

Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ciencias con Línea terminal en Nanotecnología

Incorporación de complejos en películas piezopoliméricas: una aproximación a nanogeneradores para la conversión de energía mecánica

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Nanotecnología

Presenta
Cristian Salas Torres

Dirigido por:
Dra. Janet Ledesma García

Co-dirigido por:
Dr. José Luis Herrera Celis

Dr. Janet Ledesma García
Presidente

Dr. José Luis Herrera Celis
Secretario

Dr. Carlos Guzmán García
Vocal

Dr. Goldie Harikrishna Oza
Suplente

Dr. Aurelio Domínguez González
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
A 15 de Noviembre del 2023, México



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



Incorporación de complejos en películas
piezopoliméricas: una aproximación a
nanogeneradores para la conversión de energía
mecánica

por

Cristian Salas Torres

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](#).

Clave RI: IGMAC-309460



Dedicatoria

Este trabajo está dedicado con todo mi amor a mis padres, hermanos y familia cercana que han sido el soporte y han confiado en mí para concluir con este proyecto.

Agradecimientos

Quiero agradecer en especial a la Dra. Janet Ledesma y al Dr. José Luis Herrera Celis por el apoyo brindado durante mi proceso de maestría, así como la confianza que tuvieron en mí, y a mis sinodales: los Dres. Carlos Guzmán García, Goldie Harikrishna Oza y Aurelio Domínguez González por sus consejos durante el proceso. Agradezco demasiado a mis padres, hermanos y mis cachorros que estuvieron en las buenas y en las peores porque nunca me han soltado y han creído en mí siempre, los amo con todo mi corazón. A mi abuelita que siempre estuvo pendiente de mi proceso, a mi tía Cecy que siempre me animo y estuvo ahí para mí hasta el final, así como mis demás tíos.

Por otra parte quiero agradecer a mis compañeros de maestría Carlos, Osvaldo y Adrián que siempre estuvimos apoyándonos durante el semestre, y sin olvidarme mis compañeros de CIDETEQ con quienes forme una amistad y compañerismo Arely, Cesar y Diana que fue con quien más conviví y por su apoyo, también agradezco a Dulce que siempre daba una palabra de ánimo, también a Daniela y a Sofia por su apoyo. Y a tantas personitas que conocí durante mi estancia que siempre me brindaban una sonrisa.

Quiero agradecer en especial a CIDETEQ por permitirme trabajar en sus instalaciones, al igual que al Laboratorio Nacional de Micro y Nanofluídica (LabMyN) y al CONAHCYT por permitir tener un espacio de trabajo, así como contar con una beca y con los equipos, instrumentos, y reactivos sin los cuales este proyecto no hubiera sido posible terminar este proyecto. Y también agradezco a Rogers Corporation por brindarme las láminas de cobre ocupadas en el portapelículas y en la estructura de pruebas del efecto piezoeléctrico. También, agradezco a la Dra. Eugenia Josefina Aldeco Pérez por el apoyo en las mediciones por FTIR, al igual que a la Dra. Beatriz Liliana España Sánchez y al Laboratorio Nacional en Innovación y Desarrollo de Materiales Ligeros para la Industria Automotriz (LANI-AUTO) por facilitarme la punta ultrasónica.



ÍNDICE

Dedicatoria.....	2
Agradecimientos	2
Lista de figuras	5
Lista de tablas	5
RESUMEN	5
ABSTRACT.....	5
HIPÓTESIS.....	7
OBJETIVO.....	7
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
JUSTIFICACIÓN	7
INTRODUCCIÓN	8
ANTECEDENTES.....	10
CAPÍTULO 1.- Fundamentos teórico	12
Dieléctricos.....	12
Campo eléctrico.....	13
Bucle de histéresis ferroeléctrica.....	14
Piezoeléctrico.....	17
Fluoruro de polivinilideno (PVDF).....	18
Polidimetilsiloxano.....	19
Titanato de bario.....	20
Grafeno y sus versiones oxidadas.....	21
Función de trabajo	23
Spin coating.....	26
Evaporación por haz de electrones.....	26
Principio de funcionamiento.....	27
La constante dieléctrica	28
Microscopia electrónica de barrido (SEM)	28
Espectroscopia Raman.....	30
Espectroscopia por transformada de Fourier	32
CAPÍTULO 2.- Fabricación.....	34
Funcionalización de Grafeno.....	34
Hidroxilación de nanopartículas de BaTiO ₃ con H ₂ O ₂	36



Proceso de silanización de BaTiO ₃ -O	37
Aminación de COOH-Grafeno y enlace covalente	38
Proceso de unión covalente de BaTiO ₃ /Grafeno	38
CAPÍTULO 3 Diseño y análisis del método de caracterización de los dispositivos	40
Fabricación de películas de PVDF	40
Fabricación de soporte de molde para aplicar campo eléctrico.....	42
Generación de campo eléctrico.....	44
Ensamble del sistema de medición piezoeléctrica	45
Fabricación de películas de PDMS	47
CAPÍTULO 4 Resultados y discusiones	48
Caracterización de los polvos fabricados Grafeno/BaTiO ₃	48
Análisis Raman de Grafeno y Grafeno-COOH	48
Análisis de FTIR de BaTiO ₃ hidroxilado.....	49
Análisis FTIR de silanización de BaTiO ₃ /OH	49
Análisis de formación del enlace covalente entre BaTiO ₃ -NH ₂ y Grafeno-COOH	51
Análisis de SEM de los polvos sintetizados	52
Análisis de EDS de las distintas relaciones del material.....	53
Análisis de FTIR de películas delgadas	56
Caracterización piezoeléctrica de las películas.....	57
CONCLUSIONES	61
Participación en congreso.....	63
X.I Referencias bibliográficas.....	64



Lista de figuras

Lista de tablas

Tabla 1 Función de trabajo de distintos elementos de la tabla periódica.....	23
Tabla 2 Análisis de EDS de % atómico de Grafeno/BaTiO ₃ 1:5.....	54
Tabla 3 Análisis de EDS de % atómico de Grafeno/BaTiO ₃ 1:10.....	55
Tabla 4 Resultados de las pruebas piezoeléctricas de las películas realizadas.....	60

RESUMEN

En este proyecto se sintetizaron y caracterizaron nanocompuestos y películas con propiedades piezoeléctricas para producir energía eléctrica a partir de impulsos mecánicos. Los nanocompuestos consistieron de mezclas de Grafeno y nanopartículas de BaTiO₃ obtenidos a partir de procesos como carboxilación de Grafeno y silanización de BaTiO₃ para realizar una unión covalente, la cual se logró con éxito. Por otro lado, se realizó la fabricación de películas de polidimetilsiloxano (PDMS) dopadas al 1% con Grafeno/BaTiO₃ al 1:1,1:5,1:10. También, se diseñó el sistema de aplicación de campo eléctrico para activar las películas, permitiendo continuar con las pruebas piezoeléctricas. Los resultados de las pruebas demostraron el efecto del Grafeno incorporado en las películas ya que mejoraron su desempeño piezoeléctrico y de acuerdo a los estudios realizados se obtuvo una mejora significativa con la película de PDMS/Grafeno/BaTiO₃ 1:10, alcanzó un pico de voltaje de 16 voltios. Adicionalmente, estas películas presentan las ventajas de flexibilidad, son amigables al medio ambiente y pueden integrarse con tecnologías de fabricación de microdispositivos.

Palabras clave: Piezoelectricidad, nanogeneradores, PDMS/Grafeno/BaTiO₃, campo eléctrico, películas delgadas

ABSTRACT

In this project, nanocomposites and films with piezoelectric properties were synthesized and characterized to produce electrical energy from mechanical impulses. The nanocomposites consisted of mixtures of Graphene and BaTiO₃ nanoparticles obtained from processes such as carboxylation of Graphene and silanization of BaTiO₃ to perform a covalent bond, which was successfully achieved. On the other hand, the manufacture



of polydimethylsiloxane (PDMS) films doped at 1% with Graphene/BaTiO₃ at 1:1,1:5,1:10 was carried out. Also, the electric field application system was designed to activate the films, allowing the piezoelectric tests to continue. The test results demonstrated the effect of Graphene incorporated in the films since they improved their piezoelectric performance and according to the studies carried out, a significant improvement was obtained with the PDMS/Graphene/BaTiO₃ 1:10 film, reaching a peak voltage 16 volts. Additionally, these films have the advantages of flexibility, are environmentally friendly, and can be integrated with microdevice manufacturing technologies.

Keywords: Piezoelectricity, nanogenerators, PDMS/Graphene/BaTiO₃, electric field, thin films



HIPÓTESIS

La incorporación de nanocompuestos de Grafeno/BaTiO₃ en una matriz de polidimetilsiloxano (PDMS) aumentará el rendimiento de las películas en cuanto a su capacidad de transformar energía mecánica en energía eléctrica.

OBJETIVO

Incorporar complejos de Grafeno/BaTiO₃ en películas a base de PDMS para la conversión de energía mecánica a energía eléctrica a partir de un impulso mecánico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Funcionalizar nanopartículas de BaTiO₃ y Grafeno.
- Formar nanocompuestos de Grafeno/BaTiO₃.
- Caracterizar los nanocompuestos por espectroscopías FTIR, RAMAN y EDS, e imágenes de SEM.
- Sintetizar películas de PDMS dopadas con Grafeno/BaTiO₃.
- Diseñar un el sistema de generación de campo eléctrico, y medición de impulsos mecánicos para medición de los piezoeléctricos.
- Evaluar el rendimiento piezoeléctrico de las películas fabricadas.

JUSTIFICACIÓN

El avance en las tecnologías propiciado por el desarrollo de materiales a escala nanométrica ha ampliado el abanico de posibilidades en cuanto a la aplicación y desarrollo de dispositivos de muy baja potencia. En ese sentido, los nanogeneradores piezoeléctricos flexibles le ofrecen a microdispositivos portátiles la capacidad de autoalimentarse. Por ende, este trabajo busca propiciar el efecto piezoeléctrico en películas basadas en una matriz de PDMS dopada con un nanocomplejo de Grafeno/BaTiO₃.

Estas tecnologías han ampliado el campo de estudio, así como el número de aplicaciones para desarrollar dispositivos óptimos aplicados en distintas áreas,



especialmente médicas y electrónicas. Estos nuevos dispositivos ahora pueden llegar a autoalimentarse e incorporan características adicionales como flexibilidad, amigables con el ambiente e integrables con otras tecnologías.

INTRODUCCIÓN

El uso de microdispositivos electrónicos ha traído el interés por el desarrollo de nuevas tecnologías capaces de recolectar energía de sus mismos procesos aprovechando el entorno en el que se encuentran. Con base a lo anterior, se ha estudiado el uso de materiales piezoeléctricos para aprovechar la energía mecánica del entorno y un funcionamiento autosustentable de los microdispositivos. El efecto piezoeléctrico es la conversión de energía mecánica a energía eléctrica a través de la aplicación de un impulso mecánico.

Entre las características que requieren estos dispositivos son un tamaño pequeño, flexibilidad, ligereza, buena conductividad, y capacidad de carga. Ya se han implementado distintas técnicas para la fabricación de estos microdispositivos. Algunos de estos microdispositivos están empleando materiales poliméricos, los cuales les permiten cumplir con los requerimientos mencionados inicialmente. Los polímeros son usados como matriz dieléctrica, pero presentan problemas como constantes dieléctricas bajas. Al presentar estos problemas es conveniente incorporar cerámicos con alta permitividad como el titanato de bario (BaTiO_3) [1]. El BaTiO_3 es un material ferroeléctrico y piezoeléctrico, considerado un cerámico funcional muy utilizado en la electrónica que presenta una estructura tipo perovskita [2]. Así como derivados del carbono como el Grafeno, al que desde su descubrimiento se le han atribuido propiedades como alta conductividad eléctrica, alta elasticidad, dureza, flexibilidad, entre otras cualidades [3].

Uno de los trabajos de F.J. Wang *et al.* [4] fue la preparación de un nanocompuesto de polietersulfona (PES) con BaTiO_3 . Ellos le analizaron propiedades dieléctricas y térmicas, con las que se dieron cuenta que presentaba alta constante dieléctrica que dependían de la frecuencia en el rango de 10kHz a 100kHz y alta estabilidad térmica. Otros estudios como el de Liu *et al.* [5] muestra la fabricación de un compuesto de BaTiO_3 unido covalentemente al con óxido de Grafeno (GO) con un 8% de peso en relación con la políimida. Este trabajo logró una constante dieléctrica de 285, la cual es 80 veces mayor



que la de poliimida (PI) y una pérdida dieléctrica de 0,25 a 100 Hz. Las partículas de BaTiO₃ injertadas en el GO pueden aislar mejor el GO, suprimir la corriente de fuga y producir menos pérdidas.

El estudio realizado por Mallada C. *et al.* [6] demostró que era posible sintetizar BaTiO₃/Grafeno mediante la técnica de chispa de plasma a temperatura de 1100°C con una presión de 80 MPa, logrando un material termoeléctrico. Después de las pruebas de conductividad eléctrica, conductividad térmica y de la obtención del coeficiente de seebeck, ellos encontraron que al aumentar la temperatura disminuye la resistividad mostrando un comportamiento semiconductor, y depende de la cantidad de Grafeno debido a que la concentración óptima encontrada fue del 1.7%.

El trabajo presentado por Guifang Liu *et al.* [1] logró mejorar la constante dieléctrica de películas compuestas de CCTO/MWCNT/PDMS (titanato de cobre y calcio, CCTO; nanotubos de carbono con pared múltiple, MWCNT). El nanocompuesto se obtuvo mediante la unión covalente entre el MWCNT y el CCTO y su posterior incorporación PDMS. Como resultado, entre menor contenido del compuesto MWCNT/CCTO, mayor es la constante dieléctrica. Los MWCNT se agregaron por la excelente conductividad y resistencia mecánica [7] y por el tipo de enlace que tenía con el CCTO al no ser solo una interacción electrostática.

En otro estudio, Gong L. *et al.* [8] realizaron un material híbrido de Grafeno con BaTiO₃, en el cual se agrega en una matriz de polifluoruro de vinilideno (PVDF) con el cual obtuvieron un compuesto con propiedades dieléctricas altas estudiadas en el rango de frecuencias de 61 a 100 Hz. Mediante la incorporación del Grafeno con BaTiO₃ se logró aumentar el desempeño del material con una baja concentración del material híbrido de tan solo un 1%.

Con relación a lo previamente reportado, se propuso un nanogenerador híbrido de nanopartículas de Grafeno/BaTiO₃ fabricado a partir de la modificación de cada uno de los materiales usados y obteniendo una unión covalente final, para añadir a una matriz polimérica de PDMS como estructura piezoeléctrica que reaccione a los estímulos mecánicos.



ANTECEDENTES

El desarrollo de nuevos materiales o compuestos de alto rendimiento se han estudiado con el propósito de mejorar las nuevas tecnologías debido a que estos materiales ofrecen posibilidades de generación de energía eléctrica y su almacenamiento. Entre estos materiales, llaman la atención aquellos basados en materiales poliméricos y modificados con nanocompuestos. Sus propiedades permiten incorporarlos en un número considerable de aplicaciones, dentro de las cuales sobresalen aquellas relacionadas con microdispositivos médicos.

En el trabajo realizado por Ishaq *et al.* [9] y nombrado “Síntesis de películas nanocompuestas trifásicas de Grafeno/Titanio/polidimetilsiloxano y revelación de sus propiedades dieléctricas y de impedancia” se estudiaron las películas sintetizadas en términos de su desempeño dieléctrico, así como su capacidad de almacenamiento de energía sin dejar atrás la flexibilidad del material y la resistencia mecánica. Ellos propusieron láminas de Grafeno separadas entre sí por un relleno cerámico, al cual le estudiaron sus propiedades dieléctricas y de impedancia. Ellos encontraron que si se mantenía la concentración de Grafeno mejorado y se aumentaba la concentración del Grafeno/Titania/PDMS aumentaban las propiedades dieléctricas con una permitividad dieléctrica de 34.8 mientras que su conductividad en CA de 4.3×10^{-5} S/m. Por otra parte, So-Yean-Jun *et al.* [10] en el estudio que llamaron “características dieléctricas de compuestos poliméricos de titanato de bario encapsulado en Grafeno” encapsularon partículas de polvo ferroeléctrico de BTO (con altas constantes dieléctricas) en una fina capa de óxido de Grafeno reducido (rGO). Ellos analizaron las capsulas, encontrando un alto rendimiento en la constante dieléctrica y una pérdida dieléctrica baja, lo que indica que encapsular el rGO con titanato de bario permite obtener dieléctricos de alto rendimiento. Bajo un concepto semejante, Jiaging Luo *et al.* [11] estudiaron el rendimiento de películas flexibles de PVDF a las que les incorporaron BaTiO₃ y Grafeno en aplicaciones médicas. Su trabajo titulado “Piel electrónica flexible con detección de presión de alto rendimiento basada en películas delgadas compuestas de PVDF/rGO/BaTiO₃” demuestra que este material mimetiza piel electrónica flexible



altamente sensible basado en películas delgadas con el método de electrohidrodinámica de campo cercano (NFEDW) para detectar la presión con alta sensibilidad y respuesta rápida. Ellos realizaron PVDF/BaTiO₃ con concentraciones de 0.3%, 0.5% y 1% en peso de BaTiO₃, encontrando el mejor desempeño con el de 1% en términos de la detección de la presión a un alto rendimiento con 59 kPa⁻¹ y un tiempo de respuesta de 130 ms. Sus resultados demuestran que este tipo de materiales pueden llevarse a varias aplicaciones y que presentan una excelente respuesta.

Otro de los estudios realizados fue por el de Meisak *et al.* [12] quienes desarrollaron nanogeneradores piezoeléctricos basados en compuestos BaTiO₃/PDMS para aplicaciones de alta frecuencia. Con este propósito, ellos estudiaron sus propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ultrasónicas. Ellos consideran que el añadir titanato de bario a PDMS afecta las propiedades dieléctricas y las mediciones ultrasónicas. Sus resultados señalan la generación de un voltaje piezoeléctrico en una placa delgada del compuesto en el cual colocaron 23%, lo cual les dio como resultado energía almacenada de 10 mV. Este tipo de materiales es considerado prometedor, y por lo tanto este trabajo propone la incorporación del nanocompuesto Grafeno/BaTiO₃ dentro de una matriz polimérica de polidimetilsiloxano (PDMS) para comprobar el uso de películas delgadas y flexibles como piezoeléctricos y conocer cómo funciona a distintas concentraciones de BaTiO₃.

CAPÍTULO 1.- Fundamentos teórico

Dieléctricos

Los dieléctricos son materiales aislantes que forman dipolos eléctricos en su interior. Son aislantes porque no tienen cargas eléctricas que puedan desplazarse, pero si tienen cargas eléctricas que pueden orientarse. Los dipolos, no pueden desplazarse, pero si orientarse al inducir un campo eléctrico. La polarización eléctrica es la propiedad más importante de los dieléctricos. La polarización cuantifica la magnitud del momento eléctrico en el dieléctrico y depende del valor del campo eléctrico, así como de las características estructurales (composición química) de un dieléctrico. Obviamente, cuanto mayor sea la intensidad del campo eléctrico, mayor será la polarización [13].

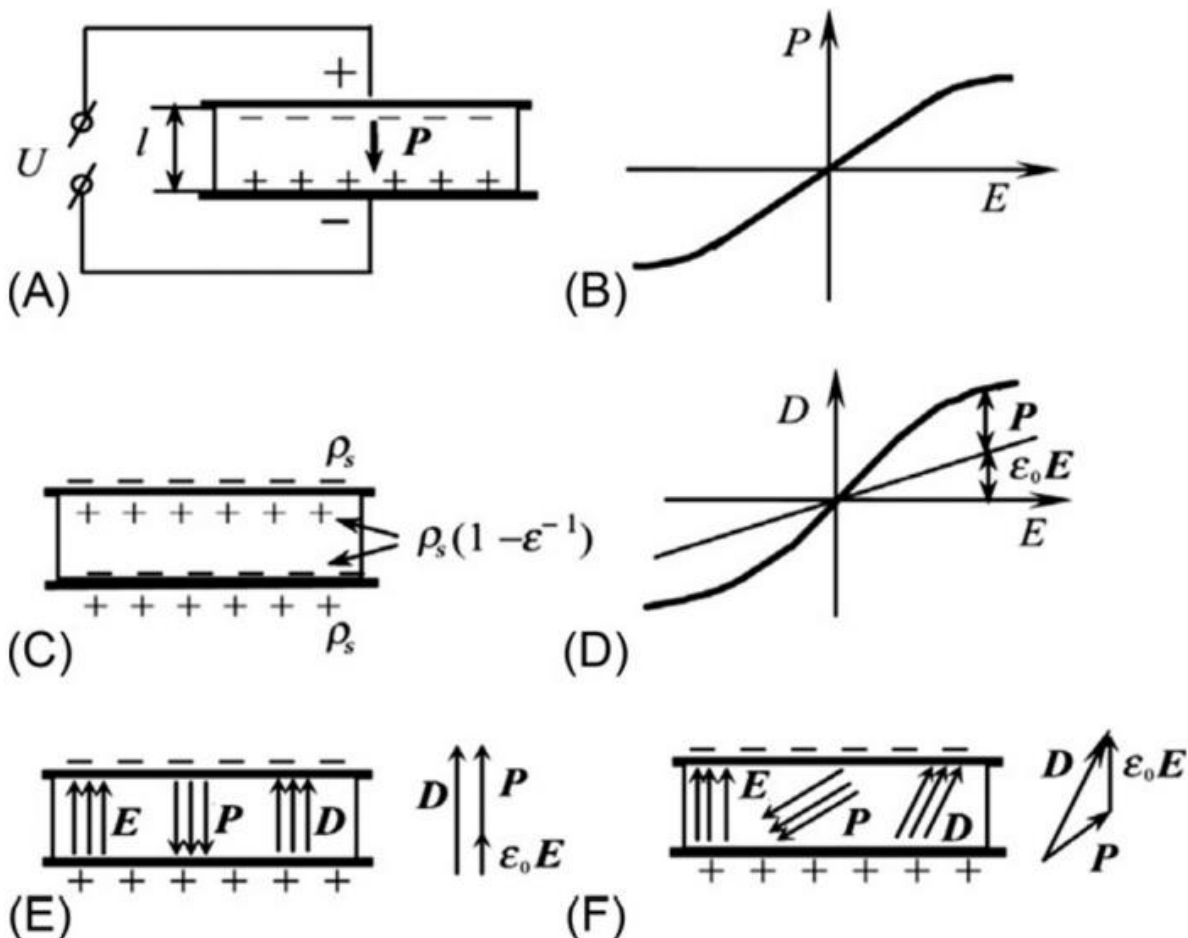


Figura 1 Descripción macroscópica de la polarización eléctrica: (A) cargas unidas cerca de los electrodos del capacitor dieléctrico polarizado; (B) la dependencia de la polarización de la intensidad del campo eléctrico; (C) el dieléctrico con electrodos se representa como un condensador eléctrico; (D) dependencia de la inducción eléctrica de la intensidad del campo eléctrico en campos eléctricos intensos; (E) vectores E , P y D en un capacitor eléctrico que contiene dieléctrico isotrópico; (F) vectores E , P y D en un capacitor eléctrico que contiene dieléctrico anisotrópico [13].

Campo eléctrico

El campo eléctrico es el resultado de la presencia de cargas eléctricas. Presenta una magnitud y una dirección y se presenta con la letra **E**. La intensidad del campo eléctrico indica la magnitud de la fuerza “invisible” que percibe una carga en determinado punto del espacio. Cuando una carga positiva se coloca cerca de una carga negativa, como un dipolo eléctrico, las líneas de campo salen de la carga positiva y terminan en la carga negativa [14].

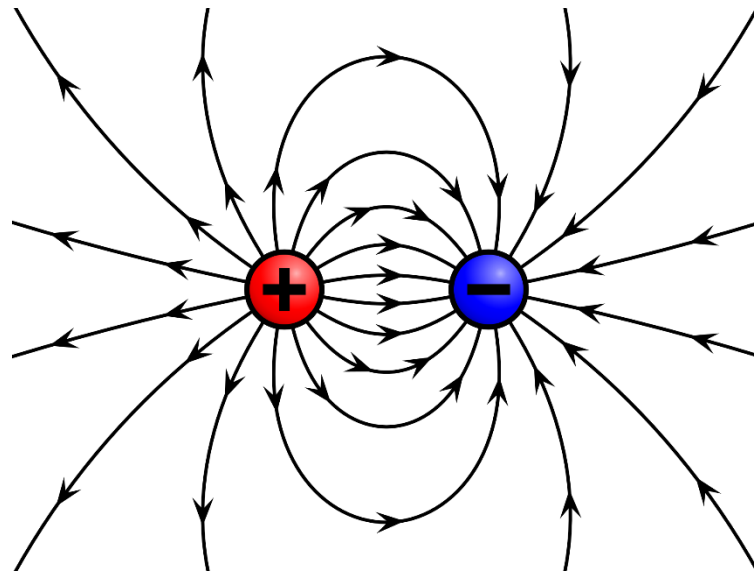


Figura 2 Líneas del campo eléctrico. [14]

La fuerza F_{st} producida por la carga q_s sobre la carga q_t se puede considerar la fuerza sobre q_t por unidad de carga q_t . Esto es llamado intensidad de campo eléctrico:

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}_{st}}{q_t}$$

Para determinar **E** en algún punto, se inserta un carga de prueba q_t , ahí se mide la fuerza F_{st} producida por las cargas de origen y luego se divide esta fuerza por q_t [15].

El vector **E** es una cantidad que puede asignarse a cada punto de prueba en el espacio r_t como tan pronto haya una carga fuente q_s a r_s digamos. Si $R = |R_{st}| = |r_s - r_t|$

$$E(rt) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_s}{R^2} R_{st} \quad \text{Ecu. 1}$$

El campo eléctrico al colocarse un aislante o un dieléctrico, la intensidad del campo eléctrico se disminuye. Otra característica que presenta el campo eléctrico es que siempre va a ser positivo, los electrones se mueven en dirección a un campo opuesto, y al generarse un campo eléctrico cambiante se induce a un campo magnético. Otra característica que presenta es que, al tener dos placas paralelas, las líneas de campo son paralelas; sin embargo, en los bordes se curvan, lo que provoca que el campo eléctrico sea mayor que entre las placas.

Bucle de histéresis ferroeléctrica

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por tener una polarización espontánea en un rango de temperatura, siendo una polarización reversible con la acción de un campo eléctrico [16]. La polarización de un material dieléctrico \vec{P} puede ser definido o a partir de la $\sum iPt$ que representa el momento dipolar eléctrico total en el volumen de ΔV .

$$\vec{P} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sum iP_i}{\Delta V} \quad \text{Ecu. 2}$$

Con el uso de esta ecuación, si se desea mejorara la polarización del dieléctrico, podemos aumentar el numerador o disminuir el denominador. El método factible es aumentar el momento dipolar eléctrico total en la unidad de volumen, en sí es aumentar la polarización macroscópica. Para visualizar este mecanismo se ve el bucle de histéresis ferroeléctrica con la ayuda con la ayuda de un circuito clásico Sawyer-Tower, que se utiliza para examinar la polarización de materiales ferroeléctricos (ver Figura 3) [17].

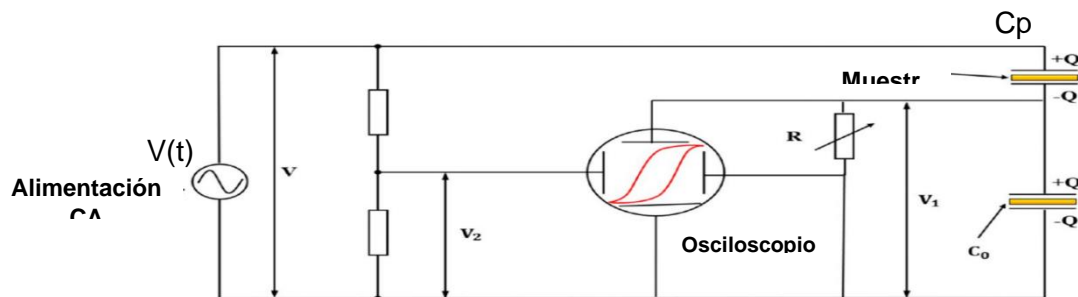


Figura 3 Circuito Sawyer-Tower. [17]

Principalmente se utiliza los puntos de la curva correspondientes a la polarización espontanea P_s , la polarización remanente P_r y el campo eléctrico coercitivo E_c . Este



circuito es aplicable sólo para materiales de baja pérdida y alta polarización. El circuito consta de un capacitor lineal C_o y un capacitor de muestra desconocido C_p . El canal del osciloscopio obtiene la caída de voltaje $V(t)$ aplicada tanto a C_o como a C_p . En el caso de $C_o \gg C_p$, la caída de voltaje en C se puede ignorar; por lo tanto, el voltaje V_p en C_p es casi igual al voltaje de suministro $V(t)$. La proporcionalidad entre el voltaje V y el campo eléctrico se obtiene a través de:

$$E = \frac{V}{h} \text{ Ecu. 3}$$

Donde h es el espesor del capacitor. Lo que significa que el voltaje en el canal del osciloscopio se puede tomar como medida para el campo eléctrico dentro de C_p con las modificaciones apropiadas en la Ecu. 3.

El canal del y del osciloscopio lee una caída de voltaje que es proporcional a la polarización del C_p de muestra, Los dos condensadores C_p y C_o están conectados en serie y una corriente eléctrica idéntica fluye a través de ambos elementos, lo que significa que tanto C_p como C_o llevan la misma cantidad de carga eléctrica Q en cualquier tiempo arbitrario. Debido a la proporcionalidad entre el voltaje V_p y la carga Q en la relación $V_p = C_p Q$, la caída de voltaje en C_p se puede usar como medida

$$P = \frac{V_p}{C_p A} \text{ Ecu.4}$$

Donde A es el área de la superficie del electrodo del capacitor. La capacitancia del capacitor lineal estándar conocido C_o es independiente del voltaje aplicado V .

Si se aplica un voltaje sinusoidal $V(t)$ al circuito Sawyer-Tower, para mostrar el ciclo P (polarización)- E (campo eléctrico), el canal Y del osciloscopio se traza como una coordenada Y del bucle de histéresis mientras que el canal X del osciloscopio se le denomina coordenada x de la histéresis. Con la modificaciones en la ecuación 3 y 4 se puede obtener el bucle de histéresis como en que se muestra en la Figura 4 [18].

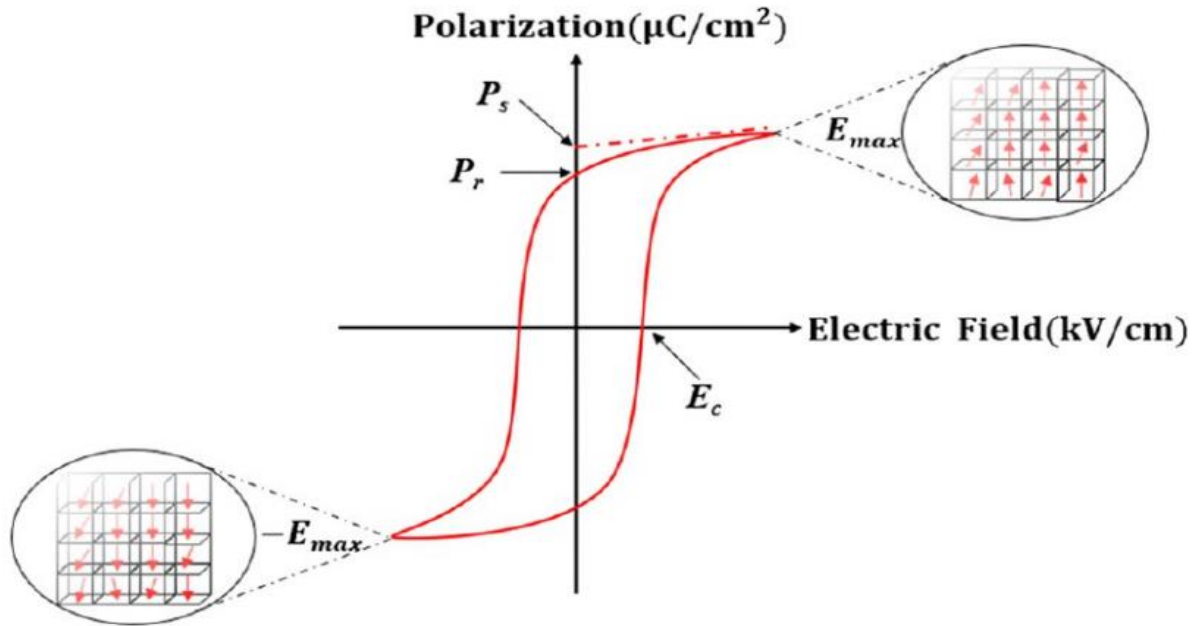


Figura 4 Bucle de histéresis. [18]

Los mecanismos de polarización se dividen en polarización por desplazamiento (polarización iónica y la polarización electrónica) y polarización por orientación. Todos tienen un tiempo de respuesta especial. El tiempo de respuesta máxima para polarización interfacial es de casi 50-60 Hz; para polarización de orientación es 100 MHz; para polarización iónica de 1000 GHz y para polarización electrónica es 1000 THz. La polarización total incluye la respuesta de los iones, átomos y electrones.

La formación de un dominio ferroeléctrico podría deprimir la energía libre y mantener este sistema en un estado de baja energía. Cada dominio corresponde a uno de varios estados de orientación equivalentes permitidos por simetría de la estructura asimétrica o polar. En la figura 4 se muestran los dominios orientados por el campo eléctrico externo, con la ayuda del campo coercitivo. Además, la curva cerca del campo coercitivo no es perpendicular al eje horizontal, lo que indica movimiento o cambio de la pared del dominio. Las flechas rojas indican la dirección del dominio. La orientación del dominio de 180° o no puede diferir uno por uno, a medida que el campo eléctrico externo aumenta hasta el valor más grande (E_{max}), la orientación del dominio sigue la orientación del

campo [17]. Cuando el campo eléctrico externo es lo suficiente grande, los materiales ferroeléctricos muestran un estado de dominio único. También es importante mencionar que puede existir una relación aproximadamente positiva entre el tamaño de del dominio con el tamaño de grano.

Piezoeléctrico

Casi todos los piezoeléctricos son dieléctricos. Un piezoeléctrico es un transductor de estado sólido de energía mecánica en energía eléctrica (efecto directo) o, viceversa, un transductor electromecánico (efecto inverso). Además, la polarización eléctrica inducida mecánicamente es directamente proporcional a la tensión, este es el efecto extraño (lineal), que solo es posible en materiales no centro simétricos. El efecto piezoeléctrico se caracteriza por varios módulos piezoeléctricos: tensores de tercer rango, dependiendo de la combinación de condiciones límite bajo las cuales se usa o estudia la piezoelectricidad [19]. La piezoelectricidad, junto con la electrostricción, se refiere a las propiedades electromecánicas de los cristales. La electrostricción es la propiedad universal de todos los dieléctricos, ya que la deformación en un campo eléctrico aplicado es en parte una manifestación de la polarización eléctrica, cuando las partículas cargadas eléctricamente se desplazan desde sus posiciones iniciales en el proceso de separación por la fuerza ejercida. Al ser un efecto cuadrático (par), la electrostricción no tiene ningún efecto contrario. Por otro lado, el efecto piezoeléctrico lineal (impar) puede ser directo o inverso. Todos los efectos electromecánicos dependen sustancialmente de las condiciones de contorno eléctricas y mecánicas.

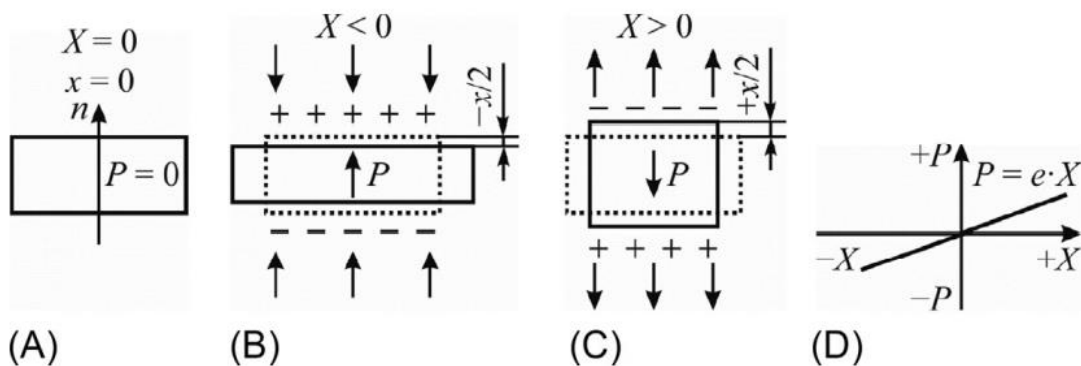


Figura 5 Efecto piezoeléctrico. (A) Placa de cristal polar con eje polar dirigido verticalmente en estado no excitado; (B) se aplica tensión de compresión X a la placa; (C) se aplica tensión de tracción $+X$ a la placa; (D) dependencia lineal de la polarización inducida de la tensión aplicada. [19]



El caso más simple de efecto piezoeléctrico longitudinal se demuestra en la Fig. 5 en una muestra hecha de cristal polar, bajo la acción de una tensión positiva o negativa, aparece una polarización eléctrica que muestra una dependencia lineal de la tensión. [20].

Fluoruro de polivinilideno (PVDF)

El PVDF es un polímero que posee propiedades piezoeléctricas, ferroeléctricas, con alta flexibilidad y aplicado en sensores, memorias ferroeléctricas y en dispositivos de almacenamiento de energía. El PVDF presenta 5 fases multicristalinas conocidas como α , β , γ , δ y ϵ [21]. Las fases electroactivas, la fase cristalina polar (β -y δ -), son aquellas en las que todos los dipolos son paralelos, lo que resulta en un momento dipolar distinto a cero. La fase β se considera una forma de cristal esencial debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y ferroeléctricas. Con la representación de esta fase todos los momentos dipolares apuntan en la misma dirección y muestran la respuesta piezoeléctrica más alta aproximadamente 8×10^{-30} cm por celda unitaria [22]. El flúor presenta alta electronegatividad de los átomos comparado a los átomos de carbono e hidrógeno. Como se mencionó anteriormente, la fase β es muy atractiva para generar energía eléctrica, sin embargo, requiere estiramientos mecánicos o aplicación de altos voltajes. Para alcanzar el estado de polarización. Al agregar un campo eléctrico, éste hace girar los dipolos moleculares en la misma dirección. Pero con la aplicación de este campo se presentan dificultades del proceso de polarización y solo se puede a lo largo de la superficie del material, con base a esto se crea un estrés y deformación potencialmente diferente [23].

Los procesos de fabricación del PVDF son distintos de acuerdo a la aplicación. El PVDF se puede obtener mediante transiciones de fase simples, haciendo una fundición de solventes, mediante la adición de rellenos nucleares o el desarrollo de copolímeros de PVDF. El método de transición de fase generalmente implica los procesos de fusión, estirado y polarización del polímero en campo eléctricos elevados. Una de las desventajas del proceso del método de transición de fase es que la transición de PVDF de fase α a β rara vez se completa, y alrededor del 20% de la fase α permanece en el material. Estos métodos son funcionales para realizar películas delgadas de algunos

micrómetros de espesor, pero para películas de espesores a nanoescala los procesos de fabricación cambian; en esos casos, las técnicas de depósito basadas electrohilado, evaporación de solventes y revestimiento por rotación son preferidas. Pero hay otros métodos como colada en cinta, el prensado en caliente, plantilla y separación de fases. En general, la evaporación del solvente es considerada uno de los métodos más fáciles de realizar. G. Prasad *et al.* [24] fabricaron películas delgadas de PVDF con una concentración de 12% y el uso de solventes DMF/acetona a una relación 7/3. Produciendo películas delgadas de PVDF con propiedades piezoeléctricas.

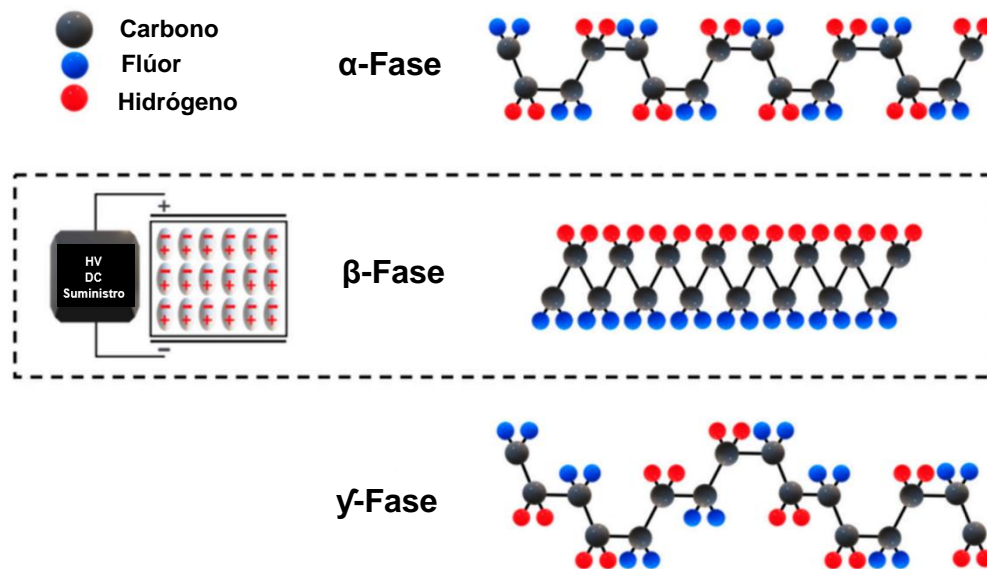


Figura 6 Principales fases de fluoruro de polivinilideno, con tensión polarizada de alto voltaje. [24]

Polidimetilsiloxano

El PDMS es un tipo de caucho de silicona compuesto por silicio, carbono, hidrógeno y oxígeno. Es una silicona tridimensional formada por la reticulación de siliconas lineales. El PDMS tiene una amplia variedad de aplicaciones, como interconexión mecánica entre dos obleas de silicio; material de resorte en acelerómetros, en sensores táctiles; material de encapsulamiento flexible para desacoplar mecánica y químicamente los sensores de su entorno. Pero principalmente, sus propiedades físicas y químicas incluyen una baja temperatura de transición vítrea (T_g) de 125°C , una flexibilidad única (módulo cortante G entre 100 Kpa y 3MPa), alta rigidez dieléctrica ($14 \text{ V}/\mu\text{m}$), alta permeabilidad a gases [25]. El PDMS, aparte de tener buenas propiedades como dieléctrico, también se usa

como películas delgadas y tiene buena adhesión a Si, SiO₂, PET, vidrio. Para tener un control adhesivo de la superficie puede controlarse su energía superficial. Para ello se han empleado diversos métodos como tratamiento de plasma, químicos y físicos [26].

La obtención de PDMS incluye un proceso de reticulación, el cual tiene una velocidad. Este proceso determina el rendimiento del PDMS. La fórmula química del PDMS incluye una estructura repetitiva de Si(CH₃)₂ [27].

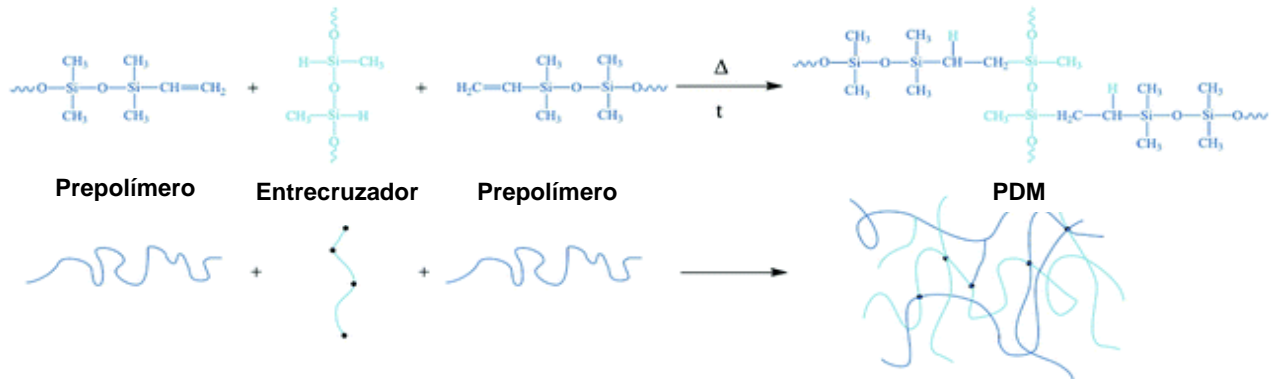


Figura 7 Proceso de formación del PDMS. [27]

Titanato de bario

El BaTiO₃ es hasta la fecha el material ferroeléctrico más investigado. Este material, presenta una de las estructuras más simples de los ferroeléctricos. Entre lo más sobresalientes del BaTiO₃ se puede mencionar que presenta estabilidad tanto química como mecánica en sus propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente, así como un sintetizado fácil considerando su uso como cerámica policristalina.

El BaTiO₃ es ampliamente usado en la fabricación de dispositivos piezoeléctricos, elementos electro-ópticos, capacitores cerámicos y resistores PTC. Es conocido que los cerámicos de BaTiO₃ presentan una alta constante dieléctrica y exhiben interesantes propiedades semiconductoras cuando ellos son modificados utilizando aditivos adecuados [28]. El BaTiO₃ no es tóxico comparado a otros piezoeléctricos como el titanato zirconato de plomo (PZT), el cual ha demostrado una excelente calidad, a pesar de que presenta envejecimiento a temperaturas superiores de 199.85°C y problemas de despolarización, así como contener plomo y provocar toxicidad por lo cual se hizo un

llamado a retirar el uso del material. Por lo tanto, se le apunta al BaTiO_3 que no es dañino para los organismos. El BaTiO_3 presenta una temperatura de Curie, que es la temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo, dándole un comportamiento meramente paramagnético, de 320°C y una estructura cristalina que cambia de romboédrica a tetragonal a 200°C con la transformación de la fase ferroeléctrica a la fase anti-ferroeléctrica [17]. Por su corriente de fuga, el BaTiO_3 no se puede usar directamente en dispositivos microelectrónicos.

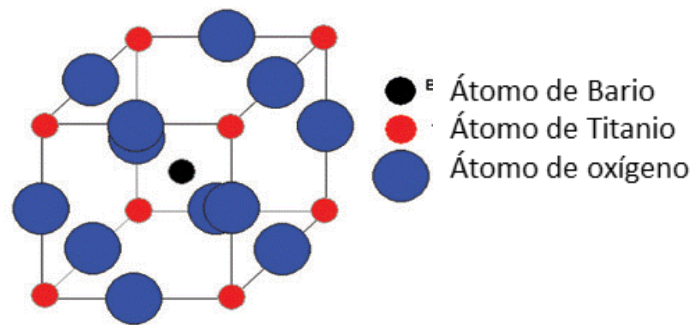


Figura 8 Estructura cristalina del BaTiO_3 . [17]

Grafeno y sus versiones oxidadas

El Grafeno es uno de los materiales al que se le ha dado una gran importancia e interés por sus excelentes propiedades. El Grafeno fue descubierto en 2004 por los investigadores Andres Geim y Kostya Novoselov, de la universidad de Manchester. Ellos ganaron el premio nobel en 2010 en Física por su trabajo relacionado con el Grafeno. El Grafeno está constituido por una capa de enlaces sp^2 de un átomo de espesor de carbonos hibridados estrechamente, acomodados en una red tipo panal 2D. El Grafeno, al estar formado por carbonos y ser la especie más abundante en la tierra, permite darle un amplio rango aplicaciones, ya que tiene una connotación ecológica.

El Grafeno presenta una estructura de bandas única, las bandas de valencia y de conducción se tocan entre sí en seis puntos de Dirac que exhiben un comportamiento semiconductor de banda prohibida cero, presenta una alta resistencia a la fractura, excelente conductividad eléctrica, y biocompatibilidad.

Por otra parte, el óxido de Grafeno (Go) y el óxido de Grafeno reducido contienen sitios de unión favorables como interfaz con otros materiales [29]. El óxido de Grafeno no es más que el Grafeno decorado con grupos que contienen oxígeno, como hidroxilo (-OH), alcoxi (C-O-C), carbonilo (C=O), y ácido carboxílico (-COOH), entre otros. Esta configuración permite la funcionalización de su superficie principalmente para agregar nanocompuestos, así como propiedades hidrófilas, térmicas y eléctricas, por mencionar algunas [30].

El óxido de Grafeno se ha usado como relleno en materiales nanocompuestos poliméricos gracias a que tienden a dispersarse uniformemente [31]. Las maneras de fabricar óxido de Grafeno son 3 principalmente (ver Figura 9): el método de Brodie, el método de Staudenmaier y el método de Hummers. Estos métodos consisten en la oxidación de grafito con ácidos fuertes y oxidantes como ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), ácido nítrico y permanganato de potasio. La oxidación suele variar de acuerdo a la estequiometría, las condiciones de reacción como presión, temperatura u otras, y el tipo de grafito [32]. Entre los métodos mencionados, el método de hummers es un método más rápido, seguro y eficiente para la síntesis de óxido de Grafeno que se utiliza ampliamente en la actualidad.

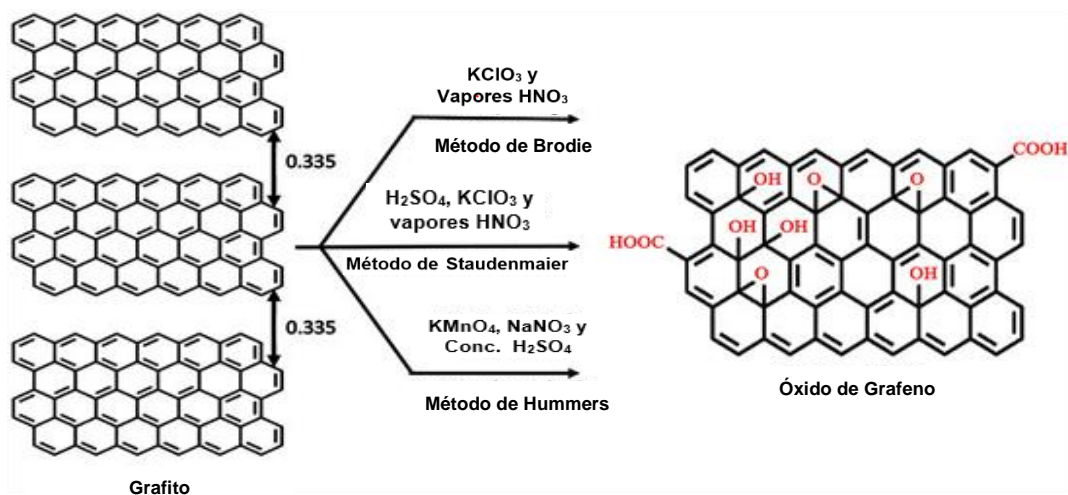


Figura 9 Métodos de fabricación de óxido de Grafeno. [31]



Función de trabajo

La función de trabajo de un metal es la cantidad umbral mínima de energía que puede expulsar un electrón de la capa más externa de los átomos. Esta energía o función de trabajo es importante en aplicaciones que implican emisión de electrones de metal, como en dispositivos y tubos de rayos catódicos. La función de trabajo se define más precisamente como la diferencia de energía entre el estado en el que se ha eliminado un electrón a una distancia de la superficie de una cara de un solo cristal que es lo suficientemente grande como para que la fuerza de la imagen sea insignificante pero pequeña en comparación con la distancia a cualquier otra cara y el estado en el que se encuentra el electrón en el sólido. En general, la función de trabajo difiere para cada cara de una muestra monocristalina [33].

El valor de la función de trabajo depende de la limpieza de la superficie del metal. Las mediciones reportadas en la literatura a menudo cubren un rango considerable. En la Tabla 1 se presentan las funciones de trabajo, así como su método de medición, para algunos elementos químicos que puede considerarse valores típicos para una superficie razonablemente limpia [34].

Tabla 1 Función de trabajo de algunos elementos químicos.

Material	Plano	Función de trabajo (eV)	Método
Ag	100	4.64	PE
	110	4.52	
	111	4.74	
Au	100	5.47	PE
	110	5.37	
	111	5.31	
Be	POLYCR	4.45	TH
Ca	POLYCR	2.87	PE
Co	POLYCR	5	PE
Cu	100	5.10	PE
	110	4.48	PE
	111	4.94	PE
	112	4.53	PE
Ga	POLYCR	4.32	PE
Hg	LIQUIDO	4.475	PE
K	POLYCR	2.29	PE



Lu	POLYCR	3.3	CPD
Mo	100	4.53	PE
	110	4.95	PE
	111	4.55	PE
	112	4.36	PE
	114	4.50	PE
	332	4.55	PE
Nd	POLYCR	3.2	PE
Pb	POLYCR	4.25	PE
Rb	POLYCR	2.261	PE
Ru	POLYCR	4.71	PE
Se	POLYCR	5.9	PE
Sn	POLYCR	4.42	CPD
Tb	POLYCR	3.00	PE
Ti	POLYCR	4.33	PE
V	POLYCR	4.3	PE
Y	POLYCR	3.1	PE
Al	100	5.47	PE
	110	5.37	PE
	111	5.31	PE
B	POLYCR	4.45	TH
Bi	POLYCR	4.34	PE
Cd	POLYCR	4.08	CPD
Cr	POLYCR	4.5	PE
Eu	POLYCR	2.5	PE
Gd	POLYCR	2.90	CPD
In	POLYCR	4.09	PE
La	POLYCR	3.5	PE
Mg	POLYCR	3.66	PE
Na	POLYCR	2.36	PE
Ni	100	5.22	PE
	110	5.04	PE
	111	5.35	PE
Pd	POLYCR	5.22	PE
	111	5.6	PE
Re	POLYCR	4.72	TE
Sb	AMORP	4.55	
Si	N	4.85	CPD
	P100	4.91	CPD
	P111	4.60	PE
Sr	POLYCR	2.59	TH
Te	POLYCR	4.95	PE
Ti	POLYCR	4.33	PE
W	POLYCR	4.55	CPD
	100	4.63	FE
	110	5.22	FE



	111	4.45	FE
	113	4.46	FE
	116	4.32	TH
Zn	POLYCR	3.63	PE
As	POLYCR	3.75	PE
Ba	POLYCR	2.52	TH
C	POLYCR	5	CPD
Ce	POLYCR	2.9	PE
Cs	POLYCR	1.95	PE
Fe	100	4.67	PE
	111	4.81	PE
Hf	POLYCR	3.9	PE
Ir	100	5.67	PE
	110	5.42	PE
	111	5.76	PE
Li	POLYCR	2.93	FE
Mn	POLYCR	4.1	PE
Nb	001	4.02	TH
	110	4.87	TH
	111	4.36	TH
	112	4.63	TH
	113	4.29	TH
	116	3.95	TH
	310	4.18	TH
Os	POLYCR	5.93	PE
Pt	POLYCR	5.64	PE
Rh	POLYCR	4.98	PE
Sc	POLYCR	3.5	PE
Sm	POLYCR	2.7	PE
Ta	POLYCR	4.25	TH
	100	4.15	TH
	110	4.80	TH
	111	4.00	TH
Th	POLYCR	3.4	TH
TE-Emisión termoiónica PE-Efecto fotoeléctrico FE-Emisión de campo CPD- Diferencial de contacto potencial POLYCR—Muestra policristalina AMORP-Muestra amorfa			

Spin coating

La técnica de *spin coating* o de recubrimiento por centrifugación es una técnica que se utiliza para extender películas delgadas uniformes sobre sustratos planos mediante fuerza centrífuga. El aparato utilizado para el recubrimiento por centrifugación se denomina un *spin coater* o un *spinner*. Una solución de material se dispensa en el centro de una oblea o sustrato, que luego se gira a alta velocidad. La rotación continúa hasta que el exceso de solución salga del sustrato y la película se extiende con el espesor deseado sobre el sustrato. El disolvente aplicado suele ser volátil y se evapora durante la deposición [35]. Los dos factores principales que definen el espesor de la película son la velocidad de centrifugado y la viscosidad de la solución. Otros factores considerados incluyen el tiempo de centrifugado, la densidad de la solución, la velocidad de evaporación del solvente y la humectabilidad de la superficie [36].

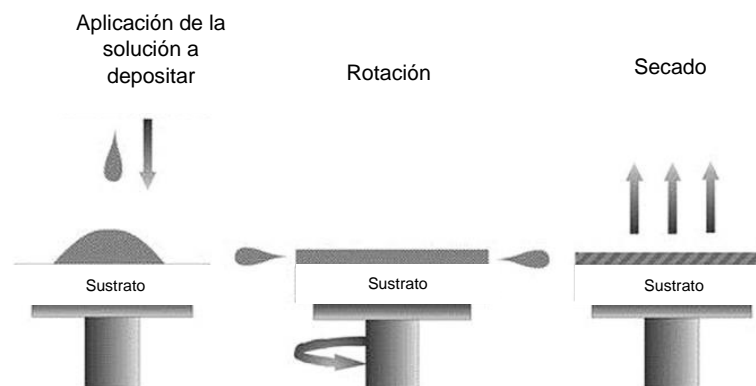


Figura 10 Proceso de *spin coating*. Adaptado de [35]

Evaporación por haz de electrones

Como su propio nombre lo dice y se interpreta directamente, la evaporización por haz de electrones (en inglés *e-beam*) involucra un cambio de *fase* de líquido a vapor por medio de un haz de electrones. En otras palabras, el haz de electrones se emite de manera que calienta y vaporiza el material a depositar. Una vez que el material cambia su estado de líquido a vapor, puede condensarse sobre la oblea o sustrato.



Principio de funcionamiento

El proceso de evaporación se lleva a cabo en una cámara de alto vacío para permitir que las moléculas se muevan libremente en la cámara y por lo tanto, se condensan en todas las superficies, incluido el sustrato. El principio de funcionamiento es simple y se puede dividir en tres etapas. La primera etapa es un proceso de calentamiento del filamento caliente. El filamento caliente producirá un haz de electrones que se excita debido al calentamiento. Este proceso se puede realizar aplicando emisión termiónica. La emisión termiónica es un procedimiento de descarga de electrones de un material calentado, en este caso, el filamento caliente. Para hacer que los electrones puedan excitarse, el filamento caliente debe suministrar suficiente energía para que los electrones superen la fuerza atractiva que los mantiene unidos. Una vez que los electrones están excitados y liberados, los electrones pueden moverse al azar. 2) La segunda etapa es el calentamiento del material a depositar. La fuente del proceso de calentamiento es en realidad el haz de electrones que se produce desde la etapa uno. Ahora, desde la etapa uno, dado que se requiere que los electrones se utilicen como fuente de disipación del material de la etapa dos, el haz de electrones debe tener una cierta trayectoria para poder ser utilizado completamente de manera efectiva. Los electrones excitados pueden moverse aleatoriamente en el área de alto vacío sin ninguna fuerza de atracción. Por lo tanto, para hacer que se mueva solo hacia el material a evaporar, se deben utilizar imanes. El primer imán, un imán de enfoque, se utiliza para atraer los electrones hacia él, justo después de excitar los electrones. Luego, para desviar la ruta del haz de electrones hacia el material a evaporar, se utilizará un imán de desviación. Después de todo el proceso de atracción y desviación de los imanes, ahora se establece el camino hacia el material y el material se puede calentar. El material se calentará hasta un punto de ebullición, que se rige por el principio de evaporación; una vez que se alcanza el punto de ebullición, las moléculas en el líquido (material evaporante) colisionarán y transferirán energía entre sí y, por lo tanto, el líquido se convertirá en vapor. 3) En la tercera etapa el material evaporado ahora puede moverse libremente en el área de alto vacío. Una vez que el material se pueda mover, los átomos o moléculas en fase vapor alcanzan el sustrato y se adhieren a él [37].

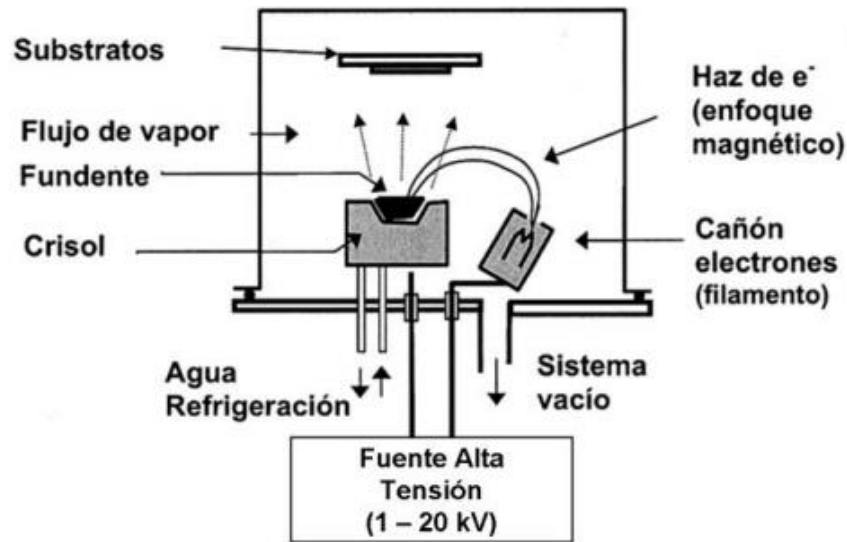


Figura 11 Evaporación por haz de electrones. [37]

La constante dieléctrica

La medición de la constante dieléctrica, también conocida como permitividad relativa, es uno de los métodos más populares para evaluar aislantes como caucho, plásticos, polvos y otros materiales. Se utiliza para determinar la capacidad de un material aislante para almacenar energía eléctrica. La constante dieléctrica se define como la relación entre la capacitancia del material y la capacitancia del aire. Un sistema completo para medidas de constante dieléctrica incluye un medidor LCR para medidas de capacitancia y factor de disipación, la celda dieléctrica y los cables y adaptadores de conexión. Este sistema permite mediciones rápidas y precisas en un amplio rango de frecuencias. [38]. Otra de las técnicas consiste en la fabricación de estructuras capacitivas y la medición posterior de su impedancia eléctrica a distintas frecuencias.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (*SEM* por sus siglas en inglés) es considerada como una técnica eficaz para obtener información sobre materiales orgánicos e inorgánicos a una escala de nanómetro a micrómetro, con una capacidad de imagen con

mucha precisión y aumentos de hasta 300.00x o hasta 1.000.000 en los equipos más modernos. El SEM tiene acoplado la espectroscopia de rayos x de dispersión de energía o también conocido *EDS* por sus siglas en inglés. Estos en conjunto arrojan resultados semicuantitativos y cualitativos. La información incluye la composición del material de la muestra. El equipo de SEM es una herramienta de importancia en el análisis de materiales, debido que tiene una gran capacidad de analizar una gran variedad de materiales incluso con una preparación mínima de la muestra a analizar hasta usando muestras húmedas [39]. El equipo de SEM está compuesto principalmente por:

- una fuente para generar electrones de alta energía (cañón de electrones),
- una columna para dirigir los electrones a través de dos o más lentes electromagnéticas,
- un sistema de desviación que consta de una bobina de escaneo,
- un detector de electrones para electrones retro dispersados y secundarios,
- una cámara de vacío en la que se instala la muestra,
- un sistema informático que consta de una pantalla de visualización para mostrar las imágenes escaneadas y un teclado para controlar el haz de electrones [40].



Figura 13 Partes del equipo de SEM. [39]



El análisis comienza con la aplicación de un haz de electrones de alta energía con un rango de 100-30000 electronvoltios. Inicialmente no se genera una imagen clara, por lo que el equipo está compuesto con lentes para comprimir el punto y dirigir el electrón enfocado hacia la muestra. La imagen de la muestra se forma punto por punto, dependiendo del movimiento de las bobinas de escaneo, que hace que el haz de electrones se mueva a ubicaciones discretas en formas de líneas rectas hasta que se genera una trama rectangular. En la superficie de la muestra. Durante el proceso se van realizando distintos aumentos de acuerdo a los requerimientos necesarios para obtener los resultados requeridos [41].

Espectroscopia Raman

El espectro Raman fue propuesto por Sir Chandrasekhara Venkata Raman. El efecto de Raman se produce cuando la luz choca sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de la molécula. Una porción de la luz es esparcida experimentando ligeros cambios de frecuencia, que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Esta técnica tiene la ventaja que se puede analizar la composición química de cualquier muestra, en estado sólido, líquido o hasta en estado gaseoso, sin realizar tratamientos previos de preparación de muestras y sin ocasionar daños a la muestra. Existen dos tipos básicos de esparcimiento: elástico e inelástico. En el esparcimiento elástico el haz se dispersa sin que ocurra un cambio de frecuencia en el mismo y se conoce como esparcimiento de Rayleigh. En el esparcimiento inelástico, en cambio, la frecuencia del haz cambia. Por un lado, la frecuencia resultante puede ser más baja (longitud de onda mayor) y en el caso contrario más alta (longitud de onda más corta) que la luz incidente.

Es a la luz esparcida inelásticamente a la que se le llama esparcimiento Raman y, por lo tanto, existen dos tipos de ella: en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente (la que tiene menor frecuencia) y el efecto se llama esparcimiento Raman Stokes. En el otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, es decir tiene mayor frecuencia que la luz incidente, y se le llama esparcimiento Raman anti-

Stokes. En el esparcimiento de Rayleigh (misma frecuencia) no hay cambio en la energía de la luz incidente [42]. Esto se ilustra en la Figura 14.

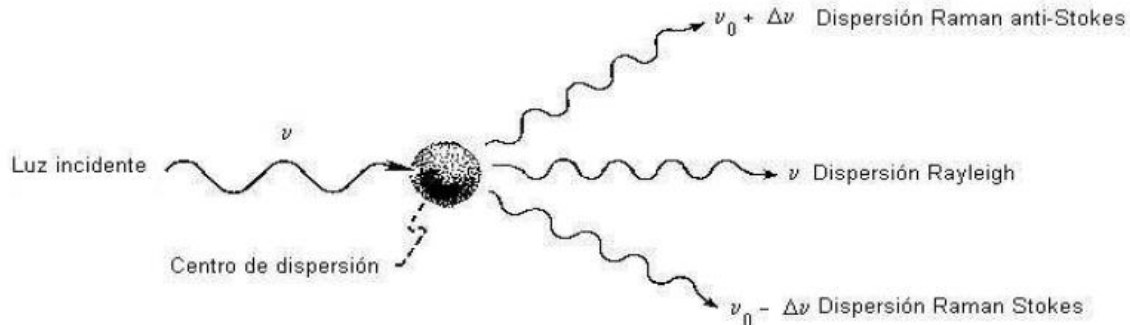


Figura 14 Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada. [42]

Los fotones de luz incluyen principalmente el Rayleigh dominante y la muy pequeña cantidad de luz Raman. El momento dipolar inducido se produce como resultado de la polarización molecular, la cual es la deformabilidad de la nube de electrones alrededor de la molécula por un campo eléctrico externo. No se pierde energía para la luz de Rayleigh esparcida elásticamente, mientras que los fotones esparcidos Raman pierden algo de energía en relación con la energía excitante a las coordenadas vibratorias específicas de la muestra. Para que se observen las bandas Raman, la vibración molecular debe causar un cambio en la polarización. Tanto Rayleigh como Raman son dos procesos de fotones que implican el esparcimiento de la luz incidente desde un "estado virtual". El fotón incidente es absorbido momentáneamente por una transición del estado fundamental a un estado virtual y se crea un nuevo fotón y se dispersa por una transición de este estado virtual. El esparcimiento de Rayleigh es el evento más probable y su intensidad es de aproximada 10^3 veces menor que la radiación incidente original. Este fotón esparcido resulta de una transición del estado virtual de regreso al estado fundamental y es un proceso que no produce cambios en la energía (es decir, ocurre a la frecuencia del láser) [43].

Simplificando, las moléculas que retornan a un estado energético superior después de la interacción con la luz del láser dan lugar al esparcimiento de Stokes Raman mientras que las moléculas que regresan a un estado energético inferior al estado fundamental dan lugar al esparcimiento anti-Stokes Raman. La relación de intensidad de los Stokes

en relación con las bandas anti-Stokes Raman se rige por la temperatura absoluta de la muestra y la diferencia de energía entre el estado de referencia y los estados vibratorios excitados [43].

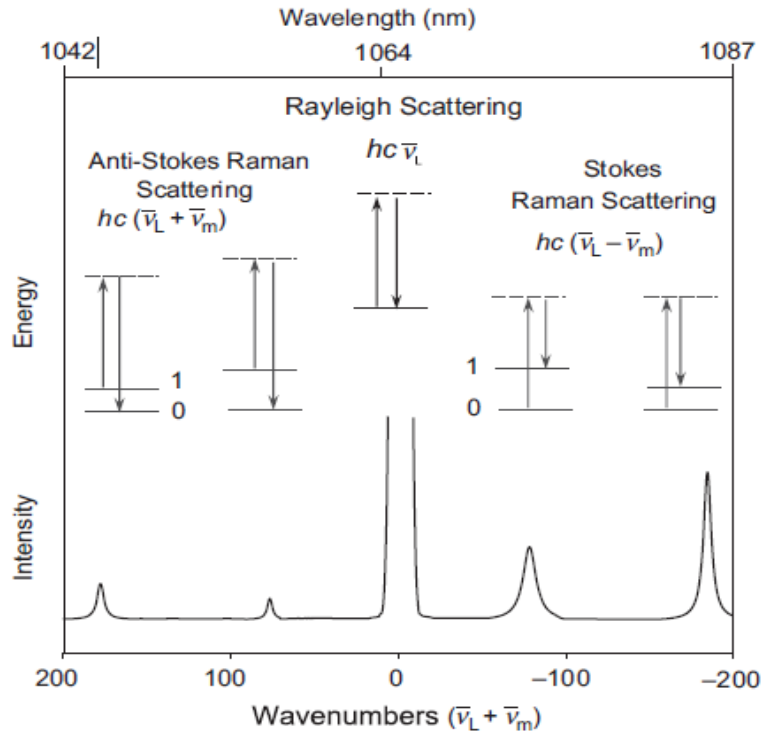


Figura 15 Esquemática de la dispersión de Rayleigh, así como la dispersión de Stokes y anti-Stokes Raman. [43]

Un microscopio Raman está compuesto por una fuente de luz monocromática y colimada (láser), un sistema óptico que permite colectar la luz esparcida, un espectrómetro para analizarla, un detector sensible a la luz esparcida Stokes y anti- Stokes y un sistema de procesamiento de datos.

Espectroscopia por transformada de Fourier

La región del infrarrojo (IR) se localiza en el espectro electromagnético entre $12800\text{-}10\text{ cm}^{-1}$. El IR se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR) en el rango de $12800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, IR medio en el rango de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ e IR lejano en el rango de $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$. La mayoría de los estudios se da en el IR medio. Este espectro se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de la radiación incidente que ha sido absorbida, cada energía en la que aparece cada pico dentro un espectro tiene una relación con la frecuencia de vibración molecular de una parte de la molécula. Estos picos

observados son de mayor frecuencia en cuanto más rígidos o fuerte son los correspondientes enlaces químicos.

El equipo de espectroscopia por transformada de Fourier (*FTIR* por sus siglas en inglés) funciona con una fuente de radiación, el cual es un filamento caliente. Mediante el empleo de espejos, el haz se divide en dos, de manera que uno atraviesa la muestra y otro la referencia. Después, ambos haces pasan alternativamente (mediante el empleo de un espejo giratorio) por un monocromador y la diferencia de intensidades es captada por un detector.

El espectro de IR representa la energía emitida por la molécula (transmitancia) frente a una longitud de onda o el número de ondas. Y la banda de absorción de un espectro presenta la longitud de onda a la que se produce el máximo de absorción y la intensidad de la absorción o transmitancia a esa longitud. Por lo tanto si las transiciones no representan un cambio en el momento dipolar, no se observa un espectro, y conlleva a que moléculas diatómicas simétricas no puedan absorber en el infrarrojo, y hasta que no haya un mayor cambio en ese momento dipolar se observara una absorción mayor [44].

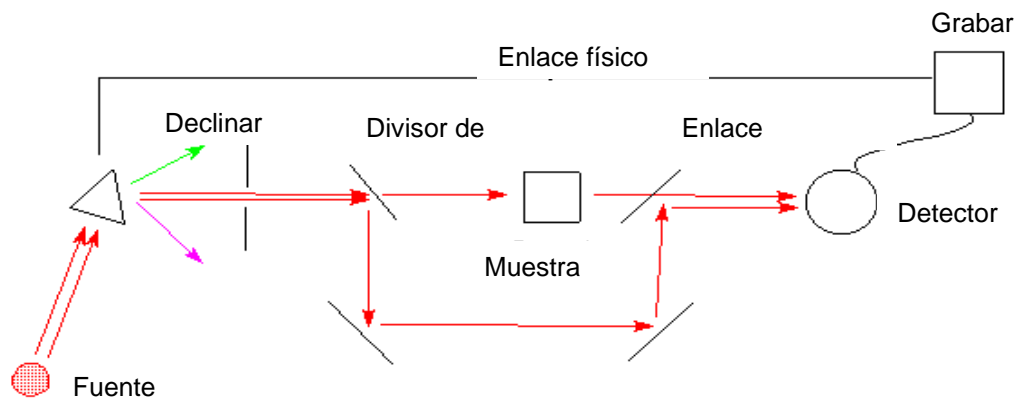


Figura 16 instrumentación de espectrofotometría FTIR.



CAPÍTULO 2.- Fabricación

Funcionalización de Grafeno

El Grafeno es un material que fue descubierto en 2004, consiste en una capa con átomos de carbono hibridado sp^2 con un acomodo tipo hexagonal. El Grafeno tiene una variedad de aplicaciones como conductividad eléctrica y conductividad termal, resistencia y otras tantas aplicaciones, pero presenta alta hidrofobicidad, lo que complica su manejo para la conjunción con otros materiales, por lo tanto, se usa la funcionalización del Grafeno para agregar oxígenos o bien grupos $-COOH$ y $-OH$ a la superficie del Grafeno y este pueda tener la capacidad de unirse a otros materiales. Facilita su uso y amplía sus aplicaciones: electrónica flexible, conversión de energía, aplicaciones para el medio ambiente entre otras. Nosotros realizamos la funcionalización de Grafeno por el método de Hummers modificado para este proceso la preparación es a partir de la oxidación de los polvos y se lleva a cabo mediante el uso de un químico fuerte como (KNO_3 , $KMnO_4$, $NaNO_3$, H_2SO_3) luego el material se exfolia en agua con energía mecánica[45] de esta manera se lleva a cabo el proceso.

A continuación, se presenta la metodología que usamos en la cual se preparó una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Sigma-Aldrich, 95.0-98.0%, 320501-500ML) al 78% en agua, de la misma solución se tomó 70 ml en un vaso precipitado de 200ml y con un agitador magnético se incorporó .30033g de nitrato de sodio ($NaNO_3$, MEYER, 99.0%, 7722-64-27) y se deja que se disuelva por completo, después se agregó .30016g de Grafeno se deja que se incorpore 10 minutos.

El restante de la solución anterior se somete a agitación magnética y se le añadió .60050g de permanganato de potasio ($KMnO_4$ MEYER, 99.0%, 7722-64-7) y se deja que se disuelva 15 minutos aprox. Posterior a eso se retiran los agitadores magnéticos. Y se coloca el vaso de precipitado de $GO/NaNO_3$ en un crisol con suficientes hielos y se lleva a sonicar con la punta ultrasónica a una frecuencia de 70 durante 2 minutos (se debe de cuidar que la punta este bien colocada a una profundidad que no toque el vaso ni las orillas). Después se detiene el proceso del sonicado y se añade lentamente la solución ya preparada de $KMnO_4$ y se pone a sonicar durante 8 minutos.

Se prepara una solución de ácido clorhídrico (HCl, sigma-Aldrich, 37%, ACS Reagent grade, 258148-500M) al 5% en 120ml de agua desionizada.

Una vez que salió GO/NaNO₃/KMnO₄ del sonicado se vierte en 4 tubos falcón de 25 ml cada uno. Se le añade 10 ml de la solución de HCl y se centrifuga a 3600 rpm durante 20 minutos esto en 3 lavados iguales (tener cuidado al lavar, ya que al agregar el HCl se produce un gas, de preferencia hacerse en una campana de extracción hasta verter solo agua). Después de los lavados de HCl se hicieron 8 lavados con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 6. Después se agrega el producto resultante en un vaso precipitado y se pone en horno a 80°C por 24h.

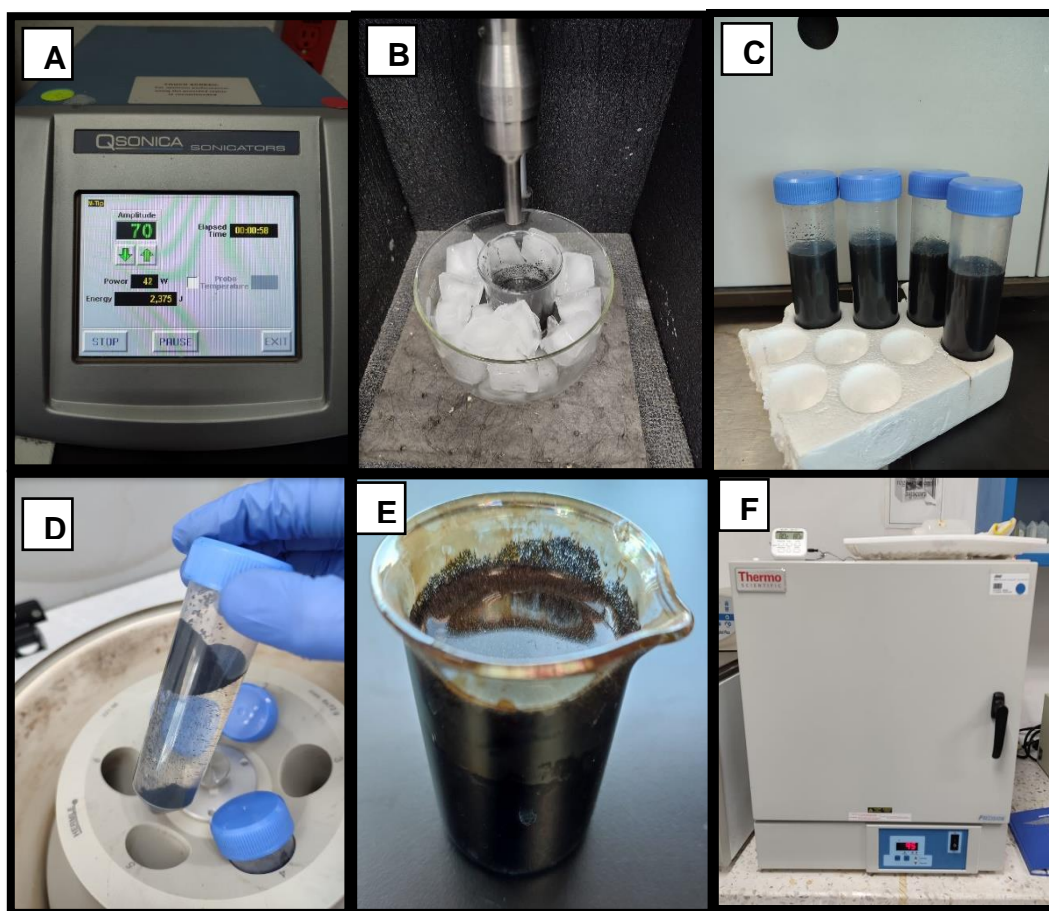


Figura 17 A) Parámetros de la punta ultrasónica, B) Proceso de sonicado del GO/ KMnO₄, C) Distribución del material para los lavados. D) Centrifugado, E) GO/COOH para secado en horno, F) Parámetro del horno.



Hidroxilación de nanopartículas de BaTiO₃ con H₂O₂

El titanato de bario o bien BaTiO₃ es un cerámico ferroeléctrico, se puede utilizar para amplias aplicaciones como dispositivos piezoeléctricos, transductores submarinos, sensores, calentadores con coeficiente de temperatura y algunos condensadores multicapa. Las características que presenta este material son constantes dieléctricas altas, propiedades de resistividad, para fabricar este material, generalmente consta de 4 pasos: 1) síntesis del polvo BaTiO₃, 2) preparación del polvo como molienda o molino de bolas, 3) sinterización y 4) recocido a temperatura menor durante más tiempo, esto por mencionar el proceso general[46]. Con las propiedades que presenta este material necesitamos una reacción de oxidación sobre el material y la reacción sucede principalmente anillos aromáticos en su estructura química o cadena lateral del alquilo con lo que se agregaron grupos hidroxilo sobre las nanopartículas de BaTiO₃.

En este caso particular se tomó como referencia los trabajos reportados por Lia *et al.* [47] y Zamperlin *et al.* [48]. En este trabajo solo se modificó el contenido del material inicial y se usa un equipo de reflujo.

El proceso comienza vertiendo con una probeta 50 ml de peróxido de hidrogeno (H₂O₂) y se vertió en un tubo falcón. Se agregó .5g de BaTiO₃ y se aplicó vórtex por 30 segundos. Después se puso en baño ultrasónico durante 10 minutos para distribuir mejor las partículas de BaTiO₃. Se colocó por una de las bocas del matraz de 3 bocas la solución formada y se tapó de nuevo evitando que hubiera una pérdida de solución y se puso en agitación y se elevó hasta que alcanzara la máxima que es 92°C. Se siguió el proceso cuidando que la temperatura del agua de la torre de destilación se mantuviera fría, el proceso duro 4 horas contando la hora inicial. La temperatura se mantuvo entre 92 y 95°C durante todo el proceso, se veía como burbujeaba la solución. Terminando el proceso se vertió la solución en dos tubos falcón y se centrifugo a 4000 rpm durante 10 minutos. Se tira el residuo de H₂O₂ y se coloca en un vaso de precipitado y se pone a secar en el horno a 80°C durante 24h. El material obtenido se coloca en un frasco de vidrio y se mantiene en un lugar seco.

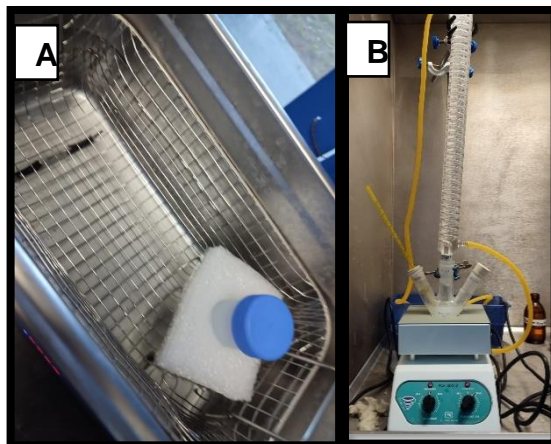


Figura 18 A) Sonicación para la dispersión de las NPs, B) Montaje del equipo de reflujo.

Proceso de silanización de BaTiO₃-O

Las nanopartículas de BaTiO₃ tienen amplia funcionalidad como ya se había mencionado, pero también se usan como aditivos funcionales en nanocompuestos poliméricos, debido a que amplían sus propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas. Sin embargo, si estas partículas se agregan directamente durante el procesamiento del material provocan inconsistencias en el material. Por ende se recurrió al proceso de hidroxilación y posterior la silanización en este proceso se agrega un grupo silano ayudando a impedir la capacidad del precursor BaTiO₃ para reticularse consigo mismo y se pueda agregar con el Grafeno[49]. A continuación, mencionamos en que consistió la silanización del BaTiO₃ hidroxilado.

Este proceso se basa en Cuenca [50]. Para la preparación se usó lo que se obtuvo como resultado final del paso anterior de la hidroxilación .240g con 14.4 ml de metanol, se colocó en un tubo falcón y se sonó en agua por 30 minutos para una mejor dispersión de las partículas. Posteriormente, se colocó en el sistema de reflujo y se puso en agitación y se subió la temperatura, una vez caliente la reacción a 50°C se colocó 3-Aminopropyl triethoxysilane (APTES) al 3% que en total fue 0.432 ml, este se colocó gota a gota y posterior se selló bien con los tapones y se puso el agua del sistema de reflujo bien fría, se dejó 2 horas y la temperatura máxima a la que llegó fue 50°C. Para terminar se colocó en un tubo falcón y se centrifugó a 4000rpm por 10 minutos, luego se colocó



agua desionizada y se centrifugó a 4000 rpm durante 10 min. Finalmente, se removió el sobrenadante y se le aplicó un tratamiento térmico en horno a 60°C durante 18 horas.

Aminación de COOH-Grafeno y enlace covalente

Para la unión final de nuestro material se realiza la unión del Grafeno carboxilato y nuestro titanato de bario salinizado esto con el fin que los grupos funcionales se unan y obtengamos nuestro material unido covalentemente el cual consistió en el uso N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDS, Aldrich al 98.0%. CAS 03450-25G) y N-Hydroxysuccimide (NHS, Aldrich al 98%, CAS 130672-25G) con la ayuda de un sindicador de punta.

Este procedimiento está basado en Fuan He *et al.* [51] con una relación 1:1 BaTiO₃/OH/NH₂ y Go/COOH. Se coloca 40mg de GO/COOH en 120 ml de agua desionizada y se ultrasonicó durante 2 horas a amplitud de 50 con pausas intermitentes para evitar que se calentara la punta en un cristizador con hielo. Posteriormente, se puso en agitación y se agregó 20 mg de EDC y 16 mg de NHS al mismo tiempo. Se dejó en agitación por 30 min y se llevó de nuevo 30 min a ultrasonicado a amplitud de 50. Terminando este tiempo, se detuvo la sonicación y se agregaron 40 mg de BaTiO₃/OH/NH₂. A continuación, se volvió a someter a ultrasonicado otros 30 minutos y en agitación a temperatura de 80°C durante una hora y después se centrifugó a 4000 rpm durante 10 min. Finalmente, se removió el sobrenadante, se colocó agua para un lavado y se centrifugó otros 10 min a 4000 rpm. Una vez terminado el proceso se colocó en un vaso precipitado de 50 ml y puso en horno a 80°C durante 18 horas.

Este proceso se repitió y se realizaron diferentes concentraciones 1:5 y 1:10 poniendo en mayor concentración BaTiO₃ para hacer una comparativa de comportamiento al hacer la caracterización piezoeléctrica.

Proceso de unión covalente de BaTiO₃/Grafeno

En la figura 19 se muestra el proceso de unión de BaTiO₃/Grafeno a partir de todas las modificaciones realizadas tanto al Grafeno como al BaTiO₃. Se inicia teniendo modificado el Titanato de Bario primero agregando grupos hidroxilos, seguido de la salinización que

es la adición del grupo silano y el grupo amino, uniendo el grupo hidroxilo al silano. Por otra parte, tenemos al Grafeno con los grupos carboxilos. Para la unión final tenemos la adición del N-(3-Dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida) (EDC), que funciona como punto de anclaje añadiendo una amida del NHS y enseguida liberar el punto de anclaje del EDC y parte del ciclopentano del NHS. La unión de EDC y el NHS facilita la unión o conjugación de grupos carboxilos a aminas primarias (-NH₂). Como resultado final se obtiene la unión del Grafeno al BaTiO₃.

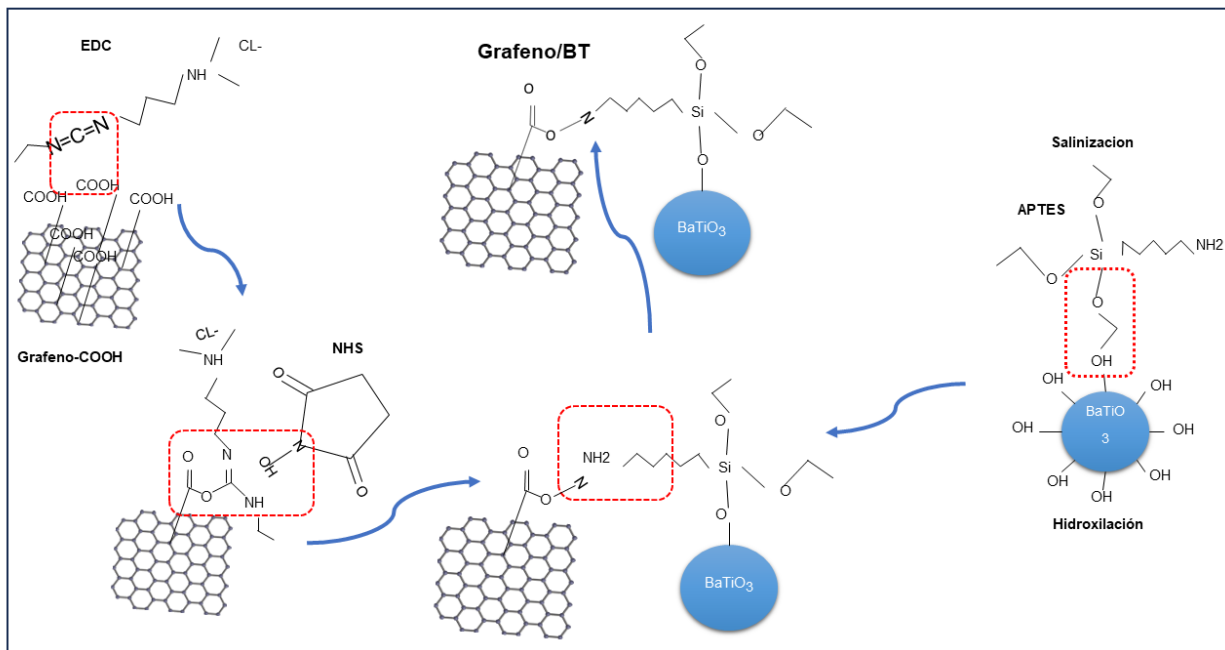


Figura 19 Proceso de unión covalente de Grafeno/BaTiO₃.

CAPÍTULO 3 Diseño y análisis del método de caracterización de los dispositivos

En este capítulo se abordará el diseño e implementación del sistema de caracterización de películas. Esto incluye la fabricación de películas de PVDF y PDMS como materiales de prueba para el sistema, y de películas de PDMS dopadas con el nanocompuesto. El sistema incluye la elaboración de un prototipo portapelículas para la activación por campo eléctrico, así como la instalación de los instrumentos requeridos para este fin. Después de fabricar las películas, éstas fueron activadas e instaladas en el sistema de medición, el cual incluye un osciloscopio, un generador de señales y el circuito electrónico para el control de un solenoide. La Figura 20 resume estos pasos.

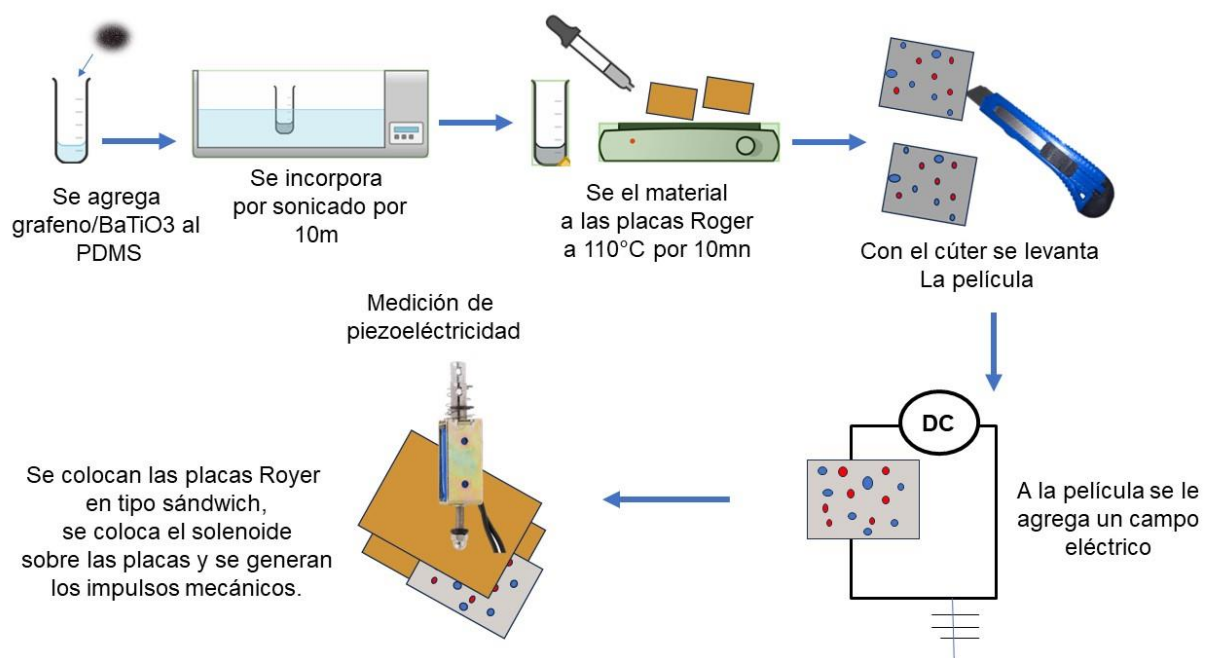


Figura 20 Proceso de la formación de las películas piezoeléctricas hasta el proceso de medición.

Fabricación de películas de PVDF

El poly(vinylidene fluoride) (PVDF) es un polímero semicristalino e hidrófobo, cuyo buen desempeño ha llevado a su incorporación en múltiples aplicaciones como baterías de iones de litio y dispositivos médicos debido a sus propiedades mecánicas [52],



electroactivas y químicas. Además, su funcionalidad piezoeléctrica está bien demostrada; por lo tanto, resulta ser un material idóneo como punto de referencia y comparación con los materiales que se desarrollan en la tesis. A continuación, se presenta la manera en la que las películas de PVDF fueron sintetizadas. La síntesis de las películas PVDF (Sigma-Aldrich, CAS:2937-79-9, 182702-100G) se basó en el trabajo de G. Prasad *et al.* [24]. La preparación de películas delgadas de PVDF se realizó usando como solventes dimetilformamida (N,N-Dimetilformamida ACS, Woehler W8122-01) y acetona (Sigma- Aldrich ACS reagent, $\geq 99.5\%$). Esta se llevó a cabo al 12% de PVDF y DMF/Acetona en relación 7:3. Se agregó el PVDF seguido de los solventes en frascos de 10 mL. La mezcla se trató a 80 °C durante 15 minutos bajo agitación magnética, tiempo después del cual ya no se observaron grumos. Una vez se apreció transparencia, se dejó enfriar durante 5 minutos y en reposo hasta que desaparecían las burbujas. Seguido, se depositó en una caja Petri de vidrio, la cual previamente se trató en un ambiente de plasma en el equipo EQ-PDC-001 Expanded Compact Plasma Cleaner a 700 mTorr, 10.5 W y durante 10 minutos para evitar hidrofobicidad del vidrio al polímero y evitar que la película salga con huecos. Se esparció el polímero sobre el sustrato y se colocó en un horno a 80 °C. El tiempo de este tratamiento térmico fue de 1 hora 20 minutos. Se realizaron análisis de FTIR para comprobar la composición del material, comparar con la literatura y ver si se formó la fase β y la fase α .

En la figura 20 se puede ver que el polvo presenta distintos picos que no concuerdan con los picos alfa y beta; sin embargo, en los espectros de las películas sí se aprecias picos asociados con las fases β y α . Esto de acuerdo con el trabajo de Wang *et al.* [21], en el cual se reportan los picos característicos de la fase β y tienen una similitud con las películas que realizamos con DMF/acetona, comprobando que las películas presentan las características esperadas.

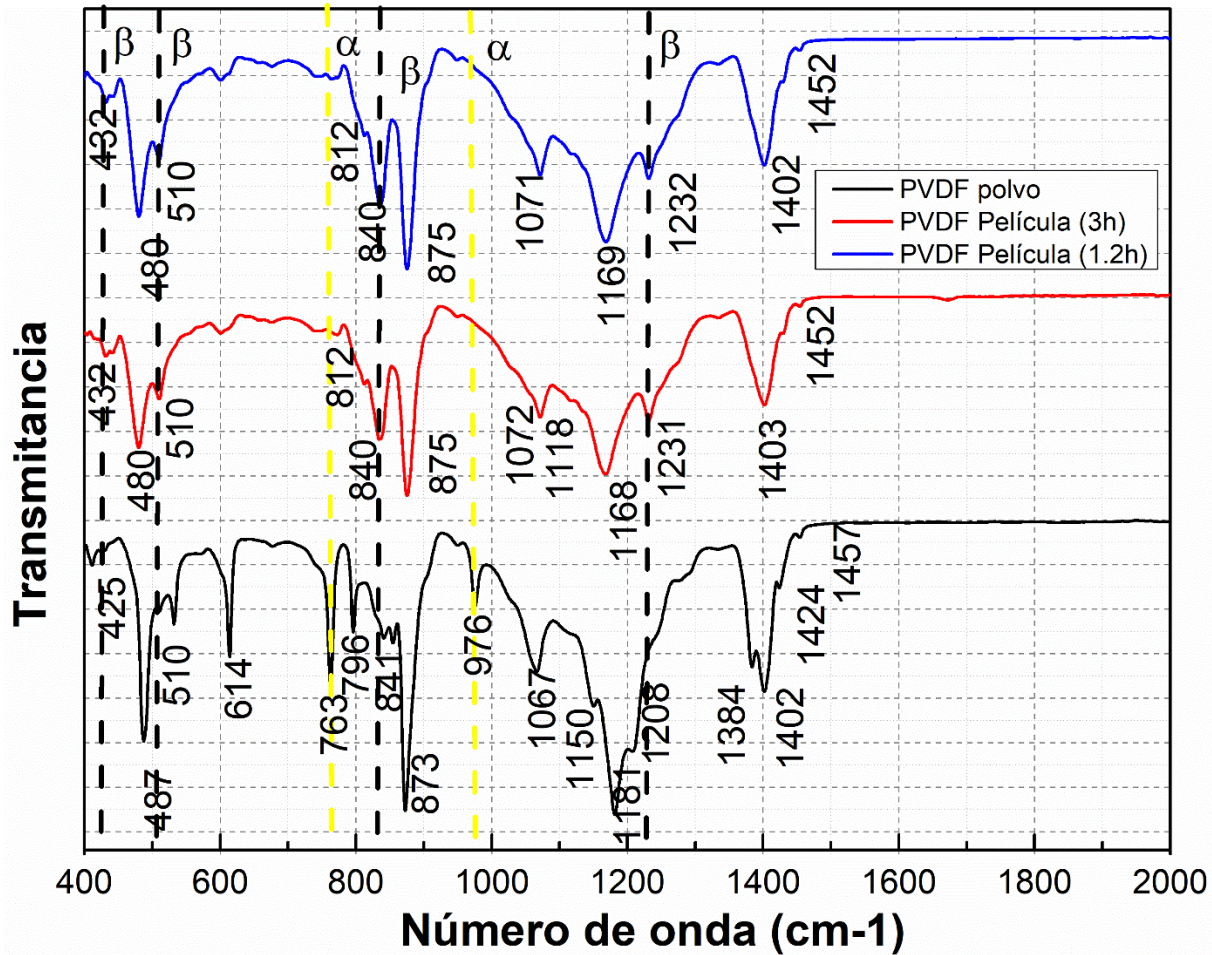


Figura 21 Grafica de las películas fabricadas de PVDF a diferentes temperaturas, para comparar cual es la de mejor calidad.

Fabricación de soporte de molde para aplicar campo eléctrico

Para la activación de las películas por campo eléctrico se requirió el diseño y fabricación de un prototipo portapélculas. Este prototipo debía garantizar el posicionamiento de las películas respecto a los electrodos y ser resistente a la temperatura y de un material aislante, por lo que se ocupó resina. El diseño se realizó en SolidWorks y se imprimió en una impresora 3D Anycubic Photon Mono X 6K con resina de alta temperatura marca Esun. El diseño del prototipo se muestra en la Figura 21. Después de la impresión, el prototipo se colocó en luz UV por 10 minutos seguido de 1 hora en el horno a 150 °C. Como contactos, se instalaron placas de cobre Rogers 5880 de 1.575 mm de espesor recubiertas por ambas caras. Inicialmente, se usaron placas con toda la superficie recubierta de cobre, pero esta configuración generó arcos durante las pruebas con la fuente de alto voltaje. Por ende, las placas de cobre se sometieron a un proceso de

grabado químico. Este proceso se realizó con cloruro férrico (STEREN, MC100) a una relación 1:1 con agua. Primero se le colocó a la placa de Rogers una impresión sobre papel transfer *the magic touch* con el diseño a transferir, y posterior se trató en la solución de cloruro férrico. Finalizado el proceso, se enjuagó varias veces en agua. La Figura 22 muestra las placas instaladas en el prototipo portapelículas.

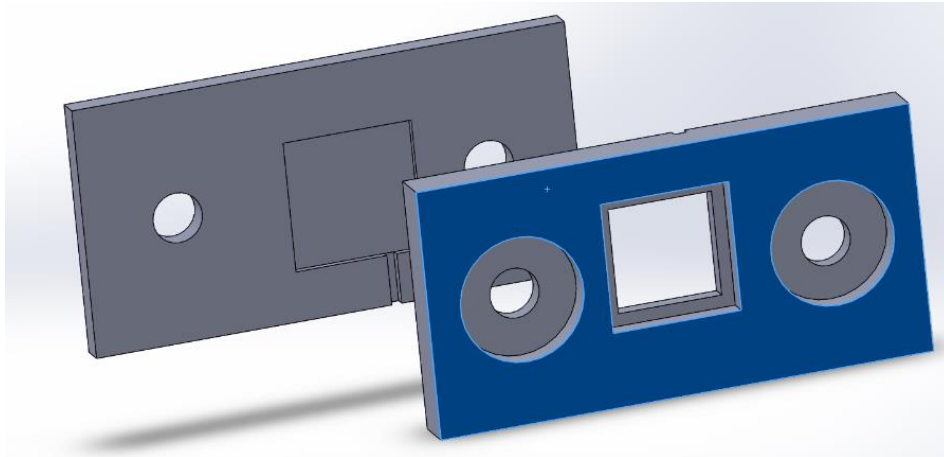


Figura 22 Prototipo del dispositivo que se realizó en la impresora 3D para aplicar el campo eléctrico.

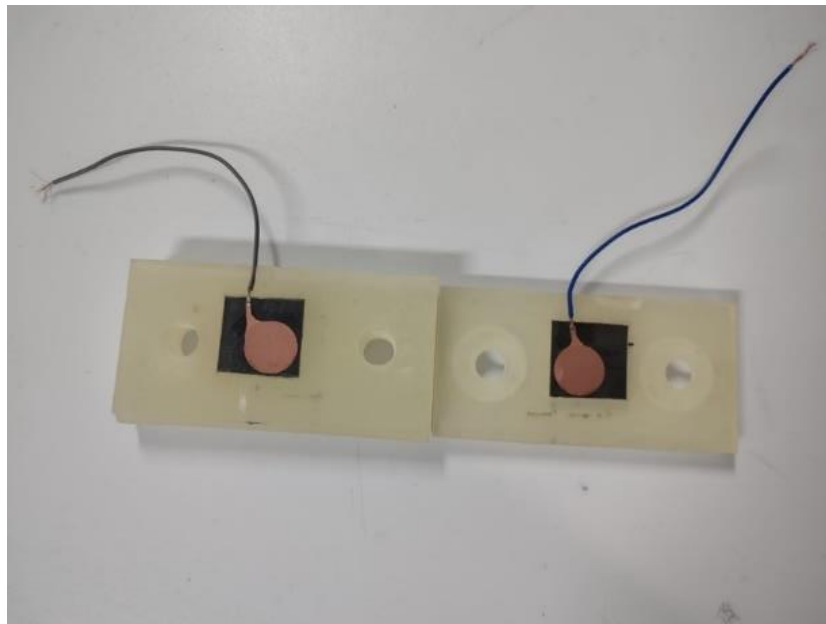


Figura 23 Dispositivo completo para aplicar el campo eléctrico, incluye las placas Royer.

Posteriormente, se soldaron un par de cables a los extremos de cada pieza y se instalaron de nuevo en el portapelículas. La instalación final incluyó la acomodación de los cables en las hendiduras del molde y la unión de las dos piezas mediante tornillos

largos de ½ pulgada tipo sujetadores de plástico marca *coflex*. Una fotografía ilustrativa del portapelículas con las placas de cobre instaladas se muestra en la Figura 23.

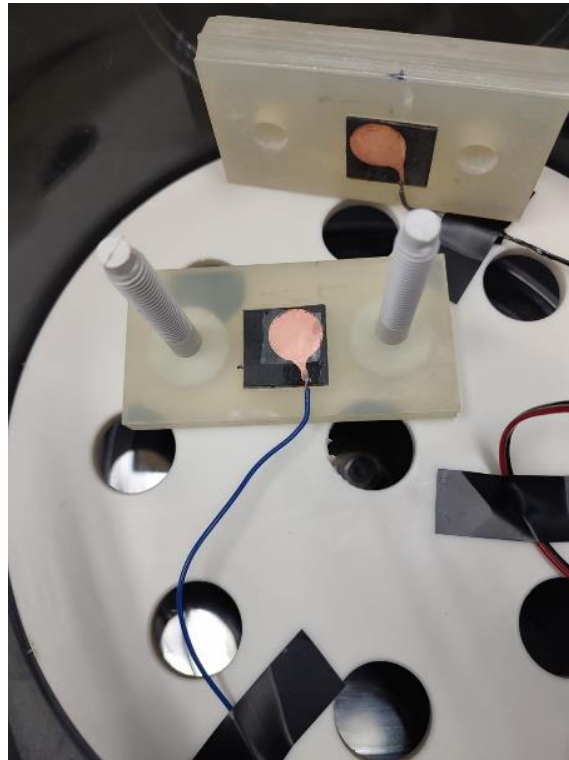


Figura 24 Dispositivo conectado a la fuente de poder, con la película incluida para aplicar campo eléctrico.

Generación de campo eléctrico.

Aunque las películas de PVDF mostraron presencia de las fases α y β , en general, la aplicación de un campo eléctrico favorece la orientación de los momentos dipolares. Este procedimiento, conocido como activación, se realizó instalando las películas en el portapelículas dentro de una cámara de vacío y conectando los electrodos (placas de cobre) a una fuente de alto voltaje HV power supply, modelo CX-300A, con capacidad de 3 a 30 Kv. El arreglo instrumental se muestra en la Figura 24. La cámara de alto vacío consistió en un desecador de policarbonato para altas presiones, mientras que el vacío se alcanzó con una bomba de vacío OMT, modelo RS-102. Una vez se alcanzaban 13 torr dentro de la cámara de vacío, se encendía la fuente de alto voltaje configurada a ~15 Kv y se realizaba el tratamiento durante 1 hora supervisando que no se generaran arcos.

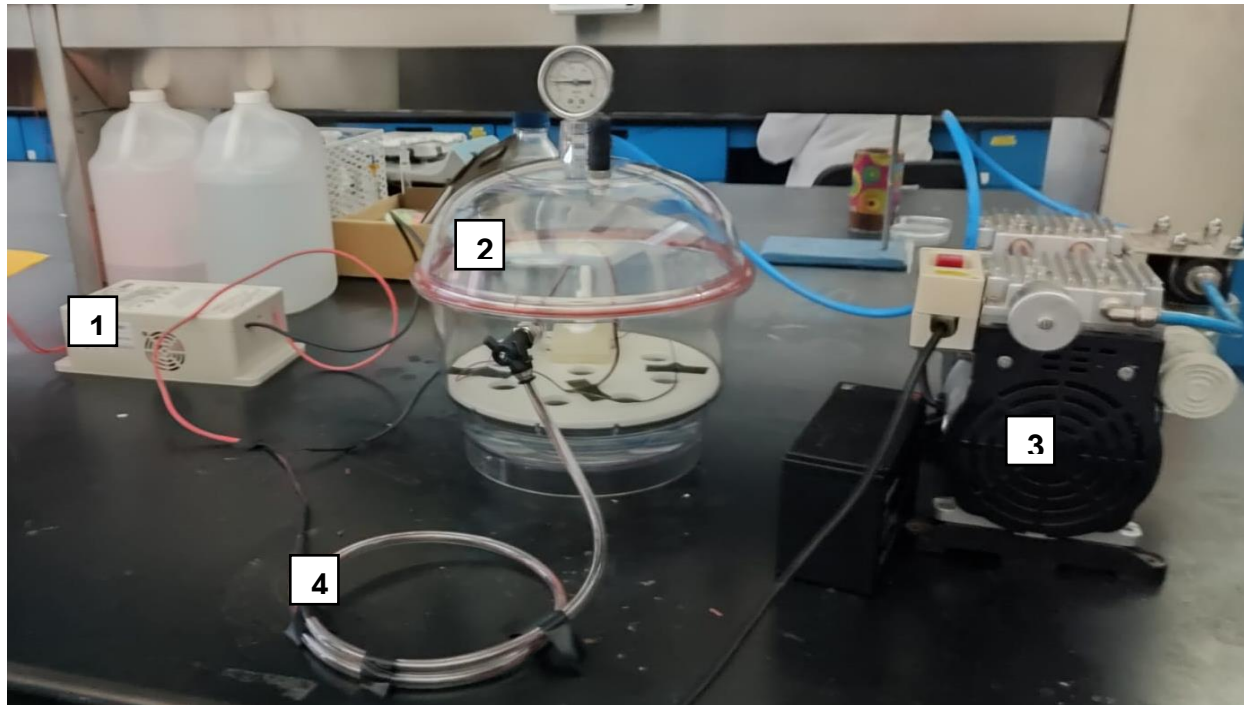


Figura 25 Equipo completo para aplicar campo eléctrico: 1) fuente de voltaje de 3kV a 30kV, 2) desecadora de altas presiones, 3) Bomba de alto vacío y 4) ensamble de cables para conectar el sistema.

Ensamble del sistema de medición piezoeléctrica

Para las pruebas piezoeléctricas fue necesario implementar un sistema para medir el voltaje que generaba cada película. El sistema incluyó un osciloscopio Tektronix TDS 2012, un generador de funciones arbitrarias marca Tektronix AFG2021 y un circuito electrónico para el control de un solenoide basado en un transistor DMG3414U-7 marca Diodes Incorporated configurado como interruptor. También, se empleó una *protoboard* para hacer las conexiones correctas para hacer funcionar un solenoide de 12 voltios y controlar la frecuencia con la cual golpeaba a la película que se probarían según la frecuencia de la señal cuadrada del generador de funciones.

El sistema también requirió el ensamble de las películas dentro de un par de placas metálicas. Nuevamente, se optó por usar placas de cobre Roger 5880, en este caso de 0.127mm, instaladas por ambas caras de las películas. A las placas de cobre se les soldaron alambres de cobre para hacer la conexión con la punta del osciloscopio. Adicionalmente, se le colocó cinta aislante al cobre para rodearlo y evitar que se moviera, verificamos que no presentara contacto entre las placas. El sistema completo se muestra en la Figura 26. El solenoide se instaló en un soporte universal con unas pinzas de 3

dedos a una distancia de la superficie tal que el golpe del solenoide no provocara daños sobre las placas (ver Figura 27). Después de instalar las películas y de conectar las partes del sistema, se encendía el generador de frecuencia y se cerraba el interruptor entre el generador y el circuito de control. La frecuencia utilizada fue de 10 Hz con una amplitud de 5 V_{pp}. De esta manera se hicieron las pruebas pertinentes a las películas obtenidas previamente.

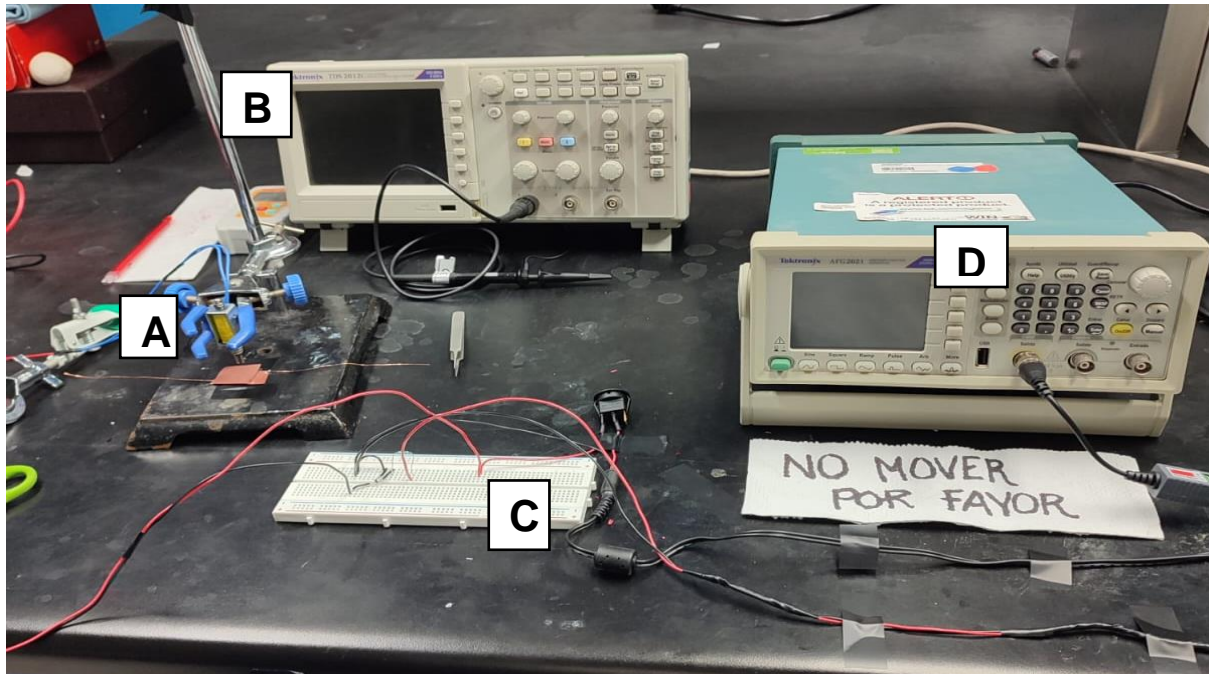


Figura 26 Sistema de medición de respuesta piezoeléctrica con A) el solenoide que causa los impulsos mecánicos, B) el osciloscopio, C) el protoboard con el sistema electrónico conectado y D) el generador de señales.

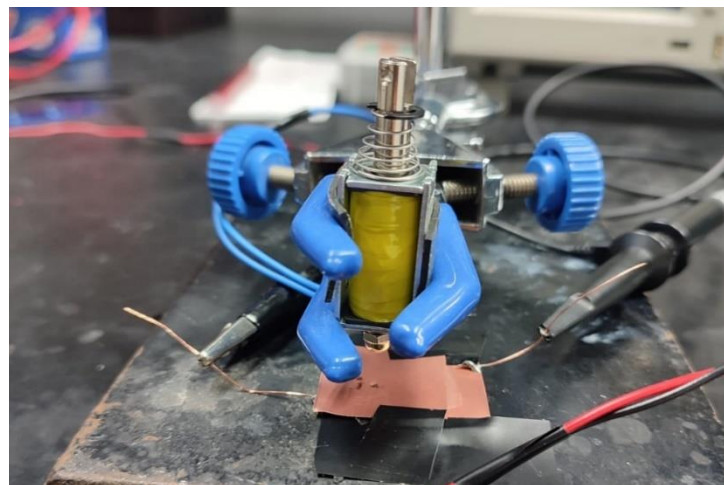


Figura 27 Fotografía del solenoide sujetado por las pinzas de tres dedos.

Fabricación de películas de PDMS

Adicional a las películas de PVDF, también se fabricaron películas de PDMS y PDMS mezclado con nanopartículas de BaTiO_3 (PDMS/ BaTiO_3) como referencias, y películas de PDMS dopadas con el nanocompuesto BaTiO_3 /Grafeno con relaciones 1:1, 1:5 y 1:10. La síntesis de estas películas se describe a continuación. Se empleó 500 mg de PDMS preparado a una relación 10:1 del monómero al compuesto reticulante. Primero, se formó una película de puro PDMS sobre una placa de cobre Rogers 5880 depositándola con pipeta Pasteur. Posteriormente, se aplicó un tratamiento térmico en parrilla a 110°C durante 10 minutos. Finalmente, se retiró la película ya formada. De la misma manera se obtuvieron las demás películas. Para el caso de las películas dopadas con el nanocompuesto BaTiO_3 /Grafeno, se agregó el nanocompuesto al 1% p/p con respecto al PDMS. Nuestro material variaba en relación Grafeno/ BaTiO_3 . Ya que se sintetizó el nanocompuesto en relaciones 1:1, 1:5, 1:10, se obtuvieron tres tipos de películas de PDMS dopadas con el nanocompuesto. Esto con el fin de probar su desempeño.

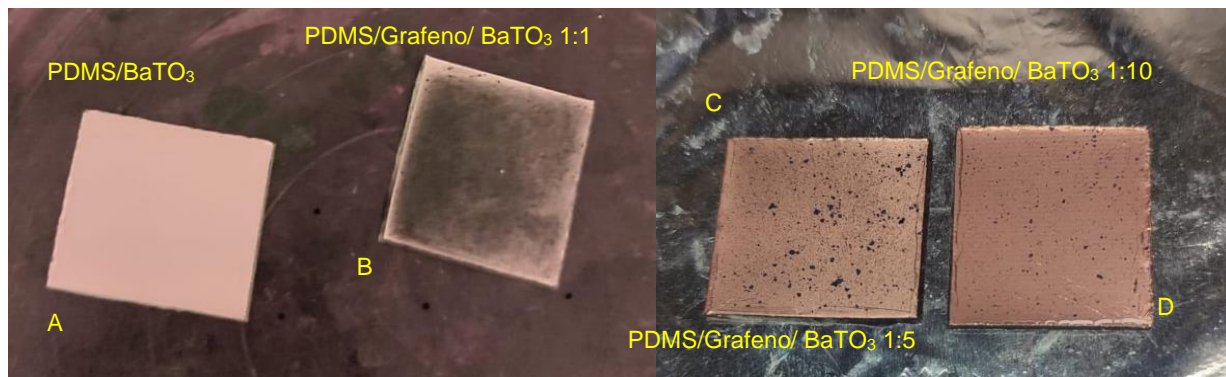


Figura 28 Películas de PDMS sobre placas Rogers 5880 antes de ser retirada. A) PDMS/ BaTiO_3 , B) PDMS/Grafeno/ BaTiO_3 1:1, C) PDMS/Grafeno/ BaTiO_3 1:5 y D) PDMS/Grafeno/ BaTiO_3 1:10.

CAPÍTULO 4 Resultados y discusiones

Caracterización de los polvos fabricados Grafeno/BaTiO₃

Análisis Raman de Grafeno y Grafeno-COOH

El Grafeno es un alótropo del carbono constituido por una sola capa de grafito con átomos tipo sp^2 distribuidos en forma de panal [53]. La Figura 29 muestra los espectros Raman del Grafeno antes y después de aplicar el método de Hummers [54]. El espectro de Grafeno muestra los picos típicos D a 1336 cm^{-1} y G a 1592 cm^{-1} . A diferencia del Grafeno, el espectro COOH-Grafeno muestra los picos D y G desplazados a 1329 y 1599 cm^{-1} , y un pico 2D a 2672 cm^{-1} . De acuerdo con Siegfried Eigler [55] y la relación entre la intensidad de los picos D y G (un modo vibracional primario) y el pico 2D (un sobretono de segundo orden de una vibración en un plano diferente).

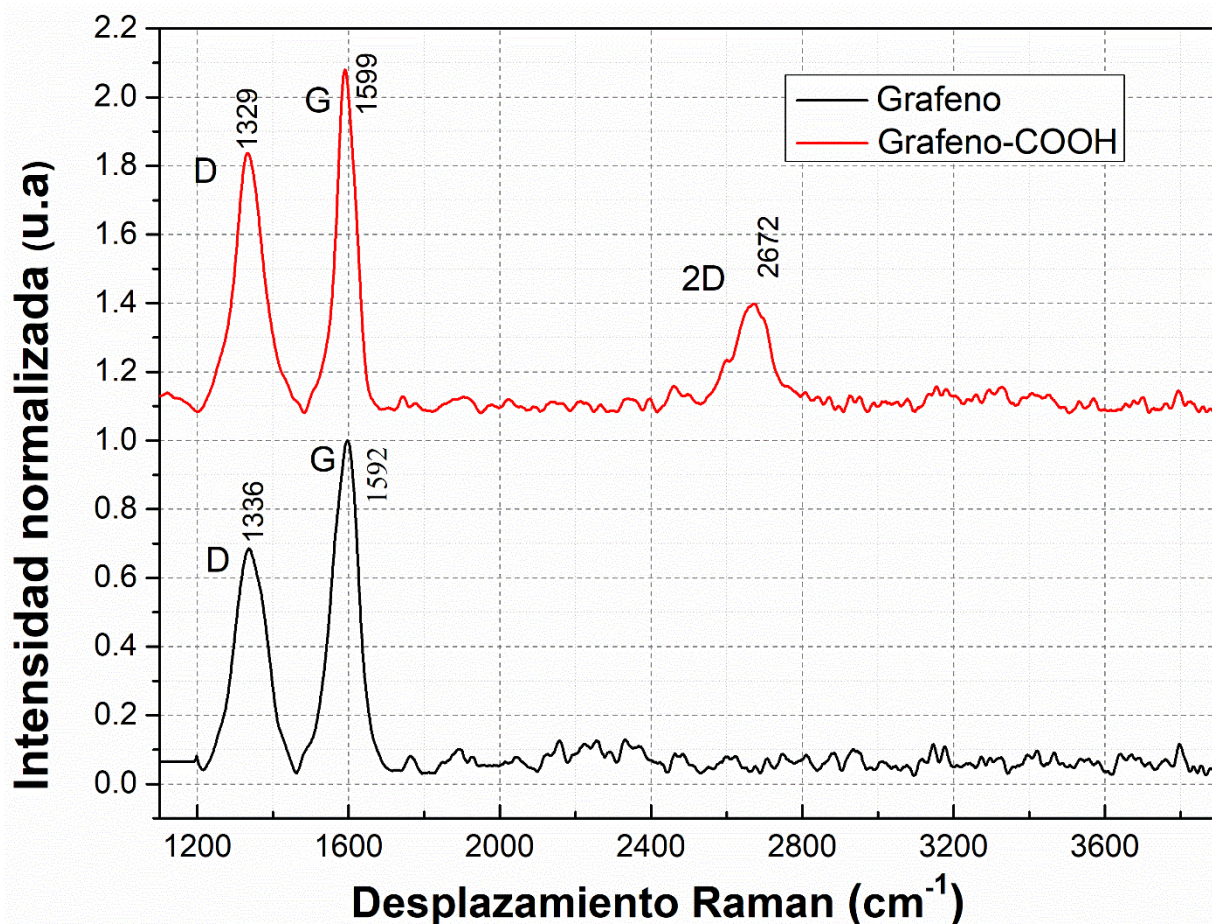


Figura 29 Espectro Raman de Grafeno y Grafeno carboxilado.

Análisis de FTIR de BaTiO₃ hidroxilado

La Figura 30 muestra el espectro FTIR obtenido de las NP de BaTiO₃. Los picos a 505 y 852 cm⁻¹ corresponden a vibraciones Ti-O [56], mientras que el pico a 1424 cm⁻¹ se ha asignado al grupo -COO [57]. Después de la hidroxilación, las vibraciones de Ti-O se desplazan a 462 cm⁻¹, mientras que los nuevos picos a 673, 1638 y 3282 cm⁻¹ corresponden a vibraciones de OH⁻ en oscilación y estiramiento y Ba-OH en estiramiento, respectivamente [58]–[59]. Estos resultados demuestran que el proceso de hidroxilación de las nanopartículas de BaTiO₃ rindió los resultados esperados.

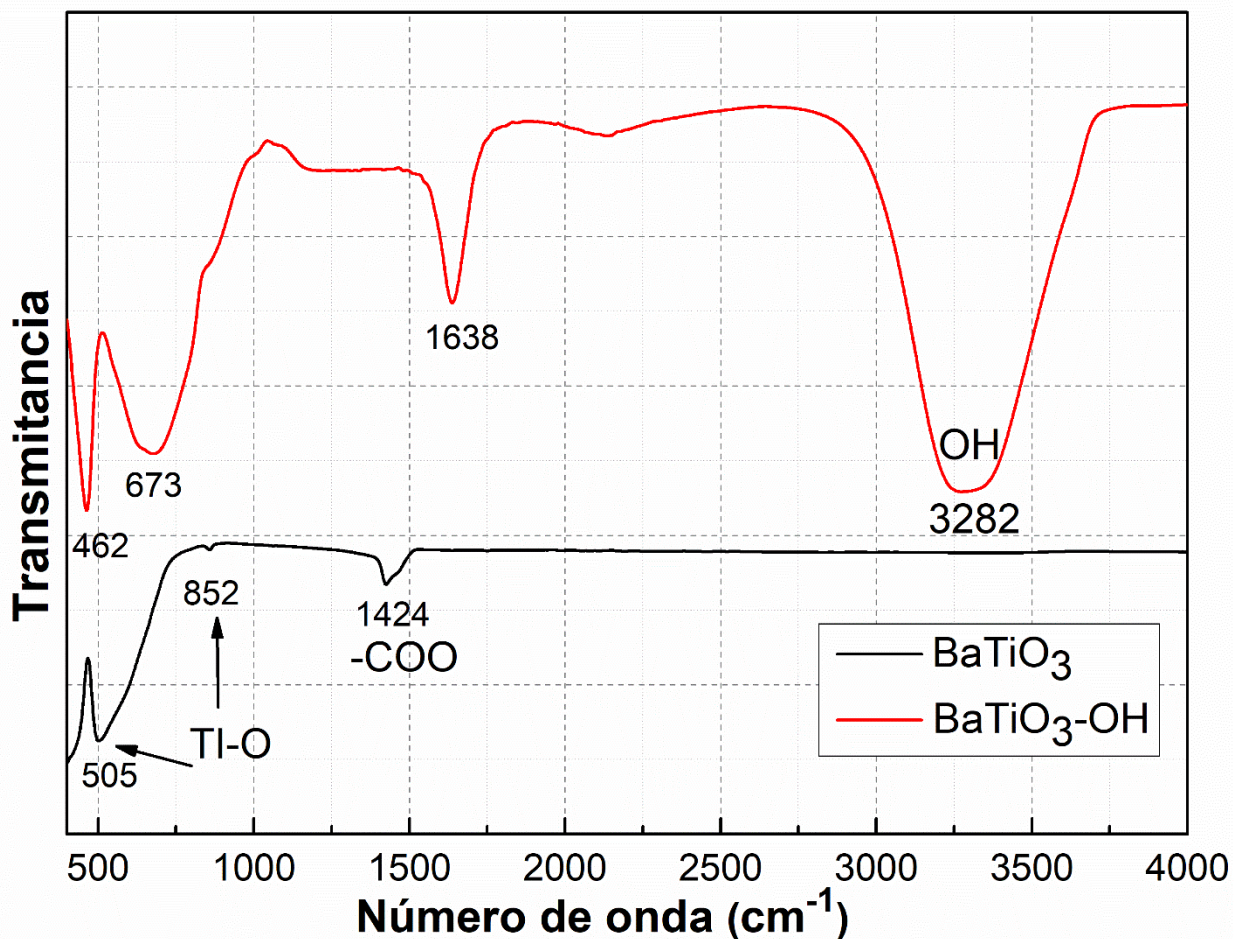


Figura 30 Espectro FTIR de nanopartículas de BaTiO₃ antes de hidroxilar y después hidroxilado.

Análisis FTIR de silinización de BaTiO₃/OH

La Figura 31 muestra los espectros de las NP de OH-BaTiO₃ antes y después de la silanización (NH₂-BaTiO₃). Los picos a 1037, 1378, 1462, 1630, 2837, 2922 y 3308 cm⁻¹ están asociados a las moléculas de APTES unidas a nanopartículas de BaTiO₃ [43]. El

pico a 1630 cm^{-1} y la banda de 3100 a 3600 cm^{-1} están asociados a vibraciones del grupo NH_2 en modo de deformación por flexión y estiramiento, respectivamente. Los picos a 1037 y 1378 cm^{-1} corresponden a enlaces O-Si-O y O-CH_2 que vibran en modos de estiramiento y oscilación asimétricos, respectivamente; mientras que los picos a 1462 , 2837 y 2922 cm^{-1} corresponden a enlaces de grupos CH_2 en flexión, modos de estiramiento de fase y estiramiento fuera de fase, respectivamente. Después de la silanización con BaTiO_3 , el pico característico de Ti-O se desplaza hacia 510 cm^{-1} . Además, los picos y la banda asociada a los enlaces $-\text{OH}$ se reducen fuertemente, lo que confirma la formación de la monocapa autoensamblada sobre la superficie de BaTiO_3 .

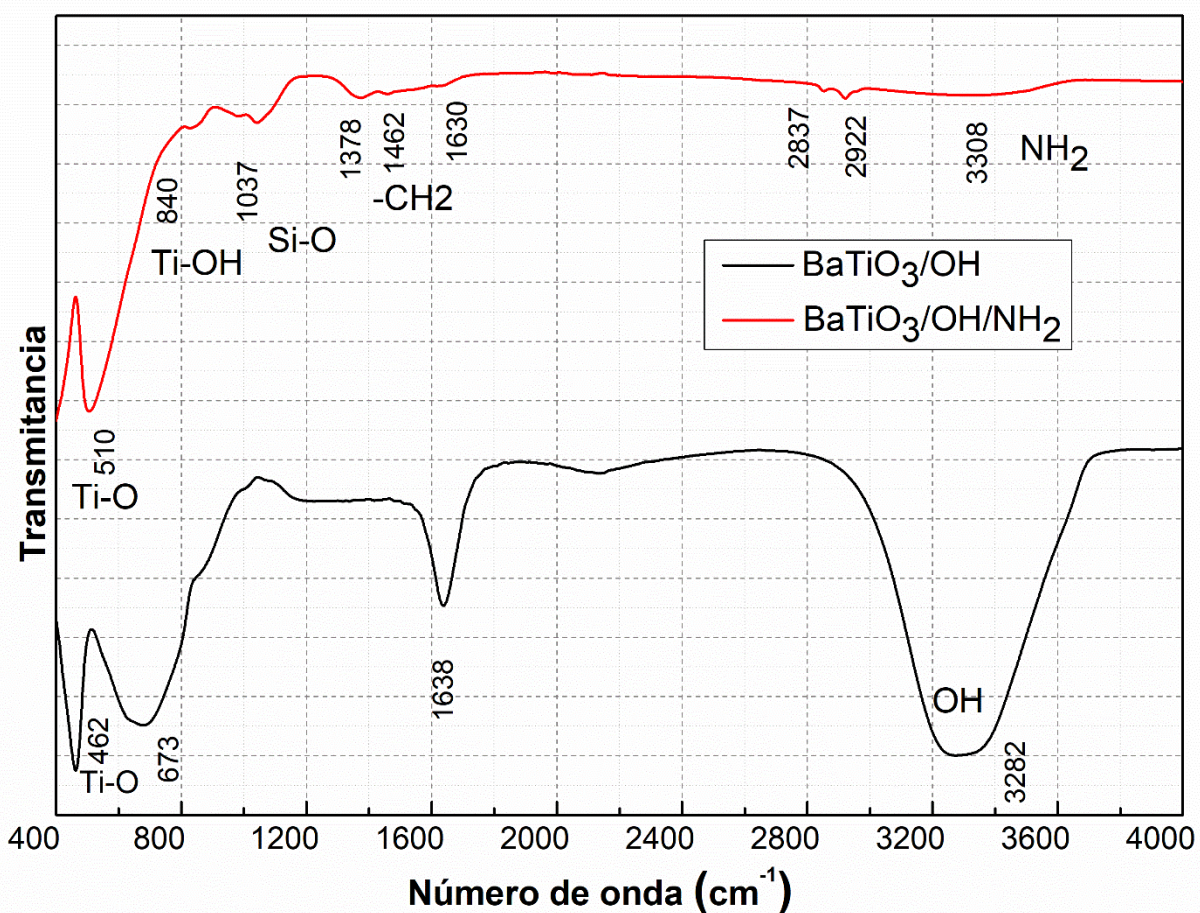


Figura 31 Espectro FTIR BaTiO_3/OH después del proceso de silanización.

Análisis de formación del enlace covalente entre $\text{BaTiO}_3 \cdot \text{NH}_2$ y Grafeno-COOH

La Figura 32 muestra el espectro Raman del Grafeno después de unirse a las NPs de $\text{NH}_2\text{-BaTiO}_3$. De nuevo aparecen los picos característicos D, G y 2D del Grafeno. A pesar del ruido asociado con esta medición y las débiles señales asociadas a los enlaces Si-O y NH_2 , es posible ver picos a 1004 , 1075 , 1135 y 1750 cm^{-1} correspondientes a vibraciones moleculares de C-C-N, CH_2 , y cadenas C-C-C, y enlaces C=O, respectivamente [43].

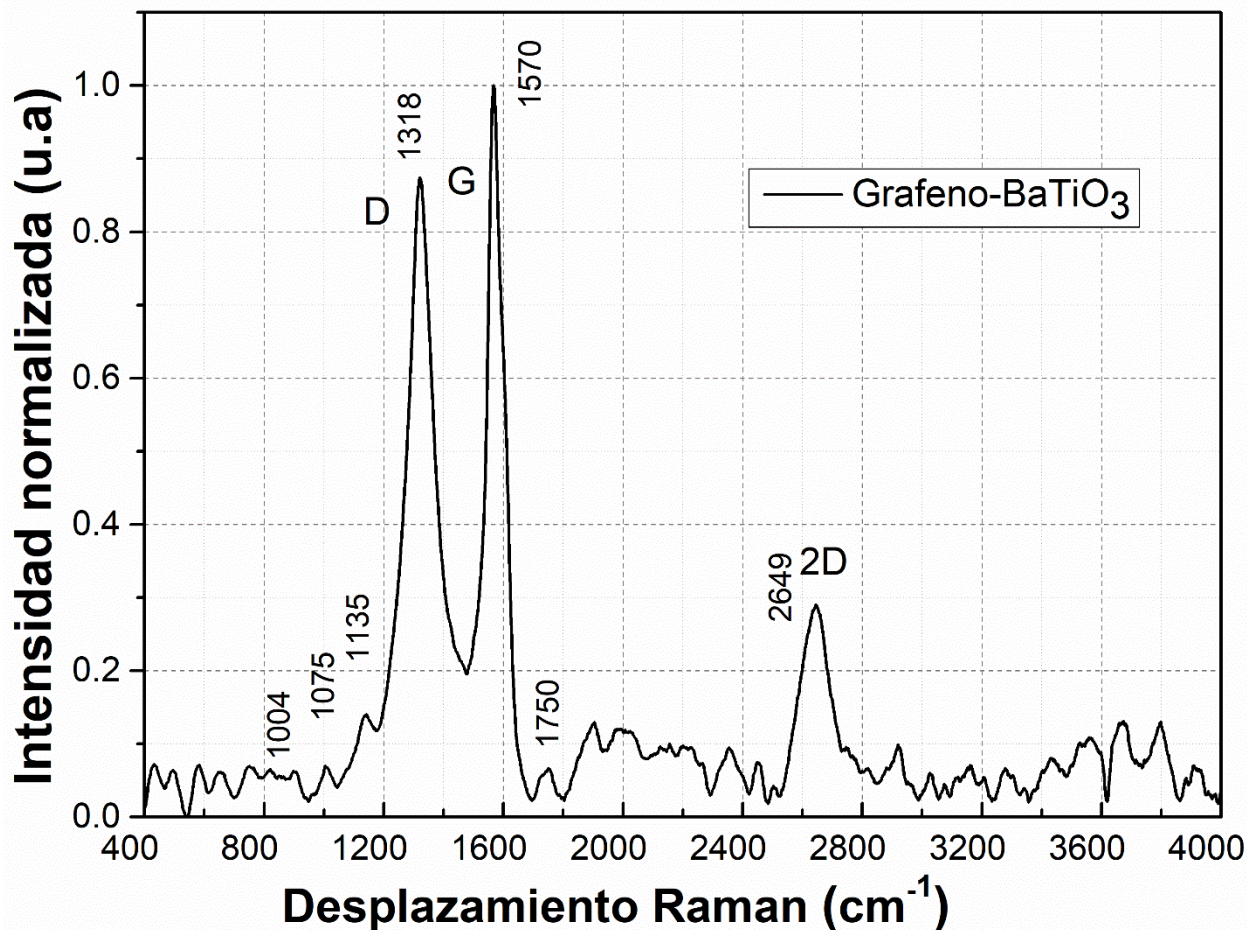


Figura 32 Espectro Raman del nanocompuesto Grafeno/ BaTiO_3 .

Para obtener información adicional, también se midió la muestra por la técnica de espectroscopia FTIR. El espectro resultante se muestra en la Figura 33. Se mantiene el pico a 504 cm^{-1} asociado a las vibraciones del enlace Ti-O. Los picos a 450 , 1044 , 1067 y 1076 cm^{-1} se asociaron con vibraciones de los enlaces Si-O [58]–[59]. El enlace covalente de las NPs de BaTiO_3 con el Grafeno se demuestra por los picos a 680 , 3200 ,

3310 y 3400 cm^{-1} , y la banda de 2250 a 2700 cm^{-1} correspondientes a los grupos amino formados entre el COO-Grafeno y el NH-BaTiO_3 [25]. Los picos a 870, 990, 1658 y 1750 cm^{-1} relacionados con los enlaces N-O, C-O, C=O y $-\text{C}(=\text{O})-$, respectivamente, complementan la estructura molecular en la interfase del Grafeno y la NP [43]. Las vibraciones moleculares asociadas a grupos CH, CH_2 y CH_3 se presentaron a 1320, 2918 y 3000 cm^{-1} [43]. De acuerdo con estos hallazgos, la unión corresponde a lo esperado

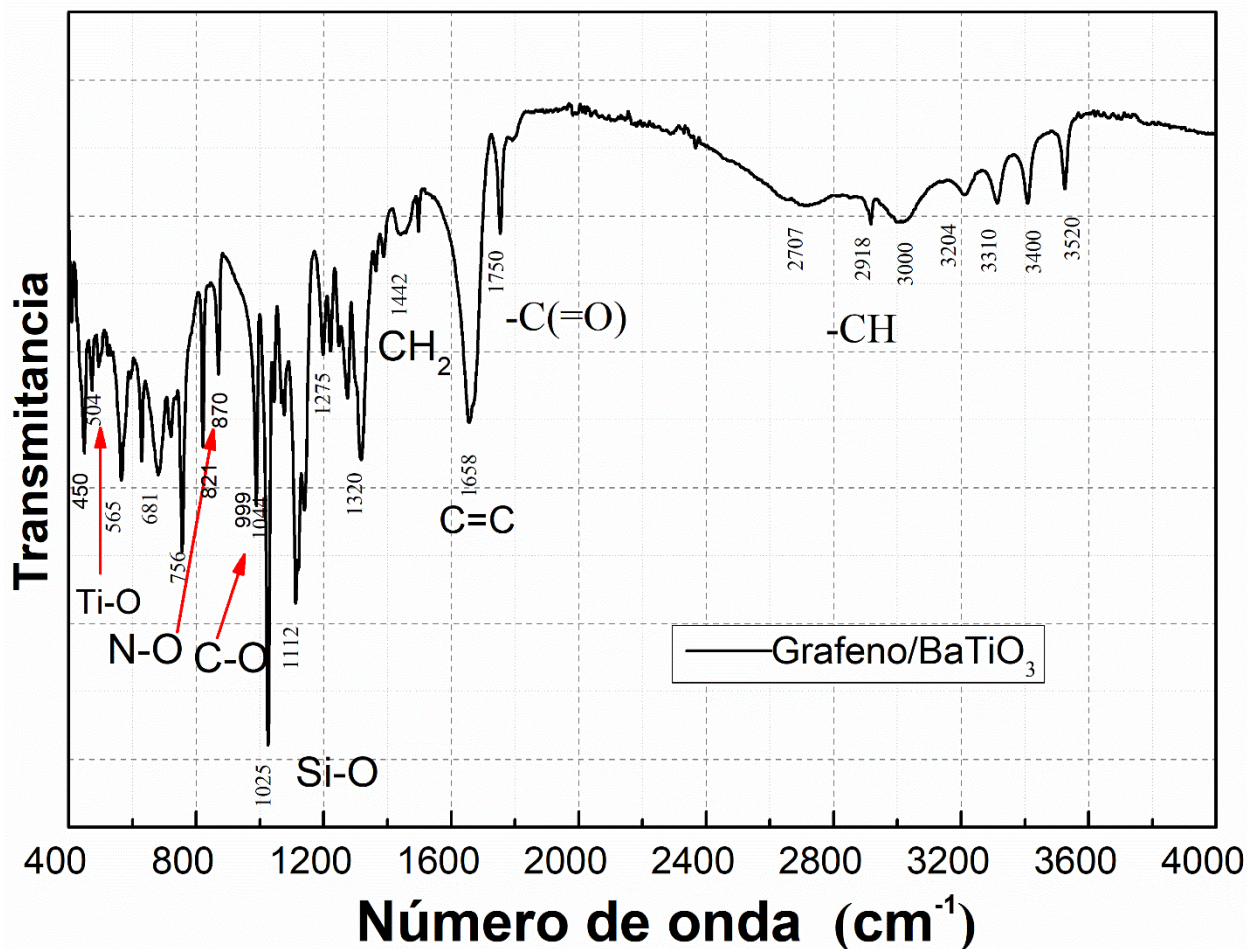


Figura 33 Espectro FTIR del nanocompuesto Grafeno/ BaTiO_3 .

Análisis de SEM de los polvos sintetizados

Para observar la morfología y apariencia de la unión de nanopartículas BaTiO_3 y Grafeno se obtuvieron imágenes con un microscopio electrónico de barrido EVO MA15 de la marca Zeiss. Los materiales analizados fueron esos correspondientes a nanocompuestos Grafeno/ BaTiO_3 sintetizados con relaciones 1:1, 1:5 y 1:10. Los resultados se muestran en la Figura 34. En la imagen Figura 34A) se observa que con la

relación 1:1 quedan zonas de la superficie de Grafeno descubiertas. En la figura 34B) se puede ver de manera más clara y cercana las partículas de BaTiO_3 sobre las láminas de Grafeno, en este caso se ven más distribuidas y que cubren más la superficie del Grafeno ya que la concentración de BaTiO_3 es mayor con respecto al Grafeno, lo que indica que a mayor concentración, mayor cobertura. En las imágenes de la Figura 34C) se pueden ver aglomeraciones de las nanopartículas de BaTiO_3 , así como un total recubrimiento de la superficie de Grafeno.

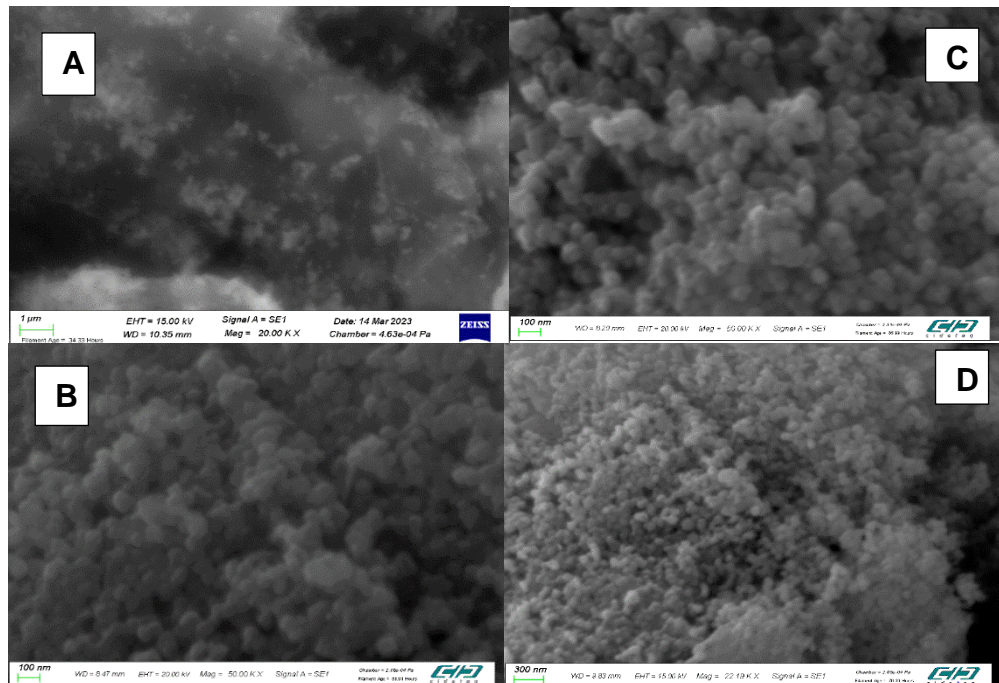


Figura 34 Imágenes de SEM del nanocompuesto de Grafeno/ BaTiO_3 formado en relaciones A) 1:1, B) y D)1:5 y C) 1:10.

Análisis de EDS de las distintas relaciones del material

A los polvos realizados a distintas relaciones se les hizo un estudio de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y se obtuvo el porcentaje atómico de los distintos elementos contenidos en nuestros polvos para saber si estaban presentes. La Figura 35 muestra el espectro de EDS obtenido para el nanocompuesto Grafeno/ BaTiO_3 1:5. En él se evidencian la presencia de los elementos esperados, incluyendo los elementos involucrados en la unión del Grafeno y las NP de BaTiO_3 como lo son el nitrógeno con un porcentaje atómico de 0.29% y silicio al 0.04%. Sobresalen los contenidos de bario (7.10%) y titanio (11.22%) asociados a las nanopartículas de BaTiO_3 , y de oxígeno (52.09%) y carbono (27.53%) asociados al Grafeno inicialmente carboxilado. Estos

resultados se resumen en la Tabla 2. Aparecen picos asociados a cobre debido a la cinta de cobre sobre el cual se depositan los nanocompuestos para las mediciones de SEM.

Tabla 2 Porcentajes atómicos de los elementos presentes en los nanocompuestos de Grafeno/BaTiO₃ 1:5 obtenidos a partir de mediciones de EDS.

Elemento	% atómico del elemento
C	26.68
N	0.11
O	54.23
Si	0.04
Ti	11.60
Ba	7.33
	99.99

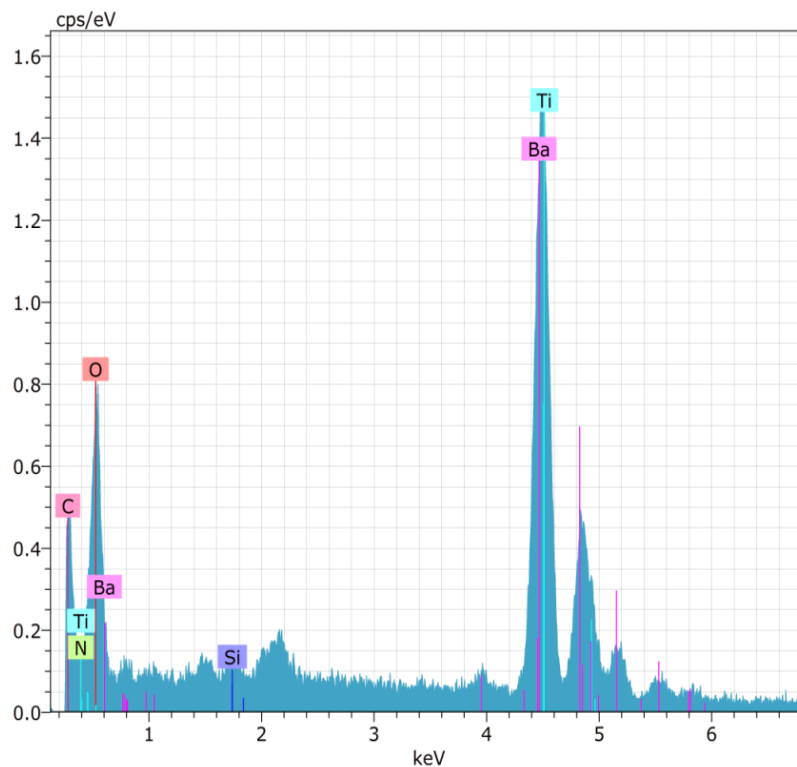


Figura 35 Análisis de EDS Grafeno/BaTiO₃ en relación 1:5.



El espectro de EDS de la película de PDMS con nanocompuesto de Grafeno/BaTiO₃ 1:10 mostró un aumento en el porcentaje atómico de titanio y bario, tal y como se esperaba. Además, se obtuvo un aumento del 0.57% en el porcentaje atómico del silicio en relación con la película de PDMS con nanocompuesto de Grafeno/BaTiO₃ 1:5, lo cual es un indicio de que el APTMS podría estar sirviendo de enlace entre las nanopartículas de BaTiO₃. Esta información concuerda con los resultados de SEM mostrados en la Figura 34C). Estos resultados se resumen en la Tabla 3. Algunos picos como los asociados a cobre no se tuvieron en cuenta en el cómputo de los porcentajes atómicos y su aparición de debe a aspectos propios de la medición (cinta de cobre) o a la manipulación de las muestras con las espátulas.

Tabla 3 Porcentajes atómicos de los elementos presentes en los nanocompuestos de Grafeno/BaTiO₃ 1:10 obtenidos a partir de mediciones de EDS.

Elemento	% atómico del elemento
C	22.03
N	0.03
O	49.09
Si	0.61
Ti	16.93
Ba	11.31
	100.00

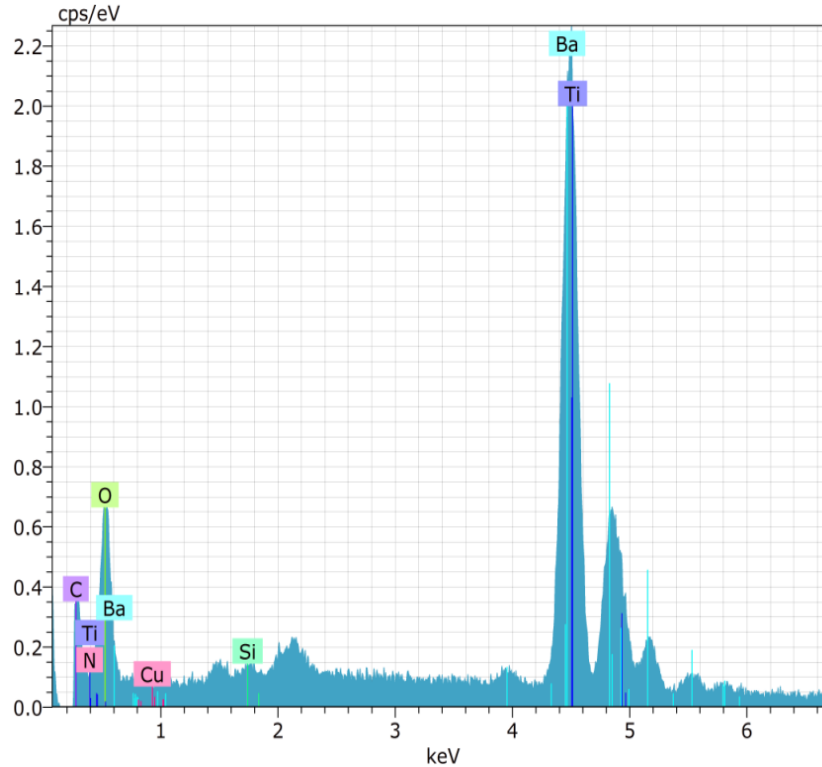


Figura 36 Espectro de EDS de Grafeno/BaTiO₃ en relación 1:10.

Análisis de FTIR de películas delgadas

Se fabricaron diferentes películas de PDMS como matriz, un blanco inicial de PDMS, una de PDMS/BaTiO₃, seguidas por el PDMS con la incorporación de los materiales fabricados por PDMS/Grafeno/BaTiO₃ 1:1, 1:5 y 1:10. Estas películas se hicieron para las pruebas piezoeléctricas y se midieron también por espectroscopía FTIR para estudiar su estructura de enlaces moleculares. En la Figura 37 se muestran los espectros FTIR obtenidos de las 5 películas. Se observa que los espectros son similares debido a la matriz de PDMS, la cual presenta picos característicos en el rango infrarrojo a 2959, 1009 y 789 cm⁻¹ [60]. Estos resultados concuerdan con el hecho de que el PDMS solo se dopó con un 1% del nanocompuesto, por lo tanto, la transmitancia a los números de onda correspondientes a los nanocompuestos es cercana al 100%. Para observar a detalle estos picos, se realizó una ampliación alrededor de 1500 a 1550 cm⁻¹. En esta zona se logran observar picos en las películas de PDMS con nanocompuestos de Grafeno/BaTiO₃ 1:1 y 1:5, los cuales pudieran estar asociados a la unión N-O.

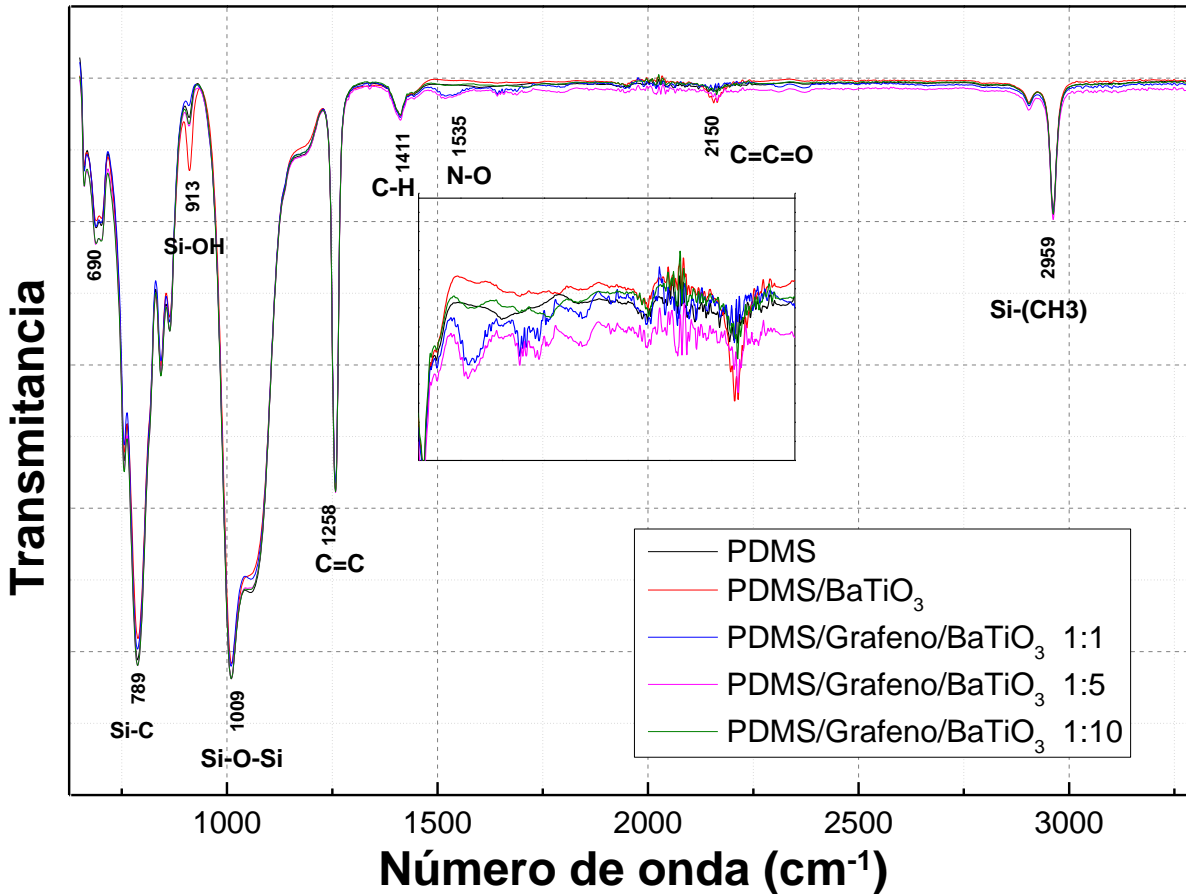


Figura 37 Espectro de FTIR de películas sintetizadas de PDMS con los diferentes nanocompuestos.

Caracterización piezoeléctrica de las películas

La respuesta piezoeléctrica de las películas se midió aplicando pulsos mecánicos con una frecuencia de 10 Hz por medio del solenoide. Se registraron las mediciones con el osciloscopio sin aplicar impulsos mecánicos como referencia, así como con la aplicación de impulsos mecánicos antes y después de la activación mediante campo eléctrico. Las Figuras 38 a 43 muestran los resultados correspondientes a las películas de PVDF, PDMS, PDMS/BaTiO₃, PDMS/Grafeno/BaTiO₃ 1:1, PDMS/Grafeno/BaTiO₃ 1:5 y PDMS/Grafeno/BaTiO₃ 1:10, respectivamente. La Tabla 4 resume los resultados obtenidos en términos del pico de voltaje registrado para cada una de estas películas. Como era de esperarse, la película de PVDF presentó una respuesta piezoeléctrica con y sin activación con el campo eléctrico. Aunque vale la pena mencionar que, con la aplicación del campo eléctrico, el pico de voltaje registrado en este caso fue de un poco más del doble en relación con la medición sin activación. Estos resultados se tomaron como referencia para evaluar el desempeño piezoeléctrico de las películas

de PDMS dopadas al 1% con nanocompuestos de Grafeno/BaTiO₃. La película de PDMS, contrario a lo que se esperaba, reportó una respuesta piezoeléctrica, aunque ésta no mejoró con la aplicación del campo eléctrico. La película de PDMS/BaTiO₃ fue la que menor efecto piezoeléctrico mostró antes del tratamiento con campo eléctrico y su mejora posterior a este tratamiento fue de 8 veces su valor antes de la activación. Las pruebas sobre las películas de PDMS con nanocompuestos de Grafeno/BaTiO₃ en relaciones 1:1, 1:5 y 1:10 demostraron una mejora ascendente después de la activación con campo eléctrico, llegando a obtener un pico de voltaje de 16 V con la película dopada con nanocompuesto en relación 1:10. De acuerdo a los resultados obtenidos, se considera que el Grafeno contribuye a mejorar la respuesta piezoeléctrica sin necesidad de realizar la activación con campo eléctrico y que, en muestras con nanopartículas de BaTiO₃, la activación con campo eléctrico puede mejorar el pico de voltaje hasta en 8 veces. El pico de voltaje de 16 V obtenido con la película de PDMS dopada al 1% con el nanocompuesto de Grafeno/BaTiO₃ en relación 1:10 supera los trabajos hasta ahora reportados. Hay dos aspectos que se podrían asociar a este resultado: la concentración de nanopartículas de BaTiO₃ y el grado de recubrimiento del Grafeno con estas nanopartículas. Se considera que a mayor concentración de nanopartículas de BaTiO₃, dada su naturaleza piezoeléctrica, la respuesta piezoeléctrica de las películas después de activarlas. Por otra parte, el Grafeno funciona como un intensificador del efecto piezoeléctrico al contribuir con la mejora de la polarización del material. Al recubrirse el Grafeno totalmente con BaTiO₃ se logra un máximo en el aumento de la densidad de momentos dipolares eléctricos, lo que se traduce en una mayor respuesta piezoeléctrica de las películas. En otras palabras, el par Grafeno y NPs de BaTiO₃ propicia la formación de microcapacitores al interior de las películas dopadas con el nanocompuesto.

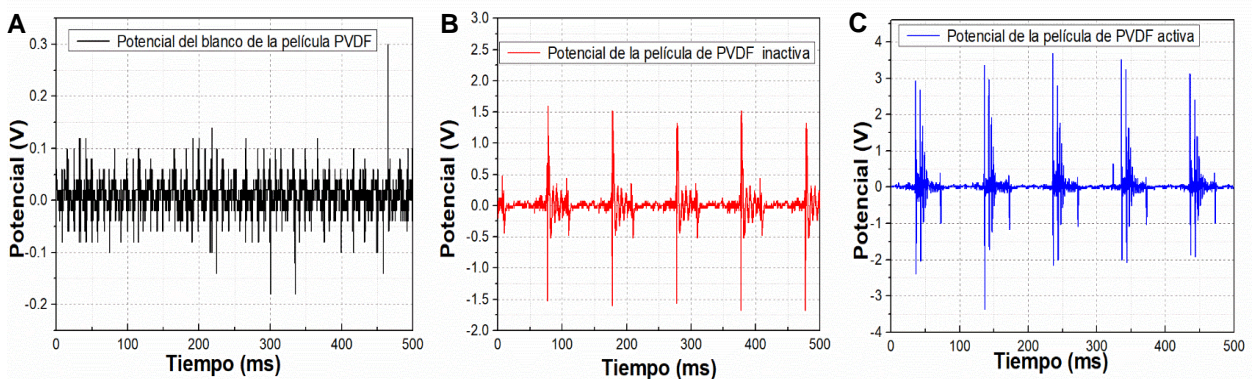


Figura 38 Se muestran las pruebas piezoeléctricas de la película de PVDF, en el grafico A) se muestra el blanco de la película sin ningún impulso por el solenoide, en la B) se muestran las pruebas realizadas a la película sin aplicar ningún campo eléctrico y C) muestra el potencial que se obtuvo de la película activa.

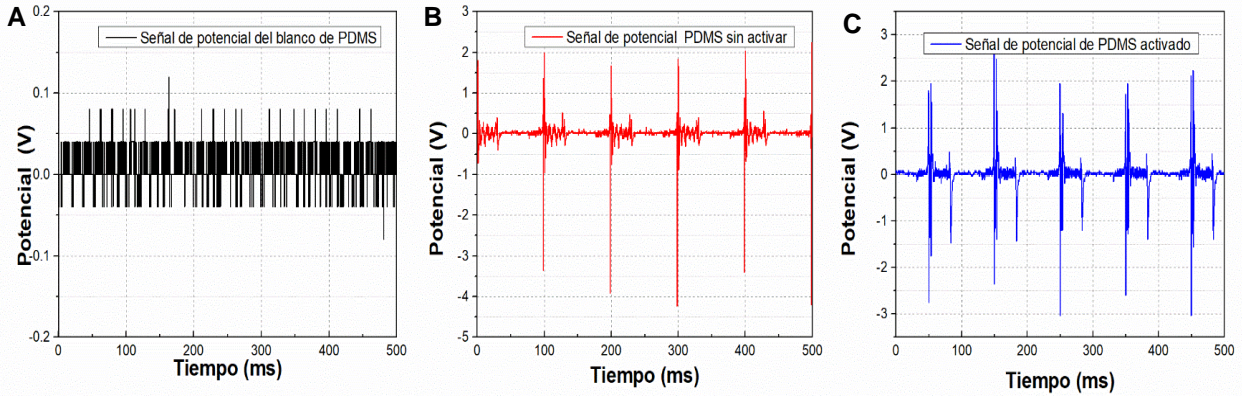


Figura 39 Se muestran las pruebas piezoeléctricas de la película de PDMS, en el grafico A) se muestra el blanco de la película sin ningún impulso por el solenoide, en la B) se muestran las pruebas realizadas a la película sin aplicar ningún campo eléctrico y C) muestra el potencial que se obtuvo de la película activa.

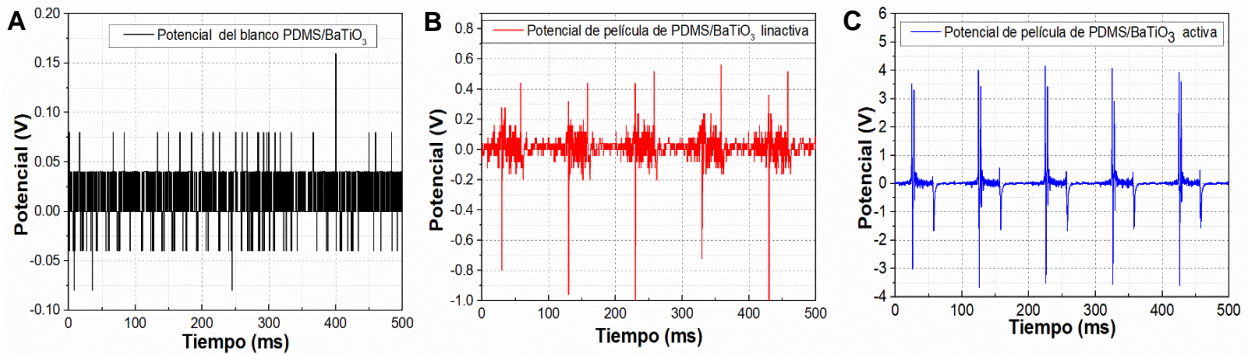


Figura 40 e muestran las pruebas piezoeléctricas de la película de PDMS/BaTiO₃, en el grafico A) se muestra el blanco de la película sin ningún impulso por el solenoide, en la B) se muestran las pruebas realizadas a la película sin aplicar ningún campo eléctrico y C) muestra el potencial que se obtuvo de la película activa.

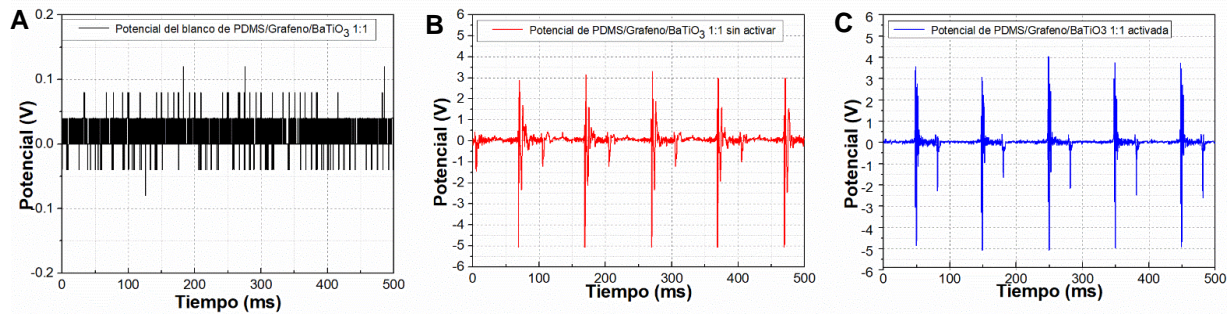


Figura 41 Se muestran las pruebas piezoeléctricas de la película de PDMS/Grafeno/BaTiO₃ 1:1, en el grafico A) se muestra el blanco de la película sin ningún impulso por el solenoide, en la B) se muestran las pruebas realizadas a la película sin aplicar ningún campo eléctrico y C) muestra el potencial que se obtuvo de la película activa.

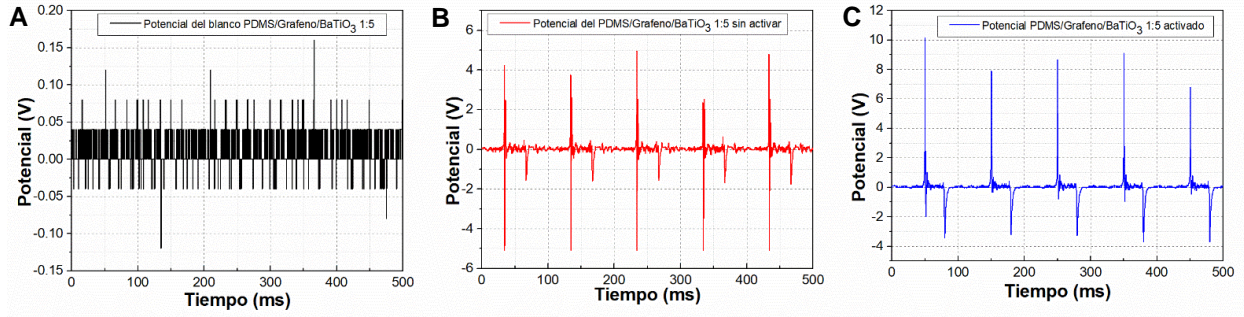


Figura 42 Se muestran las pruebas piezoeléctricas de la película de PDMS/Grafeno/BaTiO₃ 1:5, en el grafico A) se muestra el blanco de la película sin ningún impulso por el solenoide, en la B) se muestran las pruebas realizadas a la película sin aplicar ningún campo eléctrico y C) muestra el potencial que se obtuvo de la película activa.

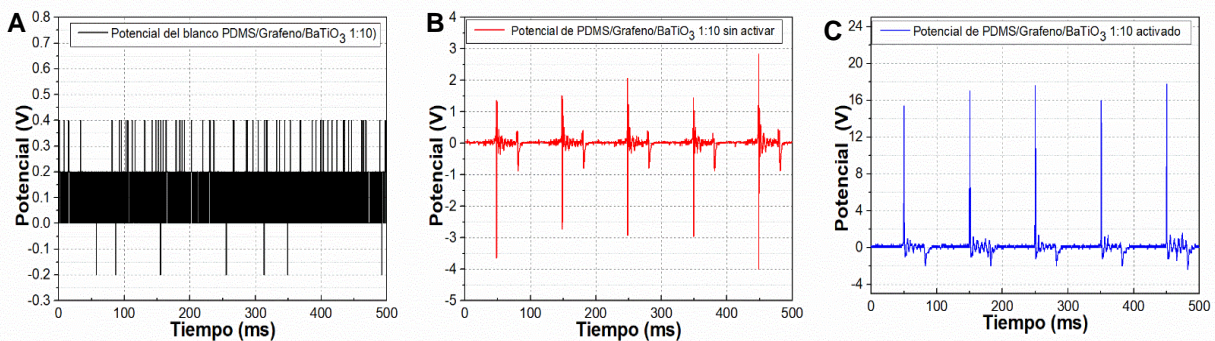


Figura 43 Se muestran las pruebas piezoeléctricas de la película de PDMS/Grafeno/BaTiO₃ 1:10, en el grafico A) se muestra el blanco de la película sin ningún impulso por el solenoide, en la B) se muestran las pruebas realizadas a la película sin aplicar ningún campo eléctrico y C) muestra el potencial que se obtuvo de la película activa.

Tabla 4 Picos de voltaje registrados por las diferentes películas antes y después de la activación con campo eléctrico.

Películas fabricadas	Voltaje sin activar	Voltaje después de aplicar el campo eléctrico
PVDF	1.5 V	3.29V
PDMS	1.8V	2V
PDMS/BaTiO ₃	0.5V	4V
PDMS/Grafeno/BaTiO ₃ 1:1	3V	4V
PDMS/Grafeno/BaTiO ₃ 1:5	5V	9V
PDMS/Grafeno/BaTiO ₃ 1:10	2V	16V



CONCLUSIONES

Esta tesis se desarrolló en cinco etapas: revisión del estado del arte en cuanto a materiales poliméricos dopados con nanocompuestos; formación y caracterización de nanocompuestos de Grafeno y nanopartículas de BaTiO₃; fabricación de películas de PDMS dopadas con los nanocompuestos; activación del efecto piezoeléctrico de las películas, y finalmente medición de la respuesta piezoeléctrica de las películas a impulsos mecánicos. La fabricación del nanocompuesto a partir de la carboxilación del Grafeno y la silanización de las nanopartículas de BaTiO₃ fue exitosa, se logró la unión química del Grafeno y las nanopartículas de BaTiO₃, tal y como lo evidenciaron las mediciones de espectroscopías FTIR, Raman y EDS, y las imágenes de SEM. En cuanto a las películas, se logró la incorporación del nanocompuesto en la matriz de PDMS y se observaron películas parcialmente homogéneas. Los resultados de las mediciones de FTIR realizadas sobre las películas demuestran que efectivamente se trata de un dopado. Para obtener picos de voltaje sobresalientes bastó con un dopado de tan solo el 1%, lo cual demuestra que con poco nanocompuesto es posible mejorar significativamente la respuesta piezoeléctrica de las películas. En cuanto a la activación piezoeléctrica de las películas con campo eléctrico, su efecto se vio reflejado principalmente en aquellas películas a las que se le incorporó ya sea solo nanopartículas de BaTiO₃ o nanocompuestos de Grafeno/BaTiO₃.

El diseño de la metodología para caracterizar las películas incluyó la fabricación de un portapélculas y su instalación en una cámara de vacío (desecadora) con accesos para los cables que conectan el portapélculas y la fuente de alto voltaje. El diseño, fabricación y ensamble del portapélculas resultaron adecuados para la activación de las películas mediante la aplicación de un campo eléctrico. Las películas se lograron activar con un tratamiento con campo eléctrico de 1 hora, lo cual se logró demostrar mediante la aplicación de impulsos mecánicos con un solenoide y la medición de la señal de voltaje resultante con el osciloscopio.

En cuanto a los resultados del análisis del material, se comprobó que la unión del Grafeno y las nanopartículas es de tipo covalente y que al aumentar la relación nanopartículas de BaTiO₃ a Grafeno, las nanopartículas cada vez cubren mayor superficie de Grafeno.



Según los resultados, al cubrir completamente la superficie de Grafeno con las nanopartículas y al incorporar este nanocompuesto en el PDMS se alcanza el mejor desempeño de las películas en términos del pico de voltaje generado. El mayor pico de voltaje que se obtuvo fue de 16 V y correspondió a la película de PDMS dopada al 1% con el nanocompuesto Grafeno/BaTiO₃ al 1:10. Aparentemente, los nanocomplejos al interior de la matriz polimérica dan lugar a microcapacitores que intensifican la respuesta eléctrica de las películas ante la aplicación de un impulso mecánico.

Dados los buenos resultados, comparados con los trabajos previamente reportados, y el aprendizaje adquirido en términos de la formación de los nanocompuestos y la fabricación de las películas de PDMS dopadas con el nanocompuesto, se propone como trabajo futuro el estudio más afondo del fenómeno piezoeléctrico, incluyendo el impacto de la distancia entre las superficies de Grafeno y de las nanopartículas, así como un estudio con impedancia eléctrica.

Participación en congreso



CONiIN[®]

XIX INTERNATIONAL ENGINEERING
CONGRESS

THE QUERÉTARO STATE UNIVERSITY THROUGH THE ENGINEERING
FACULTY GRANT THE PRESENT ACKNOWLEDGMENT TO:

Cristian Salas-Torres, Janet Ledesma-García and José Herrera-Celis

FOR THE PARTICIPATION:

**CONFERENCE: Decoration of graphene with BaTiO₃
nanoparticles by covalent bonding**

QUERÉTARO, MEX.
MAY 2023

Dr. Manuel Toledano Ayala
PRINCIPAL
ENGINEERING FACULTY

Dr. Gonzalo Macías Bobadilla
GENERAL COORDINATOR CONIIN
ENGINEERING FACULTY

Figura 44 Constancia del congreso internacional CONiIN



X.I Referencias bibliográficas

- [1] G. Liu *et al.*, «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*, vol. 6, n.º 40, pp. 10829-10837, 2018, doi: 10.1039/C8TC03868F.
- [2] V. Buscaglia, M. T. Buscaglia, y G. Canu, «BaTiO₃-Based Ceramics: Fundamentals, Properties and Applications», en *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, Elsevier, 2021, pp. 311-344. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.12132-0.
- [3] B. Fang, D. Chang, Z. Xu, y C. Gao, «A Review on Graphene Fibers: Expectations, Advances, and Prospects», *Adv. Mater.*, vol. 32, n.º 5, p. 1902664, 2020, doi: 10.1002/adma.201902664.
- [4] F. J. Wang, W. Li, M. S. Xue, J. P. Yao, y J. S. Lu, «BaTiO₃-polyethersulfone nanocomposites with high dielectric constant and excellent thermal stability», *Compos. Part B Eng.*, vol. 42, n.º 1, pp. 87-91, ene. 2011, doi: 10.1016/j.compositesb.2010.08.006.
- [5] L. Liu *et al.*, «Polyimide composites composed of covalently bonded BaTiO₃@GO hybrids with high dielectric constant and low dielectric loss», *RSC Adv.*, vol. 6, n.º 90, pp. 86817-86823, 2016, doi: 10.1039/C6RA17259H.
- [6] C. Mallada, J. L. Menéndez, O. J. Dura, M. A. López De La Torre, R. Menéndez, y R. Santamaría, «Spark plasma sintered BaTiO₃/graphene composites for thermoelectric applications», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, n.º 12, pp. 3741-3746, sep. 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.027.
- [7] S.-H. Jang, S. Kawashima, y H. Yin, «Influence of Carbon Nanotube Clustering on Mechanical and Electrical Properties of Cement Pastes», *Materials*, vol. 9, p. 220, mar. 2016, doi: 10.3390/ma9040220.
- [8] L. Gong *et al.*, «An enhancement on the dielectric performance of poly(vinylidene fluoride)-based composite with graphene oxide-BaTiO₃ hybrid», *Nanocomposites*, vol. 5, n.º 2, pp. 61-66, abr. 2019, doi: 10.1080/20550324.2019.1619963.
- [9] S. Ishaq, F. Kanwal, S. Atiq, M. Moussa, y D. Losic, «Synthesis of three phase graphene/titania/polydimethylsiloxane nanocomposite films and revealing their dielectric and impedance properties», *Ceram. Int.*, vol. 45, n.º 7, Part A, pp. 8713-8720, may 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.01.194.
- [10] S.-Y. Jun, D. Jung, J.-Y. Kim, y S. Yu, «Dielectric characteristics of graphene-encapsulated barium titanate polymer composites», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 255, p. 123533, nov. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123533.
- [11] J. Luo *et al.*, «Flexible electronic skin with high performance pressure sensing based on PVDF/rGO/BaTiO₃ composite thin film», *Org. Electron.*, vol. 98, p. 106296, nov. 2021, doi: 10.1016/j.orgel.2021.106296.
- [12] D. Meisak *et al.*, «Piezoelectric Nanogenerators Based On BaTiO₃/PDMS Composites for High-Frequency Applications», *ACS Omega*, vol. 8, n.º 15, pp. 13911-13919, abr. 2023, doi: 10.1021/acsomega.3c00321.
- [13] Y. M. Poplavko, «Chapter 7 - Dielectrics», en *Electronic Materials*, Y. M. Poplavko, Ed., Elsevier, 2019, pp. 287-408. doi: 10.1016/B978-0-12-815780-0.00007-4.
- [14] S. Bhuyan, «Electric Field: Definition, Properties, Examples & Problems», Science Facts. Accedido: 28 de agosto de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.sciencefacts.net/electric-field.html>
- [15] A. Shadowitz, *The Electromagnetic Field*. Courier Corporation, 2012.
- [16] «Fernandez - Materiales cerámicos ferroelectricos y sus aplicac.pdf». Accedido: 8 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://boletines.secv.es/upload/199332005.pdf>



- [17] K. Meng, W. Li, X.-G. Tang, Q.-X. Liu, y Y.-P. Jiang, «A Review of a Good Binary Ferroelectric Ceramic: BaTiO₃–BiFeO₃», *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 4, n.º 5, pp. 2109-2145, may 2022, doi: 10.1021/acsaelm.1c00109.
- [18] «Lin - Design and Experimental Verifications of a Low Pow.pdf». Accedido: 9 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: https://digital.lib.washington.edu/researchworks/bitstream/handle/1773/27528/LIN_washington_0250E_14084.pdf?sequence=1
- [19] Y. Poplavko y Y. Yakymenko, «5 - Piezoelectricity», en *Functional Dielectrics for Electronics*, Y. Poplavko y Y. Yakymenko, Eds., en Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Woodhead Publishing, 2020, pp. 161-216. doi: 10.1016/B978-0-12-818835-4.00005-5.
- [20] Y. Poplavko y Y. Yakymenko, «5 - Piezoelectricity», en *Functional Dielectrics for Electronics*, Y. Poplavko y Y. Yakymenko, Eds., en Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Woodhead Publishing, 2020, pp. 161-216. doi: 10.1016/B978-0-12-818835-4.00005-5.
- [21] X. Li, Y. Wang, T. He, Q. Hu, y Y. Yang, «Preparation of PVDF flexible piezoelectric film with high β -phase content by matching solvent dipole moment and crystallization temperature», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, n.º 22, pp. 20174-20180, nov. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-02400-y.
- [22] G. Kalimuldina *et al.*, «A Review of Piezoelectric PVDF Film by Electrospinning and Its Applications», *Sensors*, vol. 20, n.º 18, p. 5214, sep. 2020, doi: 10.3390/s20185214.
- [23] Y. Jiang, Y. Deng, y H. Qi, «Microstructure Dependence of Output Performance in Flexible PVDF Piezoelectric Nanogenerators», *Polymers*, vol. 13, n.º 19, p. 3252, sep. 2021, doi: 10.3390/polym13193252.
- [24] G. Prasad *et al.*, «Enhancement of solvent uptake in porous PVDF nanofibers derived by a water-mediated electrospinning technique», *J. Mater. Sci.*, vol. 7, n.º 2, pp. 244-253, mar. 2021, doi: 10.1016/j.jmat.2020.05.004.
- [25] J. C. Lötters, W. Olthuis, P. H. Veltink, y P. Bergveld, «The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications», *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 7, n.º 3, p. 145, sep. 1997, doi: 10.1088/0960-1317/7/3/017.
- [26] Y. G. Kim, N. Lim, J. Kim, C. Kim, J. Lee, y K.-H. Kwon, «Study on the surface energy characteristics of polydimethylsiloxane (PDMS) films modified by C₄F₈/O₂/Ar plasma treatment», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 477, pp. 198-203, may 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.11.009.
- [27] K. Daliri, K. Pfannkuche, y B. Garipcan, «Effects of physicochemical properties of polyacrylamide (PAA) and (polydimethylsiloxane) PDMS on cardiac cell behavior», *Soft Matter*, vol. 17, n.º 5, pp. 1156-1172, 2021, doi: 10.1039/D0SM01986K.
- [28] C. F. Perdomo, E. R. Figueroa, y J. R. Paez, «BaTiO₃ OBTENIDO POR EL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN BaTiO₃ OBTAINED BY COPRECIPITATION METHOD», p. 8, 2008.
- [29] M. Chakraborty y M. S. J. Hashmi, «Graphene as a Material – An Overview of Its Properties and Characteristics and Development Potential for Practical Applications», en *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2018. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.10319-4.
- [30] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, y R. J. Young, «Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites», *Prog. Mater. Sci.*, vol. 90, pp. 75-127, oct. 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
- [31] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, y L. Sun, «Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites», *Nano Mater. Sci.*, vol. 1, n.º 1, pp. 31-47, mar. 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004.
- [32] A. Adetayo y D. Runsewe, «Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review», *Open J. Compos. Mater.*, vol. 9, n.º 2, Art. n.º 2, mar. 2019, doi: 10.4236/ojcm.2019.92012.



- [33] J. Hölzl, F. K. Schulte, y H. Wagner, Eds., *Solid Surface Physics*, vol. 85. en Springer Tracts in Modern Physics, vol. 85. Berlin, Heidelberg: Springer, 1979. doi: 10.1007/BFb0048918.
- [34] «B1: Workfunction Values (Reference Table)», Chemistry LibreTexts. Accedido: 1 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: [https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Bulk_Properties/B1%3A_Workfunction_Values_\(Reference_Table\)](https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Bulk_Properties/B1%3A_Workfunction_Values_(Reference_Table))
- [35] N. H. Rased, B. Vengadaesvaran, S. R. S. Raihan, y N. A. Rahim, «Chapter 6 - Introduction to solar energy and its conversion into electrical energy by using dye-sensitized solar cells», en *Energy Materials*, S. J. Dhoble, N. T. Kalyani, B. Vengadaesvaran, y A. Kariem Arof, Eds., Elsevier, 2021, pp. 139-178. doi: 10.1016/B978-0-12-823710-6.00006-6.
- [36] A. Mishra, N. Bhatt, y A. K. Bajpai, «Chapter 12 - Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications», en *Nanomaterials-Based Coatings*, P. Nguyen Tri, S. Rtimi, y C. M. Ouellet Plamondon, Eds., en Micro and Nano Technologies. , Elsevier, 2019, pp. 397-424. doi: 10.1016/B978-0-12-815884-5.00012-0.
- [37] «een3106.pdf». Accedido: 26 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://missinglilo.files.wordpress.com/2012/04/een3106.pdf>
- [38] «LCR-Measurement-Primer.pdf». Accedido: 30 de mayo de 2022. [En línea]. Disponible en: <http://www.componentsengineering.com/wp-content/uploads/pdfs/LCR-Measurement-Primer.pdf>
- [39] «Voigtländer - 2015 - Scanning Probe Microscopy Atomic Force Microscopy.pdf».
- [40] «Microscopio (SEM)». Accedido: 8 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.biologiasur.org/index.php/microscopio-sem>
- [41] «Mohammed y Abdullah - SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM) A REVIEW.pdf». Accedido: 8 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://fluidas.ro/hervex/proceedings2018/77-85.pdf>
- [42] J. Otero y V. Cano, *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones*. 2015. doi: 10.13140/RG.2.1.5015.5362.
- [43] P. Larkin, «Introduction», en *Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2011, pp. 1-5. doi: 10.1016/B978-0-12-386984-5.10001-1.
- [44] A. Dutta, «Chapter 4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy», en *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, y R. K. Mishra, Eds., en Micro and Nano Technologies. , Elsevier, 2017, pp. 73-93. doi: 10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2.
- [45] M. Sohail *et al.*, «Modified and improved Hummer's synthesis of graphene oxide for capacitors applications», *Mod. Electron. Mater.*, vol. 3, n.º 3, pp. 110-116, sep. 2017, doi: 10.1016/j.moem.2017.07.002.
- [46] M. Karimi-Jafari, K. Kowal, E. Ul-Haq, y S. A. M. Tofail, «3.22 Spark Plasma Sintering of Lead-Free Ferroelectric Ceramic Layers», en *Comprehensive Materials Finishing*, M. Hashmi, Ed., Oxford: Elsevier, 2017, pp. 347-357. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.09203-1.
- [47] C.-C. Li, S.-J. Chang, J.-T. Lee, y W.-S. Liao, «Efficient hydroxylation of BaTiO₃ nanoparticles by using hydrogen peroxide», *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 361, n.º 1, pp. 143-149, may 2010, doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.03.027.
- [48] N. Zamperlin, A. Bottacini, E. Callone, A. Pegoretti, M. Fontana, y S. Dirè, «Barium Titanate Functionalization with Organosilanes: Effect on Particle Compatibility and Permittivity in Nanocomposites», *Molecules*, vol. 27, n.º 19, Art. n.º 19, ene. 2022, doi: 10.3390/molecules27196499.



- [49] M. D. Toomey, K. Gao, G. P. Mendis, E. B. Slamovich, y J. A. Howarter, «Hydrothermal Synthesis and Processing of Barium Titanate Nanoparticles Embedded in Polymer Films», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n.º 51, pp. 28640-28646, dic. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b10282.
- [50] Q. Cuenca, M. Yazdani-Pedram, y H. Aguilar-Bolados, «Electrical Properties of Polyetherimide-Based Nanocomposites Filled with Reduced Graphene Oxide and Graphene Oxide-Barium Titanate-Based Hybrid Nanoparticles», *Polymers*, vol. 14, p. 4266, oct. 2022, doi: 10.3390/polym14204266.
- [51] F. He, J. Fan, D. Ma, L. Zhang, C. Leung, y H. L. Chan, «The attachment of Fe₃O₄ nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding», *Carbon*, vol. 48, n.º 11, pp. 3139-3144, sep. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.04.052.
- [52] G. Aktas Eken y M. Hayri Acar, «Chapter 9 - PVDF-based shape memory materials», en *Opportunities for Fluoropolymers*, B. Ameduri y S. Fomin, Eds., en *Progress in Fluorine Science.*, Elsevier, 2020, pp. 247-274. doi: 10.1016/B978-0-12-821966-9.00009-2.
- [53] D. R. Cooper *et al.*, «Experimental Review of Graphene», *ISRN Condens. Matter Phys.*, vol. 2012, pp. 1-56, abr. 2012, doi: 10.5402/2012/501686.
- [54] S. N. Alam, N. Sharma, y L. Kumar, «Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*», *Graphene*, vol. 6, n.º 1, Art. n.º 1, ene. 2017, doi: 10.4236/graphene.2017.61001.
- [55] S. Eigler y A. Hirsch, «Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, n.º 30, pp. 7720-7738, jul. 2014, doi: 10.1002/anie.201402780.
- [56] M. Soni, M. Malla, y A. Mishra, «A-Site Substituted BaTiO₃: Analysis of Structural, Optical, Ferroelectric and Dielectric Nature», *J. Mol. Eng. Mater.*, oct. 2020, doi: 10.1142/S2251237320500045.
- [57] R. Zafar y N. Gupta, «Pre-processing of BaTiO₃ nanofillers in improving dielectric response of epoxy nanocomposites at higher filler concentrations», *2017 IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom. CEIDP*, pp. 477-480, oct. 2017, doi: 10.1109/CEIDP.2017.8257560.
- [58] «Larkin - 2011 - Introduction.pdf».
- [59] M. Singh, B. Yadav, A. Ranjan, M. Kaur, y S. K. Gupta, «Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor», *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 241, oct. 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.10.018.
- [60] A. Atta y E. Abdeltwab, «Influence of Ion Irradiation on the Surface Properties of Silver-Coated Flexible PDMS Polymeric Films», *Braz. J. Phys.*, vol. 52, p. 3, feb. 2022, doi: 10.1007/s13538-021-01011-5.