

Fenômeno De Perdas Elétricas E Correlação Com O Parâmetro Módulo Elétrico Em Nanofluidos Ferroelétricos Caracterizados Por Espectroscopia De Impedância

F. S. Bellucci; W. S. F. Carmo, I. A. O. Brito, L. O. Salmazo; A. E. Job; M. A. L. Nobre
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Universidade Estadual Paulista – UNESP
e-mail: felipe_bellucci@pos.fct.unesp.br

RESUMO

Os parâmetros módulo elétrico e perdas dielétricas, bem como sua inter-correlação em nanofluidos foram caracterizados por espectroscopia de impedância. Nanofluidos foram preparados pela adição de 1% em peso de nanopartículas ferroelétricas com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze ao butoxietanol. O óxido nanométrico de niobato de potássio estrôncio com estequiometria $KSr_2Nb_5O_{15}$ foi sintetizado pela rota química intitulada método poliol modificado. Nanopartículas com diversos tamanhos foram preparadas por calcinação do precursor entre 600°C (11nm) e 1100°C (49nm). A caracterização elétrica foi realizada à temperatura ambiente com frequências entre 5Hz e 3MHz em uma célula de medida com geometria de cilindros concêntricos tipo capacitor coaxial. Efeitos de tamanho de nanopartículas e interação fluido nanopartícula são discutidos.

Palavras-chave: Ferroeletricidade, Óxidos ferroelétricos, Nanopartículas, Nanofluidos, Espectroscopia de impedância, Módulo elétrico, Perdas dielétricas.

INTRODUÇÃO

Materiais com estrutura tipo perovskita contendo chumbo são amplamente utilizadas pela indústria eletroeletrônica em atuadores, transdutores e outros componentes eletromecânicos devido às suas excelentes propriedades ferroelétricas e piezoelétricas ⁽¹⁾. Entretanto, a toxidez do chumbo tem levado ao aumento da demanda por materiais alternativos menos agressivos ao meio ambiente. Materiais cerâmicos com estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze (TTB), assim como os materiais com estrutura perovskita, possuem alta constante dielétrica, alta polarização e propriedades piezoelétricas ⁽²⁾. Estas propriedades tornam estes óxidos ferroelétricos, materiais de grande interesse tecnológico, em particular em áreas de constante expansão, como a comunicação digital de base móvel ou fixa. Um óxido de especial interesse pertencente à classe TTB, onde as propriedades acima podem ser encontradas, desenvolvidas ou otimizadas de forma simultânea é o óxido niobato de potássio e estrôncio, de estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ⁽³⁾.

O óxido niobato de potássio e estrôncio com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 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⁾. 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, lentes com distâncias focais variáveis em câmeras em miniatura ou de resfriar chips de computador ⁽⁵⁾.

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 ⁽⁶⁾. 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 elétrica e dielétrica de nanofluidos. O módulo elétrico e a tangente das perdas são funções transformações da impedância cujos objetivos são monitorar como função da

frequencia fenômenos de relaxação a altas frequências e a quantidade de energia absorvida do campo elétrico aplicado, respectivamente⁽⁷⁾.

Neste trabalho foi realizada a caracterização estrutural utilizando a técnica de difratometria de Raios x das nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, com variação angular de $5^\circ \leq 2\theta_0 \leq 80^\circ$ para identificar a formação da fase e determinar o tamanho médio de cristalito e utilizando a técnica de espectroscopia de impedância foram obtidas as funções módulo elétrico e tangente das perdas para investigação das propriedades elétrica dos nanofluidos da fase cerâmica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ suspensa em butoxietanol.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias Primas

A fórmula química, pureza, peso molecular e a origem dos reagentes de partida empregados na síntese do óxido ferroelétrico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) via Método Poliol Modificado⁽⁸⁾ encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese do precursor da fase cerâmica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular	Origem
Ácido Nítrico	HNO_3	P.A.	63,0 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	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	P.A.	62,1 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.	477,8 g/mol	CBMM - Araxá

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

Em um béquer de dois litros foi realizada a dissolução em ácido nítrico e etilenoglicol de todos os sais precursores que fazem parte da estequiometria da fase cerâmica estudada. Foi realizada uma pré-calcinação sob atmosfera de O_2 com fluxo de

500 mL/min. A temperatura foi elevada a 150°C, com patamar de 2 h e depois até 300 °C, com patamar de 1 h para com taxa de 10°C/min. O pó precursor, após desaglomerado e peneirado (325 mesh) foi calcinado em um forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI. A calcinações do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi realizada em entre 600°C e 1100°C com intervalo de 100°C com patamar de dez horas (600 min) em 300°C para a eliminação de resíduos orgânicos e duas horas (120 min) na temperatura final de calcinação. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min com fluxo de nitrogênio de 150 mL/min.

Difratometria de raios X

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 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060\text{Å}$) com variação angular de $5^\circ \leq 2\theta_0 \leq 80^\circ$, com taxa de variação 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⁽⁹⁾.

Preparação dos Nanofluidos

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 1 min. A caracterização elétrica e dielétrica dos nanofluidos foi realizada em um intervalo máximo de 5 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 ⁽¹⁰⁾. 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 1 mostra a célula de caracterização dielétrica fechada (a) e suas partes internas (b), respectivamente.

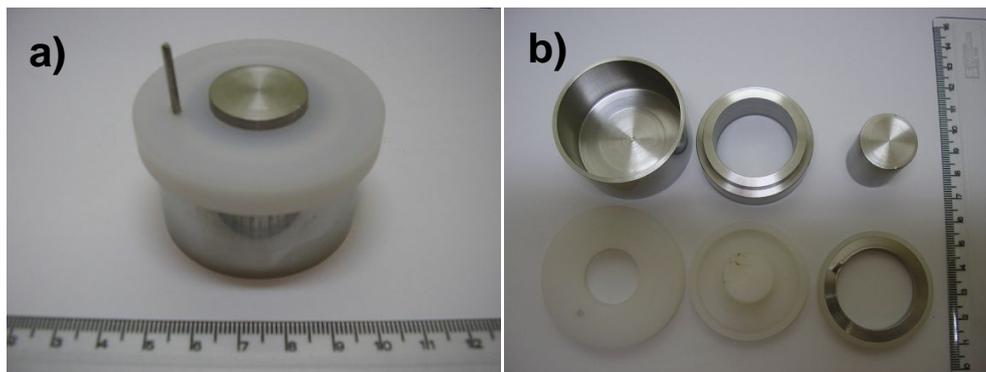


Figura 1. Fotografia a) célula de caracterização elétrica e dielétrica fechada e b) suas peças constituintes.

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

$$\Lambda = \frac{2 \cdot \pi \cdot L}{\ln\left(\frac{R_E}{R_i}\right)} \quad (\text{A})$$

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 $\Lambda = 0,3329m$.

Caracterização elétrica e dielétrica por espectroscopia de impedância

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 (B):

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

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.

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⁽¹¹⁾. Outros formalismos podem ser medidos ou derivados da impedância, como:

a) Módulo Elétrico [$M^*(\omega)$]: função que se relaciona com a impedância através da Equação (C):

$$M^*(\omega) = j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega) = M'(\omega) + jM''(\omega) \quad (\text{C})$$

b) Tangente das Perdas [$\tan\delta(\omega)$]: função que se relaciona com a impedância através da Equação (D):

$$\tan\delta(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} \quad (\text{D})$$

onde $\varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ é a permissividade elétrica do espaço livre.

Os ensaios de espectroscopia de impedância foram realizados em um analisador de impedância Novocontrol modelo α -analyser O intervalo de frequência utilizado 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%.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra, como exemplo, o difratograma do pó de óxido niobato (KSN) calcinado a 1100°C no qual é possível identificar a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ utilizando a ficha JCPDS - 34-0108. Todas demais amostras também foram identificadas utilizando a mesma ficha.

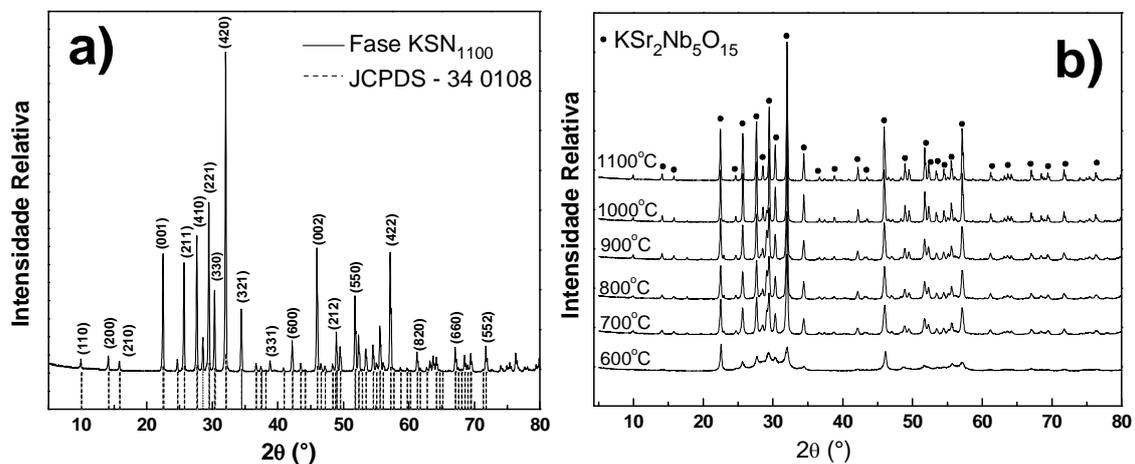


Figura 2. a) Difratogramas de raios X para da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. a) Calcinado na temperatura de 1100°C, junto a ficha de identificação JCPDS – 34-0108 e b) Calcinadas em diferentes temperaturas entre 600°C e 1100°C.

De acordo com a Fig. 2 a) todos os picos do difratogramas da amostra KSN_{1100} apresentam indexação com a ficha JCPDS 34-0108. Como não há picos sem indexação a fase obtida é única na amostra. A mesma investigação foi realizada para os difratogramas das demais amostras e o mesmo resultado foi obtido. A alta resolução das linhas de difração são evidências da elevada cristalinidade do material. De acordo com a Fig. 2 b) há uma evolução da cristalinidade relativa em função da temperatura de calcinação passível de observação devido a melhor resolução dos planos cristalográficos. O aumento da temperatura de calcinação conduz a um aumento da

cristalinidade relativa, de acordo com a evolução do plano cristalográfico principal (420) do KSN, utilizado como pico de 100%, e a evolução dos picos de intensidade relativa menor.

A Tabela 2 lista os valores de tamanho de cristalito (nm) em função da temperatura de calcinação para todas as amostras investigadas de KSN e NZF.

Tabela 2. Valores de tamanho de cristalito (nm) para a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ após tratamento térmico entre 600°C e 1100°C.

$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$			
Código	Temperatura de calcinação	Tamanho de Cristalito (nm)	Cristalinidade Relativa (%)
KSN ₆₀₀	600	11	10,80
KSN ₇₀₀	700	22	55,52
KSN ₈₀₀	800	26	60,24
KSN ₉₀₀	900	30	70,34
KSN ₁₀₀₀	1000	42	92,87
KSN ₁₁₀₀	1100	49	100,00

A partir dos Tab. 2 identifica-se, como esperado devido a maior eficiência dos mecanismos de transporte de massa, que o tamanho médio de cristalito e a cristalinidade relativa das amostras aumenta em função da temperatura. Para a fase investigada todas as amostras apresentam tamanho médio de cristalito inferior a 50 nm. Desta forma todas as amostras podem ser classificadas como nanométricas. Entre 600°C e 700°C há um crescimento abrupto no tamanho médio de cristalito e na cristalinidade relativa evidenciando o término da transformação da estrutura amorfa para a estrutura cristalina.

A Figura 3 a) mostra os diagramas de impedância, normalizados pelo fator geométrico, dos nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato (KSN) calcinados entre 600°C e 1100°C suspensos em butoxietanol, obtidos a temperatura ambiente. Os pontos do diagrama representam os dados experimentais, enquanto que a linha contínua representa o ajuste teórico para os pontos. A Figura 3 b) mostra a evolução da resistência (kΩ) e da capacitância (PF) dos nanofluidos em função da temperatura de calcinação do óxido ferroelétrico constituinte da fase dispersa.

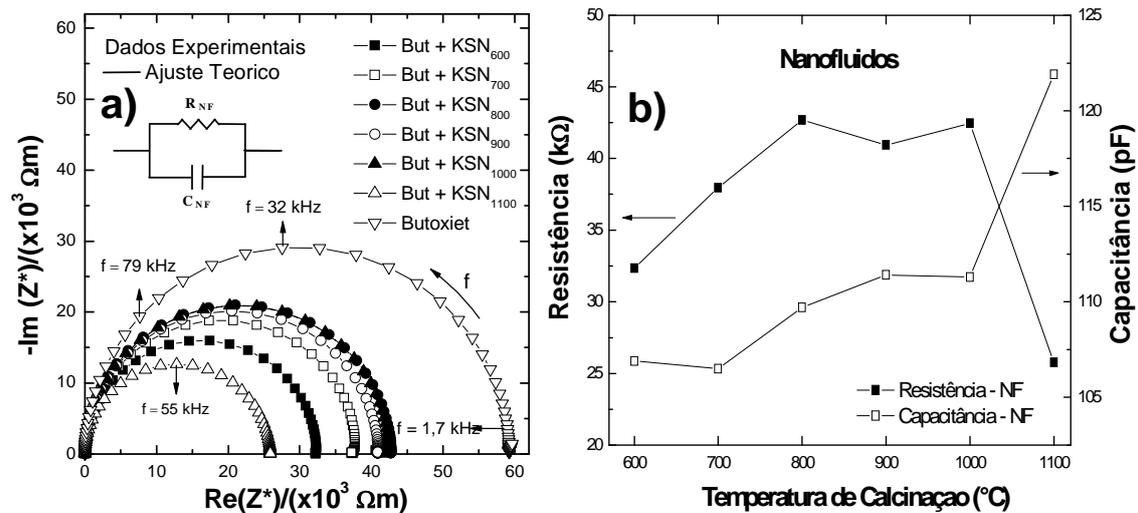


Figura 3. Diagramas de impedância para o butoxietanol e para os nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) calcinado entre 600°C e 1100°C . b) Evolução dos parâmetros elétricos resistência e capacitância dos nanofluidos ferroelétricos.

De acordo com a Fig. 3 a) na região de frequência entre 5 Hz e 3 MHz, identifica-se apenas uma contribuição aparente que exibe a forma de semicírculo oriundo das propriedades de relaxação do nanofluido. A análise das curvas mostra que os semicírculos não apresentam rebaixamento em relação ao eixo das abscissas, comportamento tipo Debye. Tal contribuição foi ajustada através de um circuito elétrico equivalente (CEE) tipo RC em paralelo. O valor de resistência para todos os nanofluidos, ponto mais a direita onde a curva toca o eixo das abscissas, diminui com relação ao butoxietanol puro devido a efeitos de adsorção de moléculas de álcool na superfície das nanopartículas. De acordo com a Fig. 3 b) a resistência dos nanofluidos apresenta uma evolução não regular com a temperatura de calcinação do óxido ferroelétrico e a capacitância do nanofluido cresce com a temperatura de calcinação do óxido ferroelétrico os nanofluidos. Ambos os comportamentos podem estar associados ao maior tamanho, a menor quantidade de defeitos na superfície, e/ou aumento na simetria cristalina das nanopartículas.

As Figuras 4 a) e b) mostram a evolução da componente imaginária do módulo elétrico normalizado e da tangente das perdas para os nanofluidos ferroelétricos de

$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, respectivamente, em função da frequência para as diferentes temperaturas de calcinação do óxido.

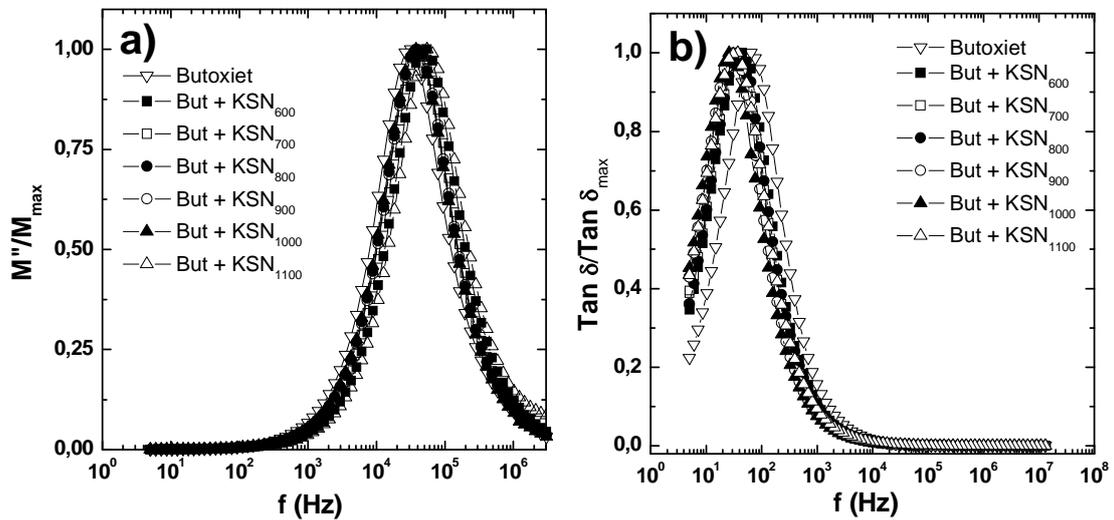


Figura 4. a) Componente imaginária do módulo elétrico e b) tangente das perdas elétricas ambas em função da frequência para os nanofluidos ferroelétricos de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

A Tabela 2 lista os valores de tamanho de cristalito (nm) em função da temperatura de calcinação para todas as amostras investigadas de KSN e NZF.

Tabela 2. Valores de tamanho de cristalito (nm) para a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ após tratamento térmico entre 600°C e 1100°C.

$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$			
Código	Temperatura de calcinação (°C)	Frequência de Máximo (kHz) – M'' (f)	Frequência de Máximo – $\text{Tan } \delta$ (f)
Butoxietanol	-	31,7	64,4
But + KSN_{600}	600	54,8	44,7
But + KSN_{700}	700	45,6	37,3
But + KSN_{800}	800	38,0	37,3
But + KSN_{900}	900	38,0	31,1
But + KSN_{1000}	1000	38,0	25,9
But + KSN_{1100}	1100	54,8	37,3

De acordo com a Fig. 4. e Tab. 3, a diferença entre as frequências de relaxação dos processos é de três ordens de magnitude. Esta diferença está de acordo com os fenômenos de condutividade elétrica d.c e a.c para o módulo elétrico e para a tangente das perdas, respectivamente. Os parâmetros permissividade estática (ϵ) e permissividade infinita (ϵ_{∞}) foram obtidos utilizando relações do módulo elétrico obtendo valores iguais a 12.5 e $3,4 \times 10^4$. A taxa de relaxação dielétrica, grandeza associado com a separação entre os picos é igual a 2,72 de acordo com o resultado experimental ^(12,13).

CONCLUSÕES

Nanopartículas de óxido niobato de potássio e estrôncio com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foram sintetizadas pelo método Poliol Modificado. Utilizando a técnica de difratometria de raios X identificou-se a formação de uma única fase com tamanho médio de cristalito inferior a 49 nm mostrando que o material apresenta dimensões na escala nanométrica. Nanofluidos foram preparados através da adição destas nanopartículas ferroelétricas em butoxietanol. Através da técnica de espectroscopia de impedância obteve-se apenas uma contribuição na forma de semicírculo sem rebaixamento atribuído ao nanofluido. Os parâmetros elétricos resistência e capacitância do nanofluido apresentam dependência compatível com o tamanho médio de cristalito da fase ferroelétrica. Correlações entre as funções módulo elétrico e tangente das perdas foram determinadas e indexadas a fenômenos elétricos específicos de condução a curta (d.c.) e a longa distância (a.c.).

AGRADECIMENTOS

POSMAT/UNESP e FAPESP (Processo 09/00523-8) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) – T. Karaki, K. Miyashita, M. Nakatsuji, M. Adachi. *Jpn. J. Appl. Phys.* v.37, p.5277, (1998).

- (2) – R. Xie, Y. Akimune, K. Matsuo, T. Sugiyama, N. Hirotsuki, T. Sekiya. *Appl. Phys. Lett.* v.80, p.835, (2002).
- (3) – S. Lanfredi, L. R. Trindade, A. R. Barros, N. R. Feitosa, M. A. L. Nobre *Cerâmica*, v.51, p.151-156, (2005).
- (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) – S. K. Das, S. U. S. Choi, W. Yu, T. Pradeep. *John Wiley & Sons*, (2008).
- (6) – K. S. Cole, R. H. Cole. *Journal of Chemical Physics*, v.4, p.34, (1941).
- (7) – J. C. C. Abrantes, J. A. Labrincha, J. R. Frade. *Mater. Res. Bull.*, v.35, p.955-964, (2000).
- (8) – F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz. *J. Mater. Educ.*, v.13, p.79-94, (1999).
- (9) – *International for Diffraction Data*, CD-ROM, (1999).
- (10) – E. Wentrup-Byrne, C. A. Armstrong, R. S. Armstrong, B. M. Collins. *Journal of Raman Spectroscopy*, v.28, p.151-158, (1997).
- (11) – B. A. Boukamp. *University of Twente – Holand*, v.3, p.97, (1989).
- (12) – R. Gerhardt. *J. Phys. Chem. Solids.* v.55, n.12. pp.1491-1506, 1994.

Phenomenon Of Electric Loss And Correlation With The Benchmark In Electric Module In Nanofluids Ferroelectric Characterized By Impedance Spectroscopy

ABSTRACT

Module electrical parameters and dielectric losses as well as their inter-correlation of nanofluids were characterized by impedance spectroscopy. Nanofluids were prepared by adding 1% by weight of nanoparticles with ferroelectric tetragonal tungsten bronze structure at butoxyethanol. Oxide nanosized strontium potassium niobate with stoichiometry $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ was synthesized by chemical route headed modified polyol method. Nanoparticles with different sizes were produced by calcination of the precursor between 600 °C (11nm) and 1100 °C (49nm). Electrical characterization was performed at room temperature with frequencies between 5 Hz to 3 MHz in a cell measuring with concentric cylinders coaxial type capacitor. Size effects of nanoparticles and nanoparticle fluid interaction are discussed.

Keywords: Ferroelectric, Ferroelectric oxides, Nanoparticles, Nanofluids, Impedance spectroscopy, Module electrical, Dielectric losses.

Phenomenon Of Electric Loss And Correlation With The Benchmark In Electric Module In Nanofluids Ferroelectric Characterized By Impedance Spectroscopy

F. S. Bellucci; W. S. F. Carmo, I. A. O. Brito, L. O. Salmazo; A. E. Job; M. A. L. Nobre

Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF

Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT

Universidade Estadual Paulista – UNESP

e-mail: felipe_bellucci@pos.fct.unesp.br

ABSTRACT

Module electrical parameters and dielectric losses as well as their inter-correlation of nanofluids were characterized by impedance spectroscopy. Nanofluids were prepared by adding 1% by weight of nanoparticles with ferroelectric tetragonal tungsten bronze structure at butoxyethanol. Oxide nanosized strontium potassium niobate with stoichiometry $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ was synthesized by chemical route headed modified polyol method. Nanoparticles with different sizes were produced by calcination of the precursor between 600 °C (11nm) and 1100 °C (49nm). Electrical characterization was performed at room temperature with frequencies between 5 Hz to 3 MHz in a cell measuring with concentric cylinders coaxial type capacitor. Size effects of nanoparticles and nanoparticle fluid interaction are discussed.

Keywords: Ferroelectric, Ferroelectric oxides, Nanoparticles, Nanofluids, Impedance spectroscopy, Module electrical, Dielectric losses.

INTRODUCTION

Materials with perovskite structure containing lead are used by the electronics industry in actuators, transducers and other electromechanical components due to its excellent ferroelectric and piezoelectric properties ⁽¹⁾. However, the toxicity of lead has led to increased demand for alternative materials less harmful to the environment. Ceramics with tetragonal tungsten bronze structure (TTB), as well as materials with perovskite structure, have high dielectric constant, high polarization and piezoelectric properties ⁽²⁾. These properties make these ferroelectric oxides, materials of great technological interest, particularly in areas of constant expansion, such as digital communication base or mobile. An oxide of particular interest belonging to the class TTB, where the above properties can be found, developed or optimized simultaneously is the oxide of potassium niobate and strontium, the stoichiometry $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ⁽³⁾.

Oxide and strontium potassium niobate with stoichiometry $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ can be used as the dispersed phase in the preparation of nanofluids. The term is used to describe nanofluid two-phase heterogeneous mixtures in the continuous phase is a fluid and dispersed phase can be molecules or particles of nanometer dimensions of the order of 10^{-9} m ⁽⁴⁾. The integration of the dispersed phase fluid can modify the specific properties of the fluid, such as thermal conductivity. This effect lends itself to improving energy efficiency in different applications such as the movement of liquids in micro systems, lenses with focal variables in miniature cameras, or cooling computer chips ⁽⁵⁾.

The impedance spectroscopy technique, electrical and dielectric characterization, involves subjecting the sample to a sinusoidal voltage of fixed amplitude monitored in response to electric current ⁽⁶⁾. This technique can be applied in a wide frequency spectrum allows to investigate processes of polarization and electrical and dielectric relaxation proved to be a suitable tool for the electrical and dielectric characterization of nanofluids. The electric modulus and loss tangent are functions of transformation whose objectives are to monitor impedance as a function of frequency relaxation phenomena at high frequencies and the amount of energy absorbed from the applied electric field, respectively ⁽⁷⁾.

This work was carried out structural characterization using the technique of x-ray diffraction of nanoparticles $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, with angular range of $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ to determine the crystallite size and using the technique of impedance spectroscopy were obtained functions tangent and electric modulus loss for investigation of electrical properties of the ceramic phase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ nanofluids suspended in butoxyethanol.

MATERIALS AND METHODS

Synthesis of phase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ by Polyol Method Modified

The chemical formula, purity, molecular weight and origin of the starting reagents used in the synthesis of ferroelectric oxide $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) via Modified Polyol Method (8) are listed in Table 1.

Table 1. Reagents used in the synthesis of the precursor phase ceramic $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Name	Chemical formula	Purity	Molecular weight	Origin
Nitric acid	HNO_3	P.A.	63,0 g/mol	NUCLEAR
Strontium carbonate	SrCO_3	P.A.	147,6 g/mol	VE TEC
Potassium carbonate	K_2CO_3	P.A.	138,2 g/mol	VE TEC
Ethylenglycol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	P.A.	62,1 g/mol	NUCLEAR
Complex sal niobium	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	P.A.	477,8 g/mol	CBMM - Araxá

In a two-liter beaker was made to dissolve in nitric acid and ethylene glycol precursors of all salts that are part of the stoichiometry of the ceramic phase studied. We performed a pre-calcination in O_2 atmosphere with a flow of 500 mL/min. The temperature was raised to 150 °C, with a plateau after 2 h to 300 °C, with a plateau for 1 h with a rate of 10 °C/min. The powder precursor after desagglomeration and sieved (325 mesh) was calcined in an oven type chamber (volume of 3 liters) brand INTI. The calcinations of the powder precursor phase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ was performed at between 600 °C and 1100 °C with an interval of 100 °C level with ten hours (600 min) at 300 °C to

remove organic waste and two hours (120 min) the final temperature of calcination. The heating rate was 5 °C / min with nitrogen flow of 150 mL/min.

X Ray Diffraction

The technique of X ray diffraction (XRD) was used in identifying and monitoring the training phase. In this technique, a beam of electromagnetic radiation with a wavelength between 5 pm and 1 nm (X ray) in monochrome, it focuses on a known angle θ on the crystalline structure of matter.

In this work, the characterization by X ray diffraction phase KSN was held at the Institute of Physics, University of São Paulo campus of São Carlos (IFSC - USP) in an X ray diffractometer Rigaku brand-Rotaflex model RU-200B with radiation Cu-K α ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) with angular range of $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, with a growth rate of 0.02° . The diffraction data were refined using the program FullProf. The $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ of tetragonal tungsten bronze structure was indexed to JCPDS- 34-0108 ⁽⁹⁾.

Preparation of Nanofluids

The nanofluids were prepared using the 2-butoxyethanol (BTXOL) Fluka brand with more than 98% as the continuous phase or medium host for the nanoparticles $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. We used 1% by weight of nanoparticles suspended in BTXOL and the mixture was homogenized in ultrasound for 1 min. The electrical and dielectric characterization of nanofluids was held in a maximum interval of 5 min, avoiding a possible process of sedimentation.

Sample Holder Characterization

The cell for electrical characterization and dielectric fluids has concentric cylinders and form a capacitor-type coaxial ⁽¹⁰⁾. Because of its shape, allows the characterization of samples with high and low viscosities, oil, polar liquids and molecules from small to large. The main advantages of using cells with this geometry are associated with good

reproducibility of measures and minimizing the effects of parasitic electric field at the edges of the electrodes.

Figure 1 shows the closed cell dielectric characterization of (a) and internal parts (b), respectively.

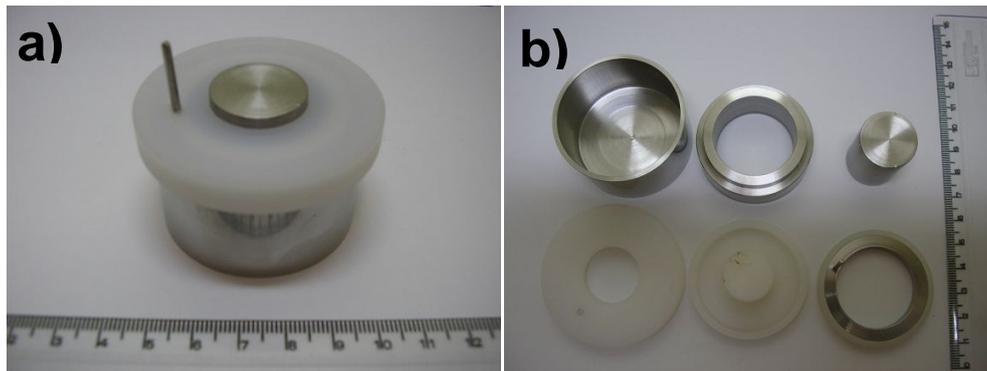


Figure 1. Photography) Sample holder electrical characterization and dielectric closed b) its constituent parts.

The geometric factor that characterizes the cell dielectric characterization can be determined by Equation (A):

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

where R_i is the radius of the cylindrical inner armor, R_E is the radius of the cylindrical outer armor and L represents the length of the reinforcement of cell characterization. The set of rings used in the measurements provided a spacing between electrodes of 5 mm with a geometric factor $\Lambda = 0,3329m$.

Dielectric and electrical characterization by impedance spectroscopy

This technique involves subjecting the sample to a sinusoidal voltage $V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$, monitoring the response to an alternating current

$I(t) = I_0 \exp(j\omega t + j\varphi)$, where, φ is the phase angle between voltage and current and is the angular frequency ($\omega = 2\pi f$). Thus, the impedance $Z^*(\omega)$ can be written as Equation (B):

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

where, $Z'(\omega)$ is the real component of impedance, $Z''(\omega)$ is the imaginary component of impedance, j is the imaginary operator $\sqrt{-1}$ e φ is the phase angle.

In general, the parameters R and C can be determined by theoretical fitting of experimental data via numerical modeling in equivalent circuits. The numerical modeling was performed using the software EQUIVCRT⁽¹¹⁾. Other formalisms can be measured or derived from impedance, such as:

a) Electrical Module [$M^*(\omega)$]: function that relates the impedance using Equation (C):

$$M^*(\omega) = j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega) = M'(\omega) + jM''(\omega) \quad (\text{C})$$

b) Tangent of Loss [$\tan\delta(\omega)$]: function that relates the impedance using Equation (D):

$$\tan\delta(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} \quad (\text{D})$$

where $\varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ is the electric permittivity of free space.

The impedance spectroscopy tests were performed on an impedance analyzer model Novocontrol α -analyzer. The frequency range was 5 Hz to 3 MHz (accuracy of 0.01%), with an applied potential of 500 mV at room temperature and relative humidity controlled at 46%.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows, for example, the diffractogram of the oxide powder niobate (KSN) calcined at 1100 ° C in which it is possible to identify the phase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ using the JCPDS-34-0108 plug. All other samples were also identified using the same chip.

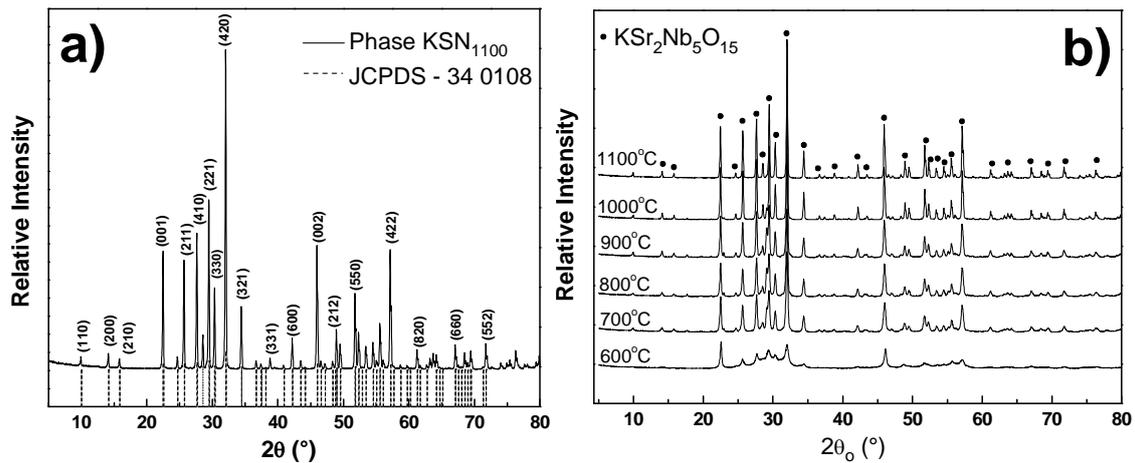


Figure 2. X ray diffractograms of phase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. **a)** Calcined at a temperature of 1100 °C, with the identity card JCPDS - 34-0108 **b)** Calcined at different temperatures between 600 °C and 1100 °C.

According to Fig. 2 a) all of the diffraction peaks of the sample KSN_{1100} present indexation to JCPDS 34-0108. Since there are no peaks without indexing phase is obtained only in the sample. The same investigation was performed for the diffraction patterns of other samples and the same result was obtained. The high resolution of the diffraction lines are evidence of the high crystallinity. According to Fig. 2 b) there is an evolution of relative crystallinity as a function of calcination temperature observation likely due to better resolution of the crystallographic planes. Increasing the calcination temperature leads to an increase in relative crystallinity, according to the evolution of the main crystallographic plane (420) of KSN, used as a peak of 100%, and the evolution of peak intensity relative minor.

Table 2 lists the values of crystallite size (nm) as a function of calcination temperature for all samples investigated KSN.

Table 2. Values of crystallite size (nm) for Phase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ after heat treatment between 600 °C and 1100 °C.

$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$			
Code	Calcination Temperature	Crystallite Size (nm)	Relative Crystallinity (%)
KSN ₆₀₀	600	11	10,80
KSN ₇₀₀	700	22	55,52
KSN ₈₀₀	800	26	60,24
KSN ₉₀₀	900	30	70,34
KSN ₁₀₀₀	1000	42	92,87
KSN ₁₁₀₀	1100	49	100,00

We identify, as expected due to more efficient mechanisms of mass transport, the crystallite size and relative crystallinity of the samples increases with temperature. For phase investigated all the samples show crystallite size below 50 nm. Thus all samples can be classified as nano. Between 600 °C and 700 °C there is an abrupt increase in crystallite size and crystallinity on the end showing the transformation of amorphous to crystalline structure. Figure 3 a) shows the impedance diagrams, normalized by the geometric factor, of nanofluids with 1 wt% oxide niobate (KSN) calcined between 600 °C and 1100 °C suspended in butoxyethanol, obtained at room temperature. The points on the diagram represent experimental data while the solid line represents the theoretical fitting to the points. Figure 3 b) shows the evolution of resistance (kΩ) and capacitance (pF) of nanofluids as a function of calcination temperature of the ferroelectric oxide constituent of the dispersed phase.

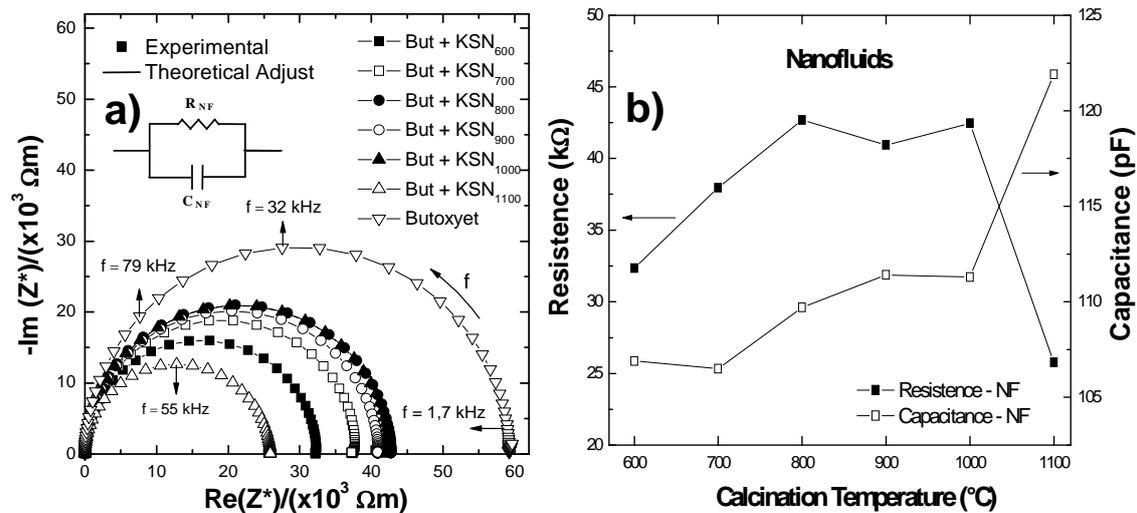


Figure 3. Impedance diagrams for butoxyethanol and for nanofluids with 1 wt% oxide niobate ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) calcined between 600 °C and 11000 °C. b) Evolution of electrical parameters of resistance and capacitance of ferroelectric nanofluids.

According to Fig 3 a) in the frequency region between 5 Hz and 3 MHz, it identifies only a contribution that shows the apparent shape of a semicircle originating from the relaxation properties of the nanofluid. The analysis of the curves shows that the semicircles have no abasement from the axis of abscissas, Debye type behavior. This contribution has been adjusted by an equivalent electric circuit (EEC) type RC in parallel. The resistance value for all nanofluids, most point right where the curve touches the abscissa axis, decreases with respect to pure butoxyethanol due to effects of adsorption of alcohol molecules on the surface of the nanoparticles. According to Fig 3 b) the resistance of nanofluids has a non-regular evolution with the calcination temperature and the capacitance of ferroelectric oxide nanofluid increases with the calcination temperature of the ferroelectric oxide nanofluids. Both behaviors may be associated with larger size, fewer surface defects, and/or increase in the crystalline symmetry of the nanoparticles.

Figures 4 a) and b) show the evolution of the imaginary component of electric modulus normalized and loss tangent for the ferroelectric $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ nanofluids, respectively, as a function of frequency for different temperatures of calcination of the oxide.

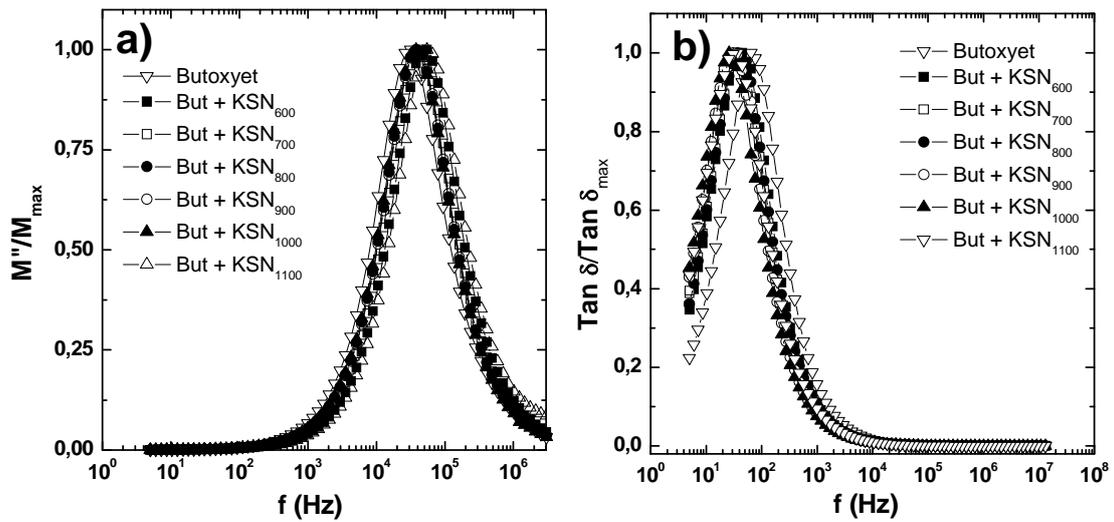


Figure 4. a) Normalized imaginary component of the electric modulus and b) normalized loss tangent as function of frequency for the ferroelectric nanofluids prepared with butoxyethanol and $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ nanoparticles calcined between 600°C (KSN_{600}) and 1100°C (KSN_{1000}).

Table 3 shows values of both electric modulus (M'') and loss tangent ($\text{Tan } \delta$) parameters as a function of calcination temperature for several samples investigated KSN.

Table 3. Values of electric modulus (M'') and loss tangent for $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ phase after heat treatment between 600°C and 1100°C .

$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$			
Code	Calcination Temperature ($^\circ\text{C}$)	Maximum Frequency (kHz) – M'' (f)	Frequência de Máximo – $\text{Tan } \delta$ (f)
Butoxyethanol	-	31,7	64,4
But + KSN_{600}	600	54,8	44,7
But + KSN_{700}	700	45,6	37,3
But + KSN_{800}	800	38,0	37,3
But + KSN_{900}	900	38,0	31,1
But + KSN_{1000}	1000	38,0	25,9
But + KSN_{1100}	1100	54,8	37,3

According to Fig. 4. and Table 3, the difference between the frequency of maximum relaxation processes between certain curves is three orders of magnitude. Difference consistent with the phenomenon observed by each and relaxation for the

module and dc electrical conductivity for the loss tangent of the ac conductivity. The parameters static dielectric permittivity (ϵ_s) and infinite permittivity (ϵ_∞) relate to the electric modulus through the relationship and using these relations and considering we obtain equal values $a = 12.5$ and $b = 3.4 \times 10^4$. The rate of dielectric relaxation, grandeur associated with the separation between the peaks is equal to 2.72 indicating separation of three kinds of high frequency between the peaks agree with the experimental result (12, 13).

CONCLUSION

Oxide nanoparticles of strontium potassium niobate with $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ stoichiometry were synthesized by modified polyol method. Single-phase ferroelectric nanopowder with crystallite size below 49 nm was prepared. Nanofluid was successfully prepared by the dispersion of these nanoparticles in butoxyethanol. From impedance spectroscopy data, only a single contribution in the form of a semicircle was derived. Both electric parameters resistance and capacitance of the nanofluid show a dependence of the crystallite size of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Correlations between functions and electric modulus loss tangent were determined and indexed to specific electrical phenomena driving the short (ac) and long distance (dc).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Brazilian research funding institution CAPES, POSMAT/UNESP and FAPESP.

REFERENCES

- (1) – T. Karaki, K. Miyashita, M. Nakatsuji, M. Adachi. *Jpn. J. Appl. Phys.* v.37, p.5277, (1998).
- (2) – R. Xie, Y. Akimune, K. Matsuo, T. Sugiyama, N. Hirotsuki, T. Sekiya. *Appl. Phys. Lett.* v.80, p.835, (2002).

- (3) – S. Lanfredi, L. R. Trindade, A. R. Barros, N. R. Feitosa, M. A. L. Nobre *Cerâmica*, v.51, p.151-156, (2005).
- (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) – S. K. Das, S. U. S. Choi, W. Yu, T. Pradeep. *John Wiley & Sons*, (2008).
- (6) – K. S. Cole, R. H. Cole. *Journal of Chemical Physics*, v.4, p.34, (1941).
- (7) – J. C. C. Abrantes, J. A. Labrincha, J. R. Frade. *Mater. Res. Bull.*, v.35, p.955-964, (2000).
- (8) – F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz. *J. Mater. Educ.*, v.13, p.79-94, (1999).
- (9) – *International for Diffraction Data*, CD-ROM, (1999).
- (10) – E. Wentrup-Byrne, C. A. Armstrong, R. S. Armstrong, B. M. Collins. *Journal of Raman Spectroscopy*, v.28, p.151-158, (1997).
- (11) – B. A. Boukamp. *University of Twente – Holand*, v.3, p.97, (1989).
- (12) – R. Gerhardt. *J. Phys. Chem. Solids*. v.55, n.12. pp.1491-1506, (1994).
- (14) – A. Chaudhari, H. C. Chaudhari, S. C. Mehrotra. *Bull. Korean Chem. Soc.*, v.25, n.9, p.1403-1407, (2004).
- .