



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería-Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

**DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS
FLEXIBLES CERÁMICOS/POLÍMEROS
FERROELÉCTRICOS PARA EL COSECHAMIENTO DE
ENERGÍA ELÉCTRICA**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

SILVIA ANGÉLICA RIQUELME RIQUELME

Profesor Guía: Ramam Koduri
Dpto. de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Junio 2020
Concepción, Chile

© 2020, SILVIA ANGÉLICA RIQUELME RIQUELME. Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.



AGRADECIMIENTOS

Después de estos años intensos de trabajo y dedicación, quiero agradecer a mis padres Silvia y Ángel (Q.E.P.D), hermano Felipe y esposo Miroslav quienes me han apoyado en momentos difíciles, por su compañía incondicional y comprensión en estos años de doctorado.

Al profesor Dr. Ramam Koduri, por motivarme a realizar estudios doctorales. A los directores del programa profesores Dr. Carlos Camurri y Dr. David Rojas por toda su gestión y apoyo a lo largo del doctorado. A los profesores Dr. Cristian Molina, Dr. Luis García y Dr. Juan Tapia de los departamentos de ingeniería Mecánica e ingeniería Eléctrica por facilitar su equipamiento, apoyo y sobre todo por sus consejos para crecer como persona, profesional e investigador.

De manera muy especial agradezco al Dr. Miguel Algueró, investigador del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), por autorizar mi estadía y facilitar laboratorios y equipamiento necesarios, para el desarrollo experimental de este trabajo. Además, por su supervisión y dedicación personal durante todo el desarrollo de la presente tesis. Su dirección, ha permitido culminar con gran éxito esta tarea en un ambiente grato y no exento de esfuerzo y sacrificio.

A la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica CONICYT -PFCHA por su apoyo otorgado a través de la beca de estudios doctorales en Chile N°2014-21140951 otorgada entre los años 2014-2016. También agradecer a los proyectos FONDEF ID 15I10312 y CORFO 15IPPID 45708, por el financiamiento recibido en esta investigación, ya que sin estos proyectos no tendría equipos ni materiales para haber desarrollar esta tesis.

A mis amigos, colegas y profesores de otros departamentos y facultades; de quienes he recibido su constante apoyo y me han acompañado en todo momento he incluso en los momentos más difíciles durante el Doctorado.

Finalmente agradecer a la vida porque sin importar las circunstancias siempre estoy en el lugar correcto y rodeada de la gente indicada. ¡Muchas Gracias!

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	iii
ABREVIACIONES	vii
ÍNDICE DE TABLAS	viii
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	ix
RESUMEN	xvii
ABSTRACT	xix
1. CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
2. CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE.....	5
2.1. Materiales piezoeléctricos.....	5
2.2. Propiedades dieléctricas.....	8
2.3. Materiales cerámicos.....	11
2.3.1. BZT-BCT.....	13
2.3.2. KNNS-BNKZ.....	16
2.4. Materiales poliméricos.....	19
2.4.1. Polifluoruro de vinilideno (PVDF).....	22
2.4.2. Polidimetilsiloxano (PDMS).....	25
2.5. Materiales compuestos.....	26
2.5.1. Compuestos Cerámicos – PVDF.....	28
2.5.2. Compuestos Cerámicos – PDMS.....	29
2.6. Cosecha de energía mediante materiales piezoeléctricos.....	31
2.6.1. Cosechadores de energía piezoeléctricos.....	31
2.6.2. Potencia eléctrica.....	36
3. CAPÍTULO 3: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	39
3.1. Hipótesis de Trabajo	39
3.2. Objetivo general	40
3.3. Objetivos específicos	40
4. CAPÍTULO 4: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CERÁMICOS BZT- BCT Y KNNS-BNKZ.....	41
4.1. Síntesis de los polvos cerámicos.....	41
4.1.1. Materiales y reactivos.....	41
4.1.1.1. Polvos cerámicos BZT-BCT.....	42
4.1.1.2. Polvos cerámicos KNNS-BNKZ.....	42
4.1.2. Síntesis de los polvos cerámicos por reacción en estado sólido (RES).....	43

4.2.	Ensayos y Caracterización.....	47
4.3.	Análisis y discusión de resultados.....	48
4.3.1.	Difracción de rayos X (DRX).....	48
4.3.2.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	50
4.3.3.	Caracterización dieléctrica.....	52
4.3.4.	Conclusión.....	58
5.	CAPÍTULO 5: CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS PVDF Y PDMS.	59
5.1.	Materiales y reactivos.....	59
5.2.	Fabricación por mezclado en fundido (melt-mixing).....	60
5.3.	Fabricación por mezclado en solución (solution casting).....	61
5.4.	Ensayos y Caracterización.....	63
5.5.	Análisis y discusión de resultados.....	66
5.5.1.	Difracción de rayos X (DRX).....	66
5.5.2.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	67
5.5.3.	Análisis Térmicos.....	71
5.5.4.	Caracterización dieléctrica.....	74
5.5.5.	Caracterización ferroeléctrica.....	80
5.5.6.	Conclusión.....	82
6.	CAPÍTULO 6: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS BZT-BCT/PVDF Y KNNS-BNKZ/PVDF.	83
6.1.	Materiales y reactivos.....	83
6.2.	Fabricación por mezclado en fundido (melt-mixing).....	84
6.3.	Fabricación por fundido en solución (solution casting).....	85
6.4.	Ensayos y Caracterización.....	87
6.5.	Análisis y discusión de resultados.....	89
6.5.1.	Difracción de rayos X (DRX).....	89
6.5.2.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	93
6.5.3.	Caracterización dieléctrica.....	99
6.5.4.	Caracterización ferroeléctrica.....	108
6.5.5.	Constante piezoeléctrica d_{33}	112
6.5.6.	Conclusión.....	114
7.	CAPÍTULO 7: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS BZT-BCT/PDMS Y KNNS-BNKZ/PDMS.	115
7.1.	Materiales y reactivos.....	115
7.2.	Fabricación por mezclado en solución (solution casting).....	115

7.3. Ensayos y Caracterización.....	117
7.4. Análisis y discusión de resultados.....	119
7.4.1. Difracción de rayos X (DRX).....	119
7.4.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	121
7.4.3. Caracterización dieléctrica.....	124
7.4.4. Caracterización ferroeléctrica.....	131
7.4.5. Constante piezoeléctrica d_{33}	133
7.4.6. Conclusión.....	136
8. CAPÍTULO 8: EVALUACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS SINTETIZADOS EN APLICACIONES DE COSECHA DE ENERGÍA.....	137
8.1.1. Potencia generada.....	137
8.1.2. Conclusión.....	143
9. CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES.....	144
10. CAPÍTULO 10: TRABAJO FUTURO.....	146
11. REFERENCIAS.....	148
12. LISTA DE ANEXOS.....	159
12.1. Anexo 1.....	159
12.2. Anexo 2.....	163



ABREVIACIONES

ERNC	Energías renovables no Convencionales
PZT	Zirconato titanato de plomo
KNN	Niobato de potasio sodio
BZT	Titanato zirconato de bario
BCT	Titanato zirconato de calcio
BZT-BCT	Titanato zirconato bario – Titanato zirconato calcio
KNNS-BNKZ	Niobato de antimonio potasio y sodio - Zirconato de sodio bismuto y potasio
MPB	Límite de fase morfotrópica (Morphotropic phase boundary)
PVDF	Polifluoruro de vinilideno
DMF	N,N-dimetilformamida
PDMS	Polidimetilsiloxano
BaCO₃	Carbonato de Bario
BaZrO₃	Zirconato de Bario
CaCO₃	Carbonato de Calcio
TiO₂	Óxido de Titanio
Na₂CO₃	Carbonato de Sodio
K₂CO₃	Carbonato de Potasio
Nb₂O₅	Óxido de Niobio
Sb₂O₅	Óxido de Antimonio
Bi₂O₃	Óxido de Bismuto
ZrO₂	Óxido de Zirconio
RES	Reacción en estado sólido
HP	Prensado en Caliente (Hot Pressing)
MEB	Microscopía electrónica de barrido
DSC	Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido
TGA	Análisis Termogravimétrico
DRX	Difracción de Rayos X
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transición de cristal
T_m	Temperatura de fusión
T_c	Temperatura de Curie
ε	Permitividad eléctrica
ε'	Permitividad eléctrica real
ε''	Permitividad eléctrica imaginaria
Tan δ	Pérdida dieléctrica



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Polvos cerámicos seleccionados libre de plomo.....	41
Tabla 5.1. Valores de constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) a diferentes temperaturas y 1 kHz para PVDF y PDMS.....	75
Tabla 5.2. Valores de constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) a diferentes frecuencias del PVDF y PDMS.....	79
Tabla 5.3. Polarización remanente y campo coercitivo para los polímeros.	80
Tabla 6.1. Constante dieléctrica de los compuestos BZT-BCT/PVDF en función de la temperatura.	100
Tabla 6.2. Constante dieléctrica de los compuestos KNNS-BNKZ/PVDF en función de la temperatura.....	100
Tabla 6.3. Polarización remanente y campo coercitivo para los compuestos fabricados por extrusión.	111
Tabla 6.4. Polarización remanente y campo coercitivo para los compuestos fabricados por solución.	111
Tabla 7.1. Compuestos basados en PDMS contienen diferentes rellenos de cerámica.....	125
Tabla 7.2. Constante dieléctrica de los compuestos a RT fabricados por solución.	130
Tabla 7.3. Polarización remanente y campo coercitivo para los compuestos fabricados por solución.	132
Tabla 8.1. Potencia máxima para compuestos fabricados por extrusión.	141
Tabla 8.2. Potencia máxima para compuestos fabricados por solución.	142
Tabla 8.3. Potencia máxima para compuestos fabricados por solución.	142

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1.1. Estación del metro de Santiago, centro comercial y ruta 5 sur. [Imágenes obtenidas en la web].	1
Figura 1.2. Densidad de potencia de distintos métodos de cosecha de energía [9].	2
Figura 1.3. Coeficiente piezoeléctrico “d” vs Temperatura de Curie [13].	3
Figura 1.4. Coeficiente de acoplamiento electromecánico k^2 [13]......	3
Figura 2.1. Simetría cúbica simple sobre el punto de Curie [15].	6
Figura 2.2. Simetría tetragonal bajo el punto de Curie [15]......	6
Figura 2.3. Orientación aleatoria de los dominios de Weiss [15]......	6
Figura 2.4. Polarización del material mediante “poling” [15].	7
Figura 2.5. Polarización remanente [15].	7
Figura 2.6. Efecto piezoeléctrico directo e inverso [16].	7
Figura 2.7. Tipos de polarización cuando se aplica un campo eléctrico [19]......	9
Figura 2.8. Tipos de polarización en función de la frecuencia en polímeros [20]....	11
Figura 2.9. Estructuras cristalinas de cerámicos complejos. (a) Perovskita (b) Corindón (c) espinel (d) grafito [21].	12
Figura 2.10. Diagrama de fase sistema BZT-BCT [24].	13
Figura 2.11. Constante piezoeléctrica de acuerdo a la composición del material BZT-BCT [24].	14
Figura 2.12. Constante piezoeléctrica de acuerdo a la composición del material BZT-BCT [26].	15
Figura 2.13. Diagrama de fase de $K_xNa_{(1-x)}NbO_3$ [32].	17
Figura 2.14. Constante piezoeléctrica del KNNS-BNKZ para los diferentes valores de x [33].	18
Figura 2.15. Constante dieléctrica y Temperatura de Curie del KNNS-BNKZ para los diferentes valores de x [33].	18
Figura 2.16. Tabla con las propiedades del KNNS-BNKZ [34].	18
Figura 2.17. Propiedades dieléctrica y d_{33} del KNNS-BNKZ [35].	19
Figura 2.18. Equipo de extrusión utilizado en los termoplásticos [36].	21

Figura 2.19. Estructura del fluoruro de polivilideno (PVDF) [43].	22
Figura 2.20. Conformación de las cadenas del PVDF: fase alfa (α), fase beta (β) y fase gamma (γ) [45].	23
Figura 2.21. Conformación de las fases del PVDF: fase alfa (α), fase delta (δ), fase gamma (γ) y fase beta (β) [38].	24
Figura 2.22. Estructura molecular del PDMS [51].	25
Figura 2.23. Esquema de conectividad entre las fases [50].	26
Figura 2.24. Elementos de un material compuesto [55].	27
Figura 2.25. a) Constante piezoeléctrica y b) Constante dieléctrica de acuerdo a la composición del material PZT/PVDF [57].	28
Figura 2.26. Variación de la constante dieléctrica a) Medido y b) Teórico a 1 kHz a RT para los diferentes compuestos de BZT-BCT/PVDF [58].	29
Figura 2.27. Constante piezoeléctrica de acuerdo con la composición del material PZT/PDMS [52].	29
Figura 2.28. Constante piezoeléctrica de acuerdo a la composición del material BaTiO ₃ /PDMS [59].	30
Figura 2.29. Constante piezoeléctrica de acuerdo con la composición del material PZT/PDMS [60].	30
Figura 2.30. Diagrama de un aerogenerador piezoeléctrico basado en el concepto de “Aleteo” [61].	31
Figura 2.31. Excitación de un perfil aerodinámico para la recolección de energía piezoeléctrica [62].	32
Figura 2.32. Diseño de aerogenerador piezoeléctrico [63].	32
Figura 2.33. Serie de películas delgadas de piezoeléctricos conectadas en paralelo y prototipo de árbol para usar como cosechador de energía [64].	33
Figura 2.34. Diagrama de un aerogenerador piezoeléctrico basado en el concepto de “Vortex” [61].	33
Figura 2.35. Prototipo de aerogenerador “Vortex” [65].	34
Figura 2.36. Concepto de aerogenerador galopante [61][66].	34
Figura 2.37. Aerogenerador galopante [67][68].	35

Figura 2.38. Aerogenerador galopante [69].....	35
Figura 2.39. a) Esquema de montaje y b) Curva potencia vs resistencia [70].....	36
Figura 2.40. a) Cantiléver piezoeléctrico y b) Curva potencia vs frecuencia [71].	37
Figura 2.41. a) Cantiléver piezoeléctrico y b) Curva potencia vs frecuencia [72].	37
Figura 2.42. a) Cantiléver piezoeléctrico y b) Curva potencia vs frecuencia [73].	38
Figura 4.1. Reactivos para los polvos cerámicos BZT-BCT.....	42
Figura 4.2. Reactivos para los polvos cerámicos KNNS-BNKZ.....	43
Figura 4.3. Síntesis de los polvos cerámicos.	44
Figura 4.4. Molde de alúmina y equipo de prensado en caliente.	44
Figura 4.5. Esquema de la síntesis por reacción en estado sólido (RES) de las cerámicas BZT-BCT y KNNS-BNKZ.	45
Figura 4.6. Sínterización de los polvos cerámicos.	46
Figura 4.7. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de BZT-BCT.	48
Figura 4.8. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de KNNS-BNKZ.	49
Figura 4.9. Imágenes MEB de los polvos cerámicos BZT-BCT sinterizada a) 1300 °C, b) 1350 °C y c) 1400 °C.....	50
Figura 4.10. Imágenes MEB de los polvos cerámicos KNNS-BNKZ sinterizada a) 1000 °C, b) 1050 °C y c) 1100 °C.....	51
Figura 4.11. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la temperatura a 1 kHz de la cerámica BZT-BCT sinterizada a 1300 °C, 1350 °C y 1400 °C.	52
Figura 4.12. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la frecuencia a RT de la cerámica BZT-BCT sinterizada a 1300 °C, 1350 °C y 1400 °C.....	54
Figura 4.13. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la temperatura a 1 kHz de la cerámica KNNS-BNKZ sinterizada a 1000 °C, 1050 °C y 1100 °C.	55
Figura 4.14. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') en función de la temperatura a 1 kHz de las cerámicas 0.50BZT-0.50BCT y 0.96KNNZ-0.04BNKZ sinterizada a 1350 °C y 1100 °C.....	56

Figura 4.15. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') en función de la temperatura a 1 kHz de las cerámicas 0.50BZT-0.50BCT y 0.96 KNNZ-0.04BNKZ sinterizada a 1350 °C y 1100 °C, respectivamente.....	57
Figura 5.1. a) Polifluoruro de vinilideno (PVDF) y el solvente N, N-dimetilformamida (DMF), b) Polidimetilsiloxano (PDMS) y su agente de curado....	59
Figura 5.2. Esquema de obtención de películas delgadas por mezclado en fundido (extrusión) de PVDF.	60
Figura 5.3. Esquema de obtención de películas delgadas por mezclado en solvente de PVDF.	61
Figura 5.4. Esquema de obtención de películas delgadas por mezclado en solución de PDMS.	62
Figura 5.5. Sistema y equipamiento para mediciones eléctricas.....	64
Figura 5.6. Muestras con electrodos para mediciones eléctricas.....	65
Figura 5.7. Equipo para medir ciclo de histéresis.....	65
Figura 5.8. Patrones de difracción de rayos X (DRX) del polímero PVDF fabricado por a) extrusión y b) solución.	66
Figura 5.9. Patrón de difracción de rayos X (DRX) del polímero PDMS fabricado por solución.	67
Figura 5.10. Imágenes MEB del polímero PVDF fabricado por extrusión a) y b) fractura a 220x y 5000x c) y d) superficie a 500x y 5000x.	68
Figura 5.11. Imágenes MEB del polímero PVDF fabricado por solución a) y b) fractura a 1000x y 5000x c) y d) superficie a 500x y 5000x.	69
Figura 5.12. Imágenes MEB del polímero PDMS fabricado por solución a) y b) fractura a 100x y 5000x c) y d) superficie a 1000x y 5000x.	70
Figura 5.13. a) Análisis termogravimétrico (TGA) y b) Termogravimetría diferencial del PVDF fabricado por extrusión y solución.	71
Figura 5.14. a) Análisis termogravimétrico (TGA) y b) Termogravimetría diferencial del PDMS fabricado por solución.....	72
Figura 5.15. a) Análisis calorimetría diferencial de barrido (DSC) del PVDF fabricado por extrusión y solución.	73

Figura 5.16. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la temperatura a diferentes frecuencias para el PVDF por extrusión.....	75
Figura 5.17. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la temperatura a diferentes frecuencias para el PVDF por solución.	76
Figura 5.18. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la temperatura a diferentes frecuencias para el PDMS por solución.	77
Figura 5.19. Variación de la Constante dieléctrica (ϵ') y Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la frecuencia para el PVDF por a) extrusión y b) solución.....	78
Figura 5.20. Variación de la Constante dieléctrica (ϵ') y Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la frecuencia para el PDMS por solución.	79
Figura 5.21. Ciclos de histéresis para el a) PVDF por extrusión y solución y b) PDMS por solución.....	81
Figura 6.1. Compuesto no mezclado con $x= 0.75$ de carga de polvo cerámico.....	84
Figura 6.2. Muestras de los compuestos BZT-BCT/PVDF fabricado por extrusión.	85
Figura 6.3. Muestras de los compuestos KNNS-BNKZ/PVDF fabricado por extrusión.....	85
Figura 6.4. Muestras de los compuestos BZT-BCT/PVDF fabricado por solución.	86
Figura 6.5. Muestras de los compuestos KNNS-BNKZ/PVDF fabricado por solución.	86
Figura 6.6. Muestras de todos los compuestos por extrusión y solución.	86
Figura 6.7. a) Equipo de polarización y b) Equipo de medición de d_{33}	88
Figura 6.8. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de los compuestos fabricado por extrusión de a) BZT-BCT/PVDF y b) KNNS-BNKZ/PVDF.....	90
Figura 6.9. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de los compuestos fabricado por solución de a) BZT-BCT/PVDF y b) KNNS-BNKZ/PVDF.	92

Figura 6.10. Imágenes MEB de los compuesto BZT-BCT/PVDF fabricado por extrusión a), c), e) y g) fractura a 5000x b), d), f) y g) superficie a 200x.....	94
Figura 6.11. Imágenes MEB de los compuesto KNNS-BNKZ/PVDF fabricado por extrusión a), c), e) y g) fractura a 5000x b), d), f) y g) superficie a 200x.....	95
Figura 6.12. Imágenes MEB de los compuesto BZT-BCT/ PVDF fabricado por solución a), c), e) y g) fractura a 5000x b), d), f) y g) superficie a 200x.	97
Figura 6.13. Imágenes MEB de los compuesto KNNS-BNKZ/ PVDF fabricado por solución a), c), e) y g) fractura a 5000x b), d), f) y g) superficie a 200x.	98
Figura 6.14. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la temperatura a 1 kHz para los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF por extrusión.	101
Figura 6.15. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la temperatura a 1 kHz para los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF por solución.....	102
Figura 6.16. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la frecuencia a RT para los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF por extrusión.....	106
Figura 6.17. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la frecuencia a RT para los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF por solución.	107
Figura 6.18. Ciclos de histéresis para los compuestos a) BZT-BCT/PVDF y b) - c) KNNS-BNKZ/PVDF fabricados por extrusión.	109
Figura 6.19. Ciclos de histéresis para los compuestos a) BZT-BCT/PVDF y b) - c) KNNS-BNKZ/PVDF fabricados por solución.	110
Figura 6.20. Constante piezoeléctrica de los compuestos a) BZT-BCT/PVDF y b) - c) KNNS-BNKZ/PVDF fabricados por extrusión.	113
Figura 6.21. Constante piezoeléctrica de los compuestos a) BZT-BCT/PVDF y b) - c) KNNS-BNKZ/PVDF fabricados por solución.....	113
Figura 7.1. Muestras de los compuestos BZT-BCT/PDMS fabricado.....	116
Figura 7.2. Muestras de los compuestos KNNS-BNKZ/PDMS.....	116

Figura 7.3. Muestras de los compuestos para caracterizar.....	116
Figura 7.4. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de los compuestos fabricado por solución de a) BZT-BCT/PDMS y b) KNNS-BNKZ/PDMS.....	120
Figura 7.5. Imágenes MEB de los compuesto BZT-BCT/PDMS fabricado por solución a), c), e) y g) fractura a 5000x b), d), f) y g) superficie a 200x.	122
Figura 7.6. Imágenes MEB de los compuesto KNNS-BNKZ/ PDMS fabricado por solución a), c), e) y g) fractura a 5000x b), d), f) y g) superficie a 200x.	123
Figura 7.7. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la temperatura a 1 kHz para los compuestos BZT-BCT/PDMS por solución.	126
Figura 7.8. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la temperatura a 1 kHz para los compuestos KNNS-BNKZ/PDMS por solución.	126
Figura 7.9. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la frecuencia a RT para los compuestos BZT-BCT/PDMS por solución.	128
Figura 7.10. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la frecuencia a RT para los compuestos KNNS-BNKZ/PDMS por solución.	129
Figura 7.11. Ciclos de histéresis para los compuestos a) BZT-BCT/PDMS y b) KNNS-BNKZ/PDMS fabricados por solución.	132
Figura 7.12. Constante piezoeléctrica de los compuestos a) BZT-BCT/PDMS y b) KNNS-BNKZ/PDMS fabricados por solución.	134
Figura 8.1. Montaje en voladizo de piezoeléctrica marca Mide.	137
Figura 8.2. Potencia vs Resistencia piezoeléctrico Mide.....	138
Figura 8.3. Potencia vs Resistencia piezoeléctrico BZT-BCT/PVDF por extrusión.	138
Figura 8.4. Potencia vs Resistencia piezoeléctrico KNNS-BNKZ/PVDF por extrusión.....	139

Figura 8.5. Potencia vs Resistencia piezoeléctrico BZT-BCT/PVDF por solución.139

Figura 8.6. Potencia vs Resistencia piezoeléctrico KNNS-BNKZ/PVDF por solución.140

Figura 8.7. Potencia vs Resistencia piezoeléctrico BZT-BCT/PDMS.140

Figura 8.8. Potencia vs Resistencia piezoeléctrico KNNS-BNKZ/PDMS.141



RESUMEN

Los materiales compuestos están en pleno auge en el campo de la investigación debido a su importancia tecnológica, con aplicaciones que van desde productos cotidianos hasta otras de nicho como la miniaturización de dispositivos electrónicos y cosechadores de energía. La esencia de un material compuesto es combinar las propiedades de dos o más fases química y físicamente diferentes, lo que da como resultado un nuevo material con atractivas propiedades. En particular, los compuestos basados en cerámicos-poliméricos han recibido gran atención. En efecto, las propiedades de estos compuestos se pueden adaptar utilizando diferentes cerámicas ferroeléctricas como cargas y diferentes polímeros como matriz para lograr las mejores propiedades eléctricas en comparación con las fases individuales.

Con respecto a las cerámicas ferroeléctricas, las más importantes se basan en zirconatos de plomo y titanatos de plomo debido a sus buenas propiedades, sin embargo, se han planteado preocupaciones ambientales debido a su contenido de plomo buscando así alternativas para sustituirlas produciéndose de esta manera materiales ferroeléctricos "libre" de este material. Entre éstos se cuentan las cerámicas Titanato zirconato de bario - Titanato zirconato de calcio (BZT-BCT) y Niobato de antimonio potasio y sodio - Zirconato de sodio bismuto y potasio (KNNS-BNKZ) los cuales son sistemas ferroeléctricos libres de plomo con una estructura de perovskita que presenta buenas propiedades piezoeléctricas, ferroeléctricas y electromecánicas.

Por otro lado, entre los polímeros, el polifluoruro de vinilideno (PVDF) y el polidimetilsiloxano (PDMS) cuentan con un número importante de aplicaciones y de investigaciones. Esto se debe a su alta elasticidad, flexibilidad, alta resistencia mecánica en el caso del PDMS y a su alta constante dieléctrica en el caso del PVDF.

Es así como, en este trabajo de tesis se estudia el efecto del método de fabricación comparando el mezclado por solución y el mezclado por fundido a través de un reómetro de torque (extrusión). Además, se estudió el efecto de dos cerámicas BZT-BCT y KNNS-BNKZ embebidas en una matriz de PVDF y PDMS, con el fin de comparar propiedades estructurales, dieléctricas, piezoeléctricas y capacidad de generación de energía eléctrica.



ABSTRACT

Composite materials are booming in the field of research due to their technological importance, with applications ranging from everyday products to niche ones such as miniaturization of electronic devices and energy harvesters. The essence of a composite material is to combine the properties of two or more different phases chemically and physically, resulting in a new material with different properties. In particular polymer-ceramic based composites have received great attention. The properties of these compounds can be adapted using different ferroelectric ceramics as fillers and different polymers as matrix to achieve better electrical properties compared to the individual phases.

Regarding ferroelectric ceramics, the most important ones are based on lead zirconates and lead titanates due to their good properties, however, environmental concerns have been raised due to their lead content, thus seeking alternatives to replace them which has allowed the production of "lead free" ferroelectric materials. These include Barium zirconate titanate – Barium calcium titanate (BZT-BCT) and Potassium Sodium Antimony Niobate – Bismuth Sodium Potassium Zirconate (KNNS-BNKZ) ceramics, which are lead-free ferroelectric systems with a perovskite structure that have good piezoelectric, ferroelectric, and electromechanical properties.

On the other hand, among polymers, poly (vinylidene fluoride) (PVDF) and polydimethylsiloxane (PDMS) have a high number of applications and research works. This is due to its high elasticity, flexibility, high mechanical resistance in the case of PDMS and its high dielectric constant in the case of PVDF.

Thus, in this thesis work, the effect of the manufacturing method was studied by comparing mixing by solution and mixing by melting through a torque rheometer (extrusion). In addition, the effect of two ceramics, BZT-BCT and KNNS-BNKZ, embedded in a PVDF and PDMS matrix was studied, in order to compare structural, dielectric, piezoelectric properties and power generation capacity.

1. CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.

La demanda energética ha aumentado de forma sostenida en las últimas décadas. En efecto, y a pesar que los precios del petróleo y del gas natural aumentan con el transcurso de los años, se proyecta un crecimiento de un 57% en la demanda energética mundial entre los años 2004 y 2030 y de un 95% en países con economías emergentes [1].

Es en este contexto en que el Estado Chileno ha definido políticas de largo plazo en materia energética. Un ejemplo de esto es que el año 2013 estuvo marcado por la aprobación de la Ley 20.698 la cual busca incentivar el uso de Energías Renovables No Convencionales (ERNC) en el país. Esto ha permitido lograr un importante crecimiento de los sistemas de generación eléctrica en base a plantas solares, eólicas y de biomasa. Sin embargo, y a pesar de ser sistemas de generación efectivos, ninguno de ellos es capaz de aprovechar las vibraciones presentes en el medio ambiente. Una solución para esto es lo que se conoce en la literatura como Cosecha de Energía (Energy Harvesting) [2]. Sólo como ejemplo, algunos espacios con alto potencial de generación por medio de vibraciones son centros comerciales, estaciones de metro, carreteras, colegios, entre otros [3][4][5]. Esto se puede apreciar en la Figura 1.1.



Figura 1.1. Estación del metro de Santiago, centro comercial y ruta 5 sur.
[Imágenes obtenidas en la web].

De los distintos métodos de cosecha de energía existentes, 4 muestran alto potencial: electromagnético, electrostático, termoeléctrico y piezoeléctrico [6][7]. De estos, el piezoeléctrico tiene la ventaja de ser fácilmente aplicable y de contar con

una alta densidad de potencia en función del peso del componente. En particular, estos prometen ser una alternativa como fuentes de energía para dispositivos electrónicos portátiles permitiendo operar sin necesidad de baterías. Si bien, las baterías han demostrado ser confiables, no están exentas de problemas: su densidad de energía es acotada, no son capaces de mantener la operación de un dispositivo por largos períodos de tiempo sin tener que ser recargadas y presentan problemas medio ambientales al tener que ser desechadas al final de su vida útil.

En particular, las baterías no son una buena solución para sensores inalámbricos en locaciones remotas. Tomemos el ejemplo de un sensor el cual debe detectar el nivel de hielo presente en los glaciares cordilleranos. El proceso de derretimiento podría tomar años, por lo que la vida útil de la batería deberá ser lo suficientemente larga como para poder operar durante todo este período de tiempo [8]. Evidentemente, en estos casos no es práctico, sino imposible, estar reemplazando de forma constante las baterías.

Con respecto a la densidad de potencia de los materiales piezoeléctricos, en la Figura 1.2 se puede observar que son la tecnología que posee el mayor rango de densidades de potencia en función del voltaje, comparable con las de baterías de ion litio [9][10].

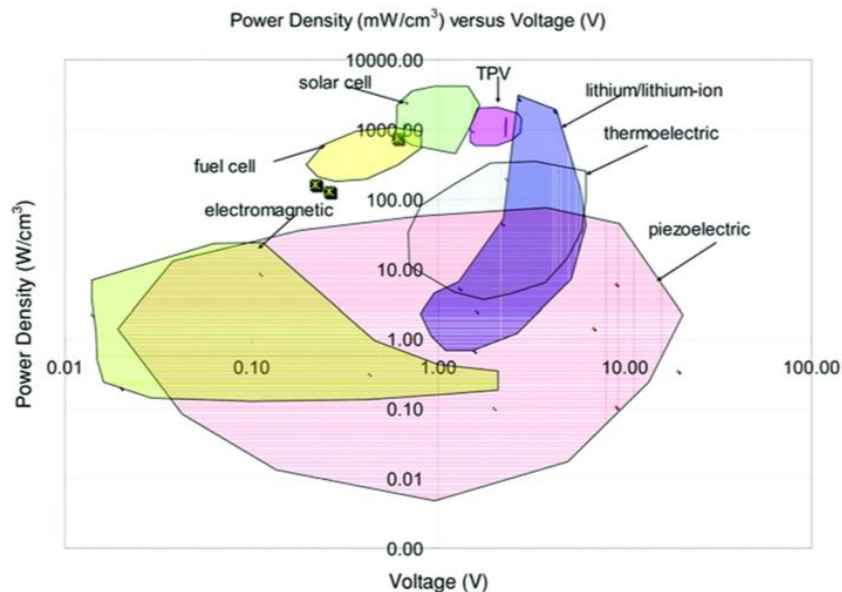


Figura 1.2. Densidad de potencia de distintos métodos de cosecha de energía [9].

Es así como los materiales piezoeléctricos tienen el potencial de ser una alternativa viable para las baterías en aplicaciones de dispositivos portátiles. Sin embargo, existen dos problemas que deben ser abordados antes de poder ser utilizados de forma masiva. El primero es que el material piezoeléctrico más utilizado en la actualidad es el zirconato titanato de plomo (PZT), descubierto en 1952. No obstante, el óxido de plomo, componente del PZT, es altamente tóxico y su toxicidad se incrementa debido a la volatilización que posee al estar expuesto a altas temperaturas, particularmente durante la calcinación y la sinterización, causando daños ambientales. La toxicidad del plomo puede causar daños irreversibles en la salud. Se sabe que la exposición a éste produce efectos adversos en el sistema nervioso, hematopoyético, renal, reproductivo, cardiovascular y en los huesos [11][12]. El segundo problema que debe ser abordado es que en la actualidad los materiales piezoeléctricos libres de plomo no logran rendimientos comparables con el PZT. En efecto, Shrout y Zhang [13], realizan una revisión sobre materiales piezoeléctricos cerámicos libres de plomo en donde se puede establecer cómo en los últimos años se ha logrado realizar importantes avances que han permitido obtener rendimientos, en algunos casos cercanos a los que se pueden lograr con materiales basados en PZT, pero aún sin lograr los mismos niveles de rendimiento [13]. Para apreciar esto, en la Figura 1.3 y en la Figura 1.4 se presentan materiales cerámicos basados en el sistema KNN libre de plomo el cual a pesar de mostrar resultados promisorios a temperaturas de Curie altas aún no se acerca .

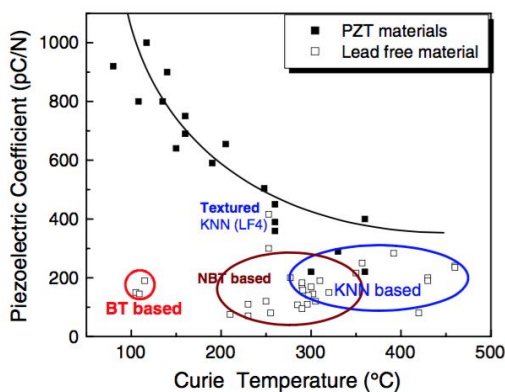


Figura 1.3. Coeficiente piezoeléctrico “d” vs Temperatura de Curie [13].

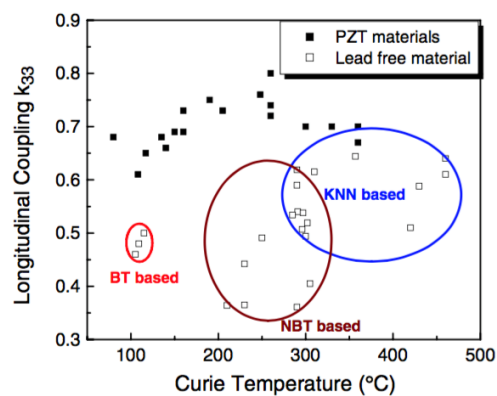


Figura 1.4. Coeficiente de acoplamiento electromecánico k^2 [13].

Teniendo presente las deficiencias anteriores, es que en este trabajo presenta una solución utilizando materiales compuestos flexibles y libres de plomo, con el objetivo específico de obtener rendimientos similares a los del logrados con piezoeléctricos basados en PZT. La combinación de materiales cerámicos con polímeros piezoeléctricos permite la fabricación de nuevos materiales compuestos capaces de mantener las propiedades eléctricas y mejorar las propiedades mecánicas necesarias para ser utilizados en diferentes aplicaciones eléctricas y en dispositivos electrónicos de baja potencia. En conclusión, los materiales piezoeléctricos desarrollados en este trabajo representan un paso importante para lograr ser utilizados como reemplazo de baterías en aplicaciones de dispositivos electrónicos portátiles y como cosechadores de energía.



2. CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE.

2.1. Materiales piezoeléctricos.

El efecto piezoeléctrico fue descubierto en 1880 por Jacques y Pierre Curie. Cuando se aplican tensiones mecánicas en ciertos tipos de cristales, éstos se polarizan eléctricamente de forma proporcional a la tensión aplicada. Ellos también descubrieron el efecto inverso, los materiales se deforman cuando se les aplica un campo eléctrico externo lo cual hoy en día simplemente se conoce como efecto piezoeléctrico inverso [14].

El efecto piezoeléctrico se puede encontrar en varios cristales existentes en la naturaleza como por ejemplo el cuarzo. Sin embargo, para que un cristal exhiba dicho efecto piezoeléctrico, su estructura no deberá tener un centro de simetría. Una tensión mecánica aplicada en este cristal alterará la separación entre las cargas positivas y negativas en cada celda elemental obteniéndose una polarización neta en la superficie del cristal. Este efecto es prácticamente lineal, la polarización varía directamente con la tensión aplicado y además depende de la dirección, por lo que la compresión y la tracción generarán campos eléctricos y por lo tanto voltajes de polaridades opuestas.

Además de los cristales mencionados anteriormente, un grupo importante de materiales piezoeléctricos son los cerámicos piezoeléctricos como por ejemplo el zirconato titanato de plomo (PZT). Éstos son materiales ferroeléctricos policristalinos con una estructura de cristal tetragonal o romboédrica muy cercana a la cúbica. Éstos pueden considerarse como si fueran una masa de pequeños cristalitos.

Sobre una temperatura conocida como el punto de Curie, los cristalitas exhiben una simetría cúbica simple como se muestra en la Figura 2.1 la cual es centro-simétrica con los sitios para las cargas positivas y negativas coincidentes por lo que no hay dipolos presentes en el material.

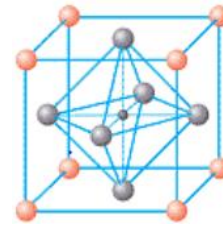


Figura 2.1. Simetría cúbica simple sobre el punto de Curie [15].

Sin embargo, bajo el punto de Curie, los cristalitas toman una simetría tetragonal en donde los sitios para las cargas positivas y negativas ya no coinciden, esto se muestra en la

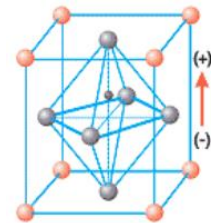


Figura 2.2. Simetría tetragonal bajo el punto de Curie [15].

Figura 2.2, por lo que cada celda elemental será un dipolo eléctrico el cual podrá ser re-orientado al aplicarse un campo eléctrico externo [15].

Los dipolos no se encuentran orientados al azar a través del material, aquellos que son vecinos se alinean unos con otros para formar regiones de alineamiento local conocidas como dominios de Weiss. Dentro de un dominio de Weiss los dipolos estarán alineados por lo que el dominio local tendrá una polarización neta.

Ahora bien, la dirección de polarización entre dominios de Weiss vecinos podrá diferir en 90° o 180° y será aleatoria a través de todo el material, por lo que finalmente no podrá observarse una polarización neta de éste y por lo tanto tampoco un efecto piezoeléctrico en el material [15].

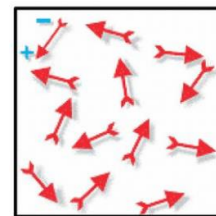


Figura 2.3. Orientación aleatoria de los dominios de Weiss [15].

Al material podrá dársele la propiedad piezoeléctrica en cualquier dirección deseada mediante un tratamiento de polarización, el cual

consiste en aplicar un fuerte campo eléctrico a una temperatura un poco más baja que la de Curie. Bajo la aplicación de este campo, los dominios se alinearán en la dirección del campo y además el material se extenderá en la misma dirección que éste [15].

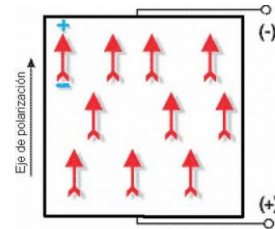


Figura 2.4. Polarización del material mediante “poling” [15].

Al remover el campo externo, los dipolos mantendrán aproximadamente la alineación anterior entregando al material cerámico una polarización remanente y una deformación permanente [15].

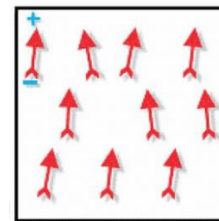


Figura 2.5. Polarización remanente [15].

En la figura 2.6 se muestra cómo se comporta un piezoelectrico ya polarizado al aplicar un stress mecánico sobre este o un campo eléctrico.

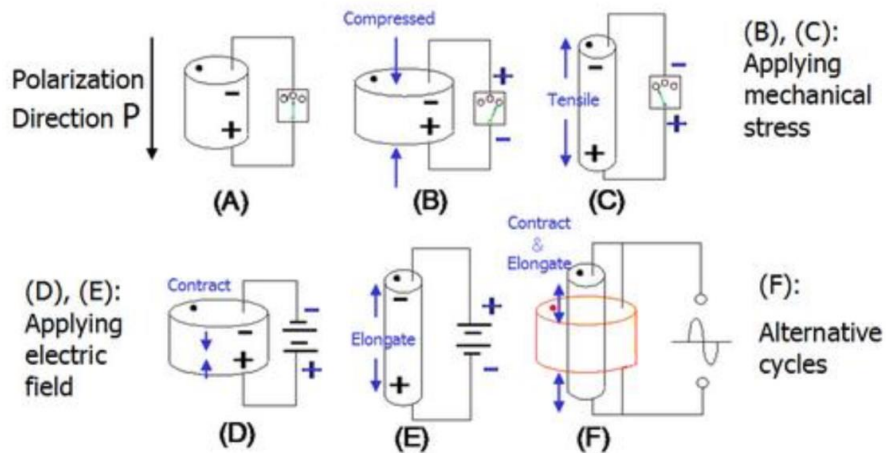


Figura 2.6. Efecto piezoelectrico directo e inverso [16].

Una vez polarizado el material, se deberán tener cuidados especiales para no despolarizarlo lo cual podrá deberse a efectos eléctricos, mecánicos o térmicos:

- **Despolarización eléctrica:** Exponer el material a un fuerte campo eléctrico en la dirección contraria a la polarización permanente hará que este se despolarice. La magnitud del campo eléctrico requerida para despolarizar el material dependerá entre otras cosas de su grado, el tiempo por el cual está expuesto y la temperatura. Típicamente los valores se encuentran entre los 200 V/mm y los 500 V/mm.
- **Despolarización mecánica:** Esta despolarización ocurrirá cuando un stress mecánico en el elemento piezoeléctrico es tan grande como para perturbar la orientación de los dominios de Weiss y por lo tanto destruir el alineamiento de los dipolos. Los valores de seguridad varían considerablemente dependiendo de grado del material.
- **Despolarización térmica:** Si el elemento piezoeléctrico es calentado por sobre el punto de Curie, los dominios se desordenarán y el elemento se despolarizará completamente. Por lo tanto, un piezoeléctrico podrá operar de forma segura a temperaturas mucho más bajas que el punto de Curie, en general no se deberá sobrepasar la mitad del rango de 0 °C al punto de Curie.

2.2. Propiedades dieléctricas.

Los materiales dieléctricos pertenecen al grupo de materiales cuya conductividad eléctrica es nula. En estos materiales, al aplicar un campo eléctrico, el centro de las cargas positivas se mueve en una dirección, mientras que las cargas negativas se mueven en la dirección opuesta, provocando la aparición de dipolos locales dentro del material.

Para su utilización en dispositivos funcionales, los materiales dieléctricos deben resistir voltajes elevados, sin degradarse o volverse conductores. También deben poseer bajas pérdidas dieléctricas, para minimizar la pérdida de energía eléctrica, que usualmente se transforma en calor al aplicarle un voltaje alterno. Para cuantificar la respuesta del material al campo eléctrico aplicado se utiliza la

permitividad relativa (ϵ_r), también conocida como constante dieléctrica, la cual representa la capacidad de almacenar carga por inserción del medio dieléctrico entre las placas de un condensador. Esto se expresa por la siguiente relación donde la permitividad relativa (ϵ_r), se denota como una relación de la permitividad absoluta de los materiales (ϵ) a la permitividad al vacío (ϵ_0):

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon_r' + i\epsilon_r''$$

La permitividad consta de una parte real (ϵ_r') denominada constante dieléctrica, que es una medida del grado de alineamiento de los dipolos con el campo aplicado, mientras que la parte imaginaria (ϵ_r'') representa la energía requerida para alinear dichos dipolos, además de estar relacionada con las pérdidas dieléctricas [17]. Para la medida de las pérdidas dieléctricas se usa la tangente del ángulo de pérdidas ($\tan \delta$), que depende de la temperatura, del material y de la frecuencia, pero es independiente de la geometría de la muestra. Este parámetro se expresa por la siguiente relación:

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

De acuerdo con lo reportado por varios autores [18][19], se observan cinco tipos de mecanismos de polarización cuando un dieléctrico se somete a un campo alterno de frecuencia creciente como se muestran en las Figura 2.7. y 2.8.

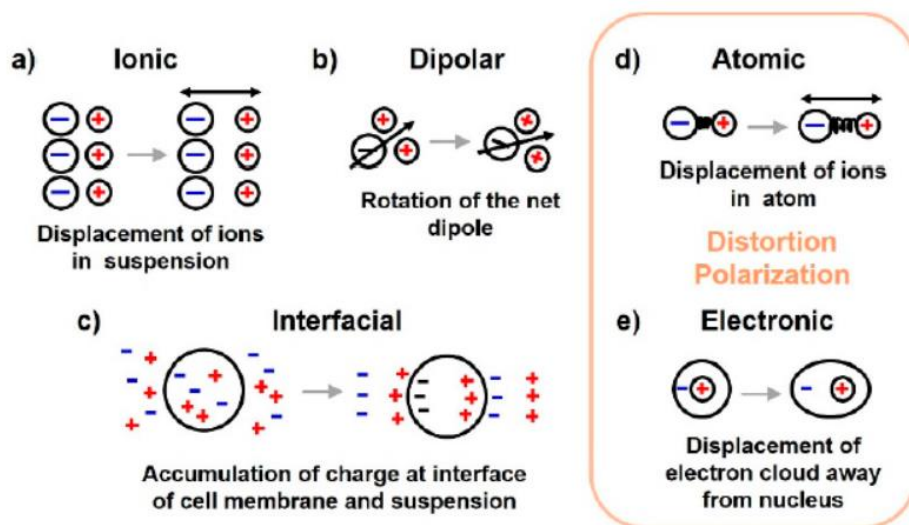


Figura 2.7. Tipos de polarización cuando se aplica un campo eléctrico [19].

Su descripción detallada se proporciona a continuación:

- La polarización de carga espacial (P_{int}) se debe al movimiento de cargas impedido por las interfases y suele ocurrir a frecuencias bajas entre 10^{-3} y 10^3 Hz. También se conoce como polarización interfacial o polarización de Maxwell-Wagner-Sillar.
- La polarización dipolar (P_{dip}) o polarización por orientación se debe al movimiento de los dipolos permanentes del material que cambian su orientación al aplicar un campo eléctrico y ocurre en la banda de radio hasta la frecuencia de 10^{11} Hz.
- La polarización iónica (P_{ion}) se debe al desplazamiento de iones positivos respecto de los negativos y el máximo de frecuencia a la que aparece es aproximadamente 10^{13} Hz.
- La polarización atómica (P_{at}) se debe cuando los iones positivos y negativos adyacentes en un átomo se extienden bajo un campo aplicado y ocurre en la banda infrarrojo (10^{12} - 10^{13} Hz).
- La polarización electrónica (P_e) se debe al desplazamiento de los electrones de valencia, respecto a los núcleos y ocurre a altas frecuencias en el rango infrarrojo, visible y ultravioleta (10^{12} - 10^{16} Hz).

La disminución de la constante dieléctrica con el aumento de la frecuencia se atribuye a la contribución de varias componentes de polarización del material. La polarización total es la suma de todas estas contribuciones. La dependencia de la polarización, en relación con la constante dieléctrica relativa, se muestra en la siguiente Figura 2.8.

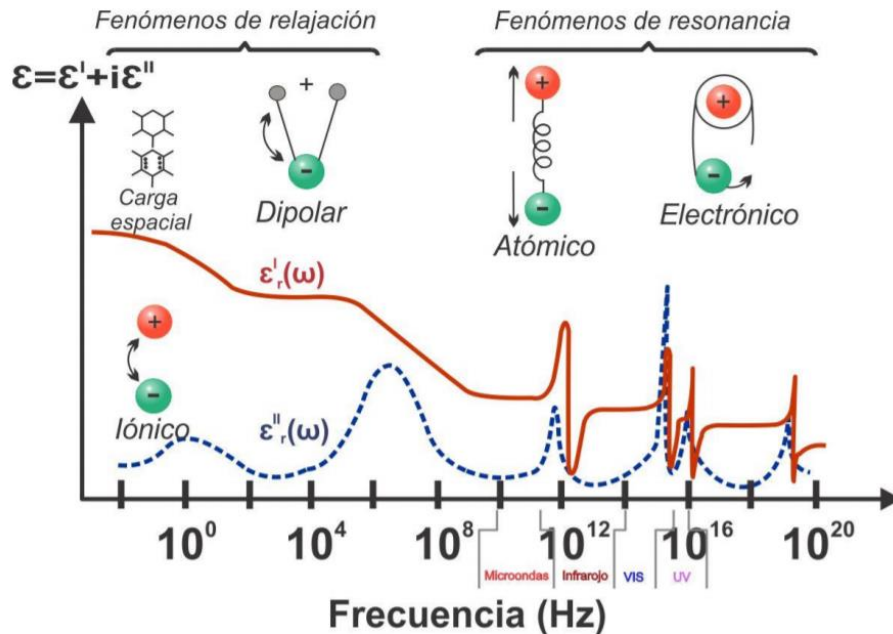


Figura 2.8. Tipos de polarización en función de la frecuencia en polímeros [20].

2.3. Materiales cerámicos.



Los materiales cerámicos son compuestos químicos que contienen elementos metálicos y no metálicos. Debido a sus enlaces iónicos y/o covalentes, los cerámicos son duros, frágiles, con un alto punto de fusión, baja conductividad eléctrica y térmica y buena estabilidad química. Los cerámicos tradicionales pueden definirse como aquellos que comprenden las industrias que tienen como base a los silicatos, principalmente los materiales arcillosos, los cementos y los vidrios de silicatos [21].

Una forma de clasificar los cerámicos es en base al tipo de estructura que presentan como lo son: la Perovskita, corindón, espinela y la estructura tipo grafito [2]. Estas estructuras se muestran en la Figura 2.9.

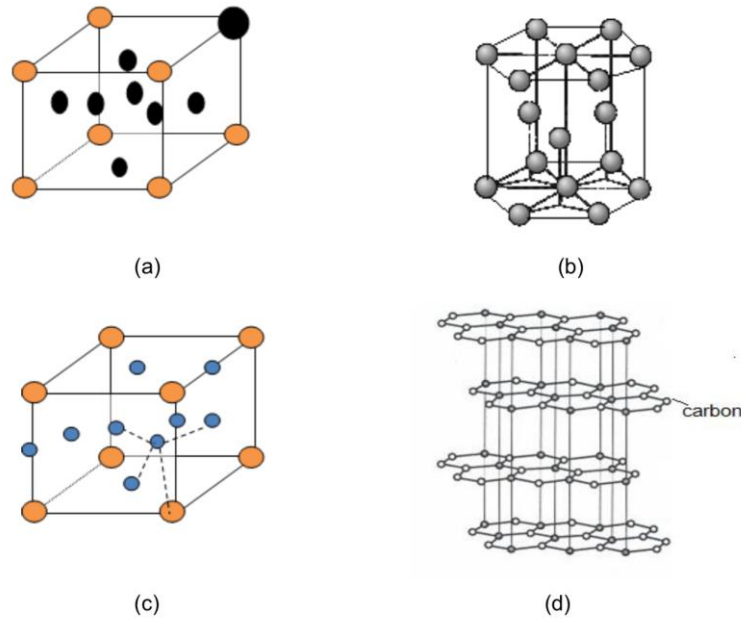


Figura 2.9. Estructuras cristalinas de cerámicos complejos. (a) Perovskita (b) Corindón (c) espinel (d) grafito [21].

Ahora bien, de acuerdo con sus aplicaciones y propiedades, los cerámicos también pueden ser clasificados como tradicionales y avanzados. Los primeros se basan principalmente en arcilla y sílice, mientras que los segundos, presentan propiedades mecánicas superiores, resistencia a la corrosión o propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas. Es claro entonces de que los materiales cerámicos avanzados están fabricados con materias primas artificiales que han sufrido un importante proceso químico para conseguir una alta pureza y una mejora de sus características físicas. Es de esta manera que se logran excelentes propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y magnéticas.

2.3.1. BZT-BCT.

El titanato de bario $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BZT- x BCT), donde x representa el porcentaje molar de BCT, es un cerámico piezoeléctrico libre de plomo que tiene la particularidad de contar con un valor alto de d_{33} en comparación con otros piezoeléctricos sin plomo [22][23]. Este sistema posee un límite de fase morfotrópica (MPB - Morphotropic Phase Boundary) similar al del PZT cerca de su composición 50/50 BZT-BCT [24][25]. Por esta razón es que en teoría sus propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas y electromecánicas son buenas. La Figura 2.10 muestra el diagrama de fase de este sistema:

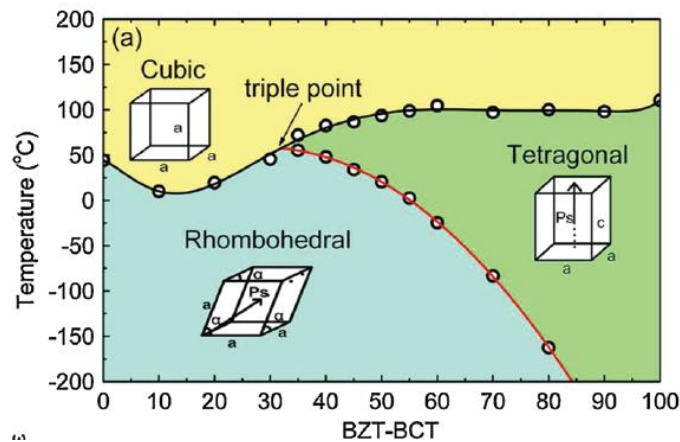


Figura 2.10. Diagrama de fase sistema BZT-BCT [24].

En este diagrama de fase se puede apreciar la presencia del MPB el cual separa la fase ferroeléctrica rhomboedra (lado del BZT) de la fase tetragonal (lado del BCT). La característica más importante del sistema BZT-BCT es la presencia de un punto triple C-R-T en el diagrama de fase para $x\%$ de aproximadamente un 32% y una temperatura de 57 °C. La existencia de un punto triple C-R-T es lo que caracteriza a muchos sistemas altamente piezoeléctricos basados en plomo con el PZT y el PMN-PT [24].

El método básico para lograr materiales altamente piezoeléctricos es posicionar la composición de éste en la proximidad de una transición de fase entre dos fases ferroeléctricas. Esta transición es lo que se conoce como MPB y causa inestabilidad

en el estado de polarización lo que permite que la dirección de polarización sea fácilmente rotada por un campo eléctrico, resultando en un material altamente piezoeléctrico y de alta permitividad [24][22].

Liu y Ren [24], fueron los primeros en reportar el sistema piezoeléctrico libre de plomo BZT-BCT con un valor $d_{33}=620$ pC/N para una composición 50-50%. Las muestras fueron fabricadas por el método convencional de reacción de estado sólido con materias primas BaZrO₃ (98%), CaCO₃ (99.9%), BaCO₃ (99.95%), and TiO₂ (99.9%). El calcinado fue realizado a 1350 °C y el sinterizado a 1450 °C - 1500 °C. Los autores explican que el significativo valor obtenido se debe a la existencia de un punto crítico triple en donde se intersecan las tres fases C, R y T como se muestra en la Figura 2.10.

La Figura 2.11 muestra la dependencia de algunas de las propiedades del material en función de su composición a temperatura ambiente. Aquí se observa que para la composición 50BCT se obtiene un alto valor de permitividad relativa 3060 comparable con los valores obtenidos en materiales suaves de PZT (rango 2000-3500) [24].

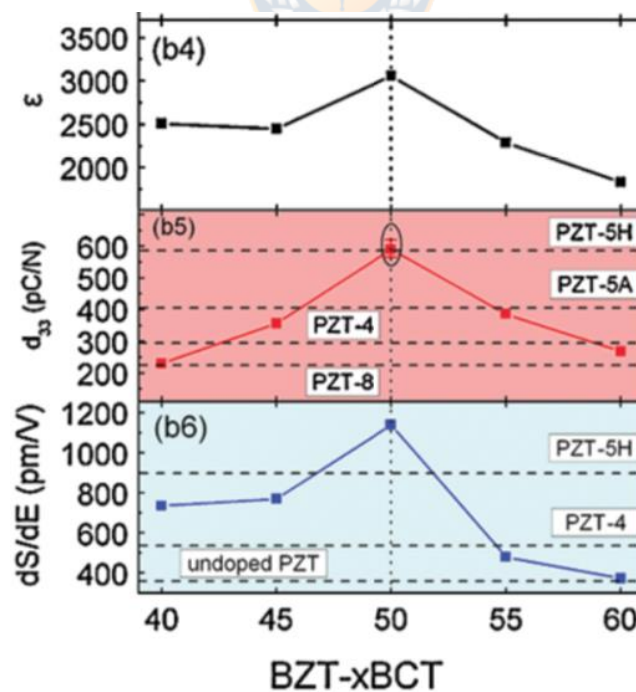


Figura 2.11. Constante piezoeléctrica de acuerdo a la composición del material BZT-BCT [24].

A partir del trabajo de Liu y Ren, muchos investigadores han realizado esfuerzos para preparar el sistema BZT-BCT bajo diferentes condiciones y métodos de síntesis. A continuación, se describen algunos de los trabajos más relevantes en este sentido.

Su y colaboradores [26], en su trabajo estudiaron la dependencia de las propiedades de 0.5BZT-0.5BCT con respecto al polarizado. Sus resultados experimentales demostraron que la condición en que se realiza el polarizado tiene un efecto significativo en las propiedades piezoeléctricas pudieron lograr un coeficiente piezoeléctrico d_{33} de 630 pC/N bajo condiciones óptimas ($2.5 E_c$, campo coercitivo, y $40\text{ }^\circ\text{C}$). Sin embargo, los autores también reportan que las propiedades del material tienen una fuerte dependencia con la temperatura y con el tiempo, con una pérdida de un 30% del coeficiente piezoeléctrico d_{33} tan solo 104 minutos después de la polarización.

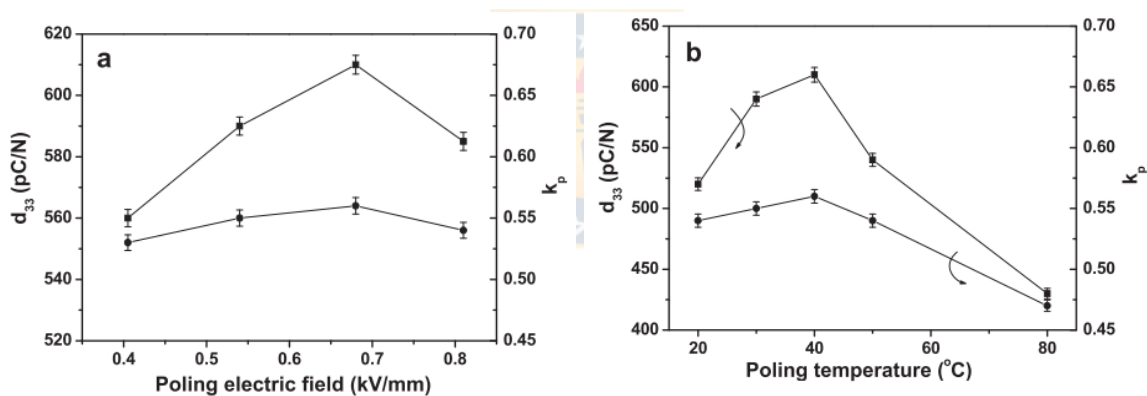


Figura 2.12. Constante piezoeléctrica de acuerdo a la composición del material BZT-BCT [26].

En otro trabajo relacionado, Wang y colaboradores [27] estudiaron las transiciones de fase de polvos y pellets cerámicos de BZT-BCT reportando que las composiciones de fase de los pellets son distintas a la de los polvos y que las buenas propiedades piezoeléctricas del material se deben a la existencia del límite de fase morfotrópica MPB.

Bao y colaboradores [25] reportan un método para incrementar la temperatura de Curie T_c del BZT-xBCT a través de dopaje logrando obtener un valor de 114 °C para $x = 53$ (desde $T_c = 93^\circ\text{C}$ para $x=50$). Indican también que para lograr un alto d_{33} con una alta Temperatura de Curie, se requiere un MPB casi vertical. Por otro lado, reportan que la constante piezoeléctrica y la permitividad relativa disminuyeron.

Kumar y colaboradores [28] en su trabajo sintetizaron BZT-50BCT a través del método convencional por reacción de estado sólido. Reportan que la temperatura de sinterización afecta fuertemente a las propiedades del cerámico BZT-50BCT indicando que el tamaño del grano, la densidad y la constante dieléctrica aumentaron con ésta. Para el caso de la constante dieléctrica a temperatura ambiente y a 1 kHz, T_c aumentó desde 3170 a 3900 cuando se incrementó la temperatura de sinterización desde 1300 °C a 1400 °C.

2.3.2. KNNS-BNKZ.



De los sistemas ferroeléctricos libres de plomo, los basados en Niobato de potasio sodio (KNN) son uno de los más estudiados en la actualidad. KNN es el único sistema libre de plomo con estructura de perovskita con una temperatura de Curie más alta que la del PZT y con propiedades piezoeléctricas del mismo orden de magnitud [29][30][31]. Por otro lado, el sistema posee algunas desventajas que en la actualidad previenen su uso a escala industrial entre los que se cuenta que requiere de condiciones de fabricación controladas, presenta un pobre comportamiento de densificación bajo condiciones de sinterización a presión atmosférica, además, existe una transición entre dos fases ferroeléctricas a temperatura ambiente que hace que calentarlo acelere su envejecimiento [31].

El KNN presenta una estructura de perovskita compleja debido al hecho que la posición A es compartida por más de un tipo de ion. El KNN es una mezcla de Niobato de potasio (KN) y Niobato de sodio (NN) [31]. Es así que el $K_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ es un sistema complejo con muchas transiciones de fase inducidas por cambios de

temperatura y variados límites de fase morfotrópicos (MPB) los cuales son resumidos por Ahtee y colaboradores [32] de acuerdo con la Figura 2.13. Las regions etiquetadas con Q, K, L y G son ferroeléctricas ortorombicas. F, H y J son tetragonales ferroeléctricas. P es ortorómbica antiferroeléctrica.

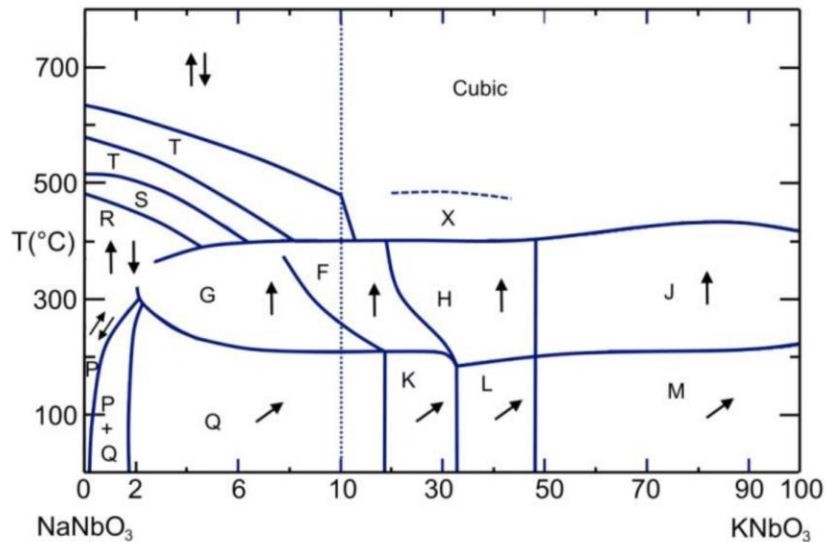


Figura 2.13. Diagrama de fase de $K_xNa_{(1-x)}NbO_3$ [32].

A temperatura ambiente, los MPB se encuentran a un 17.5%, 32.5% y 47.5% del contenido de NN. Un punto por destacar es que cercano a los 200 °C las transiciones de fase son independientes de la composición del material. Como ya se indicó, este material ha sido ampliamente investigado y con respecto al compuesto KNNS-BNKZ pasamos a detallar los trabajos más relevantes.

En su trabajo, Li y colaboradores [33], prepararon $(1-x)(K_{0.49}Na_{0.51})(Nb_{0.95}Sb_{0.05})O_3 - xBi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}ZrO_3$ (KNNS- x BNKZ, $x = 0 - 0.05$) a través del método de reacción de estado sólido. Se reporta para la región de $0.03 < x < 0.04$ se obtiene un $d_{33} > 400$ pC/N y un alta constante dieléctrica mayor a 2000. Adicionalmente, se reporta una temperatura de Curie mayor a 200 °C.

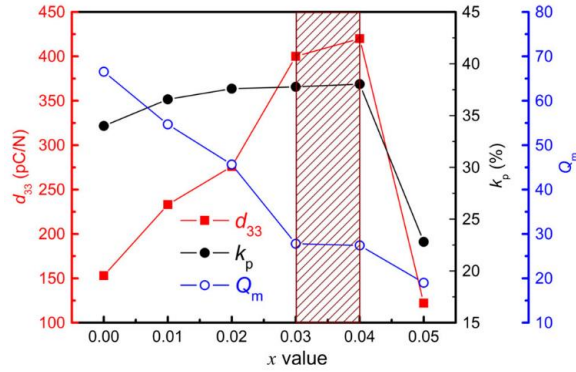


Figura 2.14. Constate piezoeléctrica del KNNS-BNKZ para los diferentes valores de x [33].

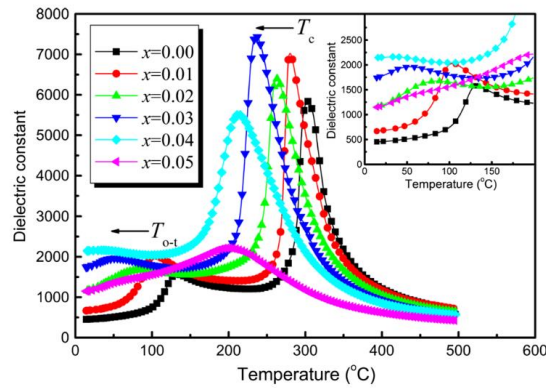


Figura 2.15. Constante dieléctrica y Temperatura de Curie del KNNS-BNKZ para los diferentes valores de x [33].

Por otra parte, Yang y colaboradores [34], trabajaron con la composición $0.96(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3-0.04\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}-\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{ZrO}_3$ reportando haber obtenido un d_{33} de 490 pC/N y un alto factor de acoplamiento electromecánico proponiendo su utilización en aplicaciones biomédicas.

Properties	
Piezoelectric constant, d_{33} (pC/N)	490
Electrochemical coupling coefficient, k_t	0.55
Clamped dielectric permittivity, $\epsilon_{33}^{S/\epsilon_0}$	1,200
Loss, $\text{tg}\delta$	0.02
Density, ρ (g/cm ³)	4.5
Longitudinal wave velocity, c (m/s)	6,700
Acoustic impedance, Z (MRayl)	30.2

Figura 2.16. Tabla con las propiedades del KNNS-BNKZ [34].

Liu y colaboradores [35], en su trabajo reportan la fabricación de $(1-x)(\text{K}_{0.52}\text{Na}_{0.48})\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{ZrO}_3$ [abreviado como $(1-x)\text{KNNS}-x\text{BNKZ}$, $x=0 - 0.06$] por el método de reacción de estado sólido. Los autores reportan que para la composición $x=0.03$ se obtiene un d_{33} de 215 pC/N. Se reporta también que el adicionar una cantidad excesiva de BNKZ afecta las propiedades ferroeléctricas del KNNS y reduce sus propiedades piezoeléctricas.

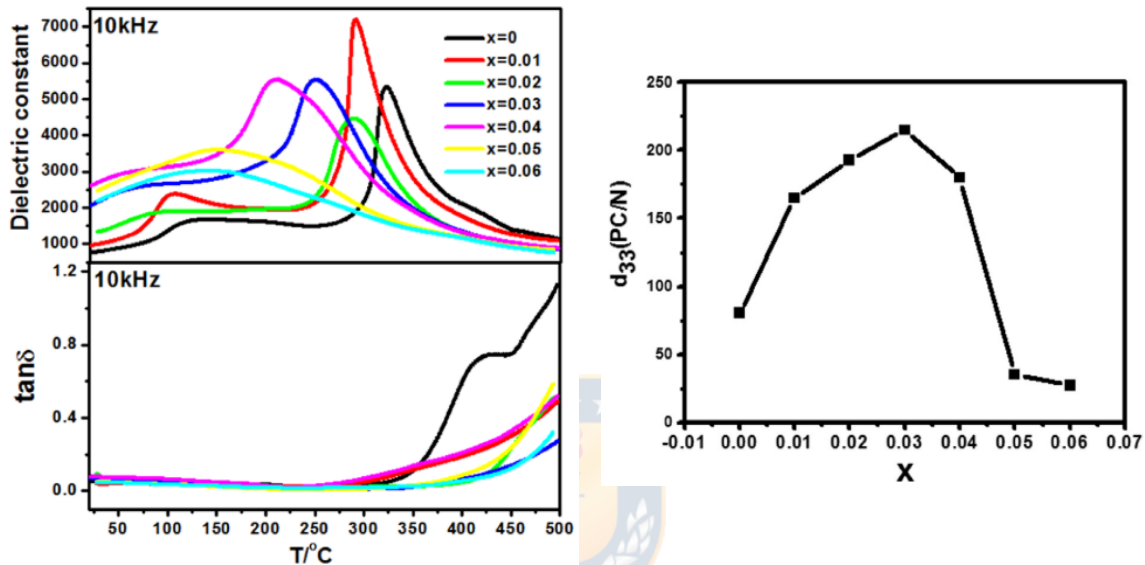


Figura 2.17. Propiedades dieléctrica y d_{33} del KNNS-BNKZ [35].

2.4. Materiales poliméricos.

Los cerámicos cuentan con valores altos de constante dieléctrica y coeficiente de carga piezoeléctrica, sin embargo, carecen de flexibilidad y elasticidad. Estas propiedades de los cerámicos pueden ser mejoradas al combinarse con una matriz polimérica aprovechan de que estos últimos son materiales de gran elasticidad, flexibilidad y baja densidad. La elección de la matriz polimérica a utilizar dependerá de las propiedades físicas, químicas y térmicas que se requieran, así como también de las consideraciones económicas las cuales siempre son un punto para tener en cuenta.

Un polímero es definido como una gran molécula con estructura repetitiva unida por enlaces covalentes. En los polímeros con estructuras químicas saturadas, los electrones están estrechamente ajustados en los enlaces atómicos. Debido a esto, no hay electrones libres para conducir electricidad. Por esta razón es que los polímeros saturados son aisladores eléctricos y, por lo tanto, cualquier carga estática que adquieran es retenida por un largo tiempo.

Las principales ventajas de los polímeros son su bajo costo, baja procesabilidad, alta flexibilidad y resistencia a ataques químicos.

Los polímeros pueden ser clasificados en tres categorías generales:

- Termoplásticos.
- Termoestables.
- Elastómeros

Termoplásticos

Los termoplásticos son polímeros que pueden moldearse sobre una temperatura específica y luego retornar a su estado sólido al enfriarse. Están compuestos por largas moléculas poliméricas no enlazadas con un alto peso molecular. Debido a estas cadenas no enlazadas, este tipo de polímeros dependen de otro tipo de interacciones como las de tipo dipolo-dipolo o fuerzas Van der Waals.

Además, este tipo de polímeros son del tipo amorfo o semicristalino y tienen una temperatura de transición de cristal T_g y una temperatura de fusión T_m . Se ablandan al calentarse pudiéndoles dar cualquier forma mientras se encuentran en este estado, para luego retenerla al ser enfriados. Por otra parte, su procesabilidad es sencilla y su método de fabricación escalable fácilmente a través del equipo extrusión, ver Figura 2.18 [36]. Pueden ser reciclados, pero no pueden tolerar altas temperaturas. Entre los polímeros de este tipo podemos encontrar al polifluoruro de vinilideno (PVDF), policarbonatos (PC), policloruro de vinilo (PVC), teflón y polietileno (PE) entre otros.

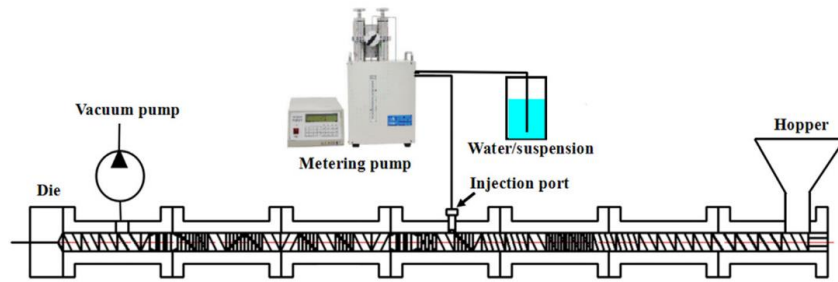


Figura 2.18. Equipo de extrusión utilizado en los termoplásticos [36].

Termoestables

Los termoestables son un tipo de polímero que existe por lo general en estado líquido o viscoso a bajas temperaturas y que adquieren una dureza extrema a altas temperaturas. Están fabricados de líneas de moléculas las cuales están fuertemente enlazadas. Son un material de tipo amorfo y poseen sólo una temperatura de transición vítrea T_g . Son fácilmente procesables, pero, por otro lado, son frágiles y no pueden ser reciclados. Pueden además soportar altas temperaturas. Algunos ejemplos de este tipo de polímeros son los epoxis, los poliésteres, siliconas, entre otros.

Elastómeros

Los elastómeros son un tipo de polímeros altamente elástico teniendo un módulo de Young muy bajo y una alta resistencia a la deformación en comparación con otros materiales. Son en general amorfos y existen por sobre la temperatura de transición vítrea T_g . Ejemplos de estos son las gomas.

Polímeros ferroeléctricos

Son una subclase de los polímeros, son cristalinos por naturaleza y poseen una polarización eléctrica permanente la cual puede redirigirse por medio de la aplicación de un campo eléctrico externo. La existencia de la piezoelectricidad y piroelectricidad en polímeros naturales y sintéticos se ha conocido ya por largo tiempo [37][38].

Hasta a la fecha, son 4 las clases de polímeros de las cuales se sabe que poseen propiedades ferroeléctricas: polifluoruro de vinilideno (PVDF) y sus copolímeros con

trifluoroetileno (TrFE) y tetrafluoroetileno (TFE), así como también varios tipos de copolímeros cianuro de vinilideno (VDCN), aromáticos y poliurea alifática [39][40]. El PVDF es el polímero con propiedades piezoeléctricas con mayores aplicaciones comerciales en la actualidad [38][41].

Polímeros no ferroeléctricos

Los polímeros no ferroeléctricos son una subclase de los polímeros y son amorfos por naturaleza. Este tipo de polímeros incluye principalmente a los termoestables. Tienen excelente propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión con una buena estabilidad térmica y con excelentes propiedades eléctricas. Por otra parte, son relativamente económicos en comparación a los polímeros ferroeléctricos. Hoy en día, los más utilizados comercialmente son el epoxi y el termoestable fenólico.

2.4.1. Polifluoruro de vinilideno (PVDF).

En 1969 H. Kawai descubrió la existencia de piezoelectricidad en el PVDF (polifluoruro de vinilideno) y en 1975 la compañía japonesa Pioneer, desarrolló el primer producto comercial con el PVDF como un altavoz piezoeléctrico [42]. El PVDF es un polímero semicristalino con un grado de polarización aproximado de un 50%. Como otros polímeros semicristalinos, el PVDF consiste en una estructura laminar combinada con regiones amorfas. La estructura química de éste contiene la unidad repetitiva de eteno doblemente fluorado CF_2CH_2 tal y como se muestra en la Figura 2.19 [43].

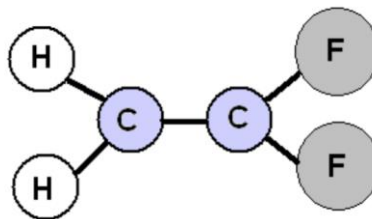


Figura 2.19. Estructura del fluoruro de polivilideno (PVDF) [43].

El peso molecular del PVDF es de alrededor de 105 g/mol, el cual corresponde a cerca de 2000 unidades repetidas. La membrana es transparente en la región visible e IR-cercana y absorbe en la porción IR-lejana del espectro electromagnético. El polímero funde a casi 170 °C y su densidad es de 1.78 g/cm³. En aplicaciones piezoeléctricas se estira usualmente de manera uniaxial o biaxial varias veces su longitud [44].

En las últimas décadas se ha investigado ampliamente el PVDF debido a sus buenas propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas, mostrando aplicaciones valiosas como transductores electromecánicos poliméricos. Diferentes estudios han indicado que existen cinco fases cristalinas, alfa, beta, gamma, delta y épsilon (α , β , γ , δ y ϵ , respectivamente) en el PVDF [18][45][46][47]. La fase cristalina de mayor interés en la ferroelectricidad es la fase polar β , tiene una estructura ortorrómbica con una conformación molecular trans y una polarización espontánea alta, como se observa en las Figura 2.20 y Figura 2.21.

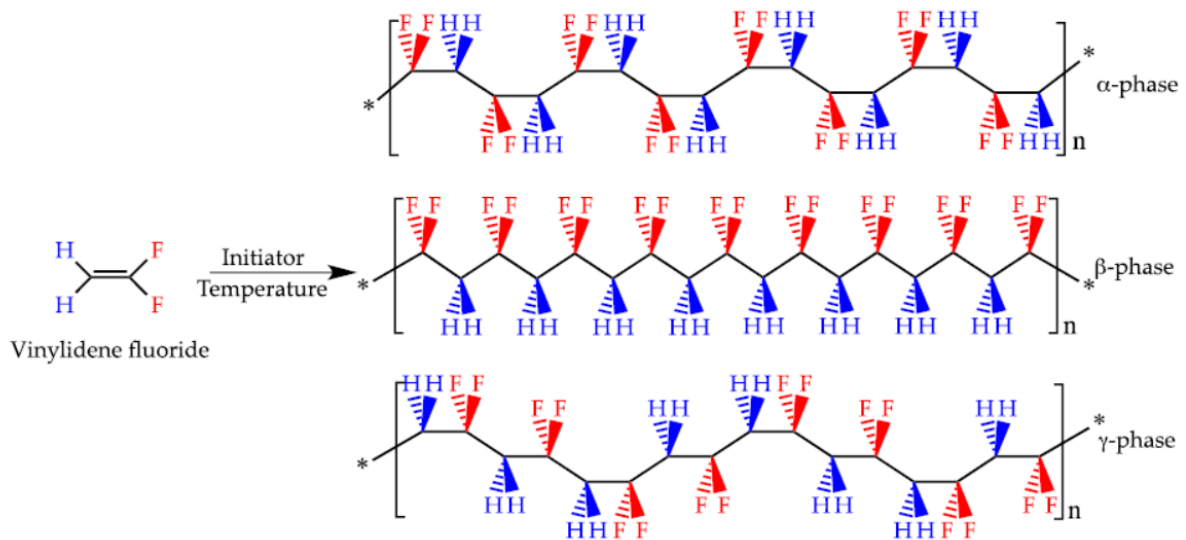


Figura 2.20. Conformación de las cadenas del PVDF: fase alfa (α), fase beta (β) y fase gamma (γ) [45].

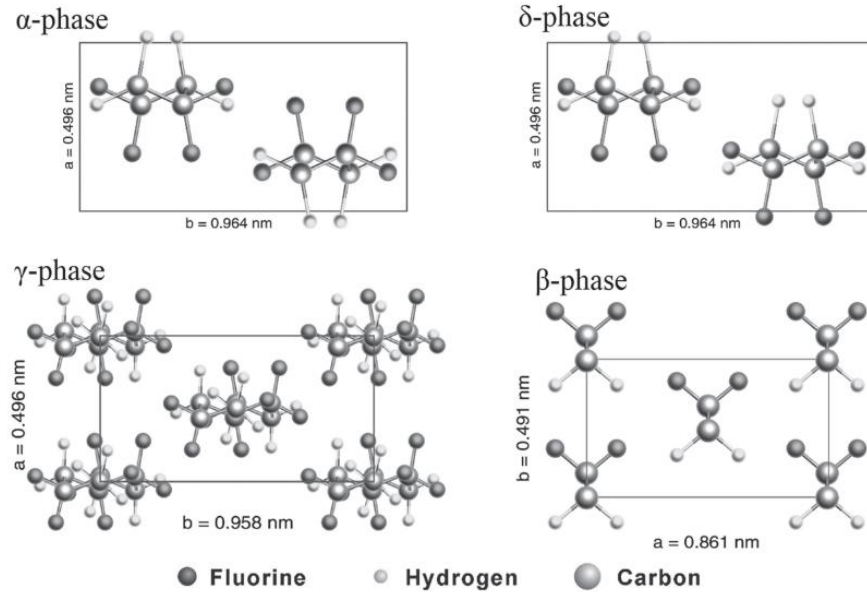


Figura 2.21. Conformación de las fases del PVDF: fase alfa (α), fase delta (δ), fase gamma (γ) y fase beta (β) [38].

La fase β se obtiene usualmente estirando el polímero a alta temperatura. Sin embargo, dicho proceso de estiramiento mecánico no es compatible con el procesamiento de una película delgada en un sustrato. El PVDF puede generar voltajes 10 a 25 veces más grandes que los piezocerámicos para la misma presión aportada. Estos polímeros son muy estables porque pueden resistir la humedad, la mayoría de los químicos, radiación ultravioleta y radiación nuclear. Varios estudios han investigado las mejoras en el desempeño de las membranas de PVDF, como mezcla química, injerto químico y modificaciones superficiales. Entre los distintos métodos, la mezcla con polímeros tiene la ventaja de la fácil preparación [47].

Las membranas de PVDF han sido adoptadas recientemente debido a su resistencia a los oxidantes durante el tratamiento de agua purificada. La efectividad de la filtración de la membrana depende de la calidad del agua y las condiciones de operación, por lo que aún es necesario el estudio de las características de desempeño de las membranas bajo varias condiciones de operación.

2.4.2. Polidimetilsiloxano (PDMS).

El polidimetilsiloxano (PDMS), también conocido como silicona, pertenece a un grupo importante de compuestos poliméricos que tienen una amplia gama de aplicaciones comerciales e industriales. El PDMS se utiliza en diferentes áreas que van desde optoelectrónica, medicina y cosmética, agentes de limpieza industrial, litografía suave, biomateriales encapsulantes y otros [48]. Recientemente, el material se está investigando activamente como soporte de sustrato para implantes neurales a largo plazo debido a las propiedades mecánicas y eléctricas inusuales que posee [49].

El polidimetilsiloxano (PDMS) es un polímero a base de silicona que tiene cadenas construidas de átomos de silicio y oxígeno dispuestos alternativamente con grupos orgánicos unidos a los átomos de silicio como se puede ver en la Figura 2.22. La fórmula empírica de PDMS es $(C_2H_6OSi)_n$ y su fórmula fragmentada es $H_3C[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$, donde 'n' es el número de repeticiones de monómeros [50][51].

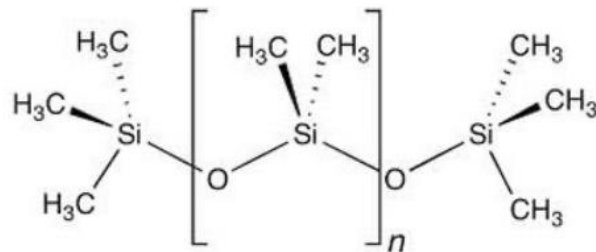


Figura 2.22. Estructura molecular del PDMS [51].

El PDMS posee algunas características que lo hacen único como lo son su estabilidad a alta temperatura, resistencia a los ataques químicos y radiación, así como también resistencia al envejecimiento lo cual lo hace una opción atractiva frente a otros elastómeros [52]. Estas características excepcionales hacen que el PDMS sea adecuado para una amplia gama de aplicaciones, como en dispositivos eléctricos, ópticos, anticorrosivos y aplicaciones biomédicas.

2.5. Materiales compuestos.

Un material compuesto, se define como aquel material formado por dos o más materiales distintos, donde se distinguen dos fases: una fase continua conocida como matriz y otra fase dispersa denominada carga o relleno. La conectividad física de la fase cerámica y la fase polimérica es una característica crítica ya que influye en el procesamiento y las propiedades electromecánicas del material compuesto. Las fases individuales en los compuestos piezoeléctricos de dos fases se pueden conectar a sí mismas en 10 combinaciones diferentes [53]. Estas son 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3 y 3-3 como se puede apreciar en la Figura 2.23, en la que el primer dígito se refiere a la conectividad de la fase dispersa y el segundo dígito se refiere a la conectividad de la fase matricial, respectivamente [54].

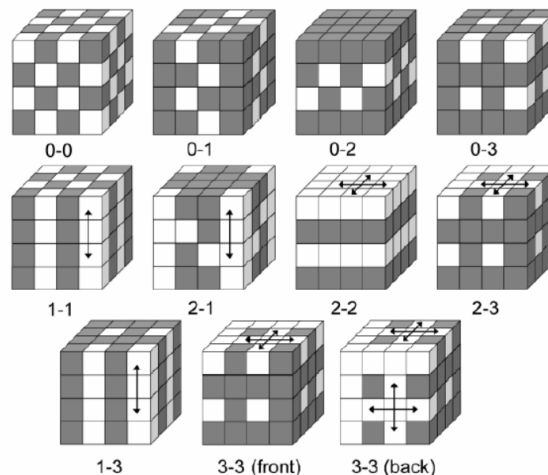


Figura 2.23. Esquema de conectividad entre las fases [50].

Un material compuesto está constituido por tres elementos fundamentales como se puede apreciar en la Figura 2.24, la matriz, la carga y una región interfacial. La región interfacial puede ser considerada el elemento más importante del sistema descrito debido a que esta zona es la encargada de establecer la “comunicación” entre la matriz y la carga. En este sentido, las partículas de tamaño nanométrico tienen una ventaja sobre las partículas de tamaño micrométrico ya que ofrecen un

área interfacial muy superior a la de una micropartícula, por lo tanto, un mejor contacto con la matriz [55].

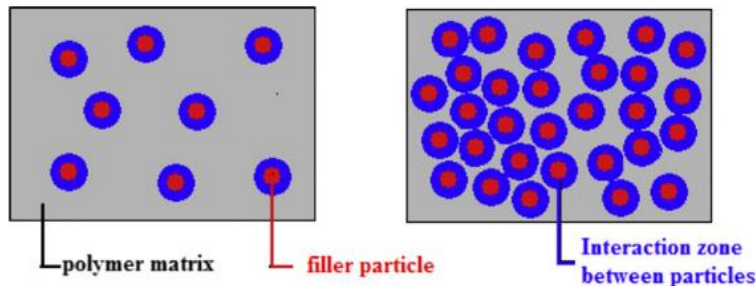


Figura 2.24. Elementos de un material compuesto [55].

En el área de la nanotecnología se ha investigado el desarrollo de materiales compuestos donde la carga tiene una dimensión nanométrica. Estos materiales son denominados nanocompuestos. Las razones de porqué se han integrado particulares de tamaño nano a materiales compuestos se mencionan a continuación:

- Mejoran las propiedades del polímero con baja carga (< 10% p/p).
- Ocupan una bajísima fracción de volumen.
- Se pueden encontrar muchas partículas por unidad de volumen.
- Ofrecen una alta área superficial por unidad de volumen.

El parámetro que es proporcional y que define el área superficial del relleno es la razón de aspecto. Así mismo, el tamaño, la forma, la dispersión y la interacción interfacial de las partículas utilizadas como relleno en los nanocompuestos, son responsable de la mejora de las propiedades de la matriz. Una de las principales atracciones en el área de los materiales compuestos consiste en mejorar alguna propiedad de la matriz mediante la adición de carga. Muchos estudios confirman la notable mejoría de propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, ópticas, entre otras, sobre matrices poliméricas utilizando nanotubos de carbono, grafito y/o grafeno. Esto va de la mano con la amplia gama de aplicaciones donde el compuesto puede estar presente para cumplir con alguna función específica [55][56].

2.5.1. Compuestos Cerámicos – PVDF.

A continuación, se detallan los trabajos más importantes con respecto a compuestos cerámicos - PVDF.

Zhang y colaboradores [57] en su trabajo prepararon compuestos PZT/PVDF mediante el método de prensa fría - prensa caliente logrando obtener valores cercanos a los $d_{33} = 40$ pC/N para una concentración 70%/30% (de PZT/PVDF) como se muestra en la Figura 2.25.

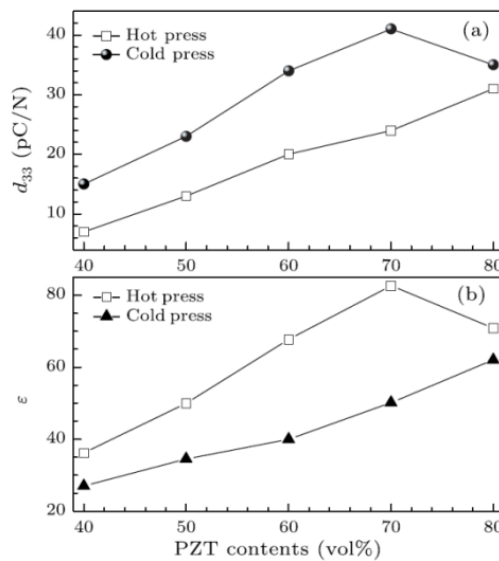


Figura 2.25. a) Constante piezoeléctrica y b) Constante dieléctrica de acuerdo a la composición del material PZT/PVDF [57].

Por otro lado, en el trabajo de Hajeesaeh y Muensit [42] se prepara un compuesto de BaTiO₃ y PVDF, con una muy baja cantidad del cerámico, para luego proceder a caracterizarlo eléctricamente. De acuerdo con los resultados reportados el compuesto obtenido podría tener aplicaciones en algunas aplicaciones electrónicas debido al alta constante dieléctrica obtenida.

Kumar y colaboradores [58] prepara un compuesto BZT-BCT/PVDF con distintas proporciones del cerámico. De acuerdo con los autores se logran obtener valores cercanos a $d_{33} = 31$ pC/N para una proporción 0.25(BZT-BCT)-0.75(PVDF), como se puede observar en la Figura 2.26.

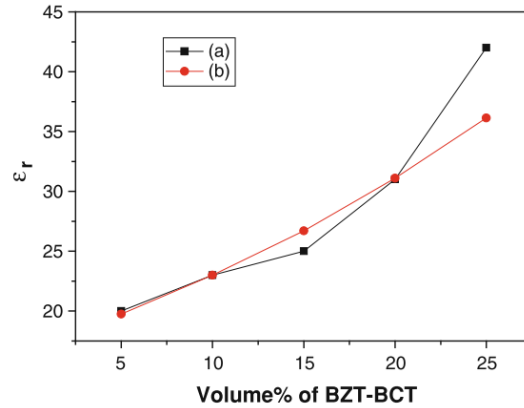


Figura 2.26. Variación de la constante dieléctrica a) Medido y b) Teórico a 1 kHz a RT para los diferentes compuestos de BZT-BCT/PVDF [58].

2.5.2. Compuestos Cerámicos – PDMS.

A continuación, se detallan los trabajos más importantes con respecto a compuestos cerámicos - PDMS.

Sharma y colaboradores [52] sintetizan un compuesto en base a una matriz de PDMS y PZT como relleno. Los autores reportan que el valor de la constante piezoeléctrica d_{33} varía de acuerdo con la concentración del cerámico, logrando obtener valores cercanos a los 100 pC/N como se muestra en la Figura 2.27

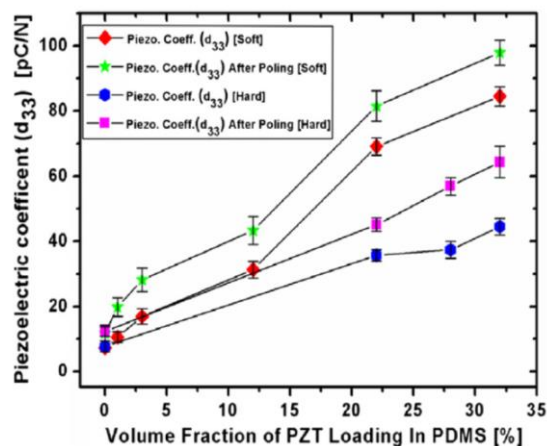


Figura 2.27. Constante piezoeléctrica de acuerdo con la composición del material PZT/PDMS [52].

Por otro lado, Khastgir y colaboradores [59] reportan haber sintetizado un compuesto BaTiO₃-PDMS de forma satisfactoria en donde además las pruebas experimentales demuestran que el contenido del cerámico controla las propiedades dieléctricas finales del compuesto como se muestra en la Figura 2.28.

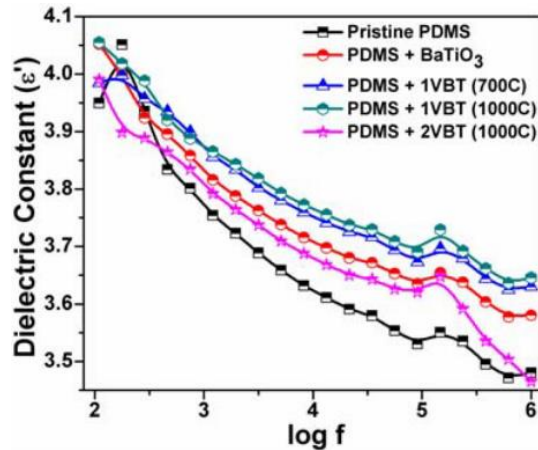


Figura 2.28. Constante piezoeléctrica de acuerdo a la composición del material BaTiO₃/PDMS [59].

En el trabajo de With y colaborador [60], se sintetiza un compuesto en base a una matriz de PDMS y PZT como relleno. Nuevamente se puede apreciar como la constante dieléctrica varía de acuerdo con la concentración del cerámico, logrando poder obtener valores cercanos a los 25 pC/N para una concentración del cerámico del 50% como se aprecia en la Figura 2.29. Adicionalmente el autor, compara los resultados obtenidos de forma experimental con un modelo matemático con el cual se predice de forma satisfactoria las características del compuesto obtenido.

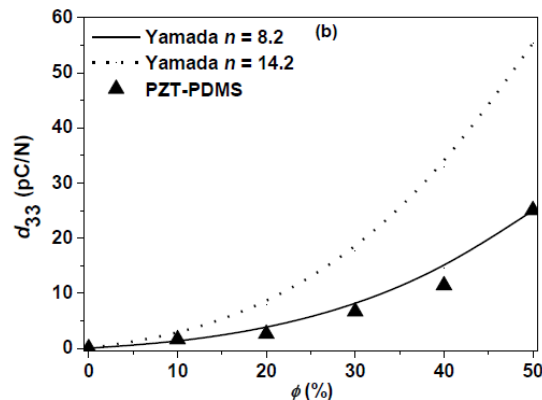


Figura 2.29. Constante piezoeléctrica de acuerdo con la composición del material PZT/PDMS [60].

2.6. Cosecha de energía mediante materiales piezoeléctricos.

2.6.1. Cosechadores de energía piezoeléctricos.

La clasificación dada a los dispositivos está basada en el trabajo realizado por Abdelkefi [61] esto es, los dispositivos estudiados se dividen de acuerdo con el concepto utilizado para extraer energía del viento: “Aleteo en secciones de perfil aerodinámico”, “vibraciones inducidas por vortex”, “galope en estructuras prismáticas” y “wake galloping”. De esta manera, a continuación, presentamos una revisión de la literatura existente en el área de los aerogeneradores piezoeléctricos.

Aleteo en secciones de perfil aerodinámico.

En general, los dispositivos basados en aleteo se basan en instalar un piezoeléctrico en la punta de una viga voladiza como se muestra en el diagrama de la Figura 2.30.

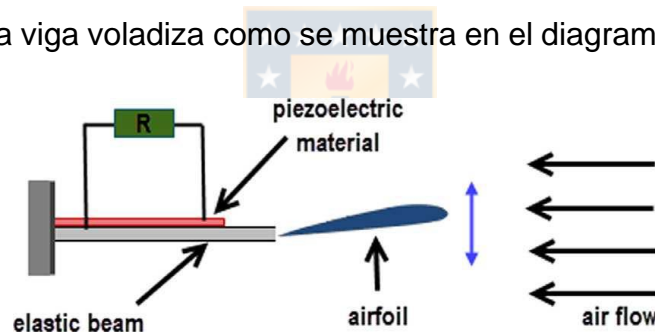


Figura 2.30. Diagrama de un aerogenerador piezoeléctrico basado en el concepto de “Aleteo” [61]

Valores representativos de materiales piezoeléctricos.

Erturk y colaboradores [62] en su trabajo proponen una configuración piezo-cerámica compuesta de macro-fibra (MFC) la cual posee las características de ser flexible y robusta. Se presenta un modelo analítico basado en la teoría de la viga de Euler-Bernoulli para cuando al dispositivo se le aplican vibraciones y luego se realizan pruebas experimentales utilizando distintos materiales como substratos las cuales además demuestran que el modelo es capaz de predecir satisfactoriamente la potencia generada por el dispositivo.

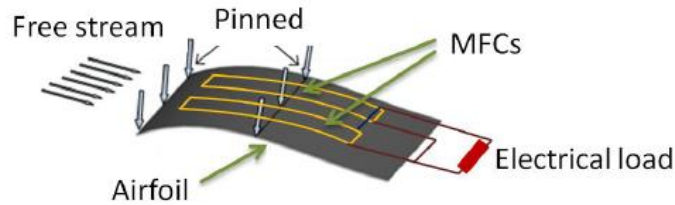


Figura 2.31. Excitación de un perfil aerodinámico para la recolección de energía piezoeléctrica [62].

Bryant y Garcia [63] proponen un dispositivo de recolección de energía que utiliza el aleteo de un alerón conectado a una viga, como se muestra en la Figura 2.32. Sobre una velocidad, crítica el dispositivo comienza a oscilar y mediante el piezoeléctrico conectado a la base se comienza a generar energía. Se propone un modelo analítico lineal el cual incluye el acoplamiento entre la estructura, la aerodinámica y la respuesta eléctrica del sistema.



Figura 2.32. Diseño de aerogenerador piezoeléctrico [63].

En su trabajo Chun y colaboradores [64], reportan el desarrollo de un prototipo de aerogenerador piezoeléctrico el cual tiene forma de un árbol. El dispositivo opera para los casos en que existe una velocidad de viento suficiente para hacer que los materiales piezoeléctricos que componen el generador se doblen. Se utilizaron dos materiales, uno maleable el cual se aplicó a las “hojas” del árbol y uno rígido, el cual se aplicó al “tronco” del árbol. El prototipo se muestra en la Figura 2.33.

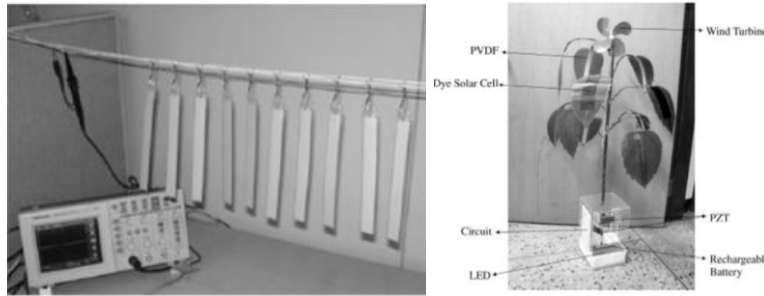


Figura 2.33. Serie de películas delgadas de piezoeléctricos conectadas en paralelo y prototipo de árbol para usar como cosechador de energía [64].

Vibraciones inducidas por vortex.

El concepto de recolectar energía a partir de vibraciones inducidas por vortex se puede entender centrándose en el caso particular en que un cilindro se encuentra anclado a un piezoeléctrico en viga voladiza como se muestra en Figura 2.34.

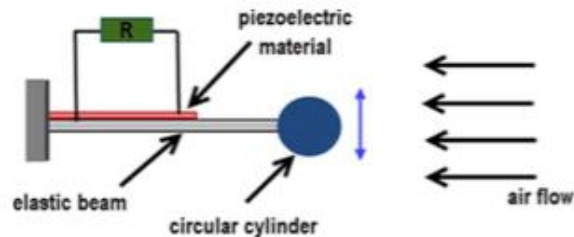


Figura 2.34. Diagrama de un aerogenerador piezoeléctrico basado en el concepto de “Vortex” [61].

Al producirse un flujo a través del cilindro, dependiendo de las características del sistema, éste podrá ser asimétrico y se generará un fenómeno conocido como “Karman vortex Street”. Esto provoca que aparezcan vórtices a ambos lados del cilindro lo que a su vez produce fuerzas aerodinámicas inestables en éste.

Akaydin y colaboradores [65] realizaron una investigación sobre un aerogenerador piezoeléctrico bajo un flujo de viento estable y uniforme. El dispositivo consiste en una viga voladiza piezoeléctrica anclada a un cilindro, el cual es expuesto a fuerzas del tipo “Vortex” con lo que se logra que la viga piezoeléctrica esté bajo tensión logrando que genere carga eléctrica. El dispositivo se muestra en la Figura 2.35. Se obtuvo además un modelo de parámetros distribuidos para realizar una

investigación del comportamiento de los dispositivos, los cuales fueron obtenidos realizando pruebas en túnel de viento.

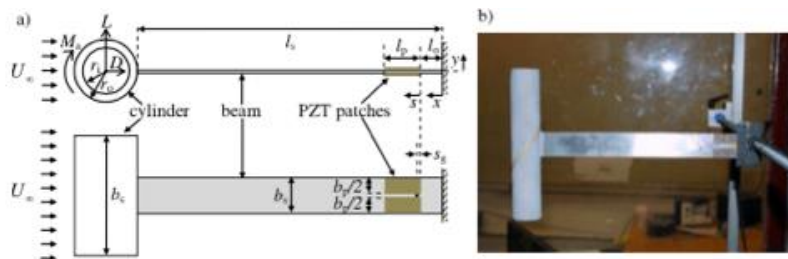


Figura 2.35. Prototipo de aerogenerador “Vortex” [65].

Galope en estructuras prismáticas.

En este método, se ancla una estructura prismática (cuadrado, triángulo, sección en D, etc.) a una viga en voladizo piezoeléctrica como se muestra en la Figura 2.36. En este caso, la viga comenzará a oscilar de forma transversal al flujo del viento y se produce cuando se cumple que la derivada del coeficiente aerodinámico de sustentación es negativo [61].

En el trabajo de Sirohi y Mahadaik [66] se estudia un aerogenerador galopante el cual está diseñado con una viga anclada a una estructura con sección en D como se muestra en la Figura 2.36. Realizan una investigación analítica y experimental de prototipo, demostrando que el modelo teórico utilizado predice de buena manera la potencia de salida de dispositivo.

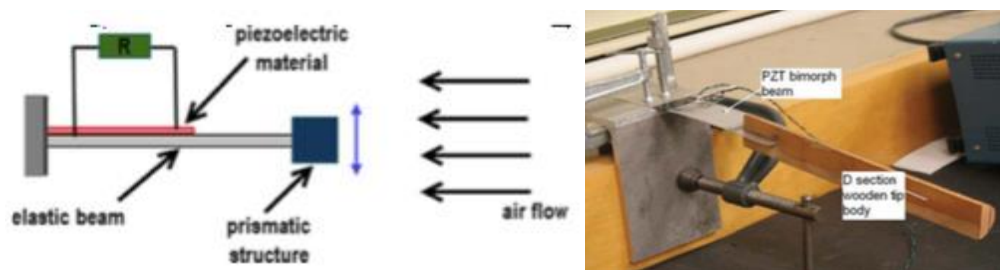


Figura 2.36. Concepto de aerogenerador galopante [61][66].

En el trabajo de Abdelkefi y colaboradores [67], estudian de forma teórica un aerogenerador galopante con una estructura cuadrada adjuntada a la viga piezoeléctrica. El modelo estudiado por los autores se enfoca en el efecto del

número de Reynolds en el funcionamiento del dispositivo. Concluyen que este parámetro juega un rol importante en la potencia de salida que se puede obtener utilizando este método. La Figura 2.37 muestra la potencia de salida predicha por el modelo para una configuración con un número de Reynolds alto.

Yang y colaboradores [68], postulan que el problema de los aerogeneradores galopantes es que sólo operan de forma efectiva para altas velocidades de viento y dentro de un rango de velocidades pequeño. En su trabajo estudian una forma de solucionar el problema y postulan un aerogenerador con 2 niveles de libertad utilizando para esto dos imanes como se muestra en la Figura 2.37

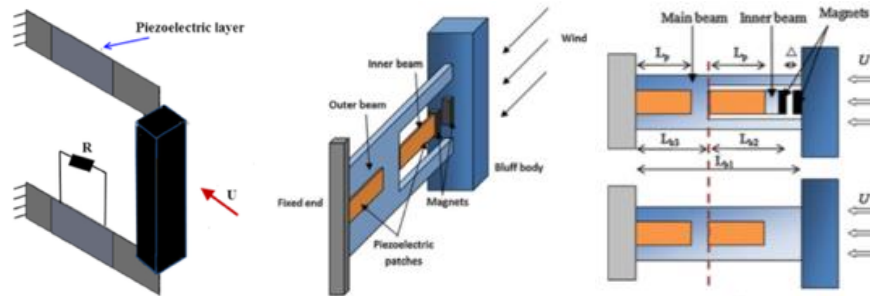


Figura 2.37. Aerogenerador galopante [67][68].

Zhao y Yang [69], continúan su estudio con aerogeneradores piezoeléctricos intentando mejorar la potencia de salida de dispositivo. Para esto, desarrollan un método con el que aumentan la rigidez a la viga voladiza piezoeléctrica, lo cual actúa como un amplificador de acople electromecánico el cual se muestra en la Figura 2.38. De acuerdo con los autores, el método es efectivo para aerogeneradores basados en galope, vortex y aleteo entregando un rendimiento superior a los diseños convencionales con un aumento del casi 100% de eficiencia en la recolección de potencia.

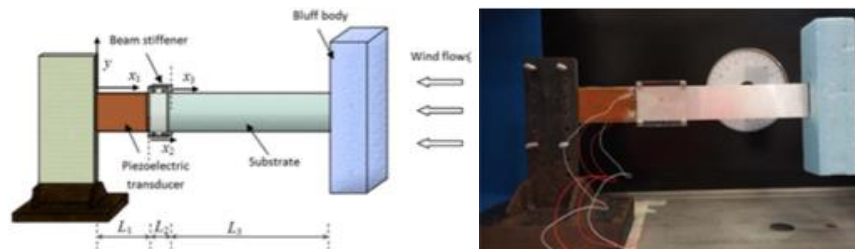


Figura 2.38. Aerogenerador galopante [69].

2.6.2. Potencia eléctrica.

Con respecto a la potencia que se puede lograr cosechando energía con piezoeléctricos a continuación se describen algunos trabajos relacionados con el tema.

Moon y colaboradores [70], utilizaron un cantiléver con una masa de prueba para cosechar energía mediante un piezoeléctrico fabricado utilizando PZT, obteniéndose valores cercanos a los 120 mW/g^2 cuando el valor de resistencia conectada al sistema era el óptimo, ver Figura 2.39.

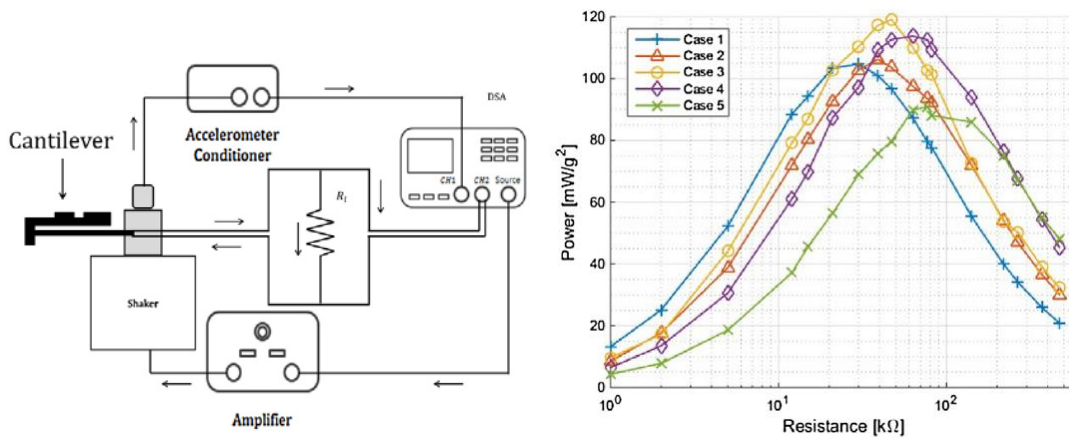


Figura 2.39. a) Esquema de montaje y b) Curva potencia vs resistencia [70].

En un trabajo en la misma línea, Palosaari y colaboradores [71], también utilizaron un cantiléver con distintas masas de prueba y aceleraciones para cosechar energía mediante un piezoeléctrico fabricado utilizando PZT, obteniéndose valores cercanos a los 4 mW a frecuencia de resonancia del sistema, ver Figura 2.40.

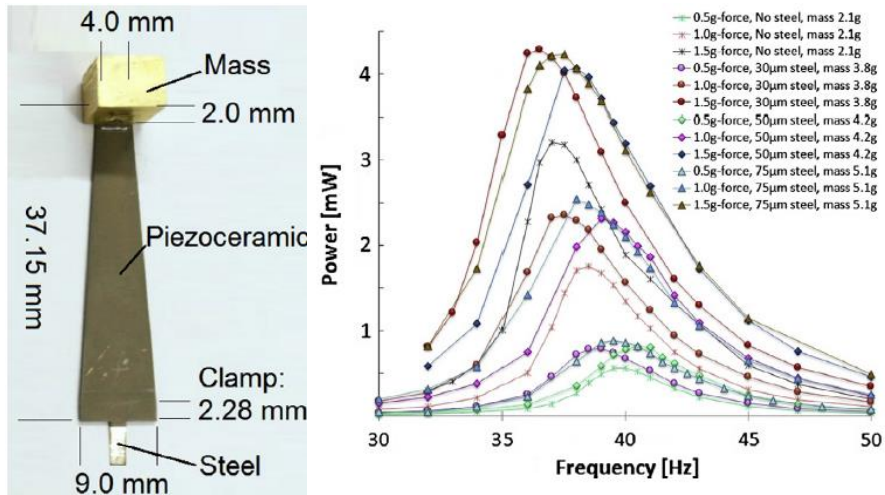


Figura 2.40. a) Cantiléver piezoeléctrico y b) Curva potencia vs frecuencia [71].

Por otra parte, Febbo y colaboradores [72], utilizaron un cantiléver con distintas masas de prueba y aceleraciones para cosechar energía mediante un piezoeléctrico basado en KNL-NTS el cual es libre de plomo, obteniéndose valores cercanos a los 0.03 mW/g^2 a frecuencia de resonancia del sistema, ver Figura 2.41. Notemos que potencia obtenida es significativamente más baja cuando se compara con el trabajo realizado por Moon [70], descrito anteriormente.

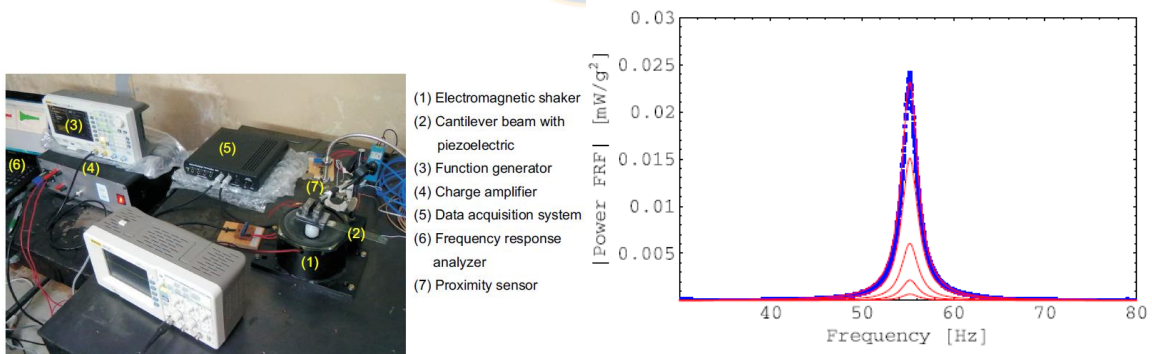


Figura 2.41. a) Cantiléver piezoeléctrico y b) Curva potencia vs frecuencia [72].

Elfrink y colaboradores [73], utilizaron un cantiléver con distintas aceleraciones para cosechar energía mediante un piezoeléctrico basado en nitruro de aluminio AlN libre, obteniéndose valores cercanos a los 100 μW a frecuencia de resonancia del sistema, ver Figura 2.42.

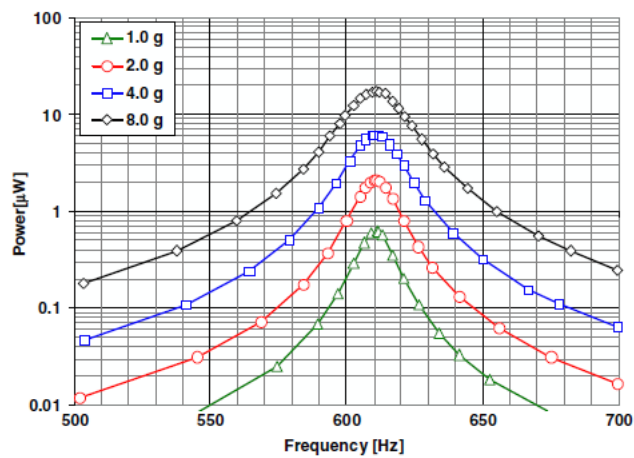
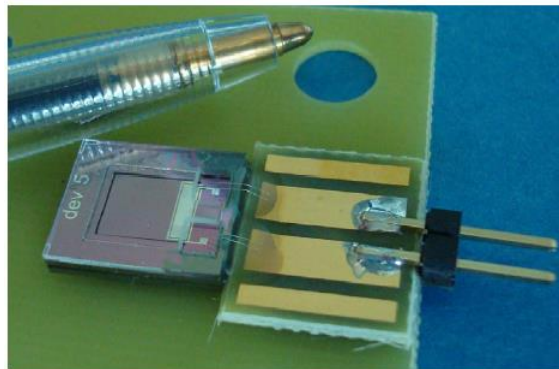


Figure 7. Resonance curves for a packaged device type 5 at different acceleration forces.

Figura 2.42. a) Cantiléver piezoeléctrico y b) Curva potencia vs frecuencia [73].

3. CAPÍTULO 3: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis de Trabajo

Hipótesis 1

Las temperaturas de sinterización de las partículas inciden en las estructuras cristalinas, influyendo en las propiedades piezoeléctricas del material, por tanto, es pertinente controlar las variables de proceso para obtener un comportamiento piezoeléctrico adecuado.

Hipótesis 2

Las propiedades piezoeléctricas de los materiales compuestos podrán ser modificadas de acuerdo con las distintas composiciones de precursores que se utilicen.

Hipótesis 3

Se pueden desarrollar materiales piezoeléctricos flexibles libres de plomo utilizando la composición BZT-BCT/PVDF, BZT-BCT/PDMS, KNNS-BNKZ/PVDF, KNNS-BNKZ/PDMS de tal manera que se puedan desarrollar características específicas que los hagan ser útiles para aplicaciones de cosecha de energía.



3.2. Objetivo general

Procesar materiales compuestos piezoeléctricos libres de plomo con base en cerámicos BZT-BCT y KNNS-BNKZ en matrices de materiales poliméricos PVDF y PDMS para ser utilizado en aplicaciones de cosecha de energía.

3.3. Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar los cerámicos BZT-BCT y KNNS-BNKZ.
- Caracterizar los polímeros PVDF y PDMS.
- Sintetizar y caracterizar los materiales compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF.
- Sintetizar y caracterizar los materiales compuestos BZT-BCT/PDMS y KNNS-BNKZ/PDMS.
- Evaluar los materiales compuestos sintetizados en aplicaciones de cosecha de energía.



4. CAPÍTULO 4: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CERÁMICOS BZT-BCT Y KNNS-BNKZ.

4.1. Síntesis de los polvos cerámicos.

En este apartado se describe la metodología experimental empleada para la obtención y caracterización de los polvos cerámicos piezoeléctricos. En una primera parte, se detallan los métodos utilizados para la síntesis de los materiales; en la segunda parte, se presentan las técnicas de caracterización utilizadas para la evaluación estructural, morfológica y medidas eléctricas.

La obtención de los polvos cerámicos se llevó a cabo mediante el método de síntesis de reacción de estado sólido (RES). La elección de este método se debe a que es simple y a que además es utilizado ampliamente para preparar estructuras perovskitas con diferentes composiciones para obtener piezoeléctricos libres de plomo con buenas propiedades. Dentro de los métodos de síntesis, la reacción en estado sólido ha sido ampliamente empleada en la preparación de piezocerámicos por su fácil escalamiento en la industria y bajo costo de producción.

Los polvos cerámicos seleccionados fueron los que se describen en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1. Polvos cerámicos seleccionados libre de plomo

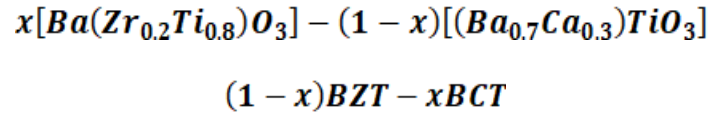
Abreviación	Formula química
BZT-BCT	$x[Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3] - (1 - x)[(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3]$
KNNS-BNKZ	$(1 - x)(K_{0.48}Na_{0.52})Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3 - xBi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}ZrO_3$

4.1.1. Materiales y reactivos.

En esta sección se describen los procedimientos y las etapas para realizar la síntesis de los polvos cerámicos BZT-BCT y KNNS-BNKZ. También se presentan los pasos a seguir para realizar la caracterización de los polvos cerámicos.

4.1.1.1. Polvos cerámicos BZT-BCT.

Para la síntesis del BZT – BCT se tiene la siguiente ecuación:



Y se trabajó con una proporción de $x = 0.50$

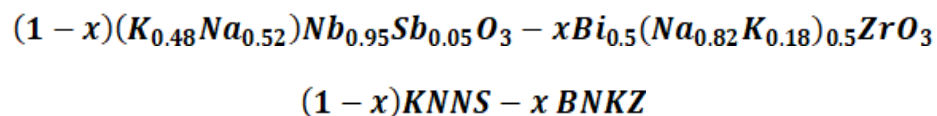
Los materiales que se utilizaron como materia prima para la síntesis de los polvos cerámicos de BZT – BCT fueron Carbonato de Bario (BaCO_3 , 99% de pureza), Zirconato de Bario (BaZrO_3 , 99.5% de pureza), Carbonato de Calcio (CaCO_3 , 98.5% de pureza) y Óxido de Titanio (TiO_2 , 99% de pureza) como compuesto de partida o precursores, todos suministrados por Sigma-Aldrich (Alemania), como se observa en la Figura 4.1.



Figura 4.1. Reactivos para los polvos cerámicos BZT-BCT.

4.1.1.2. Polvos cerámicos KNNS-BNKZ.

Para la síntesis del KNNS-BNKZ se tiene la siguiente ecuación:



Y se trabajó con una proporción de $x = 0.04$.

Los materiales que se utilizaron como materia prima para la síntesis de los polvos cerámicos de KNNS-BNKZ fueron Carbonato de Sodio (Na_2CO_3 , 99% de pureza), Carbonato de Potasio (K_2CO_3 , 99.5% de pureza), Óxido de Niobio (Nb_2O_5 , 98.5% de pureza), Óxido de Antimonio (Sb_2O_5 , 99% de pureza), Óxido de Bismuto (Bi_2O_3 , 99% de pureza) y Óxido de Zirconio (ZrO_2 , 99% de pureza) como compuesto de partida o precursores, todos suministrados por Sigma-Aldrich (Alemania), como se observa en la Figura 4.2.



Figura 4.2. Reactivos para los polvos cerámicos KNNS-BNKZ.

4.1.2. Síntesis de los polvos cerámicos por reacción en estado sólido (RES).

Este proceso consiste en pesar las materias primas iniciales de acuerdo con la estequiometría para luego homogeneizar éstas manualmente en un mortero de ágata. Posteriormente se introdujo la mezcla de los polvos en un jarro de polietileno de alta densidad con bolas de zirconio de 5 mm de diámetro y acetona por un tiempo de molienda de 24 horas a 180 rpm. Después de este proceso, las bolas de zirconio se retiraron y la mezcla resultante se secó a 150 °C durante 24 horas. Luego, la mezcla seca se calcinó a 900 °C durante 10 horas con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en crisoles de alúmina tapados. Por segunda vez la mezcla nuevamente se pasó por el molino por un tiempo de 12 horas y se secó nuevamente durante 24 horas. Después del segundo proceso de secado la mezcla se molió en un mortero de ágata para obtener un polvo fino, como se observa en la Figura 4.3.



Figura 4.3. Síntesis de los polvos cerámicos.

Los polvos calcinados fueron sinterizados utilizando el método de prensado en caliente, en inglés “hot-pressing” (HP). Para la preparación de cerámicas se procedió de la siguiente manera: se pesó aproximadamente 1 g de los polvos, se compactaron utilizando un molde de 12 mm de diámetro en una prensa, aplicando una presión uniaxial de 150 MPa, obteniendo una pastilla en verde con un espesor de aproximadamente 2 mm. Esta pastilla se colocó en un molde de alúmina, en el que se añadió alúmina en polvo y se utilizó un émbolo, también de alúmina, para presionar la pastilla; este montaje se introdujo en un horno de alta temperatura abierto, el cual se encontraba acoplado a una prensa hidrostática, como se observa en la Figura 4.4.



Figura 4.4. Molde de alúmina y equipo de prensado en caliente.

Para los polvos cerámicos BZT-BCT:

La temperatura del horno se subió a una velocidad de 3 °C/min, hasta la temperatura final deseada (1300 °C, 1350 °C y 1400 °C), al llegar a esa temperatura, se aplicó 60 MPa durante 1 hora. Una vez terminado el proceso, se enfrió el sistema hasta temperatura ambiente a 3 °C/min.

Para los polvos cerámicos KNNS-BNKZ:

La temperatura del horno se subió a una velocidad de 3 °C/min, hasta la temperatura final deseada (1000 °C, 1050 °C y 1100 °C), al llegar a esa temperatura, se aplicó 60 MPa durante 1 hora. Una vez terminado el proceso, se enfrió el sistema hasta temperatura ambiente a 3 °C/min.

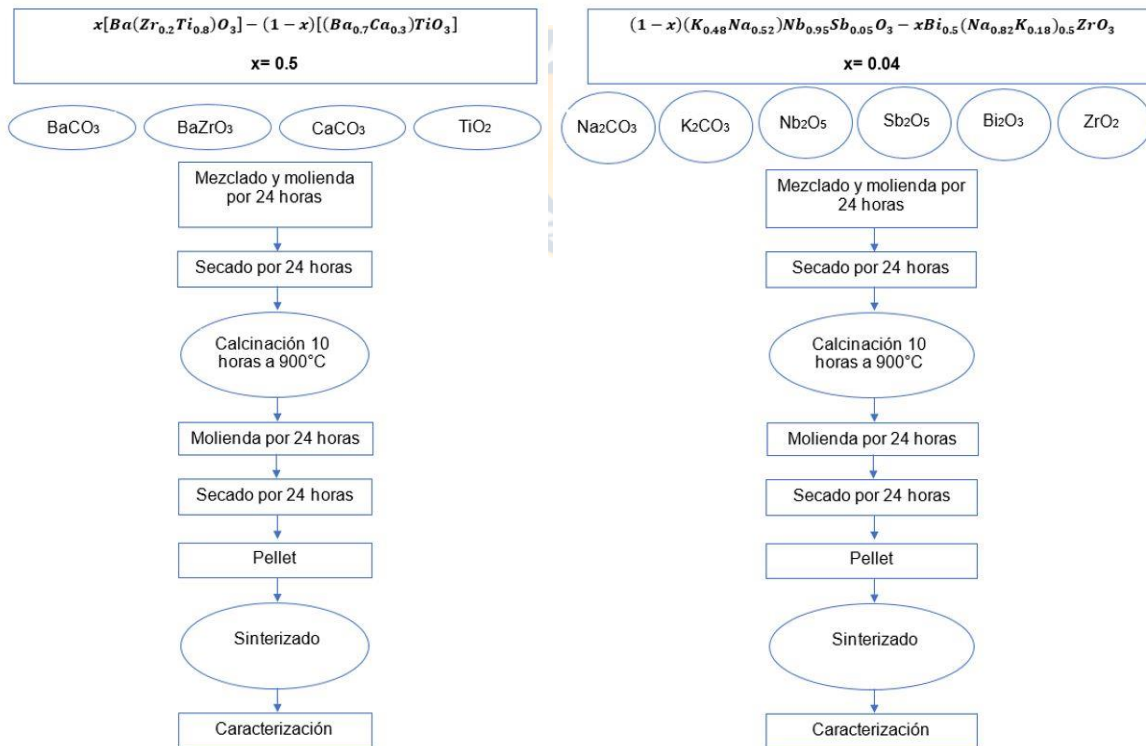


Figura 4.5. Esquema de la síntesis por reacción en estado sólido (RES) de las cerámicas BZT-BCT y KNNS-BNKZ.

Finalmente se seleccionó una temperatura de síntesis para cada polvo cerámico de acuerdo con la caracterización, y se fabricaron varios gramos del polvo cerámico para ser utilizado como relleno en una matriz polimérica.

Después del segundo proceso de secado, los polvos se comprimieron a mano en pellets y la sinterización de las muestras fue a 1350 °C para el BZT-BCT y de 1100 °C para el KNNS-BNKZ durante 3 horas a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Los pellets sinterizados se trituraron nuevamente a mano utilizando un mortero de ágata hasta llegar a un polvo fino, para posteriormente ser utilizados como carga en una matriz polimérica, como se observa en la Figura 4.6.

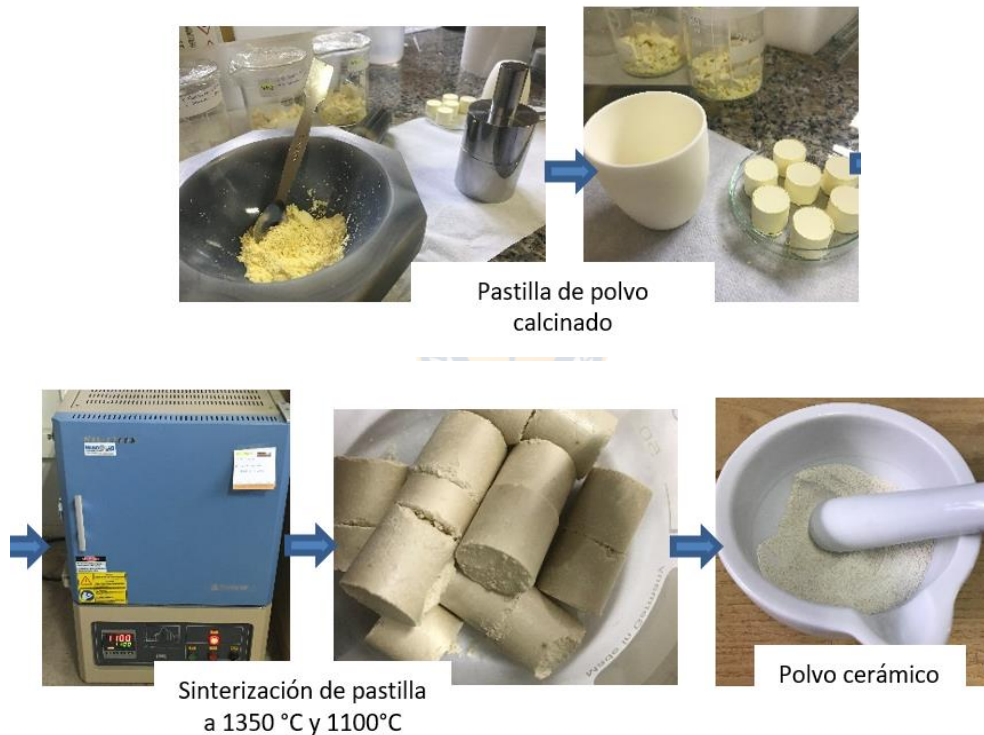


Figura 4.6. Síntesis de los polvos cerámicos.

4.2. Ensayos y Caracterización.

Difracción de rayos X (DRX).

Los espectros de difracción de rayos X se tomaron en el difractómetro Bruker Endeavor modelo D4/MAX-B. El difractómetro se operó a 20 mA y 40 kV con lámpara catódica de cobre ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$). El barrido de 2Θ fue de 20° a 70° con paso de $0.02^\circ/\text{min}$ y tiempo de conteo de 1 s.

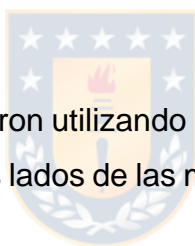
Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La caracterización morfológica de los polvos se realizó en un microscopio electrónico de barrido (Joel Model JSM 6300 LY) utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras de polvo se recubrieron por pulverización catódica con oro de aproximadamente 50 nm de espesor.

Caracterización dieléctrica.

Las muestras sinterizadas se pulieron utilizando papel de lija y se le puso electrodos aplicando pasta de plata en ambos lados de las muestras para las caracterizaciones eléctricas.

La permitividad dieléctrica se midió usando un medidor LCR de precisión (Agilent E4980A) para medir las partes reales e imaginarias de la permitividad dentro de un rango de frecuencia de 100 Hz a 1 MHz y un rango de temperatura de -120 a 120° C . Las mediciones a baja temperatura se llevaron a cabo utilizando un sistema criogénico de nitrógeno líquido que consta de un criostato bajo, un dedo frío, un controlador de temperatura (modelo Lake Shore 331) y una bomba de vacío.



4.3. Análisis y discusión de resultados.

4.3.1. Difracción de rayos X (DRX).

La Figura 4.7 muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) a temperatura ambiente de los polvos cerámicos 0.5BZT-0.5BCT sinterizado a 1300 °C, 1350 °C y 1400 °C. De acuerdo con lo reportado en la literatura por Kumar y colaboradores los patrones DRX muestra señales típicas en $2\theta = 22^\circ$, 31° , 39° , 45° , 51° y 56° que corresponden a los planos (100), (101), (111), (200), (102) y (112), respectivamente [74][75][76]. Se puede observar que el patrón de los DRX de las muestras revela el desarrollo de una sola fase perovskita sin picos de fase secundaria. Los picos de los DRX son nítidos, lo que indica una buena homogeneidad y cristalinidad de las muestras [28].

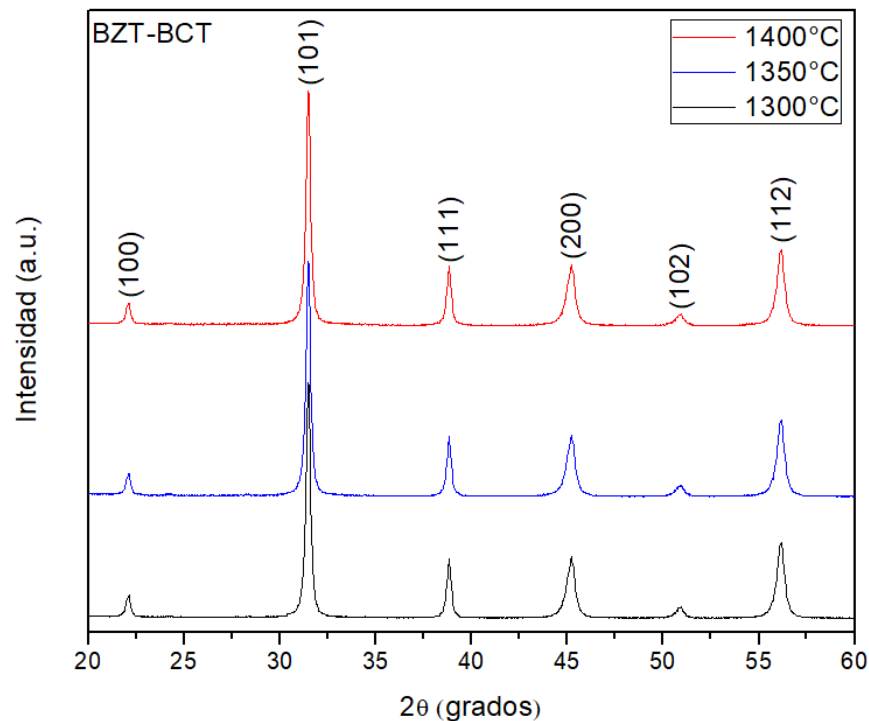


Figura 4.7. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de BZT-BCT.

La Figura 4.8 muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) a temperatura ambiente de los polvos cerámicos 0.96KNNS-0.04BNKZ sinterizado a 1000°C, 1050 °C y 1100 °C. De acuerdo a lo reportado en literatura los patrones DRX muestran señales típicas en $2\theta = 22^\circ, 31^\circ, 45^\circ, 51^\circ$ y 56° que corresponden a los planos (100), (110), (200), (210) y (211), respectivamente [33][35]. Se puede observar que todos los polvos cerámicos presentan una fase perovskita pura, lo que indica que existe una solución sólida estable. En la literatura se ha reportado que para el sistema de $x=0.04$ en el rango de 2θ de 44° a 47° hay presencia de dos picos que demuestran que los polvos cerámicos experimentan una transición desde fase la ortorrómbica a la tetragonal. Por otra parte, en los patrones presentados se observa una fase pseudo-cúbica que corresponde al sistema 0.96KNNS-0.04BNKZ [77].

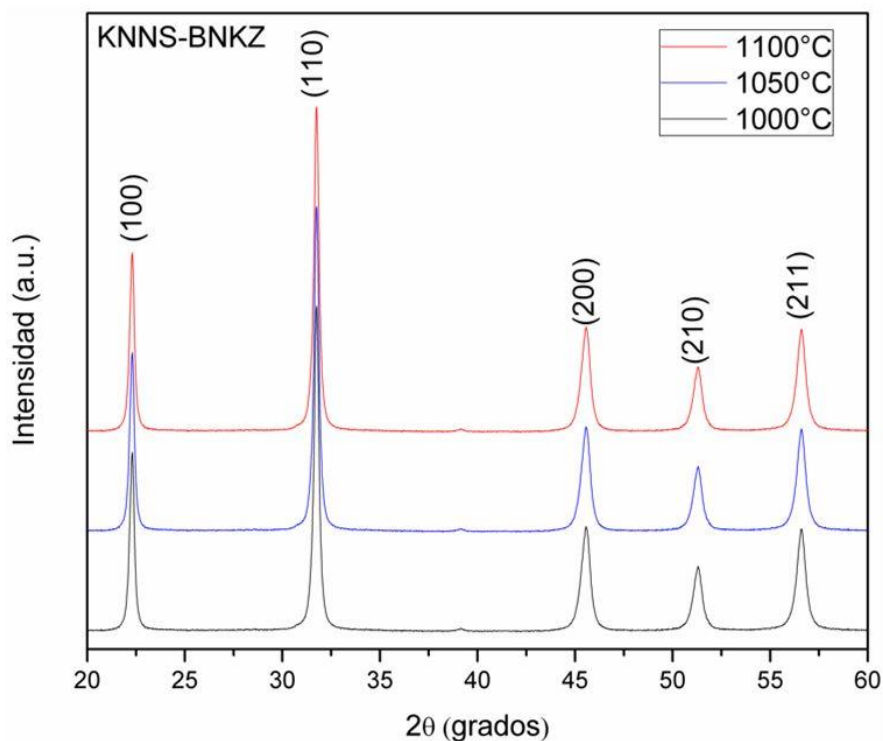


Figura 4.8. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de KNNS-BNKZ.

4.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La morfología del material se estudia mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), las muestras analizadas se encuentran en forma de polvos de la cerámica BZT-BCT. En la Figura 4.9 se muestran las imágenes respectivas de cada síntesis a las temperaturas a) 1300°C, b) 1350°C y c) 1400°C. En las imágenes se puede observar cómo las partículas son de diferente tamaño y de forma irregular lo que se debe al proceso de molienda a mano. Se observan numerosas partículas entre 0.05 y 0.1 μm y el resto se sitúa en el rango entre los 0.1 y 1 μm . La micrografía revela que las partículas más pequeñas corresponden a fragmentos de las partículas mayores. Esta morfología se debe a la dureza y fragilidad del material.

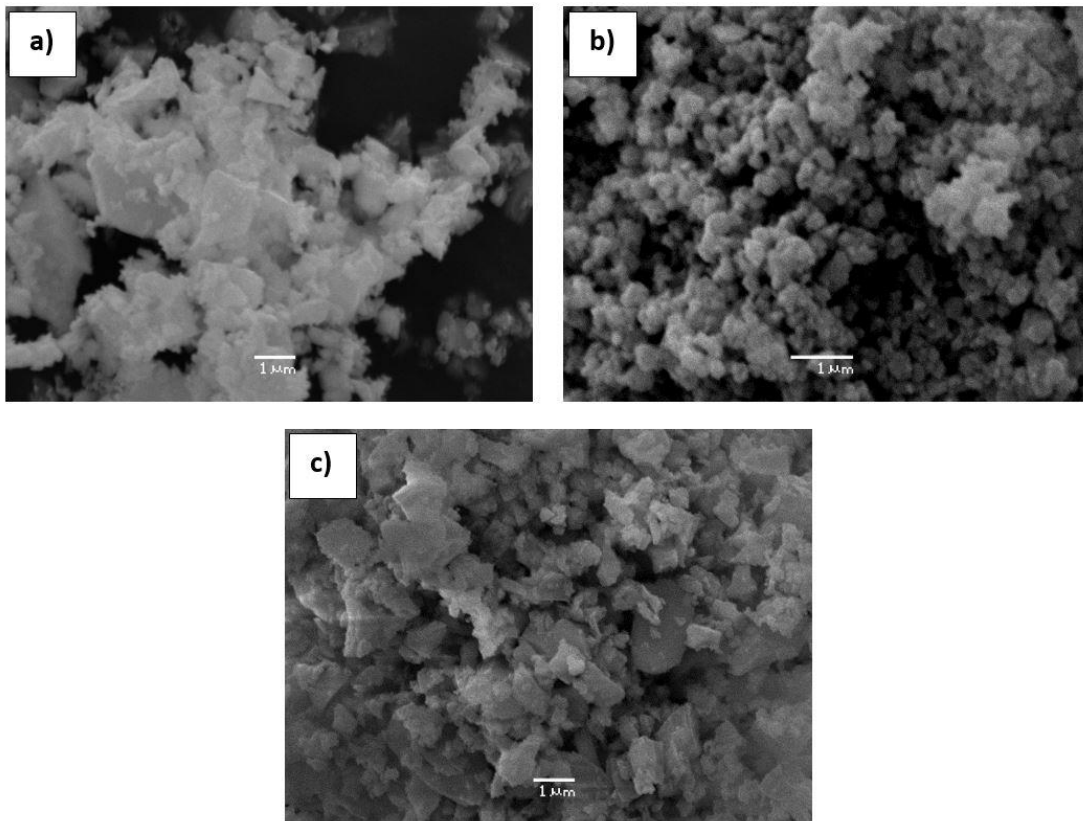


Figura 4.9. Imágenes MEB de los polvos cerámicos BZT-BCT sinterizada a) 1300 °C, b) 1350 °C y c) 1400 °C.

Al igual que en el caso anterior, la morfología del material se estudia mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), las muestras analizadas se encuentran en forma de polvos de la cerámica KNNS-BNKZ. En la Figura 4.10 se muestran las imágenes respectivas de cada síntesis a las temperaturas a) 1000 °C, b) 1050 °C y c) 1100 °C. En éstas, se puede observar numerosas partículas entre 0.05 y 0.1 μm , donde su tamaño es más homogéneo y pequeño que lo observado en la cerámica BZT-BCT. También se puede observar aglomeraciones de dichas partículas. Finalmente, las partículas tienen forma regular y no se aprecian fragmentos.

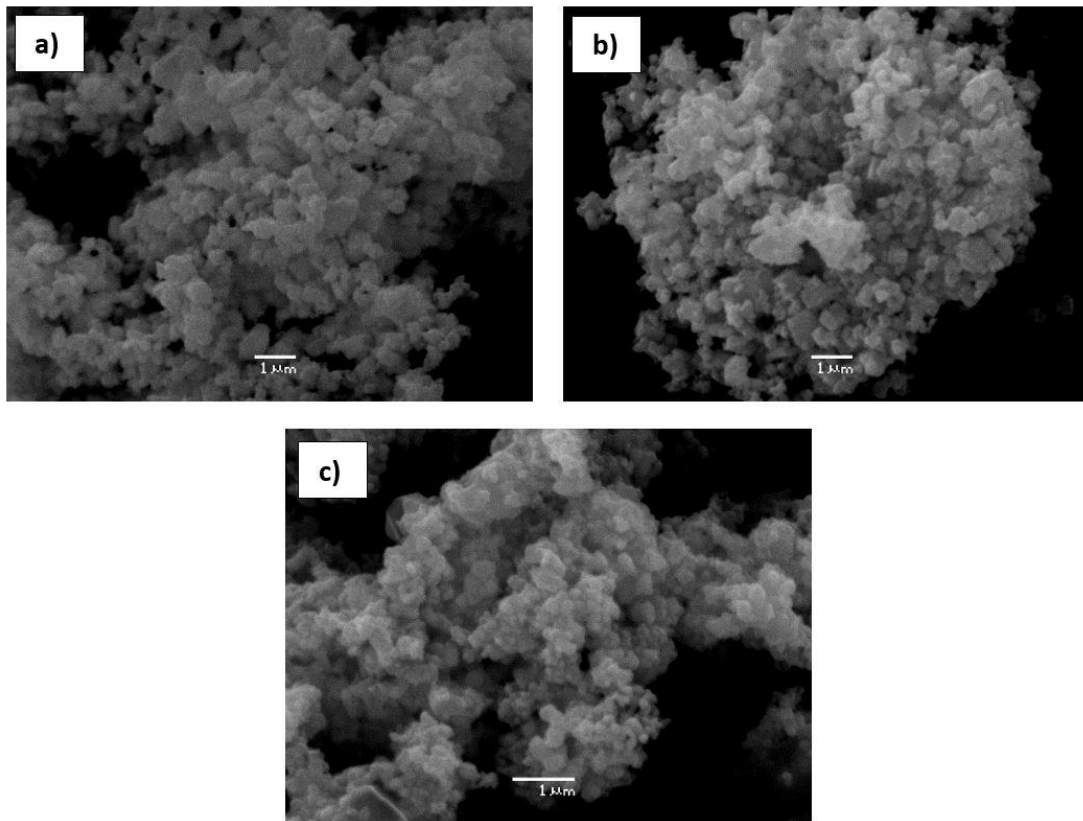


Figura 4.10. Imágenes MEB de los polvos cerámicos KNNS-BNKZ sinterizada a) 1000 °C, b) 1050 °C y c) 1100 °C.

4.3.3. Caracterización dieléctrica.

Constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la temperatura para el sistema 50BZT-50BCT.

En la Figura 4.11 se muestra la dependencia de la constante dieléctrica y pérdida dieléctrica en función de la temperatura a 1 kHz para las muestras del sistema 0.5BZT-0.5BCT sinterizado a 1300 °C, 1350 °C y 1400 °C. En la Figura 4.11 (a) se observa el comportamiento típico de un sistema ferroeléctrico, donde se puede observar la transición ferro-paraeléctrica del material a una temperatura llamada temperatura de Curie (T_c) [78]. Se puede observar para todas las muestras que la constante dieléctrica aumenta a medida que aumenta la temperatura hasta su T_c para luego comenzar a descender. Este valor máximo o T_c se encuentra en 109 °C, 112 °C y 116 °C respectivamente para cada muestra y su constante dieléctrica máxima es de 1019, 1035 y 1045.

Otro fenómeno que se puede observar, es que a mayor temperatura de sinterización la T_c aumenta ligeramente, esto se debe al efecto de alivio de tensión interno mediante el deslizamiento del límite de grano [28]. Por otro lado, tenemos que al aumentar la temperatura de sinterización la constante dieléctrica aumenta.

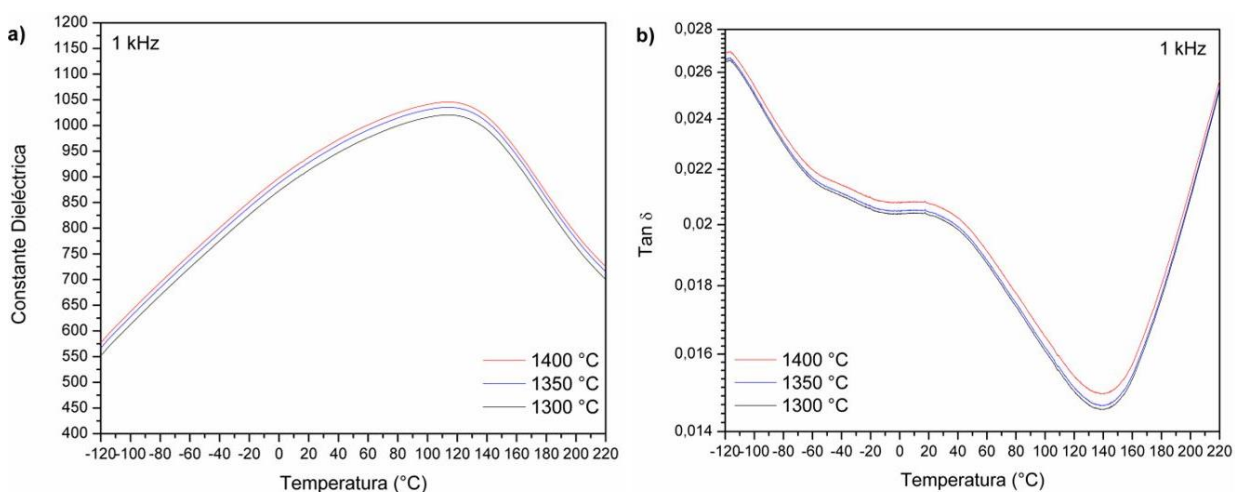


Figura 4.11. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la temperatura a 1 kHz de la cerámica BZT-BCT sinterizada a 1300 °C, 1350 °C y 1400 °C.

La Figura 4.11 (b) muestra la pérdida dieléctrica en función de la temperatura para la frecuencia de 1 kHz. Se puede observar que la pérdida dieléctrica disminuye a medida que aumenta la temperatura hasta 140 °C donde alcanza el valor más bajo de pérdida dieléctrica ~ 0.015 , luego a partir de 140 °C la pérdida dieléctrica comienza a aumentar a medida que se sigue incrementando la temperatura. Esto puede deberse al aumento de la movilidad de los iones y las imperfecciones en el material [28][30]. Otro fenómeno que se puede observar en esta gráfica es que exhibe una transición de dos fases en respuesta a la temperatura, la romboédrica-tetragonal (TR-T) en 20 °C y la tetragonal-cúbica o T_c a 140 °C [78].

Constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) en función de la frecuencia para el sistema 50BZT-50BCT.

En la Figura 4.12 se muestra la dependencia de la constante dieléctrica y pérdida dieléctrica en función de la frecuencia entre 100 Hz – 1 MHz, para las muestras del sistema 0.5BZT-0.5BCT sinterizado a 1300 °C, 1350 °C y 1400 °C. En la Figura 4.12 (a) se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de sinterización aumenta la constante dieléctrica, esto se atribuye al aumento en el tamaño de grano. El aumento en el tamaño de grano conduce a una disminución en el grosor de la capa límite de grano relativamente más aislante y, por lo tanto, el valor de la constante dieléctrica aumenta con el aumento del tamaño de grano [30].

Con respecto a la dependencia de la frecuencia, se puede observar que el valor de la constante dieléctrica disminuye a medida que aumenta la frecuencia para todas las muestras. Esto es debido a la polarización, cuando se aumenta la frecuencia la polarización disminuye [79]. La polarización de un material dieléctrico es la suma de las contribuciones de las polarizaciones dipolar, electrónica, iónica e interfacial. A bajas frecuencias, todas las polarizaciones responden fácilmente al campo eléctrico variable en el tiempo, pero a medida que aumenta la frecuencia del campo eléctrico, la polarización neta del material disminuye, lo que conduce a una disminución en el valor de la constante dieléctrica [80].

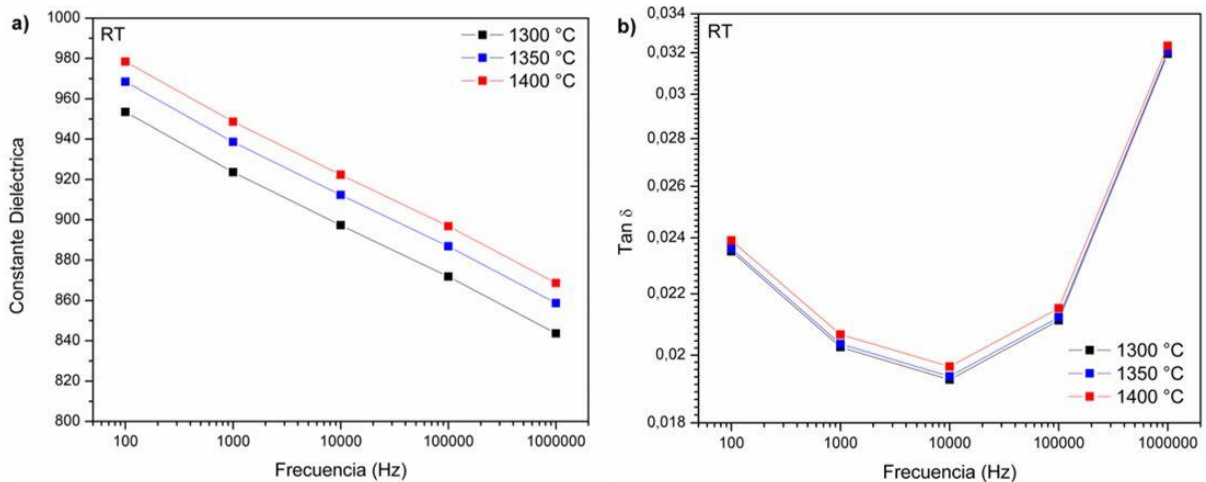


Figura 4.12. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) en función de la frecuencia a RT de la cerámica BZT-BCT sinterizada a 1300 °C, 1350 °C y 1400 °C.

En la Figura 4.12 (b) se puede observar la pérdida dieléctrica a temperatura ambiente para todas las muestras en donde a medida que se aumenta la frecuencia la pérdida dieléctrica va disminuyendo hasta un valor de ~ 0.019 para la frecuencia de 10 kHz y luego con el continuo aumento de frecuencia la pérdida dieléctrica aumenta considerablemente hasta 1 MHz llegando a un valor de ~ 0.032 como se observa en las muestras sinterizadas a 1300 °C, 1350 °C y 1400 °C, respectivamente.

Constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) en función de la temperatura para el sistema 0.96KNNS-0.04BNKZ.

En la Figura 4.13 se muestra la dependencia de la constante dieléctrica y pérdida dieléctrica en función de la temperatura a 1 kHz para las muestras del sistema 0.96KNNS-0.04BNKZ sinterizado a 1000 °C, 1050 °C y 1100 °C. En la Figura 4.13 (a) se puede observar para todas las muestras que la constante dieléctrica aumenta a medida que aumenta la temperatura, en las muestras no se puede apreciar la temperatura de Curie como en el caso de las muestras BZT-BCT, esto se debe a que en el sistema KNNS-BNKZ la T_c se encuentra a una mayor temperatura de la que fue medida, pero de acuerdo a lo reportado en literatura por el autor Wu y

colaboradores [77], la T_c está alrededor de 230 °C para el sistema 0.96KNNZ-0.04BNKZ. Al igual que en la cerámica anterior se tiene que al aumentar la temperatura de sinterización la constante dieléctrica aumenta.

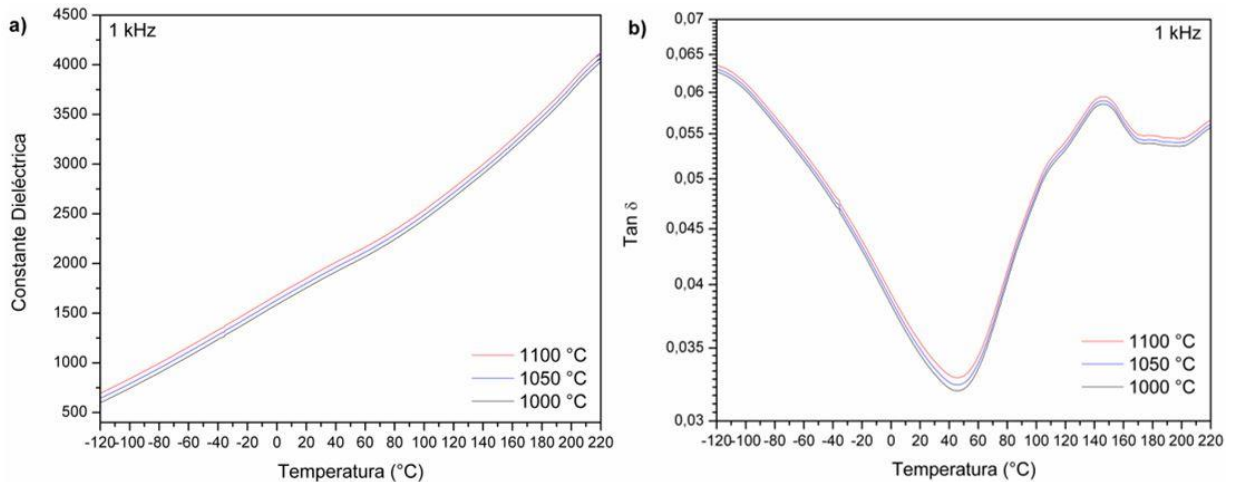


Figura 4.13. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la temperatura a 1 kHz de la cerámica KNNS-BNKZ sinterizada a 1000 °C, 1050 °C y 1100 °C.

La Figura 4.13 (b) muestra la pérdida dieléctrica en función de la temperatura para la frecuencia de 1 kHz. Se puede observar que la pérdida dieléctrica disminuye a medida que aumenta la temperatura hasta 50 °C donde alcanza el valor más bajo de pérdida dieléctrica ~ 0.032 , luego a partir de 50 °C la pérdida dieléctrica comienza a aumentar a medida que se sigue incrementando la temperatura hasta 140 °C con una pérdida dieléctrica de ~ 0.059 , finalmente la pérdida dieléctrica decrece ligeramente hasta 180 °C y posteriormente comienza a subir. Al igual que en el caso anterior esto se debe al aumento de la movilidad de los iones y las imperfecciones en el material de acuerdo a la literatura [81].

Constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la frecuencia para el sistema 0.96KNNS-0.04BNKZ.

En la Figura 4.14 se muestra la dependencia de la constante dieléctrica y pérdida dieléctrica en función de la frecuencia entre 100 Hz – 1 MHz, para las muestras del sistema 0.96KNNS-0.04BNKZ sinterizado a 1000 °C, 1050 °C y 1100 °C. En la Figura 4.14 (a) se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de sinterización aumenta la constante dieléctrica, esto se atribuye al aumento en el tamaño de grano y con respecto a la dependencia de la frecuencia se puede observar que el valor de la constante dieléctrica disminuye a medida que aumenta la frecuencia para todas las muestras. Este fenómeno fue explicado para el caso del BZT-BCT.

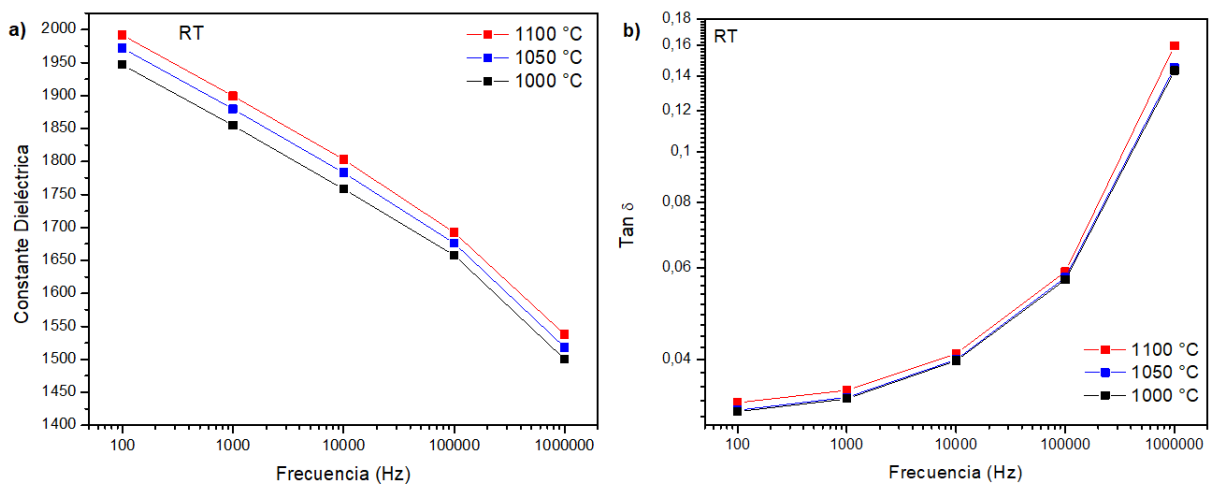


Figura 4.14. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') en función de la temperatura a 1 kHz de las cerámicas 0.50BZT-0.50BCT y 0.96KNNS-0.04BNKZ sinterizada a 1350 °C y 1100 °C.

En la Figura 4.14 (b) se puede observar la pérdida dieléctrica a temperatura ambiente para todas las muestras, en donde a medida que se aumenta la frecuencia la pérdida dieléctrica va aumentando, llegando a un valor de ~ 0.16 para la cerámica sinterizada a 1100 °C y ~ 0.14 para las otras dos cerámicas sinterizadas a 1050 °C y 1000 °C a la frecuencia de 1 MHz.

Comparación de BZT-BCT y KNNS-BNKZ.

En la Figura 4.15 se tiene la constante dieléctrica de las cerámicas 0.50BZT-0.50BCT sinterizada a 1350 °C y 0.96KNNS-0.04BNKZ sinterizada a 1100 °C para un 1 kHz en función de la temperatura. Se puede observar que existe gran diferencia en el valor de la constante dieléctrica entre ambas cerámicas, además de tener diferente temperatura de Curie, para el caso de la cerámica 0.50BZT-0.50BCT es de 112 °C y en el caso de 0.96KNNS-0.04BNKZ no se observa ya que se encuentra a una mayor temperatura. Finalmente, a temperatura ambiente se tiene que la constante dieléctrica para la cerámica 0.50BZT-0.50BCT es de ~951 y para la cerámica 0.96KNNS-0.04BNKZ es ~1938.

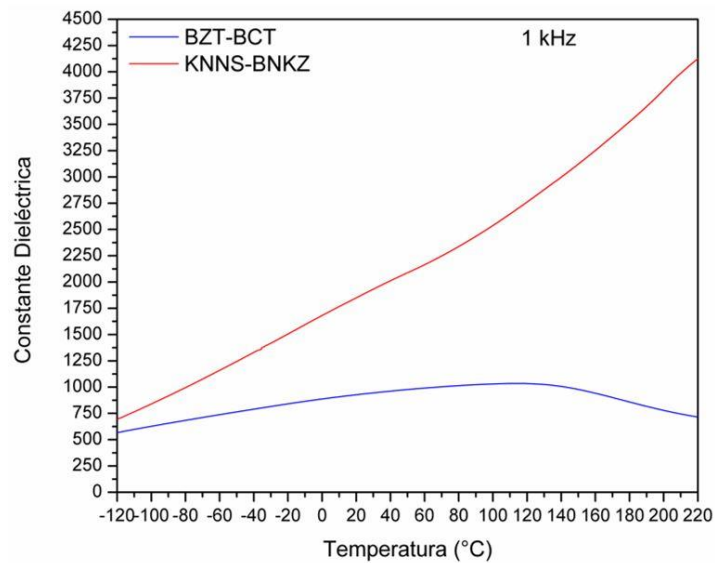


Figura 4.15. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') en función de la temperatura a 1 kHz de las cerámicas 0.50BZT-0.50BCT y 0.96 KNNS-0.04BNKZ sinterizada a 1350 °C y 1100 °C, respectivamente.

4.3.4. Conclusión.

La obtención de los polvos cerámicos por reacción en estado sólido da como resultados un proceso simple de reproducir y económico. Los patrones de difracción de rayos X muestra para cada polvo cerámico una fase perovskita pura, lo que indica que existe una solución sólida estable.

Los resultados de propiedades dieléctricas de las cerámicas nos muestran que el KNNS-BNKZ posee una mayor constante dieléctrica que el BZT-BCT. A temperatura ambiente y 1 kHz se tiene que la constante dieléctrica para la cerámica KNNS-BNKZ es ~ 1938 y para la cerámica BZT-BCT es de ~ 951 . También nos muestra que el KNNS-BNKZ posee una mayor temperatura de Curie superior a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ y que el BZT-BCT tiene una temperatura de Curie en $112\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La pérdida dieléctrica $\tan \delta$ indica la disipación de energía eléctrica en el dieléctrico, es decir, parte de la energía es conducida. Este efecto sólo es apreciable a altas frecuencias, sin embargo, es un indicador de la calidad del material. A temperatura ambiente y 1 kHz se tiene una pérdida dieléctrica para la cerámica KNNS-BNKZ menor a ~ 0.035 y para la cerámica BZT-BCT menor a ~ 0.022 .

5. CAPÍTULO 5: CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS PVDF Y PDMS.

Los polímeros más utilizados como matrices para la fabricación de compuestos cerámicos-polímeros son el polifluoruro de vinilideno (PVDF) y el polidimetilsiloxano (PDMS). Los polímeros fueron procesados en dos formas en el caso del PVDF, por mezclado en fundido (melt-mixing) a través de un reómetro de toque (simulación de una extrusión) y por fundido en solvente (solution casting), y para el caso del PDMS sólo se utilizó el proceso fundido en solvente (solution casting).

5.1. Materiales y reactivos.

Los polímeros utilizados fueron el polifluoruro de vinilideno (PVDF) en polvo de peso molecular promedio de ~ 534,000 y el solvente N, N-dimetilformamida (DMF) ambos suministrado por Sigma-Aldrich, Alemania. El segundo polímero corresponde a polidimetilsiloxano (PDMS) con su agente de curado ambos suministrado por Sylgard 184, Dow Corning, MI, USA, como se observa en la Figura 5.1.

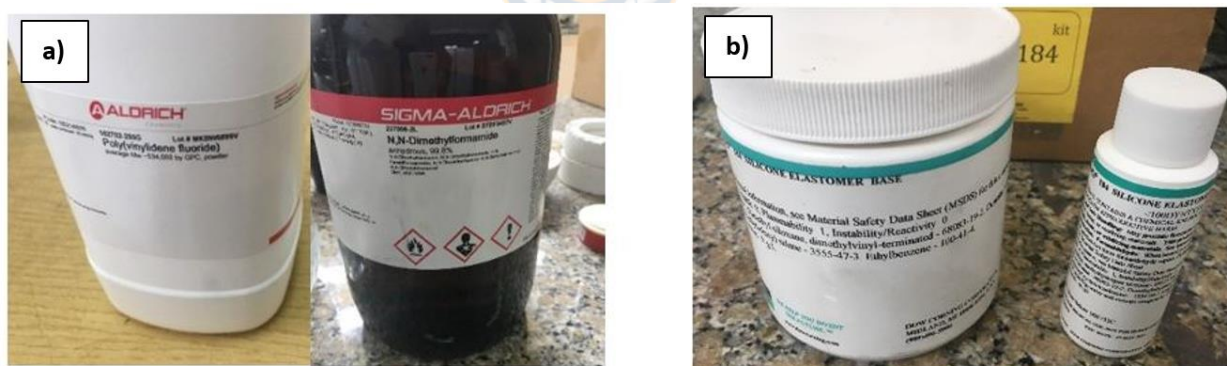


Figura 5.1. a) Polifluoruro de vinilideno (PVDF) y el solvente N, N-dimetilformamida (DMF), b) Polidimetilsiloxano (PDMS) y su agente de curado.

5.2. Fabricación por mezclado en fundido (melt-mixing).

Fabricación del polímero PVDF por reómetro de torque (extrusión).

Para la preparación del polímero se utilizó 50 gramos de polifluoruro de vinilideno (PVDF) sin solvente. El PVDF en polvo se vertió directamente en un reómetro de par (Brabender GmbH & Co. KG modelo 835205). La mezcla se realizó a 200 °C durante 10 min a una velocidad de cizallamiento de 60 rpm. La mezcla se cortó en pedazos pequeños, luego se le dio forma de película delgada a través de una prensa hidráulica Lab-Tech (modelo LP 20 B) a una temperatura de 200 °C durante 5 min a 70 bares con un tiempo de precalentamiento y enfriamiento de 15 min y 1 min, respectivamente. Se obtuvo una película delgada de 0.1 mm de espesor. La muestra fue cortada en rectángulos de 10 x 10 mm para posteriormente ser caracterizada, como se observa en la Figura 5.2.

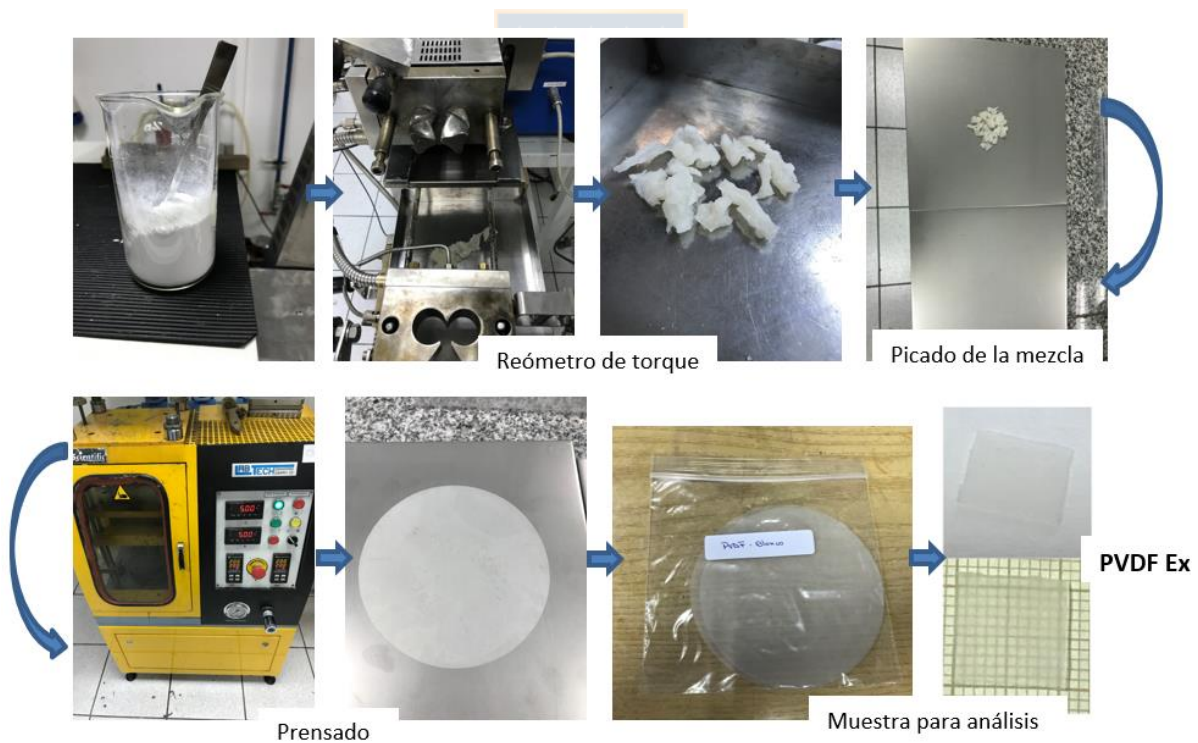


Figura 5.2. Esquema de obtención de películas delgadas por mezclado en fundido (extrusión) de PVDF.

5.3. Fabricación por mezclado en solución (solution casting).

Fabricación del polímero PVDF por solución.

Para la preparación del polímero se utilizó 1 gramo de polifluoruro de vinilideno (PVDF) y 10 ml de N, N-dimetilformamida (DMF) como solvente, ambos se vertieron en un vaso precipitado directamente y se dejó en un baño ultrasónico a 60 °C durante 30 min hasta que la solución quedó completamente homogénea y transparente. Posterior, la mezcla se vertió en una placa petri y se colocó en una estufa a 60 °C por 1 hora para lograr evaporar el solvente y luego se subió la temperatura a 150 °C por 24 horas para el secado de la muestra. Se obtuvo una película delgada de 0.08 mm de espesor. La muestra fue cortada en rectángulos de 10 x 10 mm para posterior ser caracterizada, como se observa en la Figura 5.3.



Figura 5.3. Esquema de obtención de películas delgadas por mezclado en solvente de PVDF.

Fabricación del polímero PDMS por solución.

Para la preparación del polímero se utilizó una relación de 10:1. Se pesaron 10 gramos de polidimetilsiloxano (PDMS) y un 1 gramo de agente de curado. La mezcla se vertió en un vaso precipitado y se revolvió con una vara de vidrio para mezclar homogéneamente y sacar las burbujas. Posterior, la mezcla se vertió en una placa Petri y se dejó 12 horas a temperatura ambiente para luego ser colocada en una estufa a 80 °C por 1 hora para lograr el completo secado de la muestra. Se obtuvo una película delgada con 0.1 mm de espesor. La muestra fue cortada en rectángulos de 10 x 10 mm para posteriormente ser caracterizada, como se observa en la Figura 5.4.

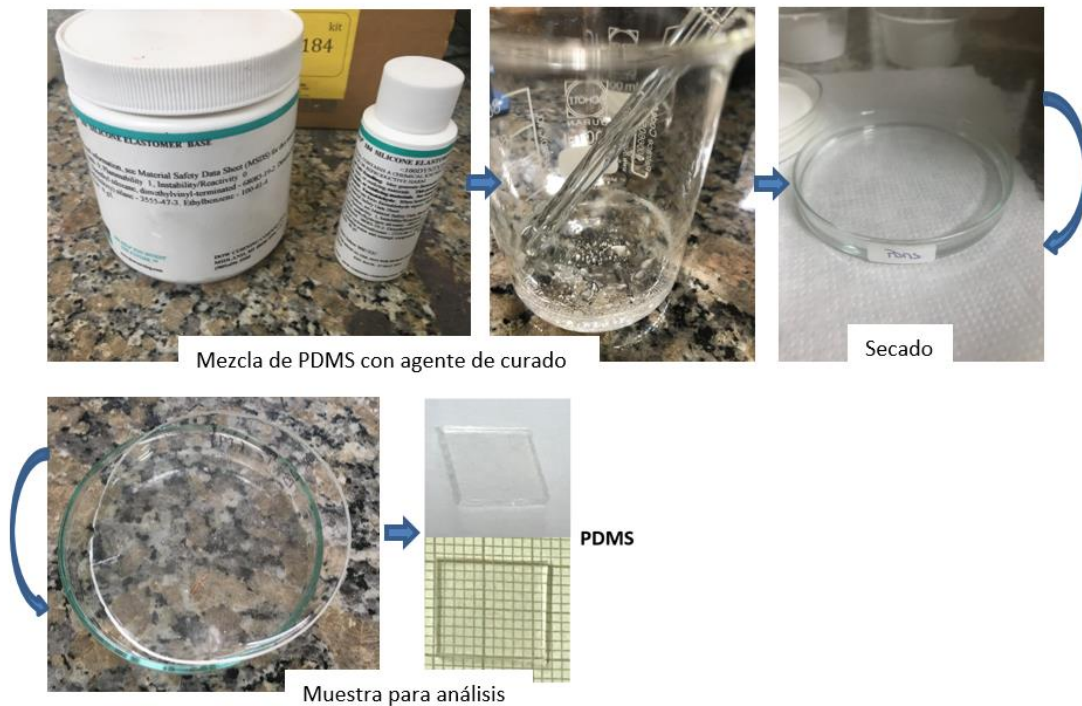


Figura 5.4. Esquema de obtención de películas delgadas por mezclado en solución de PDMS.

5.4. Ensayos y Caracterización.

Difracción de rayos X (DRX).

Los espectros de difracción de rayos X se tomaron en el difractómetro Bruker Endeavor modelo D4/MAX-B. El difractómetro se operó a 20 mA y 40 kV con lámpara catódica de cobre ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$). El barrido de 2Θ fue de 20° a 80° con paso de $0.02^\circ/\text{min}$ y tiempo de conteo de 1s.

Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La caracterización morfológica del polvo se realizó en un microscopio electrónico de barrido (Joel Model JSM 6300 LY) utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras de polvo se recubrieron por pulverización catódica con oro de aproximadamente 50 nm de espesor.

Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico se realizó utilizando el equipo NETZSCH modelo TG 209F3. Se utilizó 15 mg de muestra aproximadamente, el ciclo de calentamiento fue en el rango de $25 - 600^\circ\text{C}$. La velocidad de calentamiento fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Las muestras se analizaron en crisoles de aluminio y se utilizó atmósfera de nitrógeno.

Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El análisis calorimétrico mide el calor involucrado cuando se somete una muestra a un calentamiento o enfriamiento. Los cambios de energía están relacionados con transiciones de fase o reacciones químicas como oxidación o descomposición.

Los análisis de DSC se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido marca NETZSCH, modelo DSC 204F1. Las muestras se colocaron en crisoles de aluminio sellados y se utilizó 15 mg de muestra aproximadamente. El ciclo de calentamiento fue de 25 a 300°C , a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en atmósfera de nitrógeno.

Caracterización dieléctrica.

A las muestras fabricadas se les puso electrodos de oro a través de sputtering o pulverización catódica con el equipo BAL-TEC SCD 050, en ambos lados para las caracterizaciones eléctricas, como se observa en la Figura 5.6. Se realizaron medidas de las componentes real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad en función de la temperatura, a diferentes frecuencias y en modo dinámico durante un ciclo de calentamiento/enfriamiento. Para obtener la medida de las pérdidas dieléctricas se usa la tangente del ángulo de pérdidas ($\tan \delta$), que depende de la parte imaginaria y real.

La permitividad dieléctrica se midió usando un medidor LCR de precisión (Agilent E4980A) para medir las partes reales e imaginarias de la permitividad dentro de un rango de frecuencia de 100 Hz a 1 MHz y un rango de temperatura de -120 a 120 ° C. Las mediciones a baja temperatura se llevaron a cabo utilizando un sistema criogénico de nitrógeno líquido que consta de un criostato bajo, un dedo frío, un controlador de temperatura (modelo LakeShore 331) y una bomba de vacío, como se observa en la Figura 5.5.



Figura 5.5. Sistema y equipamiento para mediciones eléctricas.

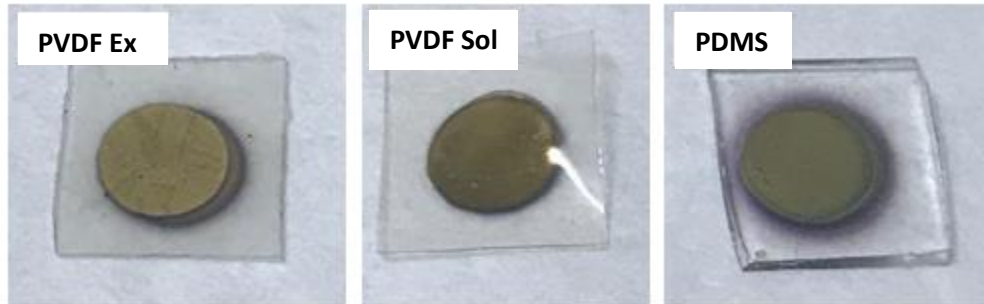


Figura 5.6. Muestras con electrodos para mediciones eléctricas.

Caracterización ferroeléctrica.

Después de completar los estudios dieléctricos, al mismo conjunto de muestras se le caracterizaron las propiedades ferroeléctricas. La adquisición de estas curvas se obtuvo a partir de la aplicación de ondas sinusoidales de voltaje, utilizando un generador de funciones modelo HP 3325B, el cual permite seleccionar las frecuencias de medida (0.01, 0.1 y 1 Hz), con una amplitud de 10 kV; la variación de la corriente sobre la muestra se recoge y se amplifica utilizando un amplificador TREK modelo 10/40. Los resultados mostrados en esta tesis corresponden a las medidas realizadas a 0.1 Hz a temperatura ambiente, como se observa en la Figura 5.7.

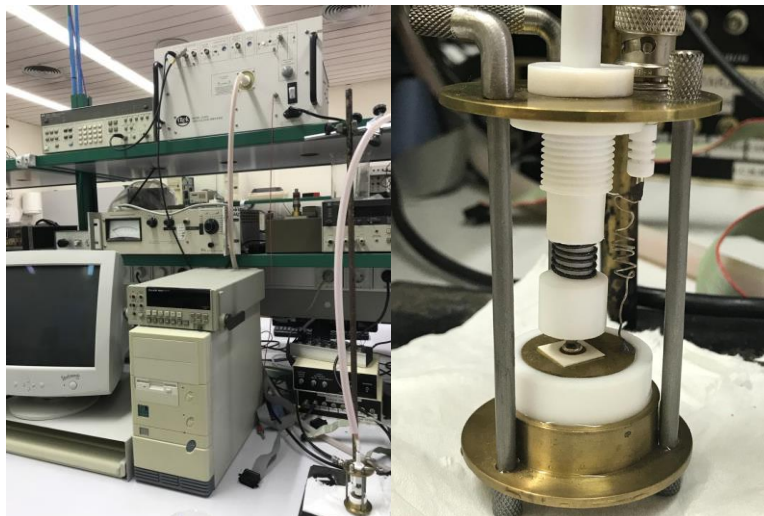


Figura 5.7. Equipo para medir ciclo de histéresis.

5.5. Análisis y discusión de resultados.

5.5.1. Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 5.8 se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX) a temperatura ambiente, del polímero PVDF puro fabricado por extrusión y solución. En la Figura 5.8 (a) se puede observar el patrón DRX de la muestra PVDF por extrusión con picos típicos en $2\theta = 17.7^\circ$, 18.4° , 19.8° , 26.7° , 35.8° y 38.7° , respectivamente. En general, las señales observadas en $2\theta = 17.7^\circ$, 18.4° , 19.8° y 35.8° se asignan a los planos (100), (020), (110) y (200) de la fase α del PVDF [47][82]. Las señales en $2\theta = 26.7^\circ$ y 38.8° se les asignan a los planos (022) y (211) de la fase γ de PVDF. Además, las señales de DRX alrededor de $2\theta \sim 19^\circ$ puede ser una combinación de picos de las fases α y γ juntas [83].

En la Figura 5.8 (b) se puede observar el patrón DRX de la muestra del PVDF por solución con picos típicos en $2\theta = 18.5^\circ$, 20.8° , 26.6° , 36.5° y 39.2° . En general, las señales observadas en $2\theta = 18.5^\circ$ y 39.2° se asignan a los planos (020) y (002) de la fase α y $2\theta = 26.6^\circ$ se le asigna el plano (022) de la fase γ del PVDF. Las señales en $2\theta = 20.8^\circ$ y 36.5° se asignan a los planos (110) y (020) de la fase β de PVDF [84].

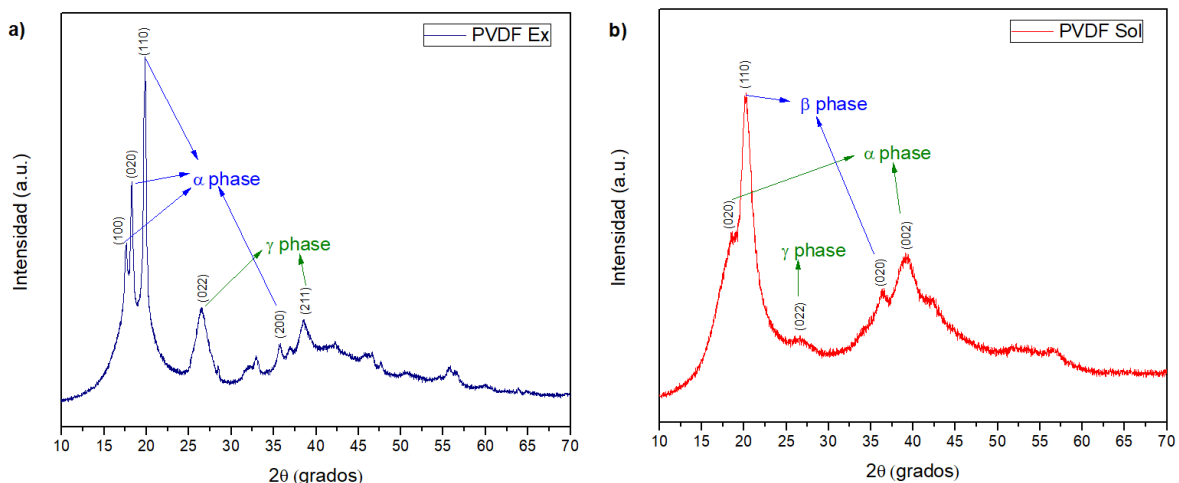


Figura 5.8. Patrones de difracción de rayos X (DRX) del polímero PVDF fabricado por a) extrusión y b) solución.

En la Figura 5.9, se muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) a temperatura ambiente del polímero PDMS puro fabricado por solución. Se puede observar en el patrón de DRX dos picos típicos ubicados en $2\theta = 12.8^\circ$ y 22.6° , el primer pico se observa más definido y angosto, el segundo pico es más ancho y presenta una menor definición e intensidad, esto es debido a una estructura predominantemente amorfa del polímero [85].

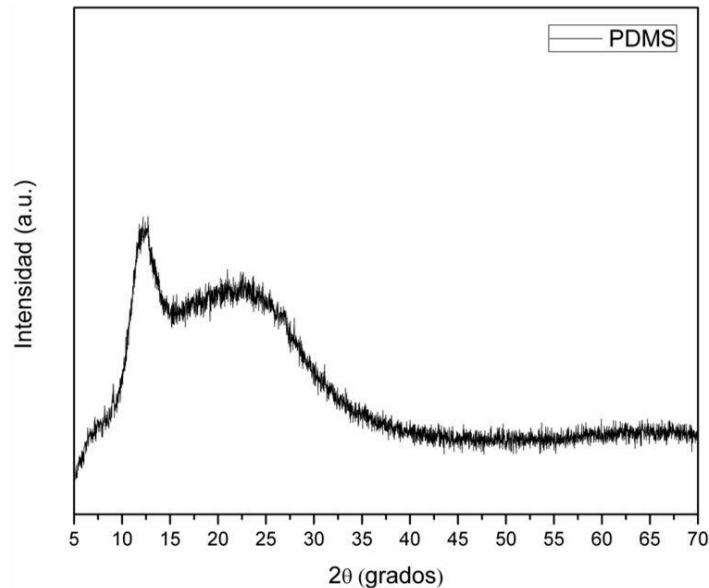


Figura 5.9. Patrón de difracción de rayos X (DRX) del polímero PDMS fabricado por solución.

5.5.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Las películas delgadas de los diferentes polímeros fueron examinadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) para posteriormente determinar la dispersión y distribución de las partículas cerámicas BZT-BCT y KNNS-BNKZ en los polímeros. Además, para el caso del polímero PVDF se estudió si existe diferencia en la morfología al ser fabricado por dos métodos diferentes. En las imágenes se observa micrografías con fractura transversal para examinar el interior de las películas y la superficie de éstas.

En la Figura 5.10 se presentan las micrografías de la fractura y la superficie de la película delgada del polímero PVDF fabricado por extrusión. En la Figura 5.10 (a) y (b) se puede observar la fractura transversal de la muestra, en ambas imágenes se aprecia buena homogeneidad en el polímero y no se visualizan poros al interior de la muestra. En las imágenes (c) y (d) se puede ver la superficie de la muestra, la superficie tampoco presenta poros, pero se puede apreciar en la superficie una rugosidad debido al proceso de moldeo por prensado en caliente.

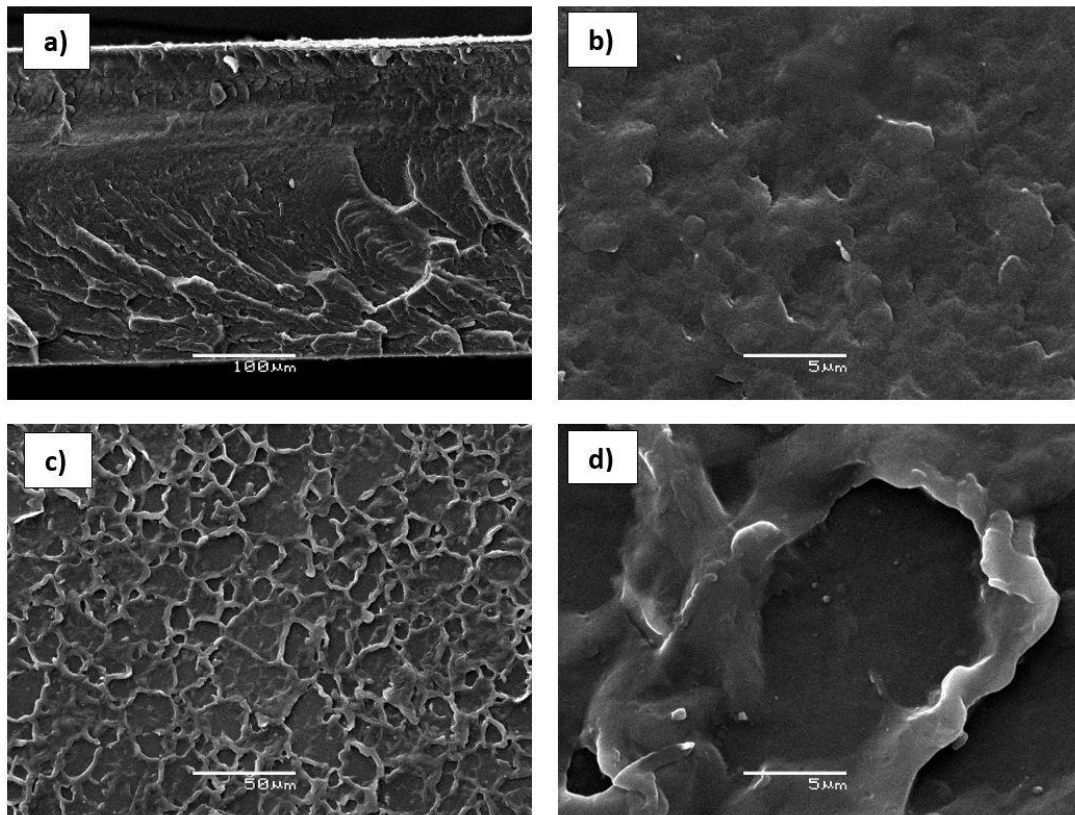


Figura 5.10. Imágenes MEB del polímero PVDF fabricado por extrusión a) y b) fractura a 220x y 5000x c) y d) superficie a 500x y 5000x.

En la Figura 5.11 se presentan las micrografías de la fractura y la superficie de la película delgada del polímero PVDF fabricado por solución. En la Figura 5.11 (a) y (b) se puede observar la fractura transversal de la muestra, en ambas imágenes se aprecia buena homogeneidad en el polímero y no se visualizan poros al interior de la muestra. En las imágenes (c) y (d) se puede observar la superficie de la muestra, donde es claro que existe una diferencia en la superficie con respecto al método

anterior, en la imagen (d) con un círculo rojo se puede apreciar claramente la formación de poros en la superficie de tamaño entre 0.01 a 1 μm , también se puede observar en ambas imágenes (c) y (d) la formación de aglomerados un tanto esféricos o esferulítica de tamaño entre 1 a 10 μm , que podría repercutir de manera significativa en las propiedad eléctricas, mecánicas y piezoeléctricas [86]. La cinética de cristalización de la fase α del PVDF se caracteriza por un crecimiento esferulítico con una nucleación heterogénea, y por lo general los diámetros de esferulita están en el rango de 10 a 100 μm , dependiendo de la temperatura de cristalización [87].

De acuerdo con el autor Firmino Mendes y colaboradores [88], las esferulítica presente en el polímero PVDF tienden a desaparecer con la incorporación y aumento del contenido de cerámica.

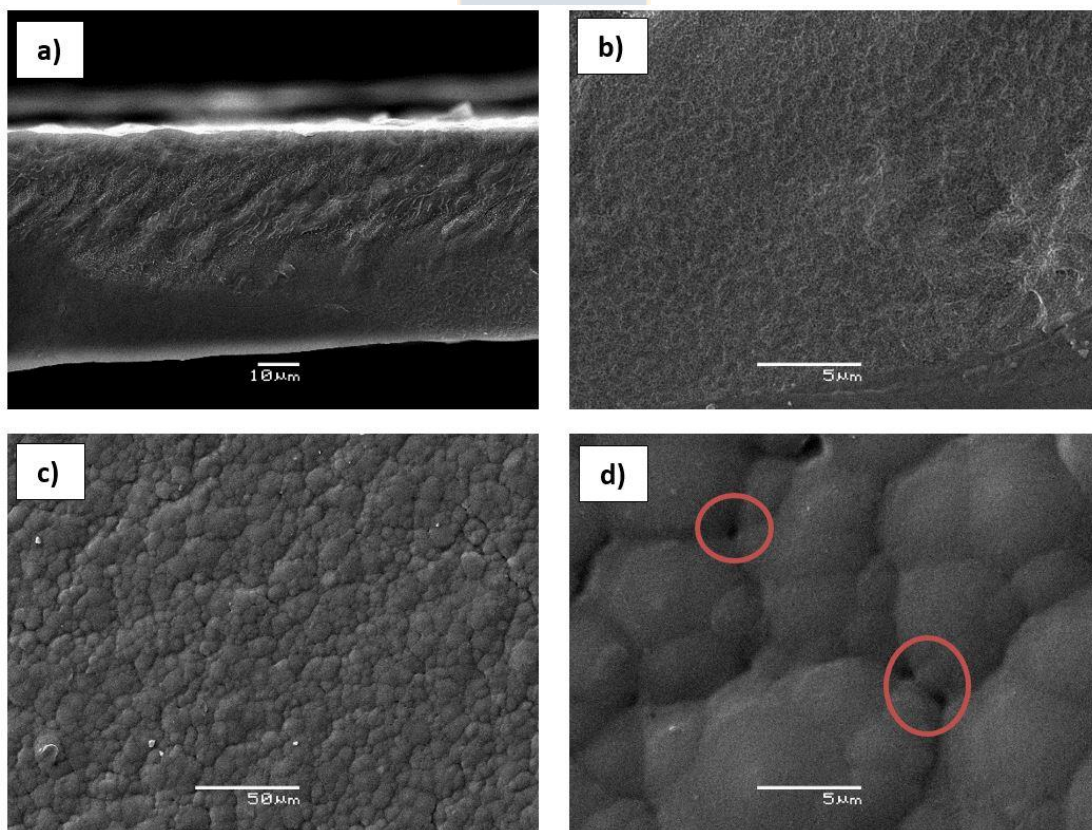


Figura 5.11. Imágenes MEB del polímero PVDF fabricado por solución a) y b) fractura a 1000x y 5000x c) y d) superficie a 500x y 5000x.

En la Figura 5.12 se presentan las micrografías de la fractura y la superficie de la película delgada del polímero PDMS fabricado por solución. En la Figura 5.12 (a) y (b) se puede observar la fractura transversal de la muestra, en ambas imágenes se aprecia buena homogeneidad en el polímero y no se visualizan poros al interior de la muestra. En las imágenes (c) y (d) se puede observar la superficie de la muestra, al igual que en la fractura no se observa porosidad, al contrario, la superficie se observa lisa. Las partículas que se observan en la superficie son partículas del medio ambiente que se adhirieron al momento de manipular la muestra.

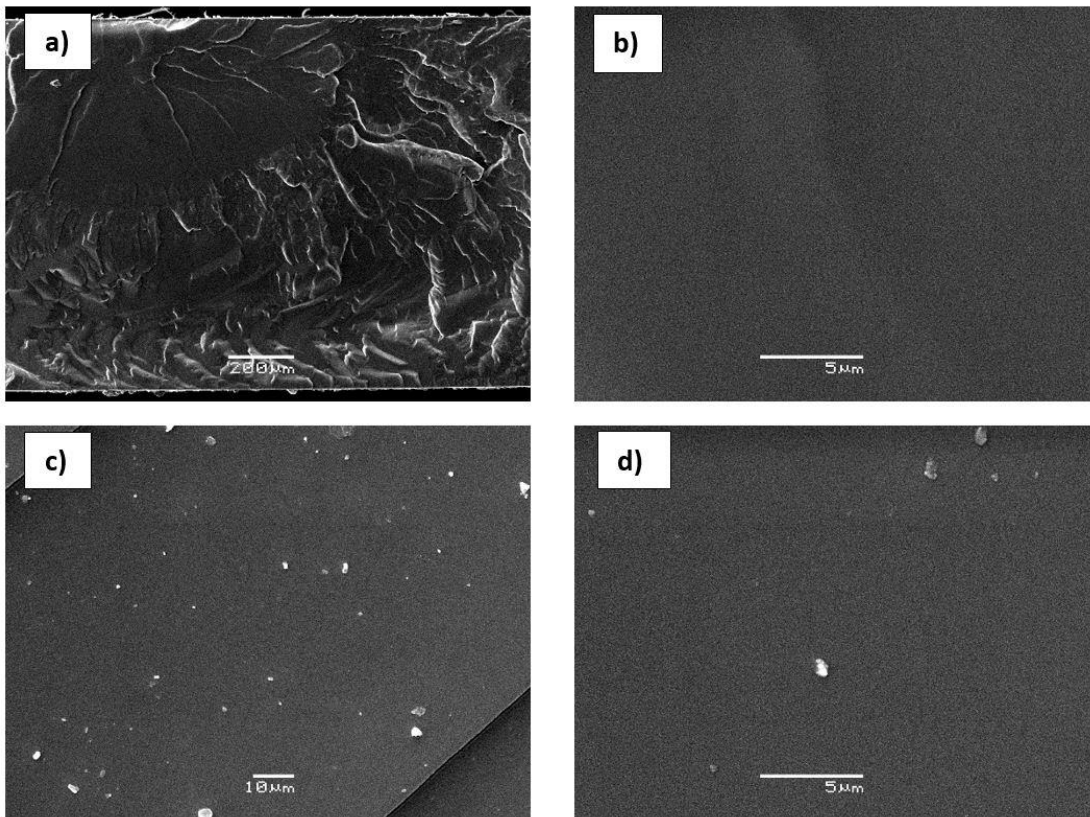


Figura 5.12. Imágenes MEB del polímero PDMS fabricado por solución a) y b) fractura a 100x y 5000x c) y d) superficie a 1000x y 5000x.

5.5.3. Análisis Térmicos.

Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico (TGA) y la termogravimetría diferencial o derivada proporcionan información del comportamiento de estabilidad y degradación térmica del PVDF y PDMS, también muestra el efecto del método de fabricación para el caso del PVDF.

En la Figura 5.13 (a) y (b) se puede observar la pérdida de peso y estabilidad térmica para el PVDF fabricado por extrusión y por solución a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Ambas gráficas mostraron una estabilidad térmica hasta los 390 °C, con una reacción de descomposición de un escalón simple donde están definidas la temperatura inicial y final de la degradación. Para el caso del PVDF fabricado por extrusión la pérdida de peso inicia a $T_i=402$ °C y termina a una $T_f=580$ °C, con 35.2% de masa residual. Para el PVDF por solución la pérdida de peso inicia a $T_i=414$ °C y termina a una $T_f=580$ °C, con el 37.7% de masa residual. De acuerdo con lo reportado en la literatura los valores de estabilidad térmica y degradación son coincidentes e indican que la degradación completa del PVDF ocurre alrededor de los 650 °C [89].

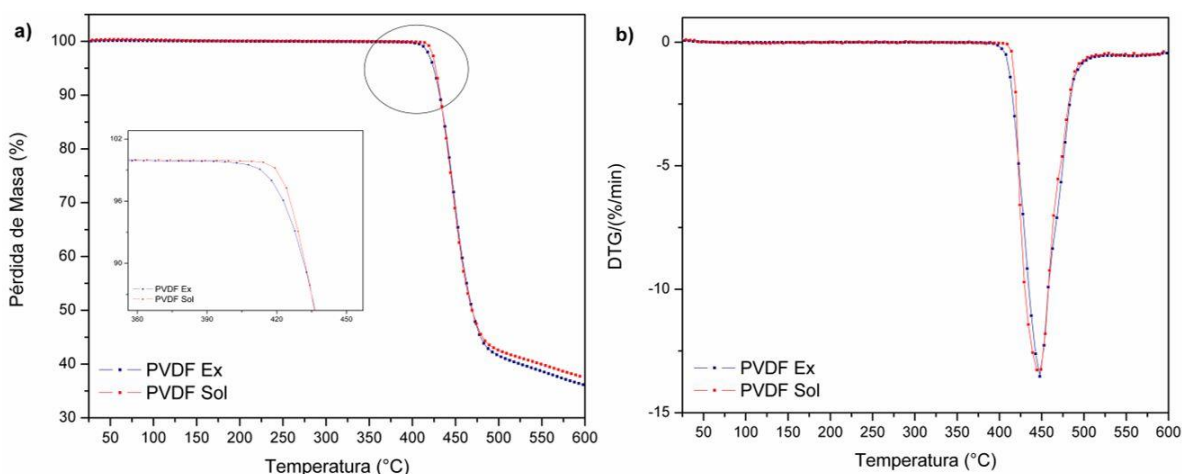


Figura 5.13. a) Análisis termogravimétrico (TGA) y b) Termogravimetría diferencial del PVDF fabricado por extrusión y solución.

En la Figura 5.14 (a) y (b) se puede observar la pérdida de peso y estabilidad térmica para el PDMS fabricado por solución a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La gráfica muestra una pérdida de peso que inicia a $T_i=298\text{ °C}$ y termina a una $T_f=598\text{ °C}$, con el 82.8% de pérdida de peso. De acuerdo con lo reportado en la literatura los valores de estabilidad térmica y degradación son coincidentes [49][90][91].

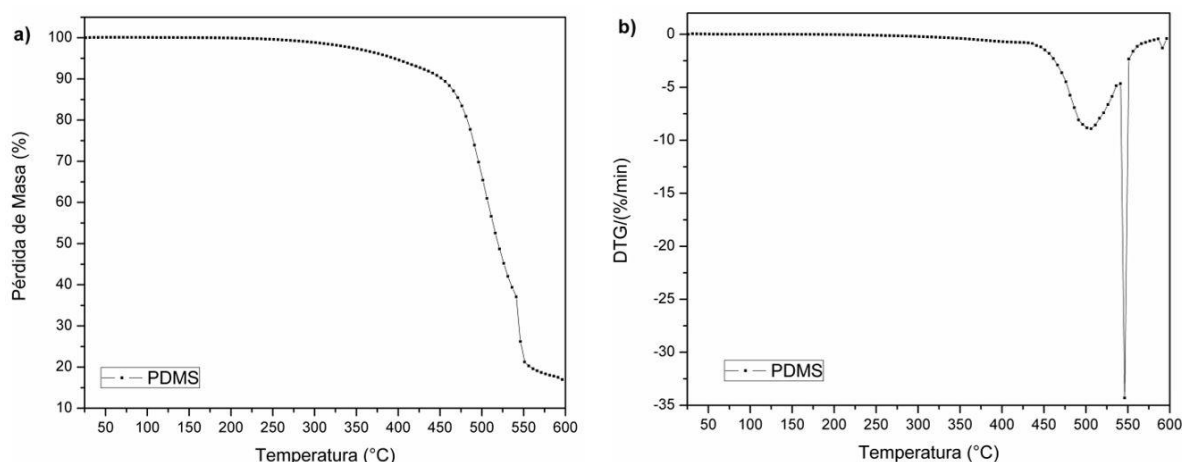


Figura 5.14. a) Análisis termogravimétrico (TGA) y b) Termogravimetría diferencial del PDMS fabricado por solución.

Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo solamente para el polímero PVDF, debido a que el PDMS presenta temperaturas de fusión y transición vítrea (T_g) negativa, además el equipo no contaba con las capsulas y condiciones de temperaturas necesarias para realizar el análisis. Se puede informar que su temperatura de fusión está en -40 °C y su T_g en -122 °C de acuerdo a lo reportado en literatura [90][92].

En la Figura 5.15 se muestra las curvas de DSC de los polímeros fabricados por extrusión y solución, muestran un pico ancho centrado en 162.9 °C y 164 °C , respectivamente y que corresponde a la temperatura de fusión [93]. Además, se puede apreciar en cada muestra un pico de menor intensidad alrededor de 58 °C y 66 °C . De acuerdo a lo reportados por algunos autores, el PVDF puede tener dos

transiciones vítreas (T_g) principales, una T_g asociada a la fase amorfa del polímero alrededor de -41 y -37 °C y una segunda T_g asociada con la interfase amorfo-cristalina entre 30 y 60 °C [94], que correspondería al pico de menos intensidad.

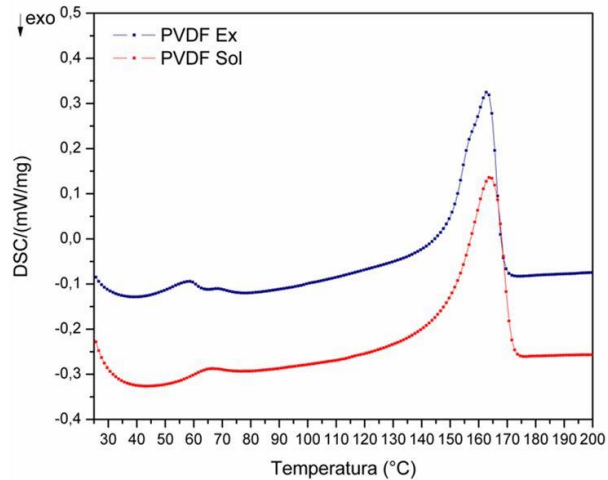


Figura 5.15. a) Análisis calorimetría diferencial de barrido (DSC) del PVDF fabricado por extrusión y solución.

Este análisis permite medir cuantitativamente el contenido de la fase cristalina del polímero PVDF. Se sabe que el DSC puede proporcionar información como la entalpía de fusión para el polímero, que se define como el área bajo la curva de flujo de calor. Para PVDF, el pico de entalpía de fusión generalmente ocurre entre 135 °C y 180 °C. Entonces se puede dibujar una línea base lineal entre el rango de temperatura y el área se define como la entalpía de la fase cristalina y así calcular el grado de cristalinidad del PVDF [95][96].

El grado de cristalinidad, X_c , se puede expresar utilizando la siguiente ecuación [89][95]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^\circ} * 100\%$$

donde el ΔH_m es la entalpía de fusión de la muestra, w es el contenido de PVDF y ΔH_m° es la entalpía de fusión de la muestra cristalina al 100% que es 104.7 J/g y w fracción del PVDF en los compuestos [97][98]. El porcentaje de cristalinidad de acuerdo con cada proceso fue de $X_c=45$ % PVDF extrusión y $X_c=43$ % PVDF solución.

5.5.4. Caracterización dieléctrica.

Constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) en función de la temperatura para el PVDF fabricado por extrusión y solución.

En las Figuras 5.16 y 5.17 se puede observar la (a) constante dieléctrica y (b) pérdida dieléctrica en función de la temperatura para el PVDF fabricado por extrusión y solución. Las gráficas muestran las mediciones que se realizaron para las frecuencias de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz y 1 MHz. Se observó para ambas gráficas a medida que aumenta la temperatura la constante y pérdida dieléctrica aumenta respectivamente. Con respecto a la frecuencia, se observó a medida que aumenta la frecuencia la constante y pérdida dieléctrica disminuye. En las gráficas también se observó un pico alrededor de 84°C para extrusión y de 100°C para solución, que corresponde al historial térmico del procesado, ya que al repetir el análisis este pico desapareció.

En las Figuras 5.16 y 5.17 (a) la constante dieléctrica se puede analizar en 3 etapas. La primera etapa que va de -120 °C a -60 °C, la constante dieléctrica es independiente de la temperatura para ambos procesos de fabricación, lo que indica que los procesos de relajación que gobiernan la constante dieléctrica tampoco se ven afectados por la temperatura. La segunda etapa se puede observar en el rango de -60 °C a 20 °C, donde es posible ver un escalón en la curva y que corresponde a los procesos de relajación α_a del PVDF asignado a los movimientos segmentarios cooperativos dentro de las regiones amorfas, desde la temperatura de transición vítrea del PVDF en -40 °C. Finalmente, durante la tercera etapa, de 20 °C a 120 °C, el valor de la constante dieléctrica aumenta continuamente, acá se presenta movimientos moleculares dentro de la fracción cristalina y de la región de interfase cristalina [93][99]. Los altos valores de constante dieléctrica para baja frecuencia y alta temperatura son aportados por la polarización de efecto interfacial (Maxwell-Wagner-Sillars) y orientación dipolar [100]. En las Figuras 5.16 y 5.17 (b) se puede observar que la pérdida dieléctrica presenta una curva entre los rangos de

temperatura de -60 °C a 20 °C, y esto corresponde a la relajación del PVDF como se mencionó anteriormente [101].

Por otra parte, podemos observar que los valores de la constante dieléctrica como la pérdida dieléctrica son diferente de acuerdo con el proceso de fabricado del PVDF, obteniendo mejores valores para el PVDF fabricado por extrusión. En la Tabla 5.1 se compara los valores obtenidos para ambos procesos a diferentes temperaturas para la frecuencia de 1 kHz.

Tabla 5.1. Valores de constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) a diferentes temperaturas y 1 kHz para PVDF y PDMS.

Propiedades	PVDF Sol	PVDF Ex	PDMS
ϵ' para -60 °C	3.8	4.6	5.5
ϵ' para 25 °C	8.1	10.7	5.0
ϵ' para 100 °C	11.7	13.8	4.6
Tan δ para -60 °C	0,060	0.059	0,003
Tan δ para 25 °C	0,028	0.022	0,001
Tan δ para 100 °C	0,273	0.172	0,001

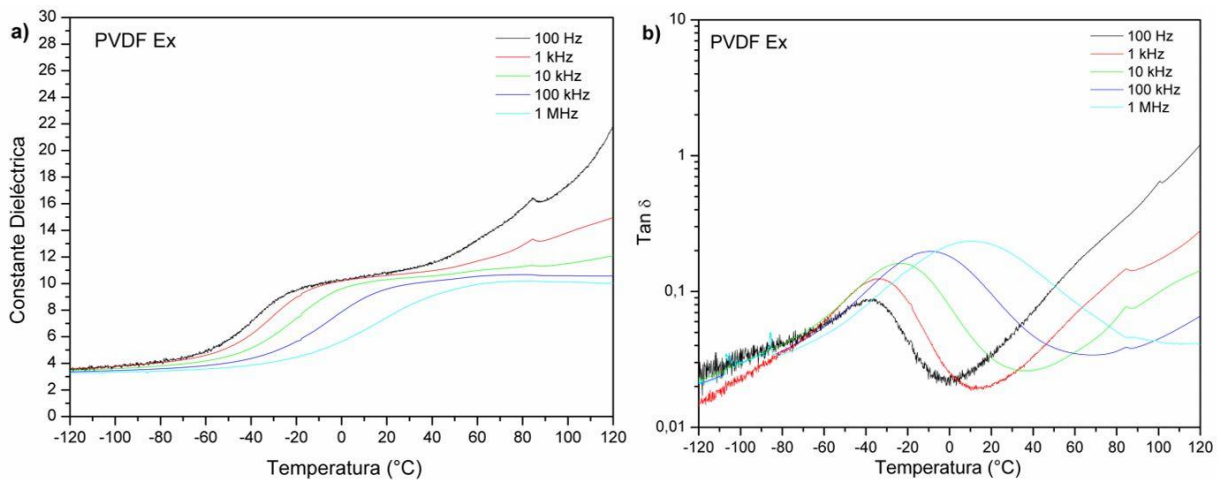


Figura 5.16. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la temperatura a diferentes frecuencias para el PVDF por extrusión.

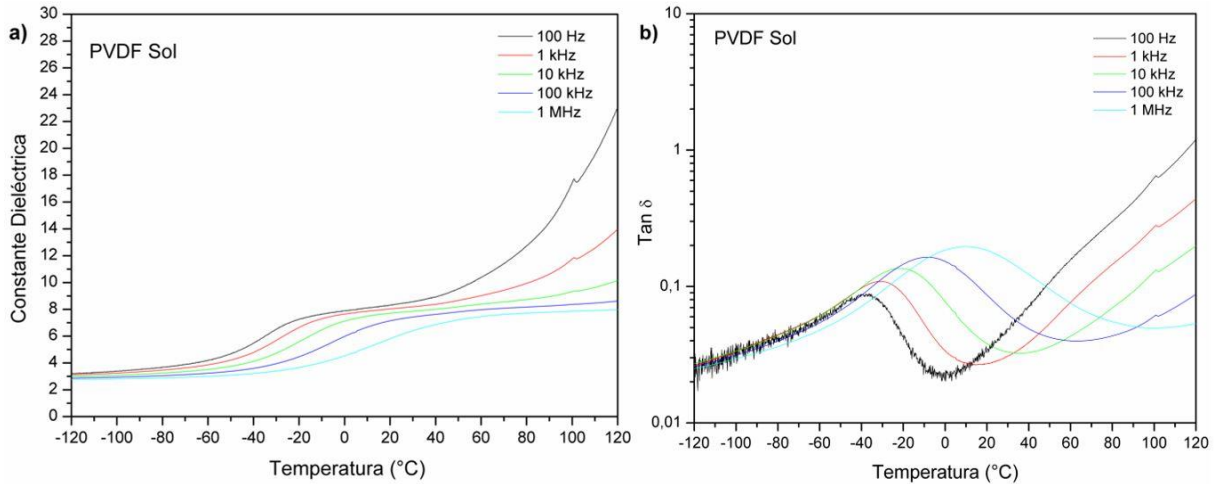


Figura 5.17. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la temperatura a diferentes frecuencias para el PVDF por solución.

Constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la temperatura para el PDMS fabricado por solución.

En la Figura 5.18 se puede apreciar la (a) constante dieléctrica y (b) pérdida dieléctrica en función de la temperatura para el PDMS fabricado por solución. Las mediciones se realizaron para las frecuencias de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz y 1 MHz. Se observó en la gráfica a medida que aumenta la temperatura la constante dieléctrica va disminuyendo en vez de incrementarse (efecto contrario al PVDF) y la pérdida dieléctrica aumenta a medida que se incrementa la temperatura. Con respecto a la frecuencia, se observó un comportamiento irregular, la constante dieléctrica se incrementa para las frecuencias de 1 y 10 kHz, y disminuye para las frecuencias de 100 Hz, 100 kHz y 1 MHz. En ambas gráficas se observa un pico alrededor de -100°C , que corresponde a la relajación del polímero. Este comportamiento se atribuye a la transición vítrea, generalmente conocida como relajación primaria o α [102], debido a un movimiento cooperativo relativamente a gran escala de muchos segmentos de la columna vertebral de la fase amorfa del PDMS [103].

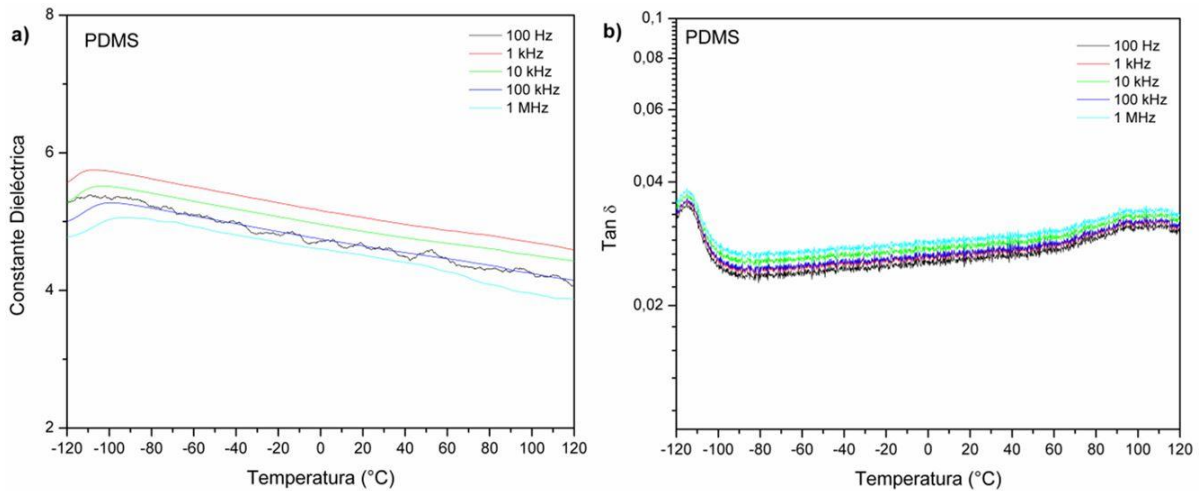


Figura 5.18. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la temperatura a diferentes frecuencias para el PDMS por solución.

Constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la frecuencia para el PVDF fabricado por extrusión y solución.

En la Figura 5.19 se observa el comportamiento de la constante y pérdida dieléctrica en función de la frecuencia a temperatura ambiente para ambos procesos de fabricación del PVDF.

Los altos valores de constante dieléctrica a baja frecuencia son contribuidos por la polarización interfacial (Maxwell-Wagner-Sillars) y orientación dipolar [100]. Por otro lado, la constante dieléctrica disminuye a medida que aumenta la frecuencia. La disminución es mayor para el PVDF fabricado por solución, esto puede deberse a los poros que presenta la película y que se verifica en las imágenes SEM y la diferencia de fases presentes en el PVDF. De acuerdo con el autor Zhan y colaboradores [100], indicaron que la disminución de la constante dieléctrica se atribuye a los procesos de relajación y polarización del PVDF, específicamente a la polarización interfacial y polarización de orientación cuando se aplica un campo eléctrico a la película. Con el aumento de la frecuencia, es difícil para el material orientar los dipolos con la alta velocidad con que cambia el campo eléctrico.

La pérdida dieléctrica se puede separar en dos regiones; una primera región de baja frecuencia (100 Hz - 1 kHz) donde se observa que la pérdida dieléctrica disminuye y la segunda región de alta frecuencia (1 kHz -1 MHz) donde la pérdida dieléctrica aumenta constantemente. En la primera zona el comportamiento se debe a la polarización interfacial. En la segunda zona el comportamiento se debe a la polarización dipolar orientación [104].

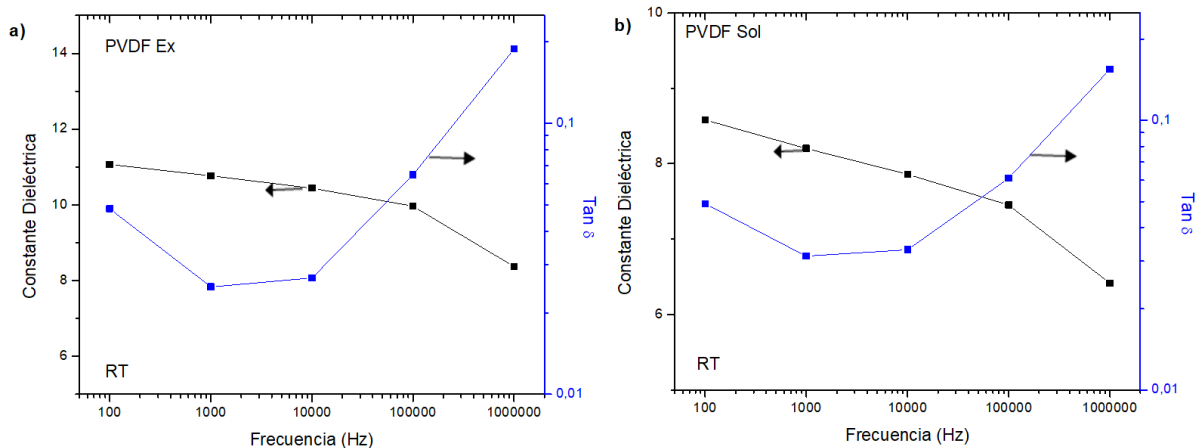


Figura 5.19. Variación de la Constante dieléctrica (ϵ') y Pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la frecuencia para el PVDF por a) extrusión y b) solución

Constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la frecuencia para el PDMS fabricado por solución.

En la Figura 5.20 se observa el comportamiento de la constante y pérdida dieléctrica a temperatura ambiente en función de la frecuencia. Las mediciones se realizaron para las frecuencias de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz y 1 MHz. De la gráfica se puede apreciar que la constante dieléctrica disminuye y la pérdida dieléctrica aumenta a medida que aumenta la frecuencia.

La constante dieléctrica presenta un pequeño aumento en la permitividad en la región de frecuencia de 1 kHz, lo que se puede deber a la polarización dipolar. A baja frecuencia, los dipolos tienen suficiente tiempo para orientarse en la dirección

del campo eléctrico aplicado. Sin embargo, a alta frecuencia, los dipolos difícilmente podrán orientarse. Por lo tanto, el valor de la constante dieléctrica disminuye con el aumento de la frecuencia. Los valores más alto de constante dieléctrica en la región de baja frecuencia se debe principalmente a la polarización interfacial o carga espacial. Por otro lado, la pérdida dieléctrica aumenta cuando aumenta la frecuencia esto es debido a la relajación de la polarización dipolar, el aumento es menor y los valores de pérdida son bajos [105].

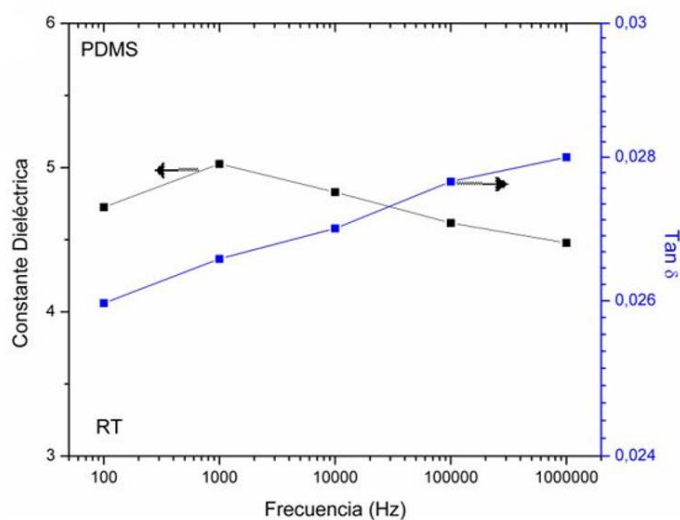


Figura 5.20. Variación de la Constante dieléctrica (ϵ') y Pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la frecuencia para el PDMS por solución.

Tabla 5.2. Valores de constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) a diferentes frecuencias del PVDF y PDMS.

Frecuencia	Constante dieléctrica			Pérdida dieléctrica		
	PVDF Ex	PVDF Sol	PDMS	PVDF Ex	PVDF Sol	PDMS
100 Hz	11,1	8,5	4,7	0,048	0,048	0,025
1 kHz	10,7	8,1	5,0	0,024	0,031	0,026
10 kHz	10,4	7,8	4,8	0,026	0,033	0,026
100 kHz	9,9	7,4	4,6	0,064	0,061	0,027
1 MHz	8,1	6,3	4,4	0,188	0,154	0,028

5.5.5. Caracterización ferroeléctrica.

La Figura 5.21 muestra los ciclos de histéresis ferroeléctricos P-E para ambos polímeros a una frecuencia de 0.1 Hz y temperatura ambiente. Los ciclos de histéresis P-E pueden dar una indicación de la capacidad de polarizar un material. En todas las gráficas se muestra una curva abierta, lo que indica que ambos polímeros se comportan como dieléctricos con pérdida y no se encuentra evidencia de conmutación ferroeléctrica ni polarización de saturación (P_s).

Para el caso del PVDF se puede observar que existe diferencia de acuerdo con el proceso de fabricación del polímero. Se puede observar que el ciclo de histéresis es más débil en el PVDF por solución. Esto es concordante con los resultados de SEM, ya que el PVDF por solución presenta porosidad en su superficie y esto dificulta la orientación de los dipolos y reduce la polarización [84]. Adicionalmente los ciclos de histéresis van asociados con las fases presente del polímero en donde la fase β presenta un comportamiento ferroeléctrico y polarización de saturación (P_s). Ahora el PVDF por extrusión no presenta la fase β , pero el PVDF por solución si la presenta de acuerdo con los análisis de DRX, esto si bien no es concordante no es incorrecto, ya que algunos autores han indicado que las fases presentes en 2θ suelen ser ambas α y β .

Para el caso del PDMS este polímero es amorfo y no presenta fases ferroeléctricas ni polarización de saturación (P_s) y se comporta simplemente como un material dieléctrico.

Tabla 5.3. Polarización remanente y campo coercitivo para los polímeros.

Matriz	Polarización	Campo Coercitivo
	Remanente($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	(kV/cm)
PVDF extrusión	0.059	41.26
PVDF solución	0.224	89.88
PDMS	0.081	37.52

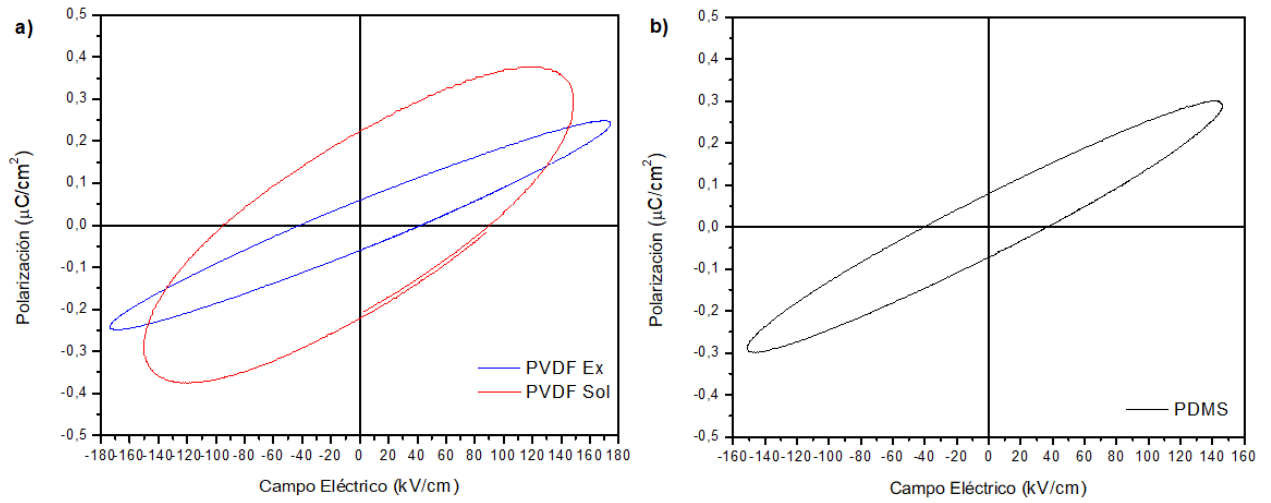


Figura 5.21. Ciclos de histéresis para el a) PVDF por extrusión y solución y b) PDMS por solución.



5.5.6. Conclusión.

El PVDF fabricado por extrusión y solución presentó patrones de difracción de rayos X diferentes. En el caso del PVDF fabricado por extrusión presentó las fases no polares α y γ . Para el caso del PVDF fabricado por solución presentó las fases β , α y γ , siendo la fase β polar y las fases α y γ no polares. El PDMS presentó una fase amorfa con dos picos típicos ubicados en $2\theta = 12.8^\circ$ y 22.6° .

De las micrografías se observó diferencias notables para el PVDF. En el fabricado por extrusión presenta una morfología homogénea sin fracturas o porosidad, a diferencia del PVDF fabricado por solución en donde se observó una morfología con aglomerados esféricos y porosidad en su superficie. EL PDMS presenta una morfología homogénea sin fractura o porosidad.

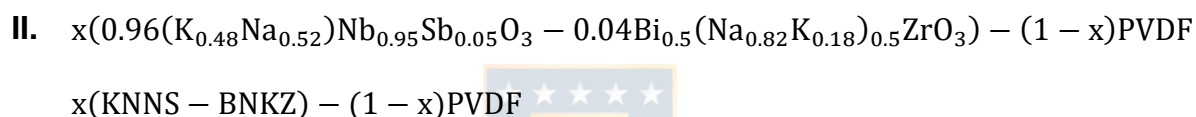
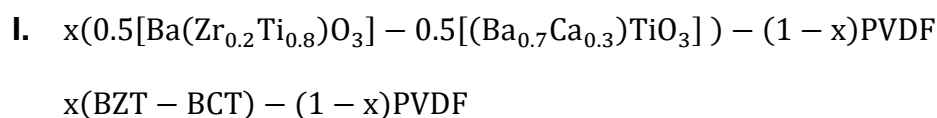
De los análisis térmicos se obtuvieron buenos comportamiento para ambos polímeros e independiente de su proceso de fabricación.

De la caracterización dieléctrica el PVDF fabricado por extrusión presentó los mejores valores de constante dieléctrica con un valor de ~ 10.7 , para el PVDF fabricado por solución ~ 8.1 y finalmente para el PDMS ~ 5.0 . Con respecto a la pérdida dieléctrica los valores son bajos ~ 0.028 fue el valor más alto para el PVDF por solución y de ~ 0.001 para el PDMS. De esta caracterización se observó una característica diferente para el PDMS, a bajas temperaturas el valor de la constante dieléctrica es mayor que el PVDF con un valor de ~ 5.0 .

De los ciclos de histéresis ferroeléctricos P-E se observó que ambos polímeros e independiente del proceso de fabricación, se comportan como dieléctricos con pérdida y no se encuentra evidencia de conmutación ferroeléctrica ni polarización de saturación.

6. CAPÍTULO 6: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS BZT-BCT/PVDF Y KNNS-BNKZ/PVDF.

Para la fabricación de los compuestos cerámicos – polímeros con conectividad 0-3, se utilizaron los polvos cerámicos sintetizados como carga y como matriz el polímero polifluoruro de vinilideno (PVDF) y el solvente N, N-dimetilformamida (DMF). Se utiliza la siguiente ecuación de relación para definir las proporciones de cerámicas a incorporar en la matriz polimérica.



Se varió la fracción en peso de acuerdo con $x= 0.35, 0.45, 0.50, 0.65$ y 0.75 .

La fabricación de los compuestos fue a través de dos procesos, por mezclado en fundido (melt-mixing) a través de un reómetro de toque y por fundido en solución (solution casting).

6.1. Materiales y reactivos.

Los polvos cerámicos utilizados como carga son BZT-BCT y KNNS-BNKZ, fabricados de acuerdo con el capítulo 4. El polímero utilizado como matriz fue el polifluoruro de vinilideno (PVDF) de peso molecular promedio de $\sim 534,000$ y el solvente fue N, N-dimetilformamida (DMF) ambos suministrado por Sigma-Aldrich, Alemania.

6.2. Fabricación por mezclado en fundido (melt-mixing).

Fabricación del compuesto por reómetro de torque (extrusión).

Para la fabricación de los compuestos se utilizó polifluoruro de vinilideno (PVDF) sin solvente. El PVDF y los polvos cerámicos (BZT-BCT y KNNS-BNKZ) se pesaron de acuerdo con la relación de mezcla y se mezclaron a mano previamente, luego se vertió directamente en un reómetro de par (Brabender GmbH & Co. KG modelo 835205). La mezcla se realizó a 200 °C durante 10 min a una velocidad de cizallamiento 60 rpm. La mezcla se cortó en pedazos pequeños, luego se le dio forma de película delgada a través de una prensa hidráulica Lab-Tech (modelo LP 20 B) a una temperatura de 200 °C durante 5 min a 70 bares con un tiempo de precalentamiento y enfriamiento de 15 min y 1 min, respectivamente. Se obtuvo una película delgada de 0.3 – 0.5 mm de espesor, como se puede observar en la Figura 6.2 y 6.3. La muestra fue cortada en rectángulos de 10 x 10 mm para posterior ser caracterizada, como se puede observar en la Figura 6.6.

En un inicio, se habían definido 5 relaciones de mezcla $x = 0.35, 0.45, 0.50, 0.65$ y 0.75 , la última relación no pudo llevarse a cabo por reómetro de torque. Debido a que la relación era muy alta de polvo cerámico la matriz PVDF no fue capaz de envolver y mezclar dicha relación de mezcla como se puede observar en la Figura 6.1.



Figura 6.1. Compuesto no mezclado con $x = 0.75$ de carga de polvo cerámico.

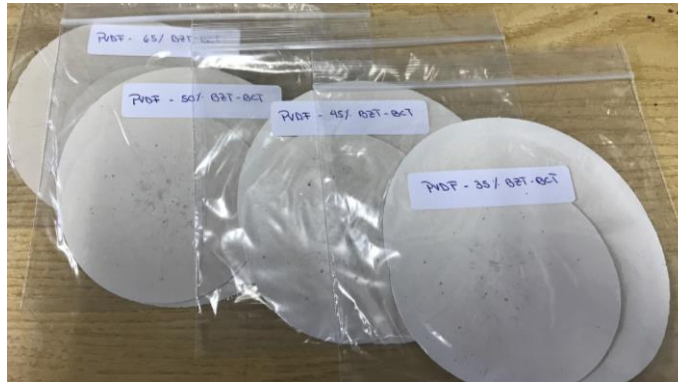


Figura 6.2. Muestras de los compuestos BZT-BCT/PVDF fabricado por extrusión.

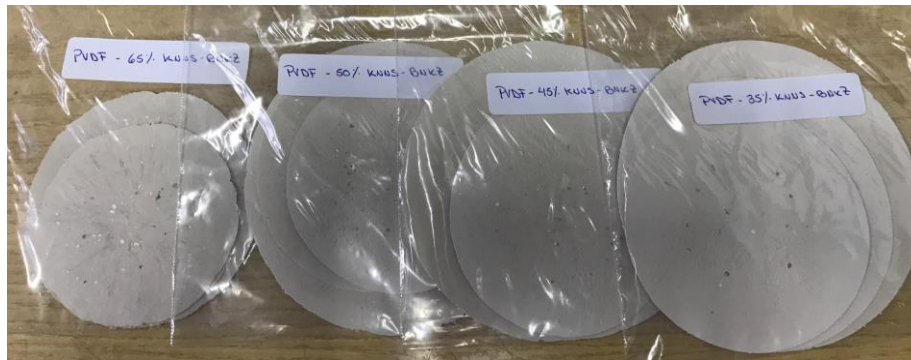


Figura 6.3. Muestras de los compuestos KNNS-BNKZ/PVDF fabricado por extrusión.

6.3. Fabricación por fundido en solución (solution casting).

Fabricación del compuesto por solución.

Para la fabricación de los compuestos se utilizó 1 gramo de polifluoruro de vinilideno (PVDF) y por separado se pesaron los polvos cerámicos de acuerdo a la relación de mezcla, a ambos se le agregó 10 ml de N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente y a ambos también se les dejó en un baño ultrasónico a 60 °C durante 30 min hasta que la solución quedó completamente homogénea, luego se juntaron ambas mezclas y se dejó nuevamente en baño ultrasónico a 60 °C durante 30 min. Posterior, la mezcla se vertió en un vaso Petri y se colocó en una estufa a 60 °C por 1 hora para lograr evaporar el solvente y luego se subió la temperatura a 150 °C por 24 horas para el secado de la muestra. Se obtuvo una película delgada de 0.08 –

0.1 mm de espesor, como se puede observar en la Figura 6.4 y 6.5. La muestra fue cortada en rectángulos de 10 x 10 mm para posterior ser caracterizada, como se puede observar en la Figura 6.6.

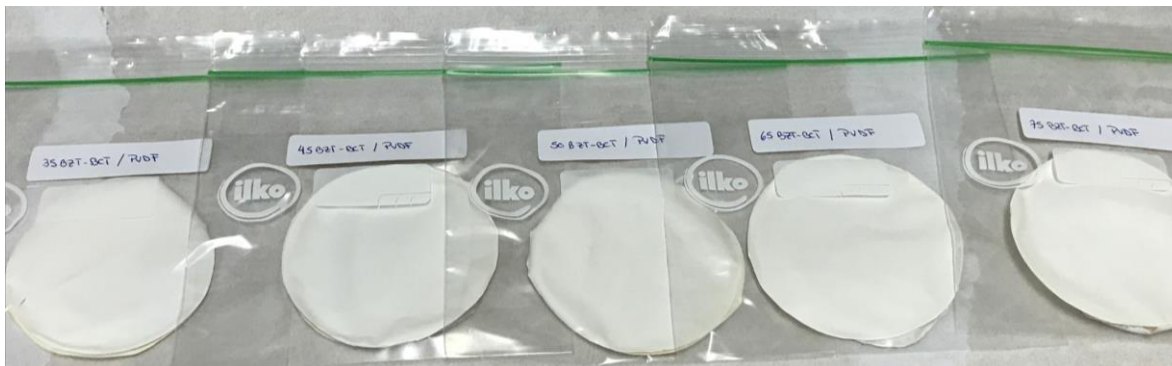


Figura 6.4. Muestras de los compuestos BZT-BCT/PVDF fabricado por solución.

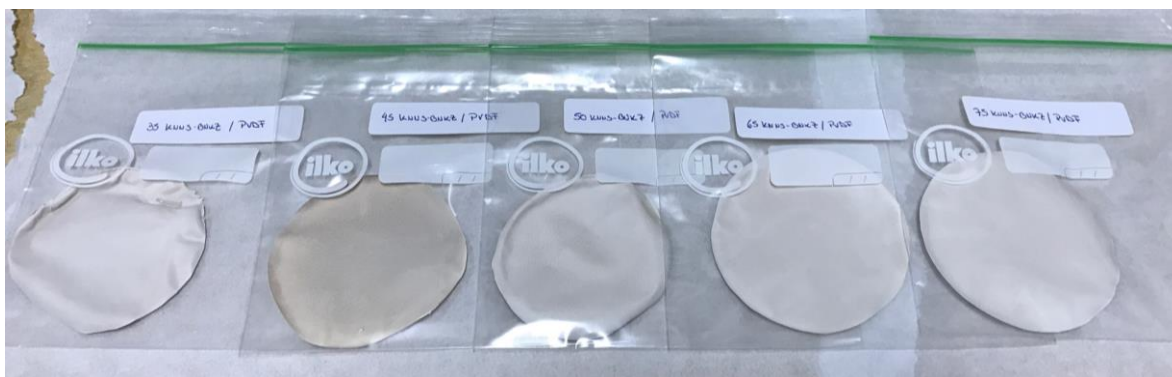


Figura 6.5. Muestras de los compuestos KNNS-BNKZ/PVDF fabricado por solución.

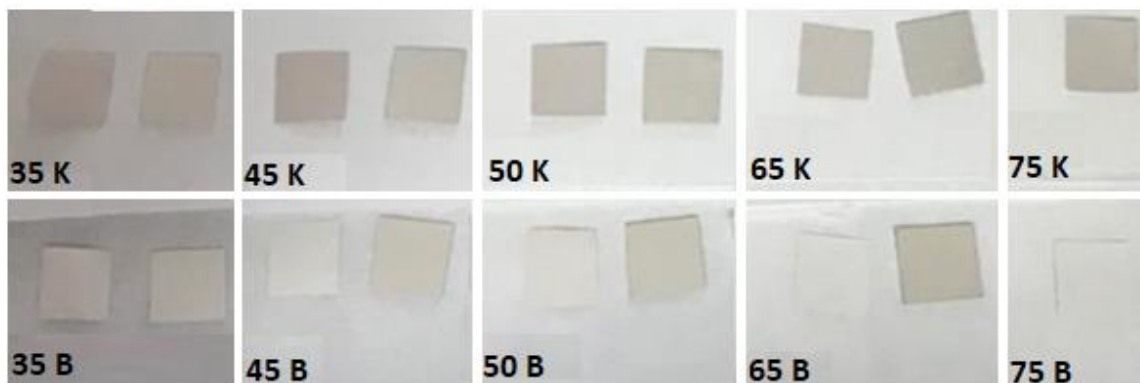


Figura 6.6. Muestras de todos los compuestos por extrusión y solución.

6.4. Ensayos y Caracterización.

Difracción de rayos X (DRX).

Los espectros de difracción de rayos X se tomaron en el difractómetro Bruker Endeavor modelo D4/MAX-B. El difractómetro se operó a 20 mA y 40 kV con lámpara catódica de cobre ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$). El barrido de 2Θ fue de 10° a 60° con paso de $0.02^\circ/\text{min}$ y tiempo de conteo de 1s.

Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La caracterización morfológica del polvo se realizó en un microscopio electrónico de barrido (Joel Model JSM 6300 LY) utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras de polvo se recubrieron por pulverización catódica con oro de aproximadamente 50 nm de espesor.

Caracterización dieléctrica.

A las muestras fabricadas se les puso electrodos de oro a través de sputtering o pulverización catódica con el equipo BAL-TEC SCD 050 en ambos lados para las caracterizaciones eléctricas. Se realizaron medidas de las componentes real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad en función de la temperatura, a diferentes frecuencias y en modo dinámico durante un ciclo de calentamiento/enfriamiento. Para obtener la medida de las pérdidas dieléctricas se usa la tangente del ángulo de pérdidas ($\text{Tan } \delta$), que depende de la parte imaginaria y real.

La permitividad dieléctrica se midió usando un medidor LCR de precisión (Agilent E4980A) para medir las partes reales e imaginarias de la permitividad dentro de un rango de frecuencia de 100 Hz a 1 MHz y un rango de temperatura de -120 a 120° C . Las mediciones a baja temperatura se llevaron a cabo utilizando un sistema criogénico de nitrógeno líquido que consta de un criostato bajo, un dedo frío, un controlador de temperatura (modelo LakeShore 331) y una bomba de vacío.

Caracterización ferroeléctrica.

Después de completar los estudios dieléctricos, al mismo conjunto de muestras se le caracterizó sus propiedades ferroeléctricas. La adquisición de estas curvas se obtuvo a partir de la aplicación de ondas sinusoidales de voltaje, utilizando un generador de funciones modelo HP 3325B, el cual permite seleccionar las frecuencias de medida (0.01, 0.1 y 1 Hz), con una amplitud de 10kV la variación de la corriente sobre la muestra se recoge y se amplifica utilizando un amplificador TREK modelo 10/40. Los resultados mostrados en esta tesis corresponden a las medidas realizadas a 0.1 Hz a temperatura ambiente.

Constante piezoeléctrica d_{33} .

Las muestras fueron polarizadas en un baño de aceite de silicona a 90 °C durante 30 min con un campo eléctrico de 10 kV/mm. Las muestras polarizadas fueron medidas inmediatamente después del polarizado y después de 24 horas de polarizado se caracterizaron las propiedades piezoeléctricas (coeficiente de carga piezoeléctrica d_{33}) a temperatura ambiente utilizando un medidor de tipo Berlincourt a 100 Hz, como se puede observar en la Figura 6.7.

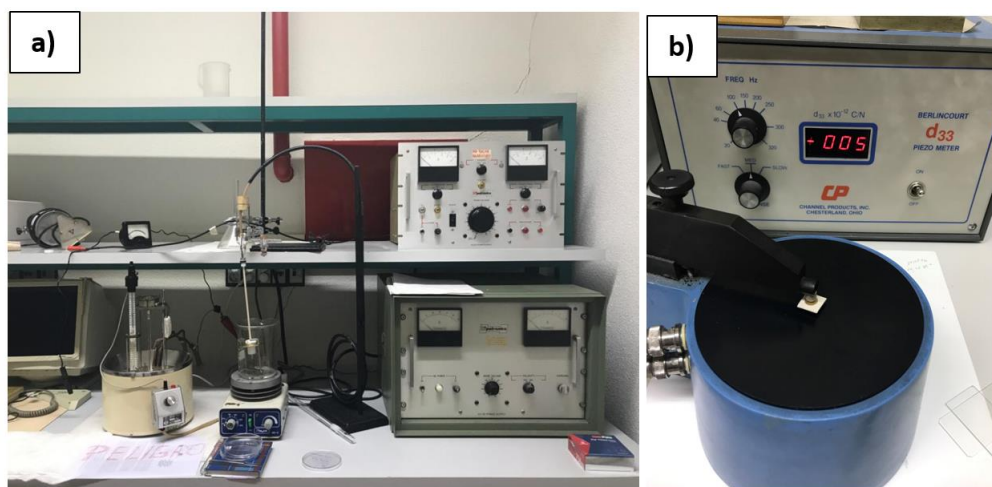


Figura 6.7. a) Equipo de polarización y b) Equipo de medición de d_{33} .

6.5. Análisis y discusión de resultados.

6.5.1. Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 6.8 (a) se muestran los patrones de difracción de rayos X del PVDF, polvo cerámico BZT-BCT (sinterizado a 1350°C) y los compuestos xBZT-BCT-(1-x)PVDF y en la Figura 6.8 (b) se muestran los patrones de difracción de rayos X del PVDF, polvo cerámico KNNS-BNKZ (sinterizado a 1100°C) y los compuestos xKNNS-BNKZ-(1-x)PVDF. Ambos compuestos fueron fabricados por extrusión con diferentes porcentajes de polvo cerámico ($x = 0.35, 0.45, 0.50$ y 0.65).

Los patrones DRX de los compuesto xBZT-BCT-(1-x)PVDF se presentan en la Figura 6.8 (a). En ella se muestran la presencia de picos correspondientes tanto del polvo cerámico BZT-BCT como del polímero PVDF (marcado con * y #, respectivamente). Los picos característicos alrededor de 22°, 31°, 39°, 45°, 51° y 56° son picos del polvo cerámico BZT-BCT, mientras que en la Figura 6.8 (b) se muestran los patrones DRX de los compuesto xKNNS-BNKZ-(1-x)PVDF, donde se muestra la presencia de los picos correspondientes del polvo cerámico KNNS-BNKZ como del polímero PVDF (marcado con + y #, respectivamente). Los picos característicos alrededor de $2\theta = 22^\circ, 31^\circ, 45^\circ, 51^\circ$ y 56° son picos del polvo cerámico KNNS-BNKZ. Los picos correspondientes a los valores 2θ alrededor de 17.7°, 18.4° y 19.8° se atribuyen al PVDF [106][107]. Se mantienen las fases α y γ del polímero PVDF.

En todos los compuestos se observa que, con el aumento de porcentaje en peso del polvo cerámico tanto del BZT-BCT como del KNNS-BNKZ en los compuestos la intensidad relativa de la fase amorfa del PVDF disminuye y la fase de los polvos cerámicos domina la naturaleza cristalina de los compuestos. En el anexo 1 se complementa este resultado con análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En los compuestos no se identifican otra fase distinta o impurezas.

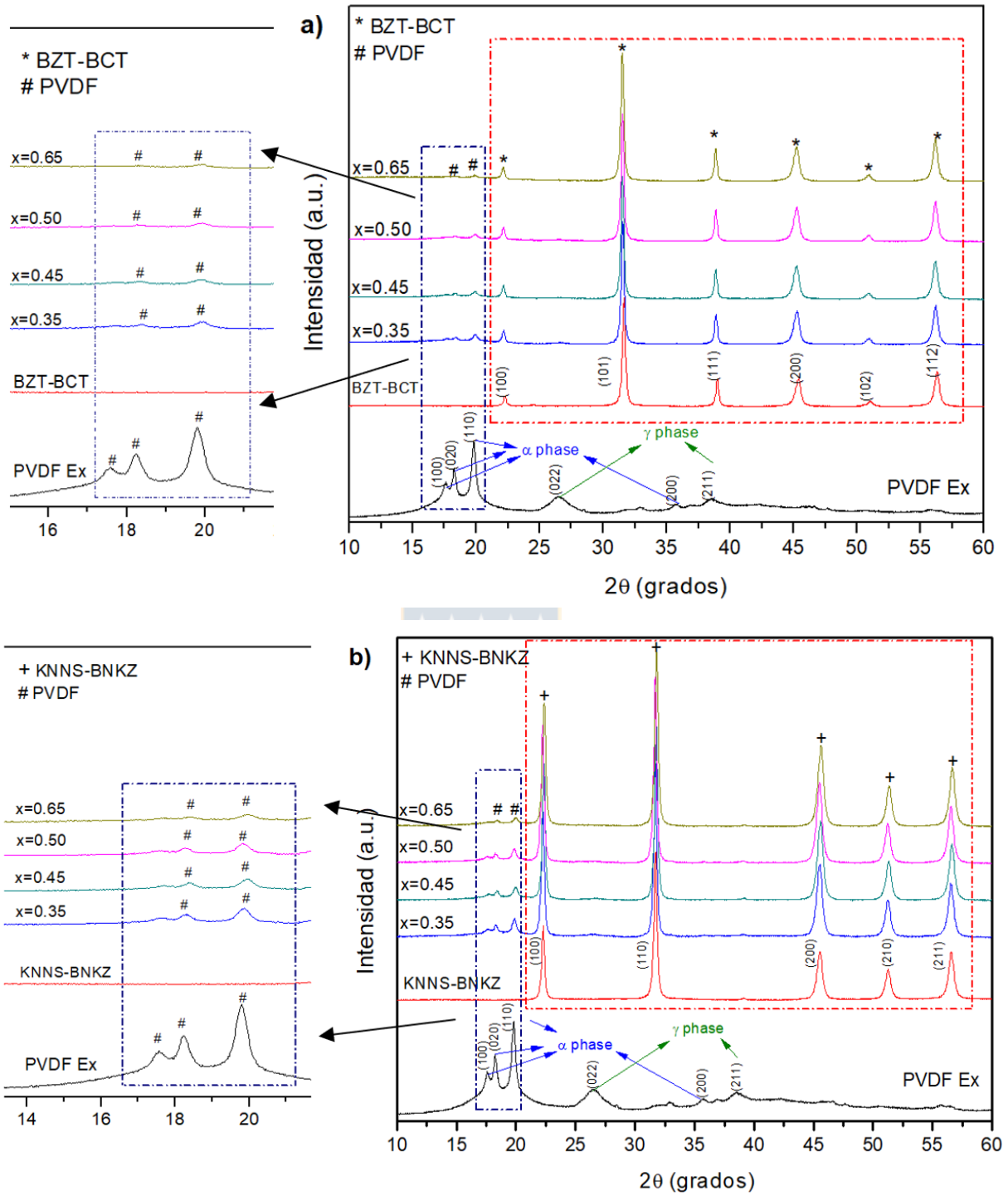


Figura 6.8. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de los compuestos fabricados por extrusión de a) BZT-BCT/PVDF y b) KNNS-BNKZ/PVDF.

En la Figura 6.9 (a) se muestran los patrones de difracción de rayos X del PVDF, polvo cerámico BZT-BCT y los compuestos $x\text{BZT-BCT-(1-x)PVDF}$ y en la Figura 6.9 (b) se muestran los patrones de difracción de rayos X del PVDF, polvo cerámico KNNS-BNKZ y los compuestos $x\text{KNNS-BNKZ-(1-x)PVDF}$. Ambos compuestos fueron fabricados por solución con diferentes porcentajes de polvo cerámico ($x=0.35, 0.45, 0.50, 0.65$ y 0.75).

Los patrones DRX de los compuesto $x\text{BZT-BCT-(1-x)PVDF}$ se presentan en la Figura 6.9 (a). En ella se muestra la presencia de picos correspondientes tanto del polvo cerámico BZT-BCT como del polímero PVDF (marcado con * y #, respectivamente). Los picos característicos alrededor de $22^\circ, 31^\circ, 39^\circ, 45^\circ, 51^\circ$ y 56° son picos del polvo cerámico BZT-BCT, mientras que en la Figura 6.9 (b) se muestran los patrones de los compuesto $x\text{KNNS-BNKZ-(1-x)PVDF}$, al igual que en el caso anterior muestra la presencia de picos correspondientes tanto del polvo cerámico KNNS-BNKZ como del polímero PVDF (marcado con + y #, respectivamente). Los picos característicos alrededor de $2\theta = 22^\circ, 31^\circ, 45^\circ, 51^\circ$ y 56° son picos del polvo cerámico KNNS-BNKZ. Mientras que los picos correspondientes a los valores 2θ alrededor de $18.5^\circ, 20.8^\circ, 26.6^\circ, 36.5^\circ$ y 39.2° se atribuyen al PVDF. Los picos en $2\theta = 18.5^\circ$ y 39.2° se asignan a los planos (020) y (002) de la fase α , 26.6° se le asigna el plano (022) de la fase γ , finalmente para 20.8° y 36.5° se asignan a los planos (110) y (020) de la fase β . Resumiendo las fases presentes del PVDF en los compuestos son las fases α, γ y β , de acuerdo a la literatura la fase β , es una fase polar y la fase α es no polar [84][108].

En ambos compuestos se observa que, al aumentar el porcentaje de peso del polvo cerámico del BZT-BCT como del KNNS-BNKZ, la intensidad relativa de la fase amorfa del PVDF disminuye y las fases del BZT-BCT como del KNNS-BNKZ domina la naturaleza cristalina de los compuestos. Esto es concordante con lo reportado por el autor Dash y colaboradores. [84]. En el anexo 2 se complementa este resultado con análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

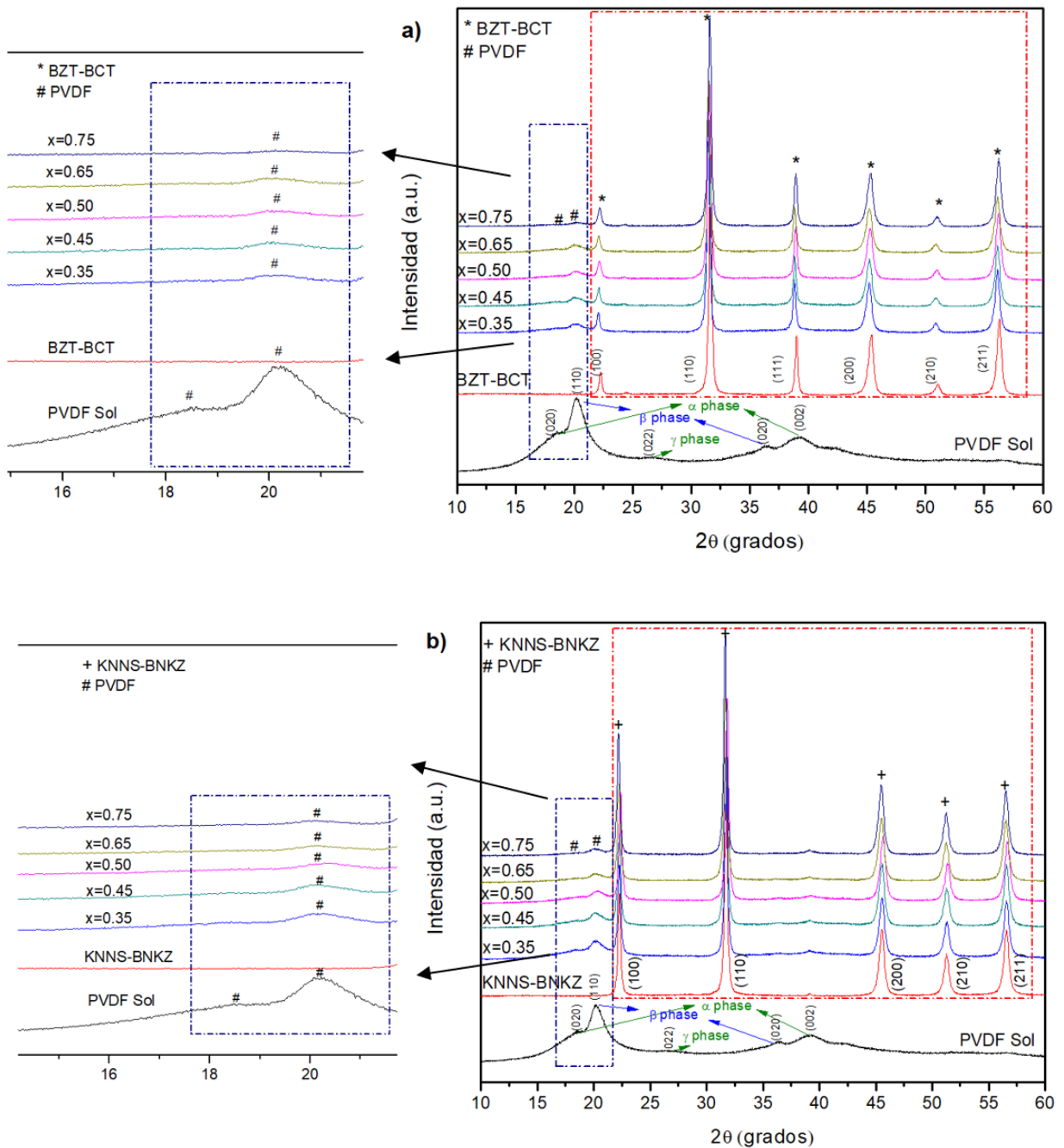


Figura 6.9. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de los compuestos fabricado por solución de a) BZT-BCT/PVDF y b) KNNS-BNKZ/PVDF.

6.5.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

En las Figuras 6.10 y 6.11 se muestran las micrografías de los compuestos fabricados por extrusión con diferentes cargas de polvo cerámico ($x= 0.35, 0.45, 0.50$ y 0.65). La distribución de partículas del BZT-BCT como del KNNS-BNKZ en la matriz del polímero PVDF es homogénea, no se aprecia aglomeración de partículas en ningún compuesto. Se puede observar en todas las imágenes de los compuestos unas regiones brillantes que corresponde a las partículas del polvo cerámico y la región oscura es la matriz PVDF.

Podemos observar en las micrografías de fractura y superficie que los polvos cerámicos se distribuyen uniformemente y están rodeados por la matriz PVDF, esto es típico de la conectividad 0-3 [58][109][110]. Los compuestos cerámicos-polímeros se pueden clasificar en diferentes tipos según el patrón de conectividad entre las fases del cerámico y del polímero. En este caso de conectividad 0-3, donde las partículas cerámicas no están conectadas entre ellas, mientras que la matriz polimérica esta interconectada tridimensionalmente, lo que significa que el compuesto tiene las partículas dispersadas al azar en una matriz polimérica [111][112].

De acuerdo a los autores Patel y colaboradores [106] y Thomas y colaboradores [107], el patrón de conectividad desempeña un papel importante en las propiedades dieléctricas de los compuestos, una buena dispersión puede contribuir a excelentes propiedades dieléctricas. Se puede apreciar a medida que aumenta la carga cerámica en la matriz no se observa porosidad en ningún compuesto, ni al interior ni en la superficie de estos.

Finalmente, las imágenes también indican que los compuestos presentan diferentes tamaños de partículas a escala micrométrica, esto puede atribuirse al proceso de molienda manual, pero por efecto del proceso del reómetro de torque y efecto del cizallamiento las partículas grandes se rompen logrando una homogeneidad en el tamaño de partícula en los compuestos.

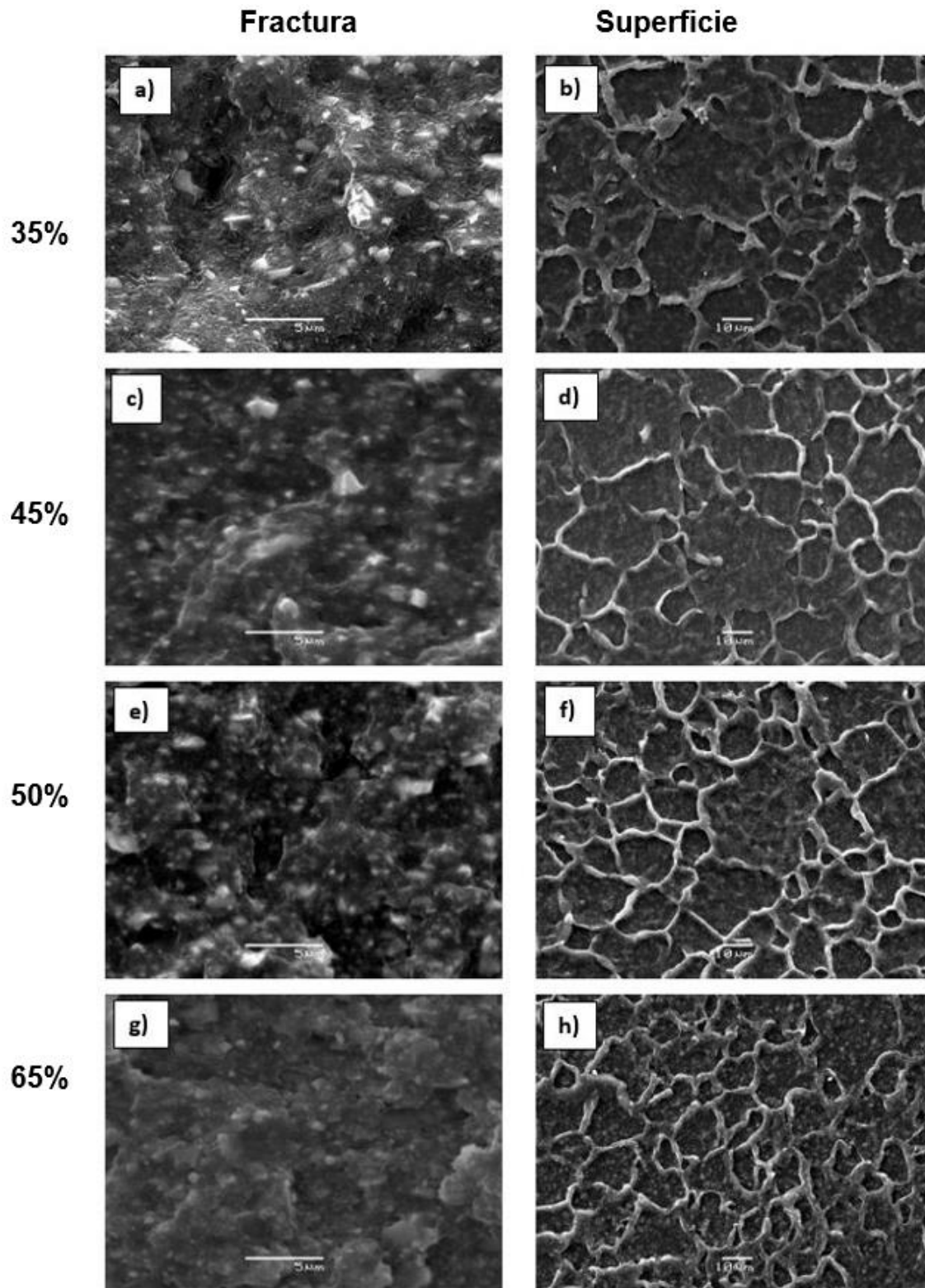


Figura 6.10. Imágenes MEB de los compuesto BZT-BCT/PVDF fabricado por extrusión a) c), e) y g) fractura a 5000x b), d), f) y g) superficie a 200x.

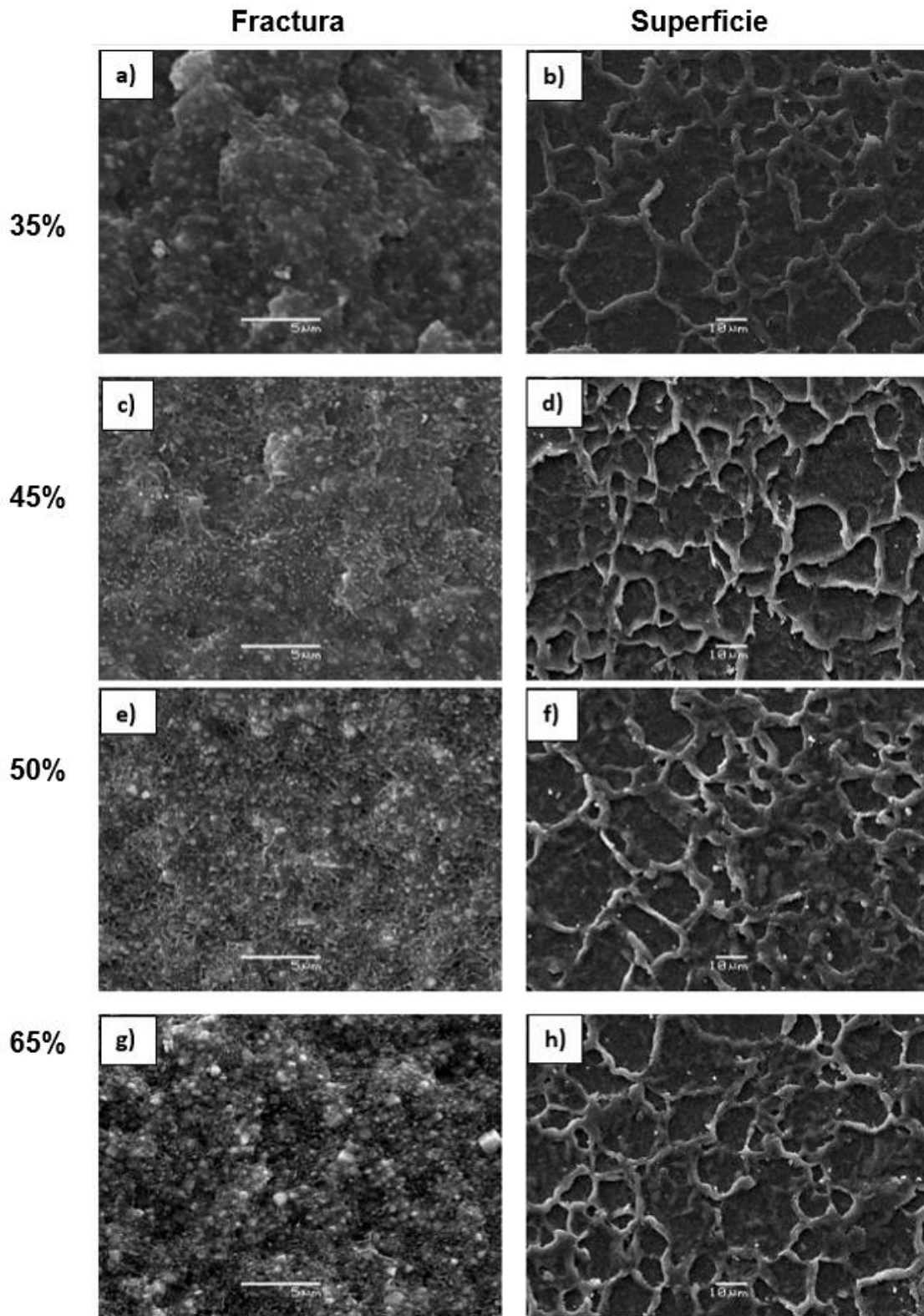


Figura 6.11. Imágenes MEB de los compuesto KNNS-BNKZ/PVDF fabricado por extrusión a) c), e) y g) fractura a 5000x b), d), f) y g) superficie a 200x.

En las Figuras 6.12 y 6.13 se muestran las micrografías de los compuestos fabricados por solución con diferentes cargas de polvo cerámico ($x= 0.35, 0.45, 0.50, 0.65$ y 0.75). La distribución de las partículas del BZT-BCT como del KNNS-BNKZ en la matriz del polímero PVDF es homogénea, no se aprecia aglomeración de partículas en ningún compuesto. Se puede observar en todas las imágenes el incremento de la carga de polvo cerámico en los compuestos.

Se puede observar que todos los compuestos presentan conectividad 0-3. En las micrografías por fractura se puede apreciar que no hay porosidad, si se observa que hay variedad de tamaños de partículas en los compuestos independiente del porcentaje y del polvo cerámico utilizado, esto es debido al proceso de molienda manual de los polvos cerámicos, a diferencia de los compuestos fabricado por extrusión, el reómetro de torque logra una de homogeneidad del tamaño de las partículas, como se explicó anteriormente.

Una diferencia que podemos apreciar en los compuestos fabricado por solución es la porosidad en su superficie, todos los compuestos presentan poros en la superficie. Se puede apreciar que esta porosidad disminuye al incrementar el porcentaje de carga de polvo cerámico, pero sigue estando presente. De acuerdo con el autor Hou y colaboradores. [113] tener una distribución homogénea de partículas, con pocos vacíos y defectos en la matriz favorece las propiedades dieléctricas del compuesto, ya que se promueve la acumulación de portadores de cargas en la interfaz, hay polarización interfacial más fuerte y mejora el campo eléctrico que actúa sobre las partículas.

Estos resultados son concordantes con el trabajo de Kumar y colaboradores [114], en donde fabrican a través de solución compuestos CFO/ PVDF y PZT/CFO/ PVDF. En sus imágenes se muestra la superficie y el interior de los compuestos, en la superficie presenta la misma morfología y porosidad. Además, se observa en este trabajo que al aumentar el contenido de polvo cerámico esto conduce a un aumento en los centros de nucleación, generando un gran número de núcleos que crece simultáneamente en un espacio limitado y da como resultado esferulitas más pequeñas.

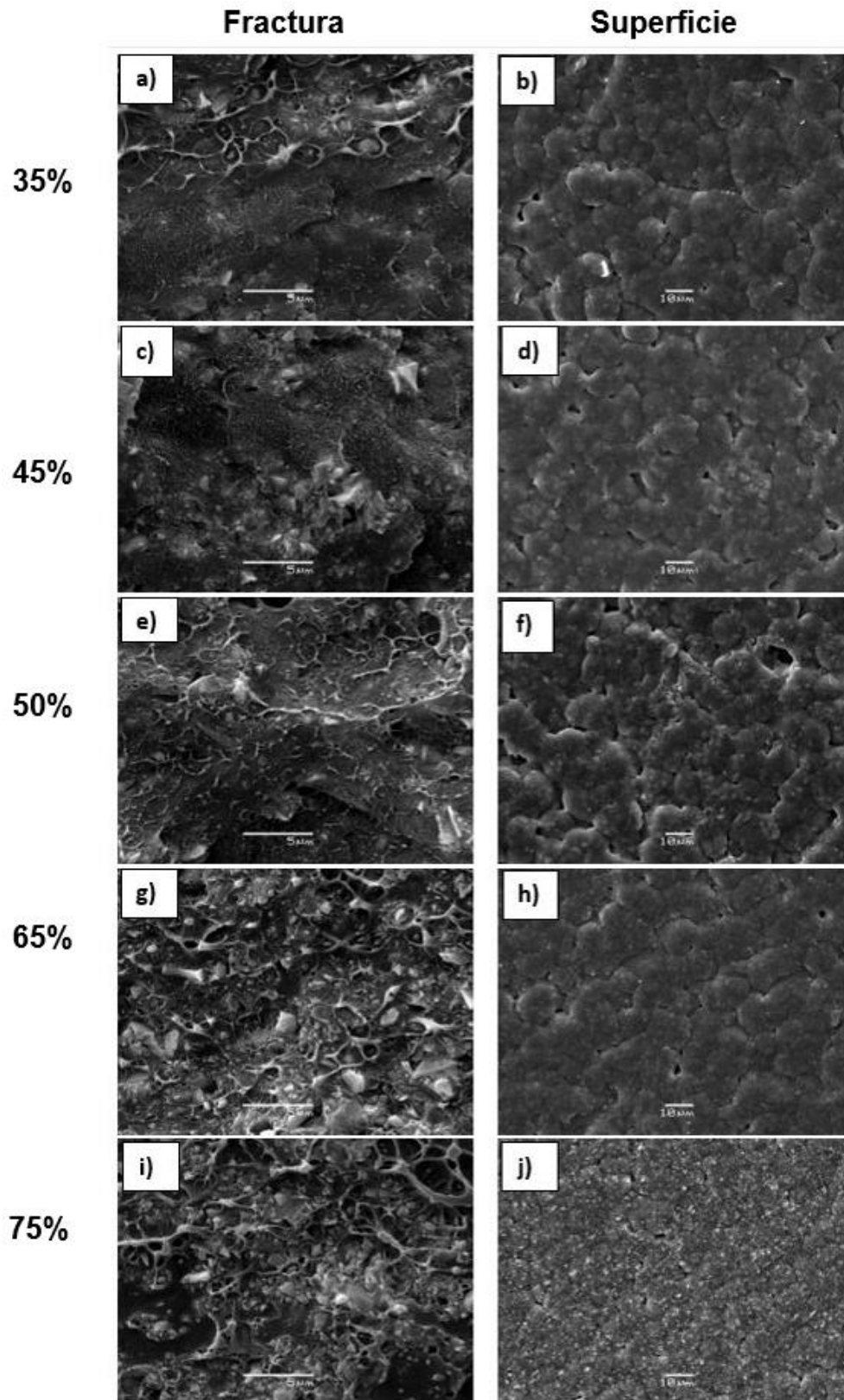


Figura 6.12. Imágenes MEB de los compuesto BZT-BCT/ PVDF fabricado por solución a), c), e) y g) fractura a 5000x b), d), f) y g) superficie a 200x.

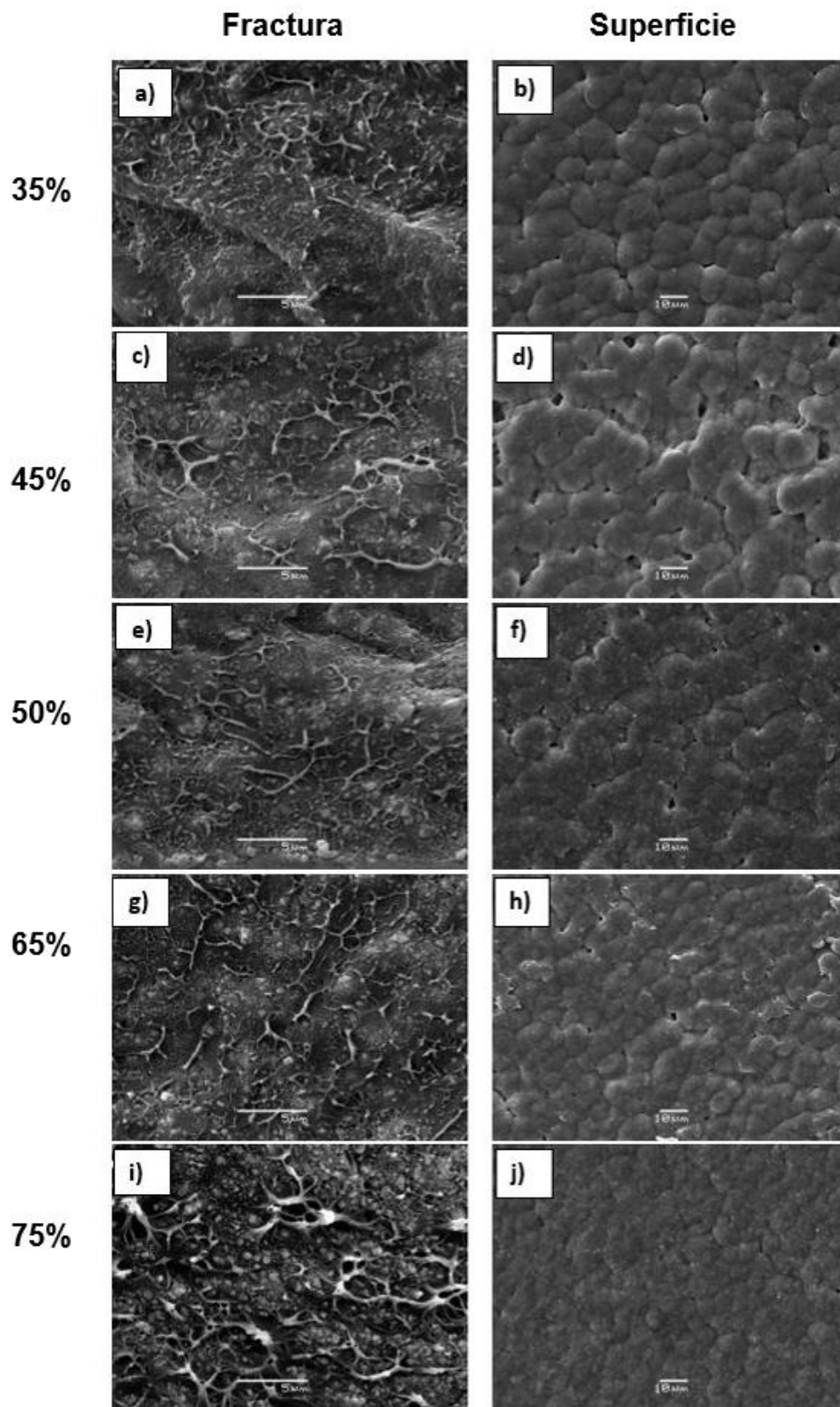


Figura 6.13. Imágenes MEB de los compuesto KNNS-BNKZ/ PVDF fabricado por solución a), c), e) y g) fractura a 5000x b), d), f) y g) superficie a 200x.

6.5.3. Caracterización dieléctrica.

Constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) en función de la temperatura para los compuestos fabricados por extrusión y solución.

En las Figuras 6.14 y 6.15 se puede observar la (a) constante dieléctrica y (b) pérdida dieléctrica en función de la temperatura para los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF fabricados por extrusión y solución. Las mediciones se realizaron para la frecuencia de 1 kHz.

Se observó para todos los compuestos a medida que aumenta el porcentaje de polvo cerámico la constante dieléctrica aumenta y la pérdida dieléctrica baja respectivamente. La mejora de la constante dieléctrica se puede atribuir a la polarización interfacial y la polarización dipolar inducida por la carga de polvo cerámico BZT-BCT y KNNS-BNKZ. Mientras que la disminución de la pérdida dieléctrica se puede atribuir a una menor cantidad de dipolos moleculares en comparación con el PVDF puro. Además, la introducción de partículas cerámicas en la matriz PVDF restringió la acumulación y migración de la carga espacial dentro del compuesto [113].

El aumento de temperatura promueve la movilidad de las moléculas de la matriz PVDF, lo que resulta en un aumento continuo de la constante dieléctrica. Se observa en las gráficas un pico alrededor de 84 °C para extrusión y de 100 °C para solución, que corresponde al historial térmico del método de fabricación, ya que al repetir el análisis en la misma muestra este pico desaparece.

La constante dieléctrica se puede analizar en 3 etapas.

- La primera etapa que va de -120 °C a -60 °C, donde la constante dieléctrica es independiente de la temperatura para ambos procesos de fabricación, lo que indica que los procesos de relajación que gobiernan la constante dieléctrica tampoco se ven afectados por la temperatura.
- La segunda etapa se puede observar en el rango de -60 °C a 20 °C, donde es posible ver un escalón en la curva y que corresponde a los procesos de

relajación del PVDF, además de la transición vítrea del PVDF en $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. La relajación que se observa acá es la β y corresponde a los movimientos rotacionales de los grupos dipolares de las estructuras amorfas del PVDF, sin embargo, estos movimientos rotacionales de los grupos dipolares a menudo se congelan porque no pueden seguir los cambios de frecuencia del campo eléctrico [115]. Esta es la razón de los bajos valores de la constante dieléctrica hasta RT o $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Finalmente, durante la tercera etapa, de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, el valor de la constante dieléctrica aumenta continuamente, la relajación α es la que influye, las unidades dipolares son flexibles a altas temperaturas y pueden moverse sin problemas.

El valor de la constante dieléctrica en los compuestos de acuerdo con el método de fabricación da como resultado valores distintos. En las Tabla 6.1 y 6.2 se puede comparar los valores de la constante dieléctricas a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para ambos compuestos con sus respectivos porcentajes de polvo cerámico. Esta diferencia se debe principalmente al proceso de fabricación.

Tabla 6.1. Constante dieléctrica de los compuestos BZT-BCT/PVDF en función de la temperatura.

Temperatura	BZT-BCT/PVDF				BZT-BCT/PVDF				
	35%	45%	50%	65%	35%	45%	50%	65%	75%
0 °C	20.3	22.8	36.1	46.7	15.1	14.9	15.8	16.3	18.3
25 °C	21.3	23.8	37.7	48.4	16.0	15.8	16.9	16.8	19.5

Tabla 6.2. Constante dieléctrica de los compuestos KNNS-BNKZ/PVDF en función de la temperatura.

Temperatura	KNNS-BNKZ/PVDF				KNNS-BNKZ/PVDF				
	35%	45%	50%	65%	35%	45%	50%	65%	75%
0 °C	23.3	26.3	34.2	44.8	15.9	16.5	22.1	19.2	31.9
25 °C	24.6	27.6	35.5	48.5	16.8	17.4	23.4	20.9	34.5

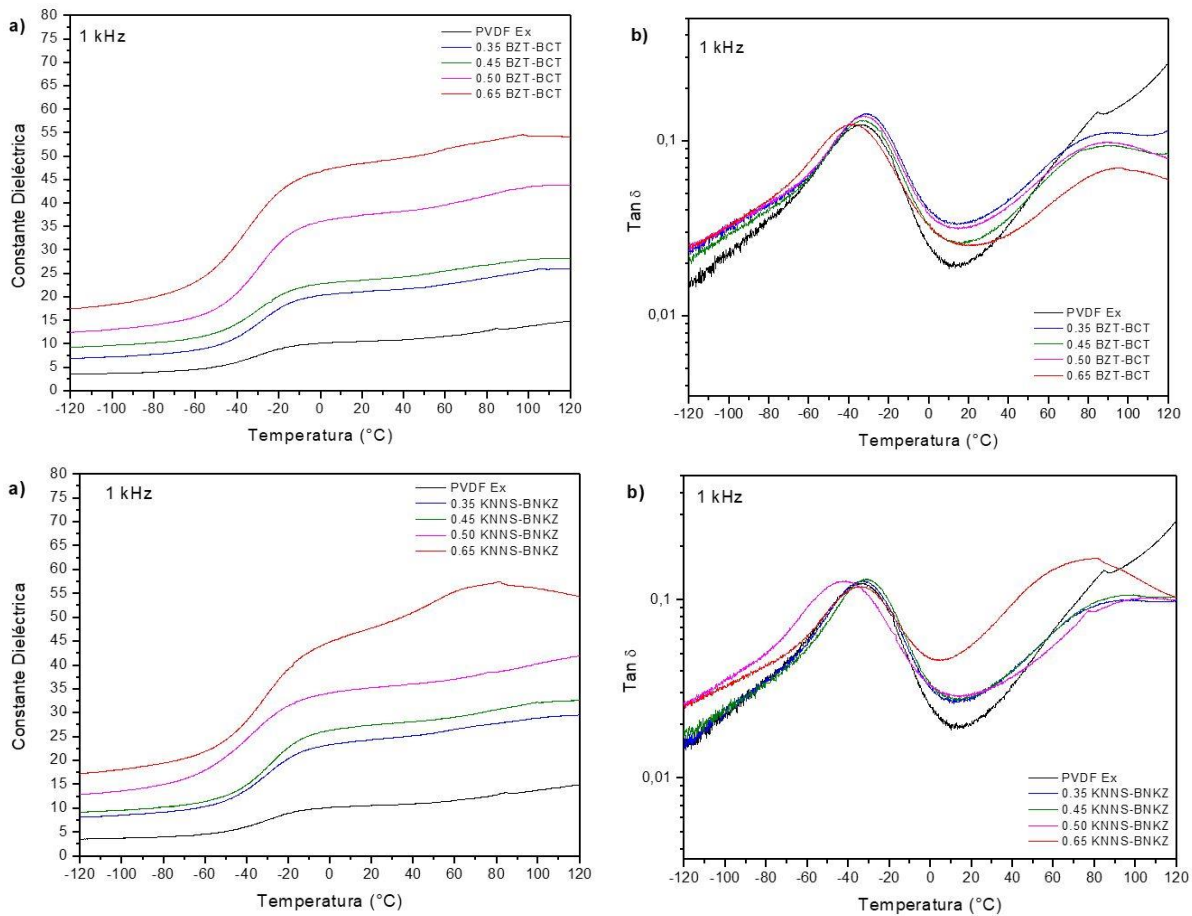


Figura 6.14. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la temperatura a 1 kHz para los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF por extrusión.

De la constante dieléctrica se observa el fenómeno de relajación en todos los compuestos y que es independiente del proceso de fabricación. El aumento de la constante dieléctrica con la temperatura es menor para frecuencias más altas. La razón de esto puede atribuirse a dipolos que no pueden mantenerse en fase a frecuencias más altas con campos oscilantes. Ha medida que la temperatura aumenta por encima de 100 °C, hay un aumento repentino en la constante dieléctrica para frecuencias de 100 Hz y 1 kHz puede estar relacionado con las polarizaciones de carga espacial. Esta carga espacial y polarización interfacial puede deberse a la captura de portadores de carga entre los límites de la fase cristalina-amorfa de PVDF [116].

En las Figuras 6.14 y 6.15 (b) se puede observar que la pérdida dieléctrica de todos los compuestos. Las curvas de las pérdidas dieléctricas se pueden dividir en dos regiones. La primera región entre las temperaturas de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, y esto corresponde a la relajación del PVDF como se mencionó anteriormente. Luego en una segunda región desde los $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ donde alcanza los valores más alto de pérdida dieléctrica, que se atribuye principalmente a la transición vítrea de la fase amorfa de PVDF. Las propiedades dieléctricas de los compuestos están determinadas por la distribución de carga y también por el movimiento térmico de los grupos polares del PVDF.

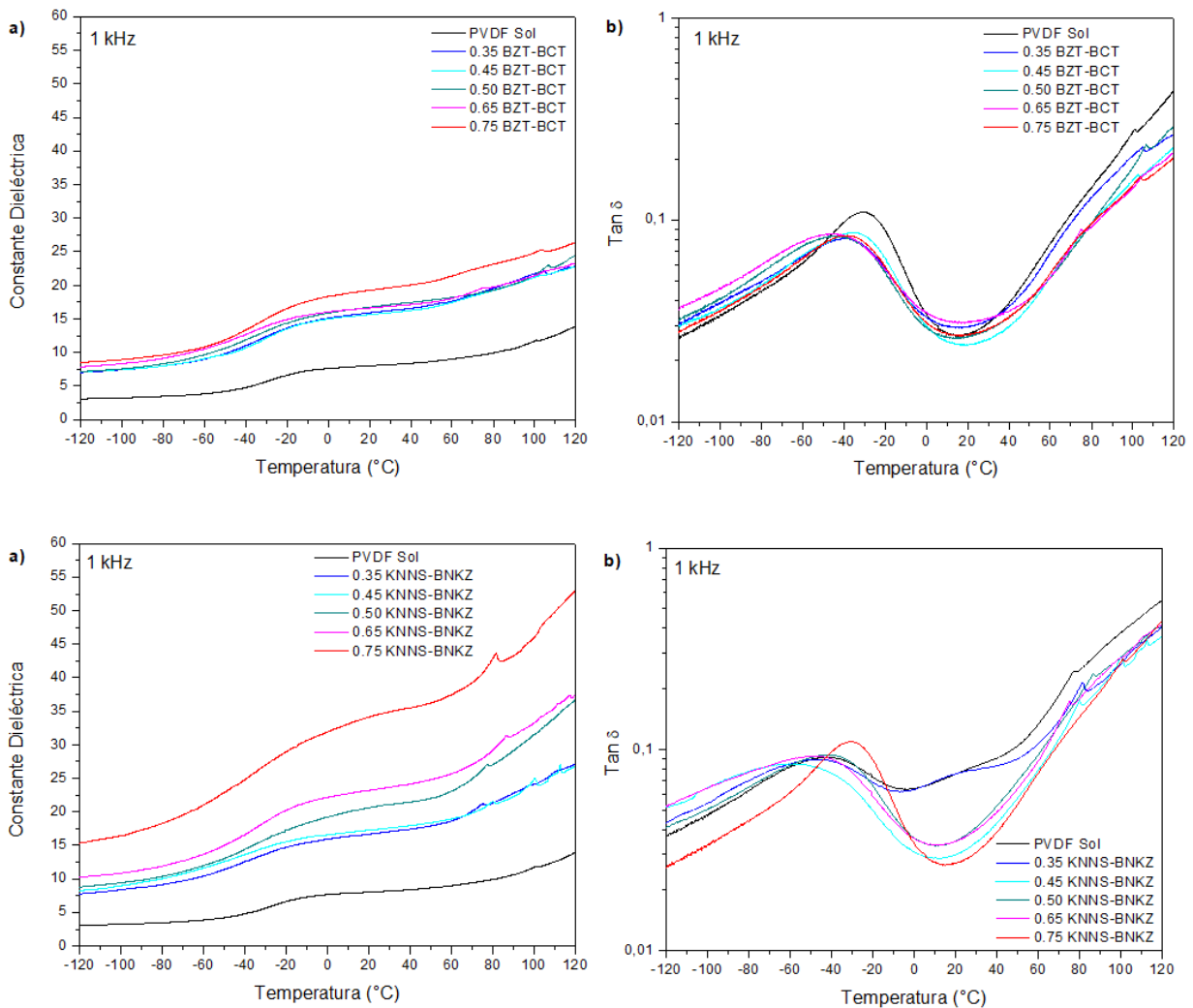


Figura 6.15. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la temperatura a 1 kHz para los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF por solución.

La pérdida dieléctrica surge de la incapacidad de los dipolos para seguir el campo eléctrico oscilante. De las curvas se puede observar que cada compuesto muestra un comportamiento de relajación a baja temperatura. En el rango de temperatura 20 °C - 40 °C, las pérdidas dieléctricas son mayores para las frecuencias más altas, debido a que los dipolos no pueden mantenerse en fase con campos oscilantes. Para comprender la alta pérdida dieléctrica a frecuencia más alta en los compuestos, debemos conocer la temperatura de transición vítrea de PVDF que es aproximadamente (-35 °C). Estas regiones de temperatura tienen una red de PVDF pequeña con orientaciones de dipolo de corto rango lo que a su vez proporciona una gran dispersión dieléctrica con pérdida de alta frecuencia.

En este régimen de temperatura a medida que la temperatura aumenta de 20 °C a 40 °C, la pérdida dieléctrica disminuye debido a la participación de los dipolos de corto alcance, ya que están en fase con el campo oscilante. A medida que la temperatura aumenta se proporciona una fuerte agitación térmica que resulta en un aumento de la pérdida dieléctrica, las bajas frecuencias mostraron una mayor pérdida dieléctrica. Esto se debe a que, a frecuencias más altas los dipolos que no pudieron alinearse con el campo a bajas temperaturas ahora pueden mantenerse en fase con el campo oscilante, pero las cargas espaciales electrónicas no pueden alinearse con el campo oscilante y proporcionan una alta pérdida dieléctrica para las baja frecuencias [114].

Constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) en función de la frecuencia para los compuestos fabricados por extrusión y solución.

Se midieron las constantes y pérdidas dieléctricas de los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF para los diferentes porcentajes de polvo cerámico fabricados por extrusión y solución. Las frecuencias utilizadas para realizar las medidas fueron de 100 Hz a 1 MHz a temperatura ambiente (RT).

En las Figuras 6.16 y 6.17 (a) se muestra las constantes dieléctricas para el PVDF puro y para los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF. Como era de esperar, la constante dieléctrica de todos los compuestos aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de polvo cerámico en comparación con el PVDF puro, pero el valor de la constante dieléctrica en todos los compuestos sigue siendo mucho más baja que para la cerámica pura.

Este incremento en la constante dieléctrica se puede atribuir a la polarización interfacial mejorada es decir el efecto Maxwell-Wagner-Sillars (MWS), que se debe principalmente un gran número de interfaces o interacción entre las partículas y la matriz polimérica [117]. Por el contrario, los valores de la constante dieléctrica disminuyen para todos los compuestos continuamente con el aumento de la frecuencia [75]. Esta disminución se puede dividir en una prima región de baja frecuencia hasta 1 kHz, puede atribuirse a la naturaleza polar del grupo CF_2 presente en el PVDF. Y la disminución en la región de alta frecuencia podría ser causado por el hecho que la polarización interfacial y la polarización dipolar en la estructura interna de los compuestos no pueden alcanzar la variación de la frecuencia [89][109].

En el trabajo realizado por el autor Hou y colaboradores [113], explican que la disminución de la constante dieléctrica a alta frecuencia es causada principalmente por la reducción en la polarización de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) y la polarización de la carga espacial, y esto es más notorio o pronunciado para los compuestos con mayor porcentaje de polvo cerámico.

En todas las gráficas se puede observar que independiente del tipo de polvo cerámico que se utilice, el valor de la constante dieléctrica será similar ya que los efectos de la matriz tienen una fuerte influencia en el compuesto final. Como se estudió anteriormente, las cerámicas tienen un valor de constante dieléctrica de ~951 y ~1938 para el BZT-BCT y KNNS-BNKZ, respectivamente para 1 kHz de frecuencia a RT. El valor de la constante dieléctrica para los compuestos por extrusión con 65 % de polvo cerámico a 1 kHz y RT nos da un valor de ~48.4 y ~48.5 para BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF, respectivamente. Por otra parte, en el trabajo de Chi y colaboradores [118], fabricaron a través del mismo método compuesto BZT-BCT/PVDF con diferente tamaño de partículas de BZT-BCT, obtuvieron un valor máximo de constante dieléctrica de ~35. Mientras en el trabajo de Mishra y colaboradores [58], fabricaron a través de prensado en caliente el mismo compuesto en donde obtuvieron un valor de constante dieléctrica de ~42. Ambos trabajos se tomaron la medida a 1 kHz y RT.

La pérdida dieléctrica de los compuestos con respecto a la dependencia de la frecuencia se muestra en la Figura 6.16 (b). Se observa que la pérdida dieléctrica se incrementa cuando se aumenta el porcentaje de polvo cerámico, y también cuando se aumenta la frecuencia.

En todos los compuestos se puede observar dos regiones, la primera región en el rango de frecuencia de 100 Hz a 10 kHz donde la pérdida dieléctrica disminuye y luego va aumentando hasta la frecuencia de 1 MHz. La disminución de la pérdida dieléctrica en la región de baja frecuencia se puede atribuir a la polarización interfacial causada por la naturaleza heterogénea del sistema, también a la presencia de polarización dipolar del grupo CF₂ y a la relajación de la fase β del PVDF [119]. El aumento de la pérdida dieléctrica a alta frecuencia está relacionado con la relajación de la transición vítrea y la relajación de la fase α_a del PVDF, esto también confirma la presencia de la fase α en los compuestos [89][120][121].

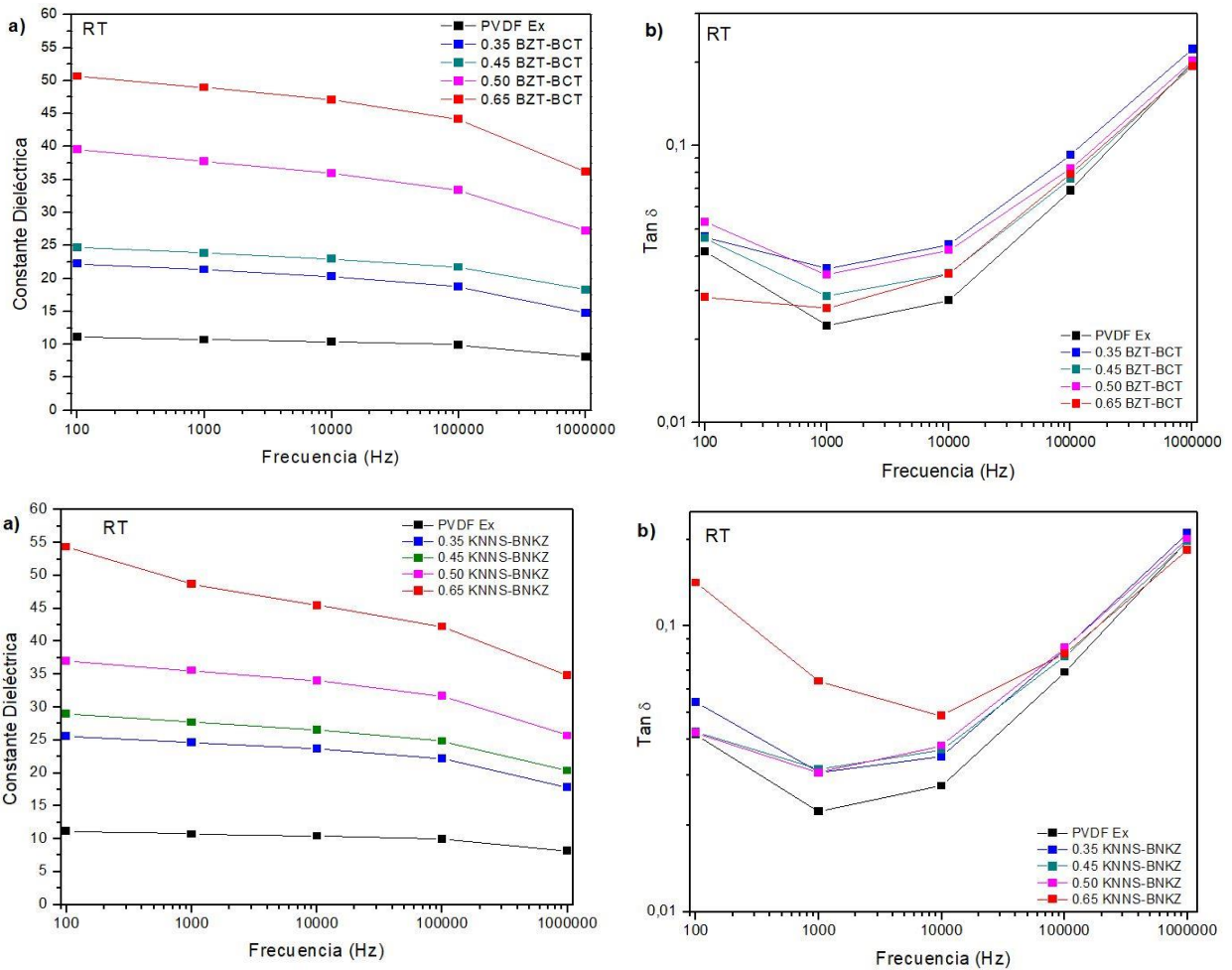


Figura 6.16. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la frecuencia a RT para los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF por extrusión.

Al igual que los compuestos fabricados por extrusión, se midieron las constantes y pérdidas dieléctricas para los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF fabricados por solución como se puede observar en la Figura 6.17. En este caso podemos observar que, si bien la constante dieléctrica aumenta con el incremento del polvo cerámico, se obtuvieron valores menores de constante dieléctrica. Esto se debe a la porosidad obtenida del proceso de fabricación, y que es confirmado por las micrografías MEB. El valor de la constante dieléctrica para los compuestos con un 75% de polvo cerámico para 1 kHz de frecuencia y RT nos da un valor de ~ 19.5 y ~ 34.5 para los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF.

En el trabajo de Chi y colaboradores [75], fabricaron a través de solución compuesto de BZT-BCT/PVDF con carga de nanopartículas (NPs) y nanofibras (NFs) de BZT-BCT, obtuvieron un valor máximo de constante dieléctrica de ~22 para NFs y de ~18 para NPs a 1kHz y RT.

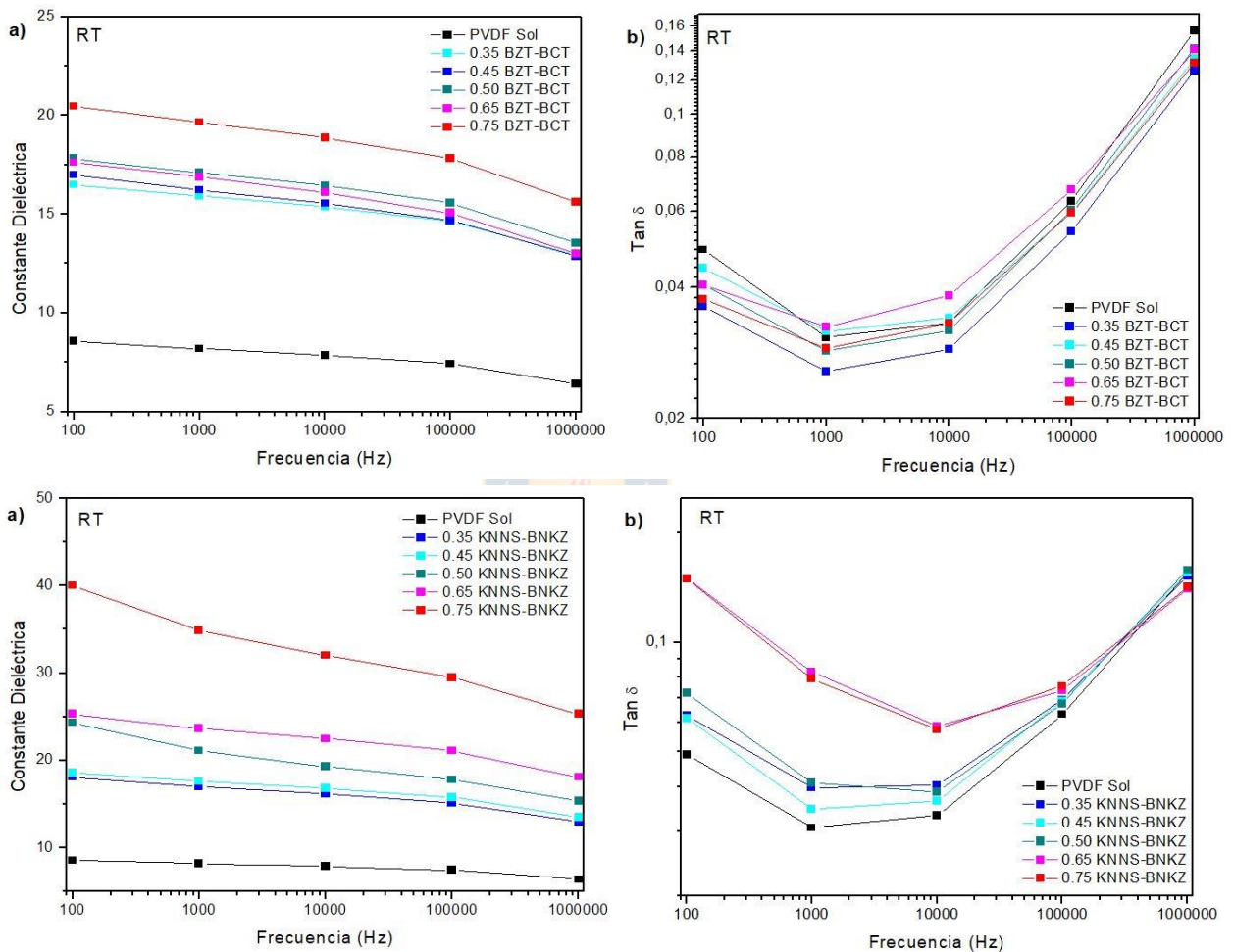


Figura 6.17. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la frecuencia a RT para los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF por solución.

6.5.4. Caracterización ferroeléctrica.

En las Figuras 6.18 y 6.19 muestra los ciclos de histéresis ferroeléctricos P-E para los compuestos fabricados por extrusión y solución a una frecuencia de 0.1 Hz y temperatura ambiente. En todas las gráficas de los compuestos se muestra una curva abierta, lo que indica que los compuestos se comportan como dieléctricos con pérdida y no se encuentra evidencia de conmutación ferroeléctrica ni polarización de saturación (P_s) [83][122]. Además se le puede atribuir una conductividad relativamente alta debido a los efectos de carga espacial [123].

En los compuestos fabricados por extrusión Figura 6.18 se puede observar que la polarización remanente se incrementa a medida que se aumenta el porcentaje de polvo cerámico. Por otro lado, la matriz sigue manteniendo su fase α no polar, ya que no presenta polarización de saturación, esto es concordante con los resultados de DRX.

Sin embargo, se puede apreciar diferencias en el comportamiento de la curva de acuerdo con el tipo de polvo cerámico utilizado. Para los compuestos con polvo cerámico BZT-BCT Figura 6.18 (a), se observa una polarización remanente (P_r) con un leve incremento y un campo coercitivo (E_c) casi igual. A diferencia de los compuestos fabricados con polvo cerámico KNNS-BNKZ Figura 6.18 (b) y (c), en donde se ve claramente un gran aumento en la polarización remanente (P_r) y en el campo coercitivo (E_c), a medida que se incrementa el porcentaje de polvo cerámico. Esta diferencia se debe a que el polvo cerámico KNNS-BNKZ facilita la acumulación de carga en la interfaz, lo que implica que las muestras tienen una mayor capacidad de conducir [89].

Todas las muestras tienen una pequeña corriente de fuga como se muestra en las gráficas, y estas son más significativas para los compuestos con polvo cerámico KNNS-BNKZ.

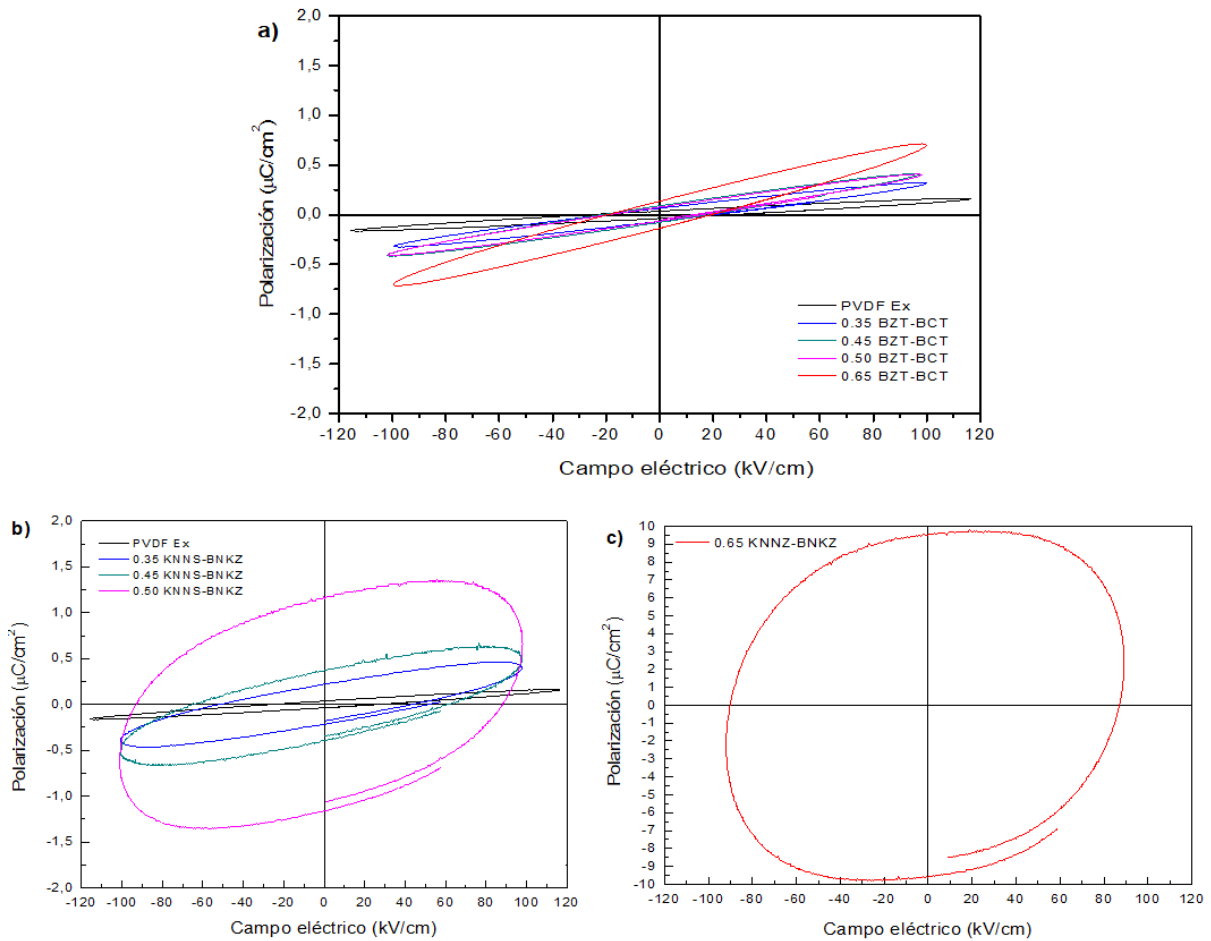


Figura 6.18. Ciclos de histéresis para los compuestos a) BZT-BCT/PVDF y b) - c) KNNS-BNKZ/PVDF fabricados por extrusión.

En la Figura 6.19 se puede apreciar los ciclos de histéresis ferroeléctricos P-E para los compuestos fabricados por solución, estos presentan el mismo comportamiento que los compuestos fabricados por extrusión. En todos los compuestos se observa que la matriz sigue manteniendo una fase no polar, a pesar de que los resultados de DRX muestra que el polímero fabricado por solución presenta una fase polar o β .

Los resultados son concordantes con el autor Sharma y colaboradores [89], en donde ellos presentan los resultados de los ciclos de histéresis ferroeléctricos P-E de los compuestos $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$, en donde a pesar de presentar la fase β en el compuesto la curva histéresis es abierta, y los valores obtenidos son similar a los presentados en este trabajo. Otra investigación que presenta el mismo

comportamiento es de los autores Hemalatha y colaborador, con los compuesto ZFO/PVDF [124].

El remanente de polarización se incrementa a medida que se aumenta el porcentaje de polvo cerámico en los compuestos. Para los compuestos con polvo cerámico BZT-BCT Figura 6.19 (a), se observa una polarización remanente (P_r) con un leve incremento y un campo coercitivo (E_c) igual hasta la muestra con 65% de polvo cerámico, ya que cuando se aumenta a 75% de polvo cerámico la polarización remanente (P_r) y el campo coercitivo (E_c) aumenta notoriamente. Los compuestos fabricados con el polvo cerámico KNNS-BNKZ Figura 6.19 (b) y (c), se observa siempre un aumento en la polarización remanente (P_r) y en el campo coercitivo (E_c), a medida que se incrementó el porcentaje de polvo cerámico.

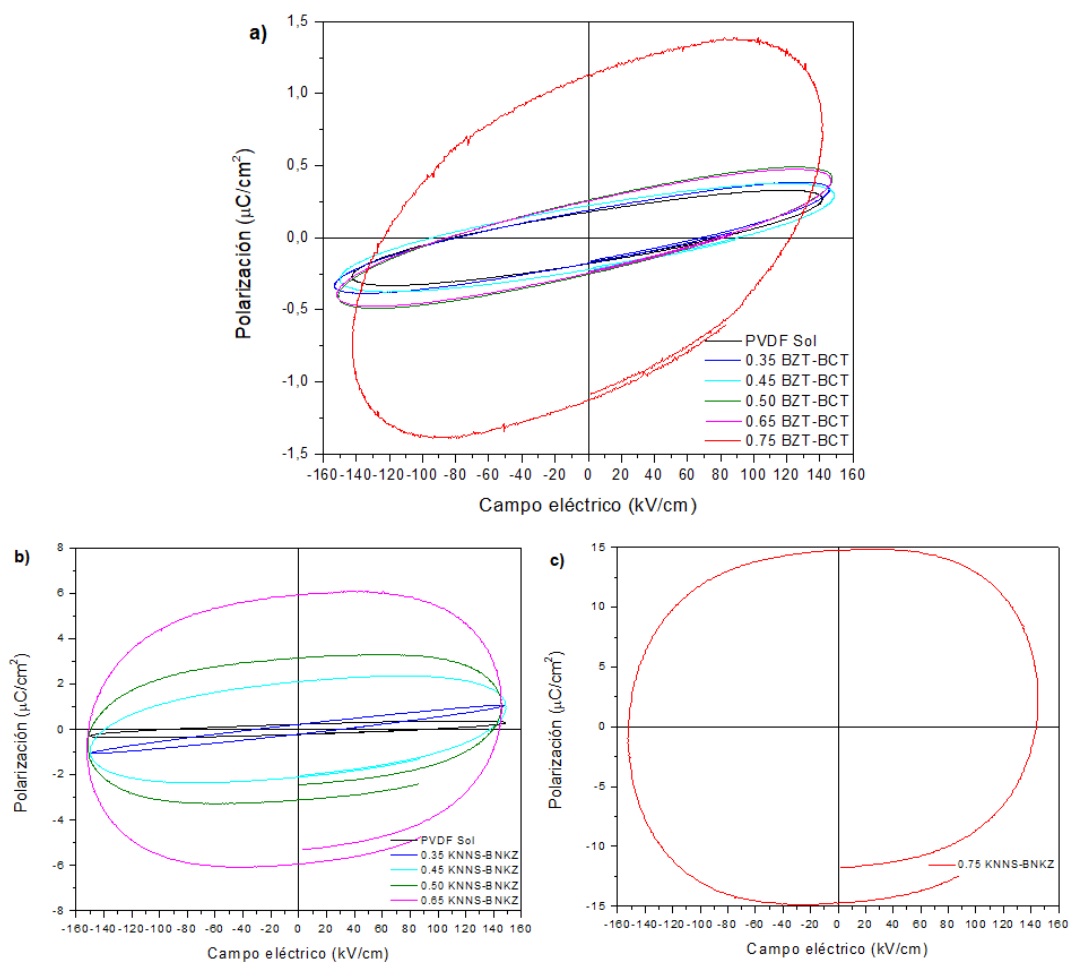


Figura 6.19. Ciclos de histéresis para los compuestos a) BZT-BCT/PVDF y b) - c) KNNS-BNKZ/PVDF fabricados por solución.

Comparando los compuestos de acuerdo con el proceso de fabricación podemos observar que los compuestos fabricados por el método de solución presentan valores mayores tanto para la polarización remanente (P_r) como el campo coercitivo (E_c). Esto se debe principalmente a la porosidad que presenta los compuestos fabricados por solución, los poros permiten una mayor acumulación de carga en la superficie.

En las Tabla 6.3 y Tabla 6.4 se puede observar y comparar los valores de polarización remanente (P_r) y campo coercitivo (E_c) de acuerdo con el tipo de cerámica utilizada y proceso de fabricación de los compuestos.

Tabla 6.3. Polarización remanente y campo coercitivo para los compuestos fabricados por extrusión.

Muestra	Polarización Remanente($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Campo Coercitivo (kV/cm)
PVDF extrusión	0.037	26.17
(0.35)BZT-BCT/(0.65)PVDF	0.066	21.01
(0.45)BZT-BCT/(0.55)PVDF	0.077	18.25
(0.50)BZT-BCT/(0.50)PVDF	0.091	16.15
(0.65)BZT-BCT/(0.35)PVDF	0.137	19.29
(0.35)KNNS-BNKZ/(0.65)PVDF	0.220	51.38
(0.45)KNNS-BNKZ/(0.55)PVDF	0.378	60.89
(0.50)KNNS-BNKZ/(0.50)PVDF	1.167	88.34
(0.65)KNNS-BNKZ/(0.35)PVDF	9.590	87.16

Tabla 6.4. Polarización remanente y campo coercitivo para los compuestos fabricados por solución.

Muestra	Polarización Remanente($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Campo Coercitivo (kV/cm)
PVDF solución	0.179	77.64
(0.35)BZT-BCT/(0.65)PVDF	0.189	68.14
(0.45)BZT-BCT/(0.55)PVDF	0.224	90.57
(0.50)BZT-BCT/(0.50)PVDF	0.256	78.46
(0.65)BZT-BCT/(0.35)PVDF	0.260	79.01
(0.75)BZT-BCT/(0.25)PVDF	1.125	122.04
(0.35)KNNS-BNKZ/(0.65)PVDF	0.223	30.02
(0.45)KNNS-BNKZ/(0.55)PVDF	2.101	137.41
(0.50)KNNS-BNKZ/(0.50)PVDF	3.126	139.27
(0.65)KNNS-BNKZ/(0.35)PVDF	5.960	143.99
(0.75)KNNS-BNKZ/(0.25)PVDF	14.737	144.93

6.5.5. Constante piezoeléctrica d_{33} .

En las Figuras 6.20 y 6.21 se observa la constante de carga piezoeléctrica (d_{33}) para los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF fabricados por extrusión y solución. La medida se toma inmediatamente y después de 24 h de haber realizado el polarizado a temperatura ambiente.

Se puede ver en las gráficas que el valor de d_{33} aumenta a medida que se incrementa el polvo cerámico BZT-BCT y KNNS-BNKZ, para ambos métodos de fabricación. Como se esperaba, los valores medidos 24 h después fueron ligeramente inferiores a los valores registrados inmediatamente después del polarizado, lo que se debe a que las muestras alcanzaron la polarización remanente gradualmente con el tiempo, lo que obligó a algunos de los dipolos a volver a su posición original.

Los valores de d_{33} observado 24 h después de haber polarizado los compuestos con un 65% en peso de carga polvo cerámico BZT-BCT y KNNS-BNKZ, fabricado por extrusión fue de 10 pC/N y 5 pC/N, respectivamente. Para los compuestos fabricados por solución con un 75% en peso de carga polvo cerámico BZT-BCT y KNNS-BNKZ fue de 11 pC/N y 10 pC/N, respectivamente. En el trabajo de Jiansirisomboon y colaboradores [125], desarrollaron compuestos de PZT/PVDF por prensado en caliente con diferentes porcentajes de polvo cerámico, para el compuesto con 70% en peso de polvo cerámico el valor d_{33} fue 5 pC/N. En otro trabajo realizado por Li y colaboradores [126], obtuvieron valores de d_{33} de 33 pC/N para el compuesto PZT/PVDF con 80% en volumen de PZT fabricados por prensado en caliente.

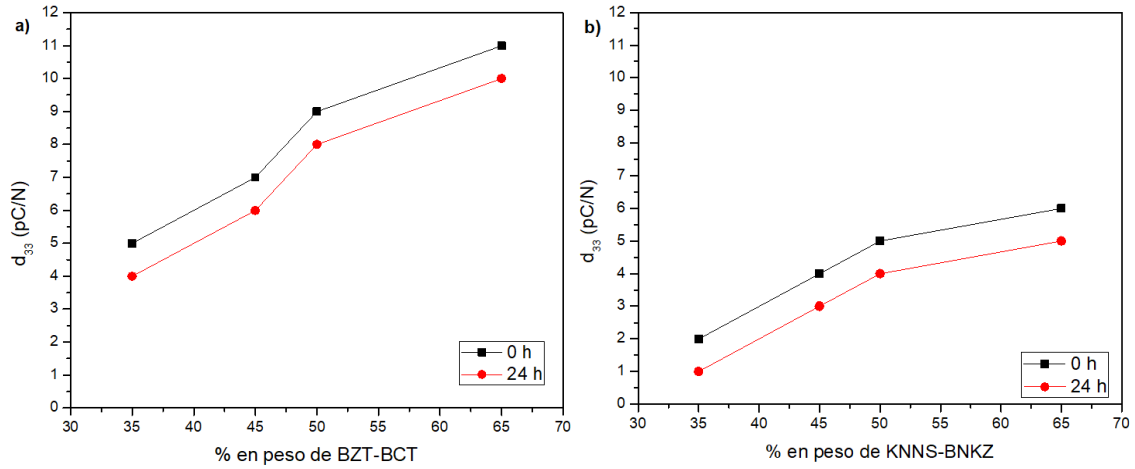


Figura 6.20. Constante piezoeléctrica de los compuestos a) BZT-BCT/PVDF y b) - c) KNNS-BNKZ/PVDF fabricados por extrusión.

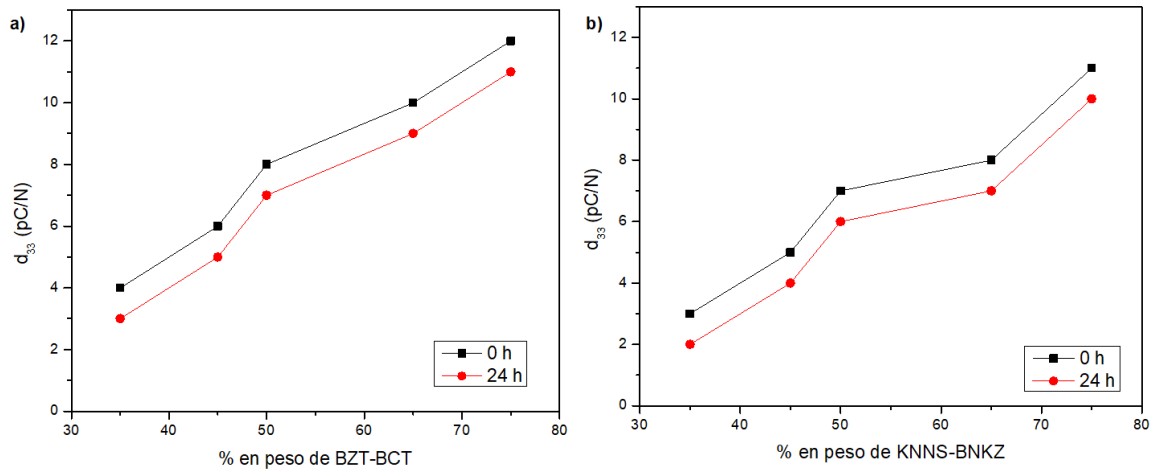


Figura 6.21. Constante piezoeléctrica de los compuestos a) BZT-BCT/PVDF y b) - c) KNNS-BNKZ/PVDF fabricados por solución.

6.5.6. Conclusión.

De los análisis de difracción de rayos X, se confirma que los compuestos presentan fases correspondientes a la matriz y a los polvos cerámicos. En ambos compuestos se observó que, al aumentar el porcentaje de polvo cerámico, la intensidad relativa de la fase amorfa del PVDF disminuye y las fases del BZT-BCT como del KNNS-BNKZ domina la naturaleza cristalina de los compuestos.

De las micrografías se observó que la distribución del polvo cerámico en la matriz de PVDF fabricado por extrusión es más homogénea al igual que el tamaño de la partícula. Para los compuestos fabricados por solución, a medida que se aumentó la carga de polvo cerámico en la matriz disminuyó la porosidad de los compuestos.

La constante dieléctrica presentó mejores valores para los compuestos fabricados por extrusión. Los valores obtenidos fueron de ~ 48.4 y ~ 48.5 para los compuestos BZT-BCT/PVDF y KNNS-BNKZ/PVDF con un 65% de carga de polvo cerámico a RT, y para los compuestos fabricados por solución con el mismo porcentaje de carga fueron de ~ 16.8 y ~ 20.9 , respectivamente. Como se puede observar, fue más del doble el valor de la constante dieléctrica. Con respecto a la pérdida dieléctrica mantuvieron valores bajos ~ 0.1 y ~ 0.05 .

Los ciclos de histéresis ferroeléctricos P-E para los compuestos fabricados por extrusión y solución mostraron un comportamiento de dieléctricos con pérdida y no presentó evidencia de conmutación ferroeléctrica ni polarización de saturación. Además, para los compuestos con polvo cerámico KNNS-BNKZ se le puede atribuir una conductividad relativamente alta debido a los efectos de la cerámica y que es independiente del proceso de fabricación de los compuestos.

Los valores de d_{33} observados 24 h después de haber polarizado fueron mejores para los compuestos con un 75% en peso de carga para ambos cerámicos BZT-BCT y KNNS-BNKZ. Para el caso de los fabricados por el método de solución los valores obtenidos fueron de 11 pC/N y 10 pC/N.

7. CAPÍTULO 7: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS BZT-BCT/PDMS Y KNNS-BNKZ/PDMS.

Para la fabricación de los compuestos cerámicos-polímeros con conectividad 0-3, se utilizaron los polvos cerámicos de BZT-BCT y KNNS-BNKZ como relleno y como matriz se utilizó el polímero polidimetilsiloxano (PDMS). Se consideró la siguiente ecuación de relación para definir los porcentajes de polvo cerámico a incorporar en la matriz polimérica.

- I. $x(0.5[\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3]-0.5[(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3])-(1-x)\text{PDMS}$
 $x(\text{BZT-BCT})-(1-x)\text{PDMS}$
- II. $x(0.96(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3-0.04\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{ZrO}_3)-(1-x)\text{PDMS}$
 $x(\text{KNNS-BNKZ})-(1-x)\text{PDMS}$

Se varió la fracción en peso de acuerdo con $x= 0.35, 0.45, 0.50, 0.65$ y 0.75 .

La fabricación de los compuestos fue a través de mezclado por solución (solution casting).

7.1. Materiales y reactivos.

Los polvos cerámicos utilizados como carga son BZT-BCT y KNNS-BNKZ en polvo. El polímero utilizado como matriz fue el polidimetilsiloxano (PDMS) con su agente de curado fue suministrado por Sylgard 184, Dow Corning, MI, USA.

7.2. Fabricación por mezclado en solución (solution casting).

Para la preparación de los compuestos se utilizó una relación de 10:1 para la matriz del polímero polidimetilsiloxano y su agente de curado. Se pesaron los gramos de polidimetilsiloxano (PDMS), más el agente de curado y el respectivo porcentaje del polvo cerámico de acuerdo con la relación de mezcla. La mezcla se vertió en un vaso precipitado y se revolvió con una vara de vidrio para mezclar homogéneamente y sacar las burbujas. Posterior, la mezcla se vertió en un vaso Petri y se dejó 12

horas a temperatura ambiente luego se colocó en una estufa a 80 °C por 1 hora para lograr el secado de la muestra. Se obtuvo un polímero con 0.1 - 0.2 mm de espesor, como se puede observar en la Figura 7.1 y 7.2. La muestra fue cortada en rectángulos de 10 x 10 mm para posterior ser caracterizada, como se puede observar en la Figura 7.3.

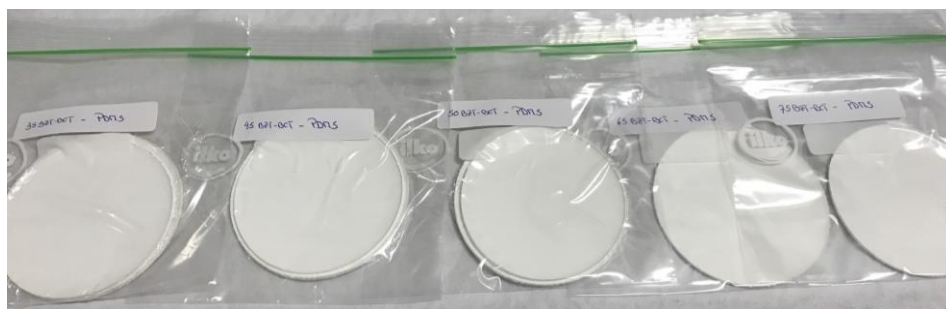


Figura 7.1. Muestras de los compuestos BZT-BCT/PDMS fabricado.



Figura 7.2. Muestras de los compuestos KNNS-BNKZ/PDMS.

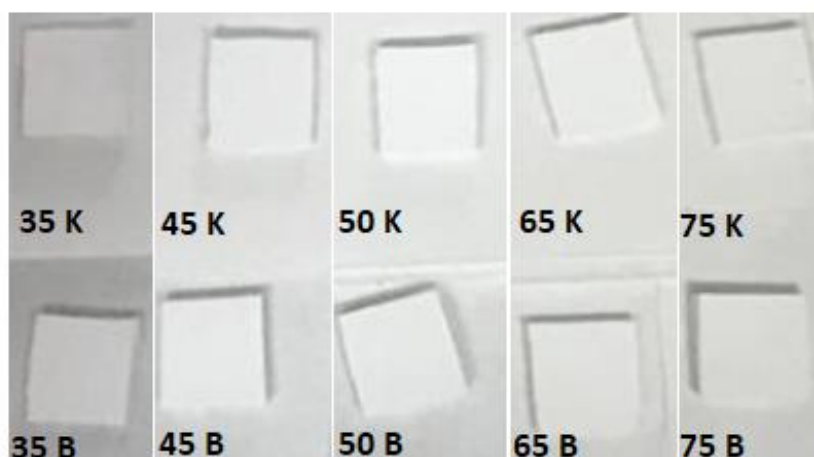


Figura 7.3. Muestras de los compuestos para caracterizar.

7.3. Ensayos y Caracterización.

Difracción de rayos X (DRX).

Los espectros de difracción de rayos X se tomaron en el difractómetro Bruker Endeavor modelo D4/MAX-B. El difractómetro se operó a 20 mA y 40 kV con lámpara catódica de cobre ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$). El barrido de 2Θ fue de 20° a 80° con paso de $0.02^\circ/\text{min}$ y tiempo de conteo de 1 s.

Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La caracterización morfológica del polvo se realizó en un microscopio electrónico de barrido (Joel Model JSM 6300 LY) utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras de polvo se recubrieron por pulverización catódica con oro de aproximadamente 50 nm de espesor.

Caracterización dieléctrica.

A las muestras fabricadas se les puso electrodos de oro a través de sputtering o pulverización catódica con el equipo BAL-TEC SCD 050, en ambos lados para las caracterizaciones eléctricas. Se realizaron medidas de las componentes real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad en función de la temperatura, a diferentes frecuencias y en modo dinámico durante un ciclo de calentamiento/enfriamiento. Para obtener la medida de las pérdidas dieléctricas se usa la tangente del ángulo de pérdidas ($\text{Tan } \delta$), que depende de la parte imaginaria y real.

La permitividad dieléctrica se midió usando un medidor LCR de precisión (Agilent E4980A) para medir la parte real e imaginaria de la permitividad dentro de un rango de frecuencia de 100 Hz a 1 MHz y un rango de temperatura de -120 a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Las mediciones a baja temperatura se llevaron a cabo utilizando un sistema criogénico de nitrógeno líquido que consta de un criostato bajo, un dedo frío, un controlador de temperatura (modelo LakeShore 331) y una bomba de vacío.

Caracterización ferroeléctrica.

Después de completar los estudios dieléctricos, al mismo conjunto de muestras se le caracterizó las propiedades ferroeléctricas. La adquisición de estas curvas se obtuvo a partir de la aplicación de ondas sinusoidales de voltaje, utilizando un generador de funciones modelo HP 3325B, el cual permite seleccionar las frecuencias de medida (0.01, 0.1 y 1 Hz), con una amplitud de 10 kV la variación de la corriente sobre la muestra se recoge y se amplifica utilizando un amplificador TREK modelo 10/40. Los resultados mostrados en esta tesis corresponden a las medidas realizadas a 0.1 Hz a temperatura ambiente.

Constante piezoeléctrica d_{33} .

Las muestras fueron polarizadas en un baño de aceite de silicona a 90 ° C durante 30 min con un campo eléctrico de 5 - 7 kV/mm. Las muestras polarizadas fueron medidas inmediatamente después del polarizado y después de 24 horas de polarizado se caracterizaron las propiedades piezoeléctricas (coeficiente de carga piezoeléctrica d_{33}) a temperatura ambiente utilizando un medidor de tipo Berlincourt a 100 Hz.

7.4. Análisis y discusión de resultados.

7.4.1. Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 7.4 (a) se muestran los patrones de difracción de rayos X del PDMS, polvo cerámico BZT-BCT y los compuestos $x\text{BZT-BCT-(1-x)PDMS}$, y en la Figura 7.4 (b) se muestran los patrones de difracción de rayos X del PDMS, polvo cerámico KNNS-BNKZ y los compuestos $x\text{KNNS-BNKZ-(1-x)PDMS}$. Ambos compuestos fueron fabricados por solución con diferentes porcentajes de polvo cerámico ($x=0.35, 0.45, 0.50, 0.65$ y 0.75).

Los patrones DRX de los compuestos $x\text{BZT-BCT-(1-x)PDMS}$ se presentan en la Figura 7.4 (a). En ella se muestra la presencia de picos correspondientes tanto del polvo cerámico BZT-BCT como del polímero PDMS (marcado con * y #, respectivamente). Los picos característicos alrededor de $22^\circ, 31^\circ, 39^\circ, 45^\circ, 51^\circ$ y 56° son picos del polvo cerámico BZT-BCT, mientras que en la Figura 7.4 (b) se muestran los patrones de los compuestos $x\text{KNNS-BNKZ-(1-x)PDMS}$, al igual que en el caso anterior muestra la presencia de picos correspondientes tanto del polvo cerámico KNNS-BNKZ como del polímero PDMS (marcado con + y #, respectivamente). Los picos característicos alrededor de $2\theta = 22^\circ, 31^\circ, 45^\circ, 51^\circ$ y 56° son picos del polvo cerámico KNNS-BNKZ.

El pico de difracción amplio centrado correspondiente al valor 2θ alrededor de 12.8° corresponde al polímero PDMS, lo que indica que el PDMS está en un estado amorfo [85][127].

En ambos compuestos se observa que, al aumentar el porcentaje de peso del polvo cerámico del BZT-BCT como del KNNS-BNKZ, la intensidad relativa de la fase amorfa del PDMS disminuye y las fases del BZT-BCT como del KNNS-BNKZ domina la naturaleza cristalina de los compuestos.

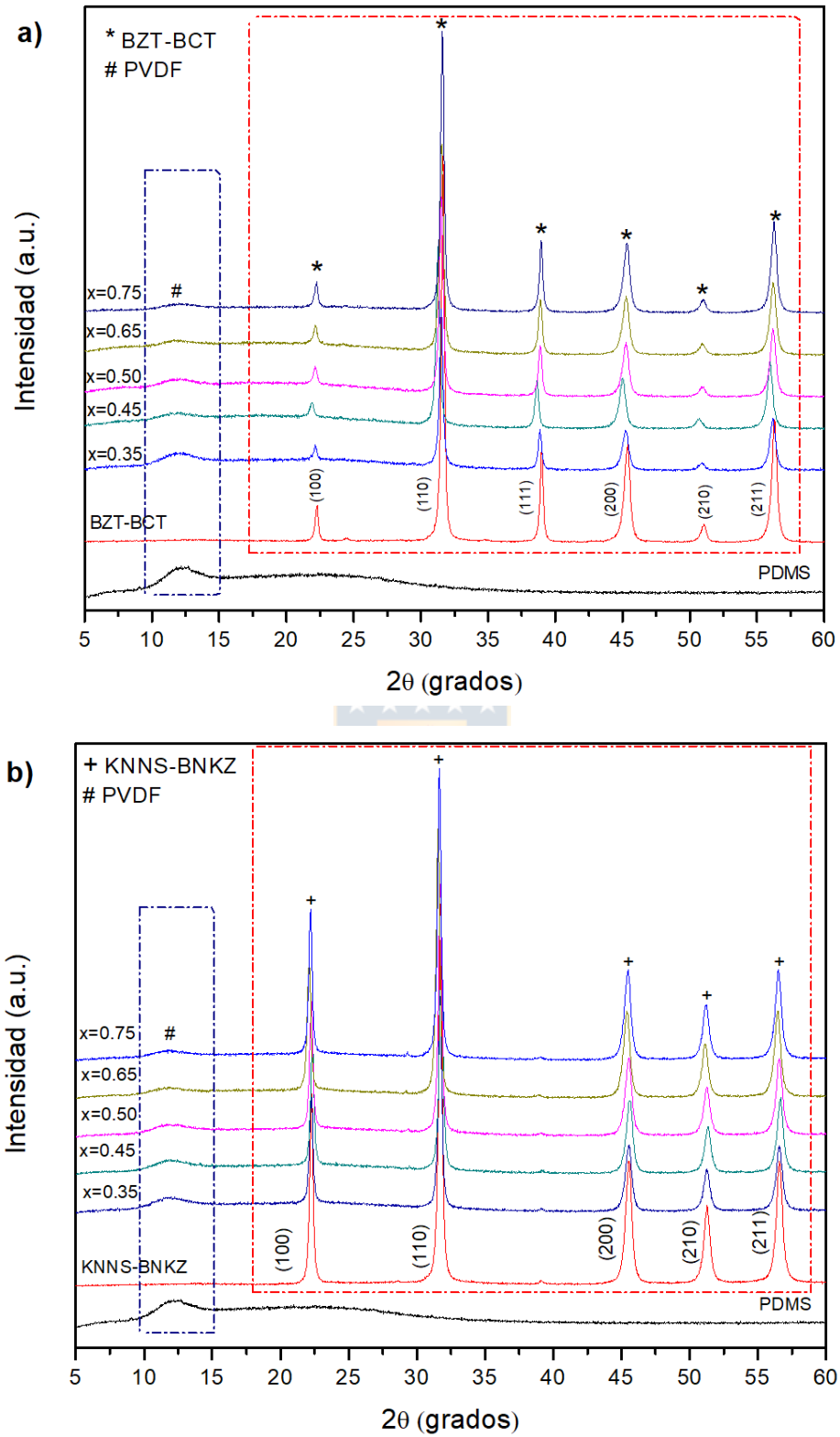


Figura 7.4. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de los compuestos fabricado por solución de a) BZT-BCT/PDMS y b) KNNS-BNKZ/PDMS.

7.4.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

En las Figuras 7.5 y 7.6 se muestran las micrografías de los compuestos fabricados por solución con diferentes cargas de polvo cerámico ($x= 0.35, 0.45, 0.50, 0.65$ y 0.75). La distribución de las partículas del BZT-BCT como del KNNS-BNKZ en la matriz del polímero PDMS es homogénea, se aprecia aglomeración de partículas al interior de los compuestos que presentan mayor carga cerámica. A partir de estas imágenes, se observa que las partículas se dispersan homogéneamente a escala micrométrica y se adhieren bien a la matriz polimérica. Por otro lado, se puede apreciar cómo se incrementan las partículas en los compuestos al aumentar el porcentaje de polvo cerámico.

Los compuestos con matriz polimérica de PDMS no presentan porosidad en su superficie ni al interior, a diferencia de los compuestos fabricados con PVDF fabricados a través del mismo método. Se puede también observar que las muestras presentan diferentes tamaños de partículas, esto es debido a la molienda manual que se realizó previamente.

Las partículas del polvo cerámico están rodeadas por la matriz de PDMS, lo que indica que los compuestos presentan una conectividad 0-3. Se puede apreciar que los compuestos presentan una buena interacción entre las partículas y la matriz PDMS, a diferencia de otros compuestos fabricados con Epoxi. De acuerdo con el trabajo realizado por el autor Mishra y colaboradores [112] los compuestos que fabricaron con polvo cerámico BCT-BZT y Epoxi presentaron pequeñas zonas de aglomeración, porosidad y grietas al interior de las muestras.

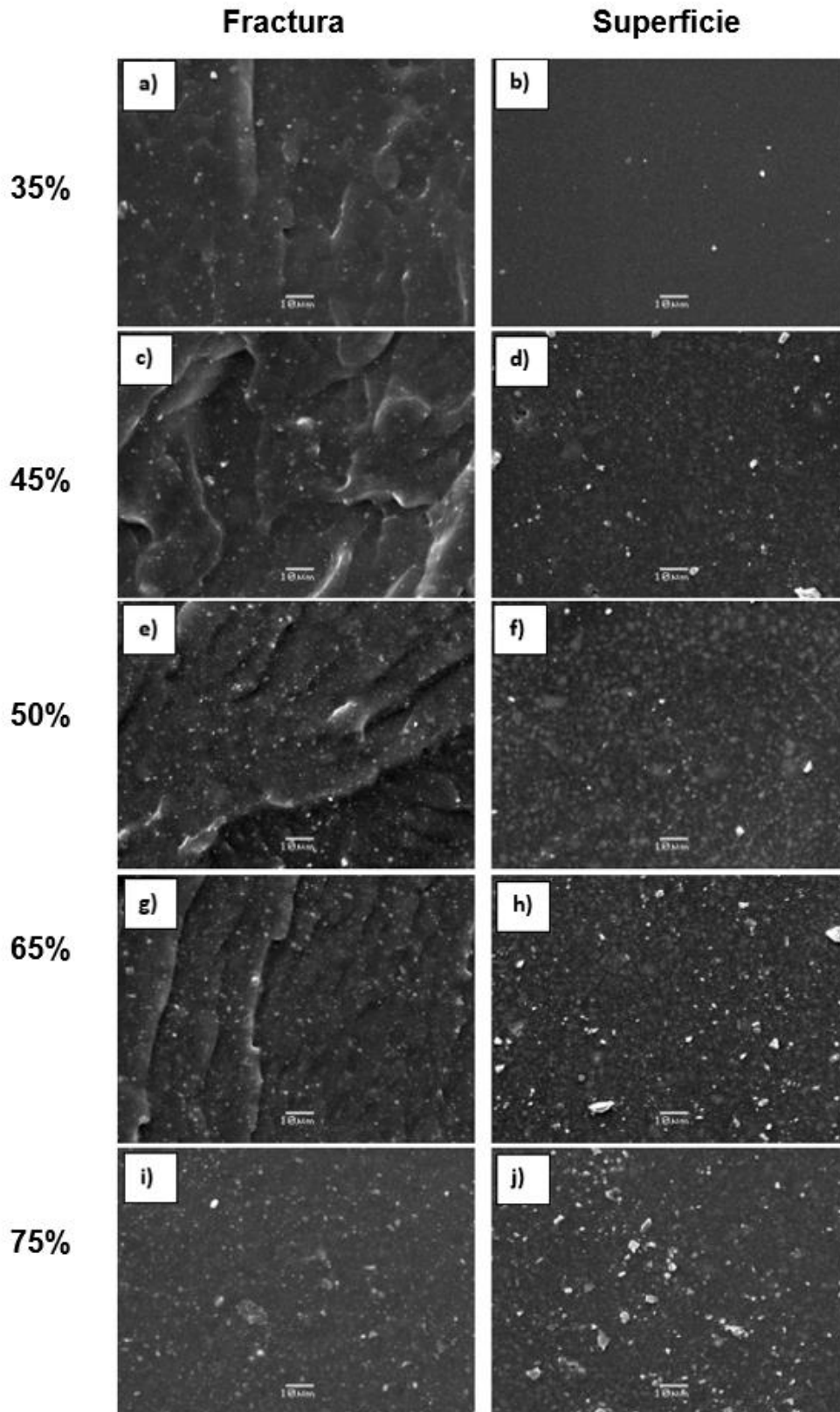


Figura 7.5. Imágenes MEB de los compuesto BZT-BCT/PDMS fabricado por solución a), c), e) y g) fractura a 5000x b), d), f) y g) superficie a 200x.

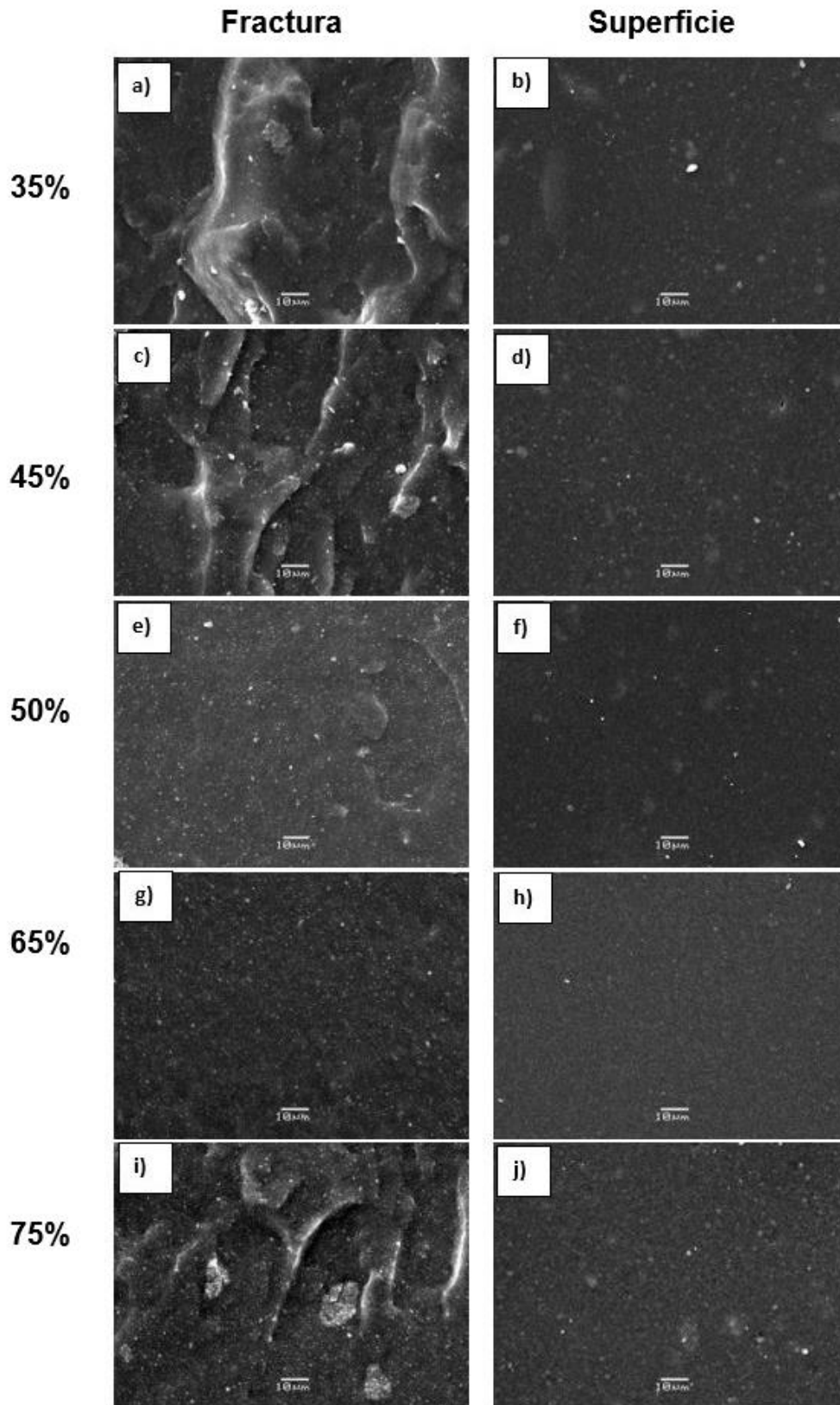


Figura 7.6. Imágenes MEB de los compuesto KNNS-BNKZ/ PDMS fabricado por solución a), c), e) y g) fractura a 5000x b), d), f) y g) superficie a 200x.

7.4.3. Caracterización dieléctrica.

Constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) en función de la temperatura para los compuestos fabricados por solución.

En las Figuras 7.7 y 7.8 se puede observar la (a) constante dieléctrica y (b) pérdida dieléctrica en función de la temperatura para los compuesto BZT-BCT/PDMS y KNNS-BNKZ/PDMS fabricado por solución. Las mediciones se realizaron para la frecuencia de 1 kHz.

Se observó para todos compuestos a medida que aumenta el porcentaje de polvo cerámico la constante dieléctrica aumenta respectivamente. La mejora de la constante dieléctrica se puede atribuir a la polarización interfacial y dipolar inducida por la carga de polvo cerámico BZT-BCT y KNNS-BNKZ.

De la gráfica se puede observar que la constante dieléctrica exhibe un comportamiento anómalo a bajas temperaturas (cerca de $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$). Este comportamiento se atribuye a la transición vítrea, generalmente conocida como relajación primaria o α , debido a un movimiento cooperativo relativamente a gran escala de muchos segmentos de la columna vertebral de la fase amorfa del PDMS [128][129][130].

Otro fenómeno que se observa de la gráfica es que a medida que se incrementa la temperatura la constante dieléctrica disminuye y la pérdida dieléctrica aumenta. Este fenómeno puede deberse a que la contribución de la carga espacial es marginal, y el efecto se debe principalmente a la polarización dipolar inducida permanente. Además, la polarización depende de la densidad de carga neta, que disminuye con el aumento de la temperatura. Es por eso por lo que todos los polímeros no polares exhiben una disminución en la permitividad con el aumento de la temperatura. Para los sistemas, el segundo efecto predomina sobre el primer efecto (la polarización neta que consiste en un dipolo inducido permanente y la carga espacial aumentan con el aumento de la temperatura). Entonces, la permitividad disminuye lentamente con el aumento de la temperatura [131].

El comportamiento de los compuestos es similar al del PDMS puro y se atribuyó a un crecimiento posterior de esferulitas en la región amorfa [132][133]. Sin embargo, se puede apreciar que el valor de la constante dieléctrica para todos los compuestos mejoró con respecto a PDMS puro al incorporar un mayor porcentaje de polvo cerámico.

Los valores de constante dieléctrica a 1 kHz y RT para la carga cerámica de 75% nos da un valor de ~12.5 y ~13.1 para BZT-BCT/PDMS y KNNS-BNKZ/PDMS, respectivamente. Los valores de pérdida dieléctrica son valores bajo $\text{Tan } \delta = 0.040\sim 0.045$ para los compuestos de BZT-BCT/PDMS y $\text{Tan } \delta = 0.036\sim 0.041$ para los compuestos de KNNS-BNKZ/PDMS tomando los valores a RT y a 120°C.

Finalmente, diferentes autores han investigado este tipo de compuestos, en la Tabla 7.1 se muestra diferentes compuestos con diferentes rellenos fabricados con la matriz PDMS.

Tabla 7.1. Compuestos basados en PDMS contienen diferentes rellenos de cerámica.

Matriz	Relleno	Porcentaje	$\epsilon' @$ 1 kHz	$\text{Tan } \delta @$ 1 kHz	Referencia
PDMS	BaTiO ₃	41 % peso	8.9	-	[134]
PDMS	Ag@SiO ₂	20 % vol.	5.9	0.0078	[135]
PDMS	BaTiO ₃	30 % peso	5.7	0.005	[136]
PDMS	PMN	60 % vol.	27.5	-	[137]
PDMS	CCTO	8.4 % vol.	5.4	0.070	[138]
PDMS	CCTO@MWCNT	40 % vol.	36	0.004	[139]
PDMS	BZT-BCT	75 % peso	12.5	0.040	Este trabajo
PDMS	KNNS-BNKZ	75 % peso	13.1	0.036	Este trabajo

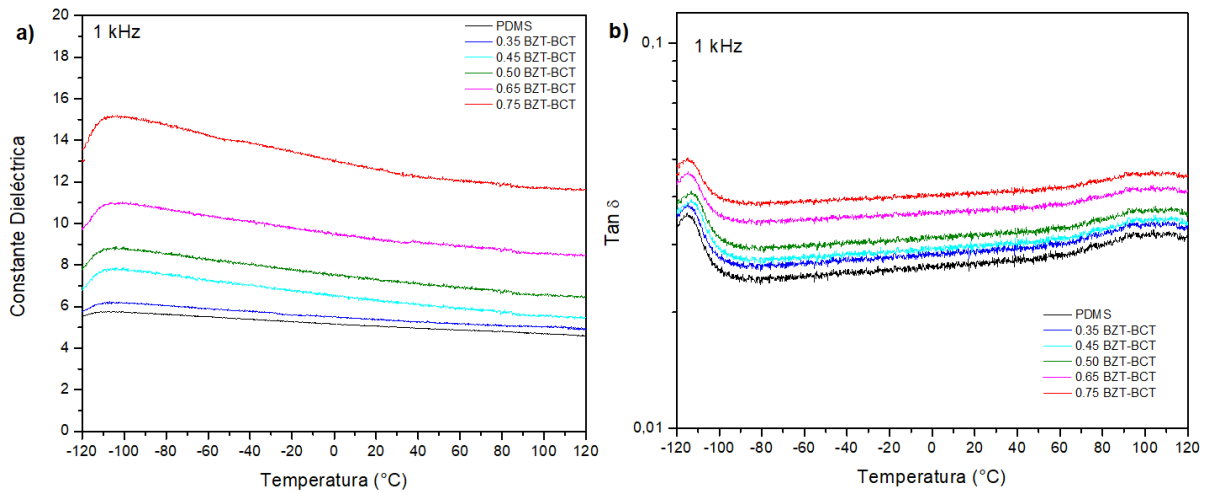


Figura 7.7. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la temperatura a 1 kHz para los compuestos BZT-BCT/PDMS por solución.

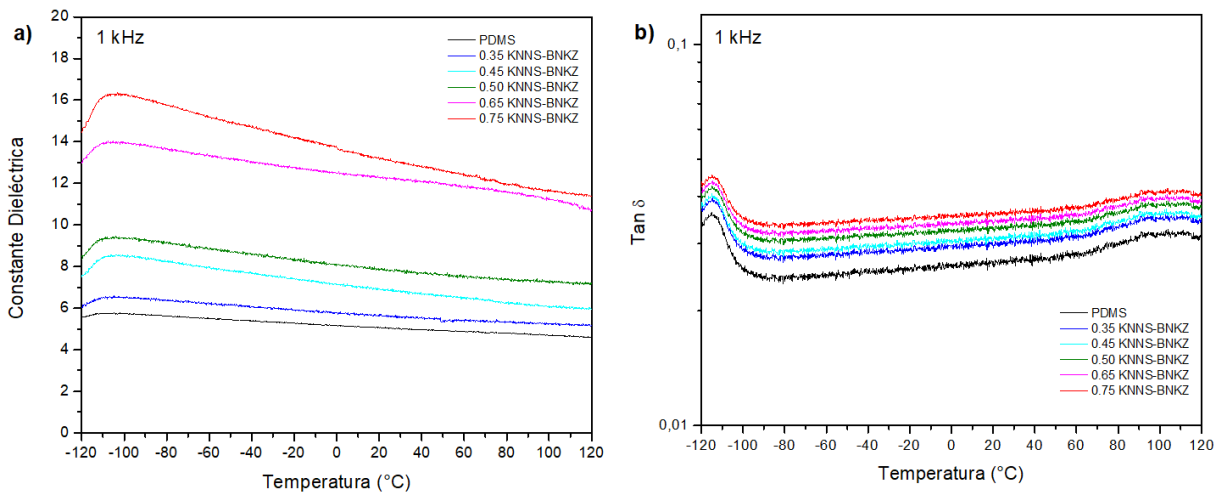


Figura 7.8. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la temperatura a 1 kHz para los compuestos KNNS-BNKZ/PDMS por solución.

Constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la frecuencia para los compuestos fabricados por solución.

Se midieron las constantes y pérdidas dieléctricas de los compuestos BZT-BCT/PDMS y KNNS-BNKZ/PDMS para los diferentes porcentajes de polvo cerámico fabricados por solución. Las frecuencias utilizadas para realizar las medidas fueron de 100 Hz a 1 MHz a temperatura ambiente.

En las Figuras 7.9 y 7.10 (a) se muestra las constantes dieléctricas para el PDMS puro y para los compuestos. Como era de esperar, la constante dieléctrica de todos los compuestos aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de polvo cerámico en comparación con la matriz pura de PDMS. Se puede observar que las curvas de la constante dieléctrica son casi paralelas, lo que indica una independencia de la frecuencia a pesar de que la carga de polvo cerámico aumentó, lo que muestra un comportamiento dieléctrico diferente con los otros compuestos fabricado con el polímero PVDF. Este fenómeno se puede atribuir a la ausencia de movimiento localizado de cargas, es decir, polarización interfacial, dentro de los compuestos y sugiere que la carga permanece confinada en las partículas [138]. También este fenómeno puede atribuirse a la formación de capas de SiO₂ insulantes de la matriz [90][140].

Por otro lado, se observa que a frecuencias bajas la constante dieléctrica es mayor que a frecuencias altas. El aumento en la constante dieléctrica especialmente en la región de baja frecuencia se debe principalmente al aumento de la polarización interfacial y dipolar. A baja frecuencia, los dipolos tienen suficiente tiempo para orientarse en la dirección del campo eléctrico aplicado. Sin embargo, a alta frecuencia, los dipolos difícilmente podrán orientarse y la polarización se debilita. Por lo tanto, el valor de la constante dieléctrica disminuye con el aumento de la frecuencia [131][139].

El valor de la constante dieléctrica para la frecuencia de 1 kHz a RT para la matriz PDMS es de 5.02 y para los compuestos BZT-BCT/PDMS y KNNS-BNKZ/PDMS con un 75% en peso de carga cerámica es 12.24 y 13.05. En la literatura se reportan estudios en donde desarrollan compuestos con PDMS y diferentes rellenos con conectividad 0-3. En el trabajo de Khastgit y colaboradores [131], estudiaron los compuestos de PZT/PDMS en donde obtuvieron valores de constante dieléctrica de 5 para el PDMS puro y de 8.2 y 10.5 para los compuestos con 9.09% y 41.18 % en peso de carga. En otro trabajo realizado por Khastgit y colaboradores [59], estudiaron los compuestos de TiO₂/PDMS en donde obtuvieron valores de constante dieléctrica de 5.03 para el PDMS puro y de 7.28 y 18.72 para los compuestos con 0.074% y 0.157 % en volumen de carga.

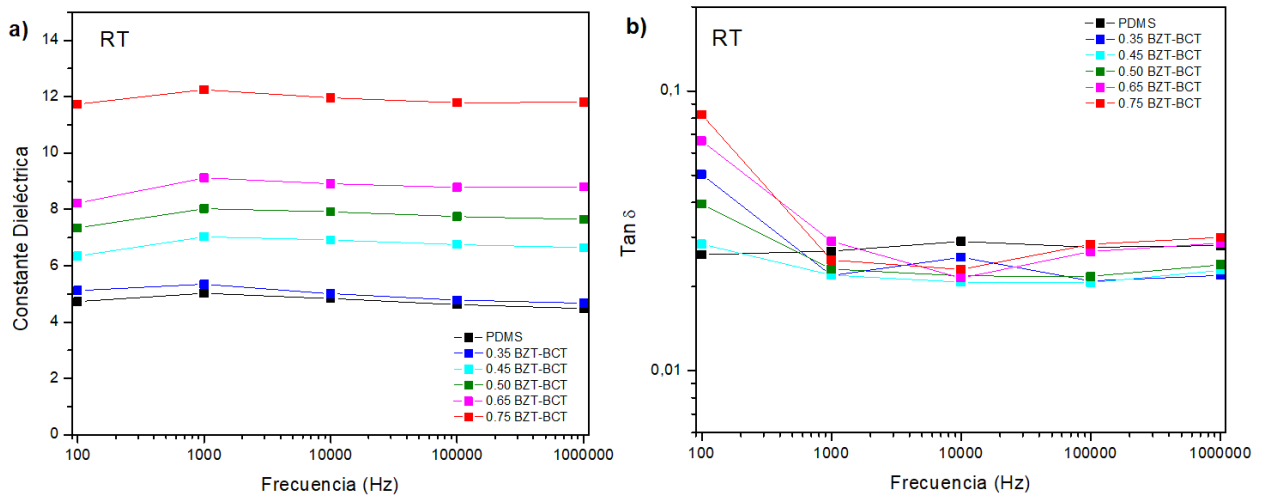


Figura 7.9. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica ($\text{Tan } \delta$) en función de la frecuencia a RT para los compuestos BZT-BCT/PDMS por solución.

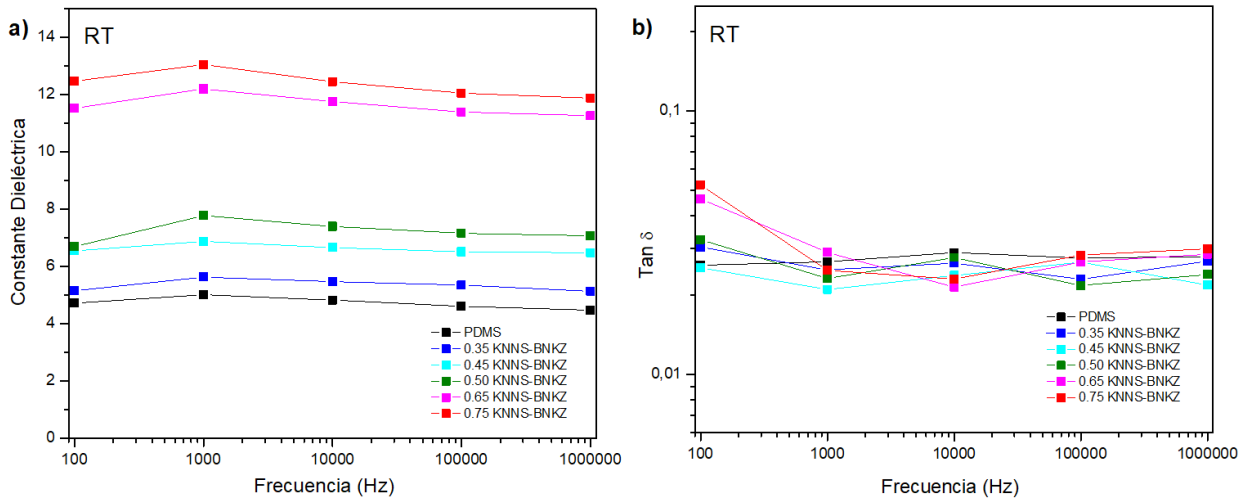


Figura 7.10. Variación de la a) Constante dieléctrica (ϵ') y b) Pérdida dieléctrica (Tan δ) en función de la frecuencia a RT para los compuestos KNNS-BNKZ/PDMS por solución.

En las Figuras 7.9 y 7.10 (b) se puede apreciar la pérdida dieléctrica en función de la frecuencia. Los valores de pérdidas dieléctricas aumentan a medida que se incrementa la carga de polvo cerámico a frecuencia baja, luego decrece y el comportamiento de la pérdida dieléctrica de los compuestos sigue la misma tendencia que para el PDMS puro, se mantiene constante e independiente de la frecuencia.

Las gráficas revelan que la pérdida dieléctrica de los compuestos es mayor en la frecuencia entre 100 Hz y 1 kHz, luego baja y se estabiliza. En los compuestos, la pérdida dieléctrica se debe principalmente a la pérdida de conducción de electrones, la pérdida de polarización interfacial (dominante en la región de baja frecuencia) y la pérdida de polarización dipolar (dominante en la región de alta frecuencia). La baja pérdida dieléctrica de los compuestos puede deberse al confinamiento del movimiento de las cadenas del polímero en alta frecuencia. Por otro lado, se cree que el escudo o caparazón que forma el SiO₂ amorfo puede reducir significativamente los defectos estructurales de los rellenos, y las partículas de polvo cerámico formar una capa intermedia aislante frenando la formación de redes interconectadas de regiones interfaciales, por lo tanto, restringe la transferencia de

electrones entre las partículas de polvo cerámico y la matriz, provocando una pérdida dieléctrica baja en los compuestos [90].

Claramente, las pérdidas dieléctricas de los compuestos mantienen valores bajo $\text{Tan } \delta = 0.08 \sim 0.02$ para los compuestos de BZT-BCT/PDMS y $\text{Tan } \delta = 0.05 \sim 0.02$ para los compuestos de KNNS-BNKZ/PDMS incluso en una región de alta frecuencia como es 1 MHz.

En la Tabla 7.2 se puede apreciar los valores de constante y pérdida dieléctrica para todos los compuestos y para cada una de las frecuencias medidas a RT.

Tabla 7.2. Constante dieléctrica de los compuestos a RT fabricados por solución.

Muestra	PDMS	BZT-BCT/PDMS					KNNS-BNKZ/PDMS				
		35%	45%	50%	65%	75%	35%	45%	50%	65%	75%
100 Hz	4.70	5.12	6.33	7.33	8.22	11.73	5.16	6.55	6.69	11.53	12.47
1 kHz	5.02	5.34	7.02	8.02	9.11	12.50	5.64	6.88	7.78	12.20	13.10
10 kHz	4.85	5.00	6.91	7.91	8.91	11.95	5.48	6.66	7.40	11.76	12.45
100 kHz	4.61	4.78	6.74	7.74	8.78	11.78	5.36	6.51	7.16	11.40	12.06
1 MHz	4.48	4.67	6.64	7.64	8.80	11.80	5.14	6.49	7.08	11.27	11.88

7.4.4. Caracterización ferroeléctrica.

En la Figura 7.11 se muestra los ciclos de histéresis ferroeléctricos P-E para los compuestos fabricados por solución a una frecuencia de 0.1 Hz y temperatura ambiente. En todas las gráficas de los compuestos se muestra una curva abierta, lo que indica que los compuestos se comportan como dieléctricos con pérdida y no se encuentra evidencia de conmutación ferroeléctrica ni polarización de saturación (P_s), debido a las características no ferroeléctricas del polímero PDMS [141].

En todos los compuestos se puede observar que la polarización remanente se incrementa a medida que se aumenta el porcentaje de polvo cerámico. Sin embargo, se puede apreciar diferencias en el comportamiento de la curva de acuerdo con el tipo de polvo cerámico utilizado. Para los compuestos con polvo cerámico BZT-BCT figura 7.11 a), se observa una polarización remanente (P_r) con un leve incremento y un campo coercitivo (E_c) casi igual. A diferencia de los compuestos fabricados con polvo cerámico KNNS-BNKZ figura 7.11 b), en donde se ve claramente un gran aumento en la polarización remanente (P_r) y en el campo coercitivo (E_c), a medida que se incrementa el porcentaje de polvo cerámico. Esta diferencia se debe a que el polvo cerámico KNNS-BNKZ facilita la acumulación de carga en la interfaz, lo que implica que las muestras tienen una mayor capacidad de conducir [89].

Todas las muestras tienen una pequeña corriente de fuga como se muestra en las gráficas, y estas son más significativas para los compuestos con polvo cerámico KNNS-BNKZ. En la Tabla 7.2 se puede apreciar con mayor detalle el incremento para todos los compuestos fabricados con PDMS la polarización remanente (P_r) y el campo coercitivo (E_c).

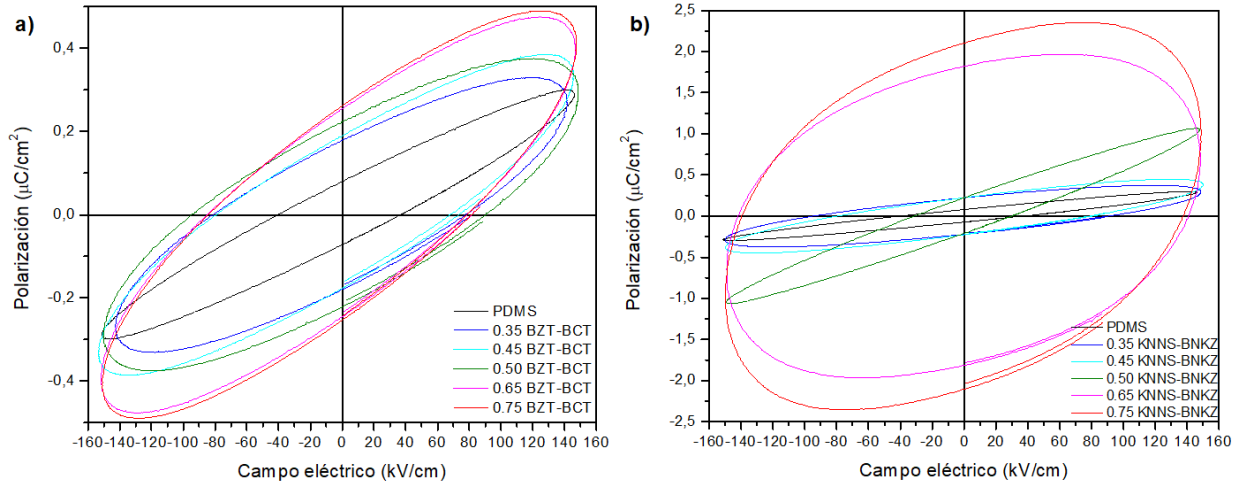


Figura 7.11. Ciclos de histéresis para los compuestos a) BZT-BCT/PDMS y b) KNNS-BNKZ/PDMS fabricados por solución.

Tabla 7.3. Polarización remanente y campo coercitivo para los compuestos fabricados por solución.

Muestra	Polarización Remanente($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Campo Coercitivo (kV/cm)
PDMS solución	0.079	36.85
(0.35)BZT-BCT/(0.65)PDMS	0.178	77.50
(0.45)BZT-BCT/(0.55)PDMS	0.189	67.61
(0.50)BZT-BCT/(0.50)PDMS	0.225	90.44
(0.65)BZT-BCT/(0.35)PDMS	0.253	78.54
(0.75)BZT-BCT/(0.25)PDMS	0.261	78.63
(0.35)KNNS-BNKZ/(0.65)PDMS	0.223	89.31
(0.45)KNNS-BNKZ/(0.55)PDMS	0.224	82.84
(0.50)KNNS-BNKZ/(0.50)PDMS	0.225	31.09
(0.65)KNNS-BNKZ/(0.35)PDMS	1.820	141.77
(0.75)KNNS-BNKZ/(0.25)PDMS	2.104	137.07

7.4.5. Constante piezoeléctrica d_{33} .

En la Figura 7.12 se observa la constante de carga piezoeléctrica (d_{33}) para los compuestos BZT-BCT/PDMS y KNNS-BNKZ/PDMS fabricados por solución. La medida se toma inmediatamente y después de 24 h de haber realizado el polarizado a temperatura ambiente.

Se puede ver en las gráficas que el valor de d_{33} aumenta a medida que se incrementa el polvo cerámico BZT-BCT y KNNS-BNKZ. Como se esperaba, los valores medidos 24 h después fueron ligeramente inferiores a los valores registrados inmediatamente después del polarizado, lo que se debe a que las muestras alcanzaron la polarización remanente gradualmente con el tiempo, lo que obligó a algunos de los dipolos a volver a su posición original.

Los valores de d_{33} a 24 h para los compuestos con un 75% de carga polvo cerámico fue de 10 pC/N para BZT-BCT/PDMS y 11 pC/N para KNNS-BNKZ/PDMS. En el trabajo de With y colaboradores [60], desarrollaron compuesto de PZT/PDMS con diferentes porcentajes de polvo cerámico, para el compuesto con 50% en volumen de polvo cerámico el valor de d_{33} fue de 25 pC/N, con un polarizado a 12 kV/mm. En otro trabajo de With y Babu [142], desarrollaron compuesto de PZT/PDMS con la incorporación de nanotubos de carbono (CNT) y negro de carbón (CB), para el compuesto solo de PZT/PDMS con 40% en volumen de polvo cerámico el valor de d_{33} fue de 11.4 pC/N, para los compuestos de 40PZT/PDMS/0.125CNT y 40PZT/PDMS/0.125CB los valores de d_{33} fue de 24.6 pC/N y 18 pC/N, este incremento se debió a la mejora de la conductividad del CNT y CB y que reducen la resistividad del polímero, lo que lleva para un polarizado más efectivo de la cerámica.

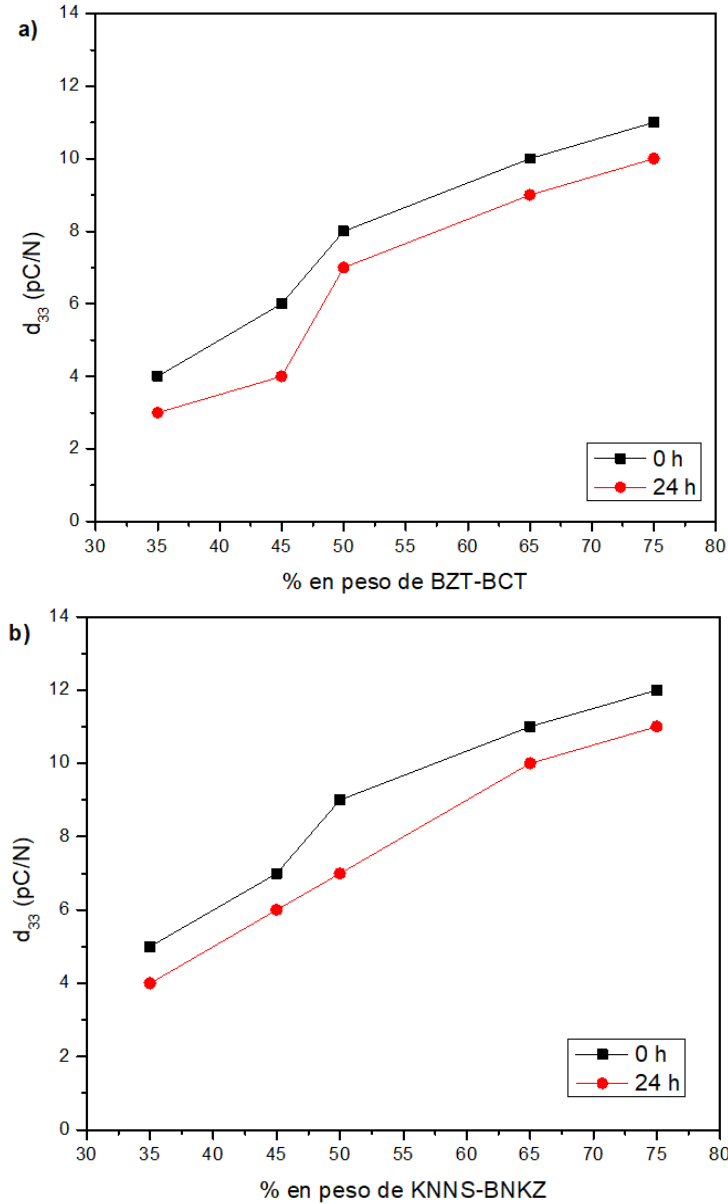


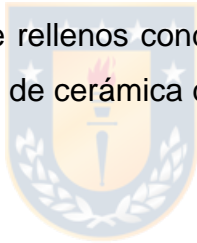
Figura 7.12. Constante piezoeléctrica de los compuestos a) BZT-BCT/PDMS y b) KNNS-BNKZ/PDMS fabricados por solución.

Los valores de d_{33} se puede mejorar variando las siguientes condiciones:

- Tiempo de polarizado, incrementar el tiempo de polarizado, aunque después de cierto tiempo superior a 1 h, los compuestos alcanzan su valor máximo d_{33} , lo que indica que la reorientación de los dominios ferroeléctricos está cerca de completarse.

- Aumentar la temperatura de polarizado, pero dependiendo del tipo de polímero se puede degradar si ésta se aumenta demasiado.
- Aumentar el campo eléctrico aplicado, se puede aumentar el campo eléctrico, pero en nuestro caso contábamos con un equipo donde el máximo de campo eléctrico aplicar era de 5 a 7 kV/mm, de acuerdo algunos investigadores indican que el campo eléctrico ideal para los compuestos fabricados con PDMS es de 10 – 20 kV/mm [143][144].
- Otro factor que puede influir en la constante piezoeléctrica es el tipo de técnica para polarizar que es convencional (baño en silicona) y corona, algunos estudios han indicado que el polarizado más efectivo para los compuestos cerámicos – polímeros es corona [52][145], logrando obtener mejores valores de d_{33} .

Finalmente, para incrementar la constante piezoeléctrica se debe mejorar el efecto piezoeléctrico con la presencia de rellenos conductores creando una ruta de flujo eléctrico continuo entre los granos de cerámica durante el polarizado.



7.4.6. Conclusión.

De los análisis de difracción de rayos X se observó que, al aumentar el porcentaje de polvo cerámico la intensidad relativa de la fase amorfa del PDMS disminuye y las fases del BZT-BCT como del KNNS-BNKZ domina la naturaleza cristalina de los compuestos.

De las micrografías se observó que la distribución del polvo cerámico en la matriz es homogénea al igual que el tamaño de la partícula. Para los compuestos con mayor porcentaje de cerámica se observaron zonas de aglomeración de polvo cerámico.

La constante dieléctrica presentó valores similares independiente del polvo cerámico utilizado como relleno. Los valores obtenidos fueron de ~ 12.5 y ~ 13.1 para los compuestos BZT-BCT/PDMS y KNNS-BNKZ/PDMS con un 75% de carga de polvo cerámico a RT y 1 kHz. Con respecto a la pérdida dieléctrica mantuvieron valores bajos ~ 0.04 . Los resultados sugieren que la adición de carga de polvo cerámico BCT-BZT y KNNS-BNKZ no introduce ningún mecanismo de pérdida adicional, lo que confirma que no hay disipación de carga dentro de los compuestos. Por lo tanto, el carácter dieléctrico de la matriz PDMS se conserva con la adición de polvo cerámico.

Los ciclos de histéresis ferroeléctricos P-E mostraron un comportamiento de dieléctricos con pérdida y no presentó evidencia de conmutación ferroeléctrica ni polarización de saturación. Además, a los compuestos con polvo cerámico KNNS-BNKZ se le puede atribuir una conductividad relativamente alta debido a los efectos de la cerámica, este efecto se presentó en los compuestos con matriz de PVDF.

Los valores de d_{33} medidos 24 h después de haber polarizado fue de 10 pC/N y 11 pC/N para los compuestos con un 75% en peso de carga polvo cerámico, BZT-BCT y KNNS-BNKZ respectivamente.

8. CAPÍTULO 8: EVALUACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS SINTETIZADOS EN APLICACIONES DE COSECHA DE ENERGÍA.

Uno de los objetivos de esta tesis era evaluar la capacidad de generación de energía eléctrica de los materiales compuestos piezoeléctricos libres de plomo. Para esto, se realiza un montaje en estilo voladizo (cantiléver) y se caracteriza el sistema resultante. Para tener una base de comparación, primero se realiza la prueba utilizando un piezoeléctrico comercial de marca Mide, modelo PPA-1001 montado sobre un equipo vibrador (Shaker) marca TIRA Vib GmbH S 51110 y amplificador modelo BAA 120 como se muestra en la Figura 8.1.

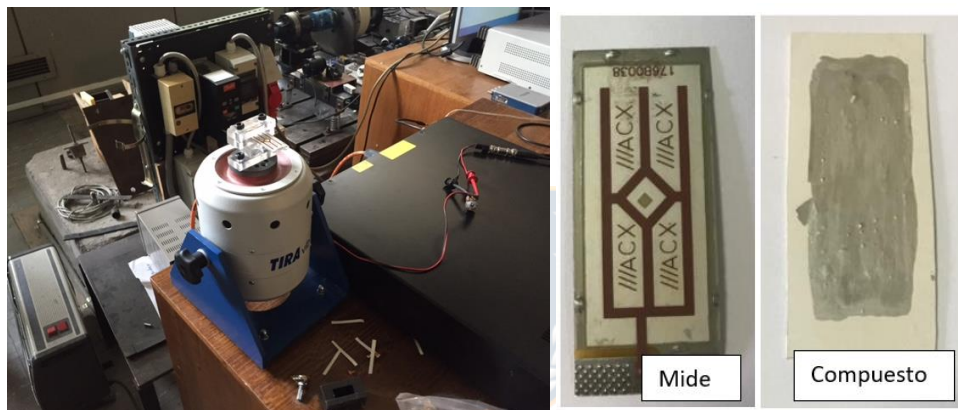


Figura 8.1. Montaje en voladizo de piezoeléctrica marca Mide.

8.1.1. Potencia generada.

Para calcular la potencia generada por el piezoeléctrico al ser agitado con el Shaker a la frecuencia de resonancia del sistema éste se conecta a una resistencia variable lo cual permite, mediante el uso de un multímetro, medir el voltaje de salida para luego realizar el cálculo de la potencia media entregada por el piezoeléctrico utilizando la siguiente ecuación:

$$P = \frac{V_{\text{rms}}^2}{R}$$

Donde

V_{rms}^2 : Voltaje medido mediante el multímetro

R: Resistencia conectada a la salida del piezoeléctrico

En base a esto, la curva resultante para el piezoeléctrico comercial marca Mide se muestra en la Figura 8.2.

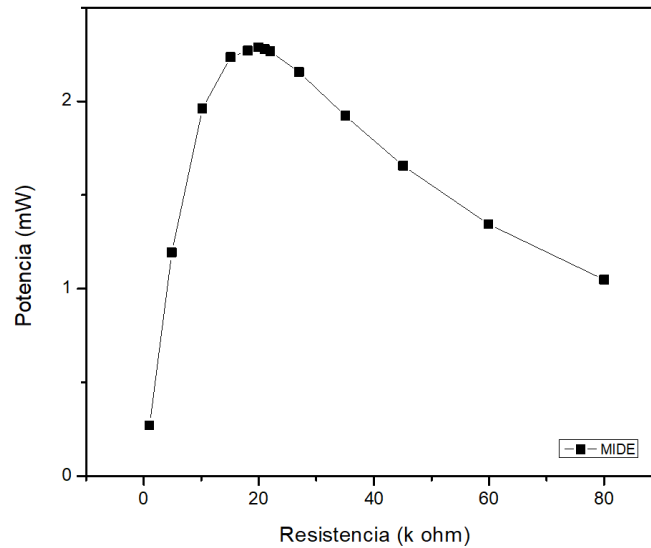


Figura 8.2. Potencia vs Resistencia piezoeléctrico Mide.

En la Figura 8.3 se puede observar que mediante el piezoeléctrico comercial se logra obtener un máximo de 2.3 mW aproximadamente para una resistencia de 20 kΩ. Esta prueba se repita utilizando los piezoeléctricos libres de plomo y se obtienen los siguientes resultados:

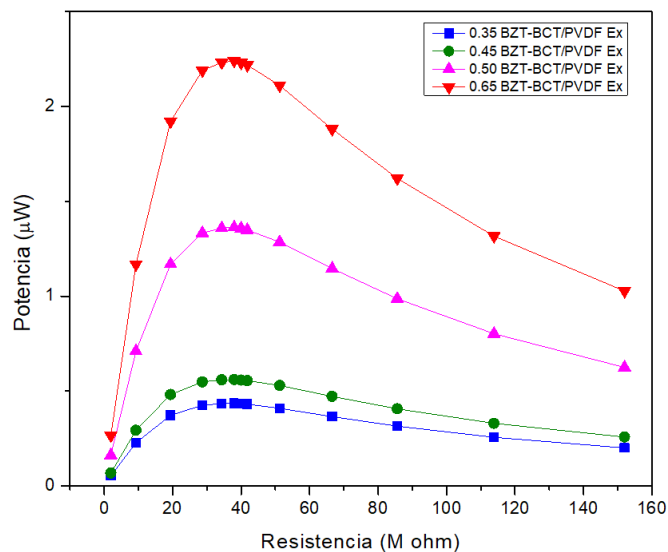


Figura 8.3. Potencia vs Resistencia piezoeléctrico BZT-BCT/PVDF por extrusión.

En la Figura 8.4 se puede observar que mediante el piezoeléctrico de BZT-BCT/PVDF fabricado por extrusión se logra obtener un máximo de $2.5 \mu\text{W}$ aproximadamente para una resistencia cercana a los $40 \text{ M}\Omega$ para una concentración de cerámico de 65%.

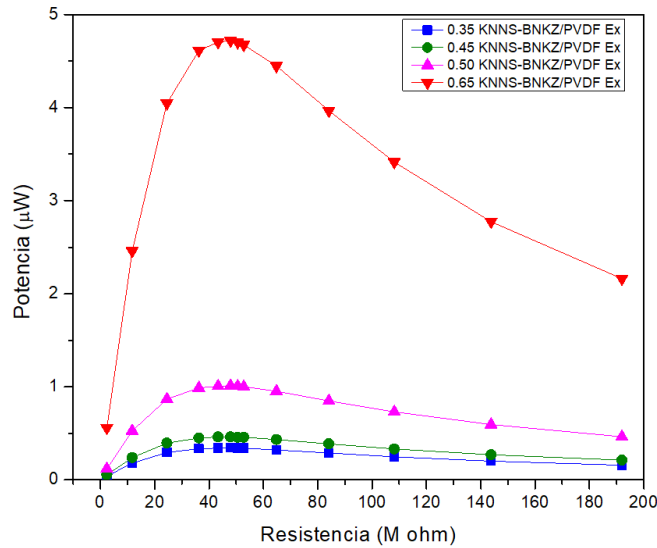


Figura 8.4. Potencia vs Resistencia piezoeléctrico KNNS-BNKZ/PVDF por extrusión.

En la Figura 8.5 se puede observar que mediante el piezoeléctrico de KNNS-BNKZ/PVDF fabricado por extrusión se logra obtener un máximo de $4.8 \mu\text{W}$ aproximadamente para una resistencia cercana a los $50 \text{ M}\Omega$ para una concentración de cerámico de 65%.

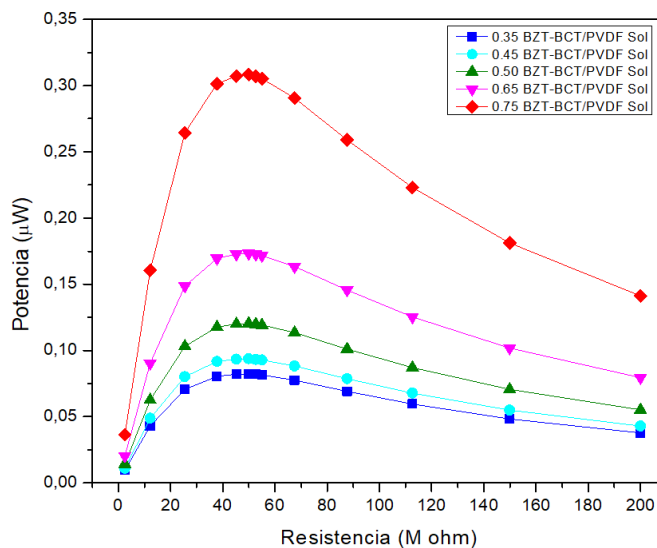


Figura 8.5. Potencia vs Resistencia piezoeléctrico BZT-BCT/PVDF por solución.

En la Figura 8.6 se puede observar que mediante el piezoelectrico BZT-BCT/PVDF fabricado por solución se logra obtener un máximo de 0.3 μW aproximadamente para una resistencia cercana a los 55 $\text{M}\Omega$ para una concentración de cerámico de 75%.

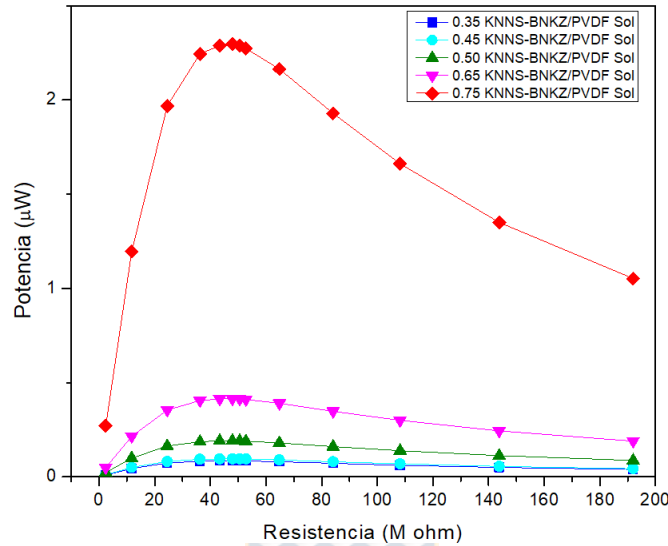


Figura 8.6. Potencia vs Resistencia piezoelectrico KNNS-BNKZ/PVDF por solución.

En la Figura 8.7 se puede observar que mediante el piezoelectrico KNNS-BNKZ/PVDF fabricado por solución se logra obtener un máximo de 2.3 μW aproximadamente para una resistencia cercana a los 50 $\text{M}\Omega$ para una concentración de cerámico de 75%.

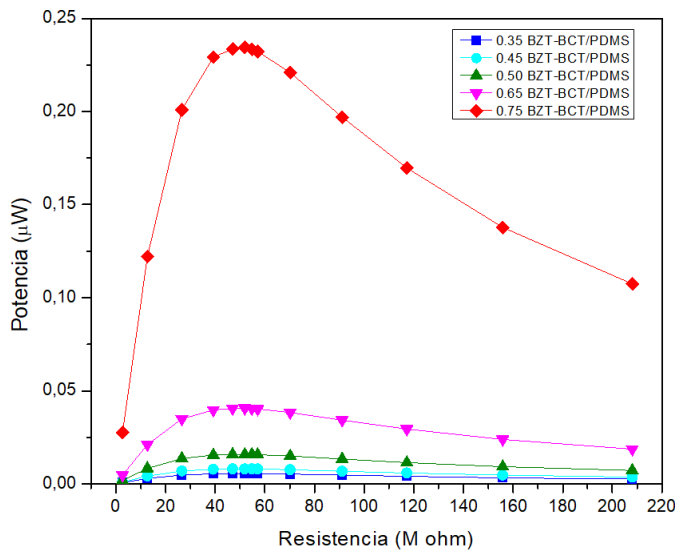


Figura 8.7. Potencia vs Resistencia piezoelectrico BZT-BCT/PDMS.

En la Figura 8.8 se puede observar que mediante el piezoelectrico BZT-BCT/PDMS fabricado por solución se logra obtener un máximo de 0.23 μW aproximadamente para una resistencia cercana a los 50 $\text{M}\Omega$ para una concentración de cerámico de 75%.

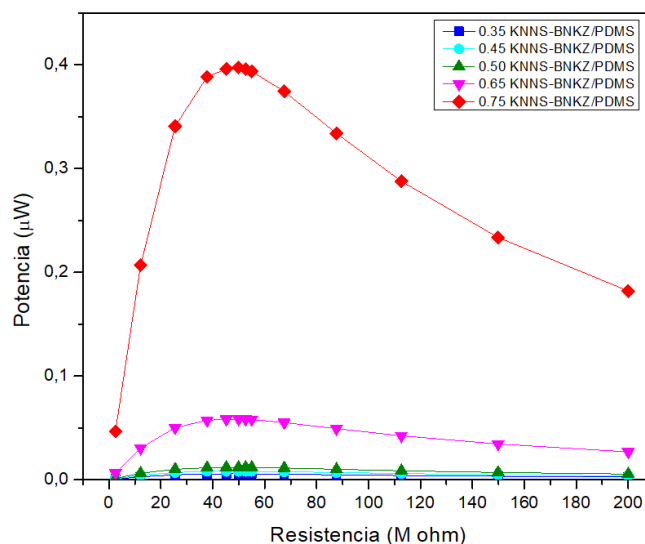


Figura 8.8. Potencia vs Resistencia piezoelectrico KNNS-BNKZ/PDMS.

En la Figura 8.8 se puede observar que mediante el piezoelectrico KNNS-BNKZ/PDMS fabricado por solución se logra obtener un máximo de 0.4 μW aproximadamente para una resistencia cercana a los 55 $\text{M}\Omega$ para una concentración de cerámico de 75%.

Tabla 8.1. Potencia máxima para compuestos fabricados por extrusión.

Muestra	Potencia Máxima (μW)
(0.35)BZT-BCT/(0.65)PVDF	0.4
(0.45)BZT-BCT/(0.55)PVDF	0.5
(0.50)BZT-BCT/(0.50)PVDF	1.3
(0.65)BZT-BCT/(0.35)PVDF	2.5
(0.35)KNNS-BNKZ/(0.65)PVDF	0.4
(0.45)KNNS-BNKZ/(0.55)PVDF	0.5
(0.50)KNNS-BNKZ/(0.50)PVDF	1.1
(0.65)KNNS-BNKZ/(0.35)PVDF	4.7

Tabla 8.2. Potencia máxima para compuestos fabricados por solución.

Muestra	Potencia Máxima (μW)
(0.35)BZT-BCT/(0.65)PVDF	0.075
(0.45)BZT-BCT/(0.55)PVDF	0.09
(0.50)BZT-BCT/(0.50)PVDF	0.12
(0.65)BZT-BCT/(0.35)PVDF	0.175
(0.75)BZT-BCT/(0.25)PVDF	0.31
(0.35)KNNS-BNKZ/(0.65)PVDF	0.1
(0.45)KNNS-BNKZ/(0.55)PVDF	0.15
(0.50)KNNS-BNKZ/(0.50)PVDF	0.2
(0.65)KNNS-BNKZ/(0.35)PVDF	0.4
(0.75)KNNS-BNKZ/(0.25)PVDF	2.2

Tabla 8.3. Potencia máxima para compuestos fabricados por solución.

Muestra	Potencia Máxima (μW)
(0.35)BZT-BCT/(0.65)PDMS	0.007
(0.45)BZT-BCT/(0.55)PDMS	0.009
(0.50)BZT-BCT/(0.50)PDMS	0.02
(0.65)BZT-BCT/(0.35)PDMS	0.04
(0.75)BZT-BCT/(0.25)PDMS	0.23
(0.35)KNNS-BNKZ/(0.65)PDMS	0.008
(0.45)KNNS-BNKZ/(0.55)PDMS	0.01
(0.50)KNNS-BNKZ/(0.50)PDMS	0.02
(0.65)KNNS-BNKZ/(0.35)PDMS	0.05
(0.75)KNNS-BNKZ/(0.25)PDMS	0.4

8.1.2. Conclusión.

A partir entonces de estos resultados podemos concluir lo siguiente:

Una mayor concentración de cerámico en el compuesto se traduce en una mayor potencia de salida y además los compuestos fabricados mediante el método de extrusión generan mayor potencia que los fabricados mediante el método de solución.

Los compuestos fabricados que utilizan PVDF generan mayor potencia que los fabricados utilizando PDMS y por otra parte, los compuestos fabricados utilizando KNNS-BNKZ generan mayor potencia que los fabricados utilizando BZT-BCT.



9. CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES.

En este trabajo se realizó una serie de experimentos de nuevos materiales piezoeléctricos flexibles libres de plomo. De estos experimentos concluimos lo siguiente:

- Los patrones XRD mostraron picos agudos correspondientes al material cerámico y estos son más intensos al aumentar el porcentaje de cerámica.
- Los resultados de SEM mostraron que el método de fabricación por extrusión o reómetro de torque fue el que presentó mejor capacidad de mezcla dispersiva y distributiva. Este método permitió obtener compuestos con una dispersión homogénea de cargas. También fue la ruta de fabricación más efectiva al usar un polímero termoplástico como matriz debido a su técnica simple (no es necesario usar un solvente).
- Los valores de constante y pérdida dieléctrica varían notoriamente de acuerdo con el método de fabricación y de acuerdo con la matriz utilizada.
- Se pudo observar que la matriz del polímero PDMS muestra un comportamiento diferente con respecto a la matriz de PVDF o Epoxy estudiada por otros autores. La constante dieléctrica disminuye lentamente con el aumento de la temperatura. Este tipo de compuestos se pueden usar en sensores de temperatura, ya que hay un cambio en la conductividad/resistividad con la temperatura.
- Con respecto al método de fabricación se concluyó que el método por extrusión presentó valores de constante dieléctrica bastante mejores para la matriz de PVDF.
- Con respecto al tipo de relleno o polvo cerámico utilizado se demostró que a pesar de presentar una gran diferencia en la constante dieléctrica entre el

BZT-BCT y KNNS-BNKZ, quien domina el comportamiento dieléctrico de los compuestos es la matriz polimérica y tipo de conectividad.

- Estos nuevos materiales, fabricados principalmente para ser utilizados como sensores en área industrial o biomédica, se puede utilizar como recolectores o cosechadores de energía cuando se une a un elemento vibratorio, como una viga voladiza con una estructura flexible.
- En comparación con otros materiales piezoeléctricos comerciales flexible como el PZT, la generación fue menor. Sin embargo, existen varios parámetros de este nuevo material que pueden optimizarse para obtener una mayor potencia. Por ejemplo, esto se puede lograr optimizando las dimensiones físicas del piezoeléctrico, cambian la conectividad del material y complementar con nuevos cerámicos.



10. CAPÍTULO 10: TRABAJO FUTURO.

Como futuros trabajos a realizar teniendo como referencia lo planteado en este documento, se espera seguir llevando a cabo investigaciones en las siguientes áreas:

- Mejorar las propiedades de los materiales compuestos mediante la inclusión de un tercer material.
- Se requiere avanzar en la tecnología de procesamiento para explorar las ventajas de conectividades más complejas y reducir el costo.
- Realizar caracterizaciones adicionales en los materiales como deformación vs campo eléctrico.
- Investigar el efecto de la temperatura y campo eléctrico de polarizado en las propiedades de los materiales compuestos.
- Investigar el efecto de la utilización de distintas combinaciones de polímeros de acuerdo con sus constantes dieléctricas y propiedades mecánicas.
- Investigar el funcionamiento de los materiales compuestos en distintas aplicaciones como podría ser su utilización en capacitores y sensores.

PRODUCTOS ASOCIADOS A LA TESIS.

Publicaciones.

- S.A. Riquelme and Koduri Ramam (2019). Dielectric and piezoelectric properties of lead free BZT-BCT/PVDF flexible composites for electronic applications. Materials Research Express 6 116331. <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab522c>
- S.A. Riquelme, Koduri Ramam and A.F. Jaramillo (2019). Ceramics fillers enhancing effects on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride) matrix composites prepared by the torque rheometer method. Results in Physics 102800. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102800>

Trabajo futuro de redacción.

- Dielectric and Piezoelectric properties of KNNS-BNKZ/PVDF composites processed via melt mixing and hot pressing for energy applications.
- Characterization of thermal and dielectric properties in flexible reinforced polymer composites for energy storage applications.
- Enhancement of dielectric constant in PDMS polymer-ceramic composite for flexible sensors application.

Solicitud de Patente.

- Un proceso de mezclado en fundido para elaborar un material compuesto flexible piezoeléctrico libre de plomo, a partir de cerámicas ferroeléctricas libre de plomo y el polímero polifluoruro de vinilideno” con número de solicitud N° 2016-03256 como inventor principal.

Actividades de Difusión.

- **Seminario Ingeniería Naval ASMAR**, Punta Arenas, 2018. **Exposición:** “Desarrollo de materiales piezoeléctricos para la generación de energía eléctrica renovable no convencional (ERNC) a partir de vibraciones mecánicas disponibles en el medioambiente”.
- **Summit en Energías Sustentables del Norte Grande** (Organizado por Universidad Tecnológica de Chile INACAP y la empresa Mainstream), Calama, 2018. **Exposición:** “Energías piezoeléctrica: recuperando y transformando la energía vibratoria”.

11. REFERENCIAS.

- [1] E. Outlook, International Energy Outlook, 2005. <http://www.stellio-engineers.nl/wp-content/uploads/2012/03/2011STGRCV1-Annex-1.3A-IEO2010-July2010.pdf>.
- [2] H.A. Sodano, D.J. Inman, G. Park, A Review of Power Harvesting from Vibration using Piezoelectric Materials, *Shock Vib. Dig.* 36 (2004) 197–205. doi:10.1177/0583102404043275.
- [3] H. Yang, L. Wang, B. Zhou, Y. Wei, Q. Zhao, A preliminary study on the highway piezoelectric power supply system, *Int. J. Pavement Res. Technol.* 11 (2018) 168–175. doi:10.1016/j.ijprt.2017.08.006.
- [4] A.T. Papagiannakis, S. Dessouky, A. Montoya, H. Roshani, Energy Harvesting from Roadways, *Procedia - Procedia Comput. Sci.* 83 (2016) 758–765. doi:10.1016/j.procs.2016.04.164.
- [5] F. Laumann, M.M. Sørensen, R. Felipe, J. Lindemann, T.M. Hansen, T. Tambo, Energy harvesting through piezoelectricity - technology foresight Assessing the feasibility of using temperature function for a long-term heat demand forecast Birk district, *Energy Procedia.* 142 (2017) 3062–3068. doi:10.1016/j.egypro.2017.12.445.
- [6] M. Bhaskaran, S. Sriram, K. Iniewski, *Energy Harvesting with Functional Materials and Microsystems*, CRC Press, Vancouver, British Columbia, Canada, 2014.
- [7] K.V. Selvan, M.S. Mohamed Ali, Micro-scale energy harvesting devices: Review of methodological performances in the last decade, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54 (2016) 1035–1047. doi:10.1016/j.rser.2015.10.046.
- [8] Y.K. Tan, S.K. Panda, Review of Energy Harvesting Technologies for Sustainable Wireless Sensor Network, *Sustain. Wirel. Sens. Networks.* (2003) 15–43. doi:10.5772/13062.
- [9] C. Baur, D.J. Apo, D. Maurya, S. Priya, W. Voit, Advances in piezoelectric polymer composites for vibrational energy harvesting, *ACS Symp. Ser.* 1161 (2014) 1–27. doi:10.1021/bk-2014-1161.ch001.
- [10] D.J. Inman, A. Erturk, *PIEZOELECTRIC ENERGY HARVESTING*, Wiley, 2011.
- [11] P.K. Panda, B. Sahoo, PZT to lead free piezo ceramics: A review, *Ferroelectrics.* 474 (2015) 128–143. doi:10.1080/00150193.2015.997146.
- [12] G. Flora, D. Gupta, A. Tiwari, Toxicity of lead: A review with recent updates, *Interdiscip. Toxicol.* 5 (2012) 47–58. doi:10.2478/v10102-012-0009-2.
- [13] T.R. Shrout, S.J. Zhang, Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?, *J. Electroceramics.* 19 (2007) 111–124. doi:10.1007/s10832-007-9047-0.
- [14] S. Paul, M.K.A. Khan, Design, fabrication and performance analysis of solar inverter, 2013. doi:10.1109/EnergyTech.2013.6645306.

- [15] I.R. Henderson, *Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications*, 2016. <https://www.americanpiezo.com/about-us.html>.
- [16] N.T. Mascarenhas, *Highly flexible lead-free piezoelectric composites for vibration damping and noise cancellation applications*, Delft University of Technology, 2015.
- [17] W. Reainthippayasakul, *Silica-coated BaTiO₃/P(VDF-CTFE) nanocomposites for electrical energy Storage*, The Pennsylvania State University, 2014.
- [18] L. Zhu, Q. Wang, *Novel ferroelectric polymers for high energy density and low loss dielectrics*, *Macromolecules*. 45 (2012) 2937–2954. doi:10.1021/ma2024057.
- [19] P. Mehrotra, B. Chatterjee, S. Sen, *EM-wave biosensors: A review of RF, microwave, mm-wave and optical sensing*, *Sensors (Switzerland)*. 19 (2019). doi:10.3390/s19051013.
- [20] W. Gallo, *Caracterización de Materiales Ferroeléctricos en Frecuencias de Microondas*, Universidad EAFIT, 2019.
- [21] O. Hernández, *Síntesis y caracterización de cerámicos piezoeléctricos base titanatos alcalinos de bismuto*, Instituto Politécnico Nacional, 2010. <http://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/9542/1/18.pdf>.
- [22] Y. LU, Y. LI, *A Review on Lead-Free Piezoelectric Ceramics Studies in China*, *J. Adv. Dielectr.* 01 (2011) 269–288. doi:10.1142/s2010135x11000409.
- [23] Z. Hanani, D. Mezzane, M. Amjoud, S. Fourcade, A.G. Razumnaya, I.A. Luk'yanchuk, M. Gouné, *Enhancement of dielectric properties of lead-free BCZT ferroelectric ceramics by grain size engineering*, *Superlattices Microstruct.* 127 (2019) 109–117. doi:10.1016/j.spmi.2018.03.004.
- [24] W. Liu, X. Ren, *Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics*, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009). doi:10.1103/PhysRevLett.103.257602.
- [25] H. Bao, C. Zhou, D. Xue, J. Gao, X. Ren, *A modified lead-free piezoelectric BZT-xBCT system with higher T_c*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* (2010). doi:10.1088/0022-3727/43/46/465401.
- [26] S. Su, R. Zuo, S. Lu, Z. Xu, X. Wang, L. Li, *Poling dependence and stability of piezoelectric properties of Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ ceramics with huge piezoelectric coefficients*, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 120–123. doi:10.1016/j.cap.2011.01.034.
- [27] W. Wang, W.L. Li, D. Xu, W.P. Cao, Y.F. Hou, W.D. Fei, *Phase transitions in (1-x)BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃-xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃ powders and ceramic pellets*, *Ceram. Int.* 40 (2014) 3933–3937. doi:10.1016/j.ceramint.2013.08.037.
- [28] P. Mishra, S. Sonia, P. Kumar, *Effect of sintering temperature on dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of BZT-BCT 50/50 ceramics*, *J. Alloys Compd.* 545 (2012) 210–215. doi:10.1016/j.jallcom.2012.08.017.
- [29] Y. Zhang, S. Wang, C. Chen, N. Zhang, A. Wang, Y. Zhu, F. Cai, *Enhanced linearity of KNNS-BNKZ ceramics by combining the controls of phase composition and*

- microstructure, *Ceram. Int.* 44 (2018) 8380–8386. doi:10.1016/j.ceramint.2018.02.030.
- [30] P. Kumar, P. Palei, Effect of sintering temperature on ferroelectric properties of 0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.06LNbO₃ system, *Ceram. Int.* 36 (2010) 1725–1729. doi:10.1016/j.ceramint.2010.02.014.
- [31] K. Seifert, *Lead-Free Piezoelectric Ceramics*, (2010).
- [32] M. Ahtee, A.W. Hewat, Structural phase transitions in sodium–potassium niobate solid solutions by neutron powder diffraction, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 34 (1978) 309–317. doi:10.1107/S056773947800056X.
- [33] Y.M. Li, Z.Y. Shen, Y.J. Liu, W.C. Shen, Z.M. Wang, High piezoelectric response in KNNS–xBNKZ lead-free ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 9817–9820. doi:10.1007/s10854-015-3654-3.
- [34] J. Ou-Yang, B. Zhu, Y. Zhang, S. Chen, X. Yang, W. Wei, New KNN-based lead-free piezoelectric ceramic for high-frequency ultrasound transducer applications, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 118 (2015) 1177–1181. doi:10.1007/s00339-015-9004-8.
- [35] B. Liu, Y. Zhang, P. Li, B. Shen, J. Zhai, Phase transition and electrical properties of Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}ZrO₃ modified (K_{0.52}Na_{0.48})(Nb_{0.95}Sb_{0.05})O₃ lead-free piezoelectric ceramics, *Ceram. Int.* 42 (2016) 13824–13829.
- [36] J. Tong, H.X. Huang, M. Wu, Facile green fabrication of well dispersed poly(vinylidene fluoride)/graphene oxide nanocomposites with improved properties, *Compos. Sci. Technol.* 129 (2016) 183–190. doi:10.1016/j.compscitech.2016.04.027.
- [37] K.S. Ramadan, D. Sameoto, S. Evoy, A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers, *Smart Mater. Struct.* 23 (2014). doi:10.1088/0964-1726/23/3/033001.
- [38] Q. Li, Q. Wang, *Ferroelectric Polymers and Their Energy-Related Applications*, *Macromol. Chem. Phys.* 217 (2016) 1228–1244. doi:10.1002/macp.201500503.
- [39] M. Poulsen, S. Ducharme, Why ferroelectric polyvinylidene fluoride is special, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 17 (2010) 1028–1035. doi:10.1109/TDEI.2010.5539671.
- [40] Y. Tajitsu, Piezoelectric polymers, *Soft Actuators Mater. Model. Appl. Futur. Perspect.* 9784431547 (2014) 203–215. doi:10.1007/978-4-431-54767-9_15.
- [41] P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 683–706. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006.
- [42] S. Hajeesaeh, S. Muensit, Theory and measurements for 0-3 BaTiO₃/PVDF composites, *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 29 (2007) 413–418.
- [43] F. ERIKA LOA, Desarrollo de dispositivos piezoeléctricos de fluoruro de polivinilideno modificado con nanopartículas de óxido de silicio para aplicaciones en tecnología MEMS, 2011.

- [44] P. Singh, H. Borkar, B.P. Singh, V.N. Singh, A. Kumar, P. Singh, H. Borkar, B.P. Singh, V.N. Singh, A. Kumar, Ferroelectric polymer-ceramic composite thick films for energy storage applications, *AIP Adv.* 4 (2014) 087117. doi:10.1063/1.4892961.
- [45] V.F. Cardoso, D.M. Correia, C. Ribeiro, M.M. Fernandes, S. Lanceros-Méndez, Fluorinated polymers as smart materials for advanced biomedical applications, *Polymers (Basel)*. 10 (2018) 1–26. doi:10.3390/polym10020161.
- [46] S. Mishra, L. Unnikrishnan, S.K. Nayak, S. Mohanty, Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Energy Harvesting Applications: A Systematic Review, *Macromol. Mater. Eng.* 304 (2019) 1–25. doi:10.1002/mame.201800463.
- [47] D. Esterly, Manufacturing of Poly (vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties, 2002. <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-08212002-093930/>.
- [48] H. Kou, L. Zhang, Q. Tan, G. Liu, W. Lv, F. Lu, H. Dong, J. Xiong, Wireless flexible pressure sensor based on micro-patterned Graphene/PDMS composite, *Sensors Actuators, A Phys.* 277 (2018) 150–156. doi:10.1016/j.sna.2018.05.015.
- [49] G. Camino, S.M. Lomakin, M. Lazzari, Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 2395–2402. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386100006522>.
- [50] N.T. Mascarenhas, Highly flexible lead-free piezoelectric composites for vibration damping and noise cancellation applications, Delft University of Technology, 2015.
- [51] M. Fincan, Assessing Viscoelastic Properties of Polydimethylsiloxane (PDMS) Using Loading and Unloading of the Macroscopic Compression Test, University of South Florida, 2015.
- [52] S.K. Sharma, H. Gaur, M. Kulkarni, G. Patil, B. Bhattacharya, A. Sharma, PZT-PDMS composite for active damping of vibrations, *Compos. Sci. Technol.* 77 (2013) 42–51. doi:10.1016/j.compscitech.2013.01.004.
- [53] A. Safari, Development of piezoelectric composites for transducers, *J. Phys. III.* 4 (1994) 1129–1149. doi:10.1051/jp3.
- [54] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross, Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites, *Mater. Res. Bull.* 13 (1978) 525–536.
- [55] Z.M. Dang, J.K. Yuan, J.W. Zha, T. Zhou, S.T. Li, G.H. Hu, Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 660–723. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.08.001.
- [56] M.M. Abolhasani, F. Zarejousheghani, Z. Cheng, M. Naebe, A facile method to enhance ferroelectric properties in PVDF nanocomposites, *RSC Adv.* 5 (2015) 22471–22479. doi:10.1039/c4ra12221f.
- [57] D.Q. Zhang, D.W. Wang, J. Yuan, Q.L. Zhao, Z.Y. Wang, M.S. Cao, Structural and electrical properties of PZT/PVDF piezoelectric nanocomposites prepared by cold-press and hot-press routes, *Chinese Phys. Lett.* 25 (2008) 4410–4413.

doi:10.1088/0256-307X/25/12/063.

- [58] P. Kumar, P. Mishra, S. Sonia, Synthesis and Characterization of Lead-Free Ferroelectric $0.5[\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3]-0.5[(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3]$ —Polyvinylidene Difluoride 0–3 Composites, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 23 (2013) 539–545. doi:10.1007/s10904-012-9809-2.
- [59] S. Nayak, R. Manna, M. Rahaman, T.K. Chaki, D. Khastgir, Polymer-ceramic composites with controlled dielectric properties: Investigation on electrical & mechanical properties and modeling, *ECCM 2012 - Compos. Venice, Proc. 15th Eur. Conf. Compos. Mater.* (2012) 1–7.
- [60] I. Babu, G. de With, Highly flexible piezoelectric 0-3 PZT-PDMS composites with high filler content, *Compos. Sci. Technol.* 91 (2014) 91–97. doi:10.1016/j.compscitech.2013.11.027.
- [61] A. Abdelkefi, Aeroelastic energy harvesting: A review, *Int. J. Eng. Sci.* 100 (2016) 112–135. doi:10.1016/j.ijengsci.2015.10.006.
- [62] A. Erturk, O. Bilgen, M. Fontenille, D.J. Inman, Piezoelectric energy harvesting from macro-fiber composites with an application to morphing-wing aircrafts, *19th Int. Conf. Adapt. Struct. Technol. 2008, ICAST 2008.* (2008) 339–359.
- [63] M. Bryant, E. Garcia, Modeling and testing of a novel aeroelastic flutter energy harvester, *J. Vib. Acoust. Trans. ASME.* 133 (2011). doi:10.1115/1.4002788.
- [64] W.G. Chun, S.J. Oh, H.J. Han, S.B. Han, J.Y. Lee, Development of a tree-shaped wind power system using piezoelectric materials, *Int. J. Energy Res.* 34 (2010) 431–437. doi:10.1002/er.1644.
- [65] H.D. Akaydin, N. Elvin, Y. Andreopoulos, The performance of a self-excited fluidic energy harvester, *Smart Mater. Struct.* 21 (2012). doi:10.1088/0964-1726/21/2/025007.
- [66] J. Sirohi, R. Mahadik, Harvesting wind energy using a galloping piezoelectric beam, *J. Vib. Acoust. Trans. ASME.* 134 (2012) 1–8. doi:10.1115/1.4004674.
- [67] A. Abdelkefi, M.R. Hajj, A.H. Nayfeh, Power harvesting from transverse galloping of square cylinder, *Nonlinear Dyn.* 70 (2012) 1355–1363. doi:10.1007/s11071-012-0538-4.
- [68] L. Zhao, L. Tang, Y. Yang, Enhanced piezoelectric galloping energy harvesting using 2 degree-of-freedom cut-out cantilever with magnetic interaction, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014). doi:10.7567/JJAP.53.060302.
- [69] L. Zhao, Y. Yang, Enhanced aeroelastic energy harvesting with a beam stiffener, *Smart Mater. Struct.* 24 (2015). doi:10.1088/0964-1726/24/3/032001.
- [70] K. Moon, J. Choe, H. Kim, D. Ahn, J. Jeong, A method of broadening the bandwidth by tuning the proof mass in a piezoelectric energy harvesting cantilever, *Sensors Actuators, A Phys.* 276 (2018) 17–25. doi:10.1016/j.sna.2018.04.004.
- [71] J. Palosaari, M. Leinonen, J. Juuti, H. Jantunen, The effects of substrate layer

- thickness on piezoelectric vibration energy harvesting with a bimorph type cantilever, *Mech. Syst. Signal Process.* 106 (2018) 114–118. doi:10.1016/j.ymsp.2017.12.029.
- [72] M. Febbo, S.P. Machado, L.A. Ramajo, M.S. Castro, Vibration-Based Energy Harvesting Using a Lead-Free Piezoelectric Material, *Vib. Energy Harvest. Using a Lead-Free Piezoelectric Mater.* 33 (2014) 2175–2183.
- [73] R. Elfrink, T.M. Kamel, M. Goedbloed, S. Matova, D. Hohlfeld, Y. Van Andel, R. Van Schaijk, Vibration energy harvesting with aluminum nitride-based piezoelectric devices, *J. Micromechanics Microengineering.* 19 (2009). doi:10.1088/0960-1317/19/9/094005.
- [74] A.R. Jayakrishnan, K. V Alex, A. Thomas, J.P.B. Silva, K. Kamakshi, Composition-dependent $x\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-(1-x)(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ bulk ceramics for high energy storage applications, *Ceram. Int.* 45 (2019) 5808–5818.
- [75] Q. Chi, G. Liu, C. Zhang, Y. Cui, X. Wang, Q. Lei, Microstructure and dielectric properties of BZT-BCT PVDF, *Results Phys.* (2018) 391–396.
- [76] J.P. Praveen, T. Karthik, A.R. James, E. Chandrakala, S. Asthana, D. Das, Effect of poling process on piezoelectric properties of sol-gel derived BZT-BCT ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1785–1798. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.010.
- [77] X. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, X. Cheng, T. Zheng, B. Zhang, X. Lou, X. Wang, Giant piezoelectricity in potassium-sodium niobate lead-free ceramics, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 2905–2910. doi:10.1021/ja500076h.
- [78] W. Bai, B. Shen, F. Fu, J. Zhai, Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of textured BZT-BCT lead-free thick film by screen printing, *Mater. Lett.* 83 (2012) 20–22. doi:10.1016/j.matlet.2012.05.114.
- [79] P. Mishra, S. Sonia, P. Kumar, Enhanced dielectric and piezoelectric properties of BZT-BCT system near MPB, *Ceram. Int.* 40 (2014) 14149–14157. doi:10.1016/j.ceramint.2014.06.001.
- [80] A.K. Singh, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, O.P. Thakur, C. Prakash, Magnetic properties of Mn-substituted Ni-Zn ferrites, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 3872–3876. doi:10.1063/1.1504493.
- [81] P. Kumar, M. Pattanaik, Sonia, Synthesis and characterizations of KNN ferroelectric ceramics near 50/50 MPB, *Ceram. Int.* 39 (2013) 65–69. doi:10.1016/j.ceramint.2012.05.093.
- [82] T.S. Roopaa, H.N. Narasimha Murthy, V. V. Praveen Kumar, M. Krishna, Development and Characterization of PVDF Thin Films for pressure sensors, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 21082–21090. doi:10.1016/j.matpr.2018.6.503.
- [83] C. Behera, R.N.P. Choudhary, P.R. Das, Development of multiferroic polymer nanocomposite from PVDF and $(\text{Bi}_{0.5}\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.25})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2016) 2586–2597. doi:10.1007/s10854-016-5834-1.
- [84] S. Dash, R.N.P. Choudhary, M.N. Goswami, Enhanced dielectric and ferroelectric

- properties of PVDF-BiFeO₃ composites in 0–3 connectivity, *J. Alloys Compd.* 715 (2017) 29–36. doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.310.
- [85] P. Ferreira, Á. Carvalho, T.R. Correia, B.P. Antunes, I.J. Correia, P. Alves, Functionalization of polydimethylsiloxane membranes to be used in the production of voice prostheses, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14 (2013). doi:10.1088/1468-6996/14/5/055006.
- [86] J. Anjana, K.J. Preashanth, K.S. Asheesh, J. Arpit, P.N. Rashmi, Dielectric and Piezoelectric Properties of PVDF/PZT Composites: A Review, *Polym. Eng. Sci.* (2015) 1–5. doi:10.1002/pen.
- [87] S.F. Mendes, C.M. Costa, R.S. Serra, A.A. Baldalo, V. Sencadas, J.L. Gomez-Ribelles, R. Gregorio, S. Lanceros-Méndez, Influence of filler size and concentration on the low and high temperature dielectric response of poly(vinylidene fluoride)/Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ composites, *J. Polym. Res.* 19 (2012). doi:10.1007/s10965-012-9967-5.
- [88] S. Firmino Mendes, C.M. Costa, V. Sencadas, J. Serrado Nunes, P. Costa, R. Gregorio, J.L. Gomez Ribelles, S. Lanceros-Méndez, Effect of the ceramic grain size and concentration on the dynamical mechanical and dielectric behavior of poly(vinylidene fluoride) Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ composites, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 96 (2009) 1037. doi:10.1007/s00339-009-5323-y.
- [89] M. Sharma, J.K. Quamara, A. Gaur, Behaviour of multiphase PVDF in (1-x)PVDF/(x)BaTiO₃ nanocomposite films: structural, optical, dielectric and ferroelectric properties, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 10875–10884. doi:10.1007/s10854-018-9163-4.
- [90] Z. Zhou, H. Wang, Z. Zhu, H. Yang, Q. Zhang, Enhanced dielectric, electromechanical and hydrophobic behaviors of core-shell AgNWs@SiO₂/PDMS composites, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 563 (2019) 59–67. doi:10.1016/j.colsurfa.2018.11.067.
- [91] C. Canalda, Fenómenos de separación de fases en aleaciones de polifluoruro de vinilideno y polimetacrilato de metilo, 2000.
- [92] M. Soutzidou, A. Panas, K. Viras, Differential scanning calorimetry (DSC) and Raman spectroscopy study of poly(dimethylsiloxane), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 36 (1998) 2805–2810. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19981115)36:15<2805::AID-POLB14>3.0.CO;2-L.
- [93] J.S. João, A.A. Ribeiro, C.X. Cardoso, Preparation and characterization of PVDF/CaCO₃ composites, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 136 (2007) 123–128. doi:10.1016/j.mseb.2006.09.017.
- [94] F. Gardingo, ANÁLISE DE POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) SOB CARREGAMENTO CÍCLICO, 2012. doi:10.1192/bjp.112.483.211-a.
- [95] Y. Sun, Development and Characterization of Next Generation Flexible Dielectric and Thermoelectric Energy Harvesting Materials, University of Toronto, 2015.

- [96] L. Zhang, B. Yang, R. Xia, J. Qian, M. Cao, J. Miao, L. Su, P. Chen, Rheological, crystallization and electrical properties of poly(vinylidene fluoride) filled with micron iron, *Polym. Compos.* 40 (2019) E88–E101. doi:10.1002/pc.24509.
- [97] C. Marega, A. Marigo, Influence of annealing and chain defects on the melting behaviour of poly(vinylidene fluoride), *Eur. Polym. J.* 39 (2003) 1713–1720.
- [98] C. Long, R. Wei, X. Huang, M. Feng, K. Jia, X. Liu, Mechanical, dielectric, and rheological properties of poly(arylene ether nitrile)-reinforced poly(vinylidene fluoride), *High Perform. Polym.* 29 (2017) 178–186. doi:10.1177/0954008316632366.
- [99] N. Shukla, A. Shukla, A.K. Thakur, R.N.P. Choudhary, Low temperature ferroelectric behaviour of PVDF based composites, *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 15 (2008) 126–132.
- [100] X. Jiang, X. Zhao, G. Peng, W. Liu, K. Liu, Z. Zhan, Investigation on crystalline structure and dielectric relaxation behaviors of hot pressed poly(vinylidene fluoride) film, *Curr. Appl. Phys.* 17 (2017) 15–23. doi:10.1016/j.cap.2016.10.011.
- [101] S. Wang, J. Sun, L. Tong, Y. Guo, H. Wang, C. Wang, Superior dielectric properties in Na_{0.35}Ba_{0.65}Ti_{0.99}Nb_{0.35}O₃/PVDF composites, *Mater. Lett.* 211 (2018) 114–117. doi:10.1016/j.matlet.2017.09.099.
- [102] H. Adachi, K. Adachi, Y. Ishida, T. Kotaka, Dielectric relaxation of polydimethylsiloxane, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 17 (1979) 851–857. doi:10.1002/pol.1979.180170510.
- [103] L. del Valle-Carrandi, A. Alegría, J. Colmenero, PDMS behaviour under confinement in strongly segregated mesophases of PS-PDMS diblock copolymers, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 189 (2010) 257–261. doi:10.1140/epjst/e2010-01330-0.
- [104] Q. Zhang, F. Gao, G. Hu, C. Zhang, M. Wang, M. Qin, L. Wang, Characterization and dielectric properties of modified Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/Poly(vinylidene fluoride) Composites With High Dielectric Tunability, *Compos. Sci. Technol.* 118 (2015) 94–100. doi:10.1016/j.compscitech.2015.08.013.
- [105] X. Zhang, M.Q. Le, O. Zahhaf, J.F. Capsal, P.J. Cottinet, L. Petit, Enhancing dielectric and piezoelectric properties of micro-ZnO/PDMS composite-based dielectrophoresis, *Mater. Des.* 192 (2020). doi:10.1016/j.matdes.2020.108783.
- [106] P.K. Patel, K.L. Yadav, S. Dutta, Development of Ba_{0.95}Sr_{0.05}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites for energy storage, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 4165–4171. doi:10.1007/s10854-015-2961-z.
- [107] P. Thomas, K.T. Varughese, K. Dwarakanath, K.B.R. Varma, Dielectric properties of Poly(vinylidene fluoride)/CaCu₃Ti₄O₁₂ composites, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 539–545. doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2009.12.014.
- [108] C. Yang, H. Song, D. Liu, Effect of coupling agents on the dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂/PVDF composites, *Compos. Part B Eng.* 50 (2013) 180–186.
- [109] Z. Wang, M. Fang, H. Li, Y. Wen, C. Wang, Y. Pu, Enhanced dielectric properties in

- poly(vinylidene fluoride) composites by nanosized Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ powders, *Compos. Sci. Technol.* 117 (2015) 410–416. doi:10.1016/j.compscitech.2015.07.018.
- [110] I.A. Santos, J.M. Rosso, L.F. C?tica, T.G.M. Bonadio, V.F. Freitas, R. Guo, A.S. Bhalla, Dielectric and structural features of the environmentally friendly lead- free PVDF/Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O₃ 0-3 composite, *Curr. Appl. Phys.* 16 (2016) 1468–1472. doi:10.1016/j.cap.2016.08.016.
- [111] W.-P. Tai, J. Seol, J. Lee, H. Ji, Y. Ok, G.P. Kong, K.-S. Kim, C.Y. Kim, Piezoelectric and dielectric properties of (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})-PVDF composites, *Ceram. Int.* 38 (2012) S263–S266. doi:10.1016/j.ceramint.2011.04.097.
- [112] P. Mishra, P. Kumar, Dielectric properties of Φ (BZT-BCT)-(1- Φ) epoxy composites with 0-3 connectivity, *Adv. Condens. Matter Phys.* 2013 (2013). doi:10.1155/2013/858406.
- [113] J. Fu, Y. Hou, M. Zheng, Q. Wei, M. Zhu, H. Yan, Improving Dielectric Properties of PVDF Composites by Employing Surface Modified Strong Polarized BaTiO₃ Particles Derived by Molten Salt Method, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 24480–24491. doi:10.1021/acsami.5b05344.
- [114] P. Singh, H. Borkar, B.P. Singh, V.N. Singh, A. Kumar, Electro-mechanical properties of free standing micro- and nano-scale polymer-ceramic composites for energy density capacitors, *J. Alloys Compd.* 648 (2015) 698–705. doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.272.
- [115] B. Hilczer, J. Ku?ek, E. Markiewicz, M. Kosec, B. Mali? , Dielectric relaxation in ferroelectric PZT-PVDF nanocomposites, *J. Non. Cryst. Solids.* 305 (2002) 167–173. doi:10.1016/S0022-3093(02)01103-1.
- [116] M. Rawat, K.L. Yadav, Dielectric, enhanced magnetic and magnetodielectric properties of hot pressed (BNBT-BFO)/PVDF composite films, *J. Polym. Res.* 22 (2015) 1–7. doi:10.1007/s10965-015-0874-4.
- [117] Q. Wang, L. Zhu, Polymer nanocomposites for electrical energy storage, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 49 (2011) 1421–1429. doi:10.1002/polb.22337.
- [118] Q.G. Chi, J.F. Dong, G.Y. Liu, Y. Chen, X. Wang, Q.Q. Lei, Effect of particle size on the dielectric properties of 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ -0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.8})TiO₃/polyvinylidene fluoride hybrid films, *Ceram. Int.* 41 (2015) 15116–15121. doi:10.1016/j.ceramint.2015.08.083.
- [119] M. Sharma, A. Gaur, J. Kumar, Temperature-dependent dielectric response of (1-x)PVDF/(x)BaTiO₃ nanocomposite films, *Phys. B Condens. Matter.* 563 (2019) 23–29.
- [120] N. Jayasundere, B. V. Smith, Dielectric constant for binary piezoelectric 0-3 composites, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 2462–2466. doi:10.1063/1.354057.
- [121] C. V. Chanmal, J.P. Jog, Dielectric relaxations in PVDF/BaTiO₃ nanocomposites, *Express Polym. Lett.* 2 (2008) 294–301. doi:10.3144/expresspolymlett.2008.35.

- [122] S. Moharana, S. Sai, R.N. Mahaling, Enhanced dielectric and ferroelectric properties of surface hydroxylated Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (NBT)-poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composites, *J. Adv. Dielectr.* 8 (2018) 19–22. doi:10.1142/S2010135X18500170.
- [123] N. Adhlakha, K.L. Yadav, M. Truccato, Reduced leakage current and improved multiferroic properties of 0.5 ((1-x) BLPFO- x PZT)-0.5PVDF composite films, *Ceram. Int.* 42 (2016) 18238–18246. doi:10.1016/j.ceramint.2016.08.147.
- [124] T. Prabhakaran, J. Hemalatha, Flexible Films of γ -Phase Poly(vinylidene fluoride)/ZnFe₂O₄ Polymer Nanocomposite for Magnetoelectric Device Applications, *Sci. Adv. Mater.* 6 (2014) 1–9. doi:10.1166/sam.2014.1801.
- [125] P. Thongsanitgarn, A. Watcharapasorn, S. Jiansirisomboon, Electrical and mechanical properties of PZT/PVDF 0-3 composites, *Surf. Rev. Lett.* 17 (2010) 1–7. doi:10.1142/S0218625X10013540.
- [126] Z.P. Composites, R. Li, J. Zhou, H. Liu, J. Pei, Effect of Polymer Matrix on the Structure and Electric Properties of Piezoelectric Lead, (2017). doi:10.3390/ma10080945.
- [127] C. Chen, X. Bu, Q. Feng, D. Li, Cellulose nanofiber/carbon nanotube conductive nano-network as a reinforcement template for polydimethylsiloxane nanocomposite, *Polymers (Basel)*. 10 (2018) 4–13. doi:10.3390/polym10091000.
- [128] M.H. Youssef, Influence of sulfur content and curing time on the glass transition parameters in SBR vulcanizates: An ultrasonic study, *Polym. Test.* 22 (2003) 235–242. doi:10.1016/S0142-9418(02)00088-0.
- [129] D. Fragiadakis, P. Pissis, L. Bokobza, Glass transition and molecular dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 6001–6008. doi:10.1016/j.polymer.2005.05.080.
- [130] A.C. Patsidis, Barium titanate-polymethylsiloxane nano/micro-composites: Development, characterization, functionality and energy storage, *ECCM 2018 - 18th Eur. Conf. Compos. Mater.* (2020) 24–28.
- [131] S. Nayak, D. Khastgir, Polydimethylsiloxane–PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ nanocomposites with high permittivity: Effect of poling and temperature on dielectric properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019) 25–32. doi:10.1002/app.47307.
- [132] J. Belovickis, J. Macutkevicius, Š. Svirskas, V. Samulionis, J. Banys, O. Shenderova, V. Borjanovic, Ultrasonic and dielectric relaxations in PDMS/ZnO nanocomposite, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 252 (2015) 2778–2783. doi:10.1002/pssb.201552383.
- [133] J. Ouyang, Y. Pan, S. Zhou, S.H. Goh, Supramolecular assembled C₆₀-containing carboxylated poly(dimethylsiloxane) composites, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 6140–6148. doi:10.1016/j.polymer.2006.06.026.
- [134] S. Nayak, T.K. Chaki, D. Khastgir, Development of flexible piezoelectric poly(dimethylsiloxane)-BaTiO₃ nanocomposites for electrical energy harvesting, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 14982–14992. doi:10.1021/ie502565f.

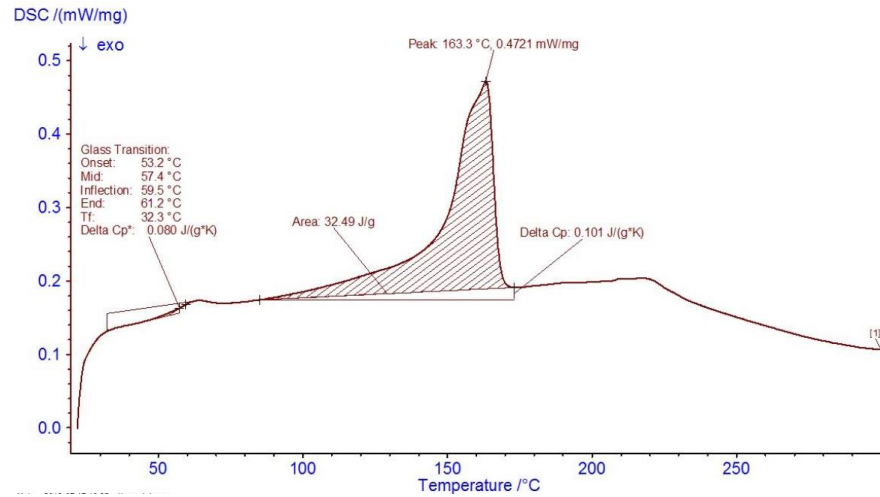
- [135] J.E.Q. Quinsaat, M. Alexandru, F.A. Nüesch, H. Hofmann, A. Borgschulte, D.M. Opris, Highly stretchable dielectric elastomer composites containing high volume fractions of silver nanoparticles, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 14675–14685. doi:10.1039/c5ta03122b.
- [136] J. Yan, Y.G. Jeong, Roles of carbon nanotube and BaTiO₃ nanofiber in the electrical, dielectric and piezoelectric properties of flexible nanocomposite generators, *Compos. Sci. Technol.* 144 (2017) 1–10. doi:10.1016/j.compscitech.2017.03.015.
- [137] D. Yang, L. Zhang, H. Liu, Y. Dong, Y. Yu, M. Tian, Lead Magnesium Niobate-Filled Silicone Dielectric Elastomer with Large Actuated Strain, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 (2012) 2196–2201. doi:10.1002/app.36428.
- [138] L.J. Romasanta, P. Leret, L. Casaban, M. Hernández, M.A. De, Towards materials with enhanced electro-mechanical response: CaCu₃Ti₄O₁₂/Polydimethylsiloxane composites, (n.d.).
- [139] G. Liu, Y. Chen, M. Gong, X. Liu, Z.K. Cui, Q. Pei, J. Gu, C. Huang, Q. Zhuang, Enhanced dielectric performance of PDMS-based three-phase percolative nanocomposite films incorporating a high dielectric constant ceramic and conductive multi-walled carbon nanotubes, *J. Mater. Chem. C*. 6 (2018) 10829–10837. doi:10.1039/C8TC03868F.
- [140] S. Guan, H. Li, S. Zhao, L. Guo, Novel three-component nanocomposites with high dielectric permittivity and low dielectric loss co-filled by carboxyl-functionalized multi-walled nanotube and BaTiO₃, *Compos. Sci. Technol.* 158 (2018) 79–85. doi:10.1016/j.compscitech.2017.12.038.
- [141] M.K. Gupta, S.W. Kim, B. Kumar, Flexible High-Performance Lead-Free Na_{0.47}K_{0.47}Li_{0.06}NbO₃ Microcube-Structure-Based Piezoelectric Energy Harvester, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 1766–1773. doi:10.1021/acsami.5b09485.
- [142] I. Babu, G. de With, Enhanced electromechanical properties of piezoelectric thin flexible films, *Compos. Sci. Technol.* 104 (2014) 74–80. doi:10.1016/j.compscitech.2014.08.022.
- [143] D.B. Deutz, N.T. Mascarenhas, S. Van Der Zwaag, W.A. Groen, Poling piezoelectric (K, Na, Li) NbO₃ -polydimethylsiloxane composites, *Ferroelectrics*. 515 (2017) 68–74. doi:10.1080/00150193.2017.1360110.
- [144] J. Fu, Y. Hou, X. Gao, M. Zheng, M. Zhu, Highly durable piezoelectric energy harvester based on a PVDF flexible nanocomposite filled with oriented BaTi₂O₅ nanorods with high power density, *Nano Energy*. 52 (2018) 391–401. doi:10.1016/j.nanoen.2018.08.006.
- [145] C. Miranda, *Ferroelectric composites for pyro- and piezoelectric applications*, University of Wales, 1994.

12. LISTA DE ANEXOS.

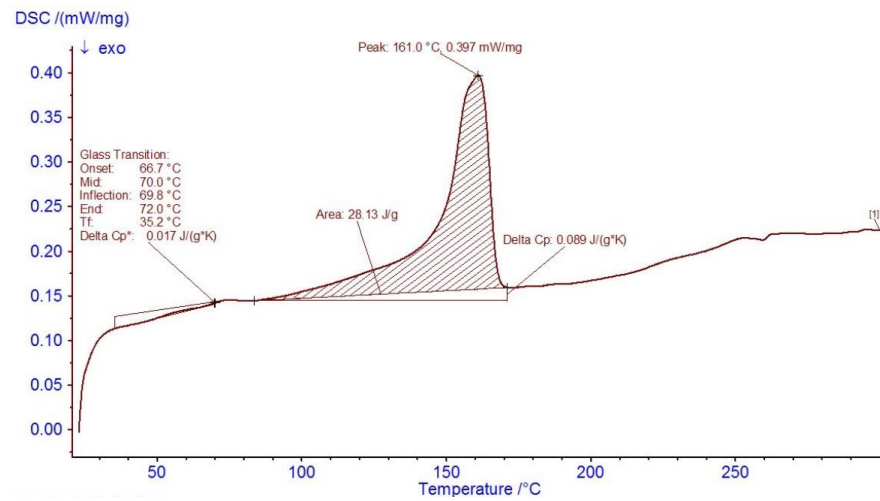
12.1. Anexo 1.

Curvas DSC para los compuestos BZT-BCT/PVDF fabricado por extrusión.

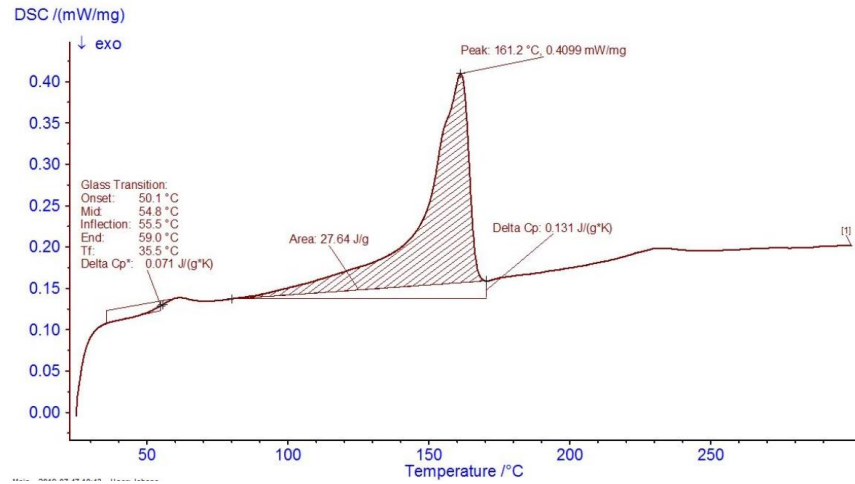
a) 35%



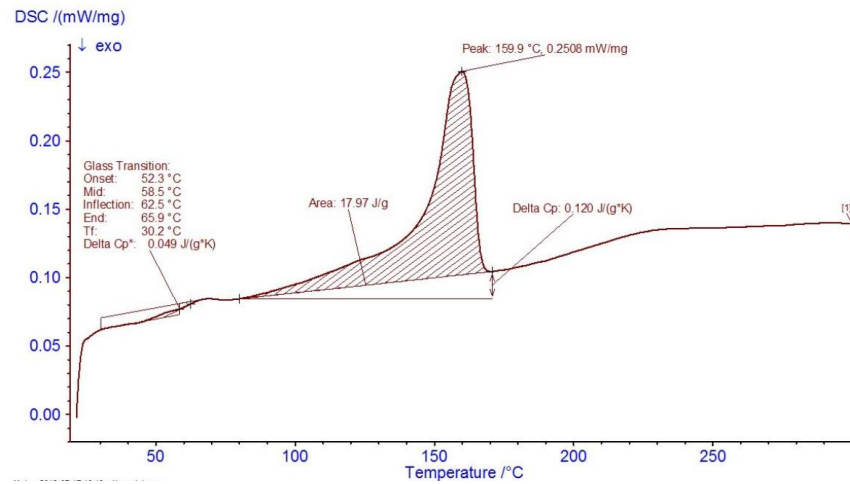
b) 45%



c) 50%

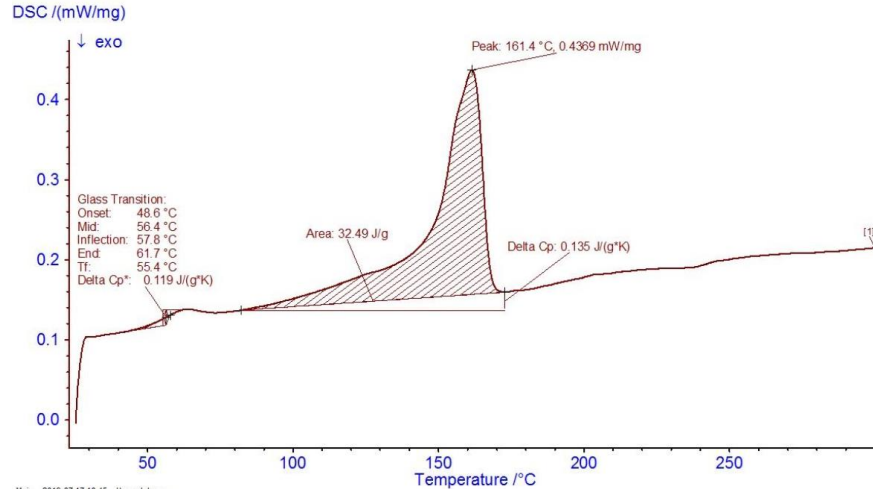


d) 65%

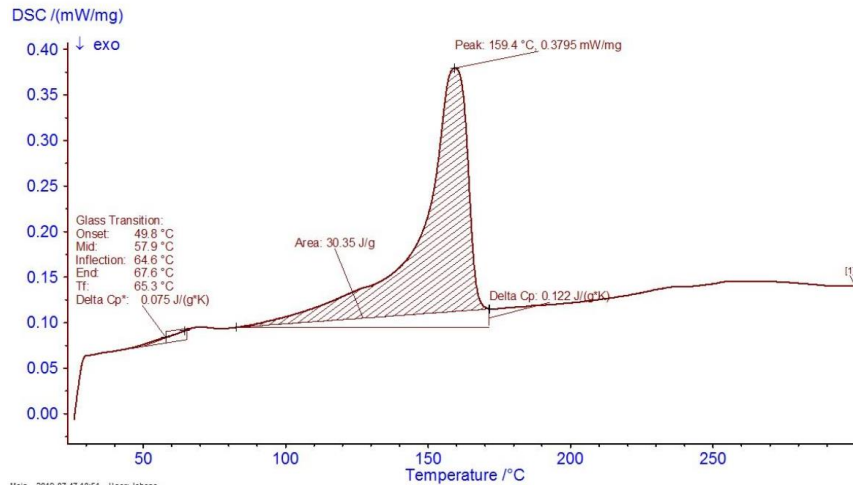


Curvas DSC de los compuestos KNNS-BNKZ/PVDF fabricado por extrusión.

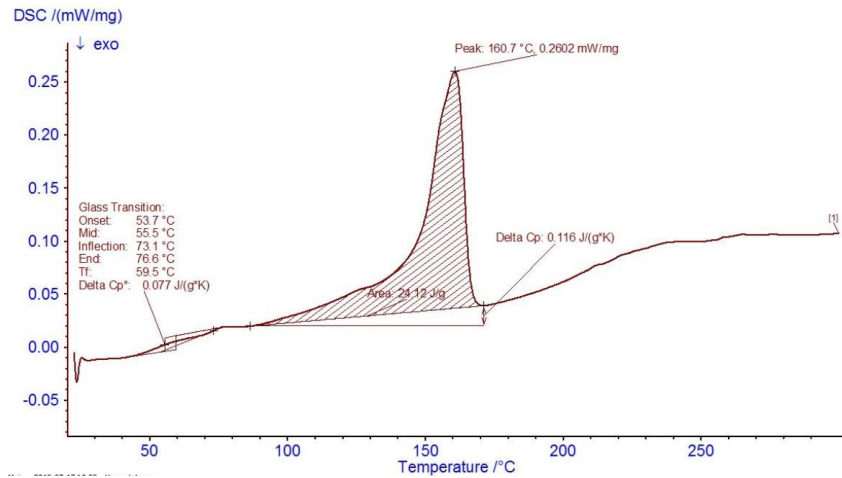
a) 35%



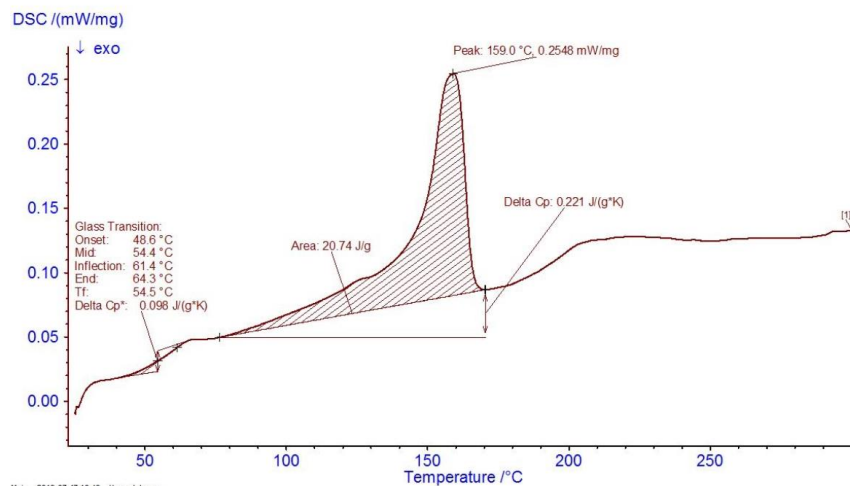
b) 45%



c) 50%



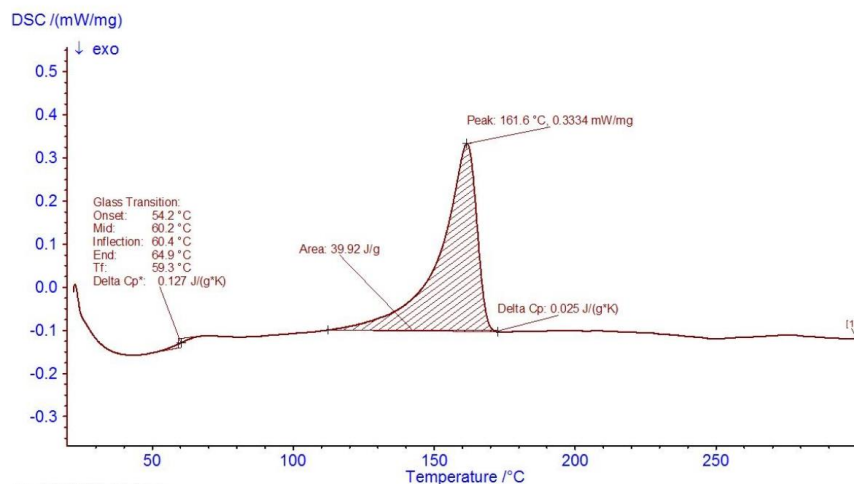
d) 65%



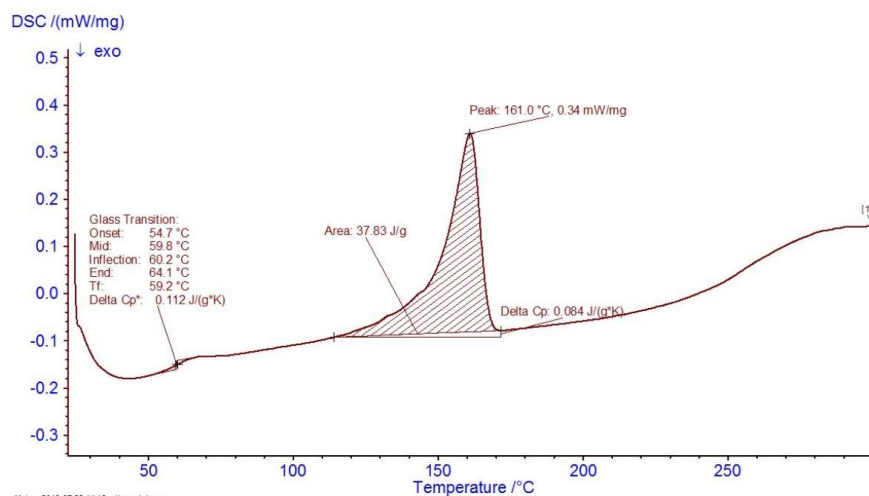
12.2. Anexo 2.

Curvas DSC de los compuestos BZT-BCT/PVDF fabricado por solución.

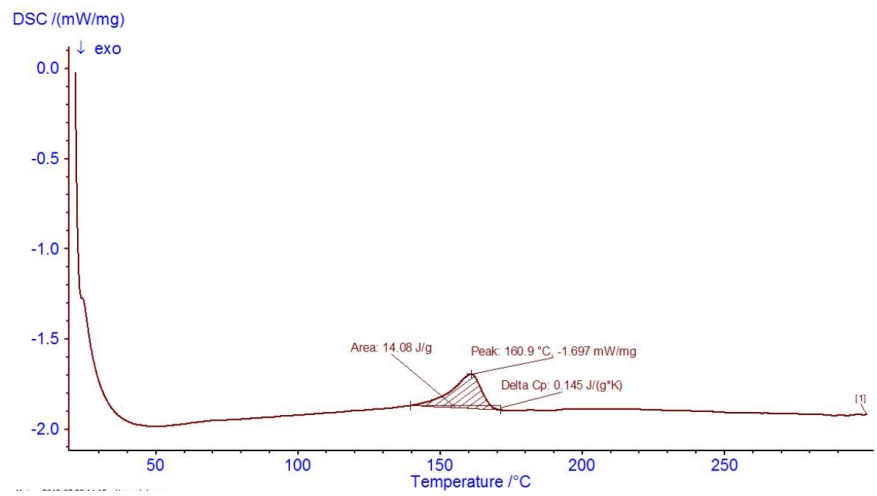
a) 35%



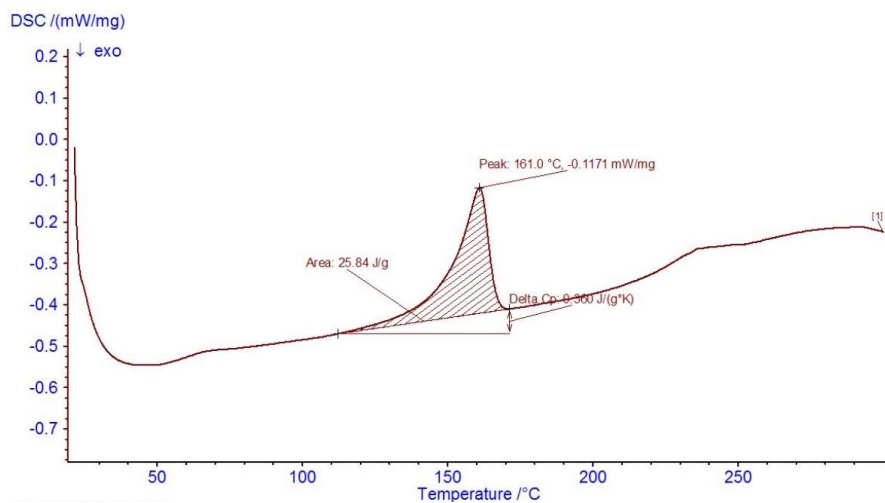
b) 45%



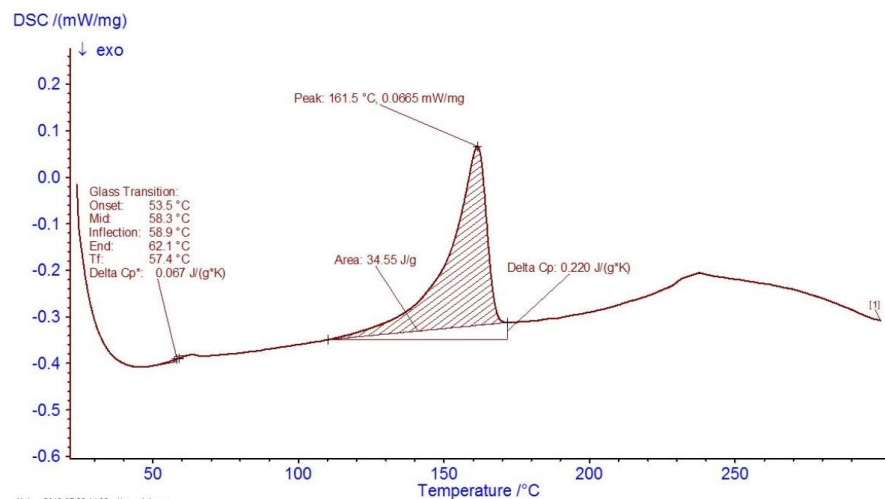
c) 50%



d) 65%

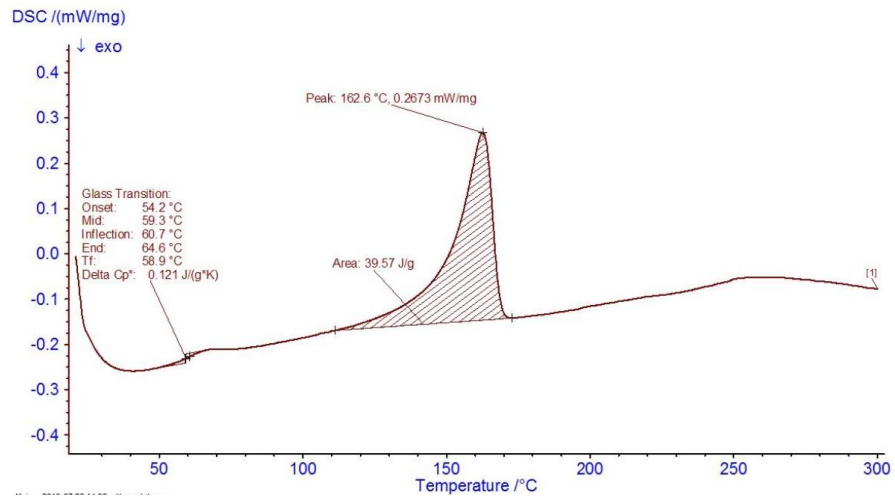


f) 75%

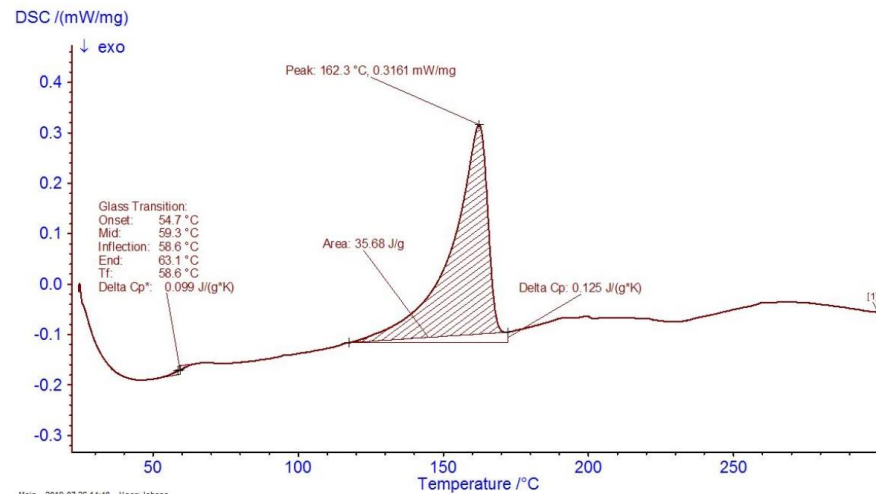


Curvas DSC de los compuestos KNNS-BNKZ/PVDF fabricado por solución.

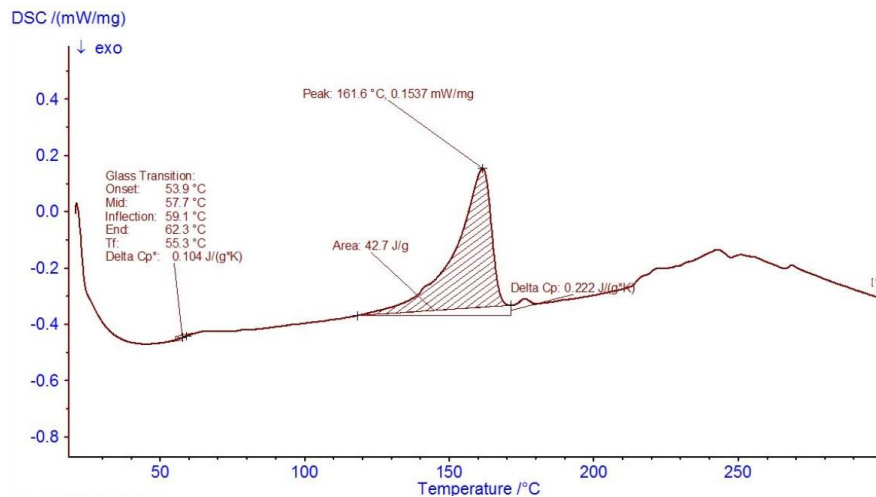
a) 35%



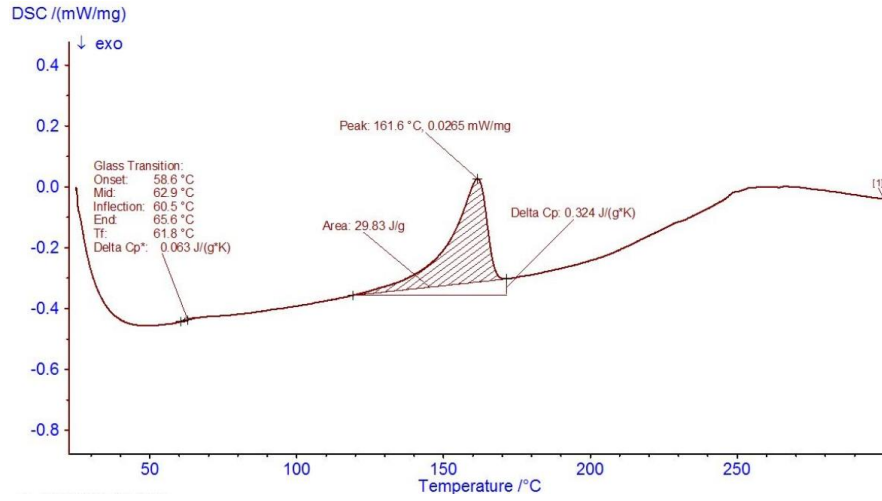
b) 45%



c) 50%



d) 65%



f) 75%

