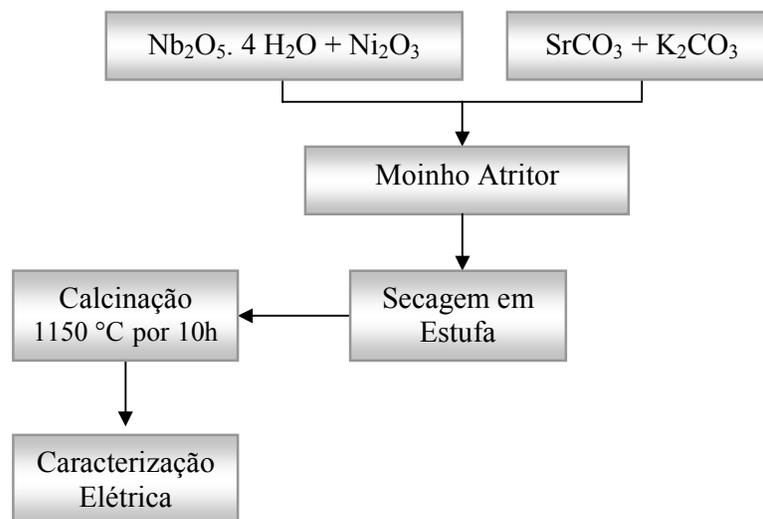


Figura 2. Fluxograma de preparação do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$.

Preparação da Suspensão

A suspensão de partículas foi preparada utilizando 1% em peso de nanopartículas (41 nm) de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ dispersas em etanol e acetona. A mistura foi homogeneizada em ultra-som durante 1 min. A caracterização elétrica das suspensões foi realizada em um intervalo máximo de 3 min, evitando um eventual processo de sedimentação.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foi realizada utilizando em espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR. O intervalo espectral utilizado foi de 1000 – 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 100 scans.

Periférico de caracterização elétrica

A célula de caracterização dielétrica para líquidos e suspensões possui geometria cilíndrica do tipo capacitor coaxial. A célula é constituída de 6 peças cilíndricas de alumínio e nylon. Em alumínio têm-se o eletrodo externo no formato de um copo, o anel interno, o eletrodo interno e o anel de guarda, responsável pelo aterramento. Em nylon têm-se a base para o eletrodo interno e a tampa da célula além de 2 anéis de isolamento acoplados ao anel interno e ao anel de guarda. O fator geométrico Λ da célula de caracterização foi determinado pela relação $\Lambda = (2\pi L) / \ln(R_E / R_i)$ 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. O espaçamento entre os eletrodos é de 5 mm e o fator geométrico Λ é igual a 0,3329 $\text{m}^{(10)}$. A Figura 3 mostra a célula de caracterização dielétrica fechada (a), e em (b) a célula montada sem tampa.

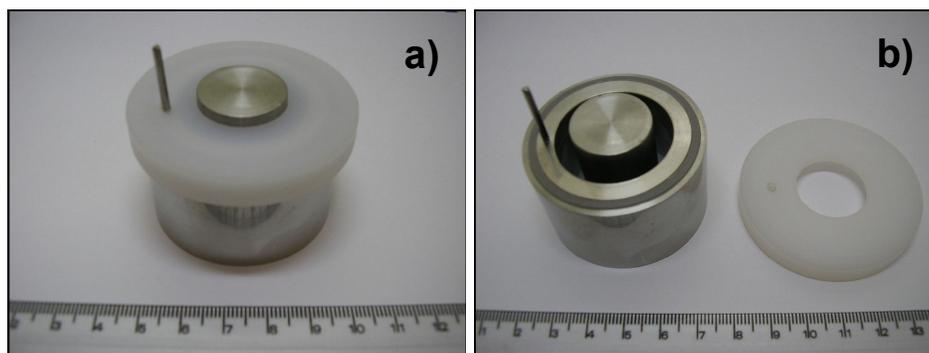


Figura 3. Fotografia a) célula de medida de permissividade dielétrica fechada, b) célula de medida montada sem a tampa.

Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância

A caracterização elétrica das amostras foi realizada por espectroscopia de impedância ⁽¹¹⁻¹⁴⁾ utilizando uma célula de caracterização dielétrica tipo capacitor coaxial acoplado a um analisador de impedância Novocontrol modelo Alpha N High Resolution Dielectric Analyzer. 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 34 %.

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 $I(\omega) = I_0 \exp j(\omega t + \varphi)$, 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 (A):

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

onde, $\text{Re}(Z^*)$ é a parte real, $\text{Im}(Z^*)$ a parte imaginária da impedância $Z^*(\omega)$, j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$ e o ângulo de fase φ .

A frequência correspondente ao ponto máximo do gráfico de impedância, $Z'(\omega)$ versus $Z''(\omega)$ é conhecida como frequência linear característica (f_0) determinada pela relação $f_0 = 1/2\pi RC$, onde R é a resistência da amostra e C a capacitância da amostra, obtidos em geral por ajustes teóricos dos dados experimentais.

A função permissividade dielétrica complexa $\varepsilon^*(\omega)$ pode ser definida em função da impedância de acordo com as equações (B).

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

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 DISCUSSÃO

A Figura 4 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho do etanol e da acetona, no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

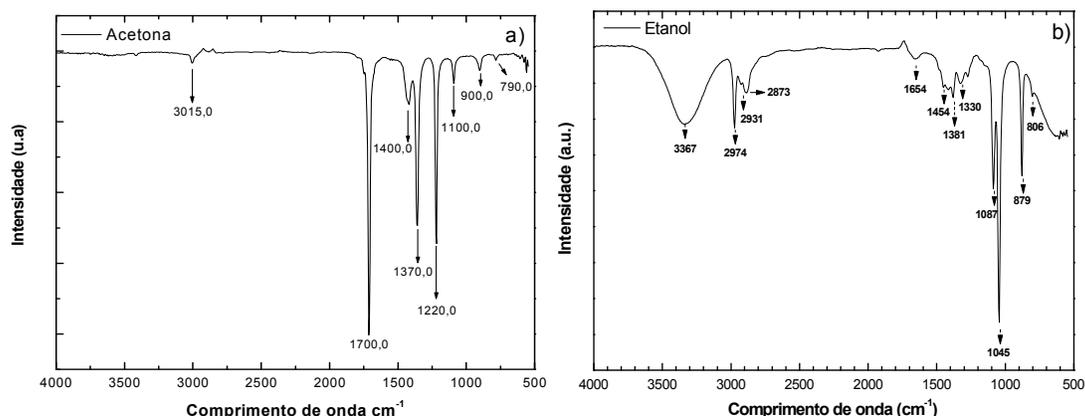


Figura 4. FTIR no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , a) Acetona e b) Etanol.

A Tabela 1 lista as atribuições das bandas de absorção do etanol e da acetona referentes à região entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Tabela 1. Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para o etanol e acetona.

Etanol		Acetona	
Banda de Absorção (cm^{-1})	Atribuição	Banda de Absorção (cm^{-1})	Atribuição
800	ν (C-C)	690-900	ν (C-H)
995-880	δ (CH e CH_2)		
1260-1000	ν (C-O)	1060-1100	ν (C-O-C)
1430-1330	Being O-H	1220	ν (C-C-H)
1650	ν C=O	1350-1470	δ (CH_2 e CH_3)
3000-2850	ν (CH_3 , CH_2 e CH)	1700	ν (C=O)
3800 a 3000	$[\nu_s$ (O-H)] _{Adsorvido}	3000 a 3800	$[\nu_s$ (O-H)] _{Adsorvido}

O espectro da acetona mostra a presença de três grandes picos característicos de absorbância de luz infravermelha, correspondentes aos comprimentos de onda de 1700, 1370 e 1220 cm^{-1} . Já para o etanol, podem ser observados os picos de absorbância mais intensos relativos aos comprimentos de onda 1087, 1045 e 879 cm^{-1} .

A Figura 5 mostra o diagrama de impedância da suspensão ($\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ + acetona) e do fluido (acetona), obtido a temperatura próxima de 25°C, com seus respectivos ajustes teóricos. Os pontos no diagrama representam os dados experimentais e a linha contínua o ajuste teórico. A resposta elétrica é bem representada por um circuito elétrico equivalente RC em série. Uma excelente concordância foi obtida entre dados experimentais e ajuste teórico. Como esperado, na região de frequência analisada, apenas uma contribuição, resposta aparente, pode ser observada para suspensão coloidal. Tal comportamento é esperado quando a razão entre frequência de relaxação das componentes eletroativas, i. e. fluido e nanopartícula, é inferior a três ordens de grandeza. A Tabela 2 mostra os parâmetros elétricos resistência e capacitância, bem como frequência de relaxação da acetona e da suspensão coloidal.

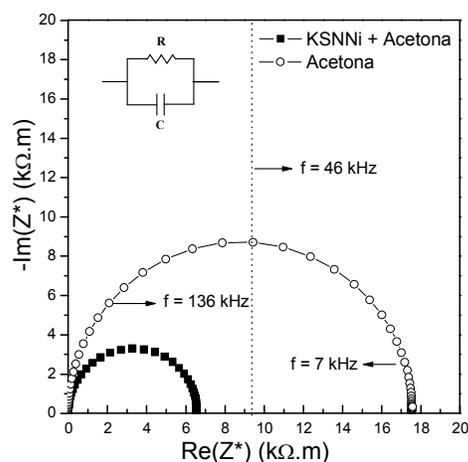


Figura 5. Diagrama de impedância e ajuste teórico para o fluido (acetona) e da suspensão de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ em acetona.

Tabela 2. Parâmetros físicos da acetona e da suspensão (acetona + KSNNi).

Parâmetros Físicos	Fluido (acetona)	Suspensão
R (kΩ)	17,61	6,591
C (pF)	196,9	186,5
f _o (kHz)	46,00	129,5

A Figura 6 mostra o diagrama de impedância da suspensão ($\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ + etanol) e do fluido (etanol), obtido a temperatura próxima de 25°C , com as respectivas curvas de ajuste teórico. Os pontos no diagrama representam os dados experimentais e a linha contínua o ajuste teórico. O ponto onde o semicírculo toca o eixo das abscissas mais a direita representa a resistência, assim a resistência é diminuída com a presença das nanopartículas. Os parâmetros resistência e capacitância da suspensão e fluido são mostrados na Tabela 3.

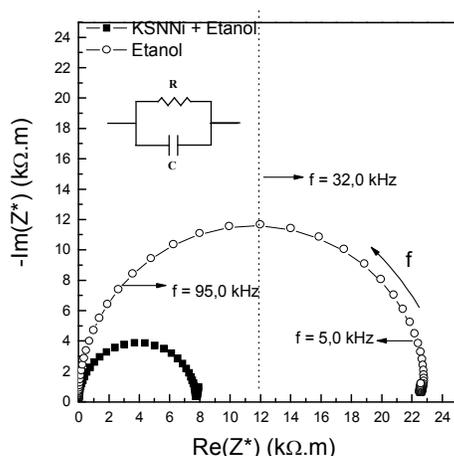


Figura 6. Diagrama de impedância e ajuste teórico para o fluido (etanol) e

da suspensão de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ em etanol.

Tabela 3. Parâmetros resistência e capacitância da suspensão (KSNNi + etanol) e do fluido (etanol).

Parâmetros Físicos	Fluído	Suspensão
R (kΩ)	22,29	9,487
*C (pF)	224,4	227,4
f _o (kHz)	31,82	73,77

* A capacitância para ambas as amostras é ideal, de acordo com a teoria de Debye⁽¹²⁾.

De acordo com a Fig. 6, a resposta elétrica da suspensão coloidal etanólica é composta por um semicírculo, correspondente à resposta aparente dada pela soma das contribuições do fluido e da nanopartícula. Similar à suspensão coloidal cetônica, uma diminuição da resistência do fluido com a adição de nanopartículas ocorre. Os valores calculados de R e de C para suspensão etanólica são listados nas Tabelas 3. De acordo com a Tab. 2 e 3, a diminuição da resistência foi de aproximadamente três vezes para ambos fluidos, sugerindo que a adição de nanopartículas altera a estrutura do líquido, sendo provável interações na superfície das nanopartículas. Neste caso, a carga sobre a superfície das nanopartículas é a maior responsável pelo fenômeno de aumento da condutividade das suspensões coloidais.

A Figura 7 mostra as componentes real e imaginária da impedância em função da frequência para as nanopartículas em acetona (a) e etanol (b) para o mesmo intervalo de frequência utilizado na determinação das componentes da impedância.

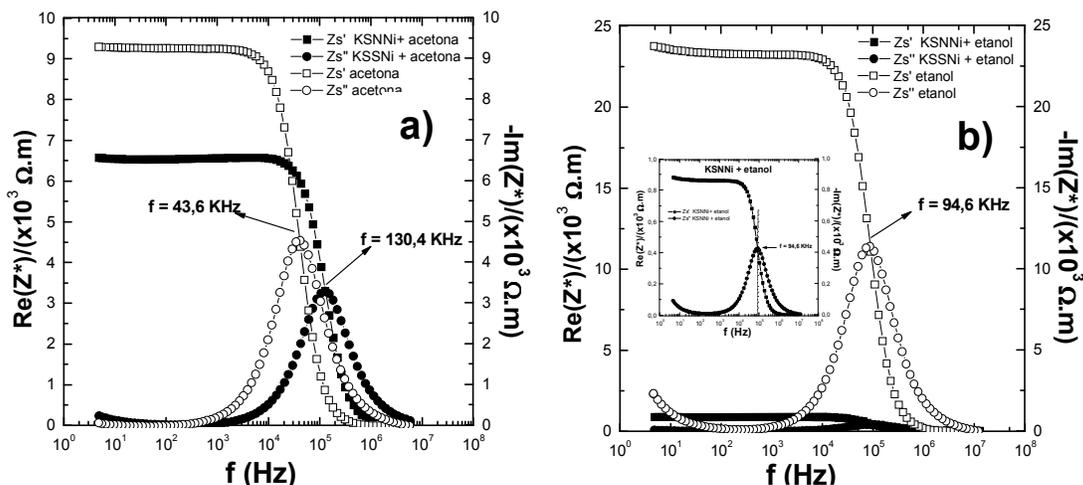


Figura 7. Componente real e imaginária da impedância normalizados em função da frequência a) para a acetona e suspensão KSNNi em acetona e b) etanol e suspensão de KSNNi em etanol.

De acordo com a Figura 7 a componente imaginária da impedância $Z''(\omega)$ apresenta um ponto de máximo simétrico na curva, esse ponto de máximo está posicionado na frequência em torno de 130,4 kHz para a suspensão em acetona e de 94,6 kHz para a suspensão em etanol. Tal máximo coincide com o ponto de inflexão da curva para a componente ($Z'(\omega)$) e pode estar associado ao processo de relaxação^(10,12) da suspensão coloidal. A adição de nanopartículas ao fluido conduz a um aumento da polarizabilidade do fluido em todo o intervalo de frequência medido. Isto sugere algum tipo de organização ou modificação estrutural do fluido sob ação das nanopartículas.

CONCLUSÕES

A caracterização elétrica por espectroscopia de impedância mostrou-se uma ferramenta flexível para a determinação dos parâmetros elétricos em suspensões coloidais. Embora os grupos polares sejam distintos para acetonas ($=O$) e álcoois ($-$

OH) a modificação da magnitude de condutividade das dispersões coloidais, aumento da condutividade de cerca de três vezes, mostra que tal modificação é determinada de forma pré-definida por características elétricas da superfície das nanopartículas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a: CAPES, PROGRAD/UNESP e FAPESP pelas facilidades.

REFERÊNCIAS

- (1) EASTMAN, J. A. *et al. Applied Physics Letters*, v. 78, p. 718-720, (2001).
- (2) SOPRANA, J. R.; MELCHIADES, F. G.; BOSHI, A. O. *Cerâmica industrial*, v.12, n.4, p.22-27, 2007.
- (3) MOINARD-CHECOT, D; CHEVALIER, Y; BRIACON, S; FESSI, H; GUINEBRETIERES, S. *Journal Nanoscience Nanotechnology*, v. 6, p. 2664-2681, 2006.
- (4) KARAKI, T.*et al. Japan. Journal of Applied Physics*, v. 37, p. 5277, (1998).
- (5) GUO, R. *et al. Applied Optics*, v. 29, p. 904-906, 1990.
- (6) CHEN, R. Z. *et al. In: Proceedings of the 13th IEEE international symposium on applications of ferroelectrics*, Nara, Japan, p. 251–254 (2002).
- (7) BAUERLE, J. E. *Journal of the Physics Chemical Solids*, v. 30, p. 2657, (1969).
- (8) LEITZ, M.; BERNARD, H.; FERNADEZ, E.; SCHOULER, E. In: HEUER, A. H.; HOODS L. W. *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia*. Cleveland, Ohio: The American Ceramic Society, 1980. v. 3, p. 310-336.
- (9) **Manual de instruções: Moinho Molinex Netzsch PE075**, Netzsch do Brasil: Indústria – Comércio Ltda.
- (10) BELLUCCI, F.S.; SALMAZO, L. O.; NOBRE, M. A. L. **In: Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis, SC, 2008.
- (11) NOBRE, M.A.L.; LANFREDI, S. *Materials Letters*, v. 47, p. 362-366, 2001.
- (12) DEBYE, P. *Chemical Catalogue Company*, New York, (1929).

(13) SINGH B., VIJ J. K. *Bulletin of the chemical society of Japan*, v.49 (7), 1824-1828 (1976).

(14) GREGORY, A. P.; CLARKE, R. N. *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation*. v. 13. p. 727-743, (2006).

**ELECTRIC CONDUCTIVITY IN COLLOIDAL SUSPENSIONS TAILOR-
MADE FROM FERROELECTRIC NIOBATE NANOPOWDER DISPERSED IN
POLAR FLUIDS**

ABSTRACT

The use of nanopowders in the colloidal suspension preparation directed to electrical and dielectrical application as a basis for advanced materials have exhibited a crescent interest in areas as physic, chemistry, biology and engineering. The technique of impedance spectroscopy has been used to characterize electric and dielectric particles, nanoparticles, liquids, suspensions of particles, semiconductor ceramics, ferroelectric ceramics and antiferroelétric. In this work, acetone and ethanol were used as fluid in the preparation of suspension of Ni doped strontium and potassium niobate with stoichiometry $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75} \text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ (KSNNi). The assignement of the characteristic absorption bands of Ni doped strontium and potassium niobate was performed by infrared spectroscopy. Electrical and dielectrical characterization of the suspension was carried out using the technique of impedance spectroscopy. The measurements were performed in the frequency range from 5 Hz up 13 MHz, with a potential of 500 mV. The increase of conductivity of three times is discussed.

Keywords: Electric conductivity; Impedance Spectroscopy; Colloidal suspensions.