

PREPARACIÓN DE COMPÓSITOS PIEZOELÉCTRICOS DE $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$

V. Corral Flores^{1,3*}, R. J. Sáenz Hernández², C. Leyva Porras³, D. Bueno Baqués³,
R. Ibarra Gómez³

^{1*} Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coah. 25100
México. veronica.corral@cimav.edu.mx

² Instituto Tecnológico de Chihuahua. Av. Tecnológico 2909, Chihuahua, Chih. 31310 México.

³ Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial
Chihuahua, Chihuahua, Chih. 31109 México.

Se prepararon compósitos de partículas de titanato de bario (BaTiO_3) inmersas en una matriz de polifluoruro de vinilideno (PVDF), en proporciones de 15, 25 y 35% en volumen. Las partículas de BaTiO_3 se sintetizaron por la técnica de sol gel, sinterizando a 700°C, comprobándose la formación de la fase pura mediante difracción de rayos X. El tamaño de las partículas se observó por microscopía electrónica de transmisión, siendo el tamaño promedio entre ~40 y ~100 nm en el polvo sinterizado durante 30 minutos y 24 horas, respectivamente. Los compósitos se prepararon mediante la adición del BaTiO_3 a una solución de PVDF en dimetil formamida, dispersándolo por ultrasonido. Se conformaron láminas delgadas del compósito por prensado en caliente y se hicieron contactos eléctricos a las muestras mediante deposición de oro. Las muestras se polarizaron eléctricamente aplicando un campo eléctrico constante de 6 V/ μm . La polarización remanente aumentó con el contenido de BaTiO_3 , siendo el polvo sinterizado durante 4 horas el que mostró los mejores resultados debido a que se polarizó por más tiempo, obteniéndose un valor de polarización remanente de 7.264 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bajo un campo aplicado de 10 V/ μm .

Introducción

La piezoelectricidad es una propiedad de acoplamiento que se observa como una generación de voltaje cuando el material es deformado mecánicamente, o en el sentido inverso, el material se deforma a causa de un campo eléctrico aplicado [1]. El titanato de bario (BaTiO_3) es un cerámico piezoeléctrico utilizado en sensores y actuadores que posee una elevada constante piezoeléctrica d_{33} . Sin embargo, presenta las características típicas de un cerámico, como lo es su fragilidad. El fluoruro de polivinilideno (PVDF) también es un material piezoeléctrico, con la ventaja de una alta resistencia mecánica. Aunque la constante d_{33} es menor en el PVDF que en los cerámicos piezoeléctricos, los compósitos piezoeléctricos que comprenden una fase cerámica y una polimérica presentan ventajas sobre los materiales de partida. Los compósitos poseen buenas propiedades mecánicas, pueden conformarse en láminas delgadas o geometrías complejas, conservando la piezoelectricidad de ambas fases [2].

En el presente trabajo se prepararon compósitos de partículas de titanato de bario inmersas en una matriz de PVDF, en diferentes proporciones. El tamaño de partícula del BaTiO_3 se modificó variando el tiempo de sinterización, con el fin de estudiar la influencia del tamaño y proporción de la fase cerámica en la polarización eléctrica.

Sección Experimental

Se prepararon compósitos de partículas de titanato de bario inmersas en una matriz de PVDF, en proporciones de 15, 25 y 35% en volumen de la fase cerámica. Las partículas de BaTiO_3 se sintetizaron por la técnica de sol gel, partiendo de butóxido de titanio y

acetato de bario, en presencia de ácidos acético y esteárico. El gel formado se secó a 110°C y se calcinó a 700°C, variando el tiempo de sinterización para obtener diferente tamaño de partícula. La formación de la fase pura se comprobó mediante difracción de rayos X. El tamaño de las partículas se observó también por medio de microscopía electrónica de transmisión.

El PVDF se disolvió en dimetil formamida en una relación volumétrica 1:25. Los compósitos se prepararon mediante la adición de las partículas de BaTiO₃ a la solución de PVDF, dejando la mezcla durante 4 horas en ultrasonido. Una vez evaporado el solvente, se conformaron láminas delgadas del compósito mediante prensado en caliente, colocándolo entre dos placas de aluminio a una temperatura de 200°C durante 20 minutos bajo una presión constante de 3 ton. Se hicieron contactos eléctricos en ambas caras de las muestras mediante deposición de oro.

Las muestras se polarizaron eléctricamente mediante la aplicación de un campo eléctrico constante de 6 V/μm, siguiendo el siguiente procedimiento: el campo eléctrico se aplica cuando la muestra se encuentra a 135°C, por encima de la temperatura de Curie de la fase cerámica; luego se deja que baje la temperatura del baño hasta 110°C y se mantiene así durante 30 minutos, con el campo aplicado. El campo se apaga entonces para dejar la muestra enfriar hasta temperatura ambiente, evitando así que la fase polimérica se polarice en el mismo sentido de la fase cerámica [3].

Resultados y Discusión

La forma y tamaño de las partículas de BaTiO₃ se estudiaron por microscopía electrónica de transmisión (MET). El tamaño más pequeño obtenido fue de ~40 nm en el polvo sinterizado durante 30 minutos, mientras que el mayor tamaño se obtuvo en polvos sinterizados durante 24 horas, siendo éste de aproximadamente ~100 nm. La figura 1 muestra una fotografía obtenida del MET, del BaTiO₃ sinterizado por 24 horas a 700 °C. Puede observarse que las partículas tienen forma de hojuelas delgadas con bordes redondeados. Mediante un analizador de tamaño de partícula (Mastersizer 2000) se encontró que las partículas se encuentran aglomeradas formando clusters de hasta casi 20 micras, sin embargo, los aglomerados desaparecieron casi por completo al dejar la muestra en un baño de ultrasonido por varias horas.

La fig. 2 muestra los patrones de difracción obtenidos del BaTiO₃ sinterizado por 24 horas a 700°C, el PVDF puro, y los tres compósitos del mismo BaTiO₃. Tanto los compósitos como la película de PVDF puro se prepararon por prensado en caliente. Como puede observarse, los picos característicos del BaTiO₃ predominan en los difractogramas de los compósitos, debido a que las partículas cerámicas entran en las redes cristalinas de las moléculas poliméricas, distorsionándolas.

El coeficiente piezoeléctrico d_{33} se obtuvo de un piezotester una vez que las muestras fueron polarizadas durante 30 minutos, a excepción de la que fue preparada con titanato de bario sinterizado por 4 horas, que se polarizó durante 24 horas. Los datos se presentan en la Tabla 1. El campo eléctrico reportado es el campo máximo antes de provocar un corto circuito a las muestras. Como puede observarse, el mayor valor de coeficiente d_{33} fue obtenido en la muestra que se polarizó por más tiempo. En general los valores de coeficiente piezoeléctrico fueron superiores a los reportados por C. J.

Dias y colaboradores [4] para compósitos de PZT-PVDF, aun cuando el cerámico PZT posee un coeficiente d_{33} aproximadamente 2 veces mayor al del BaTiO_3 .

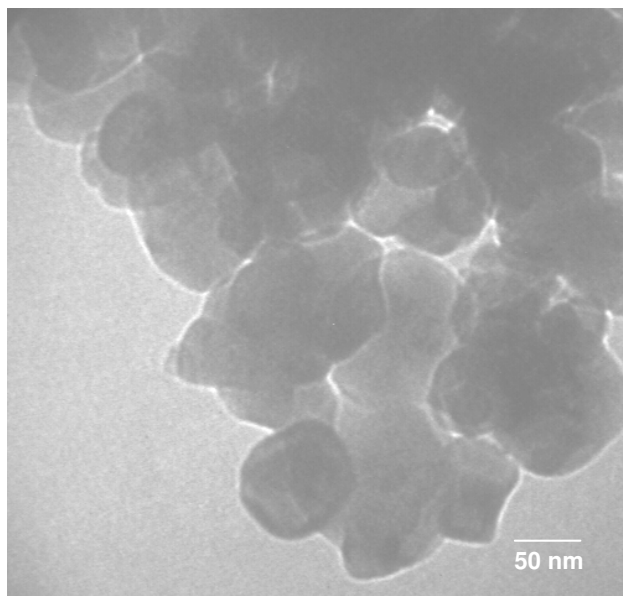


Figura 1. Fotomicrografía obtenida en el microscopio electrónico de transmisión del BaTiO_3 sinterizado por 24 horas a 700°C .

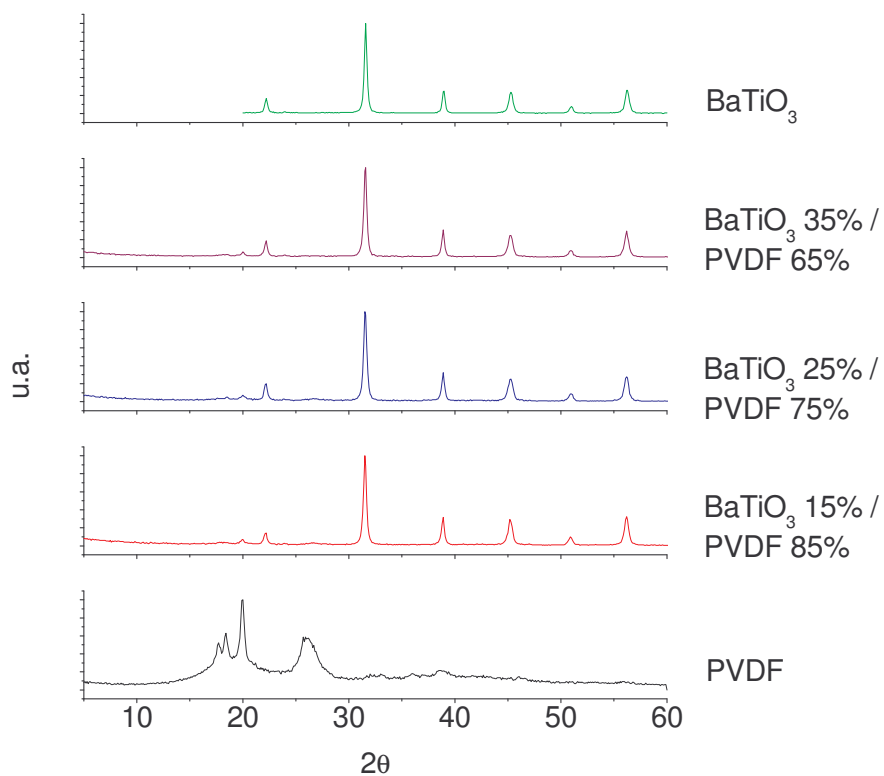


Figura 2. Patrones de difracción de los materiales de partida y de los compósitos.

Tabla 1. Coeficiente piezoelectrico d_{33} de las muestras preparadas con 25% en volumen de BaTiO₃.

Tiempo de sinterización del BaTiO ₃	d_{33} (pC/N)	E (V/ μ m)
30 minutos	5	9.97
4 horas	12.4	14.20
24 horas	7	14.05
PVDF	5	47.35

Se midieron curvas de histéresis eléctrica en una estación de trabajo Radiant, variando el voltaje aplicado a las muestras y la duración del pulso. En general, la polarización remanente aumentó con el contenido de BaTiO₃; para las muestras con 15, 25 y 35% de BaTiO₃ sinterizado durante 24 horas, los valores de polarización remanente fueron 0.057, 0.383 y 0.602 μ C/cm² respectivamente, medidos bajo un voltaje aplicado de 500V por 2 seg. También se observó que al aumentar la duración del pulso, la polarización aumentaba proporcionalmente. La figura 3 muestra una curva de histéresis eléctrica del compuesto con 25% de BaTiO₃ sinterizado por 4 horas, medida a 1000V por 4 seg. Como se puede observar, la muestra no alcanza un nivel de saturación, esto indica que se requiere de un mayor campo eléctrico para alinear todos los dominios eléctricos en la misma dirección. Sin embargo, al aplicar campos mayores se provocó un corto circuito en las muestras.

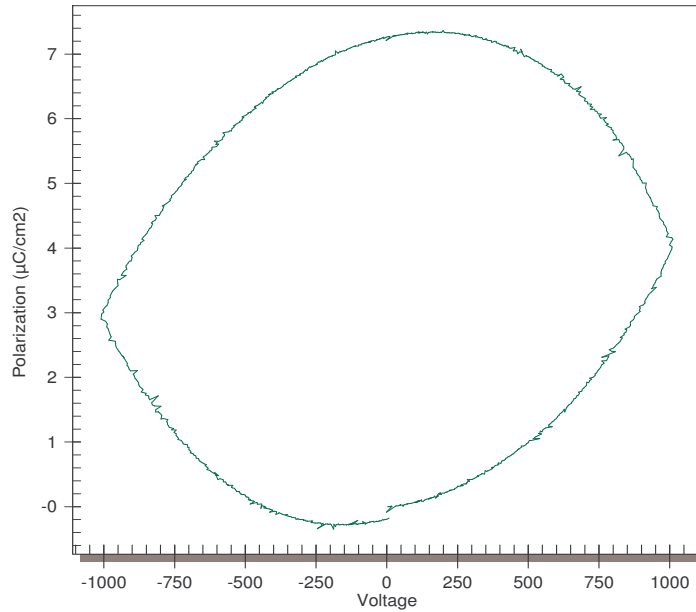


Figura 3. Curva de histéresis eléctrica de la muestra con 25% de BaTiO₃ sinterizado por 4 horas.

La figura 4 muestra un estudio comparativo para determinar el efecto del tiempo de sinterización del BaTiO₃. Se analizaron muestras con 25% de fase cerámica, sinterizada a 700°C durante 30 minutos, 4 horas y 24 horas. También se incluyeron los datos de una muestra no polarizada y del PVDF puro, preparado y polarizado en iguales condiciones que el resto de las muestras. El compuesto preparado con titanato de bario sinterizado durante 4 horas alcanzó los mayores valores de polarización remanente, siendo ésta de 7.264 μ C/cm² bajo un campo aplicado de 10 V/ μ m, lo cual es consistente con el valor de coeficiente d_{33} , dado que dicha muestra se polarizó por un período de tiempo más prolongado que el resto de las muestras. A su vez la muestra conteniendo BaTiO₃

sinterizado por 24 horas mostró mejores resultados que la muestra preparada con polvos sinterizados por 30 minutos. La muestra no polarizada muestra un comportamiento muy similar al PVDF puro, cuya polarización remanente es un orden de magnitud más baja que la de los compósitos. Esto indica que el proceso de polarización eléctrica previo a la medición de histéresis es efectivo para polarizar las partículas cerámicas, sin polarizar la fase polimérica. Es evidente entonces que la polarización remanente alcanzada por los compósitos se debe en gran medida a las inclusiones cerámicas, por lo que el proceso de polarización es un factor decisivo en el mejoramiento de las propiedades ferroeléctricas del material.

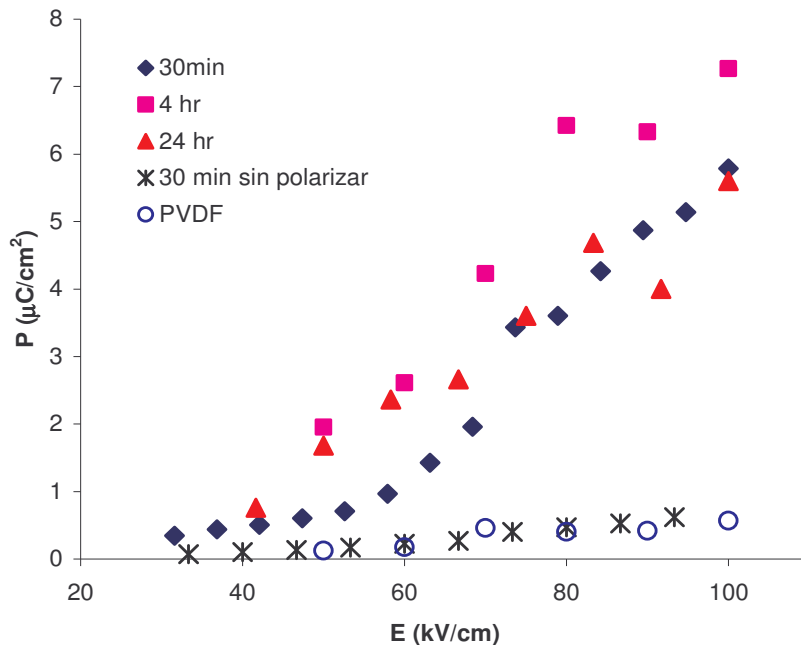


Figura 4. Polarización remanente en función del campo eléctrico aplicado.

Conclusiones

Se prepararon compósitos de BaTiO₃ y PVDF en diferentes proporciones, variando también el tamaño de partícula de la fase cerámica. Las muestras fueron conformadas en películas delgadas mediante prensado en caliente. La polarización remanente de los compósitos aumentó con el contenido de BaTiO₃. Muestras preparadas con BaTiO₃ sinterizado por 4 horas a 700°C mostraron los mejores resultados de polarización remanente, mientras que una muestra no polarizada tiene una polarización remanente tan baja como el PVDF puro.

Referencias

- [1] Myer Kutz in *Handbook of Materials Selection*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002
- [2] Mel Schwartz in *Encyclopedia of Smart Materials*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 2002
- [3] H. L. W. Chan, W. K. Chan, Y. Zhang, C. L. Choy. *IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation*, 1998, 5, 4, 505
- [4] C. J. Dias and D. K. Das-Gupta. *IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation*, 1996, 3, 5, 706