

Saltillo, Coahuila a 20 de octubre de 2020

**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

**Coordinación de Posgrado  
Presente**

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **MARÍA DEL CARMEN AGUILAR CASTRO** titulado “Estudio del efecto de la modificación superficial de fibras de carbono por plasma de argón, nitrógeno o aire, sobre el depósito de una plantilla de TiO<sub>2</sub> para la síntesis *vía* microondas de nanopartículas alargadas de TiO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub> en su superficie” el cual fue presentado el día 16 de octubre de 2020, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

**Sinodales**



\_\_\_\_\_  
Dra. Diana Morales Acosta  
Presidente



\_\_\_\_\_  
Dr. Gustavo Soria Arguello  
Secretario



\_\_\_\_\_  
Dr. Luis Alfonso García Cerda  
Vocal

**Vo. Bo. de los Asesores**



\_\_\_\_\_  
Dr. José de Jesús Kú Herrera



\_\_\_\_\_  
Dr. Florentino Soriano Corral

# TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: MARÍA DEL CARMEN AGUILAR CASTRO FIRMA 

TITULO: Estudio del efecto de la modificación superficial de fibras de carbono por plasma de argón, nitrógeno o aire, sobre el depósito de una plantilla de TiO<sub>2</sub> para la síntesis *vía* microondas de nanopartículas alargadas de TiO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub> en su superficie.

ASESORES: Dr. José de Jesús Kú Herrera

FIRMA



Dr. Florentino Soriano Corral

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 16 de Octubre de 2020



Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández  
Director General del CIQA



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

*TESIS*

**Estudio del efecto de la modificación superficial de fibras de carbono por plasma de argón, nitrógeno o aire, sobre el depósito de una plantilla de TiO<sub>2</sub> para la síntesis *vía* microondas de nanopartículas alargadas de TiO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub> en su superficie**

*Presentada por:*

**MARÍA DEL CARMEN AGUILAR CASTRO**

*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

*Asesorada por:*

**Dr. José de Jesús Kú Herrera**  
**Dr. Florentino Soriano Corral**

**Saltillo, Coahuila**

**Octubre, 2020**

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

***TESIS***

**Estudio del efecto de la modificación superficial de fibras de carbono por plasma de argón, nitrógeno o aire, sobre el depósito de una plantilla de TiO<sub>2</sub> para la síntesis vía microondas de nanopartículas alargadas de TiO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub> en su superficie**

***Presentada por:***

**MARÍA DEL CARMEN AGUILAR CASTRO**

***Para obtener el grado de:***

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

***Asesorada por:***

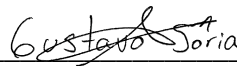
**Dr. José de Jesús Kú Herrera**  
**Dr. Florentino Soriano Corral**

**SINODALES**



---

**Dra. Diana Morales Acosta**  
**Presidente**



---

**Dr. Gustavo Soria Arguello**  
**Secretario**



---

**Dr. Luis Alfonso García Cerda**  
**Vocal**

## **DECLARACIÓN**

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 16 de octubre de 2020



---

MARÍA DEL CARMEN AGUILAR CASTRO

Nombre y Firma



## **Centro de Investigación en Química Aplicada**

### **Maestría en Tecnología de Polímeros**

**“Estudio del efecto de la modificación superficial de fibras de carbono por plasma de argón, nitrógeno o aire, sobre el depósito de una plantilla de  $\text{TiO}_2$  para la síntesis *vía* microondas de nanopartículas alargadas de  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$  en su superficie”**

Presenta:

**I.P.L. María del Carmen Aguilar Castro**

Asesores:

**Dr. José de Jesús Kú Herrera**

**Dr. Florentino Soriano Corral**

Octubre de 2020

## **DEDICATORIA**

A mis padres por ser siempre mis pilares y por el amor que siempre me mostraron.

A mis hermanas por su apoyo constante en cada etapa de mi vida.

## AGRADECIMIENTOS

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado a través de la beca nacional y el Proyecto de Ciencia Básica No. 288682.
- Se agradece al Instituto para México y Estados Unidos de la Universidad de California CONACYT-UC MEXUS por el apoyo brindado al proyecto CN-19-169.
- Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por permitirme ser parte de la institución y llevar a cabo mis estudios de posgrado.
- A mis asesores, Dr. José de Jesús Kú Herrera y Dr. Florentino Soriano Corral, por su confianza, paciencia y orientación en el desarrollo del proyecto.
- A mis sinodales Dra. Diana Morales Acosta, Dr. Luis Alfonso García Cerda y Dr. Gustavo Soria Arguello por sus comentarios y observaciones realizados en este trabajo.
- Al Departamento de Síntesis de Polímeros; Dr. Gustavo Soria Arguello por su orientación y apoyo al permitirme utilizar los equipos para el tratamiento superficial.
- Al Lic. Jesús Alfonso Mercado Silva y Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez del “Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG)” por su apoyo técnico.
- Al Departamento de Caracterización Química; M.C. Jesús Guadalupe Quiroz López por su apoyo en las caracterizaciones mecánicas.
- A mis papás y hermanas por siempre estar a mi lado, apoyándome en cada decisión y en cada paso dado y sobre todo por el amor que siempre me han demostrado.
- A Edith Gutiérrez Montiel, Elizabeth Reyes de la Cruz, Adriana Saldivar Martínez, Alan Issac Hernández Jiménez y Luis Osvaldo Justiniano García Molina por su sincera amistad y compañerismo.



## ÍNDICE DE CONTENIDO

1. Resumen.....	1
2. Introducción .....	2
3. Antecedentes .....	4
3.1. Generalidades de las fibras de carbono .....	4
3.1.1. Modificación superficial de fibras de carbono .....	7
3.1.2. Modificación superficial por plasma .....	8
3.1.3. Modificación superficial de fibras de carbono por plasma a presión atmosférica .....	9
3.2. Síntesis asistida por microondas .....	11
3.2.1. Principio del calentamiento por microondas .....	11
3.2.2. Ventajas de la síntesis asistida por microondas .....	15
3.3. Generalidades del BaTiO <sub>3</sub> .....	16
3.3.1. Propiedades del BaTiO <sub>3</sub> .....	18
3.3.2. Relación estructura-propiedades del BaTiO <sub>3</sub> a nanoescala .....	19
3.4. Métodos de síntesis de BaTiO <sub>3</sub> .....	20
3.4.1. Reacciones involucradas en la síntesis de BaTiO <sub>3</sub> .....	21
3.3.4. Síntesis asistida por microondas de BaTiO <sub>3</sub> .....	26
4. Objetivos .....	30
4.1. General .....	30
4.2. Específicos .....	30
5. Hipótesis .....	30
6. Contribución científica.....	31
7. Metodología .....	31
7.1. Modificación superficial de fibras de carbono por plasma a presión atmosférica .....	33
7.2. Síntesis de las nanopartículas de BaTiO <sub>3</sub> .....	34

7.2.1. Sembrado de $\text{TiO}_2$ en la superficie de las fibras de carbono .....	35
7.2.2. Crecimiento de las nanopartículas de $\text{TiO}_2$ .....	36
7.2.3. Síntesis de $\text{BaTiO}_3$ a partir de $\text{TiO}_2$ .....	36
7.3. Caracterización de los materiales híbridos fibras de carbono- $\text{BaTiO}_3$ .....	37
7.3.1. Caracterización morfológica.....	37
7.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica.....	37
7.3.3. Caracterización cristalográfica .....	38
7.3.4. Propiedades mecánicas a tensión.....	38
8. Resultados y Discusión .....	40
8.1. Modificación por plasma a presión atmosférica de las fibras de carbono .....	40
8.1.1. Caracterización morfológica.....	40
8.1.2. Topología superficial de las fibras de carbono modificadas por plasma.....	41
8.1.3. Caracterización cristalográfica .....	43
8.1.4. Pruebas de resistencia a la tensión de fibras de carbono .....	45
8.2. Etapa 1: Sembrado de $\text{TiO}_2$ .....	49
8.2.1. Propiedades morfológicas del material híbrido fibras de carbono- $\text{TiO}_2$ .....	49
8.2.2. Caracterización cristalográfica .....	52
8.2.3. Pruebas de resistencia a la tensión de fibras de carbono .....	55
8.3. Etapa 2: Crecimiento de $\text{TiO}_2$ .....	59
8.3.1. Caracterización morfológica.....	60
8.3.2. Caracterización cristalográfica: Difracción de rayos X.....	65
8.4. Etapa 3: Síntesis de $\text{BaTiO}_3$ a partir de $\text{TiO}_2$ .....	68
8.4.1. Caracterización morfológica.....	68
8.4.2. Caracterización cristalográfica .....	71
9. Conclusiones.....	78

10. Bibliografía .....	79
11. Anexos .....	87

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. (a) Estructura gráfica de las FC, (b) Estructura turbostrática de las FC. Tomadas de Huang X <sup>7</sup> , y Ōya, A <sup>8</sup> .....	4
Figura 2. Clasificación de las FC según el tratamiento térmico, precursor utilizado y propiedades mecánicas finales. ....	6
Figura 3. Mecanismo de calentamiento por microondas para a) Solución polar y b) Sólido carbonoso. Tomada y adaptada de Kim T., et al <sup>31</sup> .....	13
Figura 4. Representación de la celda unitaria perovskita ABO <sub>3</sub> en titanato de bario. Tomada y adaptada de Najim M <sup>35</sup> .....	17
Figura 5. a) Estructura general de alcóxido de Titanio (R=grupos orgánicos), b) Estructura del IpTi, c) Estructura del TbTi. ....	23
Figura 6. Mecanismos de síntesis de BaTiO <sub>3</sub> mediante: a) Síntesis in-situ; y b) Disolución-precipitación, propuestos por Eckert Jr. et al <sup>52</sup> .....	25
Figura 7. Metodología del trabajo experimental.....	32
Figura 8. Sistema de extracción Soxhlet para lavado de FC.....	33
Figura 9. a) FC soportadas en un marco de teflón. b) Sistema de plasma jet. ....	34
Figura 10. a) Microondas CEM MARS 6. b). FC soportadas dentro del reactor de teflón sumergidas en la solución de reacción. ....	35
Figura 11. Procedimiento para el ensayo mecánico a tensión en las FC. ....	39
Figura 12. Micrografías SEM de FC a) Prístinas y modificadas con plasma de b) Argón, c) Nitrógeno y d) Aire.....	41
Figura 13. Imagen de Análisis de Fuerza Atómica AFM de FC; a) Sin tratar, b) Tratadas con plasma de argón, c) Tratadas con plasma de aire y d) Tratadas con plasma de nitrógeno. ....	42
Figura 14. Correlación entre los valores de la rugosidad promedio de la superficie y el tratamiento superficial por plasma atmosférico en las FC.....	43
Figura 15. Difractograma de FC sin modificar y modificadas por plasma de Ar, aire o N <sub>2</sub> . ....	44
Figura 16. Gráfica del esfuerzo máximo de las FC después de su modificación por plasma con diferentes gases. ....	47
Figura 17. Gráfica del módulo elástico de las FC después de su modificación por plasma con diferentes gases. ....	48

Figura 18. Micrografías SEM de FC recubiertas con TiO <sub>2</sub> en etapa de sembrado. a) N <sub>2</sub> I-E1, b) ArI-E1, c) AI-E1, d) N <sub>2</sub> T-E1, e) ArT-E1 y f) AT-E1.....	50
Figura 19. Difractograma de FC prístinas y posterior a la etapa de sembrado de TiO <sub>2</sub> . .....	53
Figura 20. Grafica del esfuerzo máximo a la tensión de las FC después de la etapa de Sembrado de TiO <sub>2</sub> por el método solvotérmico asistido por microondas.....	56
Figura 21. Grafica del módulo elástico de las FC después de la etapa de Sembrado de TiO <sub>2</sub> por el método solvotérmico asistido por microondas. ....	58
Figura 22. FC sin tratamiento con plasma y crecimiento de partículas de TiO <sub>2</sub> . .....	60
Figura 23. Micrografías SEM de FC recubiertas con cristales de TiO <sub>2</sub> en etapa de crecimiento. a) N <sub>2</sub> I-E2, b) ArI-E2, c) AI-E2, d) N <sub>2</sub> T-E2, e) ArT-E2 y f) AT-E2. ....	62
Figura 24. Grafica del número de partículas de TiO <sub>2</sub> presentes en una superficie de 3x3 μm de FC. ....	64
Figura 25. Estructuras polimórficas del TiO <sub>2</sub> . a) Anatasa, b) Rutilo y c) Brookita. Tomada de Borges A. K <sup>79</sup> .....	65
Figura 26. Difractograma FC después de la etapa de crecimiento de TiO <sub>2</sub> . .....	67
Figura 27. Representación de las FC después de cada etapa de síntesis. a) sembrado de TiO <sub>2</sub> , b) crecimiento de TiO <sub>2</sub> y c) conversión de TiO <sub>2</sub> a BaTiO <sub>3</sub> . .....	69
Figura 28. Micrografías SEM de FC recubiertas con cristales de BaTiO <sub>3</sub> . a) N <sub>2</sub> I-E3, b) ArI-E3, c) AI-E3, d) N <sub>2</sub> T-E3, e) ArT-E3 y f) AT-E3 .....	70
Figura 29. Grafica del número de partículas de BaTiO <sub>3</sub> presentes en una superficie de 3x3 μm de FC.....	71
Figura 30. Fases cristalinas del BaTiO <sub>3</sub> . Tomada y adaptada de Fujioka, J. et al <sup>83</sup> .....	72
Figura 31. Difractograma de BaTiO <sub>3</sub> en fase tetragonal. Tomada de Sun, W <sup>84</sup> .....	73
Figura 32. Difractograma FC cubiertas de BaTiO <sub>3</sub> . .....	74

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estudios realizados sobre la modificación superficial de las FC utilizando plasma a presión atmosférica. ....	10
Tabla 2. Reactivos y equipos utilizados para la síntesis de BaTiO <sub>3</sub> en la superficie de FC modificadas por plasma. ....	32
Tabla 3. Cambio en las propiedades mecánicas de las FC después del tratamiento con plasma a presión atmosférica. ....	48
Tabla 4. Etiqueta de experimentos en la etapa 1 (sembrado). ....	49
Tabla 5. Porcentaje de átomos de Ti y O <sub>2</sub> en la superficie de las FC prístinas y las diferentes FC tratadas previamente con plasma. ....	51
Tabla 6. Valores de FWHM obtenidos de las FC tratadas con plasma atmosférico usando distintos gases (aire, Ar y N <sub>2</sub> ) y después de la etapa de sembrado usando IpTi o TbTi como precursores de Ti. ....	54
Tabla 7. Porcentajes de pérdida del esfuerzo máximo en la tensión de las FC después de la etapa de Sembrado de TiO <sub>2</sub> por el método solvotérmico asistido por microondas. ....	57
Tabla 8. Porcentajes de aumento de módulo elástico de las FC después de la etapa de sembrado de TiO <sub>2</sub> por el método solvotérmico asistido por microondas. ....	59
Tabla 9. Etiqueta de experimentos en la etapa 2 (crecimiento). ....	60
Tabla 10. Número de partículas de TiO <sub>2</sub> presentes en una superficie de 3x3 μm de superficie de FC. ....	64
Tabla 11. Datos cristalográficos de la fase rutilo de TiO <sub>2</sub> . ....	66
Tabla 12. Etiqueta de experimentos en la etapa 3 (Síntesis de BaTiO <sub>3</sub> a partir de TiO <sub>2</sub> ). ....	68
Tabla 13. Número de partículas de BaTiO <sub>3</sub> presentes en una superficie de 3x3 μm de superficie de FC. ....	71
Tabla 14. Datos cristalográficos del BaTiO <sub>3</sub> en fase tetragonal. ....	72
Tabla 15. Picos en 2θ de la fase tetragonal y fase cubica, del BaTiO <sub>3</sub> sintetizado en la superficie de las FC. ....	75
Tabla 16. Valores de la relación c/a en los experimentos en fase tetragonal del BaTiO <sub>3</sub> . ....	76
Tabla 17. Tamaño de cristalito (nm) de las partículas de BaTiO <sub>3</sub> sintetizadas en la superficie de las FC. ....	76

## 1. Resumen

En esta tesis de maestría se reporta un método de síntesis de nanopartículas alargadas de  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$  perpendicularmente orientadas a la superficie de fibras de carbono (FC). Este método de síntesis consistió en tres procesos solvotérmicos asistidos por microondas: a) síntesis de una plantilla de  $\text{TiO}_2$  sobre las FC, b) crecimiento de nanopartículas alargadas de  $\text{TiO}_2$  y c) conversión de  $\text{TiO}_2$  a  $\text{BaTiO}_3$ . Se estudió el efecto de tratamientos superficiales de las FC por plasma de argón, nitrógeno o aire sobre la síntesis del  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$  en su superficie, así como el rol de dos precursores, isopropóxido de titanio (IpTi) y Tert-butóxido de titanio (TbTi) para la generación de la plantilla inicial de  $\text{TiO}_2$ , sobre las propiedades morfológicas y cristalográficas del material resultante. Las propiedades morfológicas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica mientras que las cristalográficas se realizaron por difracción de rayos X. Se realizaron ensayos de tensión monotónica hasta fractura en fibras individuales para cuantificar los cambios estructurales ocasionados por los tratamientos por plasma y el sembrado de  $\text{TiO}_2$ . Se observó que tanto la modificación por plasma, como el sembrado de la plantilla de  $\text{TiO}_2$  son determinantes para obtener nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$  perpendicularmente orientadas a la superficie de las FC. La modificación superficial de las FC por plasma altera su topología y aumenta su rugosidad en ~11 % (nitrógeno), ~56 % (aire) y ~81 % (argón) con respecto a las fibras prístinas. Los ensayos mecánicos revelaron que tanto los tratamientos superficiales por plasma como la etapa de sembrado reducen la resistencia mecánica de las fibras en hasta un 25% (plasma de nitrógeno), mientras que el módulo aumenta hasta un 18% cuando se emplea argón en la modificación superficial y TbTi en el sembrado de  $\text{TiO}_2$ . Después de la etapa de crecimiento de  $\text{TiO}_2$ , las nanopartículas exhibieron una morfología alargada orientada perpendicularmente a la superficie de las fibras y después de su conversión a  $\text{BaTiO}_3$ , éstas siguieron siendo alargadas, pero con una terminación poliédrica. Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas sobre las FC están en fase rutilo, y se observó que el número de nanopartículas por unidad de área es mayor al utilizar plasma de argón o aire en el tratamiento con plasma y utilizando TbTi como precursor en la etapa de sembrado. La conversión a  $\text{BaTiO}_3$  es parcial y se encuentra en fase tetragonal. Se obtuvo que usando nitrógeno como gas ionizante para el plasma e IpTi como precursor en la etapa de sembrado se obtiene una mayor distorsión tetragonal. Los materiales desarrollados en marco de esta tesis de maestría tienen uso potencial en dispositivos de conversión y almacenamiento de energía, sistemas de tratamiento de agua, sensores y/o actuadores.

## 2. Introducción

La síntesis de nanopartículas en diferentes superficies para proporcionar propiedades adicionales a otros materiales ha sido de gran interés en los últimos años. Esta filosofía ha sido explorada en compuestos de fibras celulósicas/óxido de zinc/caucho natural, en donde el material fue capaz de presentar propiedades antibacterianas e hidrófobas además de mejores propiedades mecánicas proporcionando la oportunidad para fabricar compuestos poliméricos de biomasa multifuncionales<sup>1</sup>. Entre algunas de las partículas de interés se encuentran las de  $\text{PbTiO}_3$  por ser usadas como componentes en materiales electrocerámicos comerciales debido a sus propiedades piroeléctricas, piezoeléctricas<sup>2</sup> y alta temperatura de Curie. Sin embargo, al estar compuesto por plomo y debido a la toxicidad que este representa, el  $\text{BaTiO}_3$ , representa una opción más viable, ya que es un material cerámico ferroeléctrico con excelentes propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas, superiores al  $\text{ZnO}$  y sin  $\text{Pb}$ , que además ha motivado el desarrollo de nuevos compuestos jerárquicos con propiedades multifuncionales. Sin embargo, es importante considerar entre otros factores, el método de síntesis de  $\text{BaTiO}_3$  utilizado, las condiciones de reacción, y los precursores de  $\text{Ti}$  utilizados para obtener las propiedades deseadas.

Es importante considerar que el rendimiento de los materiales compuestos multifuncionales depende de la interacción fisicoquímica en la interfaz entre la fibra-nanopartículas/matriz, ya que una buena adherencia interfacial proporciona a los compuestos una integridad estructural y una transferencia de carga eficiente entre la fibra-nanopartículas y matriz polimérica<sup>3</sup>. Sin embargo, las FC prístinas presentan una superficie inerte que no permite una interacción óptima con las nanopartículas o una matriz polimérica y por lo tanto la adhesión es mínima, limitando significativamente el rendimiento del compuesto. Por lo que, se buscó mejorar la adherencia interfacial entre las FC-nanopartículas/matriz polimérica por dos métodos: usando agentes de acoplamiento con grupos funcionales dobles y mediante la modificación superficial de las FC, esta última resultó mejor, ya que genera cambios físicos, químicos y morfológicos, que promueven el enlace químico y el anclaje mecánico entre las FC-nanopartículas sin afectar la estructura interna de las FC. Entre los principales métodos de modificación superficial de fibras se encuentra el tratamiento por plasma a presión atmosférica ya que ofrece la ventaja de evitar los problemas que se encuentran en los tratamientos vía acuosa (residuos químicos e hinchazón del sustrato), además de ser un proceso económico, en línea y continuo. Con este tratamiento se buscó desarrollar un



reforzamiento polimérico multifuncional jerárquicamente estructurado constituido por fibras de carbono recubiertas con  $\text{BaTiO}_3$ . El material resultante presentó una distorsión tetragonal adecuada; donde de acuerdo con la literatura cuando el  $\text{BaTiO}_3$  se encuentra en fase tetragonal presenta propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas que pueden ser utilizadas en aplicaciones para generar o almacenar energía.

En este trabajo de tesis se propuso un novedoso método solvotérmico asistido por microondas para la síntesis de nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$  perpendicularmente orientadas a la superficie de las fibras de carbono y se estudió el efecto de su modificación superficial por plasma a presión atmosférica usando argón, aire o nitrógeno como gas ionizante sobre el depósito de una plantilla de  $\text{TiO}_2$  en la etapa de sembrado. Así mismo, se estudió la repercusión de variar los precursores  $\text{IpTi}$  o  $\text{TbTi}$  en la etapa de sembrado para la síntesis vía microondas de nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$  en la superficie de fibras de carbono.

### 3. Antecedentes

#### 3.1. Generalidades de las fibras de carbono

Las fibras de carbono (FC) poseen alta resistencia a la tracción ( $3-7 \text{ GPa}$ )<sup>4</sup>, alto módulo elástico ( $200-935 \text{ GPa}$ )<sup>4</sup>, alta resistencia a la compresión ( $1-3 \text{ GPa}$ )<sup>4</sup>, buena estabilidad térmica y química, además de alta conductividad térmica ( $>15 \text{ W/(mK)}$ )<sup>5</sup> y eléctrica ( $\sim 100,000 \text{ S/m}$ )<sup>5</sup>, es así que debido a estas propiedades y debido a su baja densidad ( $1.75-2.20 \text{ g/cm}^3$ )<sup>4</sup>, son seleccionadas por excelencia como materiales de refuerzo en compuestos poliméricos para aplicaciones de alto desempeño mecánico.

En general las FC se componen principalmente de 92% en peso de carbono, presentan en promedio un diámetro de  $5 \text{ a } 10 \mu\text{m}$ <sup>6</sup> y, se encuentran formadas por capas de átomos de carbono dispuestas de forma hexagonal<sup>7</sup>. La disposición de los planos en las FC puede ser gráfica (Figura 1a), turbostrática (Figura 1b) o híbrida, la cual depende del tipo de precursor y del proceso de fabricación utilizado.

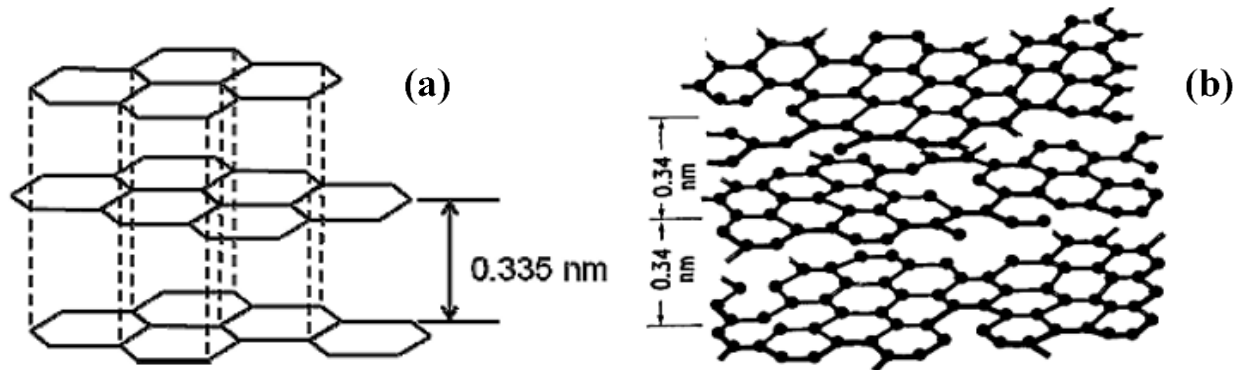


Figura 1. (a) Estructura gráfica de las FC, (b) Estructura turbostrática de las FC. Tomadas de Huang X<sup>7</sup> y Ōya, A<sup>8</sup>.

Una estructura cristalina gráfica se puede observar en las fibras de carbono provenientes de residuos del fondo de la torre de destilación de petróleo, mientras que la estructura turbostrática se encuentra en fibras de carbono donde usaron como precursor poliacrilonitrilo (PAN)<sup>7</sup>. Las FC provenientes de PAN presentan un bajo grado de cristalinidad y por sus propiedades de alta resistencia a la tensión son utilizadas para aplicaciones estructurales. Por otro lado, las FC hechas de residuos de la torre de destilación, presentan un alto grado de cristalinidad, tienen una

resistencia a la tensión baja pero un alto módulo elástico y buena conductividad térmica/eléctrica, por lo que se utilizan principalmente en aplicaciones espaciales.

La microestructura (porosidad, uniformidad del diámetro y tamaño de cristal) y propiedades de las FC depende significativamente del tipo de precursor, condiciones de procesamiento y del tratamiento térmico usado durante su fabricación<sup>9,10</sup>. Un alto grado de cristalinidad, es decir de orientación preferente de los cristales, se obtiene a temperaturas elevadas de tratamiento térmico durante su fabricación.

Aunque la producción de fibras de carbono a partir de diferentes precursores requiere diferentes condiciones de procesamiento, las características esenciales son muy similares. El proceso de fabricación general de las FC inicia con los precursores (residuos de destilación, PAN, celulosa o fenol) en la etapa de hilado para dar lugar a las fibras precursoras, pasando a la etapa de oxidación a temperaturas de 200-400°C. Para estabilizar las fibras, bajo atmósfera inerte, se utilizan temperaturas de 800-1400°C, posteriormente se lleva a cabo la etapa de carbonización y finalmente se realiza la etapa de grafitización a temperaturas de 1500-3000°C para obtener FC con mejores propiedades<sup>9,10</sup>.

Por otro lado, las fibras de carbono se pueden clasificar de acuerdo con: su tratamiento térmico<sup>10</sup>, por el precursor utilizado<sup>10</sup> y propiedades mecánicas finales<sup>9</sup>, como se indica en la Figura 2.

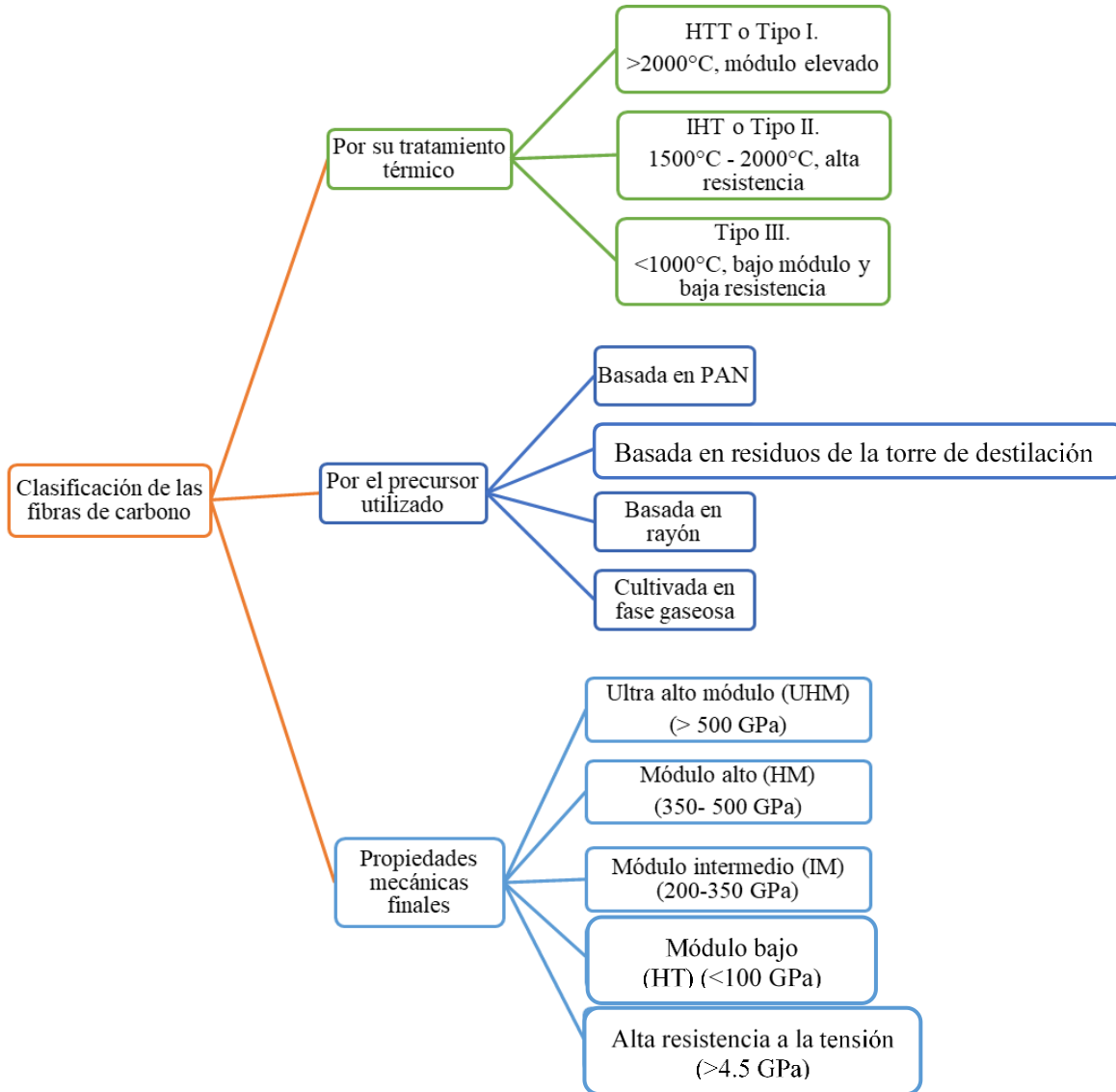


Figura 2. Clasificación de las FC según el tratamiento térmico, precursor utilizado y propiedades mecánicas finales.

Debido a que los compuestos poliméricos reforzados con fibras ofrecen materiales livianos y de alto rendimiento, en los últimos años, la industria de las FC ha crecido de manera constante a fin de satisfacer la demanda en diferentes áreas como la aeroespacial, militar, construcción, médica, automotriz, artículos deportivos, etc<sup>11</sup>. Sin embargo, típicamente las FC presentan superficies inertes, lo cual disminuye la adherencia interfacial con otros materiales. Es debido a esto que la modificación superficial de las FC es necesaria para aprovechar de forma eficiente sus propiedades intrínsecas.

### 3.1.1. Modificación superficial de fibras de carbono

Las FC no tratadas presentan una superficie inerte que no permite una interacción con nanopartículas o una matriz polimérica y por lo tanto la adhesión es mínima, limitando significativamente el rendimiento y vida útil de un compuesto. La interacción fisicoquímica en la interfaz fibra-matriz juega un papel importante en la mejora de las propiedades mecánicas de un compuesto reforzado con FC<sup>12</sup>. Una buena adherencia interfacial proporciona a los compuestos una integridad estructural y una transferencia de carga eficiente entre la fibra y la matriz<sup>3</sup>. Es importante considerar que además de la superficie de las FC existen otros factores que contribuyen en la adhesión interfacial entre la fibra-matriz, que son el anclaje mecánico, las interacciones físicas y químicas, la presencia de defectos y la deformación por esfuerzo restante debido al tratamiento térmico o la contracción de la matriz polimérica<sup>13</sup>.

Actualmente, varias investigaciones se han centrado en mejorar la adhesión interfacial entre las FC y la matriz polimérica por diferentes métodos. Uno de los métodos estudiados es a través de agentes de acoplamiento, donde los grupos funcionales de cada extremo reacciona con ambas fases, formando un puente entre ellos<sup>14</sup>. Otro tipo de modificación superficial se basa en tratamientos químicos, ya sea empleando ácidos o bases. Este tipo de modificación química funcionaliza la superficie de las FC de tal forma que se promueve la formación de enlaces covalentes, puentes de hidrógeno, interacciones de tipo Van der Waals o electrostáticas con la matriz circundante<sup>15</sup>. Además de los cambios en la naturaleza química de superficie, ésta también exhibe cambios físicos relacionados a su topología (rugosidad y aumento de área superficial) los cuales contribuyen en la adherencia interfacial a través del mecanismo de anclaje físico/mecánico. Este anclaje mecánico ha demostrado contribuir considerablemente en la resistencia cortante interfacial, interlaminar y en la tenacidad del material compuesto<sup>12</sup>.

Los principales métodos utilizados para la modificación superficial de FC son: oxidación ácida o básica, tratamientos con plasma, tratamiento con tierras raras, irradiación gama, entre otros. Dependiendo de las condiciones empleadas en cada una de estas estrategias se obtienen las características deseadas<sup>15</sup>. La modificación por plasma ofrece la ventaja de evitar los problemas que se encuentran en los tratamientos químicos vía acuosa, como son los residuos químicos y la hinchazón del sustrato<sup>16</sup>.

### 3.1.2. Modificación superficial por plasma

El plasma es un estado en el que un número de átomos y/o moléculas están cargados o ionizados eléctrica, térmica o magnéticamente. Es decir, es un estado gaseoso excitado formado de átomos, iones y moléculas en estado metaestable, que da lugar a la ionización, excitación, disociación o recombinación debido a la colisión de electrones y otras especies<sup>17</sup>. Estas especies conducen a interacciones químicas y físicas entre el plasma y la superficie del sustrato, que dependen de las condiciones del plasma como tipo de gas, potencia, presión y tiempo de exposición.

Teóricamente, el plasma se caracteriza en términos de la temperatura media, los electrones y la densidad de carga dentro del sistema. Es así que, el plasma puede dividirse en plasma caliente (equilibrio) y plasma frío (baja temperatura, no equilibrio), en donde el plasma a baja temperatura es usado comúnmente en la modificación de materiales<sup>18</sup>. Por otro lado, dependiendo de la presión del gas, se conocen dos formas diferentes de descarga eléctrica en los gases:

1. Descarga corona: es generada a presiones iguales o cercanas a la presión atmosférica con un campo electromagnético a alto voltaje (>15kV).
2. Descarga incandescente: se genera a presiones de gas en el rango de 0.1-10 MPa con un campo electromagnético en un rango de voltaje más bajo (0.4-8.0 kV).

Otra clasificación del plasma es de acuerdo con su presión de operación; baja presión y alta presión o presión atmosférica. El plasma de baja presión se genera en cámaras de vacío ( $10^{-3}$  a  $10^{-9}$  bar), mientras que en el plasma a presión atmosférica no se necesita de este tipo de cámaras, razón por la que es un tratamiento económico y que puede ser utilizado en procesos en línea.

Como el plasma es una mezcla gaseosa que consiste en electrones, iones, moléculas y átomos igualmente cargados, muchas reacciones ocurren simultáneamente en un sistema de plasma. La modificación superficial por plasma ocurre por dos procesos principales; la erosión física y el anclaje químico debido a la generación de grupos funcionales activos. El tipo de gas utilizado para generar el plasma determinara el tipo de proceso a crear<sup>19</sup>. En el caso de la erosión física el argón es uno de los gases más utilizados por ser un gas inerte, mientras que el grabado químico ocurre en plasmas más reactivos generados por gases inorgánicos y orgánicos como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CF<sub>4</sub> que son químicamente reactivos.

Después del tratamiento con plasma, quedan radicales libres en las superficies tratadas, los cuales juegan un papel muy importante en la formación de grupos funcionales y enlaces entre la fibra, las nanopartículas y la matriz, es por ello que el lapso de tiempo entre los tratamientos con plasma y las siguientes etapas de fabricación debe ser lo más corto posible<sup>20</sup>.

Debido al alto costo y limitaciones de producción de los sistemas de plasma en vacío se han desarrollado dispositivos de alta presión (presión atmosférica), para crear un proceso más económico, continuo o de alta velocidad<sup>21</sup>.

### **3.1.3. Modificación superficial de fibras de carbono por plasma a presión atmosférica**

El tratamiento superficial por plasma a presión atmosférica de las FC tiene como objetivo modificar las estructuras químicas y físicas de la capa superficial procurando no afectar en la medida de lo posible la estructura interna de las FC, adaptando la resistencia de la unión entre la matriz-nanopartículas y la fibra<sup>15</sup>. Los mecanismos de adhesión presentes por usar este tipo de tratamientos son:

- Mayor anclaje mecánico entre la fibra, las nanopartículas y la matriz debido a una mayor rugosidad de la superficie de la fibra.
- Se eliminan contaminantes de la superficie para mejorar contacto fibra-nanopartículas/matriz.
- Aumenta la energía superficial para favorecer la humectación de la fibra por parte de las nanopartículas o matriz polimérica.
- Se incorporan grupos funcionales para una mejor interacción química por medio de enlaces covalentes, puentes de hidrógeno, interacciones tipo Van der Waals o electrostáticas entre la fibra y las nanopartículas o la matriz polimérica.

Dependiendo del gas utilizado para generar el plasma se formarán distintos grupos activos: en general el plasma de oxígeno produce grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo; el plasma de amoníaco y nitrógeno producen grupos funcionales que contienen nitrógeno, como los grupos amida, amina e imina, y un plasma de CO<sub>2</sub> produce grupos similares a hidroxilo, cetona y carboxilo<sup>22</sup>. Mientras que el plasma de argón se considera inerte al generar solo cambios en la

morfología, resultando en una erosión o grabado físico. En la Tabla 1 se presentan algunos trabajos sobre la modificación superficial de FC por plasma a presión atmosférica.

Tabla 1. Estudios realizados sobre la modificación superficial de las FC utilizando plasma a presión atmosférica.

Tipo de tratamiento	Gas generador de plasma	Observaciones
<b>Plasma a presión atmosférica por descarga de barrera dieléctrica (DBD)</b> <sup>23</sup>	He, He/O <sub>2</sub> y Ar	Se incorpora oxígeno en la superficie de la FC con plasma. Aumenta densidad superficial del enlace simple C-O.
<b>Plasma a presión atmosférica por DBD</b> <sup>24</sup>	Aire (N <sub>2</sub> : 78.05%, O <sub>2</sub> : 20,95% y CO <sub>2</sub> : 0,03%)	Se generan grupos que contienen oxígeno y nitrógeno. Disminuye ángulo de contacto de 98.6° a 42.7°. Rugosidad aumenta de 1.6 nm a 3.9 nm. Superficie hidrofílica, rugosa y químicamente más activa.
<b>Plasma a presión atmosférica</b> <sup>25</sup>	He/O <sub>2</sub>	Disminuye ángulo de contacto de 80° a 69°. Cambio en morfología (superficie porosa). Aumento de contenido de O <sub>2</sub> , de 19.9 a 32.4. Especies de carboxilo aumentan de 7.3 a 23.7.
<b>Plasma a presión atmosférica</b> <sup>22</sup>	He y O <sub>2</sub>	Aumenta rugosidad en 12.2, 7.9 y 55.8% con 1, 3 y 5 min respectivamente después del tratamiento. Contenido de O <sub>2</sub> aumentó en 110.5, 152.6 y 47.4% con 1, 3 y 5 min respectivamente después del tratamiento.
<b>Plasma a presión atmosférica</b> <sup>21</sup>	Aire	Presencia de grupos polares -NH <sub>2</sub> , -OH, -COOH. Aumenta humectabilidad y fuerza de enlace interfacial FC-matriz polimérica. Aumenta la resistencia interfacial en un 267% (de 8.6 MPa a 31.6 MPa).



En general, de acuerdo con lo observado en los trabajos descritos anteriormente (Tabla 1) se puede concluir que la modificación superficial de las FC incorpora distintos grupos polares dependiendo del tipo de gas con el que se esté trabajando, tal es el caso de los grupos polares -NH<sub>2</sub>, -OH, -COOH generados al usar aire como gas precursor del plasma. En el caso de la morfología se observa que la rugosidad de las FC aumenta con el tratamiento por plasma, mejorando el anclaje mecánico entre la FC y la matriz polimérica. Por otro lado, la disminución del ángulo de contacto después de su modificación superficial por plasma favorece la humectabilidad de las FC. Es así como después de los tratamientos por plasma se obtienen FC con superficie hidrofílica, rugosa y químicamente más activa, que mejoran la interacción con la matriz polimérica, dando como resultados materiales compuestos más resistentes.

### **3.2. Síntesis asistida por microondas**

Se conocen como microondas a aquellas que se encuentran entre la radiación infrarroja y las ondas de radio en la región del espectro electromagnético. Más específicamente, se definen como aquellas con longitudes de onda entre 0.1 cm y 1 m o como bandas de frecuencia de entre 300 MHz y 300 GHz<sup>26</sup>. El uso de microondas como fuente de energía para reacciones y procesos químicos ha sido ampliamente investigado por sus aplicaciones en síntesis orgánica e inorgánica que incluyen reacciones de ciclo-adición, síntesis de radioisótopos, química de fullerenos, polímeros, medicina y química verde<sup>27</sup>, esto debido a que se ha determinado que este tipo de síntesis por microondas disminuye el tiempo de reacción<sup>28</sup>.

#### **3.2.1. Principio del calentamiento por microondas**

Las reacciones por microondas se basan en el calentamiento eficiente de la materia mediante calentamiento dieléctrico por microondas, es decir, en la capacidad de un material específico (solvente y/o reactivos) para absorber la energía proveniente de microondas y convertirla en calor<sup>27</sup>. El mecanismo de calentamiento varía según la interacción entre las microondas y las características de los materiales (polaridad, tamaño de molécula, constante dieléctrica, factor de pérdida dieléctrica, viscosidad, etc.) acelerando la energía cinética del sistema. El mecanismo de calentamiento implica dos procesos principales; la polarización dipolar y la conducción iónica, donde la irradiación de una muestra con microondas da como resultado la alineación de los dipolos

o iones en el campo eléctrico. Debido a que la radiación electromagnética produce un campo oscilante, los dipolos o iones continuamente intentan realinearse en el campo eléctrico y dependiendo del tiempo que sucedan los fenómenos de orientación y desorientación en relación con la frecuencia de la irradiación, se producen diferentes cantidades de calor a través de la fricción molecular y la pérdida dieléctrica<sup>29</sup>.

En el caso de la conducción iónica, los iones cargados oscilan de un lado a otro bajo la influencia de la irradiación de microondas, colisionan con las moléculas vecinas y crean calor. Es importante tener en cuenta que el mecanismo de conducción iónico representa un efecto mucho más fuerte que la polarización dipolar con respecto a la capacidad de generar calor, lo que tiene grandes consecuencias para la síntesis de nanopartículas en líquidos iónicos. Por otro lado, la polarización dipolar es el mecanismo que da lugar al calentamiento dieléctrico. Este tipo de mecanismo se produce en materiales que contienen moléculas polares con momento dipolar eléctrico, que se van a alinear total o parcialmente de forma continua en un campo electromagnético y a medida que este se alterna, las moléculas cambian de dirección, colisionando unas con otras para distribuir la energía a las moléculas y átomos adyacentes en el material. Sin embargo, la polarización no puede seguir los cambios del campo electromagnético todo el tiempo, ya que depende del tamaño y del coeficiente dieléctrico de las moléculas y en tales casos, la energía se convierte en energía cinética y térmica. El calor resultante de esta interacción se debe principalmente a dos efectos:

- En el caso de las moléculas polares, el componente del campo eléctrico de las microondas hace que los dipolos permanentes e inducidos giren mientras intentan alinearse con el campo alterno (2450 millones de veces por segundo), el movimiento molecular genera fricción entre las moléculas giratorias y posteriormente la energía se disipa en calor (polarización dipolar). Este es el caso del agua y otros fluidos polares Figura 3a.
- Para materiales sólidos dieléctricos con partículas cargadas que pueden moverse libremente en una región delimitada del material, como electrones  $\pi$  en materiales de carbono, se induce una corriente que viaja en fase con el campo electromagnético y debido a que los electrones no pueden acoplarse a los cambios de fase del campo electromagnético, la energía se disipa en forma de calor debido al llamado efecto de Maxwell-Wagner (polarización interfacial)<sup>30</sup>. Por otro lado, los sólidos a base de carbono poseen características semiconductoras debido a los electrones  $\pi$  deslocalizados en la región

gráfica, por lo que el calentamiento por efecto Joule (desprendimiento de calor en un material provocado por el movimiento de los electrones en presencia de un campo electromagnético) también juega un papel importante. Figura 3b.

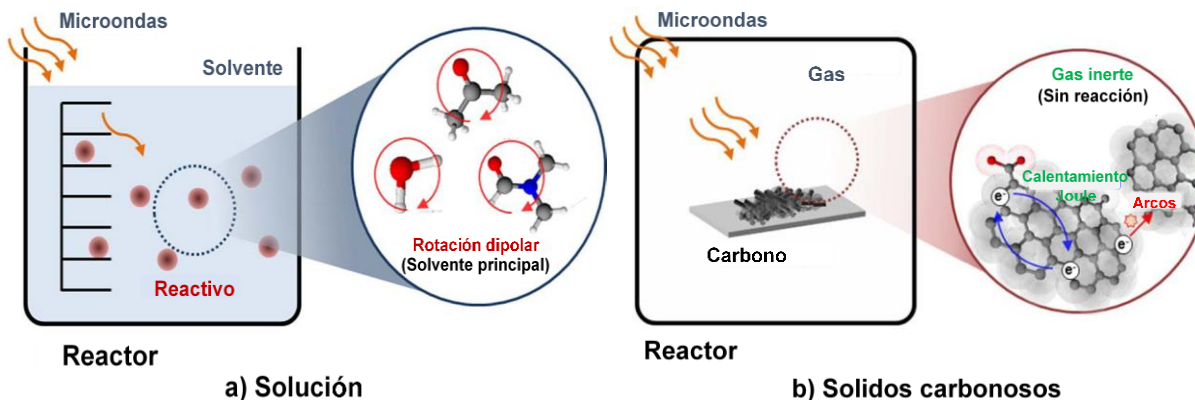


Figura 3. Mecanismo de calentamiento por microondas para a) Solución polar y b) Sólido carbonoso. Tomada y adaptada de Kim T., et al<sup>31</sup>.

La capacidad de un material para calentarse en presencia de un campo de microondas se define por la tangente de pérdida dieléctrica:

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

La tangente de pérdida dieléctrica se compone de dos parámetros, la constante dieléctrica (permitividad real),  $\epsilon'$ , y el factor de pérdida dieléctrica (permitividad imaginaria),  $\epsilon''$ ; es decir;

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$$

Donde  $\epsilon$  es la permitividad del material. La constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) determina la cantidad de energía incidente reflejada y la cantidad absorbida, mientras que el factor de pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ) mide la disipación de energía eléctrica en forma de calor dentro del material. Para un acoplamiento óptimo de la energía de microondas, se requiere una absorción eficiente y un calentamiento rápido y, por lo tanto, valores altos de  $\tan\delta$  para convertir la energía de microondas en energía térmica.

La capacidad de cada material para absorber energía de microondas está directamente relacionada con el grado de penetración de las microondas en el material, es así como, para los materiales reflectantes, esta penetración es nula y es infinita para los materiales transparentes. Por lo que en términos de interacción por microondas, los materiales pueden ser clasificados en tres categorías<sup>26</sup>:

- a) Reflectores de microondas, por ejemplo, los metales,  $\tan \delta = 0$ .
- b) Transmisores de microondas: transparentes a las radiaciones de microondas, como la cerámica, el zirconio, el cuarzo fundido, entre otros;  $\tan \delta < 0.1$ .
- c) Absorbedores de microondas: toman la energía del campo de microondas y calientan los materiales rápidamente, por ejemplo, los materiales a base de carbono;  $\tan \delta > 0.1$ .

La interacción de un campo eléctrico con la materia se considera comúnmente en términos de respuesta dieléctrica y debido a que los materiales presentan diferentes capacidades para convertir la energía electromagnética en calor, es importante conocer las características dieléctricas del material para una mejor explotación del calentamiento por microondas. Los solventes orgánicos generalmente se clasifican en tres grupos diferentes de acuerdo con sus propiedades de absorción: alta ( $\tan \delta > 0.5$ ), media ( $\tan \delta > 0.1 - 0.5$ ) y baja ( $\tan \delta < 0.1$ ). Los polialcoholes como el etilenglicol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol o el glicerol, tienen un  $\tan \delta$  alto y, por lo tanto, son disolventes adecuados para química de microondas. Es importante mencionar que algunos solventes con constantes dieléctricas muy altas, como el agua o el acetonitrilo, son sorprendentemente absorbentes medios con  $\tan \delta = 0.123$  y  $0.062$ , respectivamente<sup>29</sup>. Sin embargo, los solventes con factores de pérdida muy bajos también se pueden usar en los procedimientos de síntesis asistidos por microondas, porque los sustratos, reactivos o catalizadores presentes pueden ser lo suficientemente polares como para permitir un calentamiento suficiente, otra forma es la adición de aditivos polares como alcoholes o líquidos iónicos que aumenten el nivel de absorbancia del medio.

En el caso de los materiales carbonosos, donde los electrones  $\pi$  deslocalizados pueden moverse libremente en regiones relativamente amplias, los electrones saltan del material cuando acumulan suficiente energía cinética lo que resulta en la ionización y la descomposición del medio circundante. A nivel macroscópico, este fenómeno se percibe como chispas o formación de arcos eléctricos, pero, a nivel microscópico, estos puntos calientes son en realidad plasma.

Los materiales sólidos con un alto factor de pérdida dieléctrica, es decir absorbedores, se pueden someter a diferentes procesos basados en el calentamiento por microondas. Entre estos materiales, los carbonos son en general, muy buenos absorbedores de microondas por lo que pueden ser producidos o transformados fácilmente por calentamiento por microondas. Además, los materiales de carbono se pueden usar como receptores de microondas para calentar indirectamente materiales que son transparentes para las microondas. Por lo que, los materiales de carbono se han utilizado como receptores de microondas en procesos de remediación del suelo, pirólisis de biomasa y desechos orgánicos, reacciones catalíticas heterogéneas, etc<sup>31</sup>.

### **3.2.2. Ventajas de la síntesis asistida por microondas**

Actualmente, se buscan nuevas técnicas que reduzcan el tiempo en la síntesis de nuevos materiales o mejoren las propiedades termodinámicas de estos. En este caso, el calentamiento por microondas es un método más rápido, ecológico y con potencial de contribuir a la síntesis de nanopartículas ya que no solo reduce el tiempo de síntesis, sino que también suprime las reacciones secundarias, mejorando el rendimiento y la reproducibilidad<sup>31</sup>.

Debido a estas ventajas, las microondas se utilizan en diversos campos tecnológicos y científicos para calentar diferentes tipos de materiales. Además, puede conducir a nuevos productos al permitir el acceso a las rutas cinéticas alternativas y estabilizar los mínimos de energía diferentes en un contenedor de reacción.

El efecto del calentamiento dieléctrico por microondas se origina por la capacidad natural de ciertas sustancias para absorber eficientemente y transformar la energía electromagnética en calor. Si es posible generar calor suficiente a nivel local, entonces la reacción química puede iniciarse a un ritmo rápido. Por lo que a veces, es necesario introducir buenos susceptores de radiación de microondas junto con los componentes e incluso la reacción se puede acelerar si uno de los constituyentes es un buen susceptor. Por ejemplo, el agregar un absorbente eficiente (grafito) en la muestra, promueve el efecto deseado al aumentar significativamente la temperatura de la mezcla de reacción<sup>26</sup>.

El calentamiento por microondas de un material dieléctrico ofrece una serie de ventajas sobre el calentamiento convencional, tales como<sup>30</sup>:

- Transferencia de energía en lugar de transferencia de calor.

- Calentamiento rápido y eficiente.
- Calentamiento selectivo del material.
- Aceleración de la velocidad de reacción.
- Menor uso de energía.

La selectividad que ofrece el calentamiento por microondas muestra el "efecto específico de microondas", que se define como la capacidad de calentar selectivamente los precursores moleculares que son altamente polarizables en presencia de moléculas que son menos polarizables. En el método por microondas, el calentamiento de los materiales es de manera rápida, eficiente y selectiva a través de la transferencia directa de energía, que es absorbida únicamente por el material objetivo a través de radiación a la velocidad de la luz sin conducción ni convección como sucede en los métodos de calentamiento convencionales, donde el núcleo de la muestra tarda mucho más en alcanzar la temperatura objetivo.

La síntesis de nanomateriales tomó gran importancia en las últimas décadas debido al gran potencial que tienen para aplicaciones industriales, biomédicas y electrónicas, por lo que, se han desarrollado una gran variedad de métodos de síntesis. Entre los cuales, el método de síntesis asistido por microondas es altamente eficiente en el control de la morfología y crecimiento. Uno de los nanomateriales más estudiados debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas, superiores al ZnO y que además se encuentra libre de plomo a diferencia del zirconato de plomo o titanato de plomo, es el BaTiO<sub>3</sub>. En la siguiente sección se habla sobre el BaTiO<sub>3</sub> que es un material cerámico con propiedades ferroeléctricas.

### **3.3. Generalidades del BaTiO<sub>3</sub>**

El BaTiO<sub>3</sub>, fue el primer material cerámico policristalino que exhibió ferroelectricidad y que, por sus propiedades piezoeléctricas, se considera un buen candidato para una variedad de aplicaciones en dispositivos electrónicos, capacitores, detectores y sensores<sup>32</sup>. Tiene una estructura cristalina de perovskita, su celda unitaria está representada como un cubo conformado en sus 8 vértices por átomos de bario que están enlazados con 6 átomos de oxígeno colocados en el centro de cada una de las caras y en el centro del cubo se encuentra localizado un átomo de titanio, que permanece encerrado en equilibrio electrostático con los demás átomos<sup>33</sup> (Figura 4). Sin embargo, este equilibrio electrostático es perturbado por la temperatura, dando lugar a un reacomodo molecular

a consecuencia del desplazamiento relativo de los iones de  $Ba^{2+}$  y  $Ti^{4+}$  por un lado y de  $O_3^{2-}$  por el otro, lo que provoca la aparición de un momento dipolar eléctrico en el interior de la celda y la reestructuración colectiva del material en 5 diferentes fases cristalinas (hexagonal, cubica, tetragonal, ortorrómbica y romboédrica) y por lo tanto cambios en sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas<sup>34</sup>. La transición de fase más investigada es desde la estructura ferroeléctrica tetragonal a la paraeléctrica cúbica que ocurre en el punto de Curie  $T_C = 120\text{ °C}$ <sup>33</sup>.

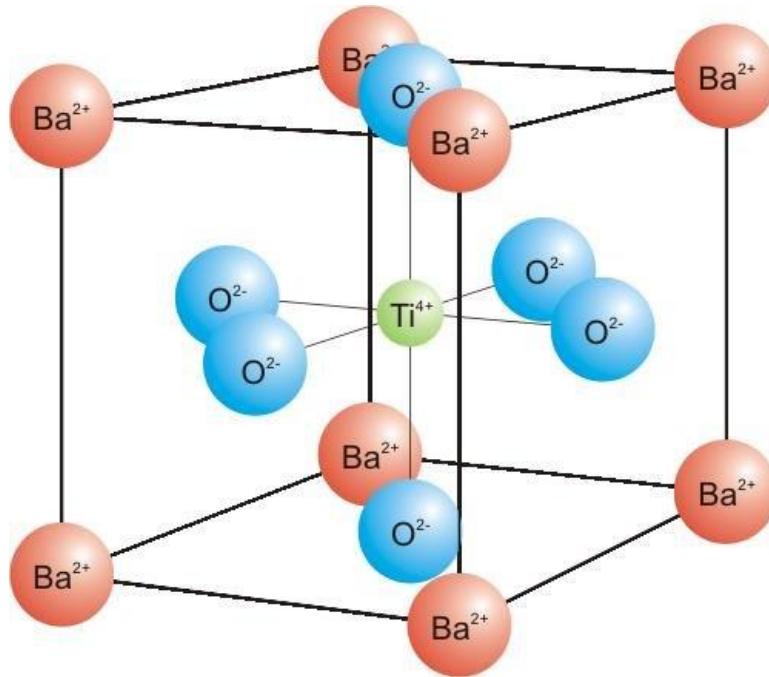


Figura 4. Representación de la celda unitaria perovskita ABO<sub>3</sub> en titanato de bario. Tomada y adaptada de Najim M<sup>35</sup>.

La fase más estable del BaTiO<sub>3</sub> a temperatura ambiente es la tetragonal, la cual se mantiene constante desde ~10 °C a los 130 °C<sup>36</sup>, además posee un alta constante dieléctrica y se caracteriza por manifestar una polarización espontanea medible, permanente y reorientable en presencia de un campo eléctrico<sup>37</sup>. Además, la polarización genera ordenamientos de estructuras intergranulares llamados dominios ferroeléctricos, regiones donde las celdas unitarias se alinean en orientaciones cristalográficas preferenciales con el fin de reducir las tensiones que aparecen en el cuerpo del cristal a consecuencia de la transición de fase.

### 3.3.1. Propiedades del BaTiO<sub>3</sub>

Se conoce como material dieléctrico a aquel que no tiene cargas libres y presenta por tanto una alta resistencia eléctrica, que además es eléctricamente neutro y se polariza, es decir, bajo la acción de un campo eléctrico externo, las cargas que lo conforman experimentan un desplazamiento microscópico parcial pero no movilidad, por lo tanto, las cargas solo se separan y generan dipolos eléctricos, donde el desplazamiento microscópico produce un campo eléctrico en la superficie del material dieléctrico. El BaTiO<sub>3</sub> presenta un comportamiento dieléctrico no lineal, con polarizabilidad que se puede presentar incluso en ausencia de un campo eléctrico externo y una permitividad anisotrópica que aumenta en dirección perpendicular al eje de polarización<sup>33</sup>. A partir de la transición T<sub>c</sub>, todas las fases presentan polarización espontánea basada de manera significativa en la posición relativa del átomo de titanio en el octaedro O<sub>6</sub>, por lo que la dirección cristalográfica en la que lo hacen es dependiente de la fase y del campo aplicado.

La ferroelectricidad está estrechamente relacionada con la piezoelectricidad y la piroelectricidad; pero no todos los materiales piezoeléctricos son piroeléctricos, y no todos los piroeléctricos son ferroeléctricos<sup>38</sup>. Los ferroeléctricos son materiales polares que poseen al menos dos orientaciones de equilibrio de polarización espontánea en ausencia de un campo eléctrico y bajo la aplicación de un campo eléctrico, la dirección del vector de polarización se puede reorientar. Por lo tanto, los materiales ferroeléctricos son piezoeléctricos y piroeléctricos y exhiben fenómenos no lineales asociados con la inversión de polarización.

Cuando un material piezoeléctrico se somete a una tensión mecánica externa, se genera carga eléctrica en la superficie, lo que se conoce como efecto piezoeléctrico directo. La polaridad de la carga superficial generada depende de la dirección del esfuerzo aplicado, es decir, de compresión o tensión. Por otro lado, cuando se aplica un campo eléctrico externo al material piezoeléctrico, las dimensiones del material cambian y dependiendo de la dirección del campo, el material se contrae o se expande, esta propiedad se conoce como efecto piezoeléctrico inverso<sup>39</sup>. Las cerámicas prepolarizadas con BaTiO<sub>3</sub> tienen la ventaja de un alto coeficiente de acoplamiento y, al mismo tiempo, son mecánica y térmicamente estables<sup>40</sup>. Dado que la temperatura de Curie del BaTiO<sub>3</sub> es relativamente alta, las propiedades piezoeléctricas se mantienen, por lo que se puede usar a temperaturas de hasta 70 °C<sup>33</sup>.



Es importante saber que el tamaño de las partículas de BaTiO<sub>3</sub> afecta el desempeño dieléctrico, la polarización y el ordenamiento ferroeléctrico, así como los cambios estructurales y su relación microestructura-propiedades.

### **3.3.2. Relación estructura-propiedades del BaTiO<sub>3</sub> a nanoescala**

Se ha encontrado que conforme el tamaño de grano se reduce desde 1.5  $\mu\text{m}$  a  $\leq 50$  nm, los materiales ferroeléctricos exhiben una significativa desviación de respuesta con respecto a los de mayor tamaño, manifestándose simultáneamente en alteraciones de propiedades tales como la respuesta dieléctrica, la fase cristalina, el perfil de transiciones de fase, el calor específico, la temperatura de Curie, la polarización espontánea, el campo coercitivo, la estructura de dominios, etc<sup>41</sup>. Donde uno de los efectos más notorios asociados al tamaño es la variación de la constante dieléctrica como consecuencia de disminuir las dimensiones de las partículas. Por otro lado, la disminución del tamaño de las partículas a nivel nanométrico mejora el efecto de la microestructura, la composición, la concentración de defectos y la composición de la superficie sobre el tipo y la intensidad de los dipolos ferroeléctricos, resultando en propiedades dieléctricas y ferroeléctricas únicas en BaTiO<sub>3</sub><sup>34</sup>.

El efecto de disminución de tamaño de partícula tiene relación con las propiedades dieléctricas y en la temperatura de Curie. Se ha observado que a tamaños de partícula cercano al rango del micrómetro la constante dieléctrica aumenta significativamente, pero disminuye cuando se reduce por debajo del micrómetro. En el caso de la T<sub>c</sub>, se reduce gradualmente al disminuir el tamaño de partícula y como resultado la distorsión tetragonal a temperatura ambiente y, con ello, la ferroelectricidad. El tamaño crítico por debajo del cual la ferroelectricidad desaparece a temperatura ambiente varía por los métodos de síntesis utilizados, pero normalmente se encuentra en el rango de 10-100 nm<sup>36</sup>.

Además del tamaño, la forma de las partículas influye en las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas. En el caso de las partículas con estructura 0D de 10 nm de diámetro tienden a perder la ferroelectricidad a temperatura ambiente debido a la disminución de la temperatura de Curie, mientras que las partículas con nanoestructura 1D con el mismo diámetro, conservan sus propiedades ferroeléctricas<sup>34</sup>. Las nanopartículas 0D presentan la forma más común para aplicaciones prácticas debido a la simplicidad en su síntesis, mientras que las nanopartículas unidimensionales 1D exhiben propiedades dieléctricas y ferroeléctricas únicas, atribuido por su

confinamiento en dirección radial, además debido a su morfología alargada logran un transporte eficiente de electrones y fotones.

Los mecanismos de nucleación y cristalización contribuyen al crecimiento de partículas, distribución de tamaño y morfología del BaTiO<sub>3</sub>, por lo que se han estudiado ampliamente y propuesto varias teorías para describir estos procesos, entre las que se encuentran; el mecanismo de nucleación desencadenada de Lamer, la maduración de Ostwald y el mecanismo de dos pasos Finke-Watzky. El mecanismo de Lamer propone que un proceso de "nucleación en ráfaga" tenga lugar instantáneamente una vez que haya una gran cantidad de moléculas libres en la solución, lo que conduce al consumo rápido de monómeros libres y detiene el proceso de nucleación. Los monómeros libres restantes en solución se difunden al núcleo que conduce al crecimiento de cristales<sup>36</sup>. El mecanismo de maduración de Ostwald describe el crecimiento de partículas al disolver partículas más pequeñas, ya que tienen una mayor energía superficial y, por lo tanto, una mayor solubilidad en la solución. Las partículas disueltas se difunden y se vuelven a depositar en la superficie de las partículas, convirtiéndolas en partículas más grandes<sup>42</sup>.

El método de síntesis del BaTiO<sub>3</sub> va a depender de las características deseadas para la aplicación final, debido a la influencia significativa en la estructura y propiedades. En el siguiente apartado se mencionan brevemente algunos mecanismos de síntesis generales de BaTiO<sub>3</sub>, con un enfoque principal en la síntesis por microondas.

### **3.4. Métodos de síntesis de BaTiO<sub>3</sub>**

Existen una gran variedad de métodos de síntesis de BaTiO<sub>3</sub>, por lo cual para obtener las características deseadas a un costo óptimo es importante elegir el método correcto, ya que la pureza, tamaño de partícula y estructura cristalina determinan las propiedades para una aplicación específica. Los métodos de síntesis utilizados para la preparación de BaTiO<sub>3</sub> se pueden clasificar en: estado sólido y métodos químicos por vía acuosa. La síntesis en estado sólido generalmente involucra altas temperaturas (de 800 °C a ~1300 °C) para lograr calcinar polvos de carbonato de bario (BaCO<sub>3</sub>) y dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), en donde se obtienen polvos aglomerados, con un gran tamaño de partícula (2-5 μm) y baja pureza<sup>43</sup>. En el caso de la síntesis de BaTiO<sub>3</sub> por vía acuosa, la concentración, temperatura, tiempo y precursores son variables que pueden dar como resultado partículas de un orden nanométrico, alta pureza a bajas temperaturas, distribuciones de tamaño más estrecho, estructura cristalina y morfología controlada. Algunos métodos de síntesis por vía

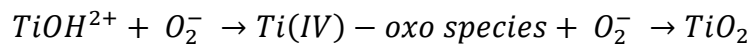
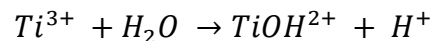
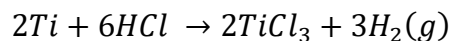
acuosa son: el método sol-gel, hidrotérmico, de coprecipitación o por precursor polimérico entre otros<sup>44</sup>.

Por otro lado, se ha buscado aprovechar las propiedades piezoeléctricas del BaTiO<sub>3</sub> en otros materiales, por lo que en distintos trabajos<sup>45,46</sup>, se desarrollaron métodos para sintetizar BaTiO<sub>3</sub> en la superficie de distintos materiales. Los cuales consisten en dos etapas; a) Síntesis de TiO<sub>2</sub> y b) Síntesis de BaTiO<sub>3</sub> a partir de TiO<sub>2</sub>. Etapas que se van a describir en el apartado siguiente.

### 3.4.1. Reacciones involucradas en la síntesis de BaTiO<sub>3</sub>

#### 3.4.1.1. Síntesis de TiO<sub>2</sub>

Anteriormente la mayoría de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> en FC se limitaron a nanopartículas de TiO<sub>2</sub> amorfas obtenidas por el método sol-gel, por lo que era necesario un proceso térmico a altas temperaturas para formar la fase cristalina. Sin embargo, se obtenían partículas de superficie irregular y con presencia de grietas. Una solución ideal para preparar nanoestructuras o películas de TiO<sub>2</sub> en FC es el crecimiento directo de partículas de TiO<sub>2</sub> con morfología alargada, unidimensionales y monocristalinas sobre las FC. Es así que, en el trabajo realizado por Gou et al<sup>47</sup>, se realizó la síntesis de TiO<sub>2</sub> en la superficie de FC por el método hidrotérmico, en donde realizaron un tratamiento previo a las fibras, con una mezcla de etanol, acetona y agua desionizada. El mecanismo de formación de partículas de TiO<sub>2</sub> con morfología alargada se describe en las reacciones siguientes.



La reacción inicia en presencia de HCl donde el Ti reacciona con H<sup>+</sup> a elevada temperatura y presión, debido a que el Ti(III) no es estable en solución acuosa, se produce TiOH<sup>2+</sup> por hidrolisis del Ti(III), el TiOH<sup>2+</sup> se oxida a Ti(IV) una vez que reacciona con el oxígeno disuelto, por otro lado, los iones complejos de Ti(IV) son usados durante el crecimiento de las partículas. El

mecanismo de formación de la morfología alargada de TiO<sub>2</sub> en fase rutilo se describe de la siguiente manera: a) Se forma primero un octaedro de TiO<sub>6</sub> mediante la unión de un átomo de Ti y seis átomos de oxígeno. El octaedro de TiO<sub>6</sub> comparte un par de bordes opuestos con el siguiente octaedro, formando una estructura en forma de cadena. Es importante saber que debido a que la tasa de crecimiento de las diferentes caras del cristal depende del número de esquinas y bordes de los poliedros de coordinación disponibles, el crecimiento de las partículas de TiO<sub>2</sub> con morfología alargada en fase rutilo sigue la secuencia (110) < (100) < (101) < (001)<sup>48</sup>, formando así la morfología alargada de TiO<sub>2</sub> en fase rutilo que crecen a lo largo de la dirección [001]. En el proceso de reacción, el ácido no solo actúa como un reactivo para disolver el Ti sino también participa en la restricción de la velocidad de hidrólisis del Ti(III). Cuando el Ti(III) producido en la solución conduce a un alto grado de sobresaturación de Ti(IV), se forma un gran número de grupos policristalinos en la solución debido a una nucleación homogénea. Dichos grupos se depositan en la superficie de las FC y actúan como centros de nucleación para un mayor crecimiento de partículas alargadas. Cuando las partículas con morfología alargada reaccionan con HCl, crecen en la dirección [001] ya que el plano (001) es más reactivo que el plano cristalino de la pared lateral.

El proceso de formación de nanopartículas se divide en dos etapas: nucleación y crecimiento. La etapa de nucleación es impulsada por una etapa de sobresaturación en la que la concentración de monómeros reactivos supera la concentración crítica de nucleación<sup>49</sup>. Esta etapa es inducida por la descomposición rápida del precursor metálico o por una variación repentina en la concentración de una especie reactiva que está involucrada directamente en el mecanismo de reacción. Es por ello que la elección del precursor es de vital importancia ya que determina la vía energética por lo cual se activa un monómero y una vez que ya no hay sobresaturación de reactivo por la formación de núcleos, el sistema ingresa a la etapa de crecimiento, en donde ya no se forman más núcleos, sino que solo los grupos existentes crecen<sup>49</sup>. En el siguiente apartado se habla sobre el efecto de los precursores en la síntesis de TiO<sub>2</sub>.

#### *3.4.1.2. Uso de diferentes precursores de Ti*

Existe una amplia disponibilidad de precursores de titanio, tanto orgánicos como inorgánicos, en donde los alcóxidos de titanio son los precursores más utilizados para la preparación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> debido a su versatilidad y química ampliamente estudiada<sup>49</sup>. El crecimiento

de las partículas de  $\text{TiO}_2$  se realiza de forma efectiva a través de la hidrólisis y condensación de los alcóxidos de titanio en medios acuosos para formar una red de óxido tridimensional. Los alcóxidos son compuestos con fórmula general  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ , donde R representa un grupo orgánico, son termodinámicamente inestables en soluciones acuosas debido a la acidez de Lewis del centro de  $\text{Ti}(\text{IV})$ , por lo que es muy susceptible al ataque nucleofílico<sup>49</sup>. Ya que los alcóxidos son altamente reactivos con el agua y son muy sensibles a la humedad, se deben manipular con precaución para evitar la hidrólisis prematura que puede comprometer la síntesis de  $\text{TiO}_2$ .

Entre los alcóxidos más comunes y disponibles comercialmente, se encuentran el  $\text{IpTi}$ , butóxido de Titanio y  $\text{TbTi}$ , ver Figura 5.

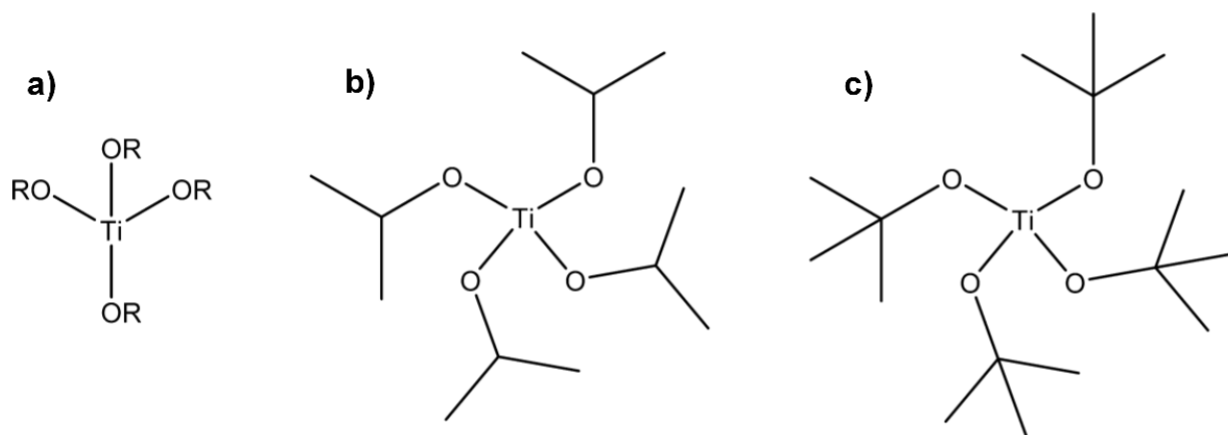


Figura 5. a) Estructura general de alcóxido de Titanio (R=grupos orgánicos), b) Estructura del  $\text{IpTi}$ , c) Estructura del  $\text{TbTi}$ .

En un estudio realizado por Vorkapic y Matsoukas<sup>50</sup>, se estudió el efecto de diferentes alcóxidos en el tamaño de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , donde descubrieron que, el tamaño final de la partícula disminuye con el aumento de la longitud del grupo alcoxi, en el orden etóxido > propóxido  $\geq$  isopropóxido > butóxido, ya que también disminuye la reactividad hacia la hidrólisis, al generar un impedimento estérico durante la reacción de sustitución nucleófila, afectando la velocidad de formación de las partículas. También se observa que, el comportamiento del propóxido es casi idéntico al del butóxido, mientras que el isopropóxido produce tamaños más grandes.

En un estudio realizado por Simonsen y colaboradores<sup>51</sup>, estudiaron el efecto del pH y el precursor de titanio en la síntesis de  $\text{TiO}_2$ . Encontraron que, en condiciones similares, las partículas de Ti formados usando etóxido de titanio eran más grandes que los grupos formados por isopropóxido de titanio y butóxido de titanio, lo cual puede ser atribuido a una mayor reactividad del grupo etoxi en comparación con los grupos isopropoxi y butoxi, ya que el grupo etoxi presenta un menor

impedimento estérico tanto en la reacción nucleofílica primaria como en el proceso de crecimiento, en comparación con los grupos alcoxi más grandes.

#### 3.4.1.3. Síntesis de BaTiO<sub>3</sub>

Eckert Jr. Y equipos<sup>52</sup>, propusieron el mecanismo de síntesis de BaTiO<sub>3</sub> por el método solvotérmico, usando como precursor TiO<sub>2</sub>, en donde se involucran dos modelos que se pueden llevar a cabo durante la síntesis:

- a) *Síntesis in situ* (Figura 6a): en este modelo se asume que el TiO<sub>2</sub> reacciona en primera instancia con los iones de Ba<sup>2+</sup> que se encuentran en solución, formando una capa continua de BaTiO<sub>3</sub> a través de la cual los iones de Ba<sup>2+</sup> se difunden para que la reacción continúe hasta que la fuente de TiO<sub>2</sub> se termine. En este modelo las dos variables consideradas a controlar son; la velocidad de difusión de los iones de Ba<sup>2+</sup> dentro de la estructura cristalina de TiO<sub>2</sub> y la velocidad de reacción del TiO<sub>2</sub> con los iones de Ba<sup>2+</sup>.
- b) *Disolución-precipitación* (Figura 6b): este modelo involucra varios pasos, siendo el primero la ruptura de los enlaces de Ti-O por un ataque hidrocatalítico, para formar así complejos hidroxítitanio (Ti(OH)<sub>x</sub><sup>4-x</sup>) que darán lugar a la disolución y posteriormente a la reacción con los iones de Ba<sup>2+</sup> o BaOH<sup>+</sup> en solución, los cuales van a precipitar como BaTiO<sub>3</sub> en una nucleación heterogénea. Por otro lado, el BaTiO<sub>3</sub> se puede originar mediante nucleación homogénea.

Durante la reacción por el método solvotérmico se llevan a cabo ambos modelos, en donde el modelo a dominar la reacción dependerá de factores como temperatura, relación Ti/Ba, tamaño de partícula y principalmente del pH, ya que con un pH menor a 10 se ha observado que el TiO<sub>2</sub> se disuelve fácilmente, dominando el modelo de disolución-precipitación.

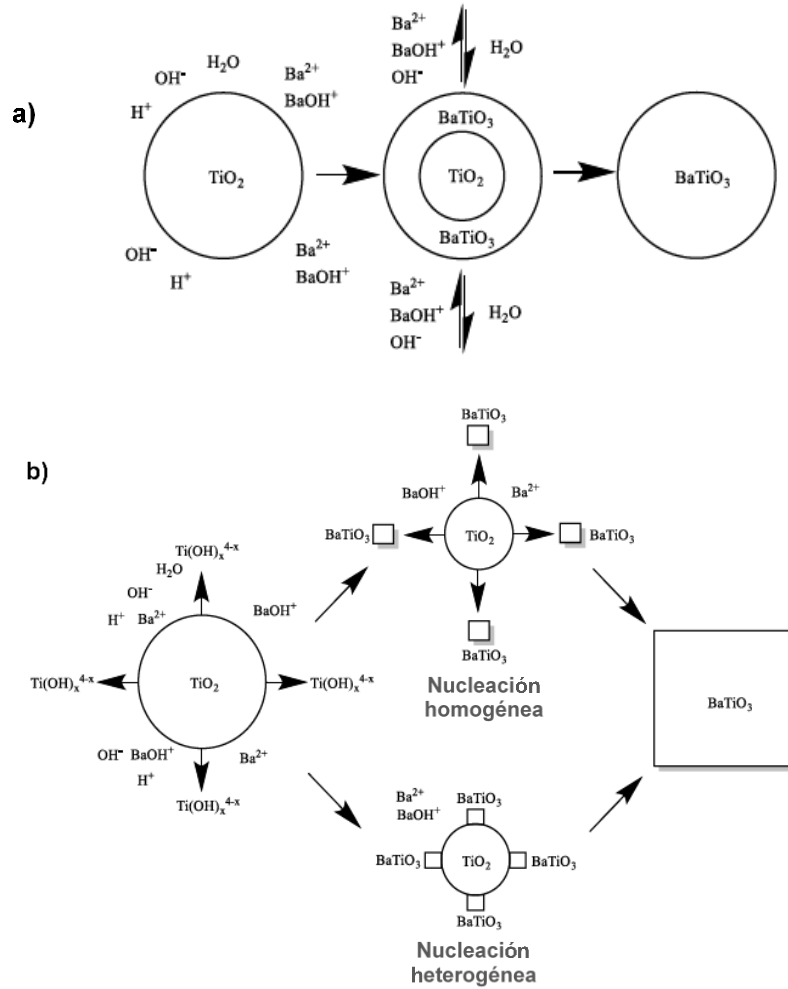
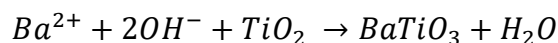


Figura 6. Mecanismos de síntesis de BaTiO<sub>3</sub> mediante: a) Síntesis in-situ; y b) Disolución-precipitación, propuestos por Eckert Jr. et al<sup>52</sup>.

Por otro lado, en la última década se ha realizado trabajo experimental para desarrollar el proceso de conversión por el método hidrotérmico de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> a nanoestructuras de BaTiO<sub>3</sub>, donde una de las ventajas principales de esta técnica es que el BaTiO<sub>3</sub> se obtiene en su fase ferroeléctrica tetragonal sin la necesidad de un tratamiento térmico adicional<sup>53</sup>. Se ha encontrado que la naturaleza de los cristales cambia con el tiempo y la temperatura, por lo que el método de conversión hidrotérmico se considera un proceso dinámico que conduce a un mecanismo de cristalización que implica la disolución de cristales y pasos de nucleación y crecimiento.

En el trabajo realizado por Lamberti y equipo<sup>53</sup>, se llevó a cabo la conversión de nanoestructuras tubulares de TiO<sub>2</sub> a una película nanoestructurada de BaTiO<sub>3</sub> por el método hidrotérmico, proceso que se puede describir en la ecuación siguiente.



La reacción implica un mecanismo de disolución-nucleación-recristalización en el que la concentración de OH juega un papel muy importante en el proceso general, ya que el ambiente alcalino permite la disolución del Ti mediante la hidrólisis de los enlaces Ti–O–Ti, promueve la incorporación de los iones de Ba y la transición de la fase cubica a la fase tetragonal. De hecho, en una fase inicial la etapa de titanio es hidrolizada por OH para formar Ti(OH)<sub>4</sub> y luego reacciona con iones de Ba para cristalizar BaTiO<sub>3</sub>, es en este proceso donde se induce la formación de una capa rica en Ba en la superficie de la pared interna de las nanoestructuras tubulares de TiO<sub>2</sub>. Lamberti y equipo corroboran que la conversión de TiO<sub>2</sub> a BaTiO<sub>3</sub> inicia en la pared interna de las nanoestructuras tubulares que están en contacto con la solución de hidróxido de bario y continua hacia las paredes externas, además observaron que la conversión es casi completa en la parte superior de las nanoestructuras, mientras que al acercarse más al sustrato de Ti, la conversión se encuentra lejos de realizarse por completo, lo cual se debe a que durante la nucleación y el crecimiento de los cristales de BaTiO<sub>3</sub>, la parte superior está parcialmente obstruida por grandes cristales que se forman mientras están en contacto con la solución y por lo tanto aumentan de tamaño, ocasionando que la parte inferior de las nanoestructuras tubulares de TiO<sub>2</sub> se encuentren en menor contacto con la solución durante el tratamiento hidrotérmico, por lo que un tiempo de reacción más largo sería necesario para obtener una conversión completa.

Debido a la necesidad de mantener tiempos largos de reacción para la síntesis de BaTiO<sub>3</sub> y el gasto energético que ello implica, se ha investigado el uso de técnicas asistidas por microondas. En el siguiente apartado se mencionan algunos trabajos en los que se obtuvo BaTiO<sub>3</sub> con técnicas asistidas por microondas.

#### **3.3.4. Síntesis asistida por microondas de BaTiO<sub>3</sub>**

A pesar de que el método hidrotérmico es un proceso genuino de baja temperatura, en el que se sintetiza polvo de BaTiO<sub>3</sub> homogéneo y ultrafino de alta pureza, se ha desarrollado un proceso



alternativo de síntesis hidrotérmica asistida por microondas (MH), debido a las ventajas que ofrece como: ahorro de costos debido a la rápida cinética de tiempo y energía, calentamiento interno rápido, cristalización rápida, rentabilidad y por ser una tecnología limpia<sup>54, 55</sup>. A continuación, se mencionan algunos trabajos en donde realizaron la síntesis de BaTiO<sub>3</sub> por distintos métodos asistidos por microondas.

De acuerdo al trabajo realizado por Sun et al<sup>56</sup>, se realizó la síntesis de BaTiO<sub>3</sub> usando como precursores TiO<sub>2</sub> y Ba(OH)<sub>2</sub>, estudiando el efecto del tiempo de reacción, temperatura y composición del reactivo en la formación de fase tetragonal. Se observó que el tamaño de partícula y la estructura tetragonal aumentaron rápidamente a mayor tiempo de reacción, mientras que con la disminución de la temperatura de reacción el tamaño y la fase tetragonal se desaceleró sustancialmente. Por otro lado, a mayor proporción de Ba(OH)<sub>2</sub>/Ti la formación de fase tetragonal aumenta, encontrando que el exceso de cationes de bario en la reacción desempeña un papel importante en la formación de BaTiO<sub>3</sub> tetragonal.

En otro trabajo desarrollado por Khanfekr et al<sup>57</sup>, se realizó la síntesis de BaTiO<sub>3</sub> dopado con Nb, estudiando los efectos del tiempo de reacción y la temperatura, se obtuvo que, a cortos tiempos de reacción y bajas temperaturas, la tasa de formación de BaTiO<sub>3</sub> en fase tetragonal y el crecimiento de las partículas disminuyó sustancialmente. Además, se tiene que debido al calentamiento rápido y homogéneo que se logra por el calentamiento por microondas se logra una nucleación uniforme que a su vez da lugar a partículas con dimensiones uniformes.

Por otro lado, en el trabajo de Nyutu et al<sup>58</sup>, se obtiene BaTiO<sub>3</sub> tetragonal con tamaño de partícula de 30 a 100 nm, por la ruta hidrotérmica asistida por microondas usando varias frecuencias de microondas. Los resultados mostraron que el tamaño de partícula y la morfología están influenciados por la frecuencia de las microondas, en donde a altas frecuencias (5.5 GHz) se obtienen partículas esféricas con distribuciones de tamaño de partícula más estrechas y uniformes, mientras que a menores frecuencias (2.45 GHz) se tienen partículas con una microestructura cúbica.

Otra forma de obtener BaTiO<sub>3</sub> es con una reacción en estado sólido asistido por microondas. En el trabajo realizado por Han-Sol Yun y equipo<sup>59</sup>, se estudian las reacciones de estado sólido asistida por microondas (MSSR) debido a su capacidad para sintetizar nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> a bajas temperaturas, donde se obtuvieron partículas de 26 nm aun a temperaturas de 100°C. Asimismo, la energía de activación relacionada con la cristalización para la formación de BaTiO<sub>3</sub> es de ~9.6 KJ/mol en MSSR, lo que significa al menos una décima parte del valor (120 KJ/mol) al realizarse

la reacción convencional en estado sólido, lo que indica que el método de síntesis por microondas es eficiente cuando se usan materiales iniciales que tienen agua y/o hidróxido, ya que sus moléculas polares adicionales condujeron a una alta reactividad bajo irradiación de microondas.

En el trabajo realizado por Litong Gu et al<sup>60</sup>. se realizó la síntesis de BaTiO<sub>3</sub> por el método solvotérmico convencional y asistido por microondas, usando Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub> y NaOH para la solución de reacción. Obtuvieron que a mayor concentración de OH<sup>-</sup> en la solución aumenta la intensidad máxima de BaTiO<sub>3</sub>, ya que los OH<sup>-</sup> son importantes en la nucleación termodinámica del cristal, debido a que actúan como catalizadores para acelerar la transición de enlaces Ba-OH a los cristales de BaTiO<sub>3</sub>. Comparando ambos métodos se tiene que es posible obtener BaTiO<sub>3</sub> en un tiempo más corto y a una temperatura más baja que en el método hidrotérmico convencional. Además, basados en la teoría de la nucleación y crecimiento termodinámicos, el proceso de síntesis corto y a baja temperatura de reacción reduce la posibilidad del crecimiento de las partículas, lo que concuerda con lo observado en el trabajo desarrollado por Jhung et al<sup>55</sup>. Es así como, con el método solvotérmico asistido por microondas se obtienen nanopartículas equiaxiales y de tamaño uniforme de 150 nm, facilitando la producción de cerámica de alto rendimiento.

Por otro lado, en el trabajo desarrollado por Newalkar y colaboradores<sup>61</sup> se estudió la síntesis de BaTiO<sub>3</sub> en condiciones hidrotérmicas asistidas por microondas con un rango de temperaturas de 60-160 °C, utilizando BaCl<sub>2</sub> y TiCl<sub>4</sub> como fuentes de Ba y Ti, respectivamente. En donde los resultados mostraron la cristalización de BaTiO<sub>3</sub> en todas las temperaturas de síntesis, obteniendo tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0.3 μm en 3 h a 160°C. En esta investigación se demuestra que la síntesis con microondas es un enfoque rápido y rentable para obtener BaTiO<sub>3</sub> con tamaño de partícula micrométrico.

Aunque ya se cuentan con trabajos publicados de síntesis de BaTiO<sub>3</sub> sobre superficies utilizando generalmente el método solvotérmico, Bowland y equipo<sup>62, 63 y 64</sup> realizaron un proceso que implica tratamiento de la fibra mediante la funcionalización con ácido, lo que ocasiona una reducción considerable en sus propiedades mecánicas. En el trabajo previo de maestría elaborado por Caceres<sup>65</sup> se describe la síntesis de BaTiO<sub>3</sub> en la superficie de FC modificadas por plasma, sin embargo, no hay trabajos previos que comparen la aplicación de distintos gases en el plasma para la modificación superficial de las FC y la repercusión de ello en el depósito de una plantilla de TiO<sub>2</sub> en su superficie durante la etapa de sembrado. Tampoco existen trabajos previos donde se estudie el uso de dos precursores de Ti (IpTi o TbTi) en la etapa de sembrado para el depósito de

una plantilla de  $\text{TiO}_2$  y su efecto en el crecimiento de nanopartículas alargadas de  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$ . Así mismo se realiza un novedoso método de síntesis asistida por microondas de nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$  en la superficie de FC.

## **4. Objetivos**

### **4.1. General**

Estudiar el efecto de la modificación superficial de fibras de carbono, por plasma a presión atmosférica (utilizando argón, nitrógeno o aire), sobre el depósito de una plantilla de  $\text{TiO}_2$  empleando dos precursores (Isopropóxido de titanio o Tert-butóxido de titanio), así como su repercusión en las propiedades morfológicas y cristalográficas en nanopartículas alargadas de  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$  sintetizadas en su superficie utilizando un método novedoso de calentamiento asistido por microondas.

### **4.2. Específicos**

1. Establecer un método de síntesis solvotérmica asistida por microondas para obtener nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$  perpendicularmente orientadas a la superficie de las fibras de carbono.
2. Estudiar el efecto de la modificación superficial de fibras de carbono por plasma a presión atmosférica usando argón, aire o nitrógeno como gas ionizante sobre las propiedades morfológicas y cristalográficas de  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$  sintetizada en su superficie.
3. Estudiar cómo la naturaleza química del Isopropóxido de titanio o Tert-butóxido de titanio, empleados en la síntesis de una plantilla de  $\text{TiO}_2$  sobre fibras de carbono, repercute en las propiedades morfológicas y cristalográficas de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$  sintetizadas en su superficie.

## **5. Hipótesis**

El tratamiento superficial de las fibras de carbono por plasma a presión atmosférica con argón, aire o nitrógeno promoverá cambios físicos y/o químicos, que favorecerán la formación de una plantilla de partículas de  $\text{TiO}_2$  variando dos precursores (Isopropóxido de titanio o Tert-butóxido de titanio). La plantilla de  $\text{TiO}_2$  formada previamente tendrá una repercusión en las propiedades morfológicas y cristalográficas de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$  sintetizadas sobre las fibras de carbono por un novedoso método solvotérmico asistido por microondas.

## 6. Contribución científica

La necesidad de desarrollar materiales sintéticos estructurales con propiedades multifuncionales es innovadora, por lo que es de gran importancia profundizar sobre este tema para optimizar el mecanismo de ensamblaje, así como las interacciones entre cada uno de los componentes y por ende de sus propiedades finales. Es por ello por lo que en este trabajo de maestría se estudió el efecto de la modificación superficial de fibras de carbono por plasma a presión atmosférica usando distintos gases (argón, nitrógeno o aire) en la síntesis de una plantilla de  $\text{TiO}_2$  generada en la etapa de sembrado usando distintos precursores (Isopropóxido de titanio o Tert-butóxido de titanio), así como su repercusión en las propiedades morfológicas y cristalográficas en las partículas de  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$ . Aunado a ello se reporta un novedoso método de síntesis solvotérmico asistido por microondas de tres etapas para la obtención de  $\text{BaTiO}_3$  en la superficie de fibras de carbono.

## 7. Metodología

Para el desarrollo del trabajo, las actividades se realizaron siguiendo la metodología mostrada en la Figura 7. En primer lugar, se llevó a cabo la modificación superficial de las fibras de carbono usando diferentes gases (nitrógeno, argón o aire) y posteriormente se realizó la síntesis de nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$  en su superficie, donde el método de síntesis estuvo constituido de tres etapas:

- 1) Sembrado de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$
- 2) Crecimiento de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$
- 3) Síntesis de las nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$  a partir del  $\text{TiO}_2$



Figura 7. Metodología del trabajo experimental.

En la Tabla 2 se muestran los gases, reactivos y materiales usados para la síntesis de las nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> sobre la superficie de las fibras de carbono previamente modificadas con plasma a presión atmosférica.

Tabla 2. Reactivos y equipos utilizados para la síntesis de BaTiO<sub>3</sub> en la superficie de FC modificadas por plasma.

<b>Lavado de FC por extracción Soxhlet</b>	
<b>Solventes</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Acetona: ≥99.5%</li> <li>Cloroformo anhidro: ≥99%</li> </ul>	<b>Equipo</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Equipo de extracción Soxhlet</li> </ul>
<b>Modificación superficial de FC por plasma atmosférico</b>	
<b>Gases</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Argón</li> <li>Nitrógeno</li> <li>Aire</li> </ul>	<b>Equipo</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Reactor de plasma a presión atmosférica</li> </ul>
<b>Síntesis de BaTiO<sub>3</sub> por método solvotérmico</b>	
<b>Reactivos</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Isopropanol anhidro: 99.7%</li> <li>Isopropóxido de titanio (IpTi): 99.9%</li> <li>Tert-butóxido de titanio (TbTi): 100%</li> <li>Tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>): 99.9%</li> <li>Ácido clorhídrico: 35%</li> <li>Hidróxido de bario (monohidratado) (Ba(OH)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O): 99.9%</li> </ul>	<b>Equipos</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Sistema de digestión de microondas CEM MARS 6</li> <li>Horno de convección con control avanzado</li> </ul>

### 7.1. Modificación superficial de fibras de carbono por plasma a presión atmosférica

Previo a la modificación superficial de las fibras de carbono con plasma, las fibras se sometieron a un lavado por extracción Soxhlet (Figura 8), donde se realizó un primer lavado con acetona por 6 horas y posteriormente un segundo lavado con cloroformo durante 6 horas más, esto con la finalidad de eliminar las impurezas en su superficie. Una vez terminado el proceso de lavado, las FC se secaron en un horno de convección a 80 °C por 6 horas.

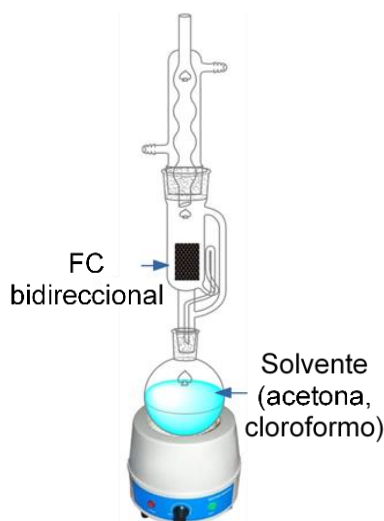


Figura 8. Sistema de extracción Soxhlet para lavado de FC.

Una vez terminado el proceso de lavado y secado, se realizó la modificación superficial de las fibras de carbono en un sistema de plasma jet donde se variaron tres gases (nitrógeno, argón o aire), para ello las fibras bidireccionales se cortaron a una longitud de 10 cm y fueron soportadas en un marco de teflón como se observa en la Figura 9<sup>a</sup> y posteriormente con el dispositivo de plasma jet diseñado por el equipo de trabajo (Figura 9b) se realizó la modificación superficial de las FC, en donde se mantuvieron invariables las siguientes condiciones: flujo de 20 L/min, 50 V y tiempo de exposición de 80 s. Es importante mencionar que las FC fueron modificadas por ambos lados.

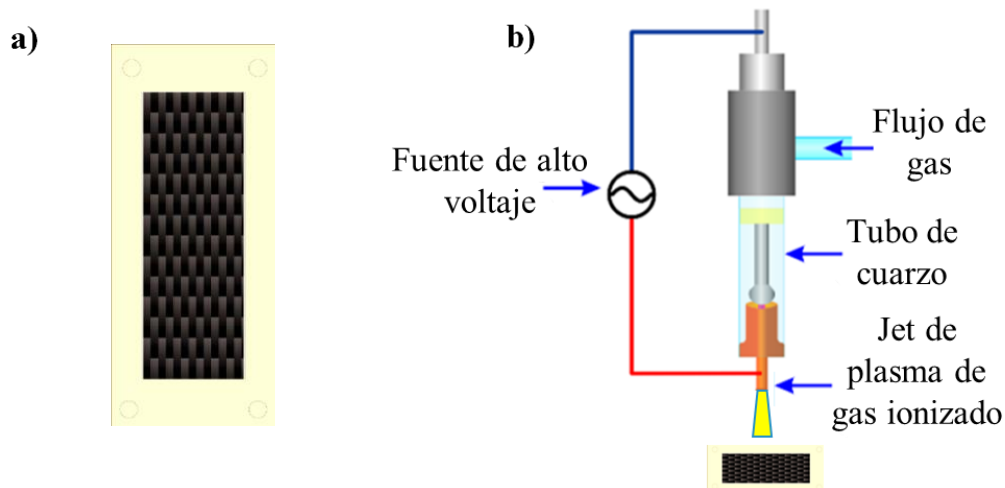


Figura 9. a) FC soportadas en un marco de teflón. b) Sistema de plasma jet.

Para observar los cambios ocasionados en las FC por la modificación superficial con plasma usando distintos gases, estas fueron sometidas a pruebas de caracterización morfológica, cristalográfica y mecánicas.

## 7.2. Síntesis de las nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub>

Se estableció un novedoso método solvotérmico asistido por microondas para la síntesis de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> en la superficie de fibras de carbono que previamente fueron modificadas por plasma a presión atmosférica. Este método, consiste en tres etapas: sembrado de TiO<sub>2</sub>, crecimiento de TiO<sub>2</sub> y síntesis de BaTiO<sub>3</sub> a partir de TiO<sub>2</sub>.

La primera etapa de síntesis es el depósito de una plantilla de TiO<sub>2</sub> en la superficie de las FC las cuales van a modular el crecimiento de las partículas de TiO<sub>2</sub> durante la segunda etapa de síntesis (crecimiento) y finalmente se llevó a cabo la tercera etapa de síntesis es decir la conversión de TiO<sub>2</sub> a BaTiO<sub>3</sub>. Es importante mencionar que la metodología usada hasta la etapa de crecimiento de las partículas en las fibras de carbono se obtuvo de un trabajo de maestría desarrollado previamente dentro del equipo de trabajo<sup>65</sup>. Sin embargo, en este trabajo de maestría fue posible establecer las condiciones óptimas de síntesis de BaTiO<sub>3</sub> a partir de TiO<sub>2</sub> por el método solvotérmico asistido por microondas.

Toda la síntesis de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> se realizó en un equipo CEM MARS 6 (Figura 10a), equipado con reactores de teflón EasyPrep Plus en donde las FC fueron soportadas en un marco



de teflón y posteriormente son sumergidas en la solución de reacción correspondiente para cada etapa (Figura 10b) dentro del reactor EasyPrep Plus.



Figura 10. a) Microondas CEM MARS 6. b) FC soportadas dentro del reactor de teflón sumergidas en la solución de reacción.

Para dar un seguimiento sobre los cambios producidos en las FC en cada etapa de síntesis se realizaron caracterizaciones de SEM, DRX y para la etapa de sembrado también se lleva a cabo la prueba de tensión de fibra individual.

### 7.2.1. Sembrado de $\text{TiO}_2$ en la superficie de las fibras de carbono

La etapa de sembrado se llevó a cabo mediante síntesis solvotérmica asistida por microondas. Para la síntesis se utilizaron como precursores ácido clorhídrico (HCl) en concentraciones molares de 30 mM y TbTi o IpTi en concentraciones molares de 4 mM para cada precursor de Ti y como medio de reacción de síntesis se utilizaron 60 ml de isopropanol. Las fibras de carbono fueron soportadas en un marco de teflón y modificadas en un sistema de plasma jet, posteriormente se sumergieron en la solución de síntesis (HCl + IpTi/TbTi en isopropanol) dentro del vaso de reacción EasyPrep Plus. La síntesis se llevó a cabo en el equipo CEM MARS 6 bajo las siguientes condiciones: rampa de calentamiento de  $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $145\text{ }^\circ\text{C}$ , 20 min de sostenimiento a  $145\text{ }^\circ\text{C}$  y finalmente 30 min de enfriamiento escalonado constituido de: una primera rampa de enfriamiento de  $2.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $120\text{ }^\circ\text{C}$  con sostenimiento de 5 min y una segunda rampa de enfriamiento de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta llegar a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  con sostenimiento de 5 min para finalmente enfriar

por si solo hasta temperatura ambiente. La potencia máxima se ajustó a 600 watts y se mantuvo agitación constante durante toda la síntesis de reacción.

Una vez terminado el ciclo de sembrado de  $\text{TiO}_2$ , las FC se sometieron a un lavado con agua desionizada, se colocaron en un baño de ultrasonido por un minuto para eliminar los aglomerados de nanopartículas presentes en la superficie de las FC y se secaron en un horno de convección por 6 horas a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

### **7.2.2. Crecimiento de las nanopartículas de $\text{TiO}_2$**

La segunda etapa de síntesis desarrollada fue el crecimiento de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , la cual se llevó a cabo por el método solvotérmico asistido por microondas, en donde las FC se mantienen soportadas en el marco de teflón y se colocan dentro del reactor EasyPrep Plus con la solución que se describe en breve. La solución está compuesta por los precursores  $\text{IpTi}$  (68 mM) y tetracloruro de titanio ( $\text{TCITi}$ : 95 mM) en una relación volumétrica de 2:1, los cuales estarán disueltos en una solución de 65 ml con relación volumétrica 1:1 de agua desionizada y  $\text{HCl}$  como medio de reacción. El ciclo de reacción utilizado en el equipo de microondas para el crecimiento de las nanopartículas consistió en: una rampa de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $140^\circ\text{C}$ , 30 min de sostenimiento a  $140^\circ\text{C}$  y finalmente un enfriamiento escalonado compuesto con una rampa de enfriamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $120^\circ\text{C}$  con 5 min de sostenimiento y para finalizar otra rampa de enfriamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $100^\circ\text{C}$  con 5 min de sostenimiento. La potencia máxima del microondas se ajustó a 600 watts y la reacción se mantuvo en agitación constante.

Después de la reacción de síntesis de crecimiento, las FC fueron lavadas con agua desionizada y posteriormente se secaron en un horno de convección a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 horas.

### **7.2.3. Síntesis de $\text{BaTiO}_3$ a partir de $\text{TiO}_2$**

La síntesis de  $\text{BaTiO}_3$  a partir de  $\text{TiO}_2$  se llevó a cabo por el método solvotérmico asistido por microondas. Las condiciones de reacción adecuadas se obtuvieron después de realizar una serie de experimentos exploratorios, en donde las variables fueron concentración del precursor de Ba, temperatura de reacción y tiempo de sostenimiento (ver Anexo 1). En el reactor de teflón EasyPrep Plus se preparó una solución alcalina de 65 ml de agua desionizada con 0.5 M de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como precursor de Ba. Las FC recubiertas con partículas de  $\text{TiO}_2$  y soportadas en el marco de

teflón se sumergieron en la solución, el reactor se selló y se colocó dentro del microondas CEM MARS 6. Una de las principales limitaciones que se buscó evitar en esta etapa, fue la ruptura y desprendimiento de la capa de BaTiO<sub>3</sub> sobre la superficie de las FC debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica (BaTiO<sub>3</sub> = 16.8x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>; FC<sub>PAN</sub> = -(0.29-0.85)x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>), por lo que siguiendo la lógica de la etapa de crecimiento, se tomaron como base la rampa de temperatura y el enfriamiento escalonado usados en dicha etapa, ya que se observó que a estas condiciones no hubo ruptura o desprendimiento de la capa de TiO<sub>2</sub> de la superficie de las FC. Es así como las condiciones de reacción utilizadas en el método solvotérmico asistido por microondas para la obtención de los cristales de BaTiO<sub>3</sub> fueron; rampa de calentamiento de 2°C/min hasta 120°C, sostenimiento de 60 minutos y finalmente un enfriamiento escalonado compuesto de: una rampa de enfriamiento de 2°C/min hasta 100°C con un sostenimiento de 5 minutos y una última rampa de enfriamiento 2°C/min hasta 80°C con un sostenimiento de 5 minutos. Una vez terminada la reacción de síntesis de BaTiO<sub>3</sub> las FC fueron lavadas con una solución de KOH a 0.1M y secadas en un horno de convección a 80 °C durante 6 horas.

### **7.3. Caracterización de los materiales híbridos fibras de carbono-BaTiO<sub>3</sub>**

#### **7.3.1. Caracterización morfológica**

La caracterización morfológica de las FC-BaTiO<sub>3</sub> se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido (SEM) en alto vacío, voltaje de 15 kV y con objetivo a distintos aumentos en cada etapa de la síntesis. Para la caracterización de las muestras, se usó una pequeña porción de las fibras después de cada etapa de síntesis que fue colocada sobre un porta-muestras.

#### **7.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica**

La caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) fue realizada usando un microscopio de fuerza atómica Bruker SPM8, para evaluar la rugosidad de la superficie de las fibras tratadas y sin tratar sobre una superficie de fibra de 5 μm x 5 μm. El análisis se llevó a cabo usando el software NanoScope Analysis y para el cálculo del promedio de rugosidad (Ra), se llevaron cabo 10 mediciones en un área de 3 μm x 3 μm.

### 7.3.3. Caracterización cristalográfica

La técnica de difracción de rayos X (DRX) fue utilizada para identificar los compuestos sintetizados en la superficie de las FC, así como las fases correspondientes, en cada etapa de síntesis. Para cada etapa se utilizó un difractómetro de rayos X marca Rigaku con fuente de Cu, equipado con un detector D-teX Ultra, operado a 20 kV, velocidad de 5° por minuto, ángulo  $2\theta = 10-90$  y  $0.02^\circ$  de paso.

A partir de los patrones de DRX del  $\text{TiO}_2$  se calculó el tamaño de cristalito empleando la ecuación Debye-Scherrer

$$\beta = \frac{0.9 * \lambda}{FWHM(S) * \text{Cos}(\theta)}$$

Donde:

- $\beta$  = Tamaño promedio del cristalito.
- $\lambda$  = Longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ).
- $FWHM(S)$  = Ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra ( $^\circ$ ).
- $\theta$  = posición del pico de difracción.

Esta ecuación establece que el tamaño de cristalito es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción FWHM por sus siglas en inglés (*Full Width at Half Maximum*).

### 7.3.4. Propiedades mecánicas a tensión

El efecto de la modificación por plasma y después de la etapa de sembrado sobre las propiedades mecánicas de las fibras de carbono como la resistencia mecánica al esfuerzo máximo y módulo elástico se caracterizó mediante el proceso estándar de la norma ASTM D3379. Esta norma indica la preparación, el montaje y el ensayo de materiales de filamento único de FC para la determinación del esfuerzo máximo y el módulo elástico a temperatura ambiente. Fibras individuales de 25 mm de longitud fueron montadas en marcos de cartón, y sujetadas por las mordazas de una máquina de ensayos universales (Figura 11a). El marco de cartón se corta liberando la fibra (Figura 11b) y se inicia la prueba de deformación hasta su fractura (Figura 11c); para el ensayo se empleó una celda de carga de 50 N y una velocidad de desplazamiento de cabezal de 1 mm/min hasta la fractura de la fibra.

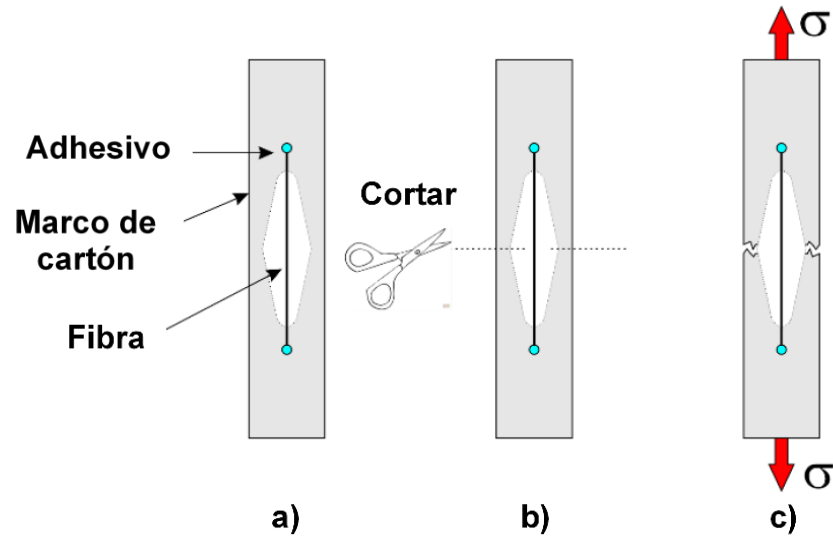


Figura 11. Procedimiento para el ensayo mecánico a tensión en las FC.

## 8. Resultados y Discusión

En este apartado se discuten los resultados obtenidos de la caracterización realizada en los materiales después de cada etapa de síntesis. Las pruebas realizadas para conocer los cambios sucedidos en los materiales híbridos FC-TiO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub> fueron de carácter morfológico, cristalográfico y de resistencia mecánica.

### 8.1. Modificación por plasma a presión atmosférica de las fibras de carbono

#### 8.1.1. Caracterización morfológica

Después de realizar el lavado de las FC, se prosiguió con la modificación superficial por plasma a presión atmosférica utilizando distintos gases (aire, argón o nitrógeno). Para observar los cambios morfológicos en la superficie de las FC, se caracterizaron por SEM, en la Figura 12 **Error! Reference source not found.** se muestran las micrografías obtenidas de las FC prístinas (Figura 12a), modificadas con argón (Figura 12b), nitrógeno (Figura 12c) o aire (Figura 12d). En el caso de las FC sin modificar (Figura 12a), se observa una superficie rugosa, con surcos alineados en forma paralela a lo largo de la dirección longitudinal de la FC, como consecuencia del proceso de hilado al que son sometidas durante su fabricación, característica que también fue observada por otros autores<sup>3,68</sup>. Sin embargo, en las micrografías de las FC tratadas con plasma (Figura 12b-d), no se logra apreciar cambios en la morfología que permita indicar el efecto de la modificación superficial de la FC por plasma a presión atmosférica. Por lo que fue necesario recurrir a otra técnica de caracterización para poder observar los cambios topológicos (AFM) en la superficie de las FC después del tratamiento por plasma jet.

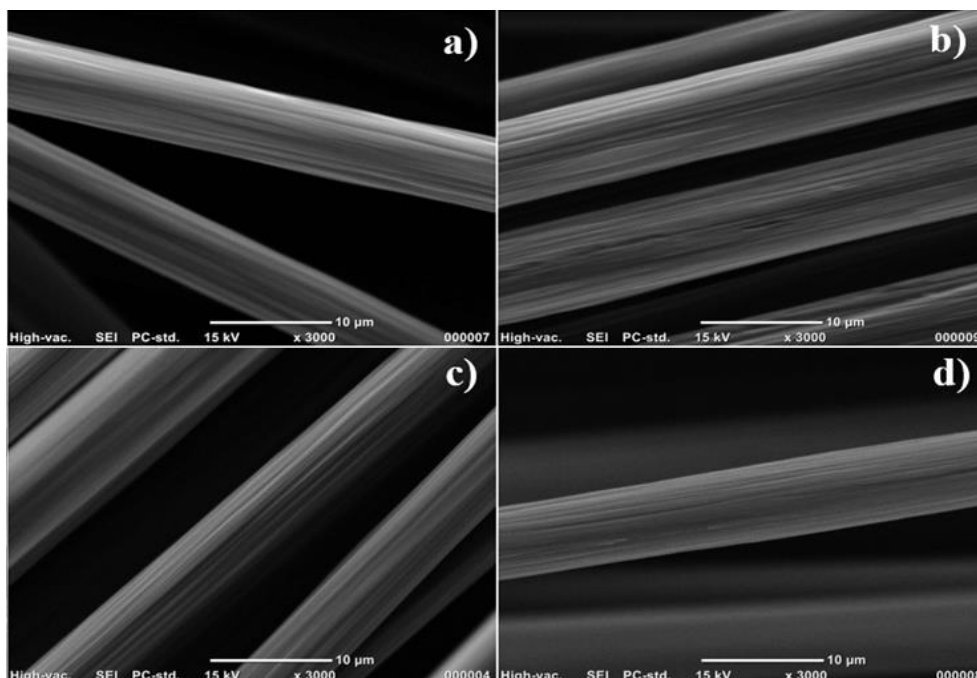


Figura 12. Micrográficas SEM de FC a) Prístinas y modificadas con plasma de b) Argón, c) Nitrógeno y d) Aire.

### 8.1.2. Topología superficial de las fibras de carbono modificadas por plasma

Los resultados del análisis de AFM (Figura 13) indican que la rugosidad de la fibra de carbono aumenta como resultado del tratamiento con plasma. Se observa que los tratamientos con plasma de argón y nitrógeno actuaron de forma más eficaz para cambiar la superficie de la fibra de carbono. Las FC sin tratar (Figura 13a) exhiben la estriación típica del proceso de fabricación de las fibras, como se pudo observar en SEM. La micrografía de la fibra tratada con plasma de argón (Figura 13b) revela la presencia de ranuras y grabado bien definidos, además de una textura más rugosa, lo cual puede ser atribuido a que es un átomo grande ( $0.88 \text{ \AA}$ ) y pesado ( $39.948 \text{ g/mol}$ ) por lo que se lleva a cabo una pulverización catódica, es así que el plasma de argón es usado para grabado de materiales. En el trabajo desarrollado por Burakowski y colaboradores<sup>69</sup>, se observó un comportamiento similar, en donde las FC presentan ranuras y un grabado bien definidos después del tratamiento por plasma de argón. Las FC tratadas con plasma de nitrógeno (Figura 13d) también presentan ranuras y una textura rugosa en su superficie sin embargo no tan marcadas o definidas como en el caso de las FC tratadas con plasma de argón, lo cual se puede atribuir a que el  $\text{N}_2$  es un átomo de menor peso ( $14.06 \text{ g/mol}$ ) y tamaño ( $0.75 \text{ \AA}$ ). Para el caso de las fibras de carbono tratadas con plasma de aire (Figura 13c) se observa que el ataque del plasma de aire,

eliminó el material desorganizado en la capa más externa, alisando ligeramente la superficie de la fibra en algunas áreas, Li<sup>24</sup> y colaboradores mencionan que la modificación por plasma de nitrógeno elimina los contaminantes y capas amorfas existentes en la superficie de las FC.

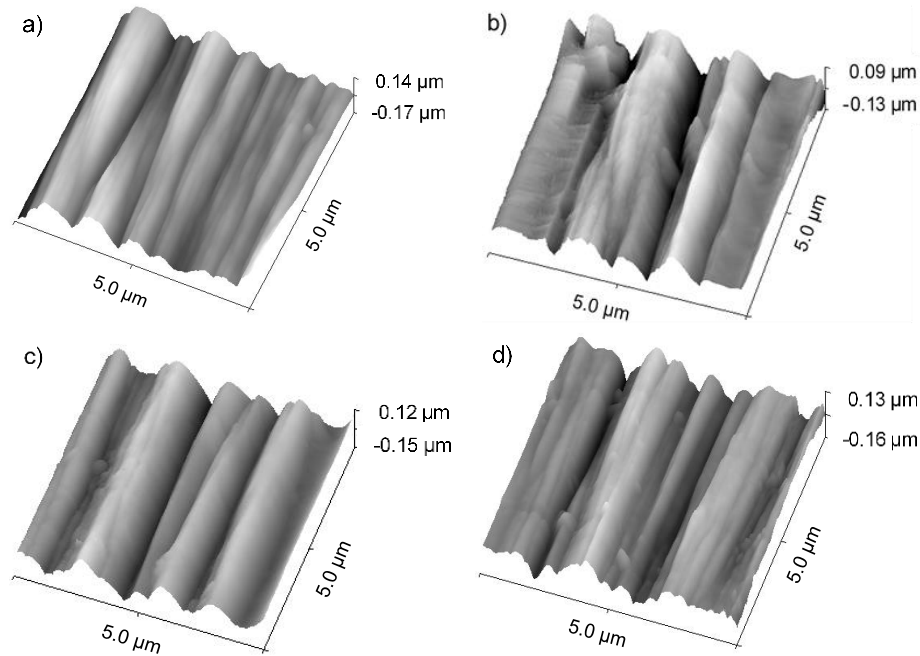


Figura 13. Imagen de Análisis de Fuerza Atómica AFM de FC; a) Sin tratar, b) Tratadas con plasma de argón, c) Tratadas con plasma de aire y d) Tratadas con plasma de nitrógeno.

En la Figura 14 se correlacionan los valores promedio de rugosidad ( $Ra$ ) de las FC sin tratar y tratadas con plasma de aire, argón y nitrógeno a presión atmosférica, obtenidas de los análisis de AFM. Se observa que la rugosidad superficial de las FC aumenta en el siguiente orden; prístina > plasma de nitrógeno > plasma de aire > plasma de argón, con valores  $Ra$  de 78 nm, 87 nm, 122 nm y 141 nm respectivamente. Por otro lado, se observa que la distribución de los datos es mayor en las FC modificadas con plasma de aire y argón, lo cual se puede atribuir a que el ataque del plasma no fue homogéneo en toda la superficie de la fibra, y debido a que el aumento de rugosidad es mayor al usar estos gases fue más evidente este efecto. En el trabajo de Burakowski y colaboradores<sup>69</sup>, se observó que las FC tratadas con plasma de argón presentan una distribución mayor en sus datos en comparación con las fibras tratadas con plasma de oxígeno o con HCl, donde también el aumentó de rugosidad fue mayor al usar plasma de argón.



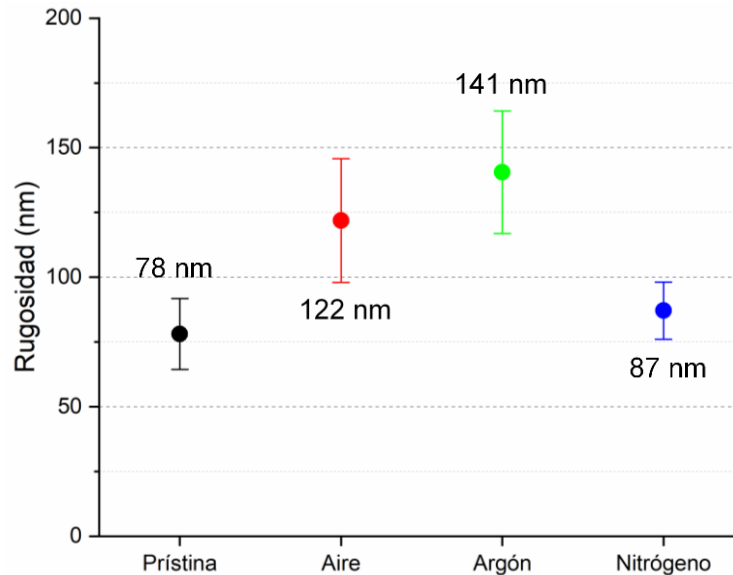


Figura 14. Correlación entre los valores de la rugosidad promedio de la superficie y el tratamiento superficial por plasma atmosférico en las FC.

Se puede deducir que el aumento de la rugosidad de la superficie de las FC promoverá un anclaje mecánico mayor entre las fibras y las nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub>. Esto debido a que los núcleos de TiO<sub>2</sub> generados en la etapa de sembrado, se alojarán en los huecos y ranuras formadas en la superficie de las FC por el tratamiento con plasma, ya que este tipo de tratamiento elimina las composiciones inestables de la superficie de la muestra para hacerla más rugosa.

### 8.1.3. Caracterización cristalográfica

Para conocer los cambios en la estructura cristalina de las FC después del tratamiento por plasma a presión atmosférica con diferentes gases, las fibras fueron analizadas por DRX, una herramienta útil para comprender la organización estructural del carbono. En la Figura 15 se observa el difractograma correspondiente de las FC modificadas por plasma de aire, Ar o N<sub>2</sub> y de las fibras sin modificar. En las FC prístinas y en las modificadas con plasma de N<sub>2</sub>, Ar o aire se observan solo dos picos, el primero en  $2\theta = \sim 25^\circ$  asociado al plano (002) referente al apilamiento grafítico y el segundo en  $2\theta = \sim 44^\circ$  asociado al plano (100) del acoplamiento turbostrático de los materiales carbonosos<sup>70</sup>. De acuerdo con el trabajo de Yusof y equipo<sup>71</sup>, el análisis de DRX proporciona una evaluación cualitativa y comparativa del grado de empaquetamiento de las microestructuras, donde los planos a observar cuando se examinan FC basadas en polímeros son (002) y (100). Por otro

lado, se observa que en las FC modificadas con plasma se presenta un ligero desplazamiento en el pico ubicado en  $2\theta \approx 25^\circ$ , donde las FC que fueron modificadas con plasma de aire o nitrógeno presentan un desplazamiento mayor, esto se puede atribuir a que al ser gases químicamente reactivos, rompen los enlaces C-C dando lugar a grupos que contienen nitrógeno y oxígeno (C-NO<sub>2</sub>, N-COO-, C-OH, C=O y COOH), generando un desplazamiento en el pico en  $2\theta = 25^\circ$ .

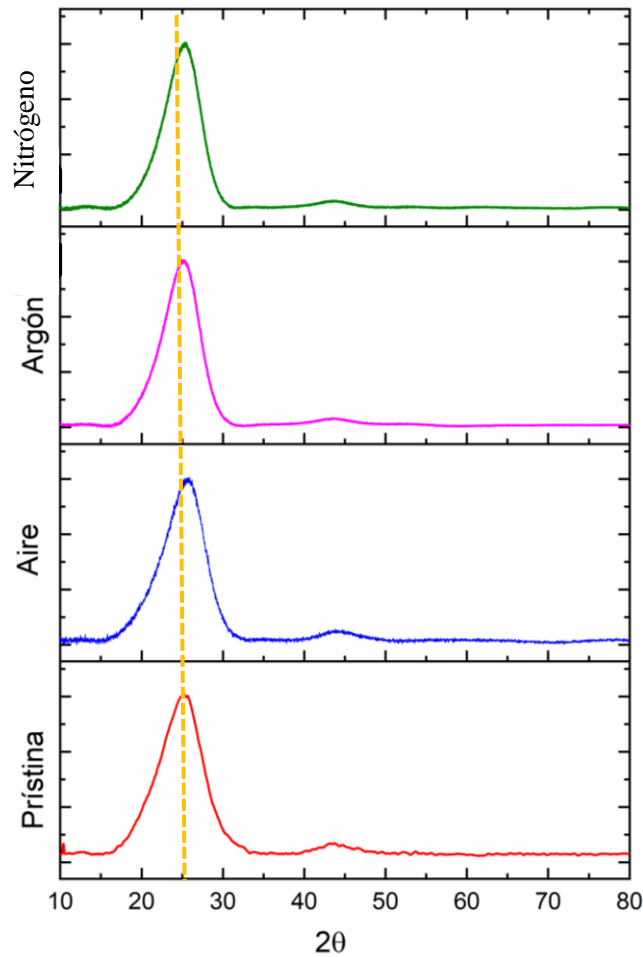


Figura 15. Difractograma de FC sin modificar y modificadas por plasma de Ar, aire o N<sub>2</sub>.

Se obtuvieron los valores del ancho máximo a la altura media (FWHM) de las FC sin tratamiento y con tratamiento por plasma. Los valores obtenidos fueron  $\sim 6.3^\circ$ ,  $\sim 5.9^\circ$ ,  $\sim 5.3^\circ$  y  $\sim 5.2^\circ$  para las FC prístinas y modificadas con plasma de aire, Ar o N<sub>2</sub>, respectivamente. Se observa que el ancho del pico en  $2\theta = 25.28^\circ$  para las FC sin modificar indica un menor orden estructural y defectos en las capas de átomos de carbono, sin embargo, después de la modificación superficial de las FC con

plasma, se tiene que la distribución de las regiones cristalinas (FWHM) disminuye en el siguiente orden FC-Aire > FC-Ar > FC-N<sub>2</sub>. Para el caso de las FC modificadas con plasma de nitrógeno, presentan valores de FWHM menores (~5.2°) y un pico más angosto, esto se puede atribuir al desprendimiento de las zonas amorfas o impurezas de la superficie de las FC. En el caso de las FC tratadas con plasma de argón se tiene una diferencia muy pequeña en el FWHM (~5.3°) con respecto a las FC modificadas con plasma de nitrógeno, esto debido a que en el plasma de argón predomina el ataque físico, lo que se puede corroborar en los resultados de AFM, donde se observa que el aumento en la rugosidad de las FC es mayor al usar plasma de argón con 141 nm de *Ra*. Por lo que, además de eliminar impurezas, crea defectos en las capas de átomos de carbono superficiales de las fibras. Sin embargo, para el caso de las FC modificadas con plasma de aire el ataque a las capas de átomos de carbono es mayor debido a la composición del aire (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>), donde las distintas especies activas interactúan con la superficie, generando una mayor ruptura de enlaces C-C y por lo tanto mayor presencia de defectos.

De acuerdo con lo observado, se puede concluir que la modificación con plasma de aire o nitrógeno provoca un desplazamiento en el pico a  $2\theta = \sim 25^\circ$  debido a la formación de grupos funcionales. Además, observando los valores de FWHM se tiene que, al usar plasma de nitrógeno se obtiene un pico más angosto debido a que este tipo de plasma elimina las impurezas y zonas amorfas presentes en la superficie de las FC, afectando en menor medida las capas de átomos de carbono superficiales a diferencia del plasma de argón. Esto se puede corroborar con los resultados de AFM, en donde se obtuvo que las FC modificadas con plasma de nitrógeno aumenta en menor medida su rugosidad (87 nm), mientras que el plasma de argón aumenta en mayor proporción la rugosidad de las FC (141 nm).

#### **8.1.4. Pruebas de resistencia a la tensión de fibras de carbono**

El análisis de resistencia a la tensión de fibra individual se realizó en las FC modificadas por plasma siguiendo la norma ASTM D3379-75, además se llevó a cabo un análisis de varianza ANOVA con valor de significancia  $p < 0.05$  para establecer si los resultados obtenidos en la prueba son estadísticamente significativos.

En la Figura 16 se observan los datos comparativos del esfuerzo máximo de las FC prístinas y modificadas con plasma, mientras que en la Tabla 3 se observan las diferencias estadísticas con

respecto al esfuerzo máximo de las FC prístinas. Donde se observa que las FC modificadas con plasma de nitrógeno presentan una disminución en el esfuerzo máximo de aproximadamente un 25% con respecto a las FC prístinas; mientras que, para el caso de las FC tratadas con plasma de argón la pérdida en el esfuerzo máximo es de solo 11%. Se sugiere que la pérdida en la resistencia al esfuerzo máximo de las FC es ocasionada por el ataque superficial que reciben durante la ionización de los gases. En el caso de las FC modificadas con nitrógeno o aire presentaron una pérdida mayor de la resistencia a la tensión; que de acuerdo con la literatura se puede atribuir a las especies activas (electrones e iones) presentes en la descarga del plasma que rompen los enlaces C-C, formando radicales de carbono y dando lugar a grupos que contienen nitrógeno y oxígeno (C-NO<sub>2</sub>, N-COO-, C-OH, C=O y COOH), esto aunado a la eliminación de la capa externa de las FC. Comparando con los resultados obtenidos en el análisis topológico de las FC por AFM, se observó que el aumento en la rugosidad es inversamente proporcional a la disminución del esfuerzo máximo, lo que indica que el ataque a las FC con plasma de argón es solo a nivel superficial, mientras que el plasma de nitrógeno además de eliminar la capa superficial de las FC también rompe enlaces C-C para formar grupos que contienen nitrógeno como aminas o amidas, generando más defectos superficiales. En el trabajo desarrollado por Nohara y Rivera<sup>69, 72</sup> observaron que después del tratamiento con plasma de oxígeno y argón de las FC, la disminución del esfuerzo máximo fue mayor al usar plasma de oxígeno sugiriendo que los átomos de los sitios activos en la superficie de las FC se oxidaron para formar grupos que contienen oxígeno como C-OH, C=O, COOH y CO<sub>2</sub> mientras que en el caso del plasma de argón solo elimina la capa más externa de las FC, por lo que la disminución en el esfuerzo máximo fue menor.

El ANOVA realizado indica que la disminución del esfuerzo máximo de las FC al usar plasma de argón, aire o nitrógeno; se considera estadísticamente significativo con respecto a las FC prístinas. Además, se observó que el cambio del esfuerzo máximo entre las FC modificadas con distinto plasma (de argón, aire o nitrógeno) es estadísticamente significativo al usar plasma de argón y plasma de nitrógeno, mientras que, con el uso de plasma de aire, el cambio del esfuerzo máximo no se considera estadísticamente significativo con respecto al uso de plasma de argón o nitrógeno.

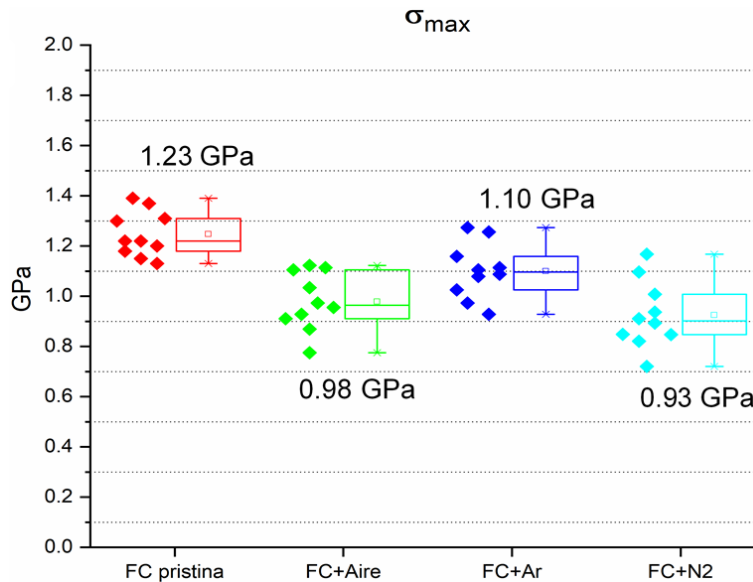


Figura 16. Grafica del esfuerzo máximo de las FC después de su modificación por plasma con diferentes gases.

Por otro lado, en la Figura 17 se muestran datos comparativos del módulo elástico de las FC y en la Tabla 3 se presentan las diferencias estadísticas con respecto al módulo elástico de las FC prístinas. Donde se observó un aumento del 11% y 9% en las FC modificadas con plasma de argón o aire respectivamente, con respecto a las FC sin modificar. Lo cual se puede atribuir a la modificación superficial por plasma ya que elimina las zonas amorfas e impurezas de la superficie de las FC, afectando en menor medida los planos atómicos de carbono y manteniendo la cristalinidad, que está directamente relacionada con la dureza del material. Esto se puede corroborar con los valores obtenidos de FWHM ya que después de la modificación con plasma de las FC, los picos se vuelven más angostos, indicando que las zonas amorfas presentes en la superficie fueron eliminadas después del tratamiento y por lo tanto la dureza de las FC y el módulo elástico aumentan.

Además, de acuerdo con el ANOVA realizado, solo el aumento en el módulo elástico de las FC modificadas con plasma de argón es estadísticamente significativo con respecto al módulo elástico de las FC sin modificar.

Para el caso de las FC modificadas con plasma de nitrógeno se presenta una caída en el módulo elástico del 4% con respecto a las FC prístinas, cambio que no se considera estadísticamente significativo. De igual forma se obtuvo que el cambio en el módulo elástico al usar plasma de nitrógeno es estadísticamente significativo con respecto a las FC tratadas con plasma de aire o

argón; mientras que con el uso de plasma de aire o argón el cambio en el módulo elástico no se considera estadísticamente significativo.

Tabla 3. Cambio en las propiedades mecánicas de las FC después del tratamiento con plasma a presión atmosférica.

FC	Esfuerzo Max. (%)	Módulo elástico (%)
<b>Prístina</b>	0 <sup>a</sup>	0 <sup>ac</sup>
<b>Ar</b>	11 <sup>b</sup>	11 <sup>b</sup>
<b>Aire</b>	21 <sup>bc</sup>	9 <sup>ab</sup>
<b>N<sub>2</sub></b>	25 <sup>c</sup>	-4 <sup>c</sup>

*Nota: Letras iguales en las columnas indican que NO hay cambios estadísticamente significativos.*

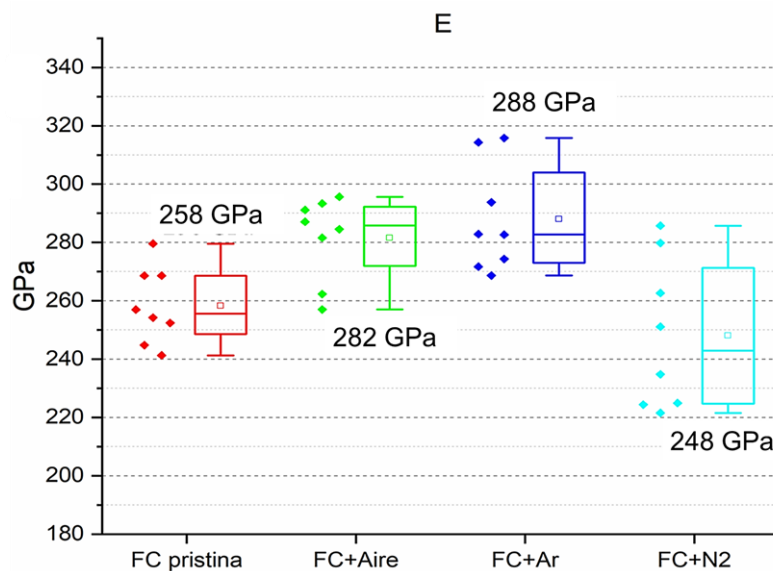


Figura 17. Grafica del módulo elástico de las FC después de su modificación por plasma con diferentes gases.

Se puede concluir que la disminución en el esfuerzo máximo de las FC después de la modificación por plasma usando cualquiera de los gases (argón, aire o nitrógeno) es estadísticamente significativa con respecto a las FC prístinas, en donde al usar plasma de nitrógeno se tiene la mayor pérdida de esfuerzo máximo. Mientras que en el caso del módulo elástico el uso de plasma de argón en el tratamiento de las FC el cambio se considera estadísticamente significativo con respecto al módulo elástico de las FC prístinas. De acuerdo con los resultados mencionados

anteriormente se concluye que el uso de plasma de argón tiene un efecto menor en las propiedades mecánicas de las FC, debido a que el uso de este tipo de plasma al ser químicamente inerte no genera la ruptura de enlaces de C-C para generar nuevos grupos, eliminando solo las partes amorfas e impurezas en la superficie de las FC. En el trabajo realizado por Nohara y colaboradores<sup>69</sup> se observó una disminución menor en el esfuerzo máximo de las FC al usar plasma de argón que plasma de oxígeno.

## 8.2. Etapa 1: Sembrado de TiO<sub>2</sub>

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización morfológica y fisicoquímica realizadas a las FC después de la etapa de sembrado, los experimentos realizados se etiquetaron como se muestra en la **Error! Reference source not found.**, donde E1 representa la primera etapa de síntesis (sembrado).

Tabla 4. Etiqueta de experimentos en la etapa 1 (sembrado).

Gas	Precursor de TiO <sub>2</sub>	Etiqueta
Aire (A)	IpTi (I)	AI-E1
		AT-E1
Argón (Ar)		ArI-E1
		ArT-E1
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	TbTi (T)	N <sub>2</sub> I-E1
		N <sub>2</sub> T-E1

### 8.2.1. Propiedades morfológicas del material híbrido fibras de carbono-TiO<sub>2</sub>

En la primera etapa de síntesis, sembrado de TiO<sub>2</sub> se exploraron dos precursores: IpTi y TbTi. En la Figura 18 a-f se presentan las micrografías SEM de las FC después de realizar la primera etapa de síntesis usando los distintos precursores. Sin embargo, solo es posible apreciar algunos aglomerados de partículas que no se desprendieron de la superficie de las FC después del lavado con agua desionizada en un baño de ultrasonido.

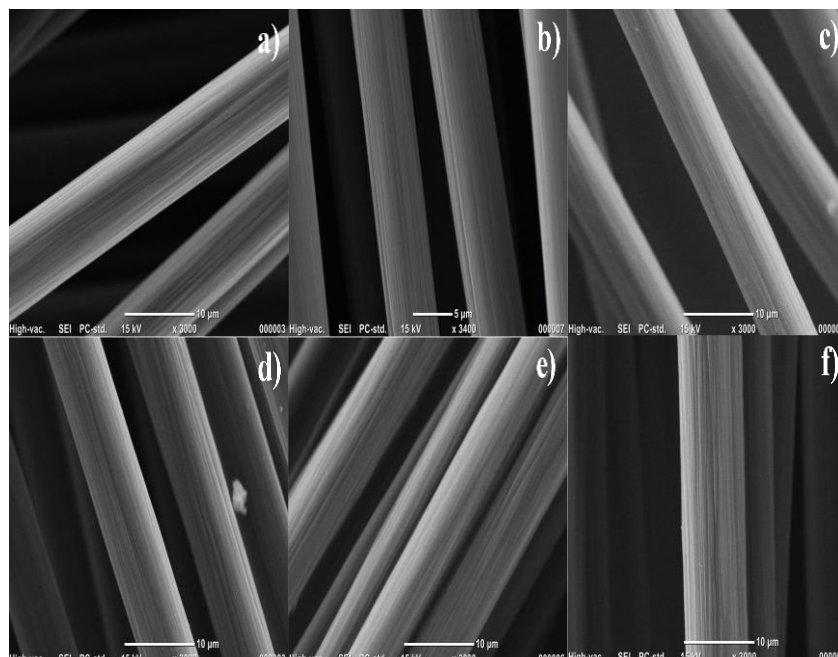


Figura 18. Micrografías SEM de FC recubiertas con TiO<sub>2</sub> en etapa de sembrado. a) N<sub>2</sub>I-E1, b) ArI-E1, c) AI-E1, d) N<sub>2</sub>T-E1, e) ArT-E1 y f) AT-E1.

Por otro lado, se realizó un análisis elemental EDS en todas las FC con etapa de sembrado para identificar la presencia de Ti y O<sub>2</sub>. En la Tabla 5 se muestran los porcentajes de átomos de Ti y O<sub>2</sub> presentes en cada muestra de material híbrido después de la síntesis. Se observa que las FC modificadas con plasma de aire y en donde se utilizó TbTi como precursor presentan el mayor porcentaje de átomos de Ti en su superficie con un 0.19%,  $\sigma$  0.02; esto se puede atribuir a que de acuerdo con la literatura, el plasma de aire genera grupos polares con oxígeno (-OH, -COOH<sup>21</sup>) en la superficie de las FC que pueden promover la formación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>; esto se corrobora con los porcentajes de Ti mostrados en la Tabla 5, donde se observa un 0.25% de átomos de oxígeno presente en la superficies de las FC modificadas con plasma; porcentaje que es mayor con respecto al resto de las muestras tratadas con plasma de argón o nitrógeno.

Mientras que en donde se utilizó IpTi como precursor se presentó el menor porcentaje de átomos de Ti (0.09 %,  $\sigma$  0.05); sin embargo, se observa que el porcentaje de O<sub>2</sub> es mayor (0.44%,  $\sigma$  0.06) en esta muestra. Para el caso de las FC tratadas con plasma de argón, presentan un porcentaje de átomos de Ti de 0.13%,  $\sigma$  0.01 con IpTi y 0.16%,  $\sigma$  0.06 con TbTi, que se encuentran justo por debajo de las FC modificadas con plasma de aire. Esto se puede atribuir a que de acuerdo con el análisis de AFM las FC tratadas con plasma de argón tienen un aumento mayor en la rugosidad, por lo que las nanopartículas de Ti se alojan en las ranuras o huecos formados en la superficie.



En las FC modificadas con plasma de nitrógeno, el porcentaje de átomos de Ti es de 0.11%,  $\sigma$  0.03 al usar IpTi como precursor y de 0.13%,  $\sigma$  0.04 con TbTi. La síntesis de la plantilla de TiO<sub>2</sub> en la superficie de las FC para estas muestras se puede atribuir al anclaje químico que se dio entre los grupos funcionales que se generaron durante la modificación con plasma. En el trabajado desarrollado por Caceres<sup>65</sup>, se observó que la formación de grupos con la presencia de nitrógeno, propicia una mejor nucleación de especies de Ti en la superficie de las FC.

Tabla 5. Porcentaje de átomos de Ti y O<sub>2</sub> en la superficie de las FC prístinas y las diferentes FC tratadas previamente con plasma.

<b>Identificación</b>	<b>%Ti</b>		<b>%O<sub>2</sub></b>	
	<b>Media</b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b>Media</b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>ArI-E1</b>	0.13	0.01	0.15	0.04
<b>ArT-E1</b>	0.16	0.06	0.24	0.02
<b>AI-E1</b>	0.09	0.05	0.44	0.06
<b>AT-E1</b>	0.19	0.02	0.25	0.04
<b>N<sub>2</sub>I-E1</b>	0.11	0.03	0.15	0.01
<b>N<sub>2</sub>T-E1</b>	0.13	0.04	0.19	0.03
<b>Prístina</b>	-	-	0.11	0.04

Con respecto a la presencia de porcentaje de Ti, de acuerdo con el precursor utilizado se observa que las muestras con TbTi como precursor presentan un mayor porcentaje de Ti; sin embargo, para el caso de las FC modificadas con plasma de Ar o N<sub>2</sub> la diferencia del uso entre los precursores no es relevante.

Con los resultados obtenidos se puede concluir que el uso de plasma de aire para la modificación superficial de las FC a presión atmosférica y utilizando TbTi como precursor de Ti, favorece la formación de núcleos de Ti.

Es importante mencionar que, acorde con otros artículos<sup>62,73</sup>, el método de sembrado por microondas favorece la nucleación de las partículas de Ti sobre la superficie de las FC debido a la elevada temperatura alcanzada durante la síntesis.

### 8.2.2. Caracterización cristalográfica

En la Figura 19 se muestran los difractogramas obtenidos de los experimentos realizados en la etapa de sembrado y de las FC prístinas. Para todos los casos se observa un pico a  $2\theta = \sim 25^\circ$  correspondiente al plano (002) asociado a la estructura gráfica de las FC<sup>74,75</sup> y un segundo pico a  $2\theta = \sim 44^\circ$  dado por el acoplamiento turbostrático de los materiales carbonosos<sup>75</sup> que es asociado al plano (100). Además, se observa un ligero desplazamiento del pico en  $2\theta = \sim 25^\circ$  para todas las FC después de la etapa de sembrado, en donde aquellas que fueron modificadas con plasma de aire y usando TbTi como precursor presentan un mayor desplazamiento en  $2\theta = 24.83^\circ$  respecto de las FC prístinas en  $2\theta = 25.35^\circ$ , lo cual se puede atribuir a la presencia de las especies de Ti formadas en la superficie de las FC y que ocasionaron defectos en la capa de átomos de carbono. Esto se puede atribuir al anclaje químico y mecánico de las partículas de Ti; que como se pudo observar en el análisis por EDS, estas FC presentan un mayor porcentaje de Ti en su superficie a diferencia del resto de las fibras. Mientras que en donde se utilizó IpTi como precursor, el desplazamiento del pico fue a  $2\theta = 24.89^\circ$ , lo que indica un menor efecto por la presencia de Ti ya que como se observó en el análisis por EDS, esta muestra presentó el menor porcentaje de átomos de Ti en su superficie.

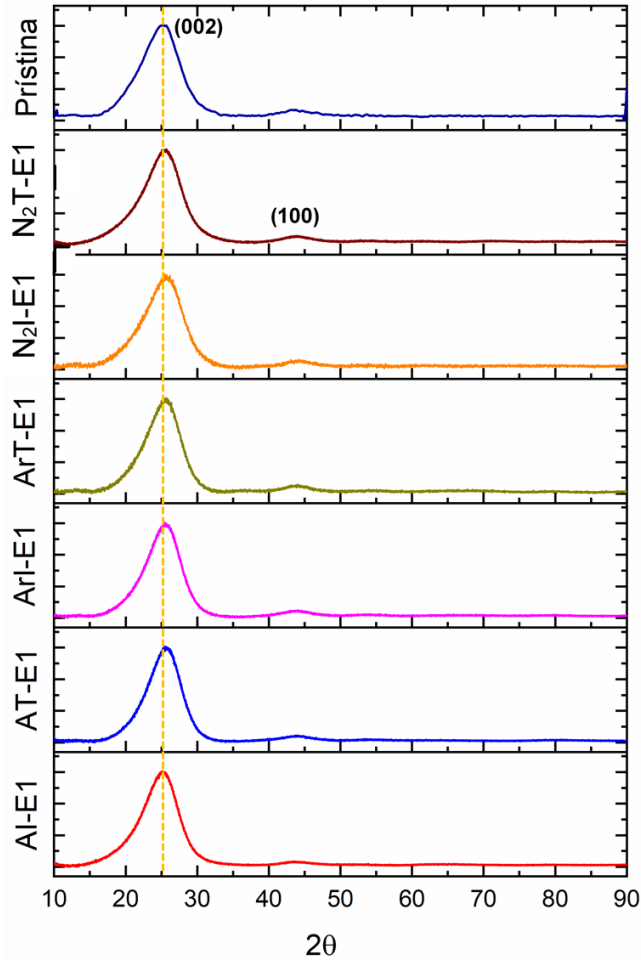


Figura 19. Difractograma de FC prístinas y posterior a la etapa de sembrado de  $\text{TiO}_2$ .

Se calcularon los valores de FWHM de las FC prístinas y de las FC después de la etapa de sembrado variando los precursores  $\text{IpTi}$  o  $\text{TbTi}$ . En la Tabla 6, se observa que el FWHM del pico en  $2\theta \approx 25^\circ$  de las FC prístinas es mayor; esto indica un menor orden estructural y defectos en las capas de átomos de carbono. Mientras que para las FC después de la etapa de sembrado este pico se volvió más angosto para las FC modificadas con plasma de argón, donde se obtuvieron valores de  $5.74^\circ$  y  $5.77^\circ$  al usar  $\text{IpTi}$  o  $\text{TbTi}$  respectivamente y en el caso de las FC tratadas con plasma de aire los valores obtenidos fueron de  $5.96^\circ$  al usar  $\text{IpTi}$  como precursor y de  $5.98^\circ$  con  $\text{TbTi}$ . El pico más angosto para estas fibras, indica un grado de orden estructural mayor. Sin embargo, para las FC modificadas con plasma de nitrógeno el FWHM aumentó hasta valores de  $6.40^\circ$  al usar  $\text{IpTi}$  y de  $6.44^\circ$  con  $\text{TbTi}$  como precursor, lo que indica que el orden estructural en las FC disminuyó,

Además, al realizar una comparación de los valores de FWHM de la etapa de sembrado con los valores obtenidos de la modificación con plasma, se pudo observar que una vez realizada la primera etapa de síntesis (sembrado de TiO<sub>2</sub>), todas las muestras presentan un aumento del FWHM, lo cual se puede atribuir al medio ácido al que son sometidas las FC; ya que ataca su superficie generando defectos en las capas de átomos de carbono, afectando el orden cristalográfico y por lo tanto el ancho del pico en  $2\theta \approx 25^\circ$  aumenta.

Además, se observa que después de la etapa de sembrado las FC modificadas con plasma de argón presentaron un aumento mayor en su FWHM, lo cual se puede atribuir a la presencia de TiO<sub>2</sub> en la superficie de las fibras, ya que de acuerdo con los resultados de EDS el uso de plasma de argón favorece el depósito de núcleos de TiO<sub>2</sub> sobre las FC; que se puede atribuir al anclaje mecánico que se da por el aumento de su rugosidad después del tratamiento con plasma. Lo cual se puede corroborar en los resultados de AFM, donde se tiene que el plasma de argón genera un aumento mayor de rugosidad en las FC.

Tabla 6. Valores de FWHM obtenidos de las FC tratadas con plasma atmosférico usando distintos gases (aire, Ar y N<sub>2</sub>) y después de la etapa de sembrado usando IpTi o TbTi como precursores de Ti.

Gas	FWHM (°)	Precursor	FWHM (°)
Aire	5.91	IpTi	5.96
		TbTi	5.98
Ar	5.28	IpTi	5.74
		TbTi	5.77
N <sub>2</sub>	5.21	IpTi	6.40
		TbTi	6.44
<b>FC prístina</b>		6.27	

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir parcialmente que el uso de plasma de argón afecta en menor medida el orden estructural de la capa superficial de átomos de carbono; debido a la inclusión de especies activas que rompen los enlaces C-C y generan nuevos grupos funcionales. Además, debido al aumento en su rugosidad se favorece el anclaje mecánico de los núcleos de Ti en la superficie de las FC.

### 8.2.3. Pruebas de resistencia a la tensión de fibras de carbono

Las FC fueron sometidas a un análisis de resistencia a la tensión de fibra individual, bajo la norma ASTM D3379-75, para estudiar el efecto en las propiedades mecánicas después de la etapa de sembrado. Además de realizar un análisis de varianza ANOVA con nivel de significancia  $p < 0.05$  para determinar si los resultados obtenidos en la caracterización son estadísticamente significativos.

En la Figura 20 se observan los datos comparativos del esfuerzo máximo de las FC prístinas y después de la etapa de sembrado, mientras que en la Tabla 7 se presentan las diferencias estadísticas con respecto a las FC prístinas. En donde se tiene que el esfuerzo máximo de las FC después de la etapa de sembrado disminuye con respecto a las FC prístinas.

Se observó que las FC tratadas con plasma de nitrógeno e IpTi como precursor de Ti, tienen una disminución en el esfuerzo máximo de hasta 24%; pérdida que se considera estadísticamente significativa con respecto a las FC prístinas. Así mismo, el cambio en el esfuerzo máximo entre la etapa de modificación con plasma de nitrógeno (25%) y la etapa de sembrado de  $\text{TiO}_2$  no se considera estadísticamente significativo, indicando que la pérdida del esfuerzo máximo está dada por la modificación con plasma debido a la ruptura de enlaces C-C para formar nuevos grupos y al desprendimiento de las zonas amorfas e impurezas en la superficie de las FC; mientras que por su parte el efecto del medio ácido al que son sometidas las FC durante la etapa de sembrado afecta en menor medida el esfuerzo máximo. Por otro lado, al usar TbTi como precursor, el esfuerzo máximo solo disminuye un 8%, cambio que no se considera estadísticamente significativo con respecto a las FC prístinas.

Para las FC tratadas con plasma de argón se tiene una disminución en el esfuerzo máximo del 21% y 19% al usar IpTi o TbTi como precursores de Ti respectivamente, cambios que se consideran estadísticamente significativos con respecto a las FC prístinas, pero no con las FC modificadas solo con plasma. Sin embargo, se observa que la disminución en el esfuerzo máximo fue mayor después de la etapa de sembrado respecto a la modificación con plasma; esto se puede atribuir a que como se observó en AFM el plasma de argón aumenta en mayor medida la rugosidad en la superficie de las FC hasta en  $R_a = 140$  nm, debido a la formación de surcos o huecos los cuales favorecieron la penetración de la solución ácida de reacción de la etapa de sembrado y por lo tanto degradó en mayor medida las capas de átomos de carbono.

Finalmente, para las FC tratadas con plasma de aire y usando IpTi como precursor la caída en el esfuerzo máximo fue del 18%, el cual se considera estadísticamente significativo con respecto a las FC prístinas, pero no con las FC modificadas solo con plasma. Por otro lado, cuando se utilizó TbTi como precursor la disminución en el esfuerzo máximo fue de solo 10%, cambio que no se consideró estadísticamente significativo respecto a las FC prístinas ni con las FC modificadas solo con plasma. Al igual que con las FC donde se utilizó plasma de nitrógeno, la pérdida del esfuerzo máximo fue mayor en la etapa de modificación con plasma de aire que en la etapa de sembrado; debido a la ruptura de enlaces C-C que se da durante la interacción entre el plasma y las FC para formar nuevos grupos, así como al desprendimiento de la capa más externa por acción de una pulverización catódica. Efecto que se observó en el trabajo desarrollado por Cioffi y colaboradores<sup>76</sup>, en donde la reducción del esfuerzo máximo se atribuyó al aumento de la rugosidad y a la formación de defectos superficiales como resultado de la acción de pulverización catódica de los iones de argón y la oxidación de la superficie de las FC. En los resultados de DRX de los experimentos después de la etapa de modificación por plasma y la etapa de sembrado de TiO<sub>2</sub>, se observó un desplazamiento en el pico a  $2\theta = \sim 25^\circ$  lo que indicó la presencia de grupos funcionales formados en la superficie de las FC que ocasionaron defectos en la capa externa de átomos de carbono y por lo tanto una disminución en el esfuerzo máximo de las FC.

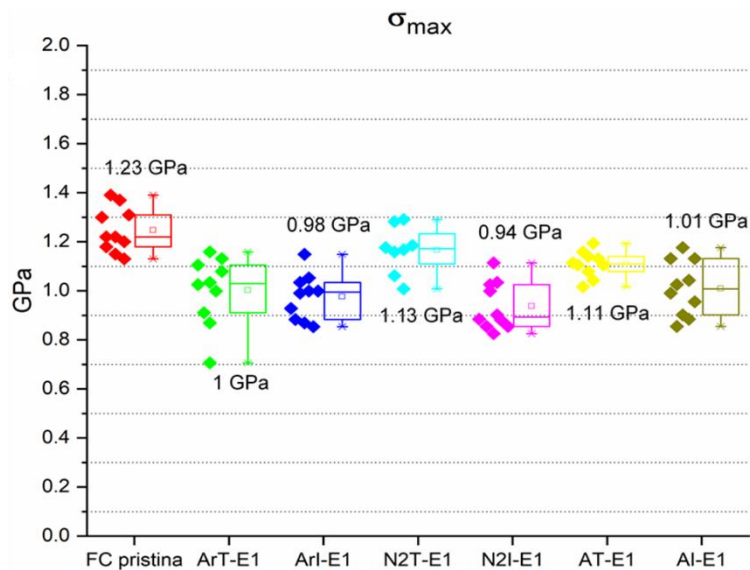


Figura 20. Grafica del esfuerzo máximo a la tensión de las FC después de la etapa de Sembrado de TiO<sub>2</sub> por el método solvotérmico asistido por microondas.

Tabla 7. Porcentajes de pérdida del esfuerzo máximo en la tensión de las FC después de la etapa de Sembrado de TiO<sub>2</sub> por el método solvotérmico asistido por microondas.

<b>FC</b>	<b>Esfuerzo Max. (%)</b>
<b>FC prístina</b>	0 <sup>a</sup>
<b>Ar</b>	11 <sup>abc</sup>
<b>Aire</b>	21 <sup>bd</sup>
<b>N<sub>2</sub></b>	25 <sup>d</sup>
<b>ArI-E1</b>	21 <sup>bd</sup>
<b>ArT-E1</b>	19 <sup>bd</sup>
<b>AI-E1</b>	18 <sup>bdi</sup>
<b>AT-E1</b>	10 <sup>abei</sup>
<b>N<sub>2</sub>I-E1</b>	24 <sup>bd</sup>
<b>N<sub>2</sub>T-E1</b>	8 <sup>ac</sup>

*Nota: Letras iguales indican que NO hay un cambio estadísticamente significativo.*

En la Figura 21 se presentan datos comparativos del módulo elástico de las muestras analizadas, mientras que en la Tabla 8 se muestran las diferencias estadísticas con respecto al módulo elástico de las FC prístinas. Se observó que la muestra que exhibió mayor aumento en el módulo elástico fue aquella que se modificó con plasma de argón, presentando un aumento de 6% cuando se utilizó IpTi y del 18% al usar TbTi como precursor de Ti, lo que puede ser atribuido al mayor orden estructural en las capas de átomos de carbono, debido a que de acuerdo con los valores de FWHM se tiene que las FC que fueron modificadas con plasma de argón presentan los valores más pequeños de 5.74° al usar IpTi y 5.77° con TbTi, lo que nos indica un mayor orden estructural con respecto al resto de las muestras y por lo tanto mayor dureza y módulo elástico. Además, el cambio en el módulo elástico entre estos dos experimentos se considera estadísticamente significativo al igual que el cambio dado entre la etapa de modificación por plasma y la etapa de sembrado de TiO<sub>2</sub>. Mientras que el cambio en el módulo elástico con respecto a las FC prístinas solo se considera estadísticamente significativo con las FC donde se utilizó TbTi como precursor.

Pasando a las FC tratadas con plasma de nitrógeno se tiene un aumento del 5% y 1% usando IpTi o TbTi como precursor respectivamente, cambios que no se consideran estadísticamente significativos entre ellos ni con el módulo elástico de las FC prístinas o con el de las FC tratadas solo con plasma. Es decir que, para el uso de plasma de argón y nitrógeno, el módulo elástico se

ve afectado en mayor medida por la modificación por plasma que por la temperatura alcanzada durante la irradiación de microondas, la cual de acuerdo con la literatura conlleva a un post curado de las FC (carbonización)<sup>7</sup>.

Finalmente, las FC tratadas con plasma de aire y usando IpTi como precursor presentan una caída en el módulo elástico del 7%. Lo que se puede atribuir a un menor grado de orden estructural en las capas de átomos de carbono, esto se corrobora en los valores de FWHM en donde se observa que este valor aumenta al pasar de la etapa de modificación por plasma (5.91°) a la de sembrado (5.96° con IpTi). Sin embargo, de acuerdo con el ANOVA realizado el cambio en el módulo elástico no se considera estadísticamente significativo respecto al módulo elástico de las FC prístinas ni tampoco con el de las FC donde se usó TbTi (1%) como precursor. Además, los cambios del módulo elástico no se consideran estadísticamente diferentes entre ambos precursores.

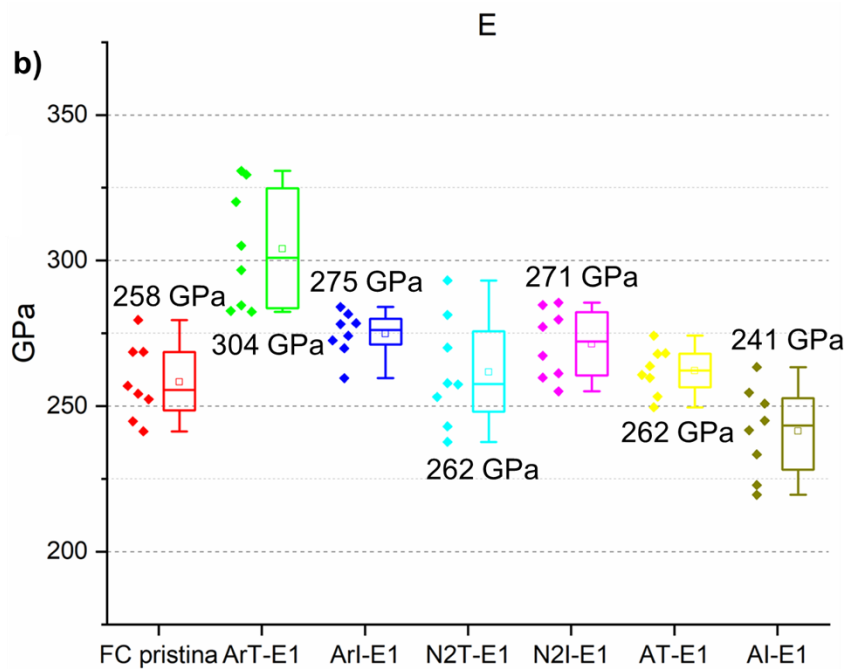


Figura 21. Grafica del módulo elástico de las FC después de la etapa de Sembrado de  $\text{TiO}_2$  por el método solvotérmico asistido por microondas.



Tabla 8. Porcentajes de aumento de módulo elástico de las FC después de la etapa de sembrado de TiO<sub>2</sub> por el método solvotérmico asistido por microondas.

FC	Módulo elástico (%)
<b>Prístina</b>	0 <sup>a</sup>
<b>Ar</b>	11 <sup>be</sup>
<b>Aire</b>	9 <sup>abe</sup>
<b>N<sub>2</sub></b>	-4 <sup>ac</sup>
<b>ArI-E1</b>	6 <sup>ab</sup>
<b>ArT-E1</b>	18 <sup>e</sup>
<b>AI-E1</b>	-7 <sup>ad</sup>
<b>AT-E1</b>	1 <sup>ab</sup>
<b>N<sub>2</sub>I-E1</b>	5 <sup>ab</sup>
<b>N<sub>2</sub>T-E1</b>	1 <sup>abd</sup>

*Nota: Letras iguales indican que NO hay un cambio estadísticamente significativo.*

De acuerdo con los resultados observados se tiene que las FC modificadas con plasma de aire o nitrógeno presentan una pérdida menor en el esfuerzo máximo después de la etapa de sembrado al usar TbTi como precursor con un 10% y 8% de pérdida, además de no presentar un cambio estadísticamente significativo con respecto a las FC prístinas. Asimismo, en cuanto al módulo elástico estas mismas muestras presentaron solo 1% de aumento en esta propiedad., por lo que se puede establecer que las propiedades mecánicas de las FC después de la etapa de sembrado se ven afectadas en menor medida al usar plasma de aire o nitrógeno y al usar IpTi como precursor.

### 8.3. Etapa 2: Crecimiento de TiO<sub>2</sub>

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización morfológica y fisicoquímica realizadas a los experimentos después de llevar a cabo la etapa 2 (E2) “crecimiento”, los cuales se etiquetaron de acuerdo con la Tabla 9:

Tabla 9. Etiqueta de experimentos en la etapa 2 (crecimiento).

Gas	Precursor de TiO <sub>2</sub>	Etiqueta	
Aire (A)	IpTi (I)	AI-E2	
		AT-E2	
Argón (Ar)		TbTi (T)	ArI-E2
	ArT-E2		
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	TbTi (T)		N <sub>2</sub> I-E2
			N <sub>2</sub> T-E2

### 8.3.1. Caracterización morfológica

Se realizó un experimento sin modificación por plasma previa de las FC para establecer la importancia de la modificación en la nucleación y adherencia de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> a la superficie de las FC. En la Figura 22 se observa que, sin la modificación por plasma de las FC la capa de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se desprende de la superficie de la fibra. Esto es debido a la falta de grupos polares en la estructura de la FC hace que su superficie sea hidrófoba<sup>77</sup>.

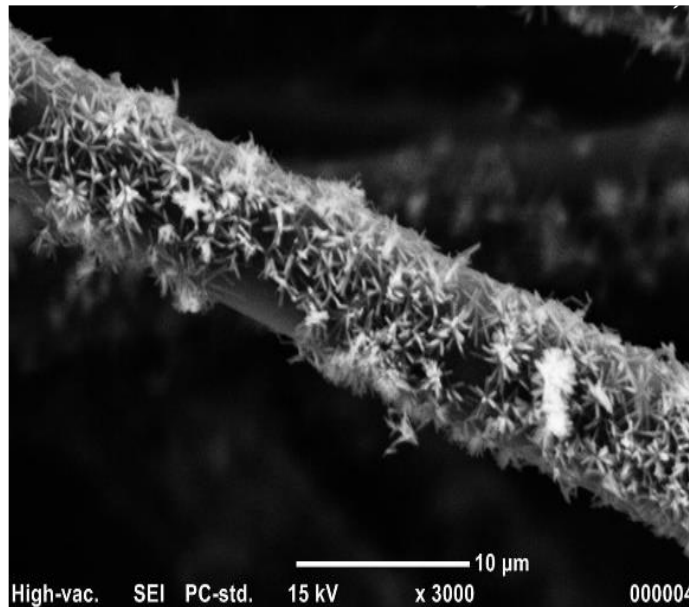


Figura 22. FC sin tratamiento con plasma y crecimiento de partículas de TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 23 a-f se muestran las micrografías SEM de FC con  $\text{TiO}_2$  en su superficie después de la etapa de crecimiento, donde las FC se trataron por plasma a presión atmosférica con distintos gases (Ar, aire o  $\text{N}_2$ ). Se observa una capa densa y uniforme de  $\text{TiO}_2$  en la superficie de las FC, sin indicios de desprendimiento a diferencia de las fibras que no se modificaron (Figura 22), lo cual de acuerdo a la literatura se puede atribuir a los grupos polares formados por la modificación con plasma de aire o nitrógeno, los cuales pueden fungir como puntos de nucleación del  $\text{TiO}_2$ <sup>3</sup>, así como al anclaje mecánico de los núcleos que se alojan en las ranuras formadas después de la modificación con plasma de las FC debido al aumento en su rugosidad. Una vez formados los núcleos de  $\text{TiO}_2$  en la etapa de sembrado que reducen la barrera de energía de nucleación y favorecen el crecimiento de los cristales<sup>78</sup>, se llevó a cabo la etapa de crecimiento por el método solvotérmico asistido por microondas de nanopartículas con morfología alargada y orientada preferentemente de manera perpendicular a la superficie de las fibras.

Se observa que las muestras con IpTi presentan una superficie irregular y con un mayor número de aglomerados, esto se puede atribuir al menor impedimento estérico que presenta el IpTi en comparación con el TbTi, lo que favorece la hidrólisis y facilita la formación de una gran cantidad de núcleos que posteriormente crecen en la segunda etapa de reacción. Por otro lado, al usar TbTi como precursor se presenta una capa más uniforme, densa y con menor presencia de aglomerados.

Además, se observa que las FC que fueron modificadas por plasma de aire o nitrógeno presentan mayor cantidad de aglomerados en su superficie que las FC tratadas con plasma de argón. Esto se puede atribuir a que el aire y el nitrógeno son gases químicamente reactivos, por lo que durante la interacción del plasma en la superficie de las FC se llevan a cabo dos mecanismos: el anclaje químico debido a la ruptura de los enlaces C-C para formar nuevos grupos funcionales con nitrógeno u oxígeno y el anclaje mecánico debido al aumento de rugosidad. Mientras que para el plasma de argón al ser un gas inerte solo se lleva a cabo el anclaje mecánico, ya que los núcleos de Ti se alojan dentro de los huecos y ranuras formadas debido al aumento en la rugosidad de las FC.

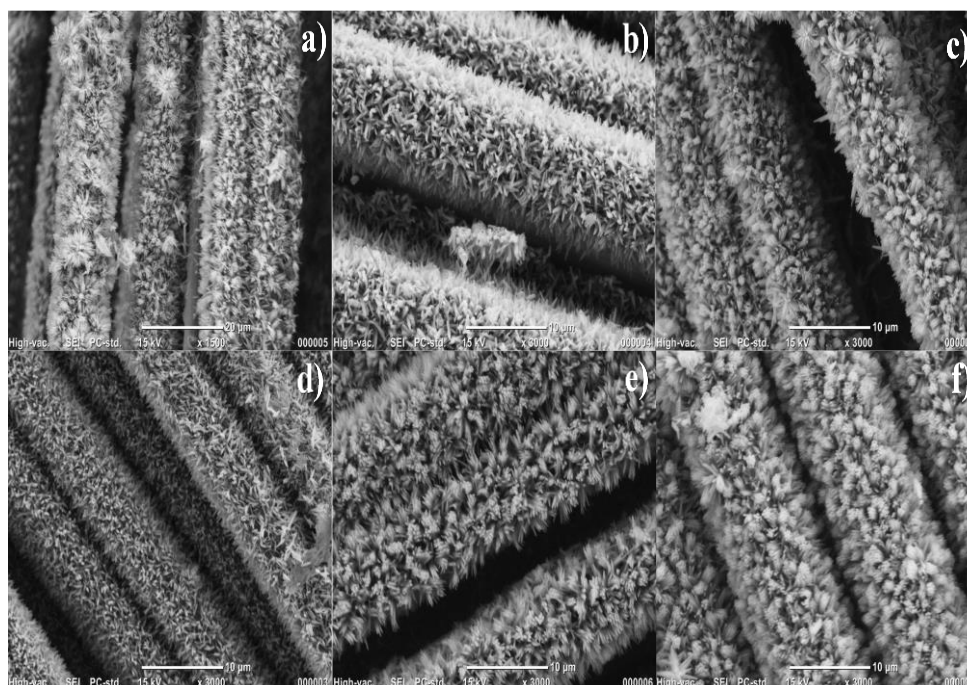


Figura 23. Micrografías SEM de FC recubiertas con cristales de  $\text{TiO}_2$  en etapa de crecimiento. a)  $\text{N}_2\text{I-E2}$ , b)  $\text{ArI-E2}$ , c)  $\text{AI-E2}$ , d)  $\text{N}_2\text{T-E2}$ , e)  $\text{ArT-E2}$  y f)  $\text{AT-E2}$ .

Por otro lado, se realizó un conteo de partículas en 5 muestras en un área de  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  de la superficie de las FC y a través de un análisis estadístico ANOVA con nivel de significancia  $p < 0.05$ , se determinó si el número de partículas entre cada experimento es estadísticamente significativo entre ellos. En la Figura 24 se muestran los datos comparativos obtenidos del conteo de partículas en cada muestra y en la Tabla 10 se presenta el número de partículas y los resultados estadísticos. Donde se tiene que las FC que no fueron modificadas por plasma presentan el menor número de partículas en su superficie con solo 14 partículas, debido a que las FC no tenían las características necesarias para una nucleación adecuada de  $\text{TiO}_2$ . Mientras que las FC tratadas con plasma de nitrógeno presentan el mayor número de partículas con 49 y 48 al usar  $\text{IpTi}$  o  $\text{TbTi}$  como precursor en la etapa de sembrado respectivamente. Esto se puede atribuir a que los grupos formados durante la modificación por plasma favoreció la formación de núcleos de  $\text{TiO}_2$  y el posterior crecimiento de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en la superficie de las FC; además como se observó en el análisis elemental EDS realizado a las FC después de la etapa de sembrado, las FC modificadas con nitrógeno presentan Ti y un aumento de O<sub>2</sub> en su superficie, lo que indica la presencia de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que crecieron posteriormente en la segunda etapa de síntesis. De acuerdo

con el ANOVA realizado el número de partículas presentes no es estadísticamente diferente entre ambos precursores, ni con el resto de las FC tratadas con plasma de aire o argón.

Para las FC tratadas con plasma de argón y donde se usó IpTi o TbTi como precursores en la etapa de sembrado, se tienen 45 y 49 partículas respectivamente. Esto se puede atribuir al mecanismo por anclaje mecánico que se da entre las FC y las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> después de la etapa de sembrado que crecen en la siguiente etapa, ya que las partículas se alojan en los huecos o ranuras formados durante la modificación con plasma. Esto se puede corroborar por el análisis de AFM, en donde se observa que la modificación con plasma de argón aumenta en mayor medida la rugosidad de las FC.

Finalmente, las FC modificadas con plasma de aire tienen 44 (IpTi) y 46 (TbTi) partículas en promedio, lo cual se puede atribuir a los mecanismos por anclaje mecánico y químico que se dan entre las FC y las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, debido a la formación de grupos funcionales y al aumento de rugosidad por la modificación con plasma.

Se tiene que el número de partículas entre los experimentos que fueron modificados con plasma no se consideran estadísticamente significativos entre ellos, por otro lado, respecto a las FC que no fueron modificadas el número de partículas si se consideran estadísticamente significativas.

Se observa que las FC donde se usó TbTi como precursor en la etapa de sembrado presentan un número de partículas mayor que cuando se usa IpTi, sin embargo, para las FC tratadas con plasma de nitrógeno y aire la diferencia de número de partículas no se considera estadísticamente significativo, mientras que para el caso de las FC modificadas con plasma de argón si lo es.

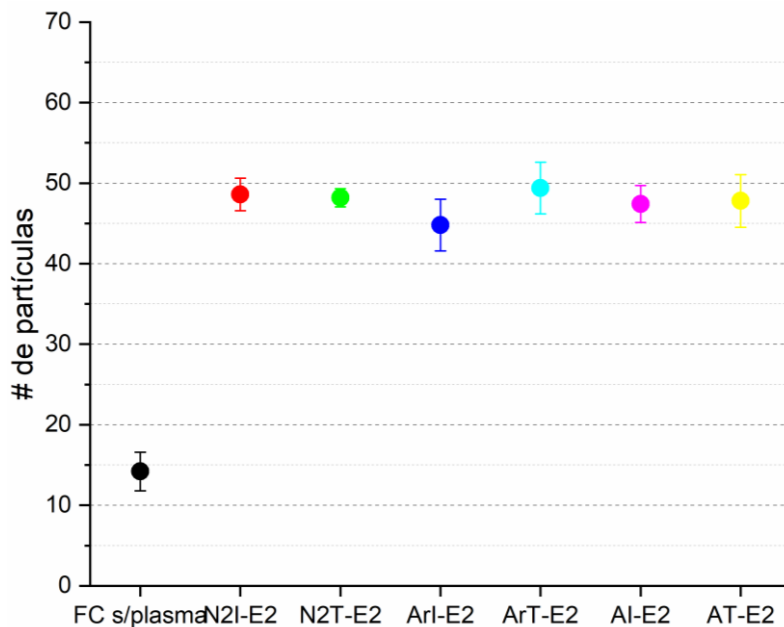


Figura 24. Gráfica del número de partículas de TiO<sub>2</sub> presentes en una superficie de 3x3 μm de FC.

Tabla 10. Número de partículas de TiO<sub>2</sub> presentes en una superficie de 3x3 μm de superficie de FC.

Experimento	No. de Partículas
<b>FC sin plasma</b>	14 <sup>a</sup>
<b>N<sub>2</sub>I-E2</b>	49 <sup>b</sup>
<b>N<sub>2</sub>T-E2</b>	48 <sup>b</sup>
<b>ArI-E2</b>	45 <sup>bc</sup>
<b>ArT-E2</b>	49 <sup>bd</sup>
<b>AI-E2</b>	44 <sup>b</sup>
<b>AT-E2</b>	46 <sup>b</sup>

*Nota: Letras iguales indican que NO hay un cambio estadísticamente significativo.*

Con base en los resultados observados se puede concluir que la modificación con plasma de las FC es de gran importancia para depositar de forma adecuada una plantilla de nanopartículas TiO<sub>2</sub> que posteriormente van a crecer, formando una capa homogénea y densa como se observa en las micrografías de las FC modificadas con plasma de argón, aire o nitrógeno en la Figura 23. Así mismo se observó que el uso de distinto precursor (IpTi o TbTi) en la etapa de sembrado no representó un factor determinante para el número de partículas presentes en la superficie de las

FC, debido a que para el caso de las fibras de carbono modificadas con plasma de argón o aire se observa un número de partículas mayor al usar  $TbTi$  como precursor, mientras que en las FC modificadas con plasma de nitrógeno el número de partículas es mayor al usar  $IpTi$  como precursor en la etapa de sembrado. Por otro lado, en las micrografías de SEM observadas en la Figura 23, la superficie de las fibras con  $IpTi$  como precursor presentan más aglomerados y superficies irregulares.

### 8.3.2. Caracterización cristalográfica: Difracción de rayos X

En la ruta de síntesis de  $BaTiO_3$ , el primer compuesto obtenido en esta etapa es el  $TiO_2$ , el cual se presenta en tres formas polimórficas, representadas en la Figura 25: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). En el trabajo realizado la estructura obtenida fue rutilo y en la Tabla 11 se muestran algunos datos cristalográficos. Las señales principales del  $TiO_2$  mostradas son las establecidas, según el Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvo (JCPDS), Tarjeta No. 65- 0190.

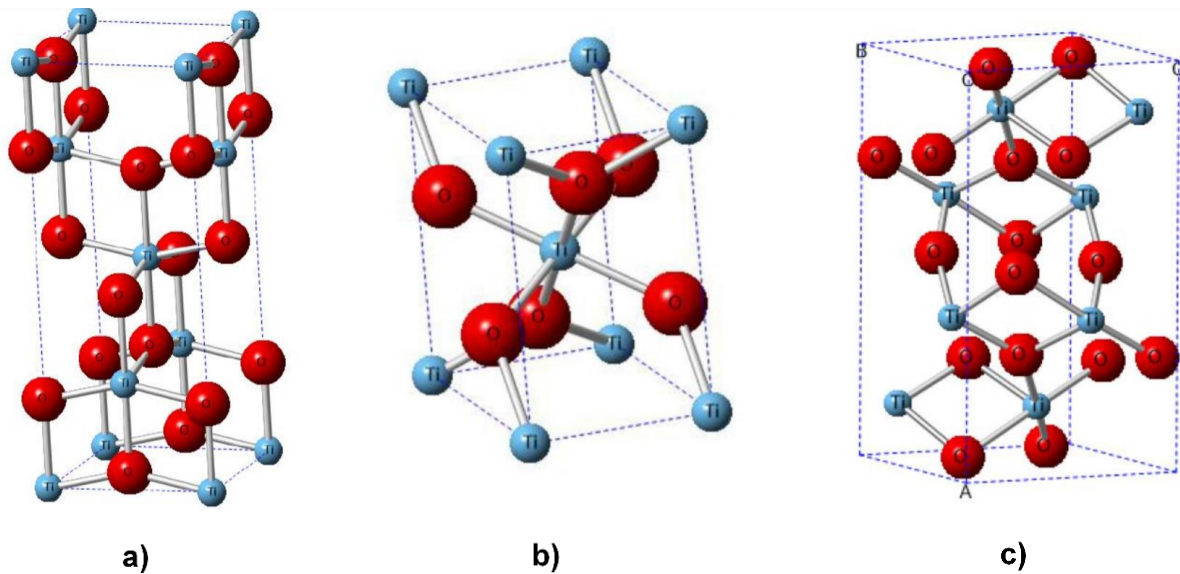


Figura 25. Estructuras polimórficas del  $TiO_2$ . a) Anatasa, b) Rutilo y c) Brookita. Tomada de Borges A. K<sup>79</sup>.

Tabla 11. Datos cristalográficos de la fase rutilo de TiO<sub>2</sub>.

Fase	Rutilo	Principales señales	
		Plano	2θ
Estructura cristalográfica	tetragonal simple	(110)	27.52
		(101)	36.16
Parámetros de red (Å)	a=b= 4.0361, c= 3.9920	(111)	41.30
		(211)	54.38
Grupo espacial	P42/mnm	(220)	56.69
Temperatura de estabilidad (°C)	500~1200°C	(002)	62.96
		(301)	69.06

En el difractograma de la Figura 26 que pertenece a las FC-TiO<sub>2</sub> después de la etapa de crecimiento, las posiciones y las intensidades relativas de los picos de difracción coinciden con los datos estándar de la fase rutilo, donde los picos representativos de esta fase se encuentran a  $2\theta = 27.48^\circ$ ,  $36.14^\circ$  y  $54.41^\circ$  los cuales están asociados a los planos (110), (101) y (211) respectivamente, además se observa un pico a  $2\theta = 25.5^\circ$  asociado al plano (002) de la parte gráfica de la fibra<sup>80</sup>. En los difractogramas de los experimentos realizados se observa que la intensidad del pico en  $2\theta = \sim 36^\circ$  asociado al plano (101) es mayor con respecto al del TiO<sub>2</sub> en fase rutilo estándar, lo cual se puede atribuir a que hay un crecimiento preferencial en este plano. En el trabajo desarrollado por Soundarrajan y colaboradores<sup>81</sup> mencionan que los planos cristalográficos (110) y (101) los cuales constan de tres planos atómicos preferentemente orientados, se repiten a lo largo de la dirección del apilamiento, lo que indica que el momento dipolar de los planos atómicos a lo largo de la dirección de crecimiento es cero, dando como resultado la tendencia de crecimiento anisotrópico natural de los cristalitas de TiO<sub>2</sub>. En donde las concentraciones de Ti-HCl en solución tienen un papel muy importante ya que determinan el crecimiento de fase de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>.



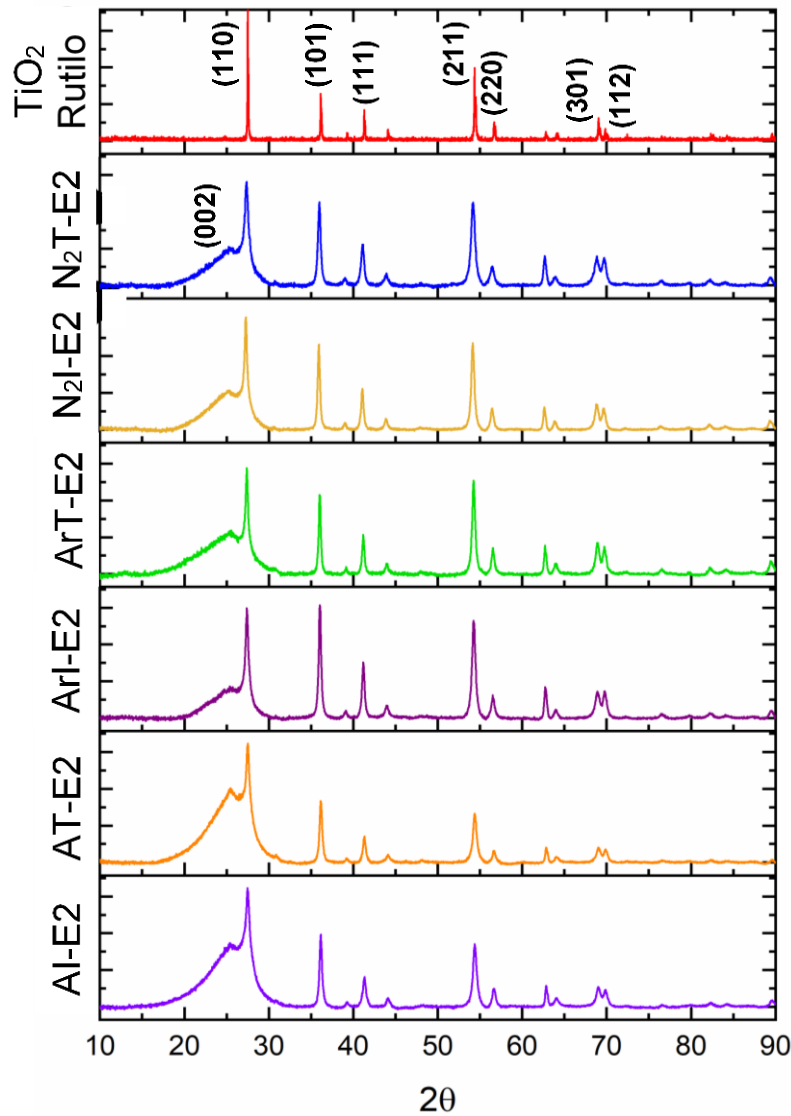


Figura 26. Difractograma FC después de la etapa de crecimiento de  $\text{TiO}_2$ .

La fase obtenida en la síntesis de  $\text{TiO}_2$  se relaciona además de los precursores con el pH del medio de reacción, la temperatura y tiempo de síntesis. La formación de la fase rutilo se ve favorecida a elevadas temperaturas de reacción y en un medio de reacción con pH bajo, por lo que la elevada temperatura alcanzada por las FC debido al calentamiento por microondas y el medio ácido al que son sometidas por el uso de HCl, fomenta la síntesis de  $\text{TiO}_2$  en fase rutilo sobre la FC.

De acuerdo con los resultados mostrados se tiene que el uso de TbTi como precursor de Ti en las fibras modificadas con plasma de argón o aire presentan un mayor número de partículas en su superficie, caso contrario al tratar las FC con plasma de nitrógeno.

### 8.4. Etapa 3: Síntesis de BaTiO<sub>3</sub> a partir de TiO<sub>2</sub>

Como última etapa (E3) se llevó a cabo la síntesis de BaTiO<sub>3</sub> a partir de TiO<sub>2</sub> por el método solvotérmico asistido por microondas. En este apartado se muestran los resultados obtenidos de la caracterización morfológica y cristalográfica realizadas a los experimentos, los cuales se etiquetaron de acuerdo con la Tabla 12, para abreviar y facilitar su identificación:

Tabla 12. Etiqueta de experimentos en la etapa 3 (Síntesis de BaTiO<sub>3</sub> a partir de TiO<sub>2</sub>).

Gas	Precursor de TiO <sub>2</sub>	Etiqueta
Aire (A)	IpTi (I)	AI-E3
	TbTi (T)	AT-E3
Argón (Ar)	IpTi (I)	ArI-E3
	TbTi (T)	ArT-E3
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	IpTi (I)	N <sub>2</sub> I-E3
	TbTi (T)	N <sub>2</sub> T-E3

#### 8.4.1. Caracterización morfológica

La Figura 27 muestra las FC en cada etapa de síntesis: como primera etapa se llevó a cabo la síntesis de una plantilla de TiO<sub>2</sub> (Figura 27a), posteriormente se realizó el crecimiento de las partículas de TiO<sub>2</sub> (Figura 27b) y finalmente la conversión de TiO<sub>2</sub> a BaTiO<sub>3</sub> (Figura 27c), para obtener partículas alineadas perpendicularmente a la superficie de las FC previamente modificadas por plasma a presión atmosférica.

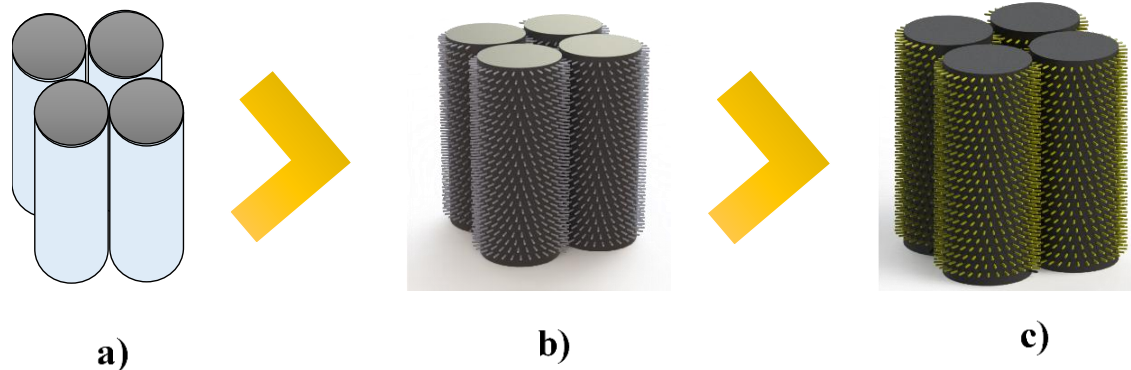


Figura 27. Representación de las FC después de cada etapa de síntesis. a) sembrado de  $\text{TiO}_2$ , b) crecimiento de  $\text{TiO}_2$  y c) conversión de  $\text{TiO}_2$  a  $\text{BaTiO}_3$ .

En la última etapa de síntesis, el  $\text{BaTiO}_3$  se obtuvo a partir de la reacción de  $\text{TiO}_2$  con  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como precursor de Ba en presencia de agua desionizada como medio de reacción. El uso de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  fue seleccionado en lugar del  $\text{BaCl}_2$  para favorecer la alcalinidad de la solución de reacción, ya que termodinámicamente la tasa de crecimiento de los cristales aumenta a mayor concentración de  $\text{OH}^-$ , donde la solubilidad de  $\text{Ti}(\text{OH})_3$  se favorece a un pH de 11 o más, favoreciendo la formación de  $\text{BaTiO}_3$ <sup>82</sup>. Por otro lado, la formación de  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal y el crecimiento de partículas mejoran considerablemente en el método solvotérmico asistido por microondas (MH), ya que el microondas no solo ofrece energía para calentar la solución de reacción como lo hace el calentamiento convencional, sino que puede actuar sobre el  $\text{BaTiO}_3$  y sus precursores, ayudando a mejorar la disolución de partículas más pequeñas y por lo tanto, conducirá a un crecimiento más rápido de partículas de mayor tamaño, a través del mecanismo de disolución-precipitación<sup>56</sup>, es en esta etapa donde la capa de  $\text{TiO}_2$  se hidroliza en  $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$  y reacciona con los iones de  $\text{Ba}^{2+}$  para precipitar en una capa de  $\text{BaTiO}_3$ <sup>73</sup>. En la difusión de iones de  $\text{Ba}^{2+}$  la morfología de los cristales de  $\text{TiO}_2$  se altera debido a la diferencia de tamaño del radio atómico ( $\text{Ba}^{2+}=0.268$  nm,  $\text{Ti}^{4+}=0.187$  nm y  $\text{O}^{2-}=0.152$  nm)<sup>73</sup>, causando que la morfología alargada cambie a poliédrica. Sin embargo, a pesar de la expansión el recubrimiento permanece uniforme y sin indicios de desprendimiento, preservando la orientación preferida de los cristales dando lugar a una película con textura (Figura 28 a-f). Es importante mencionar que en el trabajo previo<sup>65</sup> no fue posible obtener  $\text{BaTiO}_3$  por el método solvotérmico asistido por microondas.

Se observa que los experimentos con TbTi como precursor presentan una morfología más uniforme y con menor cantidad de aglomerados, a diferencia de los que tienen IpTi como precursor de Ti, como es el caso del experimento AI-E3 el cual presenta una superficie muy irregular y con una gran cantidad de aglomerados. Con respecto al gas utilizado para el tratamiento con plasma, se observa que los experimentos en donde se utilizó plasma de Ar con cualquiera de los dos precursores se tiene una superficie uniforme.

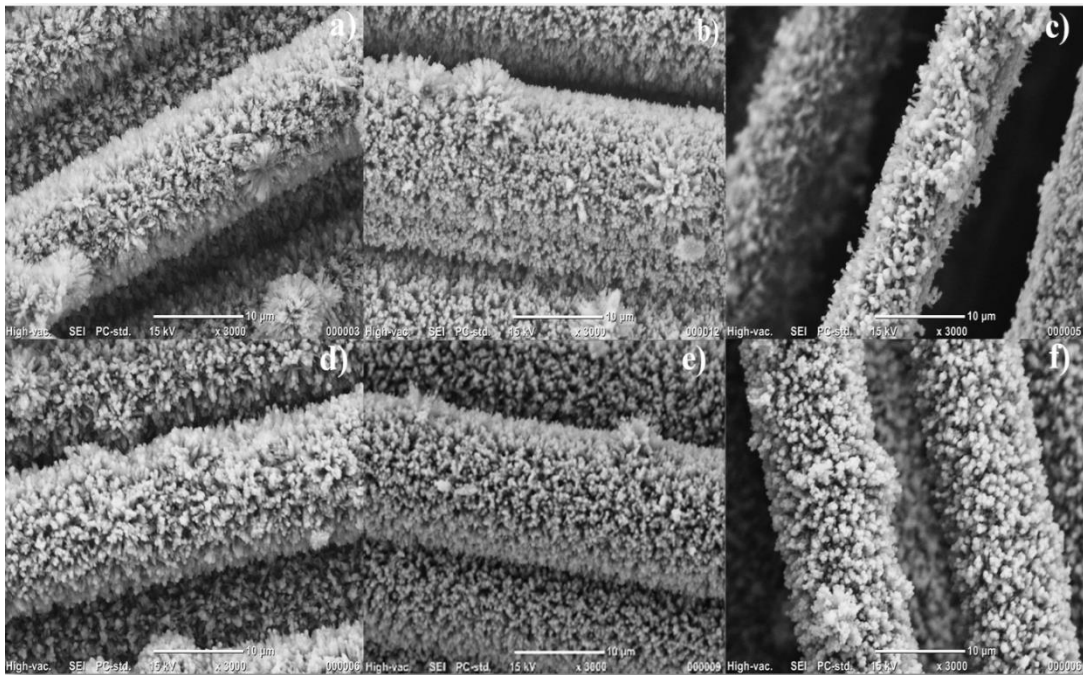


Figura 28. Micrografías SEM de FC recubiertas con cristales de BaTiO<sub>3</sub>. a) N<sub>2</sub>I-E3, b) ArI-E3, c) AI-E3, d) N<sub>2</sub>T-E3, e) ArT-E3 y f) AT-E3

Además, se llevó a cabo un conteo de partículas en una superficie de 3 µm x 3 µm en las FC y con ayuda de un análisis estadístico ANOVA usando un nivel de significancia  $p < 0.05$ , se determinó si el número de partículas era estadísticamente significativo entre los experimentos. La Figura 29 muestra los datos comparativos de las muestras estudiadas y la Tabla 13 presenta el número de partículas obtenidas en cada experimento. Se tiene que el número de partículas en casi todos los experimentos a excepción de las muestras modificadas con plasma de nitrógeno son estadísticamente significativos entre ellos. Los experimentos N<sub>2</sub>I-E3 y N<sub>2</sub>T-E3, tienen el mayor número de partículas con 54 y 52 partículas respectivamente.

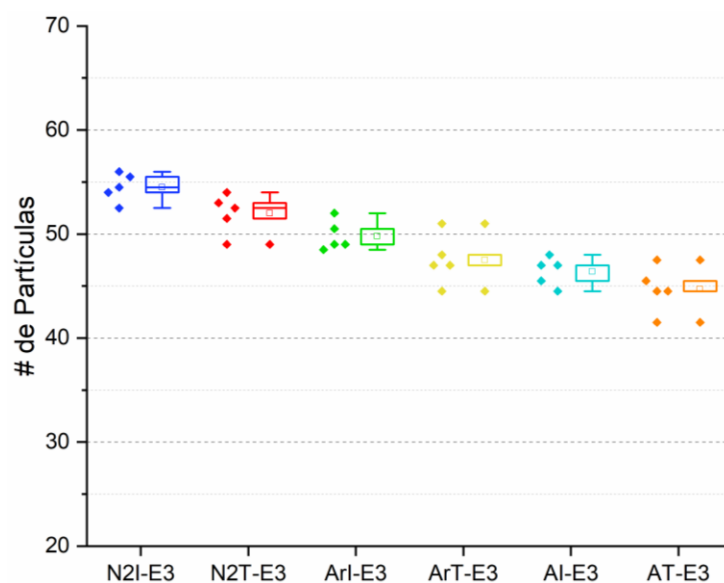


Figura 29. Grafica del número de partículas de BaTiO<sub>3</sub> presentes en una superficie de 3x3 μm de FC.

Tabla 13. Número de partículas de BaTiO<sub>3</sub> presentes en una superficie de 3x3 μm de superficie de FC.

Experimento	No. de partículas
<b>N<sub>2</sub>I-E3</b>	54 <sup>a</sup>
<b>N<sub>2</sub>T-E3</b>	52 <sup>ab</sup>
<b>ArI-E3</b>	49 <sup>bc</sup>
<b>ArT-E3</b>	48 <sup>cd</sup>
<b>AI-E3</b>	47 <sup>d</sup>
<b>AT-E3</b>	44 <sup>d</sup>

Se observa que las muestras donde se utilizó IpTi como precursor, presentan un número de partículas mayor al usar cualquier tipo de gas, además de presentar una superficie irregular y con una cantidad mayor de aglomerados.

#### 8.4.2. Caracterización cristalográfica

Para esta etapa de síntesis el compuesto que se obtuvo fue el BaTiO<sub>3</sub>, material cerámico ferroeléctrico que presenta cuatro fases cristalinas: tetragonal, cubica, ortorrómbica y romboédrica, las cuales se presentan en la Figura 30:

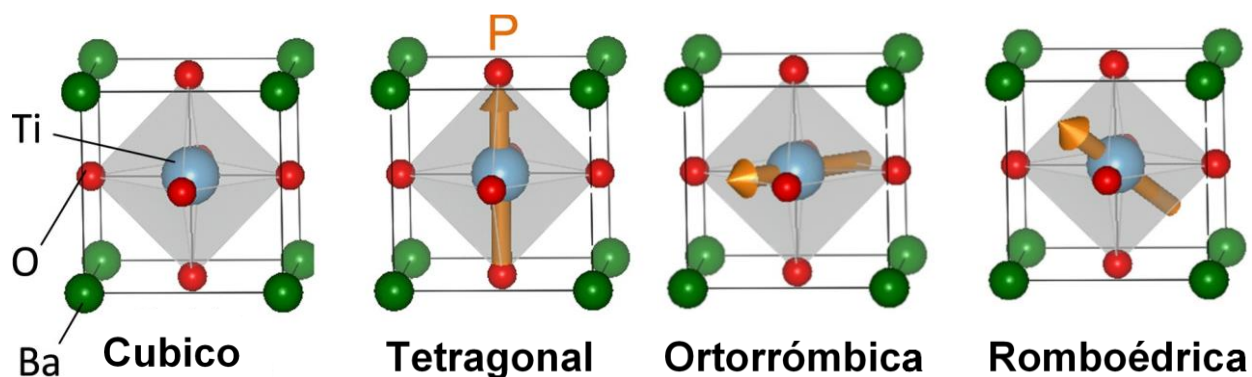


Figura 30. Fases cristalinas del BaTiO<sub>3</sub>. Tomada y adaptada de Fujioka, J. et al <sup>83</sup>.

La fase de interés para este proyecto es la tetragonal, debido a sus excelentes propiedades dieléctricas. En la Tabla 14, se muestran los principales datos cristalográficos del BaTiO<sub>3</sub> en fase tetragonal.

Tabla 14. Datos cristalográficos del BaTiO<sub>3</sub> en fase tetragonal.

Fase	Tetragonal	Principales señales	
		Plano	2θ
<b>Grupo espacial</b>	P4mm	(001)	22.21
<b>Temperatura de estabilidad (°C)</b>	10~130°C	(101)	31.54
		(110)	31.60
		(002)	45.09
		(200)	45.51
		(102)	50.83
		(211)	56.40
		COD 01-074-1957	

Como etapa final se realizó la síntesis del BaTiO<sub>3</sub> en la superficie de las FC a partir de TiO<sub>2</sub>. En la Figura 31 se muestra el difractograma del BaTiO<sub>3</sub> en fase tetragonal y en la Figura 32 se observan los difractogramas del compuesto BaTiO<sub>3</sub> obtenido en todos los experimentos realizados. Se muestran las principales señales de este compuesto a  $2\theta = \sim 22^\circ, \sim 31^\circ, \sim 39^\circ, \sim 45^\circ, \sim 50^\circ$  y  $\sim 56^\circ$  asociados a los planos (001), (101), (111), (002), (102) y (112) respectivamente. Por otro lado, se

observa que no hay una conversión completa de  $\text{TiO}_2$  a  $\text{BaTiO}_3$  ya que en los difractogramas se pueden apreciar picos representativos de  $\text{TiO}_2$  identificados en la Figura 32 con líneas punteadas amarillas. En el trabajo desarrollado por Lamberti y colaboradores<sup>53</sup>, realizaron la conversión de nanoestructuras tubulares de  $\text{TiO}_2$  a una película nanoestructurada de  $\text{BaTiO}_3$ , en donde no pudieron obtener una conversión completa, esto debido a que durante la nucleación y el crecimiento de los cristales de  $\text{BaTiO}_3$ , la parte superior de las nanoestructuras tubulares de  $\text{TiO}_2$  se encuentran parcialmente obstruidas por grandes cristales que se forman mientras están en contacto con la solución, ocasionando que la parte inferior de las nanoestructuras se encuentren en menor contacto con la solución durante el tratamiento hidrotérmico. Es así como en la parte superior de las nanoestructuras tubulares la conversión es casi completa; mientras que, al acercarse más al sustrato de Ti, la conversión se encuentra lejos de realizarse por completo.

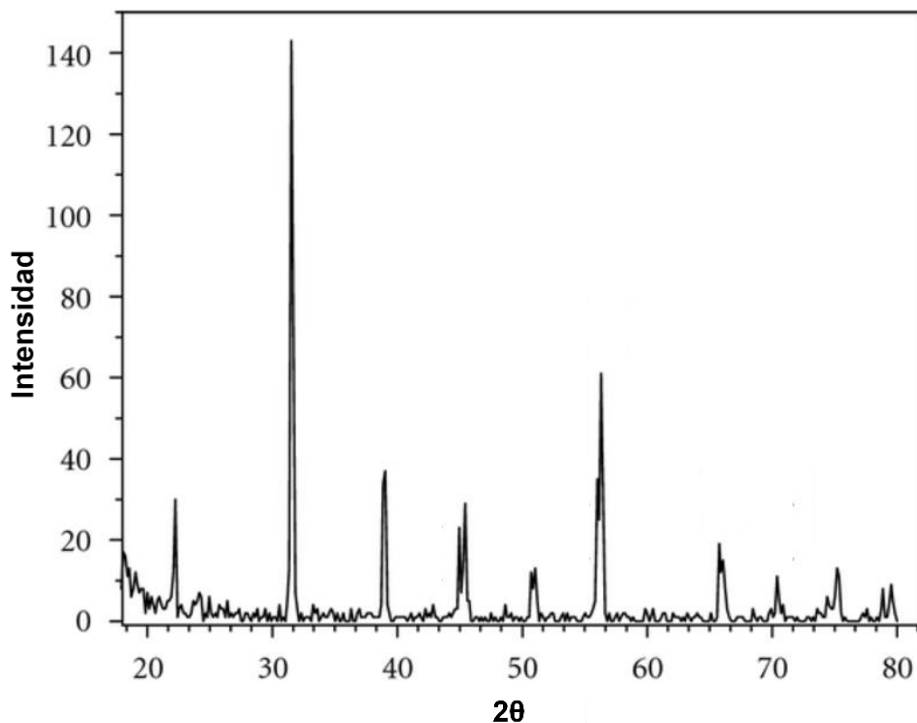


Figura 31. Difractograma de  $\text{BaTiO}_3$  en fase tetragonal. Tomada de Sun, W<sup>84</sup>.

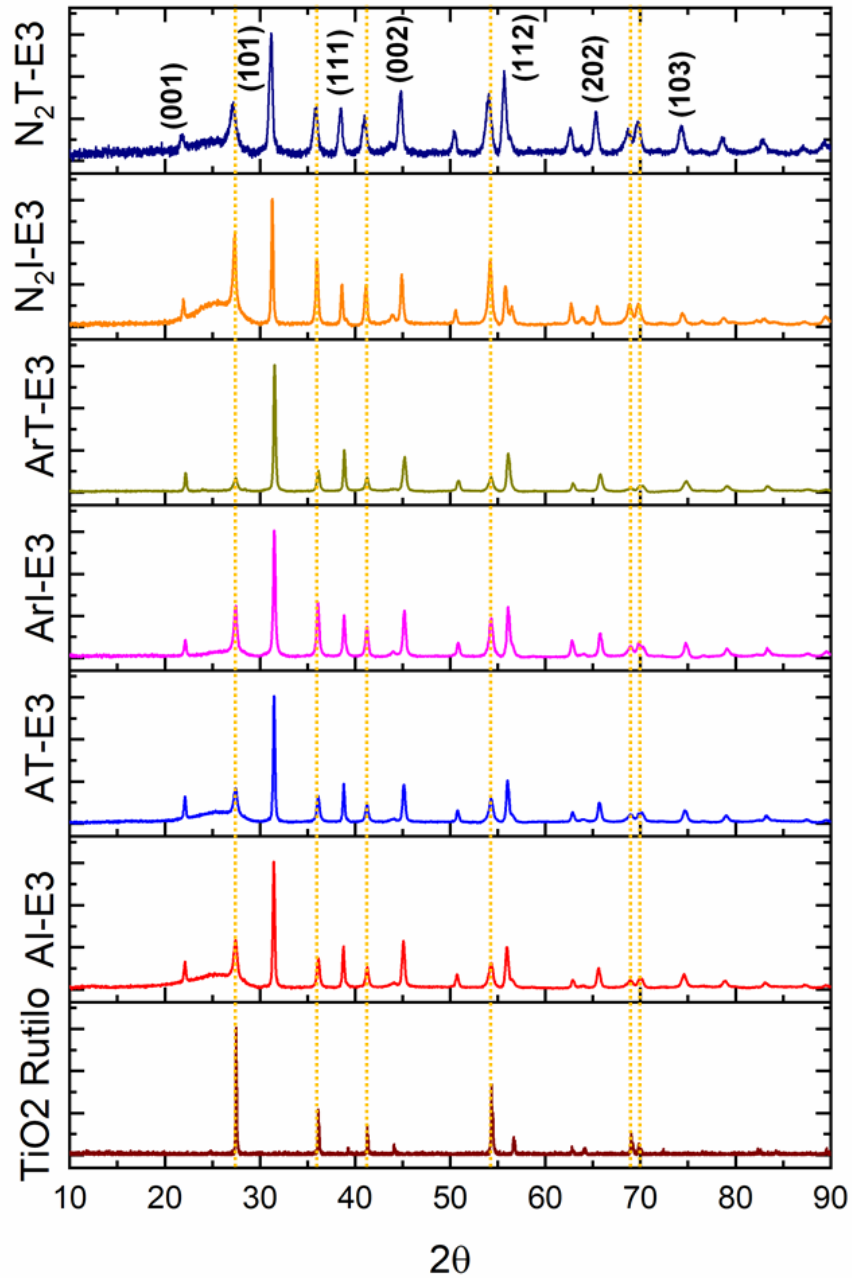


Figura 32. Difractograma FC cubiertas de BaTiO<sub>3</sub>.

Cuando el BaTiO<sub>3</sub> se encuentra en fase tetragonal, en el difractograma se presenta un pico con evidencia de un hombro, es decir dos picos que no están resueltos en  $2\theta \approx 45^\circ$ . En una estructura perovskita, la forma de este pico ilustra la fase, ya que un solo pico indica una fase cubica, mientras que dos picos indican la fase tetragonal. Esto se debe a que, para la estructura tetragonal, el



parámetro de red  $c$  se hace más grande que el parámetro de red  $a$ , lo que resulta en una diferencia en las reflexiones (200) y (002).

Se establece que el BaTiO<sub>3</sub> se encuentra en fase tetragonal debido a que en el pico a  $2\theta = 44^\circ - 45^\circ$  se observa la presencia de un hombro, lo que indica dos picos no resueltos. Por esta razón, con ayuda del software Origin 2018, se realizó una deconvolución Gaussiana en los difractogramas (Figura 32), obteniendo los picos en  $2\theta$  para la fase tetragonal y cubica como se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Picos en  $2\theta$  de la fase tetragonal y fase cubica, del BaTiO<sub>3</sub> sintetizado en la superficie de las FC.

Experimento	Fase Tetragonal		Fase Cúbica	
	2 $\theta$	Plano	2 $\theta$	Plano
<b>N<sub>2</sub>I-E3</b>	43.95	(200)	44.91	(002)
<b>N<sub>2</sub>T-E3</b>	43.79		44.77	
<b>ArI-E3</b>	44.15		45.18	
<b>ArT-E3</b>	44.64		45.20	
<b>AI-E3</b>	44.09		45.08	
<b>AT-E3</b>	44.07		45.13	

De acuerdo con la literatura, la piezoelectricidad se presenta por la distorsión de la fase cubica debido al desplazamiento del átomo central, de tal forma que pierde su centro de inversión y adopta la fase tetragonal. La relación  $c/a$  de los parámetros de red de la celda unitaria permite identificar el grado de distorsión tetragonal de la celda unitaria. En el trabajo desarrollado por Sun et al<sup>85</sup>. determinan que una relación  $c/a=1.010$  se acerca a la distorsión completamente tetragonal. Debido a lo anterior, se calcularon los parámetros de red de cada experimento para obtener la relación  $c/a$ , y de tal forma identificar el experimento con una conversión mayor a BaTiO<sub>3</sub> en fase tetragonal. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 16, donde se obtuvo que los experimentos N<sub>2</sub>I-E3 y N<sub>2</sub>T-E3 cuentan con valores de relación  $c/a$  mayor y por ende con una mayor distorsión tetragonal. Por otro lado, el experimento realizado con IpTi como precursor presenta una relación  $c/a$  mayor. Se observa que, en los experimentos con Ar y N<sub>2</sub> donde se utilizó IpTi como precursor en la etapa de sembrado la relación  $c/a$  fue mayor en caso contrario a los experimentos donde se utilizó aire para el tratamiento con plasma. En el trabajo desarrollado por Sun et al<sup>85</sup>. obtuvieron valores en la relación  $c/a$  de 1.0063, 1.0093 y 1.010 para muestras de BaTiO<sub>3</sub> preparados durante

3, 12 y 20 h por microondas, mientras que en muestras sintetizadas por el método hidrotérmico convencional preparados durante 16 y 96 h son de 1.0054 y 1.0082, donde se muestra que la formación de la fase tetragonal se mejora por el método asistido por microondas.

Tabla 16. Valores de la relación  $c/a$  en los experimentos en fase tetragonal del BaTiO<sub>3</sub>.

<b>Experimento</b>	<b>Relación <math>c/a</math></b>
<b>AI-E3</b>	0.9990
<b>AT-E3</b>	1.0002
<b>ArI-E3</b>	1.0001
<b>ArT-E3</b>	0.9984
<b>N<sub>2</sub>I-E3</b>	1.0074
<b>N<sub>2</sub>T-E3</b>	1.0053

Por otro lado, se calculó el tamaño de cristalito con ayuda de la ecuación de Debye-Scherrer. En la Tabla 17 se muestra el tamaño de cristalito de cada experimento y se observa que las muestra N<sub>2</sub>I-E3 y AT-E3 tienen un tamaño de cristalito mayor, mientras que la muestra N<sub>2</sub>T-E3, cuenta con un tamaño de cristalito más pequeño con respecto al resto de los experimentos. Por otro lado, se realizó un análisis ANOVA con un nivel de significancia  $p < 0.05$  y se obtuvo que estadísticamente el tamaño de cristalito entre los experimentos N<sub>2</sub>I-E3 y AT-E3 no es significativamente diferente. Mientras que el tamaño de cristalito entre el resto de las FC es estadísticamente representativo. En el trabajo realizado por Reza Asiaie, et al.<sup>86</sup>, el aumento del tamaño de cristalito se explicó como un proceso de liberación de tensión en la red cristalina de la celda unitaria y se consideró como una razón para que la fase tetragonal aumente su estabilidad.

Tabla 17. Tamaño de cristalito (nm) de las partículas de BaTiO<sub>3</sub> sintetizadas en la superficie de las FC.

<b>FC</b>	<b>Cristalito (nm)</b>
<b>N<sub>2</sub>I-E3</b>	35.48 <sup>a</sup>
<b>N<sub>2</sub>T-E3</b>	19.81 <sup>b</sup>
<b>ArI-E3</b>	29.37 <sup>c</sup>
<b>ArT-E3</b>	32.39 <sup>d</sup>
<b>AI-E3</b>	34.07 <sup>e</sup>
<b>AT-E3</b>	36.31 <sup>a</sup>

*Nota: Letras iguales indican que NO hay un cambio estadísticamente significativo.*

Se observa que las FC modificadas con plasma de nitrógeno y usando IpTi como precursor tienen un tamaño de cristalito mayor al resto de los experimentos a excepción de las FC tratadas con plasma de aire y donde se utilizó TbTi. En cuanto a la relación  $c/a$  presenta el valor más alto, lo que corrobora la presencia de partículas de BaTiO<sub>3</sub> con mayor distorsión tetragonal.

## 9. Conclusiones

- Se estableció un novedoso método solvotérmico asistido por microondas en tres etapas para la síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$  perpendicularmente orientadas a la superficie de las fibras de carbono.
- La modificación superficial por plasma a presión atmosférica de las fibras de carbono fue determinante para depositar una plantilla de  $\text{TiO}_2$  y posteriormente obtener el crecimiento perpendicular de nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$  en su superficie empleando un método solvotérmico asistido por microondas.
- El tratamiento por plasma de argón a presión atmosférica de las fibras de carbono aumentó en mayor medida su rugosidad. El aumento de rugosidad en las FC favoreció el anclaje mecánico de las nanopartículas en la superficie de las fibras.
- Las propiedades mecánicas de las fibras de carbono resultaron afectadas principalmente por la etapa de modificación superficial por plasma que por la etapa de sembrado. Las fibras modificadas con plasma de argón son afectadas en menor medida.
- No se alcanzó una conversión completa de  $\text{TiO}_2$  a  $\text{BaTiO}_3$  y se observó que el  $\text{BaTiO}_3$  se encuentra en fase tetragonal. El experimento donde se utilizó plasma de nitrógeno e  $\text{IpTi}$  como precursor tuvo mayor conversión a  $\text{BaTiO}_3$  y por lo tanto se considera el más prometedor para el aprovechamiento de sus propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas.
- La modificación con plasma de las fibras de carbono favoreció el depósito de una plantilla de  $\text{TiO}_2$  en su superficie y el uso de  $\text{IpTi}$  o  $\text{TbTi}$  como precursor de Ti en la etapa de sembrado repercutió en las propiedades morfológicas y cristalográficas de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$  sintetizadas en su superficie por un novedoso método solvotérmico asistido por microondas.
- Los materiales híbridos FC- $\text{BaTiO}_3$  obtenidos en este trabajo de maestría, tienen un uso potencial en dispositivos de conversión y almacenamiento de energía, sistemas de tratamiento de agua, sensores y/o actuadores.

## 10. Bibliografía

1. Li, Y., Sun, H., Zhang, Y., Xu, M. & Shi, S. Q. The three-dimensional heterostructure synthesis of ZnO/cellulosic fibers and its application for rubber composites. *Compos. Sci. Technol.* 177, 10–17 (2019).
2. Wongmaneerung, R., Rujiwatra, A., Yimmirun, R. & Ananta, S. Fabrication and dielectric properties of lead titanate nanocomposites. *J. Alloys Compd.* 475, 473–478 (2009).
3. Yuan, H., Wang, C., Zhang, S. & Lin, X. Effect of surface modification on carbon fiber and its reinforced phenolic matrix composite. *Appl. Surf. Sci.* 259, 288–293 (2012).
4. Newcomb, B. A. & Chae, H. G. The properties of carbon fibers. in *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres* 841–871 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-08-101272-7.00021-3
5. Edie, D. D. The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. *Carbon* N. Y. 36, 345–362 (1998).
6. Chung, D. D. L. *Carbon fiber composites.* (Butterworth-Heinemann, 1994).
7. Huang, X. *Fabrication and Properties of Carbon Fibers.* *Materials (Basel).* 2, 2369–2403 (2009).
8. Ōya, A. & Marsh, H. Phenomena of catalytic graphitization. *J. Mater. Sci.* 17, 309–322 (1982).
9. Chung, D. D. L. *Carbon Fibers, Nanofibers, and Nanotubes.* in *Carbon Composites* 1–87 (Elsevier, 2017).
10. Inagaki, M. & Kang, F. *Engineering and Applications of Carbon Materials.* in *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals* 219–525 (Elsevier, 2014).
11. Almutairi, M. K., Felemban, R. A. & Pasha, S. E. The Effect of Different Surface Treatments of Carbon Fibers and Their Impact on Composites. *Egypt. J. Hosp. Med.* 70, 1275–1281 (2018).
12. Choi, M. ., Jeon, B. . & Chung, I. . The effect of coupling agent on electrical and mechanical properties of carbon fiber/phenolic resin composites. *Polymer (Guildf).* 41, 3243–3252

- (2000).
13. Vautard, F. et al. Influence of the carbon fiber surface microstructure on the surface chemistry generated by a thermo-chemical surface treatment. *Appl. Surf. Sci.* 261, 473–480 (2012).
  14. Yuan, H., Wang, C., Zhang, S. & Lin, X. Effect of surface modification on carbon fiber and its reinforced phenolic matrix composite. *Appl. Surf. Sci.* 259, 288–293 (2012).
  15. Tiwari, S. & Bijwe, J. Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review. *Procedia Technol.* 14, 505–512 (2014).
  16. Chan, C.-M., Ko, T.-M. & Hiraoka, H. Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surf. Sci. Rep.* 24, 1–54 (1996).
  17. Kumar Asim & Choudhury Roy. *Principles of Textile Finishing - 1st Edition.* (Woodhead Publishing, 2017).
  18. Luo, S. & Van Ooij, W. J. Surface modification of textile fibers for improvement of adhesion to polymeric matrices: a review. *J. Adhes. Sci. Technol.* 16, 1715–1735 (2002).
  19. Kan, C. W. & Yuen, C. W. M. Surface characterisation of low temperature plasma-treated wool fibre. *J. Mater. Process. Technol.* 178, 52–60 (2006).
  20. Kan, C. A Novel Green Treatment for Textiles. *A Novel Green Treatment for Textiles: Plasma Treatment as a Sustainable Technology* (CRC Press, 2014).
  21. Sun, C., Min, J., Lin, J. & Wan, H. Effect of Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Adhesive Bonding of Carbon Fiber Reinforced Polymer. *Polymers (Basel)*. 11, 139 (2019).
  22. Zhao, Y., Zhang, C., Shao, X., Wang, Y. & Qiu, Y. Effect of Atmospheric Plasma Treatment on Carbon Fiber/Epoxy Interfacial Adhesion. *J. Adhes. Sci. Technol.* 25, 2897–2908 (2011).
  23. Kusano, Y., Andersen, T. L. & Michelsen, P. K. Atmospheric pressure plasma surface modification of carbon fibres. *J. Phys. Conf. Ser.* 100, 012002 (2008).
  24. Li, H., Liang, H., He, F., Huang, Y. & Wan, Y. Air dielectric barrier discharges plasma surface treatment of three-dimensional braided carbon fiber reinforced epoxy composites.

- Surf. Coatings Technol. 203, 1317–1321 (2009).
25. Zaldivar, R. J., Nokes, J., Steckel, G. L., Kim, H. I. & Morgan, B. A. The Effect of Atmospheric Plasma Treatment on the Chemistry, Morphology and Resultant Bonding Behavior of a Pan-Based Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composite. *J. Compos. Mater.* 44, 137–156 (2010).
  26. Saxena, V. K. & Chandr, U. Microwave Synthesis: a Physical Concept. in *Microwave Heating* (InTech, 2011).
  27. Zhao, J. & Yan, W. Microwave-assisted Inorganic Syntheses. in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* 173–195 (Elsevier, 2011). doi:10.1016/B978-0-444-53599-3.10008-3
  28. Spargo, P. *Microwaves in Organic Synthesis* Edited by Andre Loupy. Wiley-VCH: Weinheim. 2002. 159 euro. 499 pp. ISBN 3-527-30514-9. *Org. Process Res. Dev.* 8, 298–298 (2004).
  29. Bilecka, I. & Niederberger, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale* 2, 1358 (2010).
  30. Menéndez, J. A. et al. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Process. Technol.* 91, 1–8 (2010).
  31. Kim, T., Lee, J. & Lee, K.-H. Microwave heating of carbon-based solid materials. *Carbon Lett.* 15, 15–24 (2014).
  32. Prado, L. R., de Resende, N. S., Silva, R. S., Egues, S. M. S. & Salazar-Banda, G. R. Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 103, 12–20 (2016).
  33. Vijatovic, M. M., Bobic, J. D. & Stojanovic, B. D. History and challenges of barium titanate: Part II. *Sci. Sinter.* 40, 235–244 (2008).
  34. Jiang, B. et al. Barium titanate at the nanoscale: controlled synthesis and dielectric and ferroelectric properties. *Chem. Soc. Rev.* 48, 1194–1228 (2019).
  35. Najim, M. M. Preparation and Physical Properties of Barium Titanate with Some Added Oxides Synthesis and Study The Dielectric Properties of La-Doped and Undoped Barium

- Titanate Nanopowders. (2018).
36. Zhao, Z. et al. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Phys. Rev. B* 70, 024107 (2004).
  37. Liming, W. et al. Hydrothermal Synthesis of Tetragonal BaTiO<sub>3</sub> Nanotube Arrays with High Dielectric Performance. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14, 4224–4228 (2014).
  38. Rørvik, P. M., Grande, T. & Einarsrud, M.-A. One-Dimensional Nanostructures of Ferroelectric Perovskites. *Adv. Mater.* 23, 4007–4034 (2011).
  39. Acosta, M. et al. BaTiO<sub>3</sub> -based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. *Appl. Phys. Rev.* 4, 041305 (2017).
  40. Simon-Seveyrat, L., Hajjaji, A., Emziane, Y., Guiffard, B. & Guyomar, D. Re-investigation of synthesis of BaTiO<sub>3</sub> by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications. *Ceram. Int.* 33, 35–40 (2007).
  41. Gruverman, A. & Kholkin, A. Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends. *Reports Prog. Phys.* 69, 2443–2474 (2006).
  42. Zhan, H. et al. Multiple Nucleation and Crystal Growth of Barium Titanate. *Cryst. Growth Des.* 12, 1247–1253 (2012).
  43. Haertling, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 797–818 (1999).
  44. Vijatovic, M. M., Bobic, J. D. & Stojanovic, B. D. History and challenges of barium titanate: Part I. *Sci. Sinter.* 40, 155–165 (2008).
  45. Zhou, Z., Tang, H. & Sodano, H. A. Vertically Aligned Arrays of BaTiO<sub>3</sub> Nanowires. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 11894–11899 (2013).
  46. Koka, A., Zhou, Z., Tang, H. & Sodano, H. A. Controlled synthesis of ultra-long vertically aligned BaTiO<sub>3</sub> nanowire arrays for sensing and energy harvesting applications. *Nanotechnology* 25, 375603 (2014).
  47. Guo, W. et al. Rectangular Bunched Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays Grown on Carbon Fiber for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 4437–4441 (2012).



48. Kumar, A., Madaria, A. R. & Zhou, C. Growth of Aligned Single-Crystalline Rutile TiO<sub>2</sub> Nanowires on Arbitrary Substrates and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* 114, 7787–7792 (2010).
49. Dahl, M., Liu, Y. & Yin, Y. Composite Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chem. Rev.* 114, 9853–9889 (2014).
50. Vorkapic, D. & Matsoukas, T. Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides. *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 2815–2820 (2005).
51. Simonsen, M. E. & Sjøgaard, E. G. Sol–gel reactions of titanium alkoxides and water: influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 53, 485–497 (2010).
52. Eckert, J. O., Hung-Houston, C. C., Gersten, B. L., Lencka, M. M. & Riman, R. E. Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 2929–2939 (1996).
53. Lamberti, A. et al. Synthesis of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> tube-like arrays by hydrothermal conversion of a vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotube carpet. *New J. Chem.* 38, 2024–2030 (2014).
54. Liu, S.-F., Abothu, I. R. & Komarneni, S. Barium titanate ceramics prepared from conventional and microwave hydrothermal powders. *Mater. Lett.* 38, 344–350 (1999).
55. Jhung, S. H. et al. Effects of reaction conditions in microwave synthesis of nanocrystalline barium titanate. *Mater. Lett.* 58, 3161–3165 (2004).
56. Sun, W., Li, C., Li, J. & Liu, W. Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> under various conditions. *Mater. Chem. Phys.* 97, 481–487 (2006).
57. Khanfekr, A., Tamizifar, M. & Naghizadeh, R. Microwave-hydrothermal synthesis of Nb-doped BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles under various conditions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 51, 434–439 (2015).
58. Nyutu, E. K., Chen, C.-H., Dutta, P. K. & Suib, S. L. Effect of Microwave Frequency on Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Tetragonal Barium Titanate. *J. Phys. Chem. C*

- 112, 9659–9667 (2008).
59. Yun, H.-S. et al. Low-temperature synthesis of nanoscale BaTiO<sub>3</sub> powders via microwave-assisted solid-state reaction. *SN Appl. Sci.* 1, 1366 (2019).
  60. Guo, L., Luo, H., Gao, J., Guo, L. & Yang, J. Microwave hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *Mater. Lett.* 60, 3011–3014 (2006).
  61. Newalkar, B. L., Komarneni, S. & Katsuki, H. Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders. *Mater. Res. Bull.* 36, 2347–2355 (2001).
  62. Bowland, C. C., Malakooti, M. H. & Sodano, H. A. Barium Titanate Film Interfaces for Hybrid Composite Energy Harvesters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 4057–4065 (2017).
  63. Zhou, Z., Bowland, C. C., Patterson, B. A., Malakooti, M. H. & Sodano, H. A. Conformal BaTiO<sub>3</sub> Films with High Piezoelectric Coupling through an Optimized Hydrothermal Synthesis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 21446–21453 (2016).
  64. Bowland, C. C. & Sodano, H. A. Hydrothermal synthesis of tetragonal phase BaTiO<sub>3</sub> on carbon fiber with enhanced electromechanical coupling. *J. Mater. Sci.* 52, 7893–7906 (2017).
  65. Caceres Williams. “Síntesis in situ de BaTiO<sub>3</sub> sobre fibras de carbono para la obtención de compuestos poliméricos con propiedades piezoeléctricas”. (2019).
  66. Shea, J. J. *Electronic materials and processes handbook*, 3rd edition [Book Review]. *IEEE Electr. Insul. Mag.* 20, 45–46 (2004).
  67. Luo, R. et al. Thermophysical properties of carbon/carbon composites and physical mechanism of thermal expansion and thermal conductivity. *Carbon N. Y.* 42, 2887–2895 (2004).
  68. Santos, A. L., Botelho, E. C., Kostov, K. G., Nascente, P. A. P. & da Silva, L. L. G. Atmospheric Plasma Treatment of Carbon Fibers for Enhancement of Their Adhesion Properties. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 41, 319–324 (2013).
  69. Nohara, L. B., Petraconi Filho, G., Nohara, E. L., Kleinke, M. U. & Rezende, M. C. Evaluation of carbon fiber surface treated by chemical and cold plasma processes. *Mater.*

- Res. 8, 281–286 (2005).
70. Ryu, Z., Rong, H., Zheng, J., Wang, M. & Zhang, B. Microstructure and chemical analysis of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods. *Carbon N. Y.* 40, 1144–1147 (2002).
  71. Yusof, N., Rana, D., Ismail, A. F. & Matsuura, T. Microstructure of polyacrylonitrile-based activated carbon fibers prepared from solvent-free coagulation process. *J. Appl. Res. Technol.* 14, 54–61 (2016).
  72. Rivera, M. et al. Exploring the Effects of Argon Plasma Treatment on Plasmon Frequency and the Chemiresistive Properties of Polymer-Carbon Nanotube Metacomposite. *Materials (Basel)*. 10, 986 (2017).
  73. Bowland, C., Zhou, Z. & Sodano, H. A. Multifunctional Barium Titanate Coated Carbon Fibers. *Adv. Funct. Mater.* 24, 6303–6308 (2014).
  74. Stobinski, L. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 195, 145–154 (2014).
  75. Montes-Morán, M. A. & Young, R. J. Raman spectroscopy study of HM carbon fibres: effect of plasma treatment on the interfacial properties of single fibre/epoxy composites. *Carbon N. Y.* 40, 845–855 (2002).
  76. Cioffi, M. O. H. et al. Tensile strength of radio frequency cold plasma treated PET fibers - Part I: Influence of environment and treatment time. *J. Mater. Eng. Perform.* 11, 659–666 (2002).
  77. Tang, S., Lu, N., Wang, J. K., Ryu, S.-K. & Choi, H.-S. Novel Effects of Surface Modification on Activated Carbon Fibers Using a Low Pressure Plasma Treatment. *J. Phys. Chem. C* 111, 1820–1829 (2007).
  78. Sun, Y.-Y., Zong, Z.-M., Li, Z.-K., Zhao, Y.-P. & Wei, X.-Y. Seed-assisted thermal growth of one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanomaterials on carbon fibers. *Ceram. Int.* 43, 3171–3176 (2017).
  79. Borges, A. K. Otimizacao e Caracterizacao da Atividade Fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> Dopado

- com Nitrogenio. (Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG., 2015).
80. Amaral Junior, M. A. et al. Production and Characterization of Activated Carbon Fiber from Textile PAN Fiber. *J. Aerosp. Technol. Manag.* 9, 423–430 (2017).
  81. Soundarrajan, P., Sankarasubramanian, K., Sethuraman, K. & Ramamurthi, K. Controlled (110) and (101) crystallographic plane growth of single crystalline rutile TiO<sub>2</sub> nanorods by facile low cost chemical methods. *CrystEngComm* 16, 8756–8768 (2014).
  82. Hayashi, H. & Ebina, T. Effect of hydrothermal temperature on the tetragonality of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles and in-situ Raman spectroscopy under tetragonal–cubic transformation. *J. Ceram. Soc. Japan* 126, 214–220 (2018).
  83. Fujioka, J. et al. Ferroelectric-like metallic state in electron doped BaTiO<sub>3</sub>. *Sci. Rep.* 5, 13207 (2015).
  84. Sun, W. & Li, J. Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate. *Mater. Lett.* 60, 1599–1602 (2006).
  85. Sun, W., Li, C., Li, J. & Liu, W. Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> under various conditions. *Mater. Chem. Phys.* 97, 481–487 (2006).
  86. Asiaie, R., Zhu, W., Akbar, S. A. & Dutta, P. K. Characterization of Submicron Particles of Tetragonal BaTiO<sub>3</sub>. *Chem. Mater.* 8, 226–234 (1996).

## 11. Anexos

### Anexo 1. Set de experimentos realizados para la síntesis de BaTiO<sub>3</sub>.

<b>Experimento</b>	<b>Concentración BaOH (H<sub>2</sub>O) (M)</b>	<b>Temperatura de reacción (°C)</b>	<b>Tiempo de sostenimiento (min)</b>
<b>E1</b>	1.5	140	60*
<b>E2</b>	0.5	140	60*
<b>E3</b>	0.5	80	45
<b>E4</b>	0.5	120	45
<b>E5</b>	<b>05</b>	<b>120</b>	<b>60</b>
<b>E6</b>	1	120	60*