

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ARTURO ADRIÁN RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ FIRMA



TITULO: Estudio de las propiedades estructurales y ferroeléctricas de compósitos 1-3 de fibras de titanato de bario embebidas en el polímero electroactivo poli(fluoruro de vinilideno).

ASESORES: Dra. Verónica Corral Flores

FIRMA



Dr. Ronald Ziolo

FIRMA

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 12 de diciembre de 2012



Sello de la Institución



Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



Centro de investigación en Química Aplicada

Tesis

“Estudio de las propiedades estructurales y ferroeléctricas de compósitos 1-3 de fibras de titanato de bario embebidas en el polímero electroactivo poli(fluoruro de vinilideno)”

Presentada por:

Q. Arturo Adrián Rodríguez Rodríguez

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesores

Dra. Verónica Corral Flores

Dr. Ronald F. Ziolo


CENTRO DE INFORMACIÓN
08 ENE 2013

RECIBIDO

Saltillo, Coahuila

Diciembre 2012

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Estudio de las propiedades estructurales y ferroeléctricas de compósitos 1-3
de fibras de titanato de bario embebidas en el polímero
electroactivo poli(fluoruro de vinilideno)**

Presentada por:

ARTURO ADRIÁN RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ

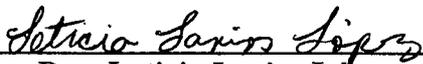
Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

**Dra. Verónica Corral Flores
Dr. Ronald Zioto**

SINODALES



Dra. Leticia Larios López
Presidente



Dr. Luis Alfonso García Cerda
Secretario



Dra. Esmeralda Saucedo Salazar
Vocal


CENTRO DE INFORMACIÓN
08 ENE 2013

Saltillo, Coahuila

RECIBIDO
Diciembre, 2012

Agradecimientos

A Dios, gracias por permitirme concluir satisfactoriamente esta etapa de mi vida. Gracias por todas las bendiciones de las que siempre me has rodeado, en especial por mi familia y amigos.

A mis Padres y hermanos por estar conmigo en todo momento, gracias por apoyarme en cada decisión que he tomado, sé que siempre estarán a mi lado. Gracias a ustedes soy quien soy el día de hoy, los quiero mucho.

Al CIQA, de manera especial a su personal de posgrado, por aceptarme dentro de su programa de Maestría en tecnología de polímeros.

A la Dra. Verónica Corral Flores, gracias por permitirme realizar esta tesis bajo su dirección, aprendí mucho de usted, me llevo una muy buena experiencia al haber trabajado bajo su asesoría. De la misma manera, quiero agradecer al Dr. Ronald Ziolo quien me brindo todo su apoyo durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Darío Bueno Baques, por sus consejos y conocimientos transmitidos a lo largo de mi estadía en su también grupo de trabajo, aprendí mucho de usted.

A mis sinodales, Dra. Leticia Larios, Dr. Luis Alfonso y Dra. Esmeralda. Muchas gracias por tomarse el tiempo de revisar mi documento, sus consejos y correcciones sin duda enriquecieron este trabajo. También les agradezco por sus comentarios positivos hacia mi escrito, los cuales me brindaron una mayor motivación para finalizar esta etapa.

A Carlos, muchísimas gracias por tus consejos y comentarios a lo largo de este mi último año de maestría. Gracias también por tu amistad.

A mis amigos de la facultad de ciencias químicas: Proa, Anayantzin, Nelly, Thalía, Adriana, Paola, Christian, Brenda, Xochitl y Tirso. Muchas gracias por su amistad, sé que puedo seguir contando con ustedes. Quiero agradecer especialmente a Luis y Gaby con quienes he compartido grandes momentos, tanto en ese entonces



Índice de capítulos

Capítulo I Introducción

1.1 Introducción.....	1
-----------------------	---

Capítulo II Antecedentes

2.1 Captación de energía	2
2.2 Materiales inteligentes.....	3
2.2.1.1 Titanato de bario	7
2.2.1.2 Poli(fluoruro de vinilideno)	9
2.3 Compósitos	13
2.4 Método sol-gel.....	15
2.5 Electrohilado.....	17
2.6 Recubrimiento por centrifugado	20

Capítulo III Objetivos e hipótesis

3.1 Objetivo general	22
3.2 Objetivos específicos	22
3.3 Hipótesis.....	22

Capítulo IV Desarrollo experimental

4.1 Obtención de las fibras cerámicas de BaTiO ₃ por medio de la técnica de electrohilado en conjunto con el método sol-gel.....	23
4.1.1 Preparación de la solución polimérica precursora tipo sol-gel.....	23
4.1.2 Electrohilado de la solución polimérica precursora	23
4.1.3 Sinterización de las fibras poliméricas precursoras.....	24



4.2 Caracterización de las fibras obtenidas.....	26
4.2.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	26
4.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	26
4.2.3 Difracción de rayos X (XRD)	26
4.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	27
4.2.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	27
4.2.6 Espectroscopia Raman (RS)	27
4.2.7 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	28
4.3 Obtención de compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO ₃ -PVDF por medio de la técnica de recubrimiento por centrifugado.....	28
4.3.1 Preparación de sustratos.....	28
4.3.2 Preparación de las fibras cerámicas de BaTiO ₃ sobre los sustratos	29
4.3.3 Depósito del PVDF en las fibras cerámicas de BaTiO ₃ por recubrimiento por centrifugado.....	30
4.4 Caracterización de los compósitos obtenidos	31
4.4.1 Difracción de rayos X de ángulo rasante (GIXRD)	32
4.4.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	32
4.4.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	33
4.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	33
4.4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	34
4.4.6 Medición ferroeléctrica	34
 Capítulo V Resultados y discusión	
5.1 Obtención de fibras cerámicas de BaTiO ₃ por la técnica de electrohilado en conjunto con el método sol-gel.....	37



5.2	Caracterización de las fibras obtenidas.....	38
5.2.1	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	38
5.2.2	Análisis termogravimétrico (TGA).....	39
5.2.3	Difracción de rayos X (XRD)	40
5.2.4	Espectroscopia Raman (RS).....	43
5.2.5	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	51
5.2.6	Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	51
5.3	Obtención de compósitos cerámico-poliméricos del tipo 1-3 BaTiO₃-PVDF por medio de la técnica de recubrimiento por centrifugado	53
5.4	Caracterización de los compósitos obtenidos	54
5.4.1	Difracción de rayos X de ángulo rasante (GIXRD)	54
5.4.2	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	55
5.4.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	59
5.4.4	Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	62
5.4.5	Análisis termogravimétrico (TGA).....	65
5.4.6	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	66
5.4.7	Medición ferroeléctrica	68
 Capítulo VI Conclusiones		
6.1	Conclusiones.....	75
 Capítulo VII Trabajo a futuro		
7.1	Trabajo a futuro	76
 Capítulo VIII Anexos		
8.1	Trabajos presentados.....	77



Capítulo IX Referencias

9.1.....78



Índice de figuras

Figuras del capítulo II

Figura 2.1. Mecanismo de transducción en los materiales inteligentes.....	2
Figura 2.2. Clasificación de materiales inteligentes.....	3
Figura 2.3. Comportamiento de un material ferroeléctrico ante un campo eléctrico (E).	4
Figura 2.4. Lazo de histéresis típico de los ferroeléctricos.	5
Figura 2.5. Familia de los materiales dieléctricos.....	6
Figura 2.6. BaTiO ₃ : celda unidad tipo perovskita tetragonal.....	7
Figura 2.7. Fases cristalinas del BaTiO ₃ en función de la temperatura.....	8
Figura 2.8. Estructura química: a) 1,1-difluoroeteno y b) el PVDF.	9
Figura 2.9. Configuraciones C-C tipo (a) trans y (b) gauche.	10
Figura 2.10. Fases cristalinas correspondientes al PVDF.	11
Figura 2.11. Patrones de conductividad de un sistema bifásico.....	13
Figura 2.12. Nanogenerador de nanofibras de PZT inmersas en PDMS [45].	14
Figura 2.13. Reacciones de 1) hidrólisis y 2) condensación en el método sol-gel.	15
Figura 2.14. Obtención de productos con formas útiles por el método sol-gel.	17
Figura 2.15. Equipo de electrohilado: componentes y funcionamiento.....	18
Figura 2.16. Estructura química de la poli(vinilpirrolidona) PVP.....	20
Figura 2.17. Etapas del proceso involucrado en la técnica recubrimiento por centrifugado: a) depósito, b) inicio del movimiento centrífugo, c) inicio de la migración del solvente y d) evaporación.	21

Figuras del capítulo IV

Figura 4.1. Equipo de electrohilado NaBond.....	24
Figura 4.2. Esquema del procedimiento llevado a cabo para obtener las fibras cerámicas de BaTiO ₃	25



Figura 4.3. Estructura química del a) N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano y del b) N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilanol.	29
Figura 4.4. Esquema del procedimiento llevado a cabo para obtener los compósitos 1-3 cerámico-poliméricos BaTiO ₃ -PVDF.	30
Figura 4.5. Representación gráfica de las muestras correspondientes a los compósitos 1-3 BaTiO ₃ -PVDF y de las películas poliméricas de PVDF.	31
Figura 4.6. Sistema de medición ferroeléctrica.	35

Figuras del capítulo V

Figura 5.1. Fotografías de las a) fibras poliméricas precursoras y b) fibras sinterizadas.	37
Figura 5.2. Espectro infrarrojo correspondiente a las fibras poliméricas precursoras 1FP15.	38
Figura 5.3. Espectro infrarrojo correspondiente a las fibras sinterizadas 1FBTO15.	39
Figura 5.4. Termograma de TGA correspondiente a las fibras poliméricas precursoras 1FP15.	40
Figura 5.5. Difractogramas correspondientes a las fibras sinterizadas comparadas con el patrón del BaTiO ₃ tetragonal (JCPDS-05-0626).	41
Figura 5.6. Espectros Raman correspondientes a las muestras de fibras sinterizadas.	43
Figura 5.7. Micrografías e histogramas de las fibras precursoras 1FP10 y sinterizadas 1FBTO10.	44
Figura 5.8. Micrografías e histogramas de las fibras precursoras 1FP15 y sinterizadas 1FBTO15.	45
Figura 5.9. Micrografías e histogramas de las fibras precursoras 1FP20 y sinterizadas 1FBTO20.	46
Figura 5.10. Micrografías correspondientes a las fibras precursoras (a) 2FP10, c) 2FP15 y e) 2FP20 sinterizadas (b) 2FBTO10, d) 2FBTO15 y f) 2FBTO20).	48



Figura 5.11. Histogramas correspondientes a las fibras precursoras (muestras a) 2FP10, c) 2FP15 y e) 2FP20) y sinterizadas (muestras b) 2FBTO10, d) 2FBTO15 y f) 2FBTO20).	49
Figura 5.12. Diámetro promedio $\langle D \rangle$ de las fibras obtenidas por el electrohilado, antes y después del sinterizado, en función de la distancia entre los electrodos.	50
Figura 5.13. Micrografías correspondientes a las fibras sinterizadas 1FBTO15 (a, b).	51
Figura 5.14. Imagen de morfología de las fibras a) poliméricas precursoras 1FP15 y b) sinterizadas 1FBTO15.	52
Figura 5.15. Imagen de a) morfología y b) fase correspondientes a una fibra sinterizada aislada de las fibras 1FBTO15.	53
Figura 5.16. Fotografía del compuesto cerámico-polimérico.	53
Figura 5.17. Difractograma del compuesto cerámico-polimérico 1FBTOPVDF-15.	54
Figura 5.18. Espectro infrarrojo del PVDF de partida (Kynar 761).	55
Figura 5.19. Serie de espectros de infrarrojo correspondientes a los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO ₃ -PVDF.	56
Figura 5.20. Serie de espectros de infrarrojo correspondientes a las películas poliméricas.	57
Figura 5.21. Micrografías en sección transversal del (a, b) compuesto cerámico-polimérico 1FBTO15-PVDF y de las (c, d) fibras sinterizadas 1FBTO15.	59
Figura 5.22. Micrografía en sección transversal de la película polimérica 1PVDF15.	60
Figura 5.23. Micrografías de la superficie del compuesto cerámico-polimérico 1FBTO15-PVDF.	60
Figura 5.24. a) Micrografía de la superficie de la película polimérica 1PVDF15 y b) esferulita tipo árbol (tree-like) según Zak et al [105]	61
Figura 5.25. Micrografía de la superficie de la película polimérica 1PVDF15.	61
Figura 5.26. Termograma correspondiente al compuesto cerámico-polimérico *1FBTO15-PVDF.	62
Figura 5.27. Imagen de a) morfología del compuesto cerámico-polimérico 1FBTO15-PVDF y b) vista en tres dimensiones del mismo.	63



Figura 5.28. Imágenes obtenidas por EFM de a) morfología y b) amplitud del compuesto cerámico-polimérico 1FBTO15-PVDF.....	64
Figura 5.29. Imágenes obtenidas por PFM de a) morfología y b) fase de la película polimérica 1FP15.	65
Figura 5.30. Termograma de DSC de la película polimérica de PVDFSC y del PVDF de partida (KYNAR 761).	66
Figura 5.31. a) Lazo de histéresis ferroeléctrica de la película polimérica 1PVDF15 y señales colectadas en el osciloscopio.	68
Figura 5.32. a) Lazo de histéresis ferroeléctrica del compuesto cerámico-polimérico 1FBTO10-PVDF y b) señales colectadas en el osciloscopio.	69
Figura 5.33. a) Lazo de histéresis ferroeléctrica del compuesto cerámico-polimérico 1FBTO15-PVDF y b) señales colectadas en el osciloscopio.	70
Figura 5.34. Lazo de histéresis ferroeléctrica del compuesto cerámico-polimérico 1FBTO20-PVDF y b) señales colectadas en el osciloscopio.	70
Figura 5.35. Lazo de histéresis ferroeléctrica del compuesto cerámico-polimérico 2FBTO10-PVDF y b) señales colectadas en el osciloscopio.	72
Figura 5.36. Lazo de histéresis ferroeléctrica del compuesto cerámico-polimérico 2FBTO15-PVDF y b) señales colectadas en el osciloscopio.	73
Figura 5.37. Lazo de histéresis ferroeléctrica del compuesto cerámico-polimérico 2FBTO15-PVDF y b) señales colectadas en el osciloscopio.....	73



Índice de tablas

Tablas del capítulo II

Tabla 2.1. Constantes eléctricas correspondientes al BaTiO ₃	9
Tabla 2.2. Constantes eléctricas correspondientes al PVDF.	12

Tablas del capítulo IV

Tabla 4.1. Muestras de fibras obtenidas por electrohilado, antes y después del sinterizado. 25	
Tabla 4.2. Muestras correspondientes a los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO ₃ -PVDF y películas poliméricas obtenidas.....	31

Tablas del capítulo V

Tabla 5.1. Grado de tetragonalidad (GT) y tamaño de cristalita promedio $\langle t \rangle$ de las fibras sinterizadas a 900 °C durante 2 horas.	42
Tabla 5.2. Diámetro promedio $\langle D \rangle$ de las fibras obtenidas por el electrohilado antes (FP) y después del sinterizado (FBTO).	50
Tabla 5.3. Fracción de fase β ($f(\beta)$) de los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO ₃ -PVDF y de las películas poliméricas de PVDF.	57
Tabla 5.4. Porcentaje de cristalinidad (% C) correspondiente a la película polimérica PVDFSC y PVDF de partida (Kynar 761).....	67



Índice de ecuaciones**Ecuaciones del capítulo IV**

Ecuación 4.1. Fracción de fase β $f(\beta)$	32
Ecuación 4.2. Porcentaje de cristalinidad.....	34
Ecuación 4.3. Campo eléctrico.....	36
Ecuación 4.4. Polarización.....	36



Resumen

El presente trabajo se enfocó en el desarrollo de compósitos cerámico-poliméricos 1-3 de fibras de titanato de bario (BaTiO_3) embebidas en el polímero electroactivo poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF). La técnica de electrohilado fue implementada en conjunto con el método sol-gel para obtener las fibras cerámicas de BaTiO_3 , las cuales presentaron una superficie rugosa y diámetros promedio que van de los 75 ± 7 a los 199 ± 40 nm (en función de la distancia de colección y la concentración de la solución precursora). Se demostró que la fase cristalina de estas fibras es la tetragonal. El polímero PVDF fue incorporado a las fibras cerámicas mediante la técnica de recubrimiento por centrifugado, conformando compósitos cerámico-poliméricos 1-3. Se demostró que las deformaciones mecánicas involucradas en la técnica de recubrimiento por centrifugado, así como el tratamiento térmico aplicado a las muestras y la presencia de las fibras cerámicas, incrementan la fracción de fase polar β del polímero en los compósitos, la cual para el conjunto de muestras obtenidas se encuentra entre a 0.72 y 0.96. La evaluación de las propiedades ferroeléctricas de los compósitos probó que la fase cerámica de BaTiO_3 y polimérica del PVDF se encuentran acopladas. El compósito que exhibió las mejores propiedades ferroeléctricas fue la muestra denominada 1FBTO15-PVDF que presentó una polarización remanente (P_r) de $5.97 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y coercitividad (E_c) de 57.47 kV/cm, que comparadas con la de la fase polimérica son mayores (P_r : $1.17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y E_c : 48.69 kV/cm). También se demostró cualitativamente la respuesta piezoeléctrica del BaTiO_3 y del PVDF. Debido al conjunto de propiedades que estos materiales compuestos presentaron fue posible asumir que una de sus posibles aplicaciones es como transductores, en tecnologías de captación de energía ambiental proveniente de deformaciones mecánicas.

Capítulo I

Introducción



1.1 Introducción

Las demandas de energía a nivel mundial van en aumento, y México no es la excepción. Aunado a la disminución en las reservas de combustibles fósiles, el aumento en la generación de gases de invernadero, así como su efecto sobre el medio ambiente, obliga a la búsqueda de fuentes de energía renovables y el desarrollo de tecnologías para su aprovechamiento. Para ello, algunas tecnologías de captación de energía renovable se han puesto en práctica desde hace algunos años, especialmente en países desarrollados, como lo son las celdas solares y los generadores eólicos. Estas tecnologías han sido probadas con éxito en aplicaciones prácticas, por lo que se les considera en cierto estado de madurez. Por otro lado, presentan la desventaja de un alto costo inicial y difícil acceso por parte de la sociedad. En general, han sido pocos los esfuerzos orientados a la captación de energía en menor escala, proveniente de fuentes de energía renovables, cotidianas y gratuitas, como las vibraciones, gradientes de temperatura, radiación electromagnética y reacciones bioquímicas, entre otras.

En este contexto, se plantea el desarrollo de nuevos compósitos 1-3 de fibras de titanato de bario (BaTiO_3) embebidas en el polímero electroactivo poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), los cuales podrían funcionar como transductores, al convertir la energía mecánica en energía eléctrica utilizable, gracias a las propiedades estructurales y ferroeléctricas que presentan sus componentes, y que combinadas resultan ser mejores. La conectividad 1-3 del cerámico y del polímero, además de permitir el acoplamiento entre estos materiales, podría ser la adecuada para soportar las deformaciones mecánicas a las cuales se debe someter a los compósitos para generar un voltaje útil en tecnologías de captación de energía ambiental.

Este trabajo se limita al estudio de las propiedades estructurales y ferroeléctricas de los compósitos 1-3 BaTiO_3 -PVDF y de sus respectivos componentes, ya que éstas son la base de su posible aplicación como transductores.

Capítulo II

Antecedentes



2.1 Captación de energía

El concepto de “captación de energía” hace referencia al proceso de captura, almacenamiento y posterior uso de la energía eléctrica obtenida tras su transformación a partir de fuentes de energía térmica, química, biológica o mecánica provenientes del medio ambiente (energía ambiental).

Los captadores de energía son dispositivos fabricados a partir de materiales inteligentes, que preferentemente deben asegurar un largo periodo de vida y un bajo costo de mantenimiento. Su misión es suministrar energía de manera intermitente, siendo útiles en un gran número de aplicaciones, incluyendo sensores inalámbricos, dispositivos portátiles, dispositivos auto-recargables, etc [1]. Los captadores de energía funcionan como transductores, los cuales según el fenómeno físico que presentan pueden transformar una señal de entrada (como deformaciones) en una señal de salida (como una diferencia de potencial) de fácil medición; en otras palabras, convierten una acción en una señal. En la fig. 2.1, se ilustra el mecanismo de transducción (conversión de un tipo de señal en otra) de los captadores de energía, a través de un material inteligente.

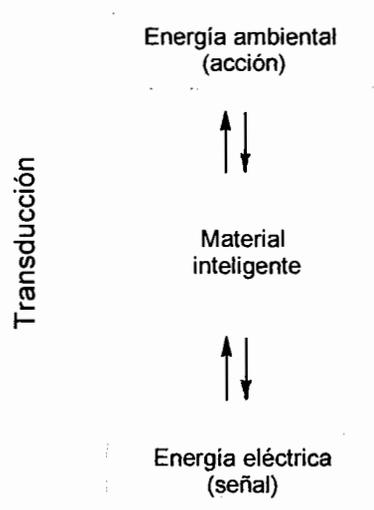


Figura 2.1. Mecanismo de transducción en los materiales inteligentes.



2.2 Materiales inteligentes

Los denominados materiales inteligentes son aquellos sistemas de naturaleza metálica, cerámica o polimérica, cuyas características de diseño y fabricación les permiten responder ante un estímulo externo de manera controlada, cumpliendo el objetivo para el cual fueron desarrollados. Tales sistemas presentan una característica en común, la habilidad de convertir un tipo de energía en otra. Entre ellos se encuentran los materiales que transforman la energía mecánica en energía: eléctrica, térmica, magnética, y química [2]. Algunos ejemplos de estos tipos de materiales se muestran en la fig. 2.2.

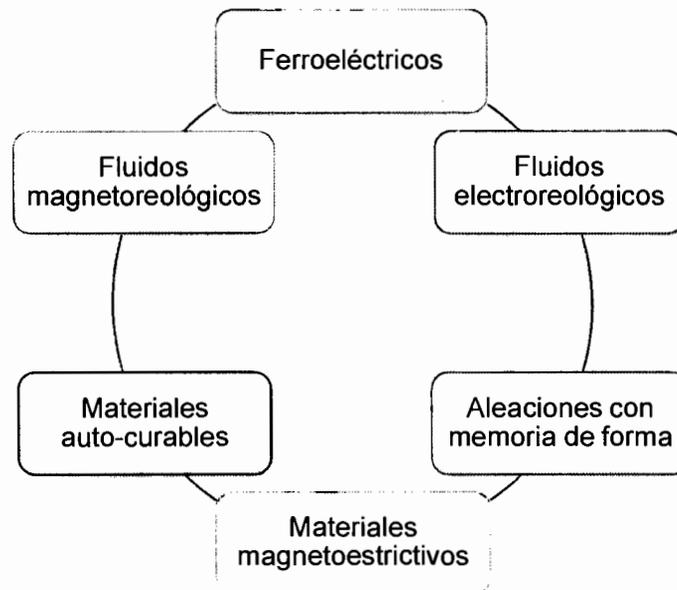


Figura 2.2. Clasificación de materiales inteligentes.

Una de las aplicaciones más relevantes de estos materiales, es en la fabricación de dispositivos de captación de energía. En esta aplicación, los ferroeléctricos (que son piezoeléctricos y piroeléctricos) destacan del resto de los materiales inteligentes debido a que pueden funcionar como transductores, además de que la energía mecánica necesaria para su transformación a energía eléctrica puede ser obtenida a partir de fuentes simples y comunes, como vibraciones o cambios de temperatura [3].



2.2.1 Materiales ferroeléctricos

El fenómeno ferroeléctrico se evidenció por primera vez en el año de 1921 por Joseph Valasek, quien demostró que esta inusual propiedad era exhibida por la sal de Rochelle ($\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [4, 5]. El término “ferroeléctrico” fue propuesto como analogía a los materiales “ferromagnéticos”, ya que éstos muestran un comportamiento similar (bajo un fenómeno distinto) [6]. Los materiales ferroeléctricos son definidos como aquellos sistemas que presentan “polarización espontánea”, es decir, polarización en ausencia de un campo eléctrico (E); los dipolos eléctricos (agrupados en regiones conocidas como dominios) de estos materiales pueden ser reorientados en la dirección del campo (fig. 2.3) [7].

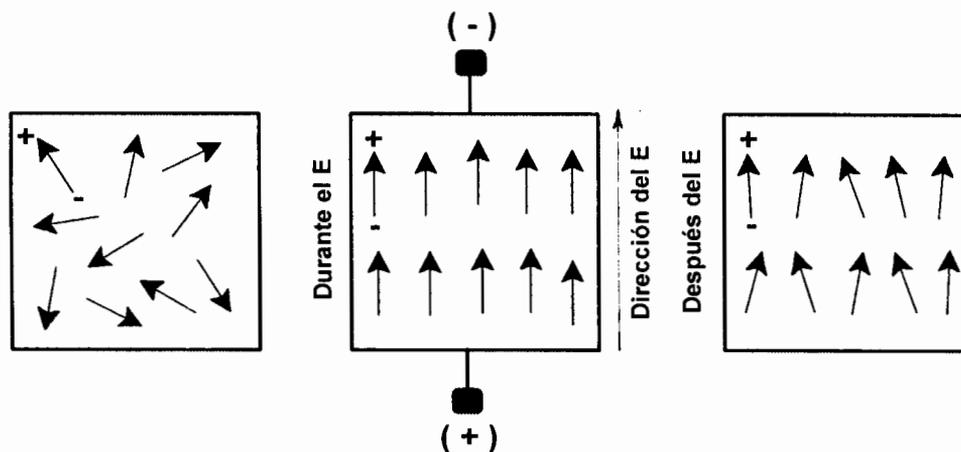


Figura 2.3. Comportamiento de un material ferroeléctrico ante un campo eléctrico (E).

Un material ferroeléctrico puede ser identificado a partir de su lazo de histéresis (fig. 2.4), el cual queda trazado por la polarización (P) del material conforme se aplica un campo eléctrico. En un inicio los dipolos del material se van alineando paralelamente hacia la dirección del campo, y una vez que se encuentran completamente orientados (hacia la misma dirección) se alcanza la polarización de saturación (P_s). Si el campo se reduce a cero algunos dipolos permanecerán alineados, existiendo polarización remanente (P_r). Al aplicar el campo en sentido contrario los dipolos son forzados a reorientarse y cuando el número de dominios en una dirección igualan al número de dominios en dirección opuesta se presenta



el campo coercitivo (E_c). Incrementando el campo en esta misma dirección se llega a la polarización de saturación negativa ($-P_s$) [8].

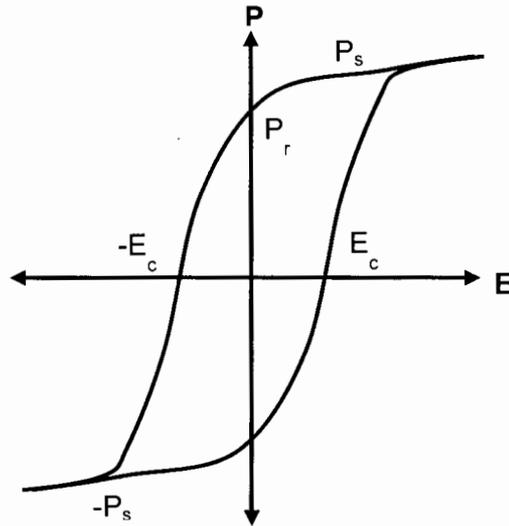


Figura 2.4. Lazo de histéresis típico de los ferroeléctricos.

La ferroelectricidad es asociada a sistemas cristalinos no centrosimétricos, los cuales presentan una transición térmica denominada temperatura de Curie (T_c). Por encima de la T_c el material sufre un cambio en su estructura cristalina, perdiendo la capacidad de polarizarse (se vuelve "paraeléctrico") [9].

Los ferroeléctricos pertenecen a la familia de los materiales dieléctricos (distinguidos por su capacidad de aislar corriente eléctrica) (fig. 2.5), los cuales pueden presentar propiedades eléctricas como [10-12]:

- Piezoelectricidad (del griego *piezein*: presionar): Descubierta en 1880 por los hermanos Pierre y Jacques Curie, es definida como la polarización eléctrica que crea un voltaje como respuesta ante la deformación del material. Este fenómeno también ocurre a la inversa, es decir, al aplicar cierto voltaje al material se lleva a cabo su deformación mecánica.
- Piroelectricidad (del griego *pyro*: fuego): Descubierta en 1824 por David Brewster, esta propiedad hace referencia al voltaje producido ante un cambio



en la temperatura del material, como consecuencia de su polarización al expandirse o contraerse.

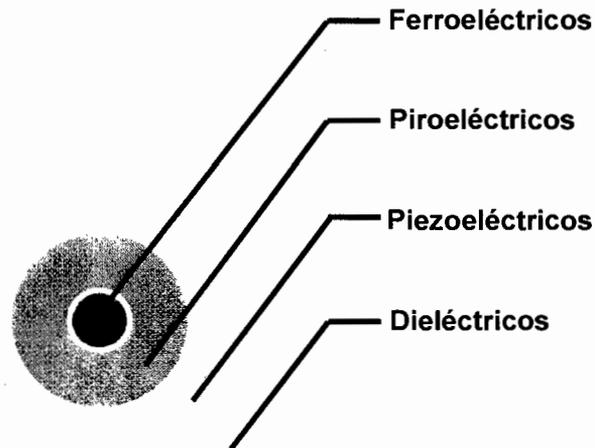


Figura 2.5. Familia de los materiales dieléctricos.

Los materiales ferroeléctricos, son empleados principalmente en tres grandes áreas tecnológicas debido a tres de sus peculiares características [13]:

- (1) Como resultado de su polarización eléctrica espontánea son utilizados como memorias de almacenamiento de información binaria, en la que direcciones opuestas de polarización representan el 1 o el 0.
- (2) Debido a que la polarización eléctrica se encuentra acoplada a su estructura poseen la capacidad de convertir la energía mecánica en energía eléctrica (y viceversa), por lo que son ampliamente utilizados como transductores (actuadores y sensores).
- (3) Por las grandes permitividades que presentan son utilizados como capacitores.

Entre los ferroeléctricos conocidos, el titanato de bario (BaTiO_3) es uno de los cerámicos de mayor importancia tecnológica, mientras que por el lado de los polímeros destaca el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) [14-16].



2.2.1.1 Titanato de bario

El titanato de bario BaTiO_3 fue descubierto durante la segunda guerra mundial y de manera independiente en Estados Unidos, Rusia y Japón. Los reportes iniciales de este material se basaron en el dopaje de TiO_2 con BaO . En 1945 por Wul y Goldman (Rusia) y 1946 por Von Hippel (Estados Unidos), se demostró que este material es ferroeléctrico; lo cual fue un hallazgo muy importante, pues fue el primer cerámico conocido en mostrar esta cualidad [17, 18].

El titanato de bario pertenece a la familia de las perovskitas cuya fórmula general es del tipo ABO_3 , donde "A" representa al ion divalente de bario (Ba^{2+}) y "B" al ion tetravalente de titanio (Ti^{4+}). A temperatura ambiente este óxido ternario presenta una celda unidad tipo perovskita tetragonal, tal como la que se muestra en la fig. 2.6, cuyos vértices son ocupados por los iones Ba^{2+} , los iones de las caras corresponden al O^{2-} , mientras que en el centro se encuentra al ion Ti^{4+} , el cual se encuentra coordinado octahedricamente con los aniones del oxígeno. Esta fase cristalina no presenta centro de simetría pues el ion metálico central se encuentra desplazado respecto a los iones O^{2-} , por lo que su celda unidad exhibe polarización (misma que puede ser reorientada mediante la aplicación de un campo eléctrico) [19, 20]. Debido a ello muestra excelentes propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas y piroeléctricas [21].

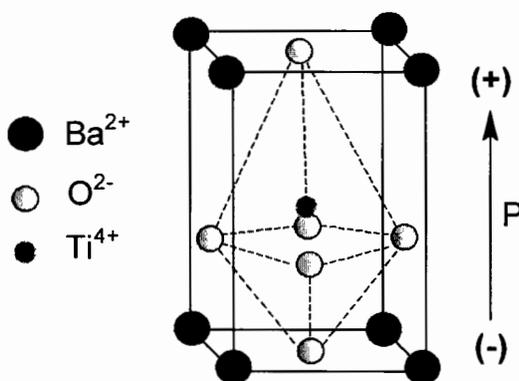


Figura 2.6. BaTiO_3 : celda unidad tipo perovskita tetragonal.



Por encima de su T_c ($130\text{ }^\circ\text{C}$), el BaTiO_3 es paraeléctrico, su fase cristalina cambia a cúbica. En esta fase los iones O^{2-} coinciden con el ion Ti^{4+} , lo que ocasiona que su celda unidad no exhiba polaridad. Por debajo de los 0 y $-90\text{ }^\circ\text{C}$ se presentan las fases cristalinas ortorrómbica y romboédrica respectivamente. Al igual que la fase tetragonal presentan polarización, pero en distintas direcciones [22]. En la fig. 2.7 se muestran las fases cristalinas descritas.

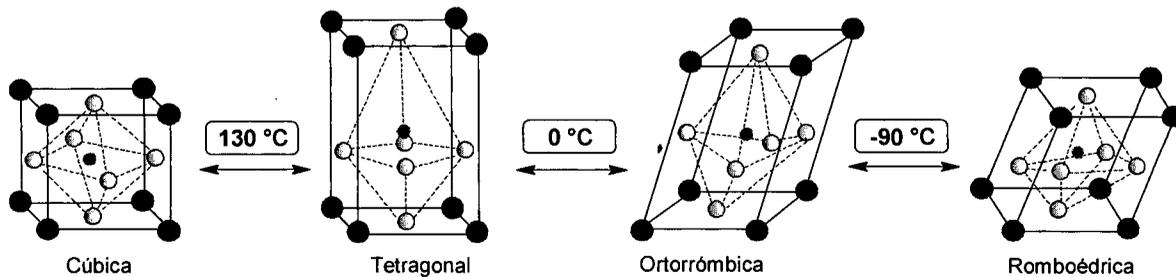


Figura 2.7. Fases cristalinas del BaTiO_3 en función de la temperatura.

Siendo así, cada arreglo cristalino es responsable de un comportamiento eléctrico diferente. La fase de mayor interés tecnológico suele ser la tetragonal. Por otro lado (y aunque muestren polarización) las fases ortorrómbica y romboédrica no son importantes comercialmente debido a las bajas temperaturas a las que se presentan, mientras que la fase cúbica suele ser utilizada debido a que muestra las mayores constantes dieléctricas [23].

El BaTiO_3 es comúnmente sintetizado bajo el método cerámico tradicional, sin embargo este método no resulta ser siempre el adecuado, sobre todo para aplicaciones en las que se requieren productos de tamaños nanométricos. Por lo que se han utilizado diversas rutas alternas al proceso convencional, las cuales permiten la obtención de óxidos inorgánicos con mejores características estructurales, entre ellas destaca el método sol-gel [24, 25].

En la tabla 2.1, se muestran algunas de las constantes eléctricas más comunes de este material.



Tabla 2.1. Constantes eléctricas correspondientes al BaTiO₃.

Material	Cte. dieléctrica relativa	Cte. piezoelectrica (pc/N)		Cte. piezoelectrica (mV*m/N)		Ref.
	ϵ / ϵ_0	d_{33}	d_{31}	g_{33}	g_{31}	
BaTiO ₃	1700	190	-78	12.6	-6.8	[26]

Para ambos coeficientes d y g , el primer subíndice se refiere a la dirección del campo eléctrico o polarización y el segundo subíndice indica la dirección de la deformación mecánica o esfuerzo.

2.2.1.2 Poli(fluoruro de vinilideno)

En la búsqueda de nuevos materiales que además de poseer la capacidad de polarizarse presentaran propiedades mecánicas que la mayoría de los cerámicos carecen (ligereza, flexibilidad, capacidad de tomar formas complejas etc.), en 1960 Kawai demostró por primera vez que el poli(fluoruro de vinilideno) exhibía buenas propiedades piezoelectricas, lo que originó que tiempo después Bergman indagara en la ferroelectricidad de este polímero [27, 28].

El poli(fluoruro de vinilideno), conocido por su acrónimo como PVDF, es el polímero hidrofluorocarbonado producto de la reacción de adición del 1,1-difluoroeteno, fig 2.8 a). Su estructura macromolecular consiste en el arreglo consecutivo de la unidad monomérica representada en la fig. 2.8 b), cuya composición química consiste básicamente en dos átomos de carbono unidos covalentemente, en donde uno se encuentra enlazado a dos átomos de hidrógeno y el otro a dos átomos de flúor [29, 30].

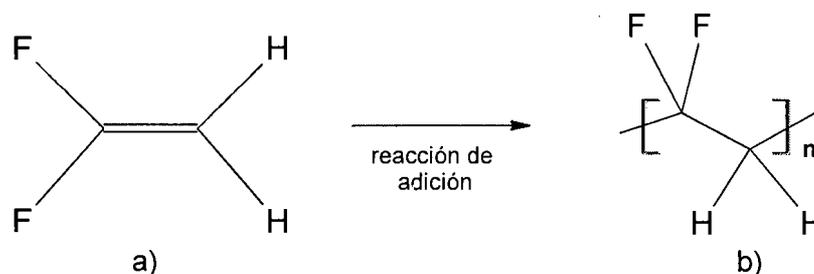


Figura 2. 8. Estructura química: a) 1,1-difluoroeteno y b) el PVDF.



Como se puede observar, este homopolímero posee una estructura química intermedia entre el poli(etileno) (PE) $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)-}_n$ y el poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) $\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)-}_n$, su simplicidad le otorga flexibilidad (tanta como el PE) y restricciones estereoquímicas (como las vistas en el PTFE) a la cadena principal [31]. Debido a estas características estructurales, el PVDF puede fácilmente ordenarse en cristales lamelares rodeados por regiones no ordenadas (amorfas), las cuales corresponden aproximadamente al 50 % de la masa total del homopolímero, dependiendo de su método de obtención, procesado, historial térmico, etc [32].

Según la literatura, el PVDF en el estado cristalino puede presentar cuatro fases cristalinas conocidas principalmente como α , β , γ , y δ , en función de la configuración carbono-carbono "C-C" trans (T) o gauche (G) (fig. 2.9) a lo largo de la cadena polimérica y su celda unidad [33-35].

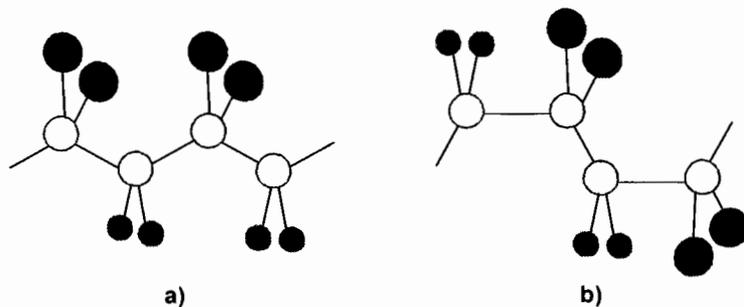


Figura 2.9. Configuraciones C-C tipo (a) trans y (b) gauche.

La fase cristalina α posee una configuración TGTG(-) y una celda unidad tipo ortorrómbica. A pesar de la diferencia de electronegatividades del enlace C-F, esta fase no presenta polaridad debido a que su arreglo cristalino propicia la anulación de los momentos dipolares asociados a las moléculas del polímero. La fase α no es ferroeléctrica ni piezoeléctrica y es obtenida a partir de la cristalización en fundido del PVDF. Por otro lado, la fase cristalina β posee una configuración TT en forma de zigzag y una celda unidad tipo ortorrómbica. Gracias a su arreglo cristalino presenta dipolos moleculares, los cuales son responsables del comportamiento ferroeléctrico y piezoeléctrico del PVDF. Esta fase es



comunmente obtenida al someter al polímero en fase α ó γ a deformaciones físicas. La fase cristalina β posee una configuración TTG(-)TTTGT y una celda unidad monoclinica; esta fase presenta polaridad pero no al mismo nivel que la β , y surge al tratar térmicamente a altas temperaturas las fases α o δ . Por último la fase δ es una distorsión de la α y es obtenida al aplicarle un campo eléctrico a esta fase no polar, además contrario a ella presenta momentos dipolares [36]. Todas estas fases se ilustran en la fig. 2.10, donde se muestran las configuraciones C-C del polímero respecto a dos ejes de su celda unidad, asumiendo que el tercero es ortogonal a los dos ejes.

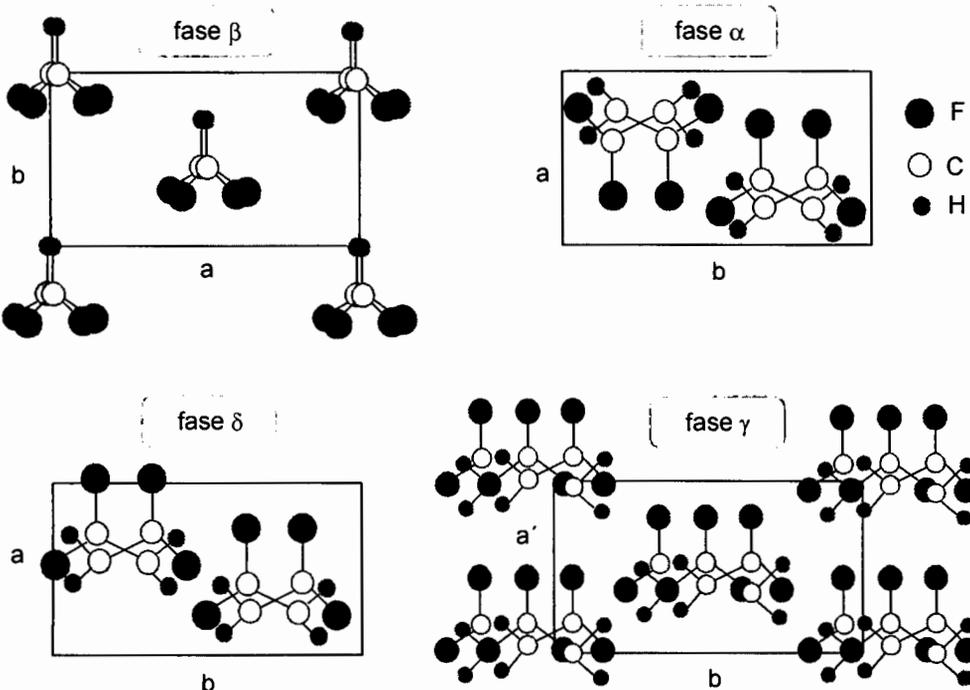


Figura 2.10. Fases cristalinas correspondientes al PVDF.

De las fases cristalinas descritas, la fase β es la de mayor importancia en aplicaciones tecnológicas [37]. Su carácter ferroeléctrico y piezoeléctrico, además de la presencia de dipolos moleculares, es adjudicado a tres factores [38]:

- 1) La capacidad de orientar los dipolos moleculares.
- 2) La habilidad de sostener la orientación de los dipolos moleculares, una vez



alcanzada la orientación.

3) La capacidad del polímero de someterse a grandes deformaciones mecánicas.

Como se mencionó anteriormente, la fase β del PVDF suele ser obtenida por deformaciones mecánicas, sin embargo es común que existan remanentes de otras fases, por lo que resulta de interés conocer los métodos y condiciones óptimas para obtener esta fase en el mayor porcentaje posible, de preferencia sin tener una mezcla de distintas fases que pudieran afectar las propiedades totales del polímero. En este contexto, Ramasundaram et al.[39] reportaron la obtención de películas de PVDF con un alto contenido en fase β , a partir de la técnica de recubrimiento por centrifugado a temperaturas controladas. Por otro lado Chinaglia et. al [40] demostraron que la formación de la fase polar β es favorecida a partir de la cristalización del PVDF en solución (utilizando como solvente DMF), bajo una temperatura de 60 °C; estos resultados concuerdan con los obtenidos por Branciforti et al. [41] quienes obtuvieron películas del polímero, en fase β , bajo un procedimiento similar.

En la tabla 2.2, se muestran algunas de las constantes eléctricas más comunes de este material.

Tabla 2.2. Constantes eléctricas correspondientes al PVDF.

Material	Cte. dieléctrica relativa	Cte. piezoeléctrica (pc/N)		Cte. piezoeléctrica (mV*m/N)		Ref.
	ϵ / ϵ_0	d_{33}	d_{31}	g_{33}	g_{31}	
PVDF	13	-33	24	-339.0	-240	[42]

Para ambos coeficientes d y g , el primer subíndice se refiere a la dirección del campo eléctrico o polarización y el segundo subíndice indica la dirección de la deformación mecánica o esfuerzo.



2.3 Compósitos

En un amplio sentido, el término “compósito” hace referencia a un sistema integrado por más de un material y cuyas propiedades físicas y mecánicas difieren a las de sus constituyentes con el propósito de obtener una propiedad intermedia o bien una combinación de propiedades [43]. Entonces, los materiales compuestos o compósitos son materiales multifuncionales que presentan propiedades únicas que pueden ser diseñadas y ajustadas a los requerimientos especiales de una aplicación particular.

En un compósito se pueden encontrar dos elementos básicos, denominados fase dispersa (carga) y fase continua (matriz). Cada fase puede estar conectada a sí misma espacialmente ya sea en una, dos o tres dimensiones. En un sistema bifásico hay diez diferentes combinaciones de conectividad de fase, lo cual es usualmente indicado usando dos dígitos, denotando la conectividad de la carga y de la matriz en ese orden. Estas son las conectividades 0-0, 0-1, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3 y 3-3 [44]. Algunas de las combinaciones más comunes se representan en la fig. 2.11, usando un cubo como el bloque de construcción. El compósito 0-0 está incluido como referencia.

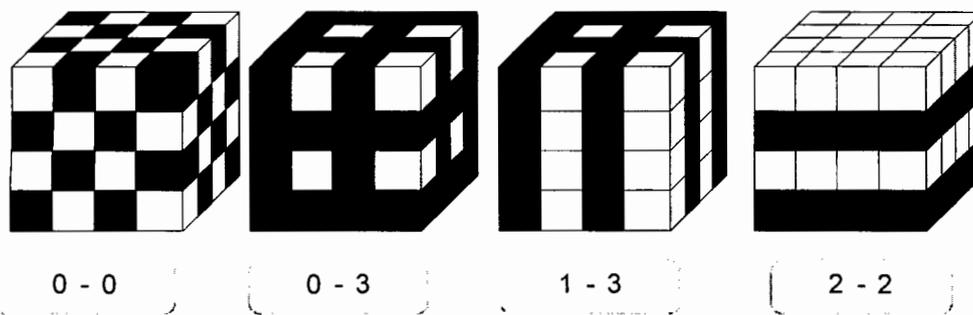


Figura 2.11. Patrones de conductividad de un sistema bifásico.

Dentro de los materiales compuestos, se encuentran aquellos en los que la fase dispersa corresponde a un cerámico y la fase continua a un polímero, estos son denominados compósitos cerámico-poliméricos. Una de las tantas aplicaciones en



las que pueden incorporarse (de acuerdo a sus propiedades), es en las tecnologías de captación de energía. En este contexto, Chen et al. [45] han demostrado exitosamente la fabricación de un nanogenerador de energía a partir de compósitos 1-3 (un material unidimensional inmerso en una matriz de tres dimensiones) utilizando nanofibras de titanato-zirconato de plomo (PZT, PbZrO_3) inmersas en una matriz de poli(dimetil siloxano) (PDMS) sobre sustratos de silicio (fig. 2.12). Por otro lado, Park et al. [46] se adjudican la fabricación del primer nanogenerador piezoeléctrico de BaTiO_3 , a partir de bloques de la perovskita embebidos en una matriz de PDMS, que también conforman un compósito con conectividad 1-3. En estos materiales compuestos, la fase cerámica aporta las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas al compósito, mientras que el polímero proporciona buenas propiedades mecánicas, sin embargo, existe la posibilidad de desarrollar compósitos en las que el polímero aporte también propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas. Aun así, son pocos los trabajos reportados en la obtención de compósitos 1-3 BaTiO_3 -PVDF [47, 48].

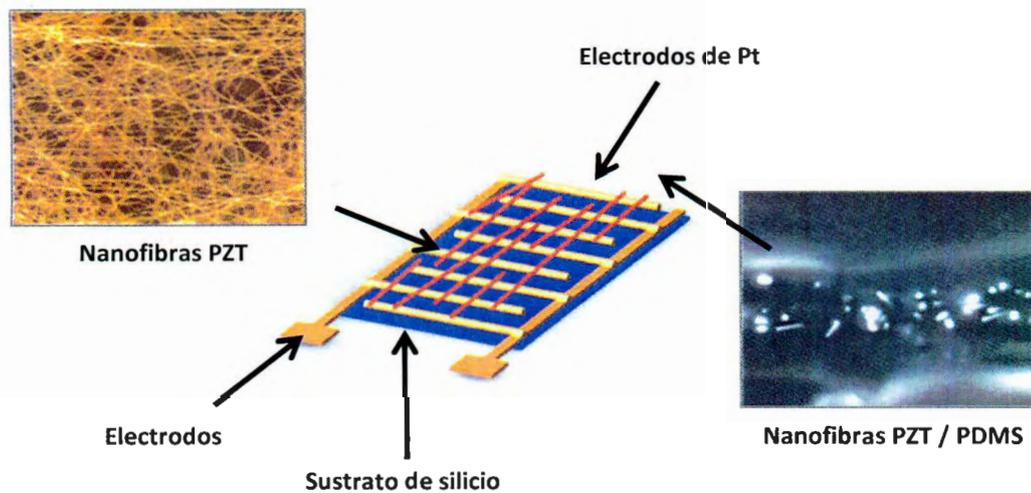


Figura 2.12. Nanogenerador de nanofibras de PZT inmersas en PDMS [45].



2.4 Método sol-gel

En las últimas dos décadas, el método sol-gel ha sido una de las técnicas de “química húmeda” (denominada así por el uso de solventes) más empleadas en la obtención de óxidos a nanoescala debido a que sus productos presentan formas, tamaños y composiciones bien definidas [49-51]. El concepto sol-gel hace referencia a dos términos “sol” y “gel”, donde el primero hace alusión a una suspensión de partículas coloidales en fase líquida o bien a un conjunto de moléculas dispersas en solución, y el segundo a una red tridimensional, que dependiendo del tipo de “sol” puede ser coloidal o polimérica [52].

La solución de partida consiste en sales metálicas inorgánicas o alcóxidos (en la relación molar adecuada) dispersos en un solvente orgánico. Durante el proceso de sol-gel se involucran dos reacciones químicas, la hidrólisis del precursor y su posterior condensación (fig. 2.13). La adición de H₂O a la solución de partida promueve la reacción de hidrólisis, produciendo el hidróxido (MOH) y alcohol (ROH) correspondientes al metal y al grupo alquilo presentes, en esta etapa se genera el “sol”. La acidez o basicidad de la suspensión (o solución) promueve la reacción de condensación entre dos especies metálicas hidroxiladas, formando una red polimérica con los cationes metálicos de interés acomplejados en su estructura. En esta etapa se genera el “gel”.

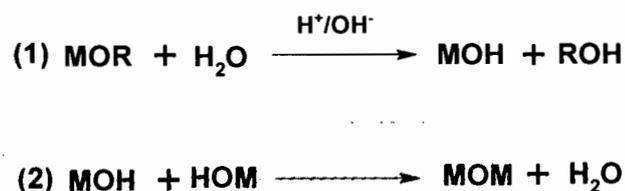


Figura 2.13. Reacciones de 1) hidrólisis y 2) condensación en el método sol-gel.

Cuando se desea obtener óxidos mixtos, se parte de dos o más alcóxidos diferentes en función de las especies metálicas de interés. Sin embargo, estos alcóxidos suelen presentar una reactividad distinta entre sí, lo cual trae consigo



que una especie se hidrolice y condense primero. La menos reactiva reaccionará al último, recubriendo los productos de condensación del más reactivo, formando un producto segregado. Aun así, existen opciones útiles para solucionar estos inconvenientes [52, 53]:

- Cambiar el alcóxido: Actualmente, existe una gran variedad de alcóxidos disponibles para su compra, por lo que es posible elegir un alcóxido que presente una reactividad adecuada.
- Modificación química: Se puede llevar a cabo la sustitución de los grupos alcoxi (-OR) de la especie más reactiva, por algún ligando como ácido acético o acetilcetona para disminuir su reactividad.
- Disminuir las velocidades de reacción: la hidrólisis de los alcóxidos se lleva a cabo al introducir agua debida a la humedad atmosférica o disminuyendo la temperatura de síntesis.

Independientemente del tipo de óxido a obtener, el método sol-gel presenta las siguientes ventajas [54, 55]:

- Alta homogeneidad y elevada pureza obtenida a través de un mezclado a nivel molecular en solución.
- No requiere de un control estricto de tiempo y condiciones durante el proceso, pues aun así se obtienen muestras homogéneas.
- Una alta posibilidad de obtener formas útiles además de polvos, como películas delgadas y fibras de tamaños nanométricos.

En referencia a este último punto, el método ha sido complementado con técnicas como el recubrimiento por centrifugado y electrohilado para obtener películas delgadas y fibras respectivamente (fig. 2.14), dando lugar a una gran diversidad de óxidos inorgánicos, entre ellos el BaTiO_3 [56-60].

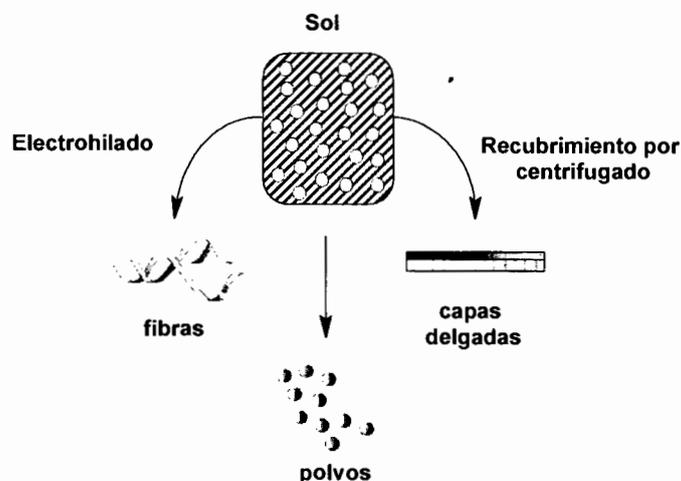


Figura 2.14. Obtención de productos con formas útiles por el método sol-gel.

2.5 Electrohilado

El electrohilado (electrospinning en inglés) es una técnica simple y versátil que permite la obtención de fibras a partir de un polímero fundido o en solución. Los diámetros de las fibras fabricadas pueden variar desde algunos nanómetros a varios micrómetros [61]. La atracción principal de la obtención de fibras consiste en que a diferencia de las formas convencionales como partículas, y otras nanoestructuras (whiskers, nanorods, nanotubos y nanoalambres), las fibras son sistemas continuos que presentan gran área superficial, además de buenas propiedades mecánicas [62].

El proceso involucrado en la vía de producción de fibras mediante electrohilado requiere de un equipo conformado principalmente por: 1) Una fuente de alto voltaje conectada a tierra, 2) un hilador, contenedor de la solución precursora (usualmente una jeringa, con una aguja de un diámetro pequeño) con o sin una bomba de control de flujo y 3) una superficie conductora (estacionaria o rotatoria) conectada a tierra [63]. El sistema formado por estos elementos, se muestra en la fig. 2.15.

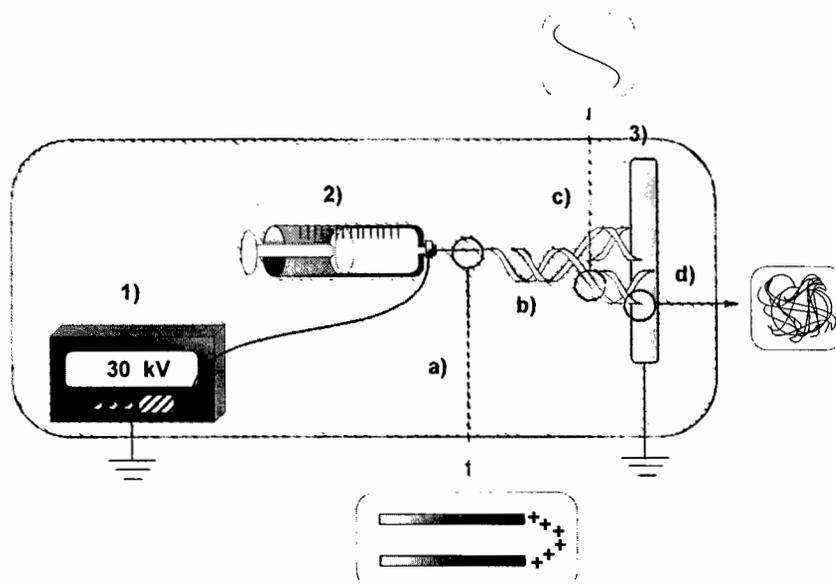


Figura 2.15. Equipo de electrohilado: componentes y funcionamiento.

Mediante el aparato señalado, la transformación de la solución precursora en fibras ocurre cuando el líquido es expulsado en forma de chorro capilar desde el vértice de un menisco electrificado, que adopta la forma de un cono de Taylor (fig. 2.15 a) cuando es aplicado cierto voltaje entre la aguja del contenedor y el conductor conectado a tierra. Este chorro, muy delgado, es fuertemente atraído hacia la superficie colectora (debido a la diferencia de potencial entre el chorro y la superficie) sufriendo elongación y presentando un movimiento caótico de manera giroscópica (fig. 2.15 b), lo que ocasiona la evaporación del solvente produciendo una fibra fina y larga (fig. 2.15 c). Finalmente la fibra cargada se deposita aleatoriamente sobre el colector (fig. 2.15 d) [64].

Cabe mencionar que el voltaje aplicado debe ser lo suficientemente alto para vencer la tensión superficial del precursor, produciendo así el chorro que viajará hacia la superficie colectora; si la viscosidad del fluido a utilizar no es la adecuada (demasiado baja) se producirá la ruptura de éste en gotas, también conocida como atomización, por lo cual la formación de las fibras no será posible [65].

Al igual que cualquier otro proceso, existen variables en la técnica que pueden ser modificadas con el propósito de obtener productos con ciertas características



morfológicas [66]. A continuación se hace mención a algunas de ellas y cómo es que afectan la forma de las fibras:

- Al incrementar la velocidad de flujo de la solución precursora o el fundido se incrementa el diámetro de las fibras, pero si la velocidad es excesiva las fibras tendrán un diámetro inconsistente.
- En la mayoría de los casos, al incrementar la distancia entre la aguja del hilador (la jeringa) y la superficie colectora (electrodos) se disminuye el diámetro de las fibras, pero al aumentar demasiado esta distancia se provocara su ruptura.
- Al incrementar el voltaje se disminuye el diámetro de las fibras, pero un voltaje desmesurado resultará en la ruptura de éstas.
- Al incrementar la concentración de la solución precursora se incrementa el diámetro de las fibras.
- Al incrementar la tensión superficial de la solución, se disminuye el diámetro de las fibras.

El proceso de electrohilado, a un nivel “básico”, es sencillo, sin embargo el diseño y producción de fibras con características muy específicas requiere el control de un amplio intervalo de parámetros, como los ya mencionados [67].

Durante los primeros años de su invención, la técnica de electrohilado había sido empleada primordialmente para fabricar fibras poliméricas, sin embargo en los últimos diez años se han logrado obtener una gran variedad de fibras cerámicas [68]. Para ello se conjunta esta técnica con el método sol-gel, mezclando los precursores organometálicos convencionales con un polímero (en un disolvente afín), de tal manera que la solución resultante sea lo suficientemente viscosa para ser sometida a campos eléctricos elevados [69].

En particular, los investigadores que han trabajado con la técnica de electrohilado



y el método sol-gel en la obtención de fibras cerámicas de BaTiO_3 (Yuh et al. [70, 71], McCann et al.[72], Li et al.[73], Lee et al. [74], Corral et al. [47, 75] y Sahoo & Panda [76]) reportan el uso de la poli(vinilpirrolidona) PVP (fig. 2.16) para conformar las fibras, además claro de los precursores organometálicos adecuados.

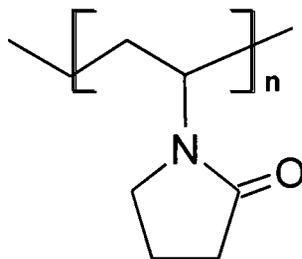


Figura 2.16. Estructura química de la poli(vinilpirrolidona) PVP.

Debido a que los estudios del BaTiO_3 en forma de fibras son relativamente recientes, sigue siendo un campo abierto en investigación tanto en su obtención como en sus propiedades.

2.6 Recubrimiento por centrifugado

El recubrimiento por centrifugado (spin-coating por su nombre en inglés), es una técnica sencilla y eficaz utilizada para formar películas cerámicas y/o poliméricas (de nm a μm) sobre superficies planas, conocidas como sustratos, a partir de un material en solución. El método requiere de un equipo llamado “spin-coater” cuyo principal componente es un disco giratorio, en el cual se coloca el sustrato. El proceso involucrado es simple y puede ser dividido en cuatro etapas (fig. 2.17) [77-79]:

- a) Depósito: se coloca una cantidad en exceso del material a depositar (en solución) sobre el sustrato, con la finalidad de evitar discontinuidades en la película a formar debido a la posible y prematura evaporación del solvente.
- b) Inicio del movimiento centrífugo: comienza el movimiento centrífugo (giratorio)



de la superficie, provocando así que la solución se distribuya completamente sobre el sustrato.

- c) Inicio de la migración del solvente: el solvente en exceso empieza a migrar de la solución, adelgazando así el espesor del material, hasta que su consistencia sea tal que se resista al movimiento centrífugo de la superficie giratoria del spin-coater.
- d) Evaporación: es la parte final del proceso, aquí se evapora totalmente el solvente de la solución como consecuencia de la fuerza centrífuga presente durante el proceso.

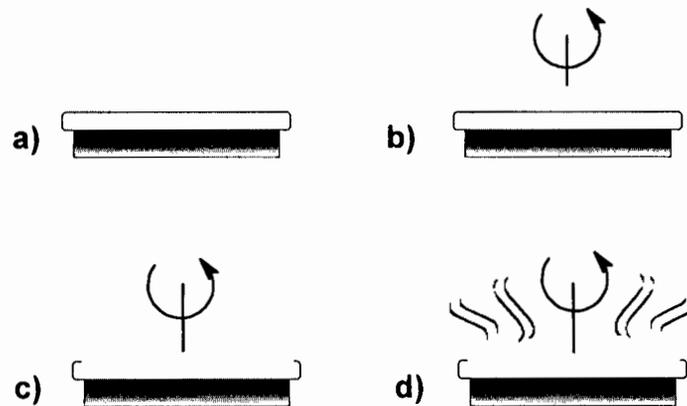


Figura 2.17. Etapas del proceso involucrado en la técnica recubrimiento por centrifugado: a) depósito, b) inicio del movimiento centrífugo, c) inicio de la migración del solvente y d) evaporación.

El espesor de la película formada, se encuentra en función de variables como la velocidad, tiempo de giro, volatilidad del solvente y viscosidad o concentración de la solución.

Capítulo III

Objetivos e hipótesis



3.1 Objetivo general

Obtener y caracterizar compósitos cerámico-poliméricos 1-3, a partir de las fases ferroeléctricas del titanato de bario y del poli(fluoruro de vinilideno).

3.2 Objetivos específicos

1. Obtener fibras cerámicas ferroeléctricas de BaTiO_3 por la técnica de electrohilado, haciendo uso del método de sol-gel.
2. Obtener compósitos 1-3 al embeber las fibras cerámicas en el polímero ferroeléctrico PVDF, con la técnica de recubrimiento por centrifugado.
3. Realizar la caracterización estructural y morfológica tanto de las fibras de BaTiO_3 y del PVDF como de los compósitos 1-3 de BaTiO_3 -PVDF, así como la evaluación de sus propiedades ferroeléctricas.

3.3 Hipótesis

Se logrará acoplar fibras cerámicas de BaTiO_3 en una matriz polimérica de PVDF, generando compósitos 1-3. El comportamiento ferroeléctrico de estos materiales compuestos será el resultado de la conectividad de la fase cerámica y polimérica electroactiva, así como de la interacción entre los momentos dipolares asociados a cada fase.

Capítulo IV

Desarrollo experimental



4.1 Obtención de las fibras cerámicas de BaTiO₃ por medio de la técnica de electrohilado en conjunto con el método sol-gel

En los siguientes puntos se detalla el procedimiento llevado a cabo para obtener las fibras cerámicas de BaTiO₃ mediante la técnica de electrohilado en conjunto con el método sol-gel.

4.1.1 Preparación de la solución polimérica precursora tipo sol-gel

En una balanza analítica se pesó acetato de bario (Ba(CH₃CO₂)₂, 99 %, Alfa Aesar), se transfirió a un vial de vidrio y se le agregó un volumen de ácido acético glacial en una relación molar 1:10 (CH₃CO₂H, 99.8 %, Sigma-Aldrich). La mezcla resultante se calentó y agitó por 30 minutos a 60 °C en una parrilla de agitación y calentamiento. A esta solución se le añadió el volumen de 2-metoxietanol anhidro (CH₃O(CH₂)₂OH, 99.8 %, Sigma-Aldrich) requerido para obtener una solución 1M (respecto a la cantidad de acetato de bario pesada). Paralelamente, en otro vial, se pesó butóxido de titanio (Ti(O(CH₂)₃CH₃)₄, 97 %, Sigma-Aldrich) sobre el volumen necesario de 2-metoxietanol anhidro para formar también una solución 1M. Esta mezcla se agitó durante 25 minutos. Finalmente se mezcló el contenido de ambos viales, agitando hasta completa disolución y se agregó un 5 % en peso de PVP (M_w: 1,300, 000, Sigma-Aldrich). A esta preparación se le denominó solución polimérica precursora 1M "SP 1M". De igual manera se elaboró una solución el doble de concentrada, agregando el volumen de 2-metoxietanol anhidro requerido para formar una solución 2M. Esta preparación se denominó solución polimérica precursora 2M "SP 2M".

Las cantidades de la sal de bario y el alcóxido de titanio, en una relación molar 1:1, se calcularon para obtener 0.6 g de la fase cerámica de BaTiO₃.

4.1.2 Electrohilado de la solución polimérica precursora

Las muestras de fibras poliméricas precursoras fueron conformadas mediante la técnica de electrohilado (bajo un arreglo vertical) aplicando un voltaje de 15 kV con una distancia entre los electrodos de 10, 15 y 20 cm, para distintos experimentos.



Como electrodos se utilizaron una aguja de acero inoxidable (acoplada a una jeringa que contenía la solución polimérica precursora) y una placa metálica de 15 x 15 cm (cubierta de papel aluminio, Alfa Aesar), conectadas a una fuente de alto voltaje y a tierra, respectivamente. Estos electrodos forman parte del equipo de electrohilado NaBond (fig. 4.1) empleado durante este trabajo de tesis.



Figura 4.1. Equipo de electrohilado NaBond.

Las soluciones poliméricas precursoras SP 1M y SP 2M, se alimentaron a un flujo constante de 0.5 mL/h empleando una bomba de infusión (TC-IV). El tiempo de recolección de fibras fue de 1 hora, por cada muestra, bajo una temperatura controlada de 30 °C.

4.1.3 Sinterización de las fibras poliméricas precursoras

Las muestras correspondientes a las fibras poliméricas precursoras fueron cuidadosamente removidas del papel aluminio colector y transferidas sobre obleas de silicio, para después ser sinterizadas a 900 °C dentro de un horno (Lindberg Blue) durante 2 horas, bajo una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 2 °C/min en atmósfera de aire, durante este proceso se obtiene la fase cerámica de BaTiO₃. Para mayor claridad, en el esquema de la fig. 4.2 se resume el procedimiento empleado para la obtención de las fibras cerámicas, y en la tabla 4.1 se resumen las muestras de fibras obtenidas antes y después del sinterizado.

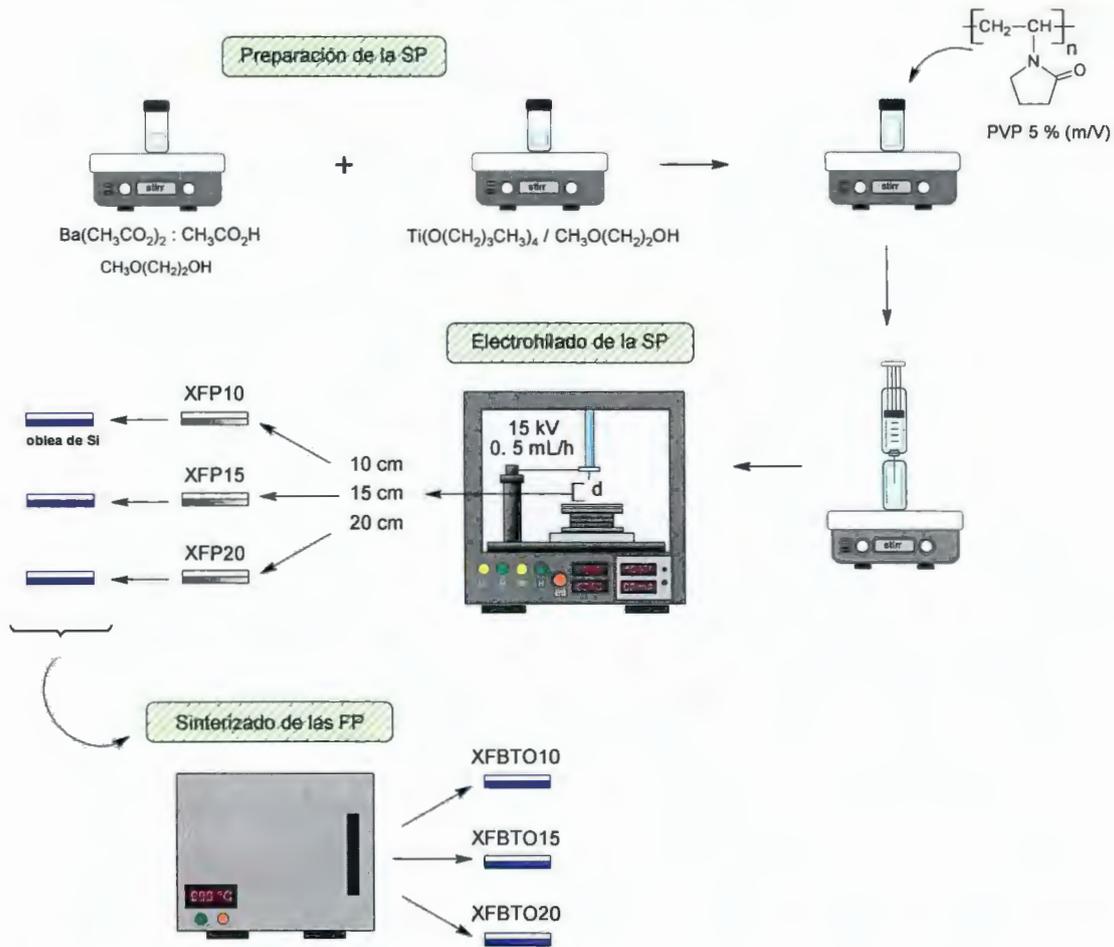


Figura 4.2. Esquema del procedimiento llevado a cabo para obtener las fibras cerámicas de BaTiO₃.

Tabla 4.1. Muestras de fibras obtenidas por electrohilado, antes y después del sinterizado.

fibras poliméricas precursoras	fibras sinterizadas
1FP10	1FBTO10
1FP15	1FBTO15
1FP20	1FBTO20
2FP10	2FBTO10
2FP15	2FBTO15
2FP20	2FBTO20



4.2 Caracterización de las fibras obtenidas

A continuación se describen detalladamente los parámetros empleados en cada una de las técnicas de caracterización utilizadas en el estudio de las fibras obtenidas (antes y después del sinterizado).

4.2.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Mediante FTIR se identificaron los grupos funcionales correspondientes a los precursores organometálicos del BaTiO₃ en las fibras poliméricas precursoras, así como las señales del PVP. Además, se analizaron las muestras correspondientes a las fibras sinterizadas. Se utilizó un equipo Magna IR 550 spectrometer de Nicolet, acoplado a un dispositivo μ -ATR PIKE technologies con punta de cristal de Ge. La zona de barrido estuvo comprendida entre los 4000 y 500 cm⁻¹, con un número promedio de 50 barridos por muestra.

4.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento térmico de las muestras de fibras poliméricas precursoras así como la temperatura de calcinación de las fibras, fueron estudiadas por TGA. Las muestras se sometieron a un programa de temperatura controlada, calentando desde temperatura ambiente hasta los 900 °C (temperatura de sinterización empleada), a una velocidad de 10 °C/min en atmosfera de aire. Se utilizó un equipo TGA 951 de Dupont Instruments.

4.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

La fase cristalina correspondiente a las muestras de fibras sinterizadas se determinó por XRD, para lo cual se empleó un difractómetro SIEMENS D-5000 con radiación de cobre (CuK α) bajo condiciones de trabajo de 25 mA y 35 kV. El intervalo de medición fue de 20 a 80° en la escala de 2 θ , con un paso de 0.08°.

Se utilizó el software *PowderCell 2.4* para refinar los difractogramas, obtener sus parámetros de red (a y c) y calcular su grado de tetragonalidad (c/a). También se calculó su tamaño de cristalita promedio $\langle t \rangle$, para este análisis las señales de



difracción se aproximaron 50 % a una curva de Lorentz y 50 % a una curva de Gauss.

4.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se observó la morfología de las muestras de fibras poliméricas precursoras y fibras sinterizadas a través de SEM, mediante un equipo JEOL JSM-7401F bajo un voltaje de 10 kV. Las muestras fueron previamente recubiertas con aleación Au-Pd durante 40 segundos en una evaporadora Dentun Vacumm Desk II.

El diámetro promedio de las fibras (precursoras y sinterizadas) se calculó a partir de las imágenes obtenidas, midiendo 40 fibras por muestra con el software *ImageJ*.

Las fibras sinterizadas también se analizaron de manera transversal, el grosor de esta capa de fibras se determinó mediante el software *ImageJ*.

4.2.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La estructura y morfología de las muestras de fibras sinterizadas se examinó por TEM. Para ello se utilizó un microscopio electrónico de transmisión modelo TITAN 80-300 kV, marca FEI bajo un voltaje 300 kV. Para preparar la muestra, se dispersó una pequeña cantidad de las fibras cerámicas en isopropanol (empleando un baño de ultrasonido), una gota de esta solución fue depositada sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de lacey carbón.

Las imágenes obtenidas se analizaron por medio del software Digital Micrograph.

4.2.6 Espectroscopia Raman (RS)

Las características estructurales de las muestras de fibras sinterizadas se estudiaron por RS. Se trabajó con un espectrómetro Renishaw in via Raman microscope con un láser de 532 nm, el punto de medición fue enfocado a través de un microscopio OLYMPUS BX41 con una magnificación de 50X. Las muestras fueron dispersadas con etanol sobre una oblea de silicio.



4.2.7 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Se realizó un análisis topográfico de las muestras de fibras poliméricas precursoras y sinterizadas, mediante AFM. Se trabajó con un AFM Dimension 3100, NanoScope IIIa. El tamaño de barrido estuvo comprendido entre 10 y 3 μm , con una velocidad de 0.5 a 1 Hz bajo la modalidad de *Tapping* (contacto intermitente).

Se evidenció la respuesta piezoeléctrica de las fibras cerámicas mediante la modalidad de microscopia de fuerza piezoeléctrica (PFM), empleando el mismo equipo de AFM, pero con una punta Pt-Ir. La diferencia de potencial aplicada entre la muestra y la punta fue de 15 V.

4.3 Obtención de compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO₃-PVDF por medio de la técnica de recubrimiento por centrifugado.

En los siguientes puntos se detallan las actividades realizadas para obtener los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO₃-PVDF a través de la técnica de recubrimiento por centrifugado.

4.3.1 Preparación de sustratos

A partir de láminas de acero inoxidable 316 se cortaron piezas rectangulares de 3.0 x 2.5 cm, las cuales fueron pulidas (usando una lija de agua no. 1200) hasta obtener una superficie lisa. Para limpiar las piezas de acero, se dejaron en acetona, etanol y agua desionizada durante 10 minutos (en cada solvente) en un vaso de precipitado dentro de un baño de ultrasonido. Después cada pieza fue sumergida en una mezcla de H₂SO₄:H₂O₂:H₂O (1:1:1) y enjuagada con agua desionizada.

Para modificar la superficie de los sustratos, se dejaron reposar las piezas de acero (durante 2 horas) en una solución acuosa con pH=3 (acidificada con CH₃CO₂H) al 0.4 % de N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano (C₈H₂₂N₂O₃Si, 97%, Sigma-Aldrich). Posteriormente se enjuagó cada pieza con agua



desionizada, para eliminar los excesos de la solución de silano. Finalmente se les dio un tratamiento térmico a 120 °C durante 2 horas en una estufa, ya que a esta temperatura se forman los grupos silanol que quedan adheridos sobre la superficie a modificar (en este caso el acero), la estructura química de este silanol se muestra en la fig. 4.3. El grupo amino de esta estructura, es más afín a la solución polimérica a depositar.

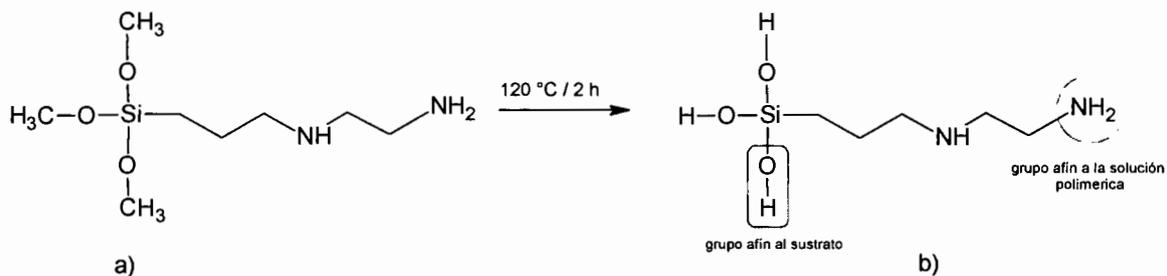


Figura 4.3. Estructura química del a) N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano y del b) N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilanol.

Se eligió sustratos de acero inoxidable debido a que es necesario utilizar un material que además de soportar al compósito cerámico-polimérico sea conductor, pues también debe funcionar como electrodo en las mediciones ferroeléctricas.

4.3.2 Preparación de las fibras cerámicas de BaTiO₃ sobre los sustratos

Sobre los sustratos de acero inoxidable modificados, se colocó una porción de las muestras de fibras cerámicas. Inmediatamente se les agregó una cantidad suficiente de la solución de silano con la que se modificaron los sustratos, de manera que las fibras cerámicas quedaran adheridas al sustrato. Finalmente se les dio el tratamiento térmico a 120 °C. Bajo este procedimiento las fibras adquirieron una superficie polar más a fin a la solución polimérica a depositar.

Para cada muestra de fibras cerámicas, se utilizó un sustrato de acero modificado.



4.3.3 Depósito del PVDF en las fibras cerámicas de BaTiO₃ por medio de la técnica de recubrimiento por centrifugado

Para llevar a cabo el proceso de recubrimiento por centrifugado, se preparó una solución al 14 % de PVDF (Kynar 761, Arkema) en N-N-dimetilformamida ((CH₃)₂NCOH, 99.8 %, Sigma-Aldrich), de la cual se depositó una cantidad en exceso sobre las fibras adheridas al sustrato, previamente colocado sobre la base giratoria del spin-coater (KW-4A de Chemat Scientific). Inmediatamente se accionó el equipo para trabajar a una velocidad inicial de 500 rpm durante 15 segundos y una segunda velocidad de 3000 rpm durante 30 segundos. Durante esta etapa se obtuvo el compuesto cerámico-polimérico 1-3 BaTiO₃-PVDF, el cual se sometió a un tratamiento térmico a 60 °C por una hora en una plancha de calentamiento.

Para mayor claridad, en el esquema de la fig. 4.4 se muestra resumidamente el procedimiento para la obtención de los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO₃-PVDF.

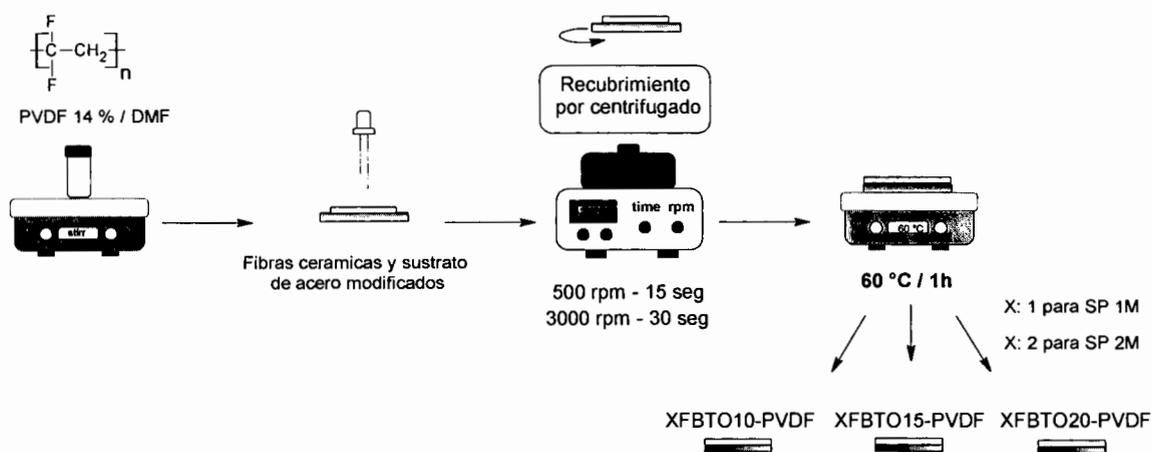


Figura 4.4. Esquema del procedimiento llevado a cabo para obtener los compósitos 1-3 cerámico-poliméricos BaTiO₃-PVDF.

En las muestras de los compósitos 1-3 obtenidos, existen zonas en las que no hay fibras, solo hay polímero. Estas zonas también fueron consideradas para su



posterior análisis y son denominadas en este trabajo como películas poliméricas de PVDF. En la fig. 4.5 se representa gráficamente las muestras obtenidas.

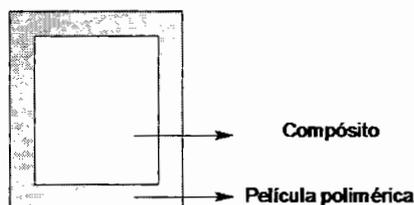


Figura 4.5. Representación gráfica de las muestras correspondientes a los compósitos 1-3 BaTiO₃-PVDF y de las películas poliméricas de PVDF.

En la tabla 4.2, se resumen las muestras obtenidas por el recubrimiento por centrifugado de la solución polimérica de PVDF al 14 % en DMF, sobre las fibras cerámicas de BaTiO₃ obtenidas a distancias de colección de 10, 15 y 20 cm.

Tabla 4. 2. Muestras correspondientes a los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO₃-PVDF y películas poliméricas obtenidas.

Compósito 1-3	Película polimérica
1FBTO10-PVDF	1PVDF10
1FBTO15-PVDF	1PVDF15
1FBTO20-PVDF	1PVDF20
2FBTO10-PVDF	2PVDF10
2FBTO15-PVDF	2PVDF15
2FBTO20-PVDF	2PVDF20

4.4 Caracterización de los compósitos obtenidos

A continuación se describen detalladamente los parámetros empleados en cada una de las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO₃-PVDF.



El estudio de las películas poliméricas de PVDF se llevó a cabo en conjunto con el de los compósitos, ya que se encuentran en la misma muestra. En cada técnica de caracterización se especifica si se realizó su análisis.

4.4.1 Difracción de rayos X de ángulo rasante (GIXRD)

El estudio estructural de los compósitos se efectuó mediante GIXRD, con un difractor Panalytical modelo X'Pert PRO MPD con un detector PW3011/20. El intervalo de medición fue de 10 a 80° en la escala de 2θ con un paso de 0.05°, ángulo rasante de 0.5 grados y 1.5 segundos/paso.

4.4.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La identificación de las fases cristalinas del PVDF presente en los compósitos se realizó a través de la técnica espectroscópica FTIR. El análisis se llevó a cabo directamente sobre las muestras, utilizando un dispositivo μATR PIKE technologies con punta de cristal de Ge, en un equipo Magna IR 550 de Nicolet. La zona de barrido estuvo comprendida entre 4000 y 500 cm⁻¹.

La fracción de la fase de polar β (F(β)), se calculó a partir de la ecuación propuesta por Gregorio y Cestari (ec. 4.1) [80] empleada tiempo después por diversos autores [81-83]. Donde A_α y A_β son la intensidad de la absorbancia correspondiente a las principales señales asociadas a las fases α y β respectivamente; por otro el valor de 1.26 resulta de la relación entre los coeficientes de absorción K_α (6.1 X 10⁴ cm²/mol) y K_β (7.7 X 10⁴ cm²/mol). Las absorbancias de las bandas α y β fueron medidas con el software *OMNIC E.S.P.* 5.1 a partir de los espectros obtenidos.

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{1.26 A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (4.1)$$

Cabe mencionar, que las películas poliméricas de PVDF también fueron analizadas por esta técnica.



4.4.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La formación de los compósitos cerámico-poliméricos se evidenció por SEM y al igual que el análisis de las fibras se utilizó un equipo SEM JEOL JSM-7401F, bajo un voltaje de 10 y 5 kV. Durante el estudio de los compósitos por esta técnica, también se observó la morfología de las películas poliméricas del PVDF.

4.4.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Se estudió la morfología de las muestras de los compósitos y de las películas poliméricas de PVDF, mediante AFM. Se trabajó con un equipo AFM Dimension 3100, NanoScope IIIa. El tamaño de barrido estuvo comprendido entre 10 y 3 μm , con una velocidad de 0.5 a 1 Hz bajo la modalidad de *Tapping* (contacto intermitente).

Se evidenció la polarización de los compósitos mediante la modalidad de microscopia de fuerza eléctrica (EFM), empleando el mismo equipo de AFM, pero con una punta de Pt-Ir. El primer barrido se llevó a cabo en *tapping*, y el segundo barrido se realizó a una distancia de 100 nm por encima de la muestra, aplicando 12 V entre punta y muestra.

El comportamiento piezoeléctrico de las películas poliméricas se analizó mediante la modalidad de microscopía de fuerza piezoeléctrica (PFM), también se utilizó la punta de Pt-Ir. El voltaje aplicado entre muestra y punta fue de 15 V en modo contacto.

4.4.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

Para determinar el porcentaje en peso correspondiente a la fase cerámica y polimérica que componen a los materiales compuestos se empleó la técnica de TGA. Para ello se utilizó un equipo TGA Q500 de TA instruments. Las muestras fueron sometidas a un programa de temperatura controlada, calentando desde temperatura ambiente hasta 800 °C, a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de N₂.



Para este análisis se preparó una muestra adicional denominada *1FBTO15-PVDF, a partir de una porción de las fibras sinterizadas 1FBTO15, por lo que esta muestra es similar a la muestra 1FBTO15-PVDF.

4.4.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La temperatura de fusión del PVDF en película y el polímero de partida (Kynar 761) fueron determinadas por DSC. Para ello, se trabajó con un equipo DSC 2920 de TA instruments. Las muestras fueron sometidas a un programa de temperatura controlada desde temperatura ambiente hasta los 200 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de N₂.

El porcentaje de cristalinidad (%C) de la película polimérica de PVDF y del polímero de partida fue calculado a partir de la entalpía de fusión experimental (ΔH) y teórica ($\Delta H_0 = 104.7$ J/g) [84] del PVDF. Se empleó la ec. 4.2.

$$\%C = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} (100) \quad (4.2)$$

Para este estudio se preparó una película exclusivamente polimérica de PVDF sobre un sustrato de acero modificado, denominada PVDFSC, con la finalidad de tener la cantidad suficiente de material para su análisis.

4.4.7 Medición ferroeléctrica

Las mediciones ferroeléctricas de los compósitos y de las películas poliméricas de PVDF fueron realizadas con un sistema armado en el laboratorio, a partir de un generador de funciones (MX6-9810A METEX), un amplificador de alto voltaje (TEGAM HV 2340), un amplificador de carga de tierra virtual y corriente, un osciloscopio (Agilent technologies DS0 3102 A), y un dispositivo que conecta a la muestra con el sistema de medición. El sistema armado se ilustra en el esquema de la fig. 4.6.

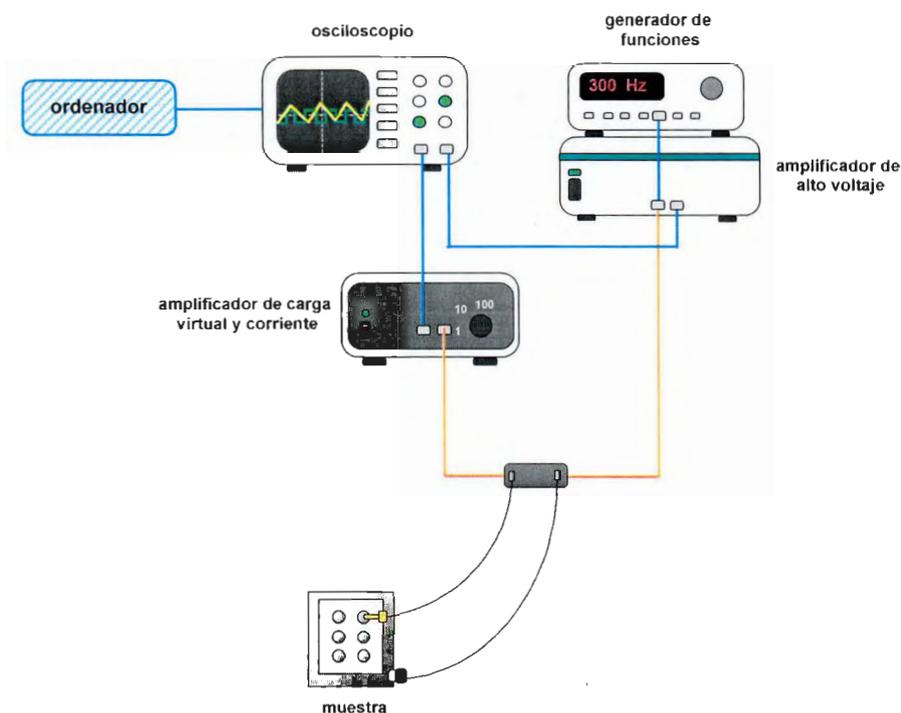


Figura 4.6. Sistema de medición ferroeléctrica.

Previo a la medición, se depositaron contactos de aluminio sobre los compósitos, así como en las películas poliméricas sobre los sustratos de acero inoxidable. Para ello se cubrió a las muestras con una mascarilla con perforaciones circulares de un diámetro de 0.078 cm, y se colocaron en una evaporadora de alto vacío, programada para evaporar aluminio a una velocidad de 1.5 Å/seg, hasta obtener un espesor aproximado de 100 nm.

Para llevar a cabo la medición, se aplicó un voltaje (50-120 V) a la muestra, inducido a través del generador de funciones a una frecuencia de 300 Hz. El voltaje se aplicó entre los contactos de la muestra, los cuales corresponden a los contactos de aluminio y el sustrato de acero inoxidable.

La respuesta de la muestra fue colectada por el amplificador de carga y corriente virtual, y registrada por el osciloscopio, junto con el alto voltaje aplicado por el generador de funciones. El voltaje aplicado (CH₁) y la señal adquirida (CH₂), fueron procesados digitalmente con el software *PFM dataproc* (que integra la



señal respecto al tiempo y la simetriza) y numéricamente, para obtener el campo eléctrico (ec. 4.3) y polarización (ec. 4.4).

$$\text{Campo eléctrico: } (CH_1) \quad \frac{100 \text{ V}}{1 \text{ kV}} \quad \frac{1 \text{ kV}}{1000 \text{ V}} \quad \frac{1 \text{ kV}}{\text{espesor de la muestra (cm)}} = \frac{\text{kV}}{\text{cm}} \quad (4.3)$$

$$\text{Polarización: } (CH_2) \quad \frac{1 \text{ C}}{1 \times 10^6 \mu\text{C}} \quad \frac{1 \times 10^6 \mu\text{C}}{1 \text{ C}} \quad \frac{\text{Ganancia}}{\text{Area del contacto (cm}^2\text{)}} = \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \quad (4.4)$$

*Ganancia: 10,000

Finalmente se graficó la serie de datos obtenida (campo eléctrico contra polarización), quedando trazado el lazo de histéresis de las muestras. Los valores de coercitividad (E_c) y polarización remanente (P_r) de los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO₃-PVDF y de las películas poliméricas, fueron obtenidos a partir de sus respectivos lazos.

Capítulo V

Resultados y discusión

5.1 Obtención de fibras cerámicas de BaTiO₃ por la técnica de electrohilado en conjunto con el método sol-gel

Para obtener las fibras poliméricas precursoras de BaTiO₃ se aplicó una diferencia de potencial de 15 kV entre los electrodos del equipo de electrohilado (la aguja y el colector), conforme se alimentó la solución polimérica precursora a una velocidad de 0.5 mL/h. Inmediatamente se dio la elongación de la solución, formando hilos delgados que fueron colectados sobre un sustrato de aluminio. Conforme se incrementó el tiempo de electrohilado se observó una mayor cantidad de material sobre el aluminio colector, al cabo de una hora se obtuvo una capa aparentemente homogénea y de coloración blanca (fig. 5.1 a)). Las muestras formadas a partir del electrohilado de la solución polimérica precursora 1M y 2M (SP 1M y SP 2M, respectivamente) presentaron un aspecto físico similar independientemente de la distancia entre los electrodos (10, 15 y 20 cm). Estas fueron sinterizadas a 900 °C para obtener las fibras cerámicas, aun así su aspecto físico no mostro gran cambio (fig. 5.1 b)).

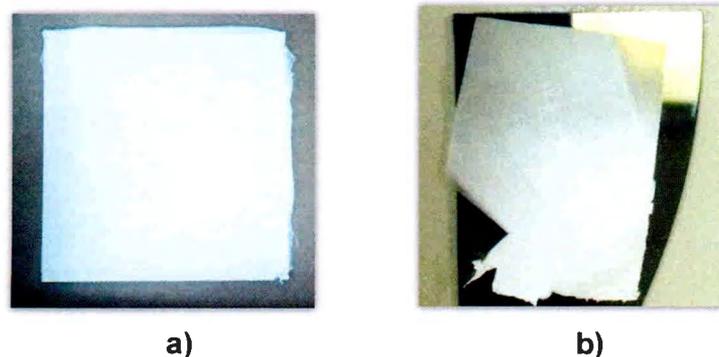


Figura 5.1. Fotografías de las a) fibras poliméricas precursoras y b) fibras sinterizadas.

Debido a que las muestras obtenidas se encuentran conformadas por las fibras poliméricas precursoras o sinterizadas (según sea el caso), a lo largo del trabajo se utiliza el término de fibras poliméricas precursoras o fibras sinterizadas para referirse a ellas.



5.2 Caracterización de las fibras obtenidas

5.2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la fig. 5.2 se presenta el espectro infrarrojo correspondiente a las fibras poliméricas precursoras 1FP15. En el espectro, se observan dos bandas intensas en ~ 1558 y ~ 1420 cm^{-1} , que son asignadas a la vibración por estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del grupo carbonilo (de los acetatos) coordinado a los iones metálicos, de acuerdo a lo reportado por Hwang et al. [85] para precursores sol-gel similares, además de una banda en ~ 650 cm^{-1} asignada a la vibración por estiramiento del enlace Ti-O, del mismo precursor organometálico.

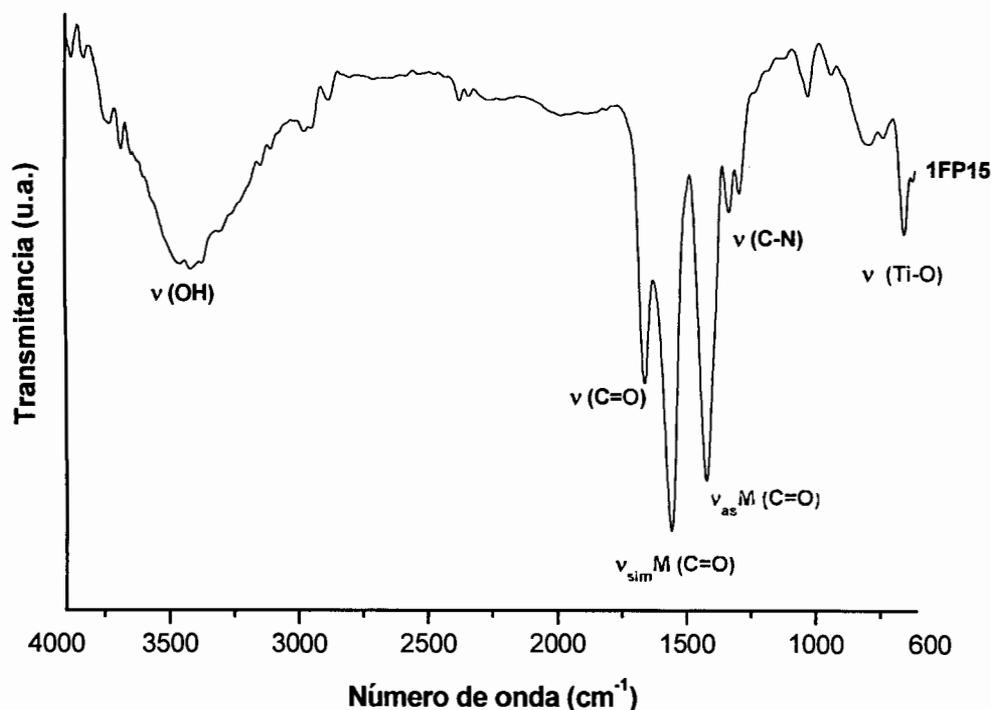


Figura 5.2. Espectro infrarrojo correspondiente a las fibras poliméricas precursoras 1FP15.

En el mismo espectro (fig. 5.2), es posible observar las bandas del PVP en ~ 1658 y ~ 1288 cm^{-1} , asignadas a la vibración por estiramiento del enlace C=O y C-N, respectivamente, de la estructura química del polímero [86]. Por otro lado, la banda ancha en ~ 3400 cm^{-1} es asignada a la vibración por estiramiento del enlace O-H, y es debida a la humedad y restos de solventes presentes en las fibras.



Las fibras sinterizadas a 900 °C durante 2 horas también fueron analizadas por esta técnica espectroscópica, para ratificar la transformación de las fibras poliméricas precursoras al óxido ternario de BaTiO₃. En la fig. 5.3, se muestra el espectro infrarrojo de las fibras sinterizadas 1FBTO15. En él, se observa una banda en ~639 cm⁻¹, que es asignada a la vibración por estiramiento del enlace Ti-O, correspondiente al BaTiO₃ [87]. El hecho de que las bandas presentadas por las fibras poliméricas precursoras no aparezcan en este espectro, indica que la materia orgánica de las fibras fue descompuesta durante la sinterización.

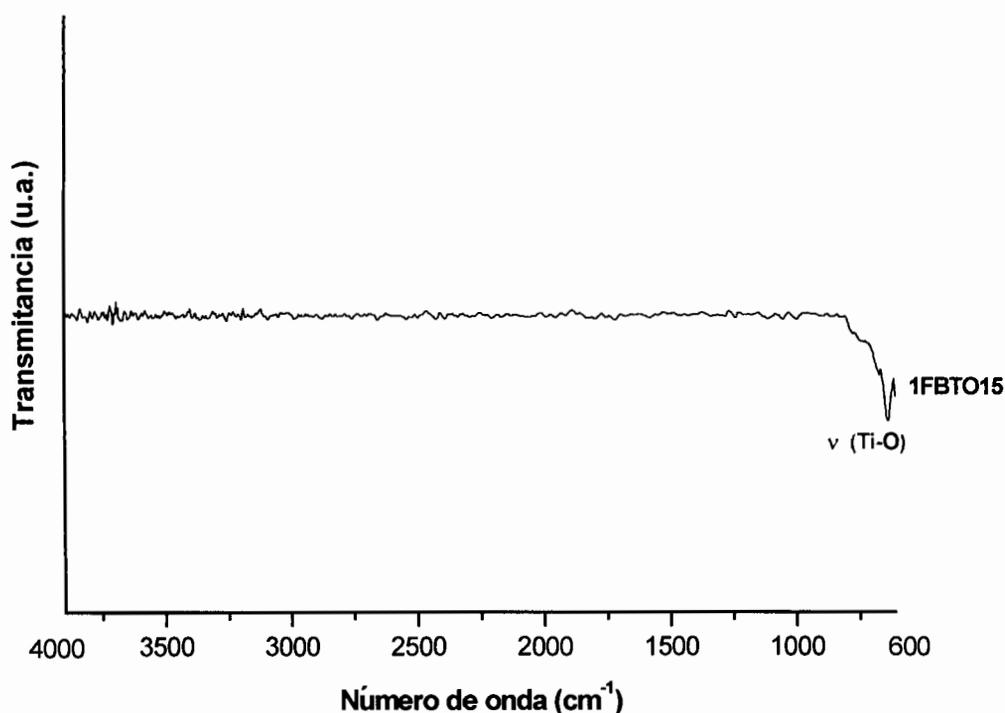


Figura 5.3. Espectro infrarrojo correspondiente a las fibras sinterizadas 1FBTO15.

5.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la fig. 5.4 se presenta el termograma de TGA de las fibras poliméricas precursoras 1FP15. En él, se muestran cinco pérdidas en peso. La primera de 9.0 % entre la temperatura ambiente y ~140 °C, se debe a la eliminación de la humedad y los restos de solventes de las fibras; la segunda de 26.0 % y tercera de 8.0 % ambas entre ~140 y ~450 °C, se asocian a la degradación de las cadenas poliméricas del PVP y posiblemente al inicio de la descomposición del



precursor organometálico formado, el cual termina por degradarse durante las últimas dos pérdidas del 3.0 y 5.0 % entre ~450 y 700 °C. Por encima de 700 °C ya no se observa ninguna pérdida en masa, se mantiene el peso constante con un residuo de 49.0 %, cantidad que corresponde a la fase cerámica del BaTiO₃. Estas cinco pérdidas en peso son similares a las reportadas por Yuh et al. [71], para fibras poliméricas precursoras de BaTiO₃ obtenidas del electrohilado de una solución parecida a la preparada en este trabajo.

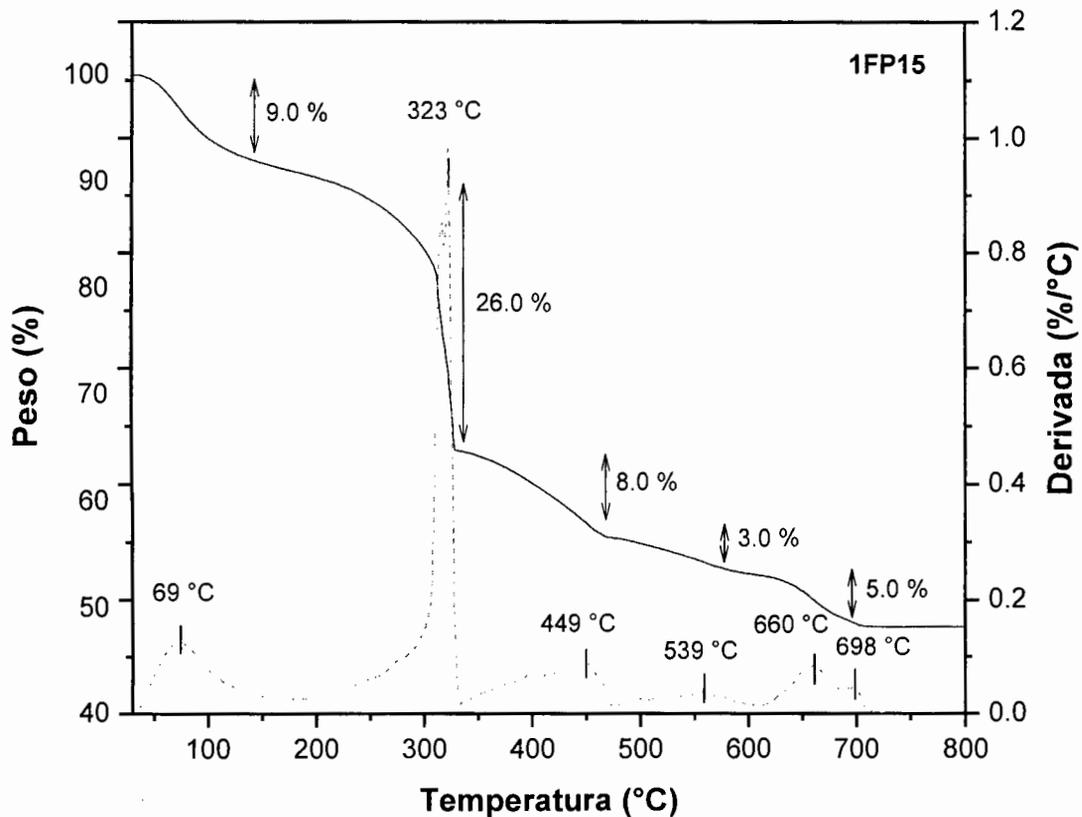


Figura 5.4. Termograma de TGA correspondiente a las fibras poliméricas precursoras 1FP15.

El termograma de la derivada en peso se muestra en la misma figura y complementa la información anterior. El pico en 320 °C es intenso debido a que a esta temperatura ocurre la mayor pérdida en peso.

La temperatura de sinterización de las fibras poliméricas precursoras fue elegida en base a este análisis.



5.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

En la fig. 5.5 se presenta la serie de difractogramas correspondientes a las fibras sinterizadas. Como se observa en ellos, las fibras sinterizadas son materiales policristalinos cuyas señales de difracción pueden ser atribuidas a las de la perovskita tetragonal de BaTiO_3 (JCPDS-05-0626).

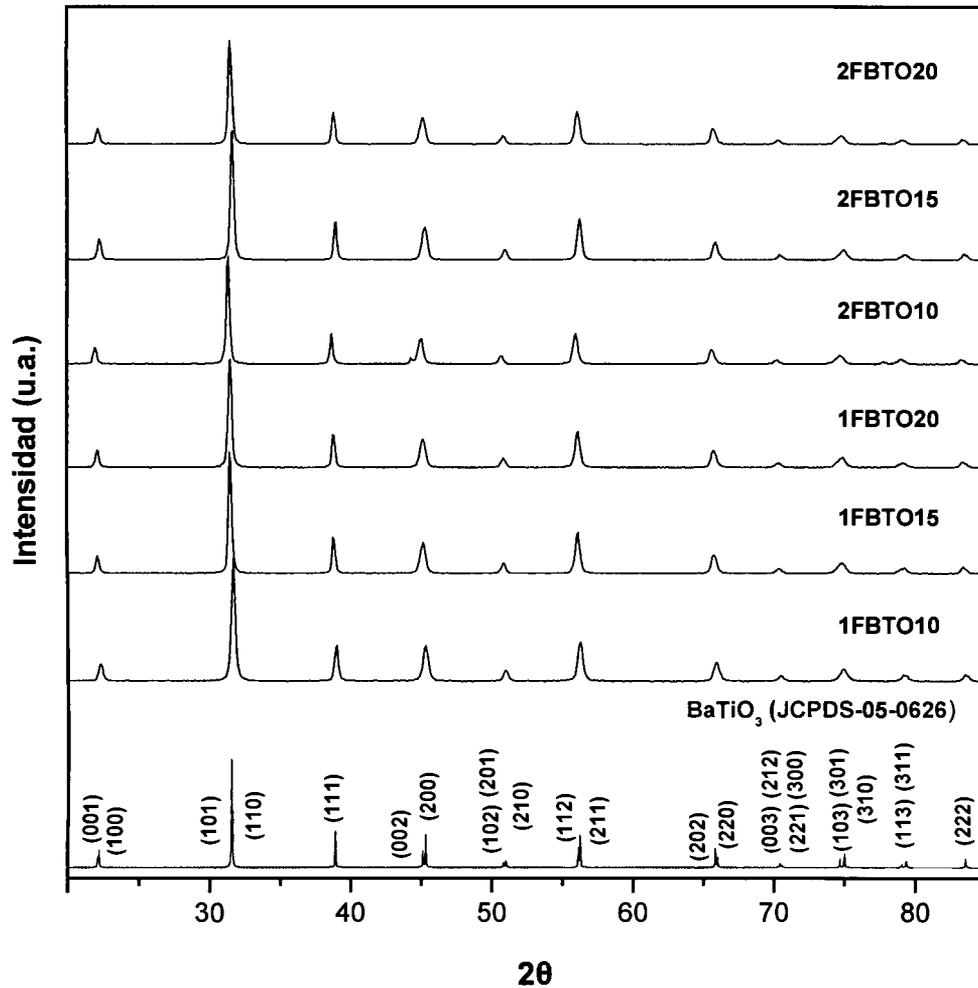


Figura 5.5. Difractogramas correspondientes a las fibras sinterizadas comparadas con el patrón del BaTiO_3 tetragonal (JCPDS-05-0626).

En los patrones de difracción de las fibras sinterizadas, se puede asumir que la mayoría de las señales se encuentran compuestas, debido al ensanchamiento de los picos y a la gran cercanía entre las distancias interplanares. Por lo que los planos cristalinos (002) y (200), que indican con mayor precisión que la fase



cristalina es la tetragonal, se encuentran como un solo pico alrededor de 45° en 2θ , de manera similar a lo reportado por Buscaglia et al. [88].

Mediante el refinamiento de los difractogramas se calculó el grado de tetragonalidad (GT) del BaTiO_3 correspondiente a las fibras sinterizadas. Este parámetro se define como la relación c/a de los parámetros de red de su celda unidad. También se obtuvo su tamaño de cristalita promedio $\langle t \rangle$. Los resultados se presentan en la tabla 5.1, en la que se pueden observar valores de GT comparables con el reportado por Buscaglia et al. ($\text{GT}=1.0045$) [88].

Tabla 5.1. Grado de tetragonalidad (GT) y tamaño de cristalita promedio $\langle t \rangle$ de las fibras sinterizadas. % Rp: factor de ajuste

Muestra	a (Å)	c (Å)	GT (c/a)	$\langle t \rangle$ (nm)	Rp (%)
1FBTO10	4.0032	4.0212	1.0044	28.17	11.50
1FBTO15	3.9985	4.0190	1.0051	35.34	10.12
1FBTO20	3.9994	4.0182	1.0047	33.26	11.87
2FBTO10	3.9971	4.0166	1.0048	39.23	10.82
2FBTO15	3.9975	4.0176	1.0050	37.51	14.05
2FBTO20	4.0003	4.0196	1.0048	31.57	10.02



5.2.4 Espectroscopia Raman (RS)

Se realizó el análisis de las fibras sinterizadas por RS, con la finalidad de demostrar que la fase cristalina de BaTiO_3 obtenida corresponde a la tetragonal.

La fig. 5.6 muestra la serie de espectros de las fibras sinterizadas. En base a los reportes de Shiratori et al. [89], Szwarcman et al. [90] y Maxim et al. [91] la fase cristalina tetragonal del BaTiO_3 puede ser identificada por un pico en $\sim 307 \text{ cm}^{-1}$, asociado a la distorsión del octaedro TiO_6 de la perovskita. Los espectros obtenidos muestran claramente esta señal, lo cual confirma que las fibras sinterizadas presentan la fase tetragonal de la perovskita de interés.

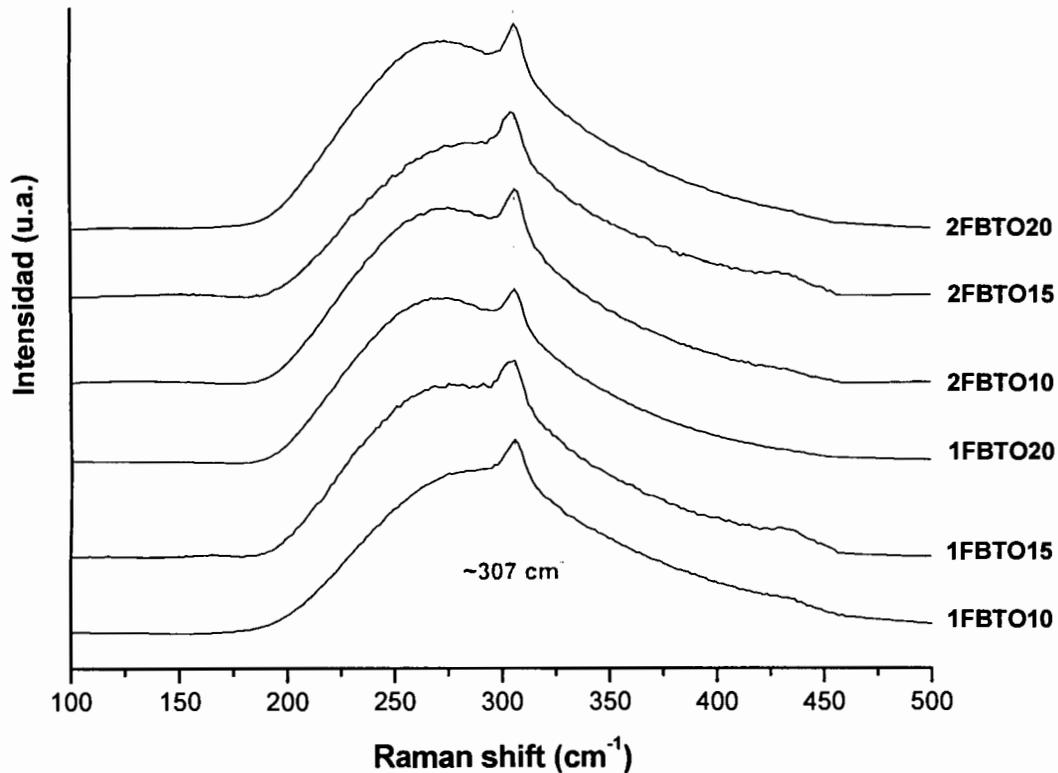


Figura 5.6. Espectros Raman correspondientes a las muestras de fibras sinterizadas.

En base a estos espectros, no es posible observar alguna diferencia en la señal que presentan las distintas fibras obtenidas, por lo que se puede asegurar que presentan el mismo tipo de estructura, tal como se observó en el análisis por XRD.



5.2.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la fig. 5.7 se presentan las micrografías de las fibras poliméricas precursoras 1FP10 (colectadas a 10 cm) y de las fibras sinterizadas 1FBTO10, además se presentan los resultados de la medición de sus diámetros promedio $\langle D \rangle$, calculados a partir de la medición del diámetro de 40 fibras. Como es posible observar, ambas presentan fibras distribuidas de manera aleatoria, lo cual es común al utilizar una placa como colector durante el electrohilado [92].

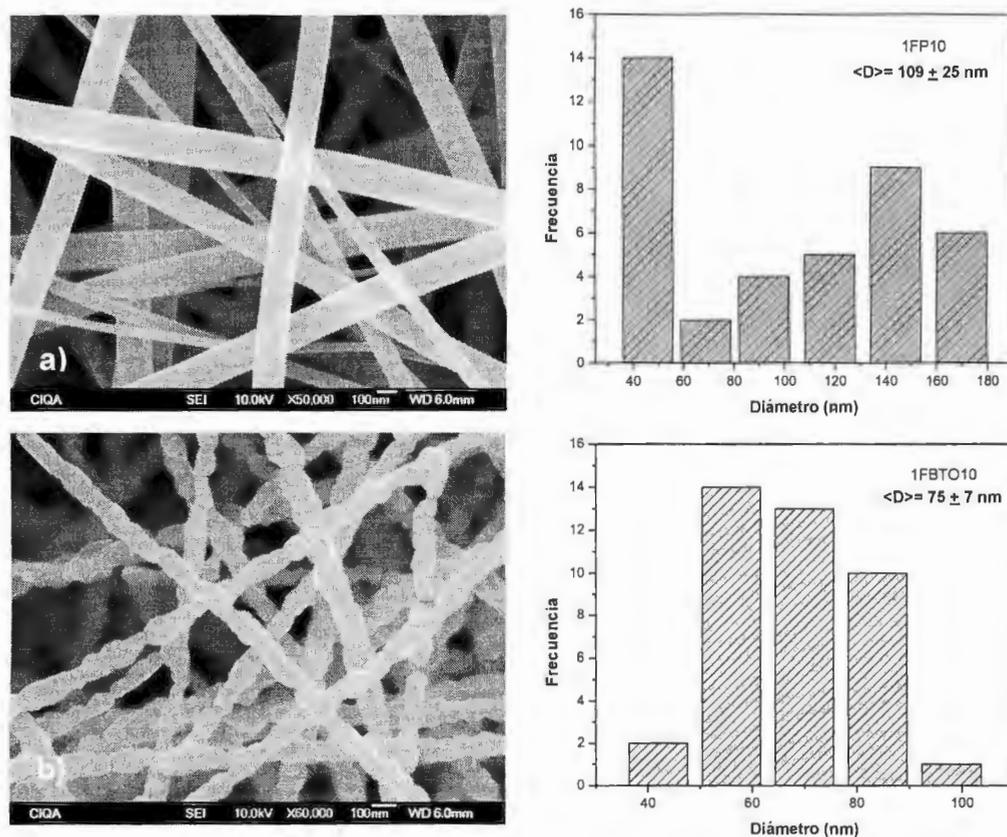


Figura 5.7. Micrografías e histogramas de las fibras precursoras 1FP10 y sinterizadas 1FBTO10.

Las fibras poliméricas precursoras 1FP10 son largas, continuas y lisas, y presentan un diámetro promedio de 109 ± 25 nm. Las fibras sinterizadas 1FBTO10 también son largas y continuas pero con una superficie rugosa, un diámetro promedio de 75 ± 7 nm y una morfología tipo "collar de perlas" (*pearl*



necklace-like), que revela la presencia de granos [93]. La disminución en el diámetro promedio de las fibras se atribuye a la descomposición de la materia orgánica de las fibras poliméricas precursoras al ser sinterizadas, así como a la densificación de la fase cerámica.

Las micrografías e histogramas de la fig. 5.8 corresponden a las fibras poliméricas precursoras 1FP15 (colectadas a 15 cm) y sinterizadas 1FBTO15, éstas presentan un diámetro promedio de 146 ± 15 y 97 ± 12 nm respectivamente.

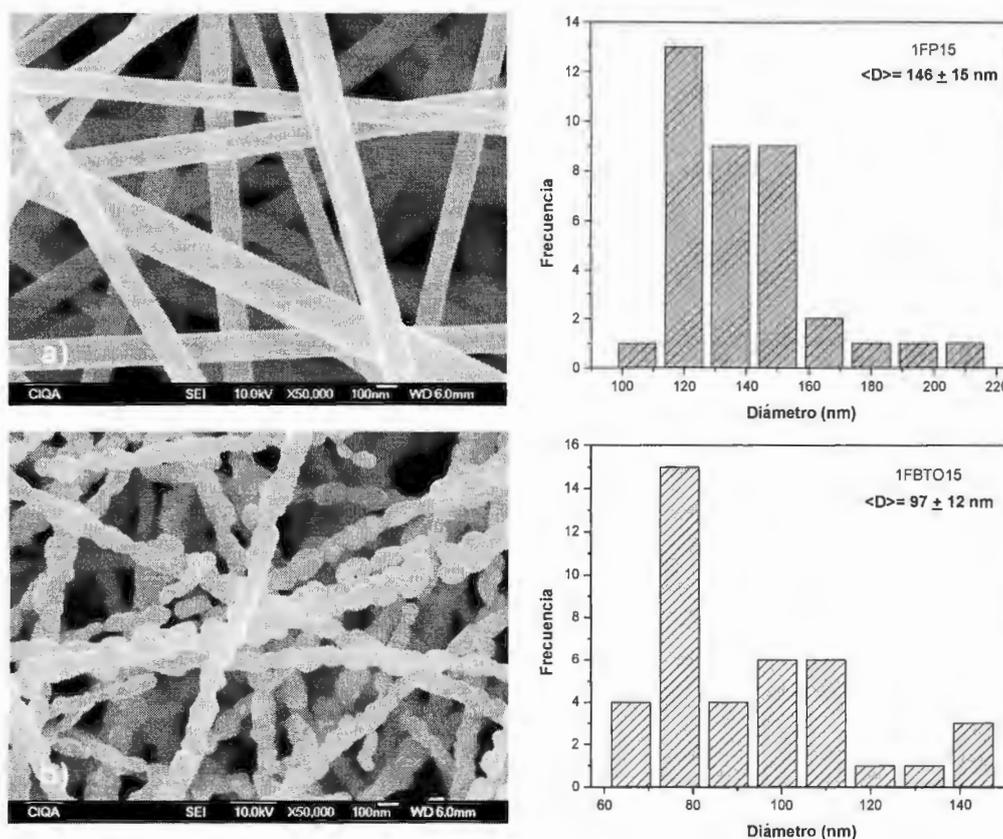


Figura 5.8. Micrografías e histogramas de las fibras precursoras 1FP15 y sinterizadas 1FBTO15.

Por otro lado en la fig. 5.9 se presentan las micrografías e histogramas de las fibras poliméricas precursoras 1FP20 (colectadas a 20 cm) y sinterizadas 1FBTO20. Las fibras poliméricas precursoras presentan un diámetro promedio de 188 ± 30 nm, el diámetro promedio de las fibras sinterizadas es de 113 ± 17 nm.

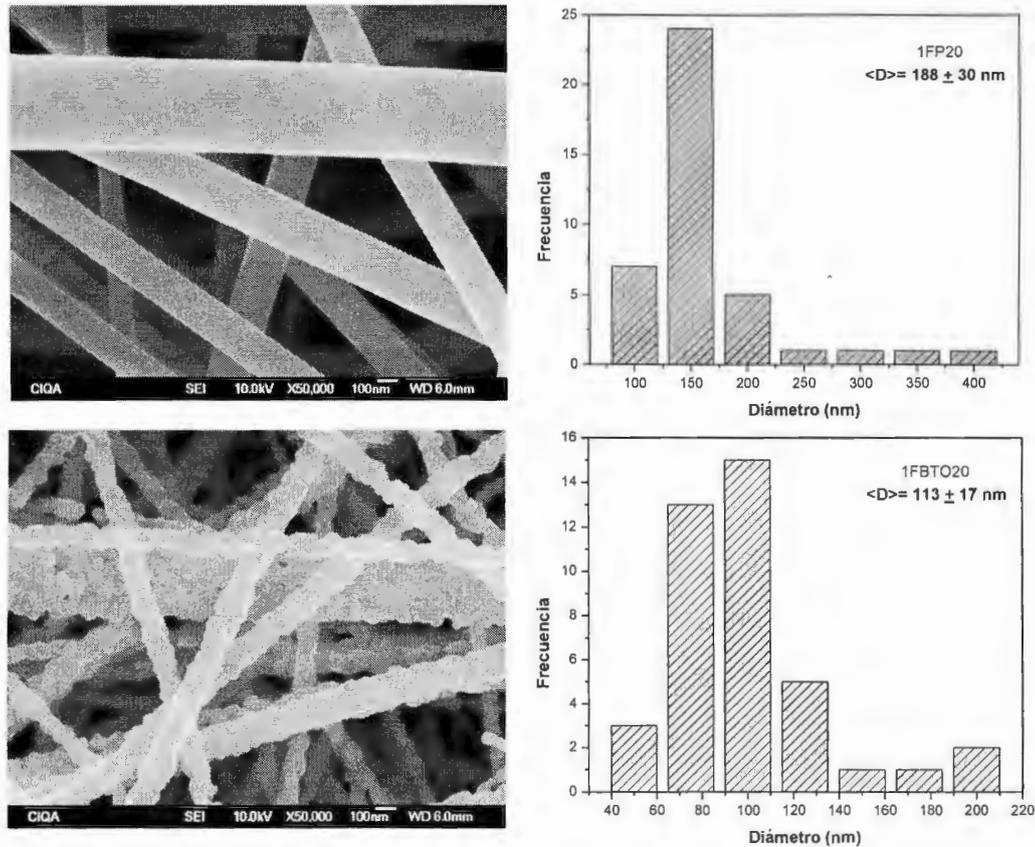


Figura 5.9. Micrografías e histogramas de las fibras precursoras 1FP20 y sinterizadas 1FBTO20.

Las fibras poliméricas precursoras de fibras 1FP15 y 1FP20, son largas continuas y lisas, además presentan una morfología muy similar a la de las fibras 1FP10. Las fibras sinterizadas 1FBTO15 y 1FBTO20 también son largas y continuas, pero rugosas. Las fibras 1FBTO15 presentan la morfología tipo “collar de perlas” como la vista en las fibras 1FBTO10. Las fibras 1FBTO20 también presentan esta morfología, además de fibras más gruesas.

En la fig. 5.10, se presentan las micrografías de las fibras electrohiladas con la solución polimérica precursora 2M (SP 2M) a distancias entre electrodos de 10, 15 y 20 cm, antes (muestras 2FP10, 2FP15 y 2FP20) y después del sinterizado (muestras 2FBTO10, 2FBTO15 y 2FBTO20). En general estas fibras son más gruesas que las obtenidas a partir de la solución SP 1M. Aun así, la morfología de las fibras poliméricas precursoras se mantiene semejante a la de las precursoras



obtenidas con el electrohilado de la SP 1M, mientras que la de las fibras sinterizadas es más parecida a la de las fibras sinterizadas 1FBTO20, pues al ser más gruesas no se observan tantas fibras con morfología tipo “collar de perlas”, como las fibras sinterizadas 1FBTO10 y 1FBTO15. Por otro lado, en la fig. 5.11 se muestran los histogramas correspondientes a la medición de los diámetros promedio $\langle D \rangle$ de estas fibras.

En la tabla 5.2, se resumen los diámetros promedio $\langle D \rangle$ de todas las fibras obtenidas. Comparando los datos, es claro que al aumentar la distancia entre los electrodos (aguja-colector) aumenta el diámetro promedio de las fibras (fig. 5.12). Esto concuerda con los resultados experimentales (para fibras de PVA) de Lee et al. [94] quienes atribuyen esta tendencia a la disminución del campo electrostático al aumentar la distancia de colección, lo cual trae consigo una menor elongación de la solución sometida al campo eléctrico aplicado, resultando en fibras más gruesas. También es posible observar, que al aumentar la concentración de la solución polimérica precursora se duplica el diámetro promedio de las fibras, de acuerdo al aumento proporcional en la concentración de la solución (fig. 5.12). Cabe mencionar, que la solución SP 2M dió lugar a una distribución de tamaños mas amplia.

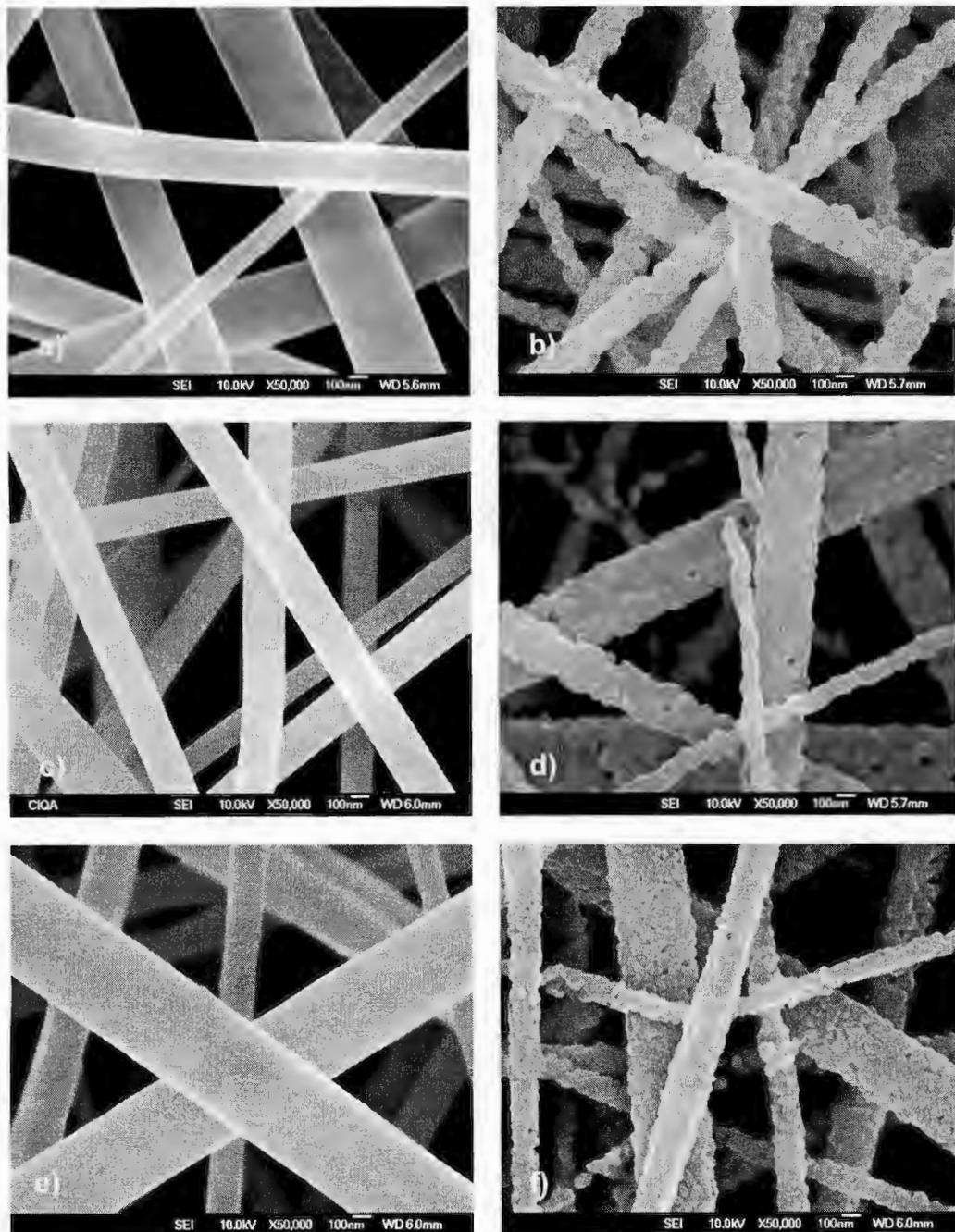


Figura 5.10. Micrografías correspondientes a las fibras precursoras (a) 2FP10, c) 2FP15 y e) 2FP20) sinterizadas (b) 2FBTO10, d) 2FBTO15 y f) 2FBTO20).

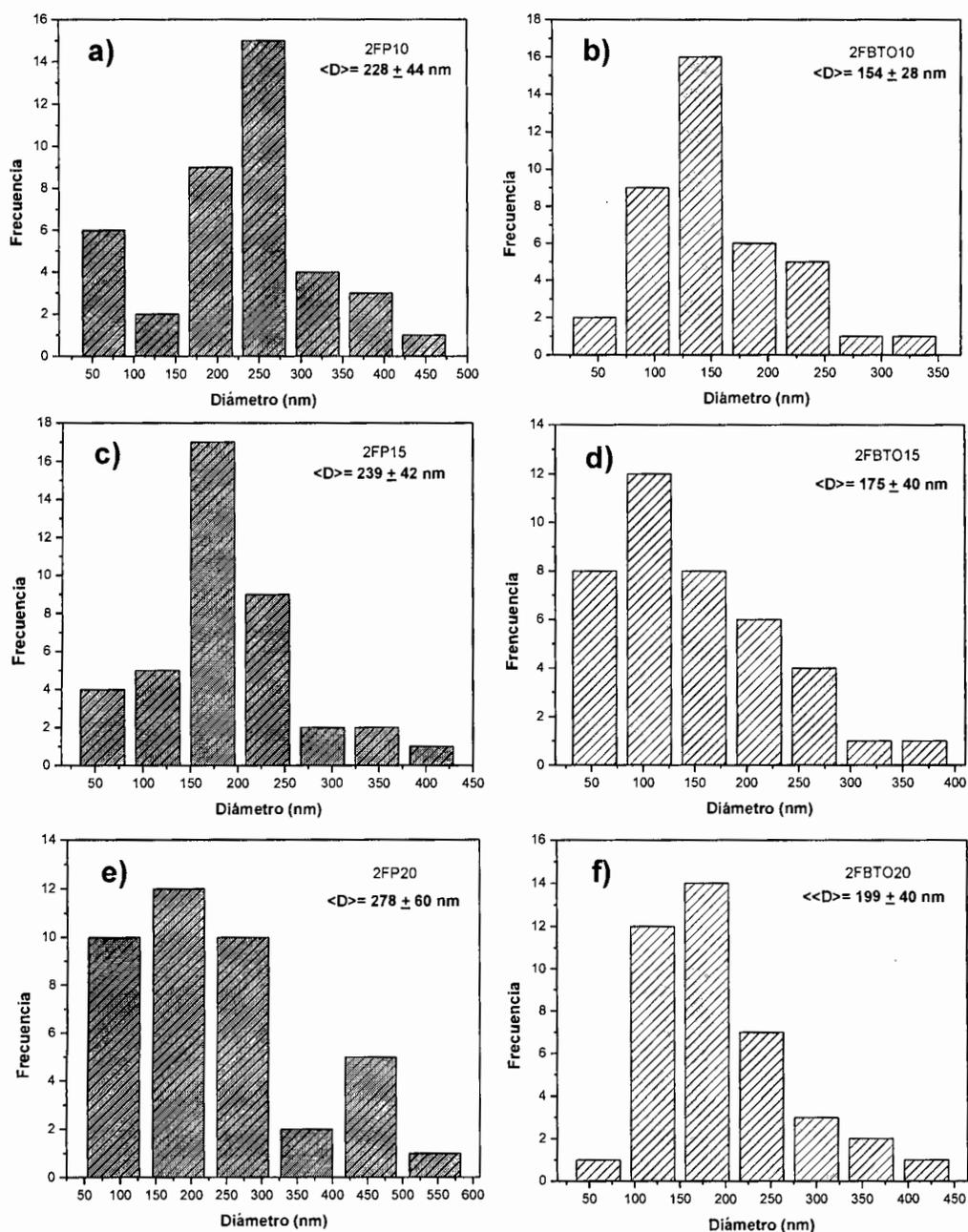


Figura 5.11. Histogramas correspondientes a las fibras precursoras (muestras a) 2FP10, c) 2FP15 y e) 2FP20) y sinterizadas (muestras b) 2FBTO10, d) 2FBTO15 y f) 2FBTO20).

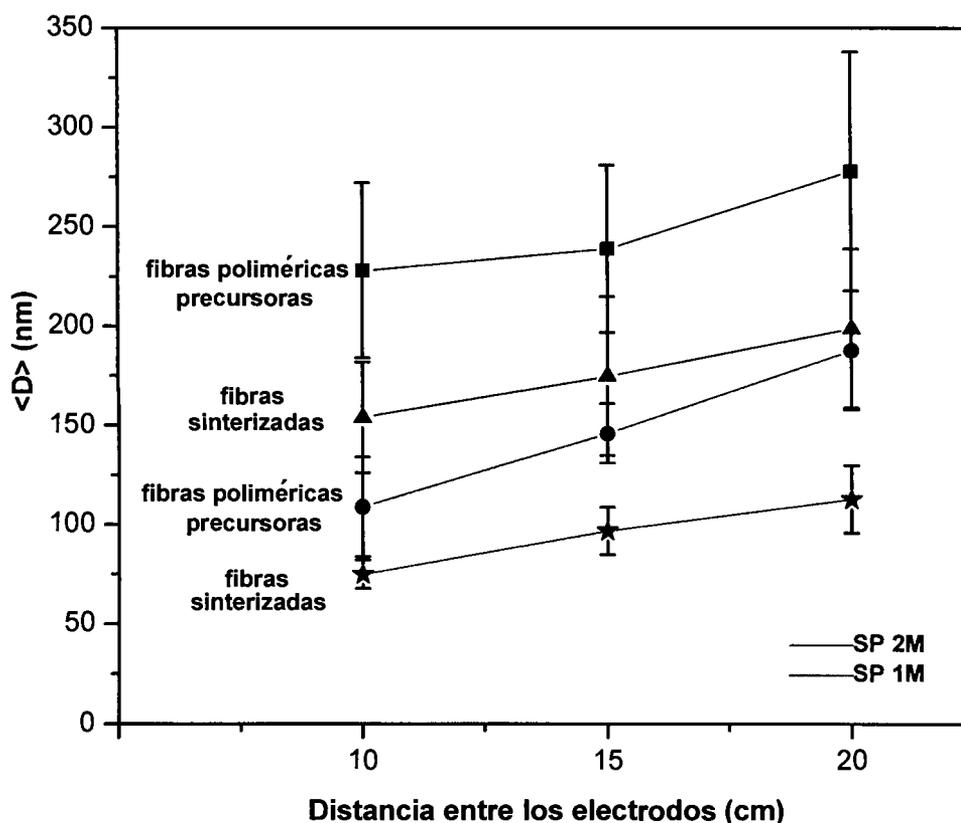


Figura 5.12. Diámetro promedio $\langle D \rangle$ de las fibras obtenidas por el electrohilado, antes y después del sinterizado, en función de la distancia entre los electrodos.

Tabla 5.2. Diámetro promedio $\langle D \rangle$ de las fibras obtenidas por el electrohilado antes (FP) y después del sinterizado (FBTO).

FP	$\langle D \rangle$ (nm)	FBTO	$\langle D \rangle$ (nm)
1FP10	109 ± 25	1FBTO10	75 ± 7
1FP15	146 ± 15	1FBTO15	97 ± 12
1FP20	188 ± 30	1FBTO20	113 ± 17
2FP10	228 ± 44	2FBTO10	154 ± 28
2FP15	239 ± 42	2FBTO15	175 ± 40
2FP20	278 ± 60	2FBTO20	199 ± 40



5.2.6 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En la fig. 5.13 se presentan las micrografías correspondientes al análisis por TEM de las fibras sinterizadas 1FBTO15. Por un lado, en la fig. 5.13 a) se presentan algunos de los granos que componen a las fibras cerámicas. En la fig. 5.13 b) se enfoca uno de estos granos, en los cuales es posible observar sus distancias interplanares, cuyo valor es de 2.82 Å. Según el patrón de difracción del BaTiO₃ tetragonal (JCPDS-05-0626), esta distancia corresponde a la de los planos cristalinos (110).

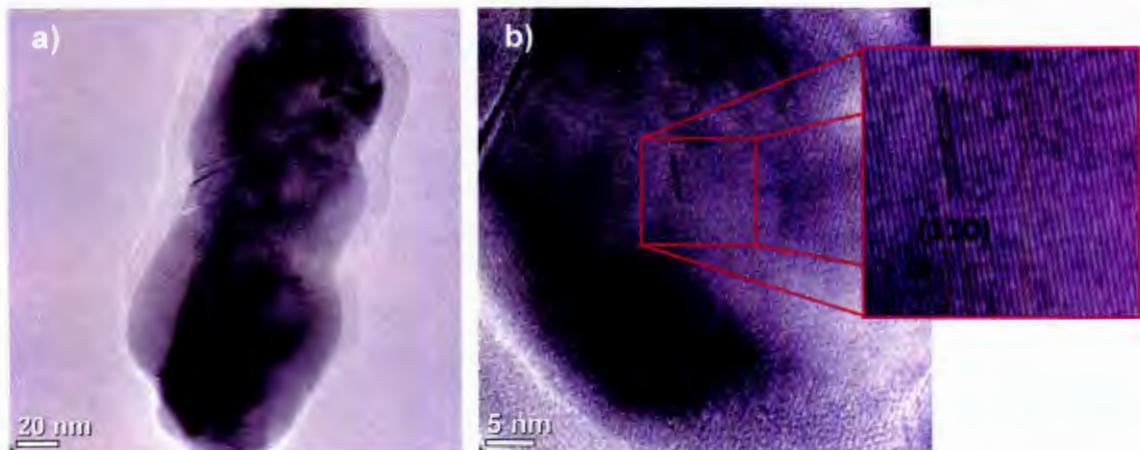


Figura 5.13. Micrografías correspondientes a las fibras sinterizadas 1FBTO15 (a, b).

5.2.7 Microscopia de fuerza atómica

En la fig. 5.14 a) se presenta la imagen de morfología obtenida por AFM en modo intermitente (*tapping*) de las fibras poliméricas precursoras 1FP15, y en la fig. 5.14 b) la imagen correspondiente a las fibras sinterizadas 1FBTO15, analizadas bajo el mismo modo. Como se puede observar, las fibras 1FP15 presentan una superficie lisa y gran continuidad, por su lado las fibras sinterizadas también presentan continuidad pero su superficie es irregular, debido a la conformación de granos de BaTiO₃.

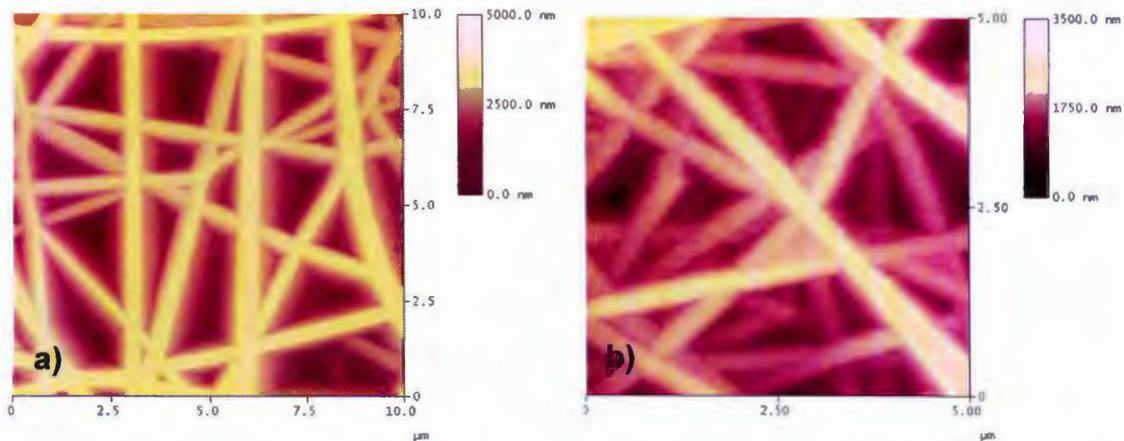


Figura 5.14. Imagen de morfología de las fibras a) poliméricas precursoras 1FP15 y b) sinterizadas 1FBTO15.

También se realizó el análisis de las fibras por la modalidad de PFM, la cual permite observar la respuesta mecánica de una muestra al aplicarle un voltaje por medio de una punta conductora (en este caso de Pt-Ir). En respuesta al estímulo eléctrico aplicado, la muestra (localmente) se expande o contrae [95].

Para realizar este análisis, se localizó una fibra aislada, cuya imagen de morfología se presenta en la fig. 5.15 a). En ella se observa el cuerpo de la fibra, detectada debido al cambio en la señal de altura (nm) al realizar el recorrido de la punta sobre la muestra. Al aplicar un voltaje de 15 V entre la punta y la muestra se obtuvo la imagen de fase, fig. 5.15 b). En ésta se aprecia la respuesta de la fibra ante el voltaje aplicado, debido al cambio en la señal de fase ($^{\circ}$) al realizar la medición. Este cambio se observa en la imagen como una diferencia en la tonalidad de la fibra, respecto al fondo (que corresponde a un sustrato de acero inoxidable), y puede ser interpretado como la deformación de la fibra (contracción o expansión) al aplicar el voltaje. De esta manera queda demostrado el comportamiento piezoeléctrico de la fibra de BaTiO_3 . Resultados similares han sido reportados por Baji et al. [96] y Sá et al. [97] para el análisis por PFM de fibras cerámicas de este óxido ternario.

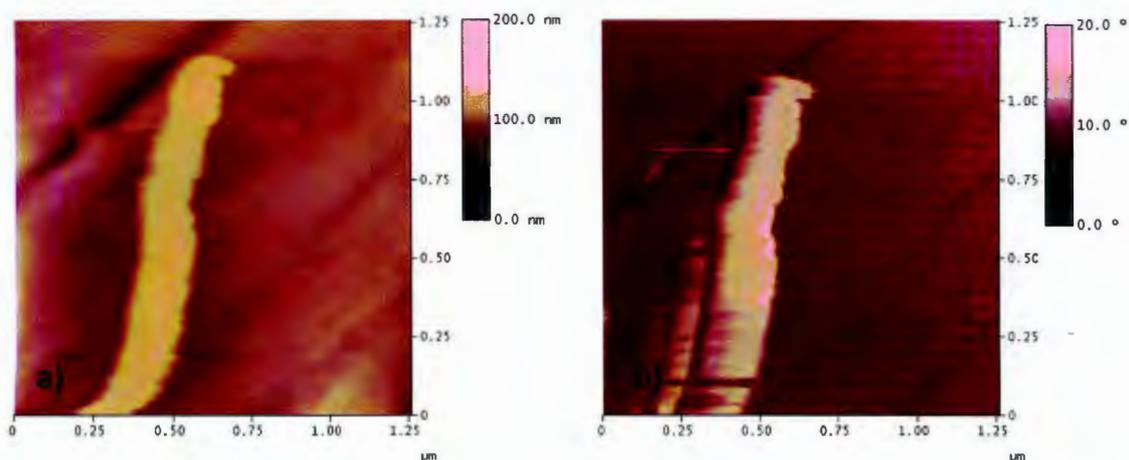


Figura 5.15. Imagen de a) morfología y b) fase correspondientes a una fibra sinterizada aislada de las fibras 1FBTO15.

5.3 Obtención de compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO₃-PVDF por medio de la técnica de recubrimiento por centrifugado

Al depositar una cantidad en exceso de la solución polimérica al 14 % de PVDF en N-N-dimetilformamida (DMF) sobre las fibras sinterizadas (adheridas al sustrato de acero inoxidable), por medio de la técnica de recubrimiento por centrifugado y aplicado el tratamiento térmico a 60 °C durante 1 hora, se obtuvo una película polimérica aparentemente delgada y transparente sobre las fibras y toda la superficie del sustrato. El conjunto de muestras obtenidas presentaron una apariencia similar.



Figura 5.16. Fotografía del compuesto cerámico-polimérico.



5.4 Caracterización de los compósitos obtenidos

5.4.1 Difracción de rayos X de ángulo rasante (GIXRD)

En la fig. 5.17 se presenta el difractograma correspondiente al análisis por GIXRD del compósito cerámico-polimérico 1FBTO15-PVDF. Como es posible observar, el compósito presenta todos los picos de la fase cerámica (previamente asignados), además una señal asociada al PVDF alrededor de 20° en 2θ .

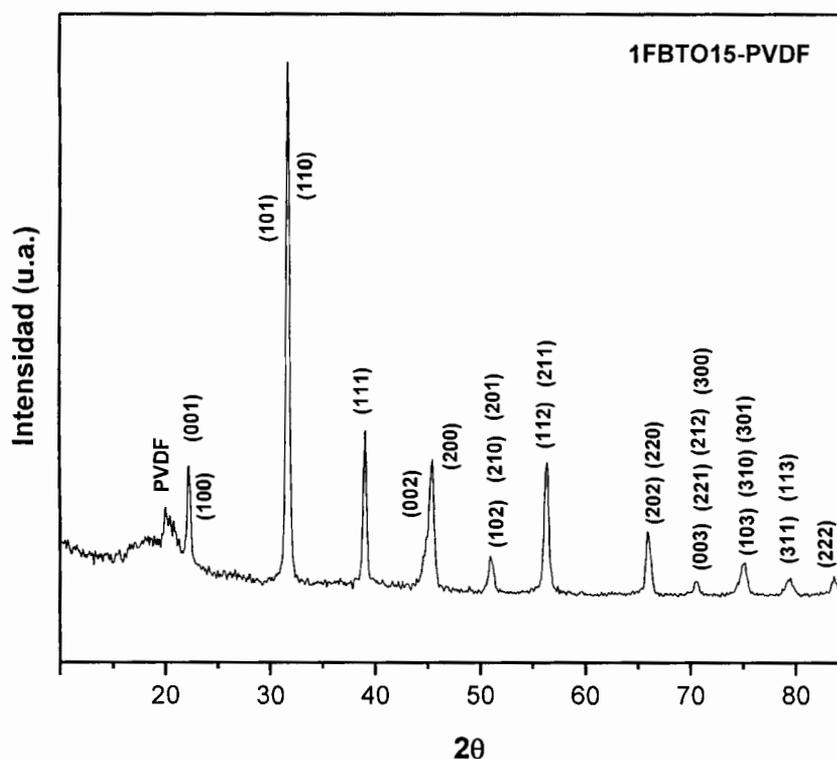


Figura 5.17. Difractograma del compósito cerámico-polimérico 1FBTOPVDF-15.

De acuerdo al análisis del PVDF por difracción de rayos X, en los trabajos de Esterly y Love [98], y Gregorio y Ueno [99], la fase cristalina α es identificada por tres picos en 17.7 , 18.8 y 19.9° en 2θ , correspondientes a los planos cristalinos (100), (020) y (021), respectivamente. La fase cristalina β es distinguida por un solo pico en 20.23° en 2θ , producto de la suma de los planos (110) y (200). Por otro lado la fase γ , es asociada a los picos en 18.5 y 19.2° en 2θ , debido a los planos (020) y (002). Sin embargo, en el difractograma obtenido resulta difícil determinar a qué fase o fases corresponde la señal del polímero.



5.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó la técnica de FTIR para determinar con exactitud la fase cristalina correspondiente al polímero PVDF en los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 y en las películas poliméricas.

El espectro infrarrojo del PVDF de partida (Kynar 761) se muestra en la fig. 5.18, en él se pueden observar las bandas típicas de las fases cristalinas α , β y γ . La fase α es identificada por las bandas en ~ 763 y ~ 976 cm^{-1} . Por otro lado, la fase β es distinguida por las bandas en ~ 840 y ~ 1277 cm^{-1} . Finalmente, la fase γ se identifica por una banda con forma de "hombro" en ~ 1245 cm^{-1} . Las señales concuerdan con las reportadas por Kochervinskii [100] y Susrutha et al. [101], para las fases cristalinas observadas. De acuerdo a Wang et al. [102], las bandas en ~ 1400 y ~ 1183 cm^{-1} se deben a la parte amorfa del polímero. La banda de ~ 880 cm^{-1} es adjudicada por Ramasundaram et al. [39] a un solo arreglo en trans, por lo que no puede ser asociada a ninguna fase cristalina en particular.

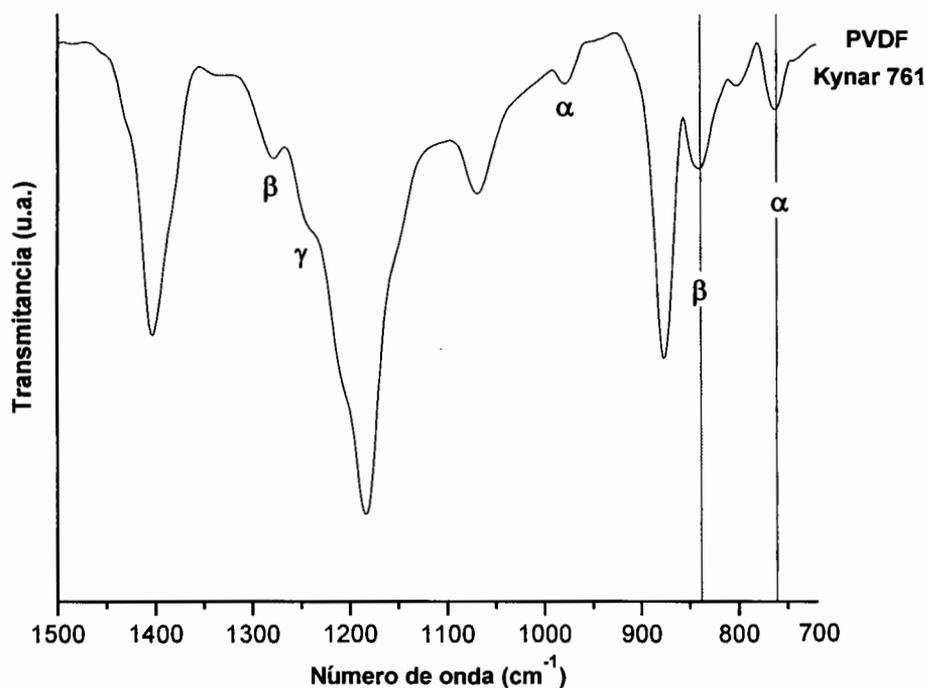


Figura 5.18. Espectro infrarrojo del PVDF de partida (Kynar 761).



En la fig. 5.19 se presenta la serie de espectros infrarrojos correspondientes a los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO₃-PVDF. Como es posible observar, la banda en ~840 cm⁻¹ (fase cristalina β), se encuentra presente en los compósitos de manera similar al polímero de partida, en cambio la banda en ~976 cm⁻¹ (fase cristalina α) se presenta con menor intensidad. La señal de la fase β, se debe a la vibración de flexión por balanceo del CH₂ y a la vibración de tensión por estiramiento asimétrico del CF₂ en la conformación TT. La señal de la fase α, se debe a la vibración de flexión del CF₂ y del esqueleto de la cadena polimérica en la conformación TGTG(-).

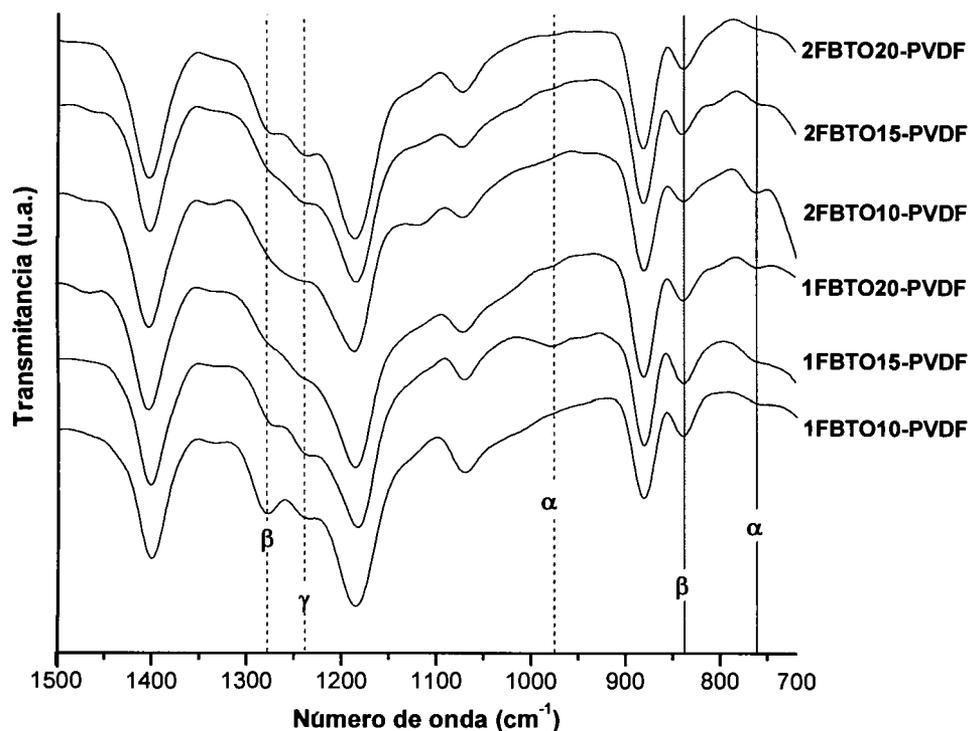


Figura 5.19. Serie de espectros de infrarrojo correspondientes a los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO₃-PVDF.

Por otro lado, en la fig. 5.20 se presenta la serie de espectros de las películas poliméricas de PVDF sobre los sustratos de acero inoxidable. De manera similar a los compósitos, se puede observar que la intensidad de la banda correspondiente a la fase cristalina α en ~976 cm⁻¹ disminuyó significativamente a comparación del



PVDF de partida, lo cual no ocurrió con la banda de la fase cristalina β en ~ 840 cm^{-1} .

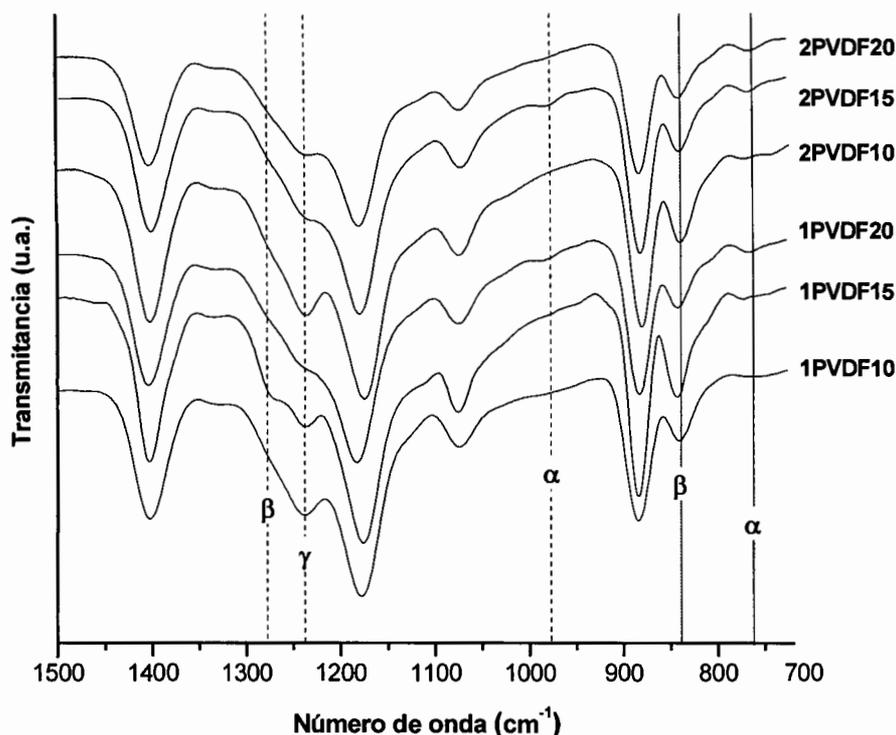


Figura 5.20. Serie de espectros de infrarrojo correspondientes a las películas poliméricas.

Las bandas en ~ 840 y ~ 976 cm^{-1} son las de mayor relevancia en este trabajo pues en base a la intensidad de sus respectivas absorbancias y a la ecuación propuesta por Gregorio y Cestari [80], se calculó la fracción de fase β ($f(\beta)$) en las muestras obtenidas y en el PVDF de partida. Los resultados de este cálculo se presentan en la tabla 5.3. En general, tanto los compósitos cerámico-poliméricos como las películas de PVDF presentaron una $f(\beta)$ mayor que el polímero de partida, cuyo valor fue de 0.45. Sin embargo, la mayoría de los compósitos presentaron una $f(\beta)$ mayor que sus películas poliméricas.

El aumento en la $f(\beta)$ en los compósitos y en las películas poliméricas puede ser asociado al proceso involucrado en la técnica de recubrimiento por centrifugado por el cual se obtuvieron las muestras, aunado al tratamiento térmico efectuado a 60 $^{\circ}\text{C}$ durante una hora. De acuerdo a Ramasundaram et. al [39], esta técnica favorece la orientación de las cadenas poliméricas en una conformación TT en



forma de zigzag, es decir, en una fase cristalina β . Esto como resultado de la fuerza de elongación y corte ejercida a la cadena polimérica del PVDF, originada por las altas velocidades a las que gira el sustrato, en este caso acero inoxidable. Según los trabajos de Chinaglia et. al [40] y Branciforti et al. [41], el PVDF cristaliza en la fase β al tratarlo térmicamente a 60 °C. Debido a la diferencia en los valores de la fracción de $f(\beta)$ en los compósitos y en las películas poliméricas, se puede asumir que las fibras cerámicas de BaTiO₃ no impiden que las cadenas del PVDF se estiren lo suficiente durante la formación de la película polimérica para tomar una conformación TT, un arreglo cristalino en fase β . Además, las interacciones entre los momentos dipolares del cerámico y del polímero, en la mayoría de las muestras, favorecen la formación de la fase cristalina β , tal como ha sido reportado para otros cerámicos (como CoFe₂O₄ y NiFe₂O₄) y sales inorgánicas (como MgCl₂, NaCl y KCl) [103, 104].

Tabla 5.3. Fracción de fase β ($f(\beta)$) de los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO₃-PVDF y de las películas de PVDF.

Compósito 1-3	$f(\beta)$	Película polimérica	$f(\beta)$
1FBTO10-PVDF	0.91	1PVDF10	0.87
1FBTO15-PVDF	0.93	1PVDF15	0.92
1FBTO20-PVDF	0.87	1PVDF20	0.76
2FBTO10-PVDF	0.72	2PVDF10	0.90
2FBTO15-PVDF	0.89	2PVDF15	0.80
2FBTO20-PVDF	0.96	2PVDF20	0.78



5.4.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la fig. 5.21 (a, b) se presentan las micrografías en sección transversal del compuesto cerámico-polimérico 1FBTO15-PVDF, el grosor medio del compuesto fue $\sim 18 \mu\text{m}$. Además, en ellas es posible observar que las fibras cerámicas se encuentran embebidas en la matriz polimérica del PVDF conformando un compuesto cerámico-polimérico 1-3, es decir, un material unidimensional (las fibras) inmerso en una matriz de 3 dimensiones (el polímero). Para su comparación, se observó también en sección transversal las fibras sinterizadas 1FBTO15 sin polímero, las micrografías correspondientes se presentan en la fig. 5.21 (c, d) en estas imágenes se observan espacios vacíos a lo largo y ancho de la capa de fibras cerámicas.

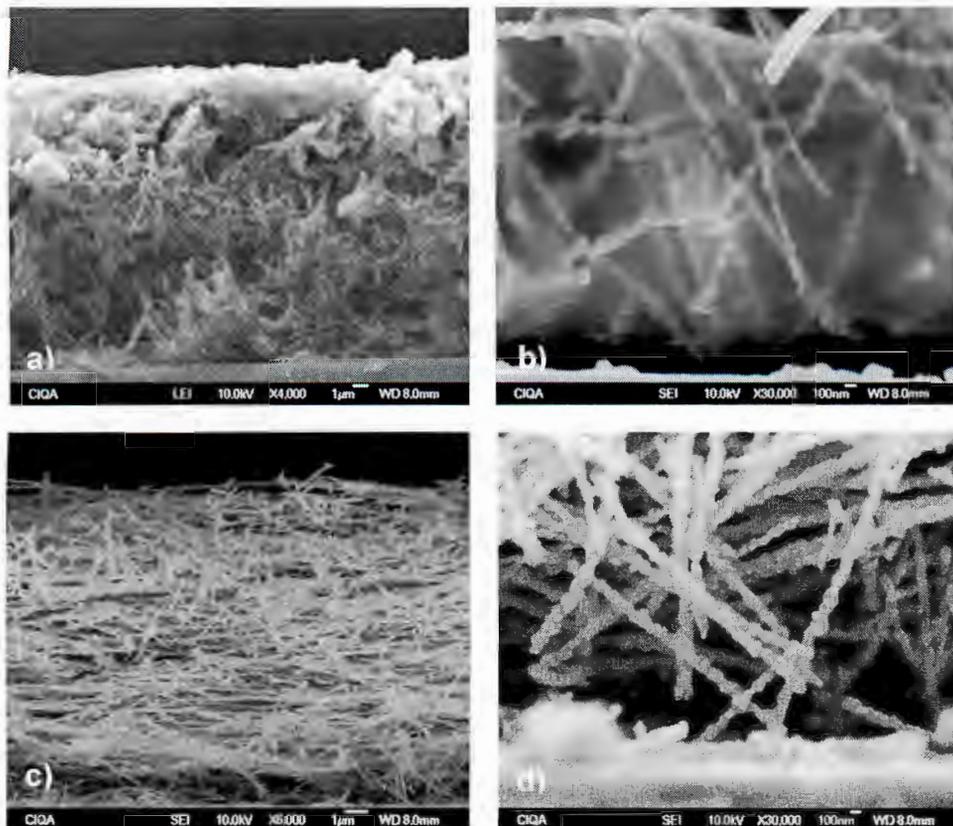


Figura 5.21. Micrografías en sección transversal del (a, b) compuesto cerámico-polimérico 1FBTO15-PVDF y de las (c, d) fibras sinterizadas 1FBTO15.



La película polimérica 1PVDF15 también fue analizada de manera transversal, en la fig. 5.22 se muestra su micrografía. El grosor medio de esta película fue de $\sim 11\mu\text{m}$.

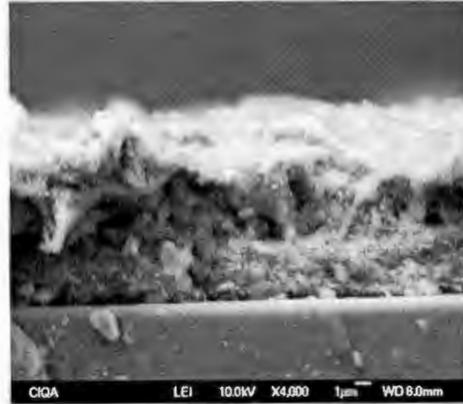


Figura 5.22. Micrografía en sección transversal de la película polimérica 1PVDF15.

Por otro lado, en la fig. 5.23 se presentan las micrografías correspondientes al compuesto 1FBTO15-PVDF visto en la superficie. En las imágenes se aprecian regiones aparentemente sin recubrimiento polimérico, sin embargo la magnificación en esta zona permite distinguir que las fibras si están cubiertas por el PVDF pero en menor proporción.

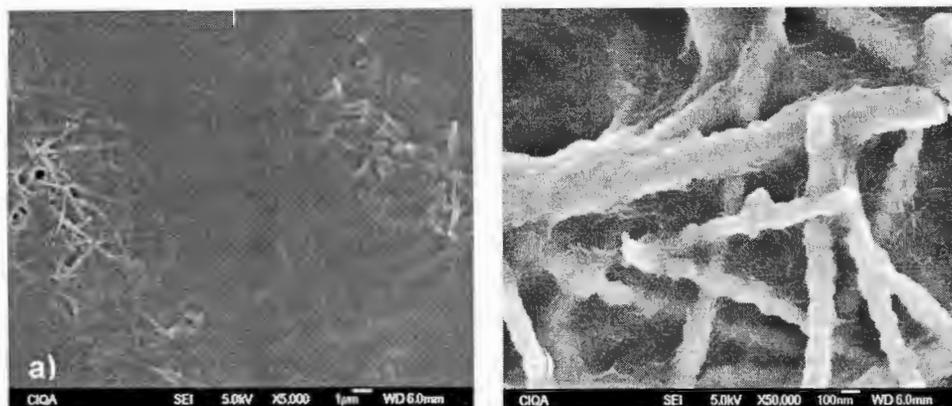


Figura 5.23. Micrografías de la superficie del compuesto cerámico-polimérico 1FBTO15-PVDF.



Como se puede apreciar en la fig. 5.24, la película polimérica 1PVDF15 en su vista en la superficie, exhibió esferulitas con una morfología de ramificaciones largas y pequeñas tipo árbol (*tree-like*), la cual ha sido reportada para el PVDF por Zak et al. [105].

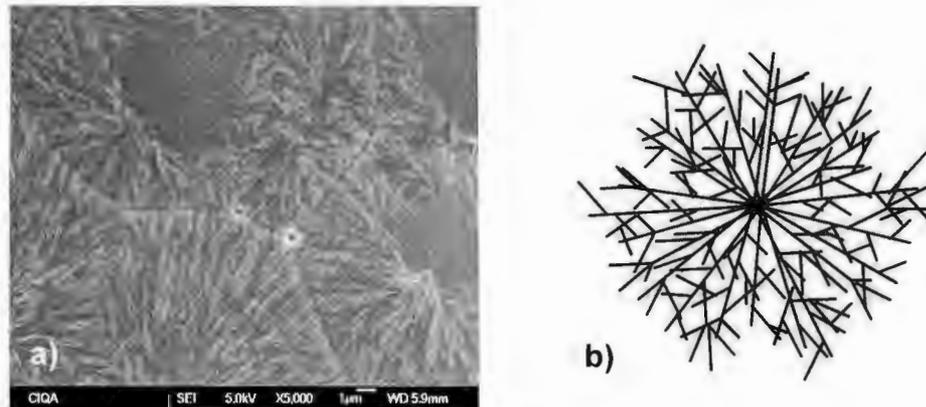


Figura 5.24. a) Micrografía de la superficie de la película polimérica 1PVDF15 y b) esferulita tipo árbol (*tree-like*) según Zak et al [105].

Sin embargo, la película de PVDF también presentó zonas donde no se logra percibir algún tipo de morfología en específico, como se observa en la fig. 5.25. Esto podría ser asociado a que el tratamiento térmico aplicado no se realizó de manera homogénea en esta muestra.

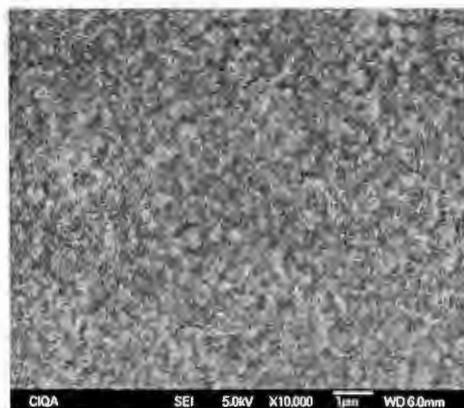


Figura 5.25. Micrografía de la superficie de la película polimérica 1PVDF15.



5.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la fig. 5.26, se presenta el termograma correspondiente al compuesto cerámico-polimérico *1FBTO15-PVDF. En él, se puede observar la descomposición de las cadenas poliméricas del PVDF conforme se aumenta la temperatura. Debido a que por encima de 750 °C ya no se registró ninguna pérdida en peso, se puede considerar que la cantidad de la materia descompuesta hasta esta temperatura se debe principalmente al polímero. Dicha cantidad es de 31.2 %. Se asume que el residuo corresponde solamente a las fibras cerámicas, esta cantidad es de 68.8 %. A partir de estos valores, es posible deducir que la cantidad en peso de las fibras es poco más del doble que la del polímero en el compuesto.

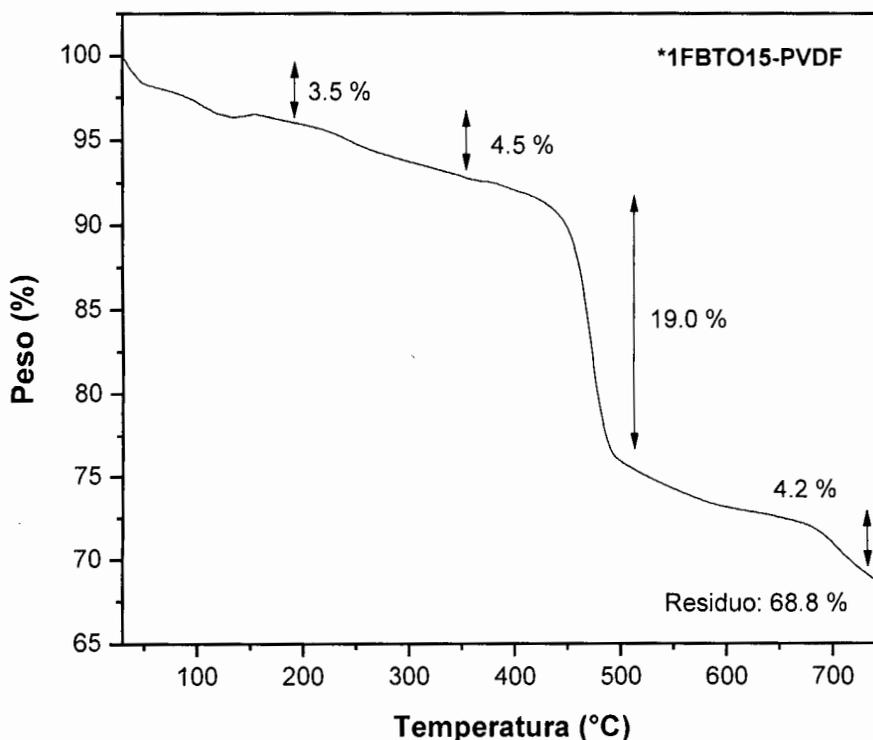


Figura 5.26. Termograma correspondiente al compuesto cerámico-polimérico *1FBTO15-PVDF.



5.4.5 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

En la fig. 5.27 a) se muestra la imagen correspondiente al análisis de morfología del compuesto 1FBTO15-PVDF y en la fig. 5.27 b) su vista en “tres dimensiones”. En la segunda es posible observar una tonalidad y textura diferente, que puede ser asociada al PVDF depositado por la técnica de recubrimiento por centrifugado.

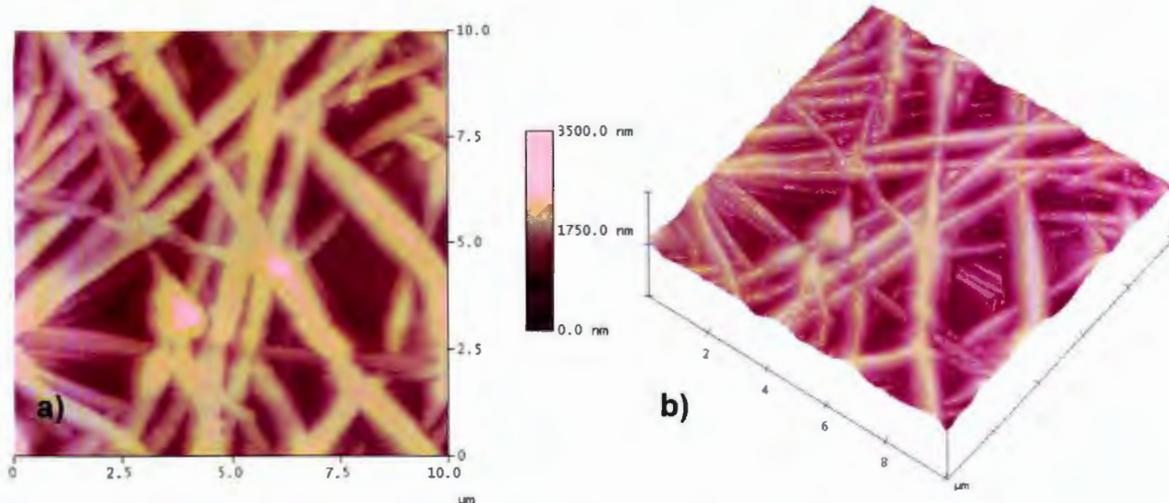


Figura 5.27. Imagen de a) morfología del compuesto cerámico-polimérico 1FBTO15-PVDF y b) vista en tres dimensiones del mismo.

El motivo de estudiar los compósitos por la técnica de AFM radica en su modalidad de fuerza eléctrica (EFM). Con esta modalidad, se detecta el desplazamiento de la señal de amplitud (detectada como volts en el equipo) cantilever-punta al barrer la superficie de la muestra. Dicho desplazamiento es proporcional a la fuerza electrostática “sentida” por la punta, por lo que se puede determinar el carácter de conductor eléctrico o aislante, así como polarización eléctrica, de la muestra.

Para llevar a cabo el análisis por EFM, primero se realizó el barrido del compuesto en contacto intermitente, por el cual se obtuvo la imagen de morfología de la fig. 5.28 a). En esta imagen se observa el cuerpo de las fibras que se encuentran en la matriz polimérica de PVDF. Después se realizó el mismo barrido pero a una

distancia de 100 nm por encima de la muestra (aplicando 12 V entre punta y muestra), obteniendo así la imagen de amplitud. En ella, se observa un contraste de colores, que se debe al desplazamiento de la señal de amplitud (V) del cantilever-punta al barrer la superficie del compuesto. Las zonas oscuras tienen un comportamiento conductor mientras que las más claras un comportamiento conductor, esto también se asocia a direcciones de polarización opuestas de manera similar a lo reportado por Yun et al. [106] y Spanier et al. [107] para nanoalambres de BaTiO₃.

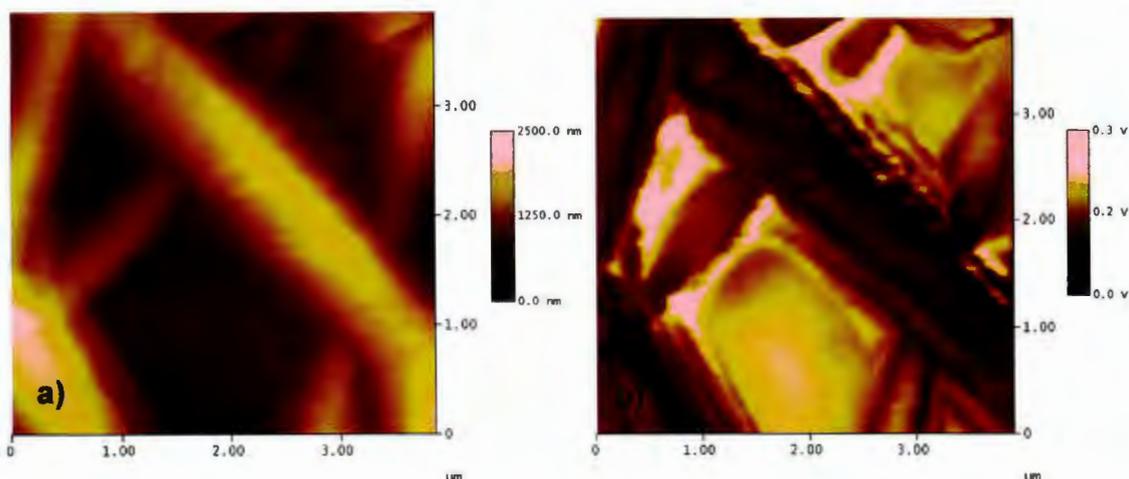


Figura 5.28. Imágenes obtenidas por EFM de a) morfología y b) amplitud del compuesto cerámico-polimérico 1FBTO15-PVDF.

Por otro lado, se realizó el análisis de la película polimérica 1PVDF15 sobre el acero inoxidable pero en la modalidad de microscopia de fuerza piezoeléctrica (PFM), aplicando un voltaje de 15 V entre punta y muestra. En la fig. 5.29 se presenta la imagen de morfología y fase correspondiente a este análisis. En la imagen de morfología se observa la superficie de la película de PVDF debido al cambio en la señal de altura (nm) al realizar el recorrido de la punta sobre la muestra. En la imagen de fase se aprecia la respuesta de la superficie de la película de PVDF ante el voltaje aplicado, debido al cambio en la señal de fase (°) al realizar la medición. Este cambio se observa en la imagen como una diferencia

de tonalidades a lo largo de la superficie. Por lo que los tonos claros y oscuros pueden ser interpretados como deformaciones del material ante el voltaje aplicado, demostrando así el carácter piezoeléctrico del PVDF.

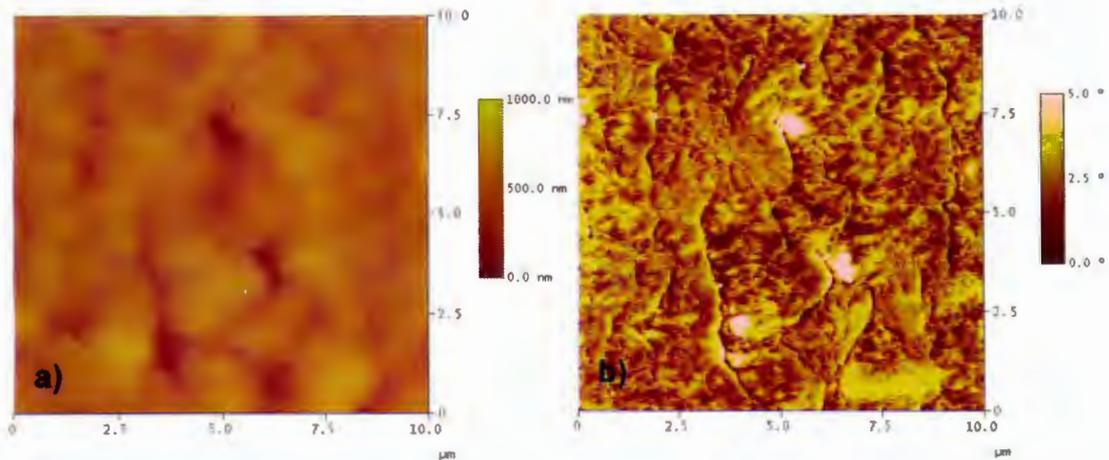


Figura 5.29. Imágenes obtenidas por PFM de a) morfología y b) fase de la película polimérica 1FP15.



5.4.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la fig. 5.30 se presentan las curvas del análisis térmico por DSC del PVDF de partida y de una película polimérica de la misma composición de la solución depositada en los compósitos por recubrimiento por centrifugado, PVDFSC. En ambas se observa una transición endotérmica que es asociada a la temperatura de fusión (T_m) del material. Sin embargo el pico endotérmico de la película polimérica es más agudo, lo cual sugiere que tras su procesamiento y el tratamiento térmico aplicado se formaron cristales más grandes. Según las endotermas, la temperatura de fusión (T_m) del polímero comercial es de $166.5\text{ }^\circ\text{C}$ y la de la película polimérica es de $167.82\text{ }^\circ\text{C}$, ambas temperaturas se encuentran dentro del intervalo de la temperatura de fusión reportada para este polímero hidrofluorocarbonado [108].

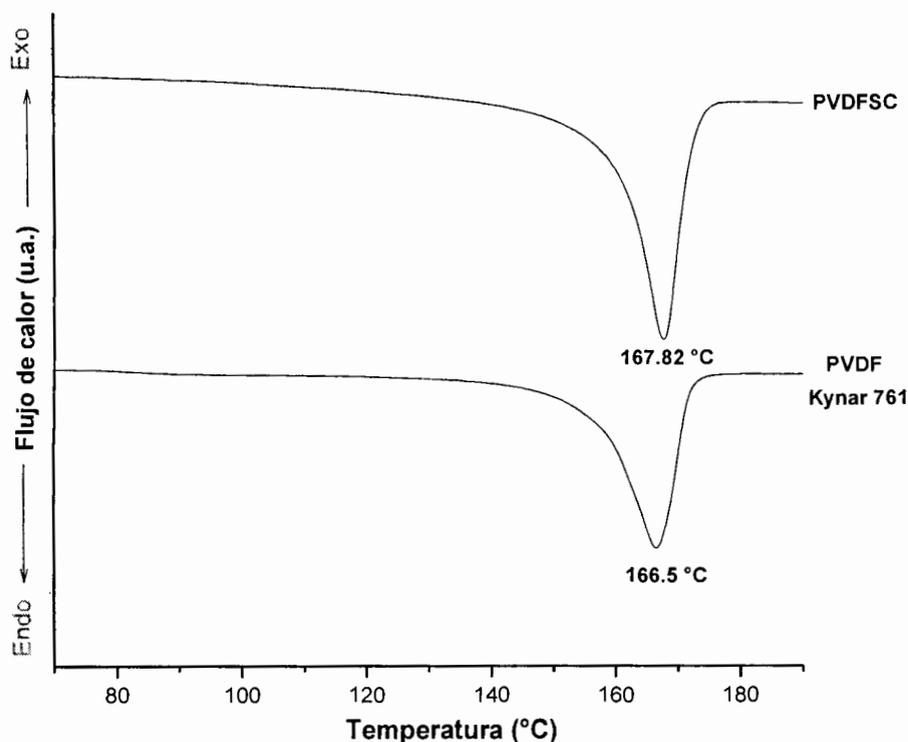


Figura 5.30. Termograma de DSC de la película polimérica de PVDFSC y del PVDF de partida (KYNAR 761).



El porcentaje de cristalinidad de la película polimérica y del PVDF de partida se presentan en la tabla 5.4. Estos valores fueron calculados a partir de las entalpías de fusión (ΔH) experimentales correspondientes a cada muestra y a partir de la entalpía de fusión del PVDF 100 % cristalino (PVDF teórico), cuyo valor reportado en la literatura es de 104.7 J/g [84].

Tabla 5.4. Porcentaje de cristalinidad (% C) correspondiente a la película polimérica PVDFSC y PVDF de partida (Kynar 761).

Muestra	ΔH (J/g)	% C
PVDF teórico [84]	104.7	100
PVDF (Kynar 761)	44.40	42.40
PVDFSC	61.97	59.18

Según los valores obtenidos, la película polimérica de PVDF tiene un mayor grado de cristalinidad que el polímero de partida. Tomando en cuenta que la propiedad ferroeléctrica del PVDF se asocia principalmente a la parte cristalina del polímero, se puede considerar que la actividad eléctrica que presente la película de PVDF se debe a este porcentaje de cristalinidad.



5.4.7 Medición ferroeléctrica

En la fig. 5.31 a) se presenta el lazo de histéresis correspondiente a la película polimérica 1PVDF15. La forma del lazo es típica de los materiales ferroeléctricos, lo cual demuestra el carácter electroactivo del polímero. La polarización remanente (P_r) y coercitividad (E_c) de esta muestra fue de $1.17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $48.69 \text{ kV}/\text{cm}$, respectivamente. En la fig. 5.31 b) se muestra la imagen de las señales del voltaje aplicado (CH_1) y respuesta de la película (CH_2), registrada en el osciloscopio al realizar su medición ferroeléctrica. Los datos asociados a estas señales fueron procesados digital y numéricamente (tal como se detalló en el capítulo IV) para obtener el lazo de histéresis ferroeléctrica correspondiente, para ello se consideró que el espesor de la película polimérica fue de $\sim 11 \mu\text{m}$ (en base a los resultados de SEM), el área del contacto de aluminio depositado de 0.004778 cm^2 y el voltaje máximo aplicado de 164 V .

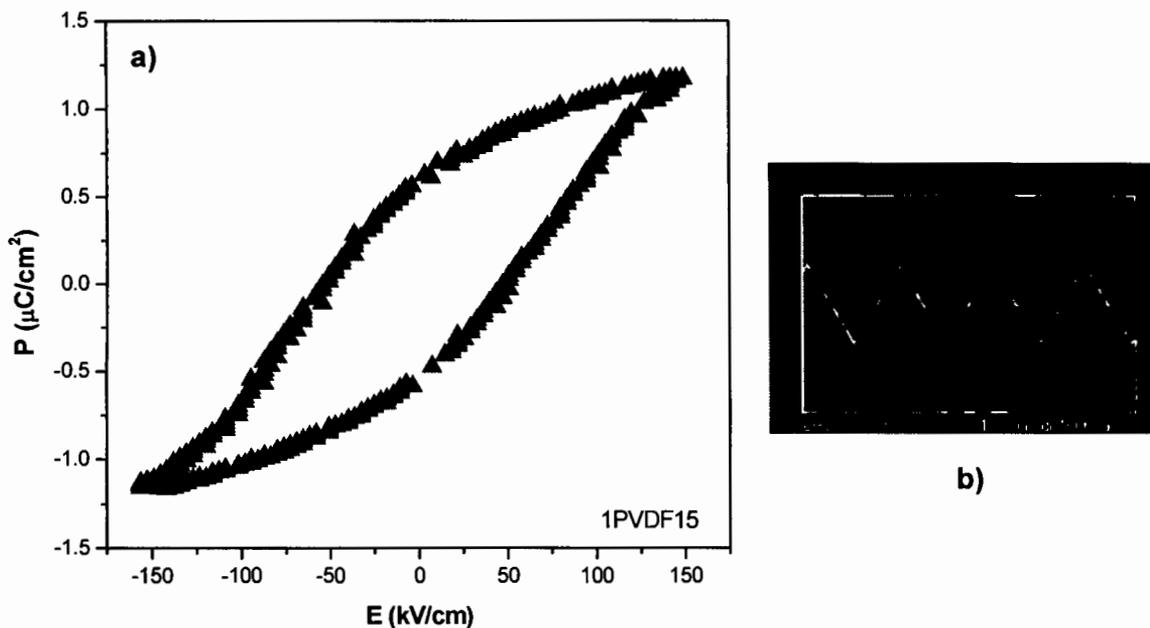


Figura 5.31. a) Lazo de histéresis ferroeléctrica de la película polimérica 1PVDF15 y señales colectadas en el osciloscopio.

Por otro lado, en la fig. 5.32 a) se presenta el lazo de histéresis ferroeléctrica correspondiente al material compuesto de las fibras cerámicas de BaTiO_3 y la



matriz polimérica de PVDF, 1FBTO10-PVDF. La forma de este lazo, de manera similar al de la película polimérica de PVDF, es típica de los ferroeléctricos. Este compuesto 1-3 presenta un valor de P_r de $2.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y una E_c de $48.74 \text{ kV}/\text{cm}$. Se consideró que el espesor del compuesto fue de $\sim 18 \mu\text{m}$ (en base a los resultados de SEM), el área del contacto de aluminio depositado fue de 0.004778 cm^2 y el voltaje máximo aplicado de 184 V .

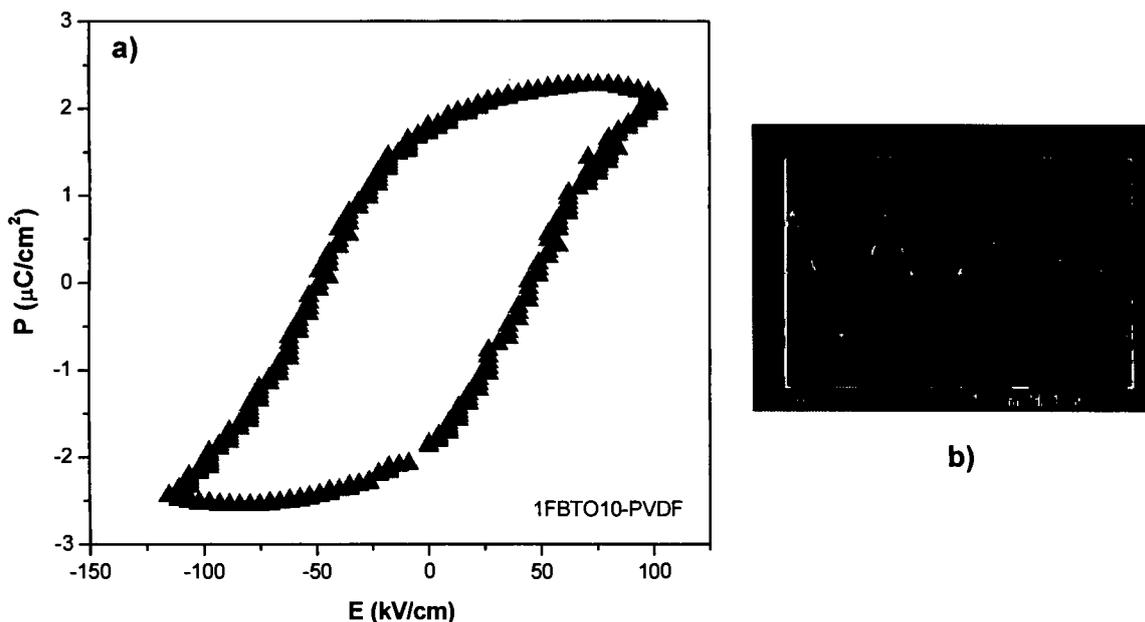


Figura 5.32. a) Lazo de histéresis ferroeléctrica del compuesto cerámico-polimérico 1FBTO10-PVDF y b) señales colectadas en el osciloscopio.

En la fig. 5.33 a) y 5.34 a), se presentan los lazos de histeresis ferroeléctrica correspondientes a los compósitos 1-3 1BTO15-PVDF y 1FBTO20-PVDF, los cuales presentan lazos con formas típicas de los materiales ferroeléctricos. Por un lado, el compuesto 1BTO15-PVDF presentó una P_r de $5.97 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y una E_c de $57.47 \text{ kV}/\text{cm}$, se le aplicó un voltaje máximo de 212 V ; mientras que el compuesto 1FBTO20-PVDF presentó una P_r de $2.55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y una E_c de $54.95 \text{ kV}/\text{cm}$, el voltaje máximo aplicado fue de 208 V .

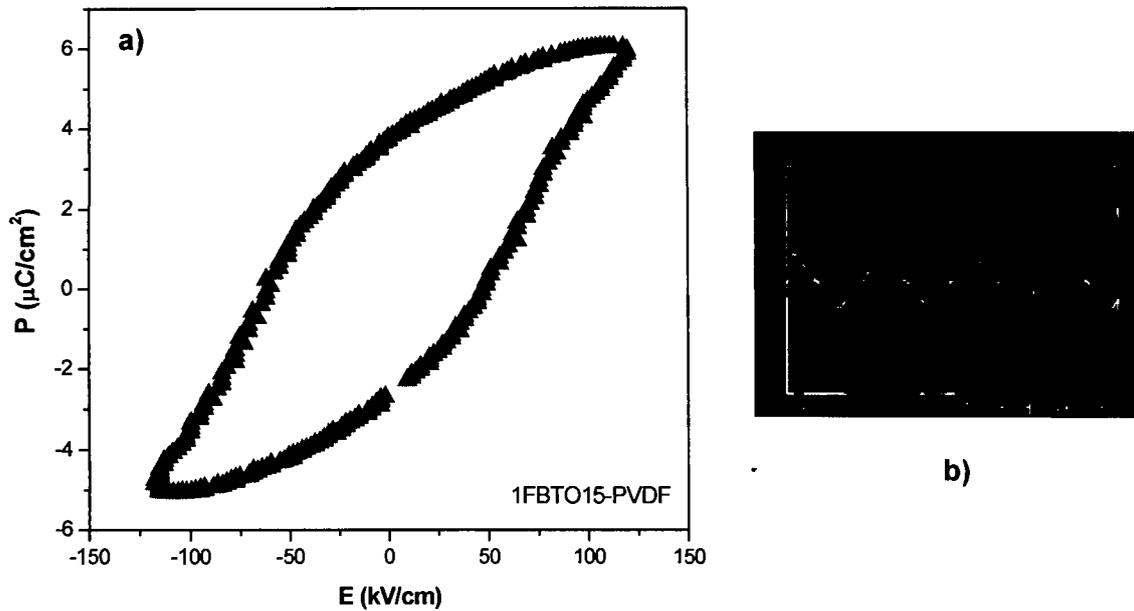


Figura 5.33. a) Lazo de histéresis ferroeléctrica del compuesto cerámico-polimérico 1FBTO15-PVDF y b) señales colectadas en el osciloscopio.

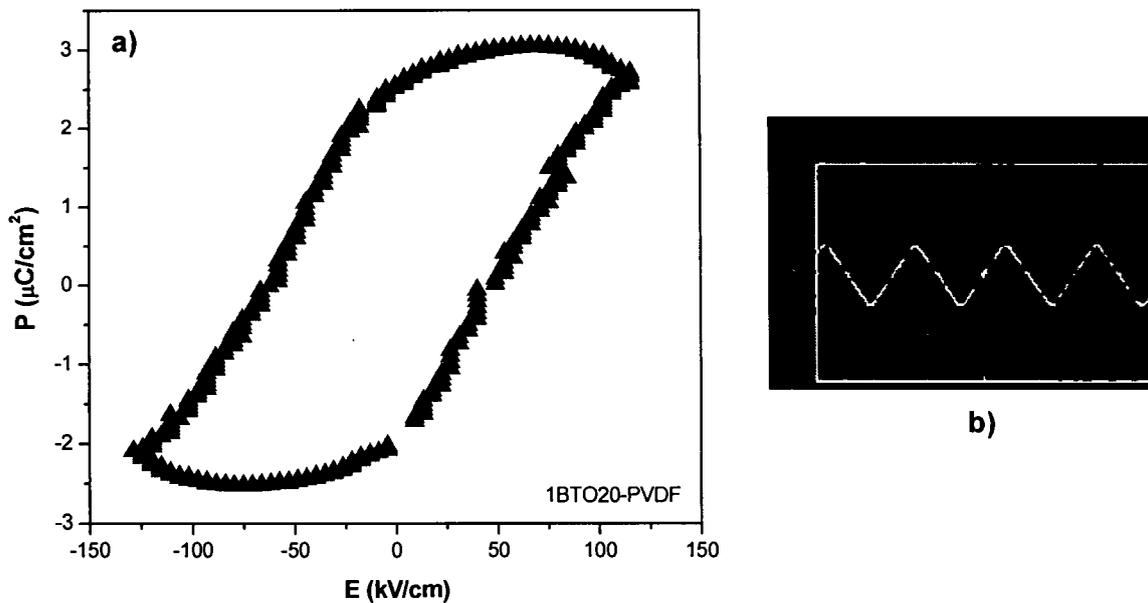


Figura 5.34. Lazo de histéresis ferroeléctrica del compuesto cerámico-polimérico 1FBTO20-PVDF y b) señales colectadas en el osciloscopio.



Comparando los valores de polarización remanente (P_r) y coercitividad (E_c) correspondientes a los compósitos cerámico-poliméricos 1-3, cuyas fibras sinterizadas pertenecen a las fibras obtenidas del electrohilado de la solución SP 1M (1FBTO10-PVDF, 1FBTO15-PVDF y 1FBTO20-PVDF), con los de la película polimérica de PVDF (1PVDF15), es posible inferir que existe acoplamiento entre la fase cerámica de $BaTiO_3$ y polimérica del PVDF en los compósitos, ya que estos presentan valores de P_r y E_c mayores a los del polímero. Por lo que se puede considerar que la conectividad y geometría de los materiales compuestos obtenidos son las óptimas para mejorar la respuesta ferroeléctrica del polímero en este caso.

La muestra que presentó una mejor respuesta (P_r : $5.97 \mu C/cm^2$ y E_c : $57.47 kV/cm$) fue el compósito 1FBTO15-PVDF, cuyo valor de polarización remanente se encuentra por encima del reportado por Sharma et al. [109] para una película delgada de $BaTiO_3$ obtenida por sol-gel (P_r : $3.2 \mu C/cm^2$ y E_c : $53 kV/cm$) pero por debajo del mismo cerámico en bulto (P_r : $12.6 \mu C/cm^2$ y E_c : $30 kV/cm$). Por lo que la respuesta del compósito obtenido se ve incrementada respecto a la reportada para el $BaTiO_3$ en película delgada.

Considerando los valores de polarización remanente de los compósitos 1FBTO10-PVDF, 1FBTO15-PVDF y 1FBTO20-PVDF, y comparándolos con el reportado por Chen et al. [48] para un compósito $BaTiO_3$ -PVDF con conectividad 0-3 (partículas embebidas en una matriz polimérica) (P_r : $1.8 \mu C/cm^2$ y E_c : $50 kV/cm$), se puede considerar que la conectividad 1-3 mejora la respuesta de los compósitos $BaTiO_3$ -PVDF. Esto puede ser corroborado con los resultados del mismo autor para compósitos 1-3 de nanowhiskers embebidos en una matriz polimérica de PVDF (P_r : $2.1 - 3 \mu C/cm^2$ y E_c : $50 kV/cm$).



Por otro lado, en las fig. 5.35, 5.36 y 5.37 se presentan los lazos de histéresis ferroeléctrica correspondientes a los compósitos cerámico-poliméricos, cuyas fibras sinterizadas pertenecen a las fibras obtenidas del electrohilado de la solución SP 2M a 10, 15 y 20 cm (2FBTO10-PVDF, 2FBTO15-PVDF y 2FBTO20-PVDF respectivamente). Además se presentan las imágenes de la señal del voltaje aplicado y respuesta del compósito, registradas en el osciloscopio para cada medición.

El compósito 2FBTO10-PVDF, presentó una polarización remanente (P_r) de $0.389 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y una coercitividad (E_c) de $38.205 \text{ kV}/\text{cm}$, se le aplicó un voltaje máximo de 124 V . El compósito 2FBTO15-PVDF presentó una P_r de $0.129 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y una E_c $75.886 \text{ kV}/\text{cm}$, se le aplicó un voltaje máximo de 216 V . Por último el compósito 2FBTO20-PVDF presentó una P_r de $1.516 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y una E_c de $76.998 \text{ kV}/\text{cm}$, también se le aplicó un voltaje máximo de 216 V .

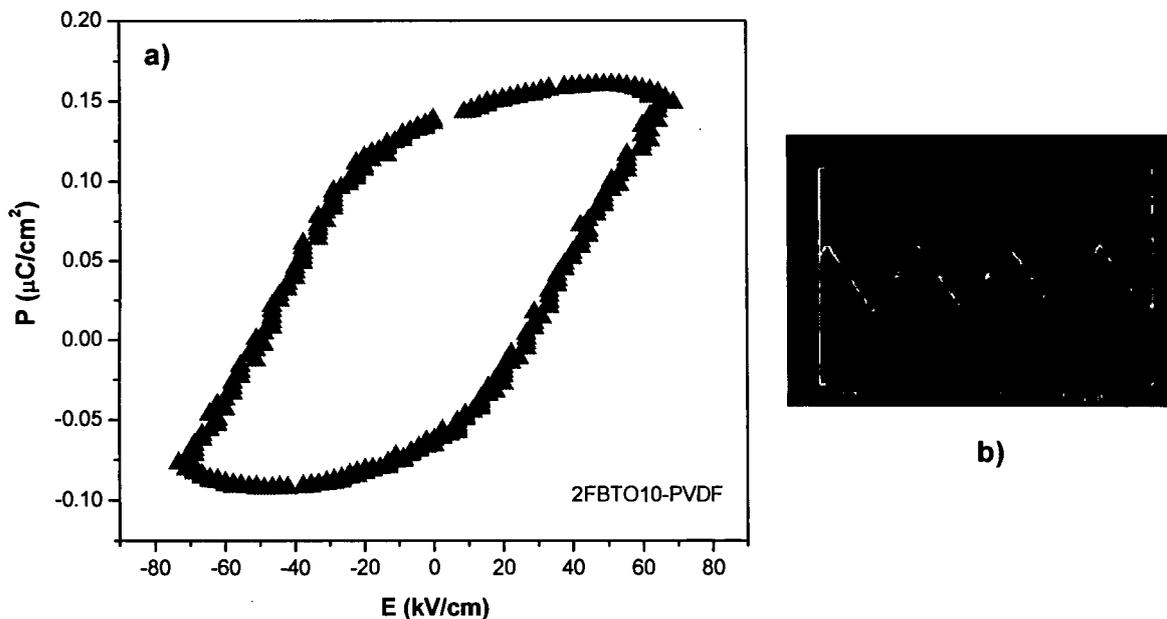


Figura 5.35. Lazo de histéresis ferroeléctrica del compósito cerámico-polimérico 2FBTO10-PVDF y b) señales colectadas en el osciloscopio.

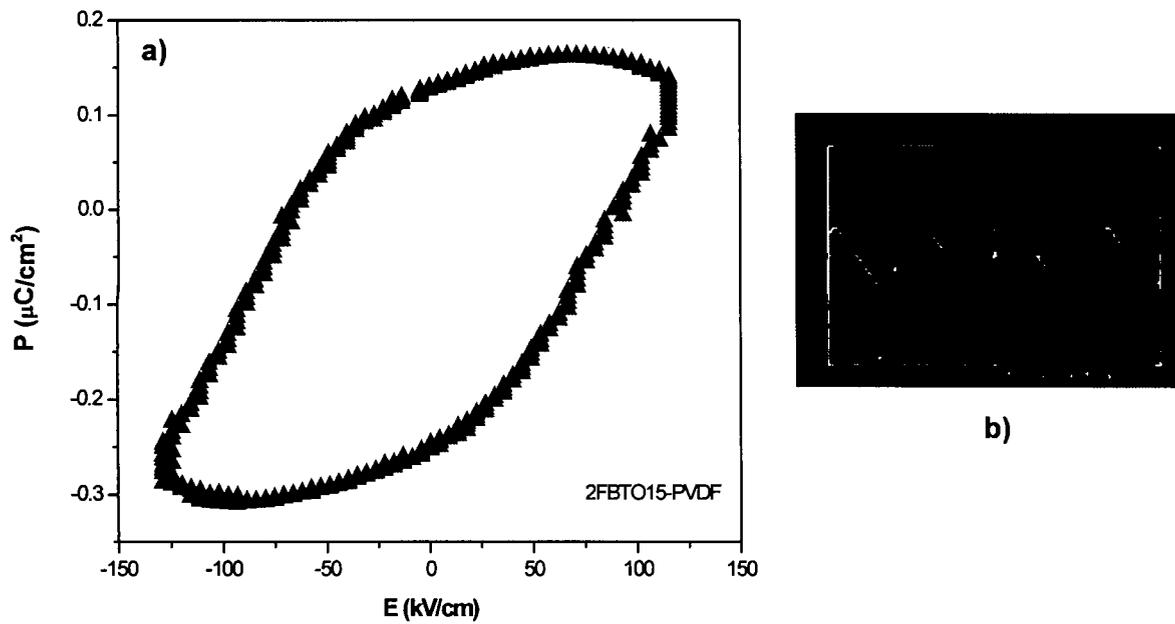


Figura 5.36. Lazo de histéresis ferroeléctrica del compuesto cerámico-polimérico 2FBTO15-PVDF y b) señales colectadas en el osciloscopio.

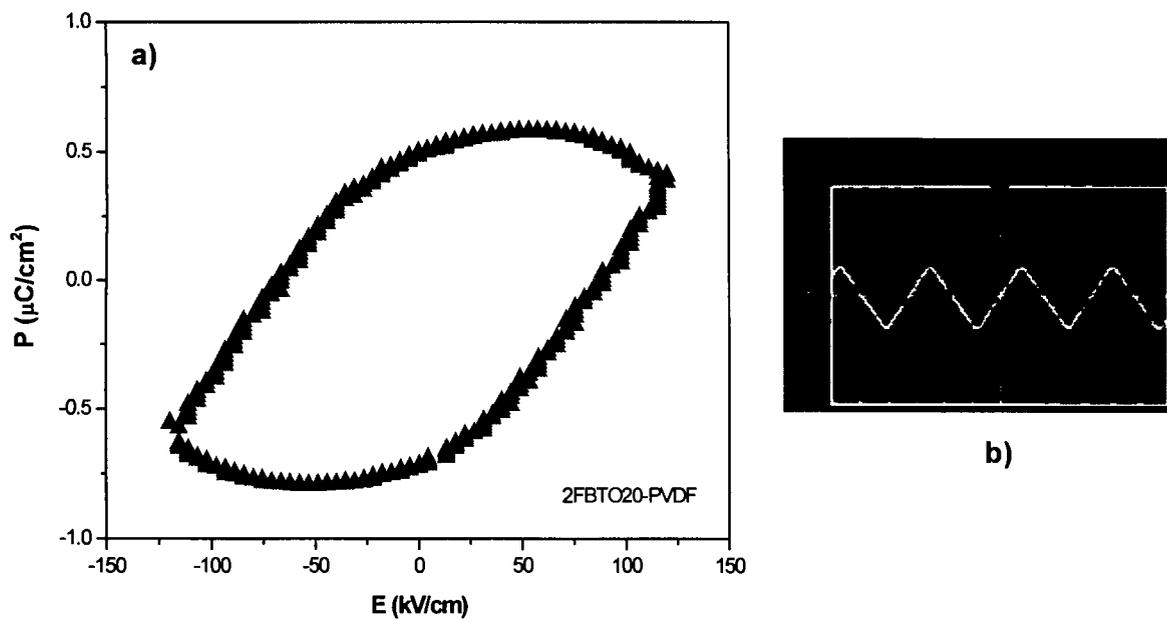


Figura 5.37. Lazo de histéresis ferroeléctrica del compuesto cerámico-polimérico 2FBTO15-PVDF y b) señales colectadas en el osciloscopio.



A partir de los datos obtenidos, los lazos de histéresis ferroeléctrica correspondientes a los compósitos cerámico-poliméricos del tipo 1-3 BaTiO₃-PVDF de las muestras 2FBTO10-PVDF, 2FBTO15-PVDF y 2FBTO20-PVDF presentaron valores de polarización remanente (P_r) menores a los obtenidos de las muestras 1FBTO10-PVDF, 1FBTO15-PVDF y 1FBTO20-PVDF, además de la película polimérica de PVDF (1PVDF15). Esto se puede atribuir a defectos en los contactos de aluminio depositados, ya que estos valores se encuentran en función de su área.

Capítulo VI

Conclusiones



6.1 Conclusiones

1. Se logró obtener fibras cerámicas ferroeléctricas de BaTiO_3 por la técnica de electrohilado en conjunto con el método sol-gel, su estructura cristalina fue tetragonal. Las fibras presentaron una superficie rugosa. Los diámetros promedio calculados van de los 75 ± 7 a los 199 ± 40 nm.
2. Se logró obtener exitosamente los compósitos ferroeléctricos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO_3 -PVDF al embeber las fibras cerámicas en el polímero electroactivo PVDF, mediante la técnica de recubrimiento por centrifugado. La fase cristalina predominante en el polímero de los compósitos fue la fase β , con valores de fracción β superiores al polímero de partida.
3. Los lazos de histéresis ferroeléctrica medidos son un reflejo del carácter electroactivo de los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO_3 -PVDF. Debido a la diferencia entre los valores de polarización remanente y coercitividad, comparados con los del polímero por si solo se puede considerar que existe acoplamiento entre las fases ferroeléctricas del PVDF y del BaTiO_3 .
4. Puesto que se demostró que los compósitos muestran un comportamiento ferroeléctrico, y aunado a la evidencia del comportamiento piezoeléctrico de las fibras cerámicas de BaTiO_3 y del polímero PVDF, se puede considerar que los compósitos obtenidos podrían ser utilizados en aplicaciones de captación de energía, como transductores.

Capítulo VII

Trabajo a futuro



7.1 Trabajo a futuro

1. Encontrar el método y/o condiciones óptimas para llevar a cabo el depósito de contactos conductores sobre las muestras de los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO₃-PVDF, de manera que las mediciones ferroeléctricas puedan ser realizadas con mayor facilidad.
2. Encontrar el método y/o condiciones óptimas para llevar a cabo la polarización de los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO₃-PVDF.
3. Determinar los coeficientes piezoeléctricos de los compósitos cerámico-poliméricos 1-3 BaTiO₃-PVDF.
4. Probar y evaluar el desempeño de los compósitos 1-3 BaTiO₃-PVDF como transductores para aplicaciones en captación de energía.

Capítulo VIII

Anexos



8.1 Trabajos presentados

- Poster: "Preparation and characterization of 1-3 BaTiO₃-PVDF hybrid nanocomposites". XXI International Material Research Congress (2012).
- Resumen en extenso: "Preparation and characterization of 1-3 BaTiO₃-PVDF hybrid nanocomposites". MRS proceedings from IMRC-2012, "Nanostructured Materials and Nanotechnology" (En tramite).
- Poster: "Obtención de fibras de BaTiO₃ mediante electrohilado". 33 Congreso internacional de metalurgia y materiales (2011).

Capítulo IX

Referencias



9.1 Referencias

1. Sébastien Pruvost, A.H., Laurent Lebrun, Daniel Guyomar, Yahia Boughaleb, *Domain Switching and Energy Harvesting Capabilities in Ferroelectric Materials*. J. Phys. Chem. C 2010. **114**: p. 20629–20635.
2. Oscar López García, A.C.L., Rosa Ruiz Pablos, *Materiales inteligentes I/II. Introducción a los materiales del siglo XXI*. Anales de mecánica y electricidad, 2003. **80**: p. 40-46.
3. Rashmi Bhvsar, N.Y.V., Partha Ganguly, Alan Humhreys, Agathe Robisson, Huilin Tu, Nathan Wicks, Gareth H. McKinley, Frederic Pauchet, *Intelligence in novel materials*. Oilfield review, 2008: p. 34-43.
4. Lagerwall, S.T., *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, 2008, John Wiley & Sons. p. 1.
5. Haertling, G.G., *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*. J. Am. Ceram. Soc., 1999. **82**(4): p. 797-818.
6. Atul, S., *The Pearson Guide to Objective Chemistry for the AIEEE*, 2010, Pearson Education. p. 10
7. Mehta, *Textbook Of Engineering Physics*, 2009, Prentice-Hall Of India Pvt. Limited. p. 111.
8. Lines, E. and A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, 2001, Oxford University Press, USA. p. 102-104.
9. Band, Y.B., *Light and Matter: Electromagnetism, Optics, Spectroscopy and Lasers*, 2006, John Wiley & Sons. p. 152.
10. Kutz, M., *Handbook of Materials Selection*, 2002, Wiley. p. 403.
11. Pardo, L. and J. Ricote, *Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials: Processing and Properties*, 2011, Springer. p. 574.
12. Rangarajan, V. and G. Rangarajan, *Materials Science*, 2004, Tata McGraw-Hill. p. 403-404.
13. Spaldin, N.A., *Fundamental Size Limits in Ferroelectricity*. Science, 2004. **304**: p. 1606-1607.
14. T. K. Kundu, A.J., P. Barik, *Doped barium titanate nanoparticles*. Bull. Mater. Sci., 2008. **31**: p. 501-505.
15. Kern, T.A., *Engineering Haptic Devices: A Beginner's Guide for Engineers*, 2009, Springer. p. 247.



16. Holnicki-Szulc, J. and C.A.M. Soares, *Advances in Smart Technologies in Structural Engineering*, 2004, Springer. p. 137.
17. Sebastian, M.T., *Dielectric Materials for Wireless Communication*, 2008, Elsevier. p. 164.
18. Munshi, Z.A., *Handbook of Solid State Batteries & Capacitors*, 1995, World Scientific. p. 665.
19. Mitchell, B.S., *An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*, 2003, John Wiley & Sons. p. 572.
20. Singh, J., *Modern Physics for Engineers*, 2008, John Wiley & Sons. p. 106-107.
21. Messler, R.W., *The Essence of Materials for Engineers* 2010: Jones & Bartlett Learning.
22. Heywang, W., K. Lubitz, and W. Wersing, *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*, 2008, Springer. p. 404.
23. Carter, C.B. and G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, 2007, Springer. p. 562.
24. Yoshio Kobayashi, A.N., Tomokazu Tanase, Mikio Konno, *Size Effect on Crystal Structures of Barium Titanate Nanoparticles Prepared by a Sol-Gel Method*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2004. **29**: p. 49-55.
25. Khalil, K.M.S., *Low Temperature Evolution of Crystalline BaTiO₃ from Alkali-metal Free Precursor Using Sol-gel Process*. Mat. Res. Innovat, 1999. **2**: p. 256-262.
26. Girish Harshe, J.P.D., R. E. Newnham, *Theoretical modelling of 3-0/0-3 magnetoelectric composites*. Intl. J. Appl. Electrom. in Mat., 1993: p. 161-171.
27. Mark, J.E., *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2006, Springer. p. 791.
28. Nalwa, H.S., *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications, Two-Volume Set*, 1999, Elsevier Science.
29. Brydson, J.A., *Plastics Materials*, 1999, Elsevier Science. p. 376.
30. Kirk, R.E., et al., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Deuterium and Tritium to Elastomers, Polyethers*, 1993, Wiley. p. 480.
31. Veliotti, J.B., *New Research on Solid State Chemistry*, 2007, Nova Science Publishers. p. 137.
32. Fraden, J., *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications* 2010: Springer.
33. Rasmussen, L., *Electroactivity in Polymeric Materials*, 2012, Springer. p. 9-10.



34. Banks, R.E., B.E. Smart, and J.C. Tatlow, *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications* 1994: Springer.
35. Kao, K.C., *Dielectric Phenomena in Solids*, 2004, Elsevier Science. p. 234-235.
36. Koughia, C., S. Kasap, and P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, 2006, Springer. p. 607.
37. Rosen, C.Z., B.V. Hiremath, and R.E. Newnham, *Piezoelectricity*, 1992, American Institute of Physics. p. 182.
38. Mark, H.F. and J.I. Kroschwitz, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2003, John Wiley & Sons. p. 474-475.
39. Subramaniyan Ramasundaram, S.Y., Kap Jin Kim, Jong Soon Lee, *Direct Preparation of Nanoscale Thin Films of Poly(vinylidene fluoride) Containing beta-Crystalline Phase by Heat-Controlled Spin Coating*. *Macromol. Chem. Phys.*, 2008. **209**: p. 2516-2526.
40. Dante Luis Chinaglia , R.G., Jr., Josiani Cristina Stefanello, and W.W. Ruy Alberto Pisani Altafim, Feipeng Wang, Reimund Gerhard, *Influence of the Solvent Evaporation Rate on the Crystalline Phases of Solution-Cast Poly(Vinylidene Fluoride) Films*. *J. of appl. Polym. Sci.*, 2010. **116**: p. 785-791.
41. Marcia Cristina Branciforti, V.S., Senentxu Lanceros-Mendez, Rinaldo Gregorio, Jr., *New Technique of Processing Highly Oriented Poly(vinylidene fluoride) Films Exclusively in the beta Phase*. *J. of Polym. Sci.*, 2007. **45**: p. 2793-2801.
42. J. S. Harrison, Z.O., *Piezoelectric polymers*. ICASE Report, 2001. **No. 2001-43**.
43. Strong, A.B., *Fundamentals Of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications*, 2008, Society of Manufacturing Engineers. p. 1.
44. C. J. Dias, D.K.D.-G., *Inorganic Ceramic/Polymer Ferroelectric Composite Elecrets*. *IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation*, 1996. **35**: p. 706-734.
45. Xi Chen, S.X., Nan Yao, Yong Shi, *1.6 V Nanogenerator for Mechanical Energy Harvesting Using PZT Nanofibers*. *Nano Lett.*, 2010. **10**: p. 2133-2137.
46. Kwi-II Park, S.X., Ying Liu, Geon-Tae Hwang, Suk-Joong L. Kang, Zhong Lin Wang, Keon Jae Lee, *Piezoelectric BaTiO₃ Thin Film Nanogenerator on Plastic Substrates*. *Nano Lett.* , 2010. **10**: p. 4939–4943.
47. Veronica Corral-Flores, D.B.-B., Ronald F Ziolo *Hybrid BaTiO₃-PVDF Piezoelectric Composites for Vibration Energy Harvesting Applications*. *MRS Proceedings*, 2011. **1325**.



48. L. F. Chen, Y.P.H., X. J. Chen, Q. L. WU, Q. J. Huang, X. T. Luo, *Preparation and properties of polymer matrix piezoelectric composites containing aligned BaTiO₃ whiskers*. J. of Mat. Sci., 2004. **39**: p. 2997-3001.
49. Wang, Q. and S.U.o.N.Y.a.B. Chemistry, *New Materials for Chromatographic Applications*, 2007, State University of New York at Buffalo. p. 13-14.
50. Stacey W. Boland, S.C.P., Wein-Duo Yang, and Sossina M. Hailea, *Preparation of (Pb,Ba)TiO₃ powders and highly oriented thin films by a sol-gel process*. J. Mater. Res., 2004. **19**(5): p. 1492-1498.
51. Elena A Trusova, K.V.V., Igor V Zagainov, *Wet-chemistry processing of powdery raw material for high-tech ceramics*. Trusova et al. Nanoscale Research Letters, 2012. **7**(58): p. 1-5.
52. Riedel, R. and I.W. Chen, *Ceramics Science and Technology, Synthesis and Processing*, 2011, Wiley. p. 122.
53. Cervantes, M.L.R., *Diseño Y Síntesis de Materiales "a Medida" Mediante El Método Sol-gel*, Editorial UNED. p. 113.
54. Sakka, S., *Handbook of Sol-gel Science and Technology: Characterization and properties of sol-gel materials and products*, 2005, Kluwer Academic Publishers. p. 431.
55. Michael Veith, S.M., Nicolas Lecerf, Volker Huch, Timo Decker, *Sol-Gel Synthesis of Nano-Scaled BaTiO₃, BaZrO₃ and BaTiO_{0.5}Zr_{0.5}O₃ Oxides via Single-Source Alkoxide Precursors and Semi-Alkoxide Routes*. J. of Sol-gel Sci. and tech., 2000. **15**: p. 145-158.
56. Dan Li, J.T.M., Younan Xiaw, Manuel Marquez, *Electrospinning: A Simple and Versatile Technique for Producing Ceramic Nanofibers and Nanotubes*. J. Am. Ceram. Soc., 2006. **89**(6): p. 1861–1869.
57. Basantakumar Sharma, H., H.N.K. Sarma, and A. Mansingh, *Ferroelectric and dielectric properties of sol-gel processed barium titanate ceramics and thin films*. J. of Mat. Sci., 1999. **34**(6): p. 1385-1390.
58. S. Ilican, Y.C., M. Caglar, *Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method*. J. of Opt. and Adv. Mat., 2008. **10**(10): p. 2578-2583.



59. Deuk Yong Lee, K.-H.L., Myung-Hyun Lee, Nam-Ihn Cho, Bae-Yeon Kim, *Synthesis of electrospun BaSrTiO₃/PVP nanofibers*. Sol-Gel Sci Technol, 2010. **53**(43-49).
60. Park, S.-J., et al., *Mechanical properties of titania nanofiber mats fabricated by electrospinning of sol-gel precursor*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2010. **54**(2): p. 188-194.
61. Schaefer, H.E., *Nanoscience: The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine*, 2010, Springer. p. 120-121.
62. Dzenis, Y., *Spinning Continuous Fibers for Nanotechnology*. Mat. Sci., 2004. **304**: p. 1917-1919.
63. Burdick J.A., M., R.L., *Biomaterials for Tissue Engineering Applications: A Review of the Past and Future Trends*, 2011, Springer. p. 60-63.
64. Andreas Greiner, J.H.W., *Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers*. Angew. Chem, 2007. **46**: p. 5670 – 5703.
65. Montana Sangmanee, S.M., *Nanostructures and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) fabricated by electrospinning*. Appl. Phys. A., 2009. **97**: p. 167–177.
66. Thandavamoorthy Subbiah, G.S.B., 2 R. W. Tock, S. Parameswaran, S. S. Ramkumar, *Electrospinning of Nanofibers*. J. of appl. Polym. Sci., 2005. **96**: p. 557–569.
67. Xiaojie Cui, L.L., Fu Xu., *Controlled assembly of poly(vinyl pyrrolidone) fibers through an electric field-assisted electrospinning method*. Appl. Phys. A., 2011. **103**: p. 167–172.
68. Wolfgang Sigmund, w.J.Y., Hyun Park, Vasana Maneeratana, Georgios Pyrgiotakis, Amit Daga, Joshua Taylor, Juan C. Nino, *Processing and Structure Relationships in Electrospinning of Ceramic Fiber Systems*. J. Am. Ceram. Soc., 2006. **89**(2): p. 395–407.
69. Dan Li, Y.X., *Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?* Adv. Mater. , 2004. **16**(14): p. 1151-1170.
70. Junhan Yuh, J.C.N., Wolfgang M. Sigmund, *Synthesis of barium titanate (BaTiO₃) nanofibers via electrospinning*. Mat. Lett., 2005. **59**: p. 3645-3647.
71. Junhan Yuh, L.P., Wolfgang M. Sigmund, Juan C. Nino, *Sol-gel based synthesis of complex oxide nanofibers*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2007. **42**: p. 323-329.



72. Jesse T. McCann, J.I.L.C., Dan Li, Zuo-Guang Ye, Younan Xia, *Electrospinning of polycrystalline barium titanate nanofibers with controllable morphology and alignment*. Chem. Phys. Lett., 2006. **424**: p. 162-166.
73. Heping Li, H.W., Dandan Lin, and Wei Panw, *High T_c in Electrospun BaTiO₃ Nanofibers*. J. Am. Ceram. Soc., 2009. **92**(9): p. 2162-2164.
74. Deuk Yong Lee, M.-H.L., Nam-Ihn Cho, Bae-Yeon Kim, Young-Jei Oh, *Effect of Calcination Temperature and Atmosphere on Crystal Structure of BaTiO₃ Nanofibers*. Met. Mater. Int., 2010. **16**(3): p. 453-457.
75. V. Corral-Flores, D.B.-B., *Flexible Ferroelectric BaTiO₃ – PVDF Nanocomposites, in Ferroelectrics - Material Aspects* 2011. p. 347-362.
76. B. Sahoo, P.K.P., *Preparation and characterization of barium titanate nanofibers by electrospinning*. J. Ceram. Int., 2012. **38**: p. 5189-5193.
77. Aegerter, M.A., *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, 2004, Springer. p. 49.
78. Mitzi, D., *Solution Processing of Inorganic Materials*, 2009, John Wiley & Sons. p. 49-51.
79. Rabilloud, G., *High performance polymers*, 2000, Editions Technip. p. 239-240.
80. R. Jr. Gregorio, M.C., *Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride)*. J. Polym. Sci. B: Pol. Phys., 1994. **32**(5): p. 859-870.
81. Hadi Sobhani, M.R.-N., Ali Akbar Yousefi, *Effect of flow history on poly(vinylidene fluoride) crystalline phase transformation*. J. of appl. Polym. Sci., 2007. **104**: p. 89-94.
82. A. Salimi, A.A.Y., *Conformational changes and phase transformation mechanisms in PVDF solution-cast films*. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 2004. **42**: p. 3487-3495.
83. S. Andrew, D.R.C., *Effect of electrospinning on the ferroelectric phase content of polyvinylidene difluoride fibers*. Langmuir, 2008. **24**: p. 670-672.
84. W. Steinmann, S.W., G. Seide, T. Gries, G. Roth, M. Schubnell, *Structure, Properties, and Phase Transitions of Melt-Spun Poly(vinylidene fluoride) fibers*. J. of appl. Polym. Sci., 2010. **120**: p. 21-35.



85. Un-Yeon Hwang, H.-S.P., Kee-Kahb Koo, *Behavior of Barium Acetate and Titanium Isopropoxide during the Formation of Crystalline Barium Titanate*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004. **43**: p. 728-734.
86. Litao Kang, Y.G., Hongjie Luo, *A Novel Solution Process for the Synthesis of VO₂ Thin Films with Excellent Thermochromic Properties*. *Appl. Mat. and Interf.*, 2009. **1**(10): p. 2211-2218.
87. Un-Yeon Hwang, H.-S.P., and Kee-Kahb Koo, *Low-Temperature Synthesis of Fully Crystallized Spherical BaTiO₃ Particles by the Gel–Sol Method*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004. **87**(12): p. 2168-2174.
88. Maria Teresa Buscaglia, C.H., Monica Dapiaggi, Vincenzo Buscaglia, and P.N. Alain Pignolet, *Ferroelectric BaTiO₃ Nanowires by a Topochemical Solid-State Reaction*. *Chem. Mater.*, 2009. **21**: p. 5058-5065.
89. Y. Shiratori, C.P., J. Dornseiffer, R. Waser, *Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO₃ Part II – consolidated polycrystalline ceramics*. *J. Raman Spectrosc.*, 2007. **38**: p. 1300-1306.
90. Daniel Szwarcman, D.V., Gil Markovich, *The Size-Dependent Ferroelectric Phase Transition in BaTiO₃ Nanocrystals Probed by Surface Plasmons*. *ACS Nano*, 2011. **5**(1): p. 507-511.
91. Florentina Maxim, P.F., Paula M. Vilarinho, Anne Aimable, Paul Bowen, *Additive-Assisted Aqueous Synthesis of BaTiO₃ Nanopowders*. *Crystal Growth & Design*, 2010. **10**: p. 3996-4004.
92. Wendorff J.H., A.S., Greiner A., *Electrospinning: Materials, Processing, and Applications*, 2012, Wiley. p. 112.
93. Shimizu, T., *Self-Assembled Nanomaterials I: Nanofibers*, 2008, Springer. p. 134.
94. Joon Seok Lee, K.H.C., Han Do Ghim, Sam Soo Kim, Du Hwan Chun, and W.S.L. Hak Yong Kim, *Role of Molecular Weight of Atactic Poly(vinyl alcohol) (PVA) in the Structure and Properties of PVA Nanofabric Prepared by Electrospinning*. *J. of appl. Polym. Sci.*, 2004. **93**: p. 1638-1646.
95. Roger Proksch, S.K., *Piezoresponse Force Microscopy with Asylum Research AFMs*. PFM. **App Note 10**.
96. Avinash Baji, Y.-W.M., Qian Li, Yun Liu *Nanoscale investigation of ferroelectric properties in electrospun barium titanate/polyvinylidene fluoride composite fibers*



- using piezoresponse force microscopy*. *Comp. Sci. and Techn.*, 2011. **71**(2011): p. 1435-1440.
97. Pedro Sá, D.I., Igor Bdikin, Bernardo Almeida, Etelvina de Matos Gomes, *Nanofibers of dabco:pra and barium titanate produced by electrospinning*. EMF 2011 European Meeting on Ferroelectricity, 2011. **P5-28**.
 98. Daniel M. Esterly, B.J.L., *Phase Transformation to Beta-Poly(vinylidene fluoride) by Milling*. *J. of Polym. Sci.*, 2004. **42**: p. 91-97.
 99. R. Gregorio, J., E. M. Ueno, *Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride) (PVDF)*. *J. of Mat. Sci.*, 1999. **34**: p. 4489-4500.
 100. Kochervinskii, V.V., *Specifics of Structural Transformations in Poly(vinylidene fluoride)-Based Ferroelectric Polymers in High Electric Fields*. *Poly. Sci. Ser. C*, 2008. **50**(1): p. 93-121.
 101. B. Susrutha , S.R., A.K. Tyagi, *Local vibration assisted molecular configurations in poly(vinylidene fluoride) of ordered ferroelectric phase in N,N-dimethylformamide*. *J. of Mol. Liq.*, 2011. **161**: p. 131-138.
 102. K. Wang, H.L., R. Cooper, H. Liang, *Time-resolved, Sress-induced, and Anisotropic Phase Transformation of a Piezoelectric Polymer*. *J. of appl. Phys. A.*, 2009. **95**: p. 435-441.
 103. Tao Zhou, J.-W.Z., Rui-Yao Cui, Ben-Hui Fan, Jin-Kai Yuan, Zhi-Min Dang, *Improving Dielectric Properties of BaTiO₃/Ferroelectric Polymer Composites by Employing Surface Hydroxylated BaTiO₃ Nanoparticles*. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011. **3**: p. 2184-2188.
 104. Sencadas, V., et al., *Influence of Ferrite Nanoparticle Type and Content on the Crystallization Kinetics and Electroactive Phase Nucleation of Poly(vinylidene fluoride)*. *Langmuir*, 2011. **27**(11): p. 7241-7249.
 105. A.K. Zak, W.C.G., W.H. Abd. Majid, Majid Darroudi, T.S. Velayutham *Experimental and theoretical dielectric studies of PVDF/PZT nanocomposite thin films*. *Ceram. Int.*, 2011. **37**: p. 1653-1660.
 106. Wan Soo Yun, J.J.U., Qian Gu, Hongkun Park, *Ferroelectric Properties of Individual Barium Titanate Nanowires Investigated by Scanned Probe Microscopy*. *Nano Lett.*, 2002. **2**(5): p. 447-450.



-
107. Jonathan E. Spanier, A.M.K., Jeffrey J. Urban, Ilya Grinberg, Lian Ouyang, Wan Soo Yun, Andrew M. Rappe, Hongkun Park, *Ferroelectric Phase Transition in Individual Single-Crystalline BaTiO₃ Nanowires*. Nano Lett., 2005. **6**(4): p. 735-739.
 108. Sons, J.W., *Vinylidene Fluoride Polymers*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. p. 517.
 109. H. Basantakumar Sharma, H.N.K.S., A. Mansingh, *Ferroelectric and dielectric properties of sol-gel processed barium titanate ceramics and thin films*. Journal of Materials Science, 1999. **34**, 1385-1390.