



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Obtención De Nanopartículas De Titanato De Bario Sobre Fibras De Carbono Para Material Compuesto De Matriz Termoestable

Angello Mario Martínez Crocker

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Mecánica y mecatrónica

Bogotá, Colombia

2019

Obtención De Nanopartículas De Titanato De Bario Sobre Fibras De Carbono Para Material Compuesto De Matriz Termoestable

Angello Mario Martínez Crocker

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Mecánica

Directora:

(PhD.) Helia Bibiana León Molina

Codirector:

(PhD.) José de Jesús Kú Herrera

Línea de Investigación:

Ingeniería de materiales y procesos de manufactura

Grupo de Investigación:

Ciencia de Materiales y Superficies

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento mecánica y mecatrónica

Bogotá, Colombia

2019

Piu avanti Ancora

A mi mamá y mi tía Pao, quienes siempre me han apoyado, a mi profesora y directora Helia Bibiana León quien me brindó la oportunidad de sentir la vida de investigador en uno de los mejores lugares de México.

También, sin olvidar, a aquellos seres que me han acompañado sin decir palabras, sólo miradas...

Salta, ya aparecerá el suelo.

Agradecimientos

El autor expresa sus agradecimientos a:

- Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por permitirme desarrollar la parte experimental de este proyecto.
- Se agradece el apoyo brindado por el CONACYT al proyecto 299124 de consolidación del “Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG)”. Al Lic. Jesús Alfonso Mercado Silva y Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez del LNMG por su apoyo técnico.
- Se agradece el apoyo brindado por el CONACYT al proyecto 299092 “Laboratorio Nacional en Innovación y Desarrollo de Materiales Ligeros para la Industria Automotriz- LANIAUTO: consolidación de capacidades científicas, tecnológicas y de servicios”.
- A mis asesores, Dr. José de Jesús Kú Herrera y Dra. Helia Bibiana León, por su confianza, paciencia y orientación en el desarrollo del proyecto.
- A los sinodales John Jairo Olaya Flórez, Oscar Javier Suárez García, del departamento de ingeniería mecánica y mecatrónica de la Universidad Nacional de Colombia, por sus comentarios y observaciones realizados en este trabajo.
- Al Departamento de Síntesis de Polímeros; Dr. Gustavo Soria Arguello por su orientación y apoyo al permitirme utilizar los equipos para las modificaciones superficiales.
- Al Departamento de Caracterización Química; M.C. María del Rosario Rangel Ramírez, M.C. Jesús Guadalupe Quinoz López e Ing. Josué de Jesús Campos Oyervides por su apoyo en las caracterizaciones mecánicas y superficiales.
- Al Departamento de Energía del Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI); Dr. Carlos Rubio González y Dr. Julio Alejandro Rodríguez González por su apoyo y disponibilidad para realizar las pruebas de respuesta piezoeléctrica.
- A la Dra. Graciela Morales y a mi compañero William Cáceres por orientarme en el desarrollo experimental

Este proyecto fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del Proyecto de Ciencia Básica No. 288682.

Contenido

Resumen	VII
Abstract	VIII
Lista de Figuras	IX
Lista de tablas.....	XII
Introducción	1
Justificación.....	2
1 Antecedentes	4
1.1 Materiales jerárquicos multifuncionales	4
1.2 Dióxido de titanio	6
1.3 Titanato de bario.....	8
1.4 Métodos de síntesis de TiO_2 y BaTiO_3 sobre superficies flexibles.....	12
2 Objetivos	18
2.1 Objetivo general	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3 Hipótesis	19
4 Desarrollo experimental	20
4.1 Modificación superficial de fibras de carbono.....	20
4.2 Síntesis de TiO_2 y BaTiO_3 sobre fibras de carbono.....	22
4.2.1 Obtención de TiO_2	22
4.2.2 Obtención de BaTiO_3	25
4.3 Manufactura de los materiales compuestos fotocurables.....	26
4.4 Caracterización.....	29
4.4.1 Caracterización morfológica de las fibras recubiertas con TiO_2 y BaTiO_3 ...	29
4.4.2 Caracterización Físicoquímica	30
4.4.3 Ensayos Mecánicos.....	31
4.4.4 Caracterización piezoeléctrica	32
5 Resultados y discusión.....	33
5.1 Caracterización de las fibras de carbono recubiertas con TiO_2 y BaTiO_3	33
5.1.1 Caracterización morfológica	33
5.1.2 Caracterización físicoquímica	43
5.1.3 Caracterización mecánica a tensión	50

5.2	Caracterización de los compuestos jerárquicos multifuncionales.....	52
5.2.1	Monitoreo <i>in situ</i> de la fotopolimerización de la resina epóxica.....	52
5.2.2	Respuesta piezoeléctrica de los materiales compuesto multifuncionales....	54
6	Conclusiones	59
7	Referencias	61

Resumen

En este trabajo de grado para maestría se presenta la ruta desarrollada para obtener nanopartículas de titanato de bario sobre la superficie de un tejido plano bidireccional de fibras de carbono para desarrollar compuestos jerárquicos de matriz epóxica fotocurada. La síntesis de las nanopartículas se realizó comenzando con la funcionalización de las fibras de carbono por plasma jet utilizando nitrógeno, seguido de 2 etapas solvotérmica asistidas por microondas, en las cuales, la primera etapa se propició la nucleación de titanio en la superficie de las fibras mediante reactivos de isopropóxido de titanio en ácido clorhídrico y propanol, mientras que la segunda etapa se desarrolló el crecimiento de dióxido de titanio con isopropóxido de titanio y tetracloruro de titanio en agua y ácido clorhídrico en relación 1:1, para consecutivamente transformarse en titanato de bario en una etapa solvotérmica con dicloruro de bario e hidróxido de potasio en medio acuoso, esta última etapa se realizó sin asistencia de microondas ya que se requiere un calentamiento mayor y enfocado en la solución. Las fibras de carbono dopadas con titanato de bario constituyeron un compuesto jerárquico protegido con capas de fibra de vidrio y cintas de cobre. En las etapas solvotérmicas se manejaron tiempos de calentamiento y concentración de reactivos. Las nanopartículas sobre las fibras de carbono se caracterizaron morfológicamente por medio de microscopia electrónica de barrido, mientras que la composición y la estructura atómica se caracterizó por difracción de rayos X y espectroscopía Raman. Adicionalmente se observó la resistencia mecánica a tensión en cada etapa de síntesis evidenciando cambios en el módulo de Young y resistencia última, debido a la grafitización de las fibras en ciertas etapas de la síntesis de las nanopartículas y a la relajación de los planos de carbono. En el compuesto manufacturado se monitoreó la polimerización de la resina diglicidiléter de bisfenol A en una reacción tiol-n expuesta a una cámara UV de 300 W por pulgada. Se demostró el cambio de resistividad no lineal es causado por la fotopolimerización gradual de la resina y demás agentes entrecruzantes sobre las fibras de carbono. se finaliza con dos ensayos a flexión cíclica del compuesto jerárquico multifuncional midiendo el voltaje generado (20 mV) y correlacionándolo con la frecuencia de incidencia de carga y deformación (2 y 3 Hz).

Palabras claves: fibras de carbono, nanopartículas de dióxido de titanio, nanopartículas de titanato de bario, compuesto jerárquico multifuncional.

Abstract

In this master's degree work, the developed path to obtain barium titanate nanoparticles on the surface of a bidirectional carbon fiber flat fabric is presented to develop hierarchical compounds of light-cured epoxy matrix. The synthesis of the nanoparticles was carried out beginning with the functionalization of the carbon fibers by jet plasma using nitrogen, followed by 2 microwave-assisted solvothermic stages, in which the first stage was the nucleation of titanium on the surface of the fibers by means of titanium isopropoxide reagents in hydrochloric acid and propanol, while the second stage developed the growth of titanium dioxide with titanium isopropoxide and titanium tetrachloride in water and hydrochloric acid in a ratio of 1:1, to be subsequently converted into titanate. barium in a solvothermic stage with barium dichloride and potassium hydroxide in aqueous medium, this last stage was carried out without the assistance of microwaves since a greater and focused heating is required in the solution. The carbon fibers doped with barium titanate constituted a hierarchical compound protected with layers of glass fiber and copper ribbons. In the solvothermal stages, heating times and reagent concentration were managed. The nanoparticles on the carbon fibers were characterized morphologically by means of scanning electron microscopy, while the composition and atomic structure was characterized by X-ray diffractometry and Raman spectroscopy. Additionally, tensile strength was observed in each synthesis stage, showing changes in the Young's modulus and ultimate strength, due to the graphitization of the fibers in certain stages of the nanoparticle synthesis and the relaxation of the carbon planes. In the manufactured compound, the polymerization of the diglycidyl ether resin of bisphenol A was monitored in a thiol-n reaction exposed to a UV camera of 300 Watts per inch. The change in nonlinear resistivity was demonstrated to be caused by the gradual photopolymerization of the resin and other cross-linking agents on the carbon fibers. it is completed with two cyclical flexion tests of the multifunctional hierarchical compound measuring the generated voltage and correlating it with the frequency of load and deformation incidence.

Key words: carbon fibers, titanium dioxide nanoparticles, barium titanate nanoparticles, multifunctional hierarchical composite.

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1-1 Clasificación de materiales jerárquicos multifuncionales [14].	4
Figura 1-2 Relación de aspecto de radio y fracción de volumen de compuesto. [16]	5
Figura 1-3 Corte longitudinal de modelo de fibra de carbono, elemento piezoeléctrico y matriz epóxica.	5
Figura 1-4 Estructura formas de dióxido de titanio. [20]	6
Figura 1-5 Modos vibracionales Raman para rutilo (TiO_2). [21]	7
Figura 1-6 Datos de TiO_2 de la American Mineralogist Crystal Structure Database. a) Difractometría dióxido de titanio. b) Espectroscopia Raman TiO_2 .	7
Figura 1-7 Modos vibracionales Raman para el titanato de Bario. [34]	11
Figura 1-8 a) Difractometría titanato de bario. b) Espectroscopia Raman BaTiO_3 .	12
Figura 1-9 Esquema funcionalización para TiO_2 . [20]	14
Figura 1-10 Mecanismo de fijación del dióxido de titanio. [40]	16
Figura 1-11 a) Nucleación heterogénea BaTiO_3 b) Nucleación Homogénea BaTiO_3 [42]	17
Figura 4-1 Esquema de lavado Soxhlet para fibras de carbono.	21
Figura 4-2 Esquema plasma tipo Jet.	22
Figura 4-3 Calentamiento para obtención de dióxido de titanio etapa 1.	23
Figura 4-4 Esquema general etapa 1. Obtención de dióxido de titanio.	23
Figura 4-5 Calentamiento etapa 2. Crecimiento de dióxido de titanio.	24
Figura 4-6 Esquema general etapa de crecimiento de dióxido de titanio, etapa 2.	25
Figura 4-7 Calentamiento etapa solvotérmica para transformación del dióxido de titanio en titanato de bario.	26
Figura 4-8 Orden ensamblaje del compuesto multifuncional. La fibra de vidrio en ambos extremos protege la cinta de carbono y los electrodos de cobre.	26

Figura 4-9 Esquema de fotocurado por cámara UV. Un electrómetro se conecta a los electrodos del compuesto y un segundo electrómetro mide la temperatura superficial del montaje. Los electrómetros toman lecturas cada segundo paralelamente.	28
Figura 4-10 Esquema de incidencia de rayos x y ley de Bragg	31
Figura 4-11 Montaje de ensayo a flexión a tres puntos.	32
Figura 5-1 Micrografías de fibras de carbono lavadas por Soxhlet.	34
Figura 5-2 micrografías fibras de carbono etapa 1 crecimiento de TiO_2	35
Figura 5-3 Micrografías etapa 2 crecimiento de dióxido de titanio.	36
Figura 5-4 Micrografías etapa transformación de TiO_2 a $BaTiO_3$ (concentración reducida al 10% de Isopropóxido de titanio y tetracloruro de titanio).	37
Figura 5-5 Micrografía etapa 2 crecimiento de TiO_2	38
Figura 5-6 Flexión fibras de carbono recubiertas con dióxido de titanio.	39
Figura 5-7 Extremos fibra de carbono con recubrimiento de dióxido de titanio	40
Figura 5-8 Micrografías fibras recubiertas con titanato de bario.	41
Figura 5-9 Espesor del recubrimiento de titanato de bario sobre fibras de carbono.	41
Figura 5-10 a) Cinta de carbono recubierta con $BaTiO_3$ b) fibras transversal con $BaTiO_3$ c) recubrimiento en área externa de cinta de carbono d) recubrimiento $BaTiO_3$ área entre fibras de carbono.	42
Figura 5-11 Espectrometría Raman fibras de carbono.	43
<i>Figura 5-12 a) Espectrometría fibra de carbono prístina (negro), fibra funcionalizadas con plasma N_2. (azul.). Fibras tratadas por plasma y con etapa 1 crecimiento de Dióxido de titanio (rojo). b) Acercamiento picos D y G.</i>	44
Figura 5-13 Espectrometría Raman etapa 2 crecimiento de dióxido de titanio.	45
Figura 5-14 a) Espectrometría etapa obtención de Titanato de Bario. B) Acercamiento de espectrometría de etapa obtención de titanato de Bario.	46
Figura 5-15 a) Difractograma fibra de carbono control, funcionalizadas con plasma y tratada por etapa 1 de crecimiento de TiO_2 . b) Acercamiento a región $2\theta = 25^\circ$	47
.Figura 5-16 Difractograma etapa 2 Crecimiento de Dióxido de Titanio.	48

<i>Figura 5-17. Difractograma etapa obtención Titanato de Bario.</i>	49
Figura 5-18 Contraste de difractometrías de BaTiO ₃ obtenido y BaTiO ₃ referencia R110180.9 AMCSD.	50
Figura 5-19 Box plot módulo de Young para las diferentes etapas.	51
Figura 5-20 Box Plot, resistencia máxima a tracción para las diferentes etapas.	52
Figura 5-21 a) Temperatura proceso de fotopolimerización fibra control y fibra dopadas con BaTiO ₃ . b) Resistencia in situ compuesto con fibras de carbono. c) Resistencia in situ compuesto multifuncional con fibras de carbono con nanopartículas de titanato de Bario.	54
Figura 5-22 Caracterización eléctrica de los compuestos jerárquicos. a) velocidad de desplazamiento 1 mm/min. 3 ciclos b) velocidad 5 mm/min 10 ciclos c) velocidad 10 mm/min. 20 ciclos	56
Figura 5-23 Respuesta eléctrica a carga de 62N a diferentes frecuencias. a) 1 Hz (300 ciclos) b) 2Hz (300 ciclos) c) 3 Hz (300 ciclos).....	58

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 3-1 Parámetros cristalográficos dióxido de titanio. [19]	6
Tabla 3-2 Morfologías, precursores y fase de cristal para diferentes métodos hidrotérmicos y solvotérmicos. [26]	8
Tabla 3-3 Estructuras cristalinas BaTiO ₃	10
Tabla 3-4 Corrimientos Raman y sus modos vibracionales para BaTiO ₃	11
Tabla 6-1 Precursores de resina en base a diglicidiléter de bisfenol A en reacción de tiol-n, y respectivas estructuras químicas.	27
Tabla 6-2 Relación molar para valores en moles y gramos para foto polimerización de resina diglicidiléter de bisfenol A en reacción de tiol-n.	28

Introducción

La inspiración basada en estructuras orgánicas y el avance de la tecnología permiten actualmente el desarrollo de nuevos materiales multifuncionales y abre un campo explorado actualmente, que tiene como menester investigar el comportamiento y las nuevas prestaciones de materiales conformados en orden jerárquico [1]. Estos materiales que brindan características mecánicas mejoradas, también resaltan mejoras en propiedades eléctricas, térmicas, ópticas o antibacterianas. Estas propiedades mejoradas y añadidas, en un amplio rango, se desarrollan por medio de nanopartículas distribuidas en una matriz generalmente polimérica [2]. En este orden de ideas, la conformación de materiales multifuncionales jerárquicos es un campo prometedor que permite desarrollar materiales inspirados biológicamente y establecen un nuevo orden en la clasificación de materiales, por tanto, el deseo de obtener capacidades piezoeléctricas, fuera de los límites de los cerámicos tradicionales enfoca la investigación en considerar los compuestos multifuncionales jerárquicos como una opción correcta de investigación y desarrollo. Para esto, se ha considerado que para alcanzar un material jerarquizado se debe alcanzar primero que todo la modificación del refuerzo del material compuesto que permita conferir propiedades piezoeléctricas dentro de las prestaciones de resistencia y ligereza que brinda los materiales compuestos. En otras palabras, el desarrollo de un compuesto polimérico reforzado con fibras parte de las modificaciones a las fibras en si (en este caso fibras de carbono), instaurando la jerarquización de los materiales coexistentes en el material compuesto. En ese sentido, este trabajo de grado, se enfoca en explorar las relaciones de estructura y propiedades que jerarquizan un material constituido por nanopartículas de titanato de bario sobre la superficie de fibras de carbono en un tejido bidireccional que se embeben en una matriz epóxica fotocurada. Las condiciones de síntesis y la obtención de las nanopartículas de BaTiO_3 sobre las fibras de carbono fueron guiadas por los avances de Bowland y Sodano en el desarrollo de nanopartículas de titanato de bario sobre fibras de carbono y a las mejoras en la ruta de síntesis propuestas por el grupo de trabajo del centro de investigación en química aplicada en el departamento de síntesis de polímeros.

Justificación

Los materiales compuestos son una clasificación interesante, que engloba toda mezcla de elementos sin reacción química que producen el mejoramiento en las propiedades del material constitutivo, más allá de las propiedades de los materiales que lo componen. Como ejemplo Materiales como la fibra de vidrio y la fibra de carbono proveen a un material polimérico la capacidad de aumentar su resistencia mecánica, alcanzando magnitudes del orden de las aleaciones metálicas, pero provistos con la ventaja de un bajo peso en comparación con las aleaciones, lo cual, para prestaciones mecánicas brinda mejores valores de relación resistencia-peso [3]. Sin embargo, existen desventajas radicadas en conferir poco o nada a otras propiedades físicas diferentes a las mecánicas.

Los materiales compuestos de matriz polimérica y fibras de carbono como se ha sugerido anteriormente han ido reemplazando a metales y aleaciones como el aluminio y el acero en aplicaciones estructurales, dada su alta resistencia específica [4]. Estos avances se encuentran en la constante evolución en el campo de los materiales, donde se crean diferentes líneas de investigación para mejorar propiedades térmicas, eléctricas, ópticas o para desarrollar propiedades de auto-reparación y auto-sensado [5]. Esto ha sido posible gracias al desarrollo e investigación en nanotecnología, en el campo de los materiales, que, como principal enfoque, emplean nanopartículas embebidas que conciben propiedades interesantes en matrices termoestables o en fibras cerámicas y de origen natural [6]. Este mejoramiento de propiedades recae en nuevos comportamientos del material dopado con partículas de dimensiones nanométricas [7], utilizando estos materiales en diferentes campos industriales, que abarcan aplicaciones desde la construcción de condensadores [8] y equipos de alta tecnología a prótesis y scaffolds con control antimicrobiano para terapias médicas como en el caso de nanopartículas de plata [9] o del quitosan en las gasas médicas [10].

El avance de las propiedades que brindan las nanopartículas aún se debe comprender desde la perspectiva de cómo se encuentran las nanopartículas impregnadas al material y no con la dispersión de estas [9]. Esta idea de enriquecer la superficie de las fibras de carbono de forma controlada es apoyada por el deseo de manufacturar compuestos estructurales con se caractericen por presentar propiedades funcionales diversas, que están presentes de

forma natural en estructuras como el hueso y el bambú. En estos casos las propiedades están correlacionadas no solo a niveles macro sino a escalas micro.

Ejemplos del progreso en materiales multifuncionales tenemos el desarrollo de nanotubos de grafeno que daban respuesta acerca de su integridad estructural por medio de cambios en su resistencia eléctrica, nanopartículas de zinc usadas en terapias médicas para ayudar a la cicatrización de heridas [11] o como material piezoeléctrico [12].

El titanato de bario posee la característica de ser uno de los primeros ferroeléctricos estudiados, posee propiedades de piezoelectricidad y termoelectricidad, propiedades útiles en el desarrollo de condensadores, micrófonos, mecano transductores mecánicos [13], termistores, sensores piroeléctricos y demás instrumentos de medición. Su ferroelectricidad se produce cuando el ion de titanio se desplaza en la red cristalina una determinada distancia y se mantiene en su posición, inclusive sin la aplicación de un campo eléctrico externo, esto le da la posibilidad de guardar información sin la constante aplicación de un campo externo. Estas propiedades, de gran interés, actualmente son estudiadas en la composición de materiales poliméricos con nanopartículas de $BaTiO_3$, y constituirá el estudio más general, al cual este trabajo desea aportar en la caracterización y desarrollo de las nanopartículas de $BaTiO_3$ sobre la superficie de fibras de carbono, con potenciales usos en matrices termoestables, con el fin de que en investigaciones posteriores pueda ser exploradas las propiedades piezoeléctricas que sirvan de indicadores de monitoreo de deformaciones a cargas soportadas por el material compuesto.

1 Antecedentes

1.1 Materiales jerárquicos multifuncionales

Los materiales jerárquicos multifuncionales han tenido un desarrollo relevante en los últimos años, inspirados en estructuras biológicas como el hueso y los troncos de algunas especies vegetales, tienen como objetivo integrar funcionalidades diferentes en un solo arreglo de compuesto llamado compuesto jerárquico multifuncional. Los diferentes tipos de materiales multifuncionales que constituyen los compuestos jerárquicos se evalúan por la respuesta a parámetros como calor, esfuerzo mecánico, acidez, resistencia, capacitancia, o por su naturaleza, moléculas orgánicas o inorgánicas. La clasificación de los materiales jerárquicos multifuncionales se observa en la Figura 1-1.

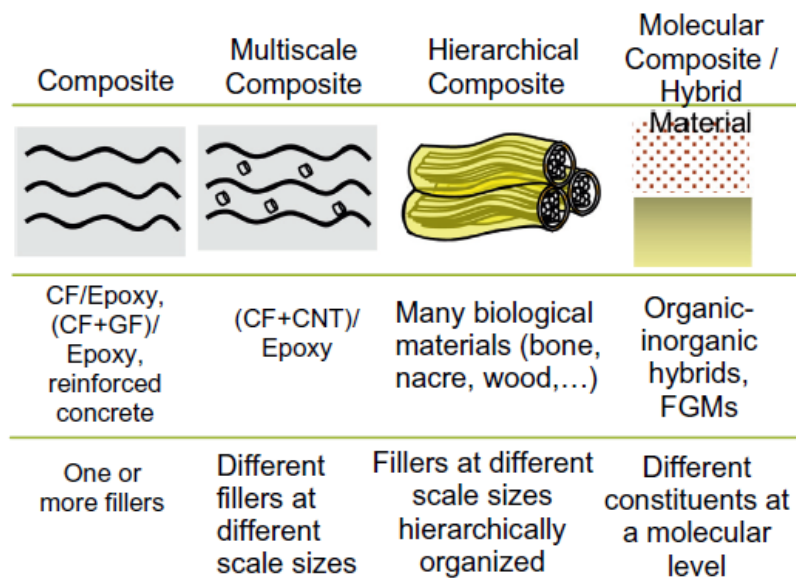


Figura 1-1 Clasificación de materiales jerárquicos multifuncionales [14].

Investigaciones recientes, han desarrollado generadores flexibles de energía a base de carbono y de nanopartículas de titanato de bario. El compuesto jerárquico es capaz de almacenar energía por la deformación de la capa que genera movimientos entre la nanopartículas del compuesto e inducen a almacenar energía mecánica para convertirla en pulsos eléctricos.[15]

Sodano Et al. [16] Determinó un modelo matemático para acoplar la idea de fibras de carbono con recubrimiento piezoeléctrico. El modelo por elementos finitos aproxima la idea de impartir propiedades piezoeléctricas por el recubrimiento de PZT a la fibra de carbono en una matriz de resina epóxica (ver Figura 1-3). Se determinó, además, ya en investigaciones posteriores, la posibilidad de manipular la relación de radio y fracción de volumen del compuesto para dar diferentes respuestas piezoeléctricas. (ver Figura 1-2).

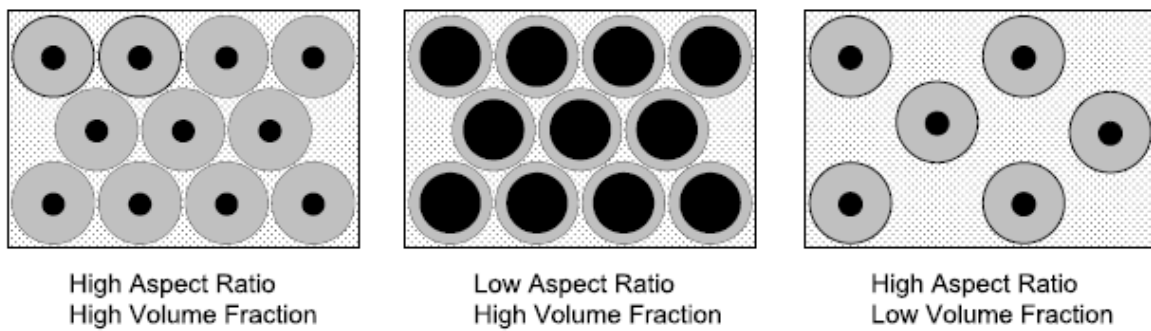


Figura 1-2 Relación de aspecto de radio y fracción de volumen de compuesto. [16]

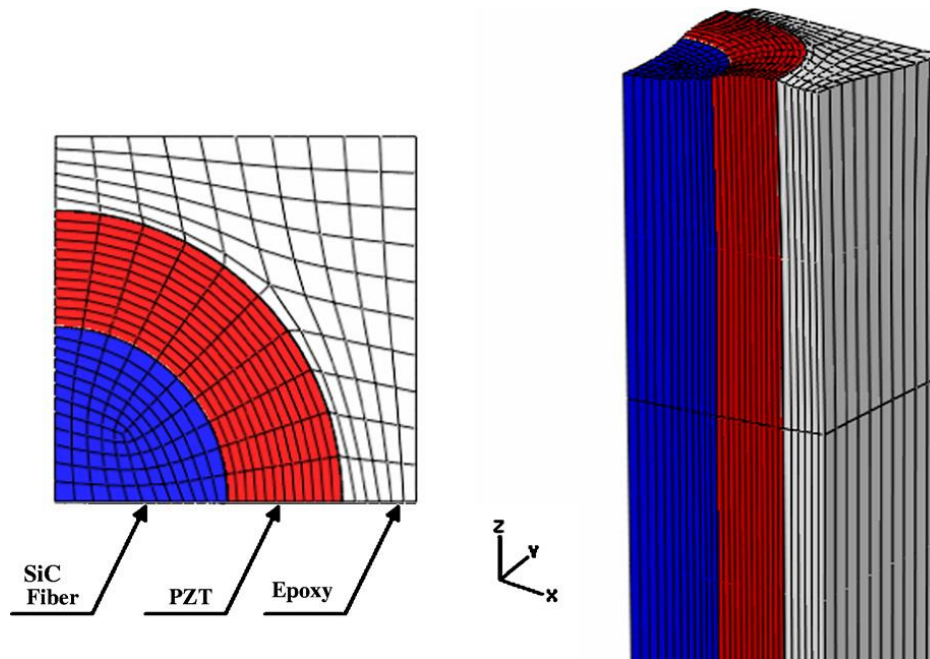


Figura 1-3 Corte longitudinal de modelo de fibra de carbono, elemento piezoeléctrico y matriz epóxica.

El modelo anterior sirvió como base para posteriores desarrollos de materiales jerárquicos multifuncionales. Woongchul Choi Et al. [17] implementó tubos de titanato de bario en vez de esferas en un compuesto de matriz de Polifluoruro de vinilideno obteniendo un aumento en la constante dieléctrica del 800% y un valor de 150% del coeficiente piezoeléctrico. Demostrando la importancia de la estructura jerárquica del material y de la forma de las nanopartículas de titanato de bario.

1.2 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio se presenta en 3 formas minerales, anatasa, rutilo y brookita. La anatasa tiene propiedades fotocatalíticas con la radiación ultravioleta, el rutilo de estructura tetragonal se emplea para pigmentación blanca en pinturas y la brookita, como forma más versátil se utiliza para capacitores y celdas solares [18]. En la Tabla 1-1 se observa los parámetros de red para cada forma mineral del dióxido de titanio y en la Figura 1-4 se presenta la estructura atómica.

Tabla 1-1 Parámetros cristalográficos dióxido de titanio. [19]

	Anatasa	Rutilo	Brookita
Cristalografía	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombica
Celda [Å]	$a = b = 3.79$ $c = 9.51$	$a = b = 4.59$ $c = 2.96$	$a = 9.18$ $b = 5.45$ $c = 5.15$
Grupo espacial	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	$Pcab$

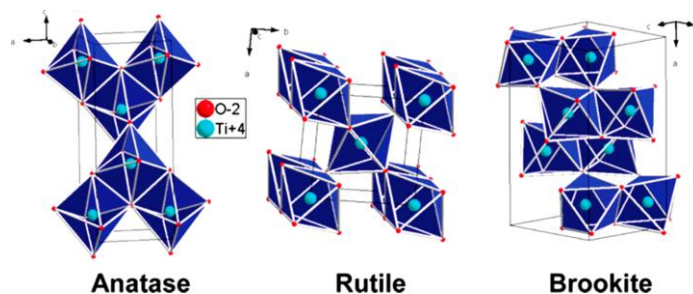


Figura 1-4 Estructura formas de dióxido de titanio. [20]

Los principales planos del dióxido de titanio en forma de rutilo se observan en la Figura 1-6 a) mientras que los modos vibraciones activos en Raman para el dióxido de titanio se encuentran en la Figura 1-6 b). se utiliza la espectroscopia Raman ya que es una técnica que no requiere preparar las muestra, es fácil de realizar y refleja los modos vibraciones que no son visibles en infrarrojo de moléculas con dipolos.

Los modos vibracionales para el dióxido de titanio en forma de rutilo se observan en la Figura 1-5. La asignación del cada modo vibracional está en cada esquema de la figura, así como su movimiento representado por flechas en la dirección del movimiento.

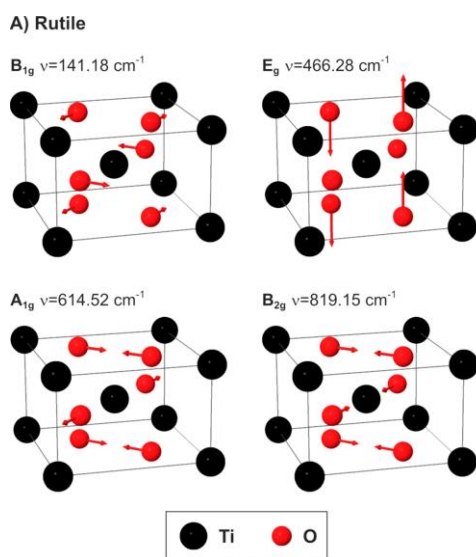


Figura 1-5 Modos vibracionales Raman para rutilo (TiO_2). [21]

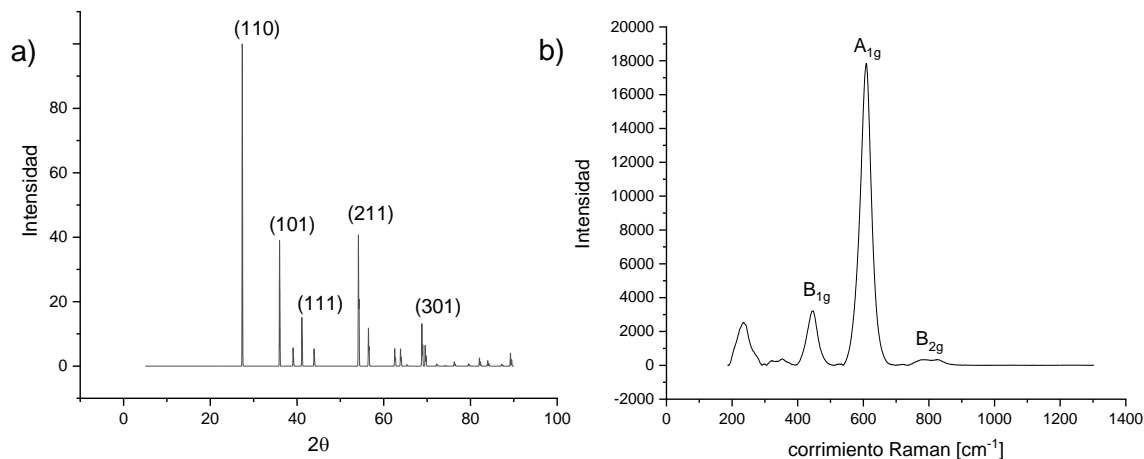


Figura 1-6 Datos de TiO_2 de la American Mineralogist Crystal Structure Database. a) Difractometría dióxido de titanio. b) Espectroscopia Raman TiO_2 .

El dióxido de titanio se aprovecha para fabricar sensores de gas y películas hidrofóbicas[22] [23] . estas propiedades han sido otorgadas en materiales compuestos por rutas de síntesis diversas que emplean precursores como el tetracloruro de titanio o isopropóxido de titanio. En la Tabla 1-2 se muestran los precursores, métodos y las formas de las nanopartículas producidas. Las formas van desde cinturones esferas, tubos y cables. [24] [25]

Tabla 1-2 Morfologías, precursores y fase de cristal para diferentes métodos hidrotérmicos y solvotérmicos. [26]

Ti precursor	product morphology	surfactants or additives	crystal phase ^a	ref
Hydrothermal Methods				
TTIP	irregular	ethanol + HNO ₃	A	6
titanium glycolate	irregular	ammonia	B	71, 73
titanium glycolate	irregular spheres	H ₂ SO ₄	B	81
TTIP	irregular spheres	none	R	109
titanía powder (rutile)	nanotubes	Na ⁺	titanate	112,113
titanate nanotubes	nanotubes	Na ⁺	B	115
titanate nanotubes	nanorods	HNO ₃	A	116
titanía powder	nanosheets	Na ⁺	titanate	118
titanate nanotubes	tetragonal rods	none	A	117
lamellar protonated titanate	several, both elongated and compact	H ⁺	A	119
lamellar protonated titanate	small platelets	HF	A	120
titanate nanotubes	bipyramids, spindles, needles	Li ⁺ , Na ⁺ , or K ⁺	A	121
TiCl ₄	irregular	Cl ⁻ (from HCl or NaCl)	B > R	126
Solvothermal Methods				
titanium butoxide	irregular spheres	1,4-butanediol	A	102
TTIP	irregular particles	none	A	148
titanium <i>tert</i> -butoxide	irregular	none	A	149
TTIP	irregular spheres, small rods	oleic acid	A	150
titanium butoxide	tetragonal bipyramids	oleic acid + NaF	A	151
TiCl ₃ + TiF ₄	irregular	none	A	152
TiCl ₄	faceted crystallites	none	A, A+R	155
amorphous titania powder	small spheres	trifluoroacetic acid	A	159
TiO(acac) ₂	irregular elongated	sodium laurate	B	160
Ti(OBu) ₄	spheres and rods	linoleic acid, NH ₄ HCO ₃	A	162
TiCl ₄ ^f	spherical nanoparticles	benzyl alcohol	A	163,164
TiCl ₄	irregular	poly(1,4-butanediol)	A	166
TTIP	sheets or rhombic	oleylamine, water	A	178

1.3 Titanato de bario

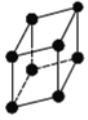
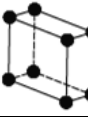
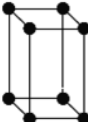
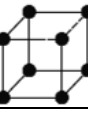
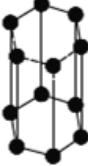
Dada la variedad de materiales encontrados en la naturaleza, existen diversas clasificaciones basadas en las características químicas o físicas, por tanto una clasificación propuesta se refiere a 5 grupos donde encontramos los metales, cerámicos, polímeros, elastómeros y materiales compuestos [3], por lo cual, se puede clasificar al titanato de bario como un material en el grupo de los cerámicos dada su inherente composición de elementos metálicos y no metálicos, otorgando mediante sus enlaces iónicos y covalentes propiedades destacadas como conductividad térmica baja, alta dureza y atenuar otras como la tenacidad y la conductividad térmica.

El descubrimiento del titanato de bario aparentemente fue simultáneo entre países como Estados Unidos, Rusia, Japón y el Reino Unido [27]. Por tanto, Existen diferentes formas convencionales para obtener titanato de bario, siendo una de ellas, una mezcla de óxido de titanio y óxido de bario, esta, se calienta a altas temperaturas formando la composición de BaTiO_3 . El método utiliza enormes cantidades de materiales precursores y produce cantidades grandes de retazos y remanentes, lo cual hace que sea un proceso poco eficiente que necesita enormes cantidades de energía. [28]

La importancia del titanato de bario reside en su estructura, la cual le confiere propiedades ferroeléctricas, fotocatalizadoras, dieléctricas y sobretodo piezoeléctricas que son aprovechadas para conformar capacitores [29] [30], transductores o sensores de temperatura, que van desde la industria hasta aplicaciones biomédicas innovadoras [31]. Esta estructura conocida como Perovskita es estable por las cargas compensadas electrostáticas de los iones que la conforman, y es por medio de un desplazamiento en la posición central de la red cristalina lo que le brinda las propiedades antes mencionadas. [32]

Las propiedades ferroeléctricas están ligadas a la estructura cristalina del compuesto, por tanto, uno de los aspectos positivos del titanato de bario, es la ventaja de tener una estructura tetragonal en temperaturas de 0 a 130°C que confiere capacidades piezoeléctricas. Las diferentes estructuras pueden coexistir en distintas temperaturas lo que marca la intensidad de las propiedades ferroeléctricas del titanato de bario, esto, debido a que como se ha demostrado, pueden coexistir estructuras cúbicas (paraeléctrica) con tetragonales [33]. La Tabla 1-3 se presentan las diferentes estructuras cristalinas principales y la temperatura a la cual se pueden encontrar.

Tabla 1-3 Estructuras cristalinas BaTiO₃.

Estructura cristalina	Temperatura de coexistencia [°C]	Representación grafica	Parámetros
Romboédrica	≤-90		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Ortorrómbica	-90 - 0		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	0 - 130		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbica	130 - 1460		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	≥1460		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$

La estructura cristalina que presenta resaltadas propiedades piezoeléctricas es la tetragonal, los parámetros de la estructura tetragonal con grupo espacial P4mm del BaTiO₃ para \underline{a} y \underline{b} son 4.002 Amstrongs y 4.201 para \underline{c} .

La Figura 1-7 muestra los modos de vibración para el titanato de bario, siendo un total de 12 modos vibracionales activos para Raman. A los desplazamientos de todos los átomos de titanato de bario se le define como modos A₁ y E, mientras que cuando sólo el átomo de oxígeno se desplaza se le denomina modo B₁. La mayoría de modos vibracionales se deben a los movimientos de los átomos de oxígeno ya que los átomos de bario y titanio tienen mayor peso atómico y por ende desarrollan desplazamientos más cortos. La importancia radica, entonces, que existen modos vibracionales como el modo B₁, son modos vibracionales asociados a características no polares de la molécula que son únicamente detectados por espectroscopia Raman. Así pues, si se utilizara la técnica de infrarrojo no

habría la detección de modos vibracionales no polares y no presentaría diferencias la fase cubica y tetragonal del titanato de bario [34]. La Tabla 1-4 muestra los corrimientos Raman para titanato de bario.

Tabla 1-4 Corrimientos Raman y sus modos vibracionales para $BaTiO_3$

Raman (cm^{-1})	36	170	180	180	185	270	305	305	305	518	520	715	720
Modo vibracion al	$E^1(TO)$	$A_1^1(TO)$	$E^2(LO)$	$E^2(TO)$	$A_1^1(LO)$	$A_1^2(TO)$	$E^2(LO)$	$E^3(TO)$	B_1	$E^4(TO)$	$A_1^3(TO)$	$E^4(LO)$	$A^3(TO)$

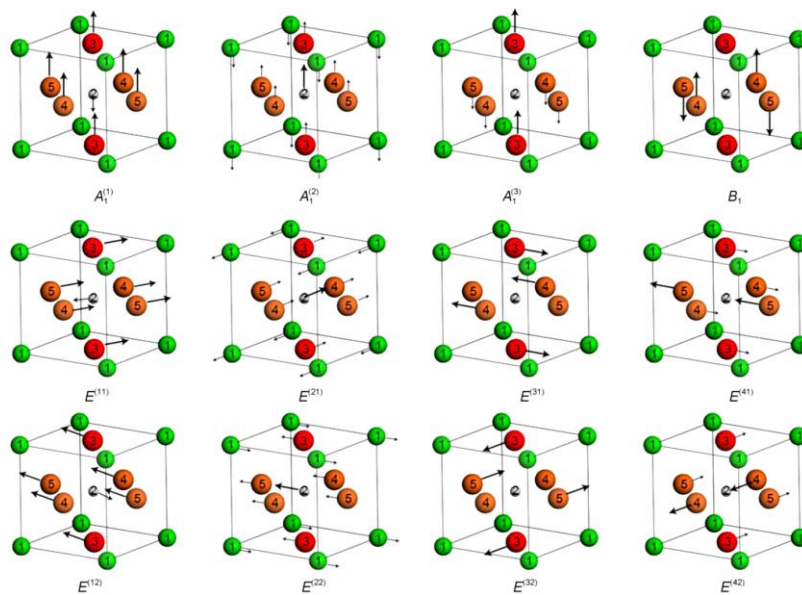


Figura 1-7 Modos vibracionales Raman para el titanato de Bario. [34]

La grafica Figura 1-8 a) muestra el difractograma para el titanato de bario y la Figura 1-8 b) presenta la espectroscopia Raman, ambos de la base de Estructura de cristal mineralogista estadounidense del departamento de geociencias de la universidad de Arizona.

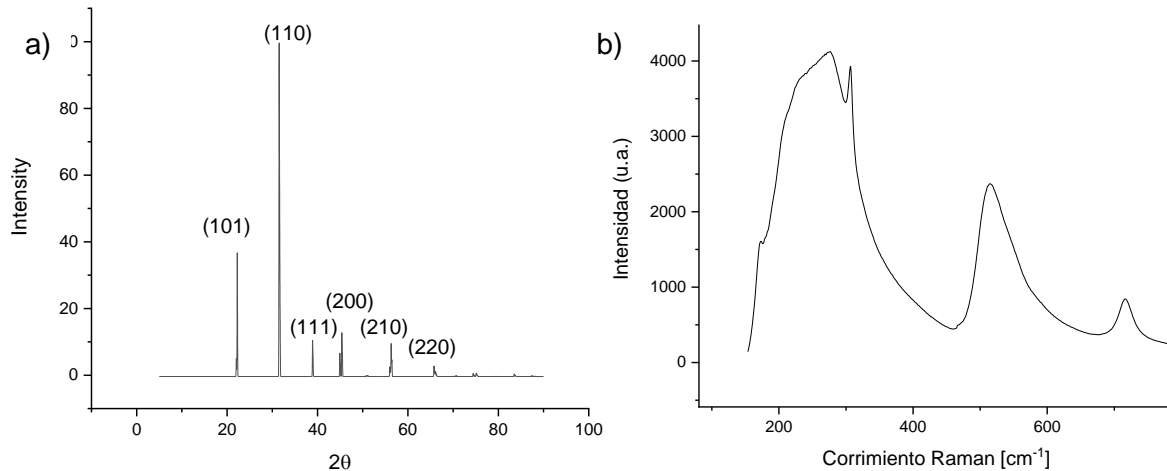


Figura 1-8 a) Difractometría titanato de bario. b) Espectroscopia Raman BaTiO_3 .

1.4 Métodos de síntesis de TiO_2 y BaTiO_3 sobre superficies flexibles

Los métodos de síntesis para obtener titanato de bario generalmente requieren de la obtención previa de dióxido de titanio para saturar la estructura cristalina con átomos de bario y transformarlo a BaTiO_3 . Así, dado que la síntesis como objetivo tiene situar el dióxido de titanio y el titanato de bario en una superficie, los métodos implementados deben corresponder a métodos de bajas temperaturas, especialmente, métodos de reacción solvotérmica y métodos solvotérmicos asistidos por microondas, que no destruyen la fibra. Otros métodos que se han desarrollado son el método Pechini, la obtención por citrato de bario con etilenglicol. [35]

Los anteriores métodos, son eficientes, pero excluyendo las reacciones solvotérmicas, son diseñados para preparar nanopartículas libres y no sobre superficies flexibles, por tanto, antes de realizar un proceso solvotérmico, se debe asegurar que la superficie donde se requiere la deposición y anclaje de las nanopartículas tenga las condiciones necesarias para retenerlas, así, la modificación de la superficie se convierte en un proceso importante que se realiza por medio de ácidos o plasmas. Los ácidos al igual que los plasmas, crean grupos funcionales anclados en la superficie que sirven para retenerlas los átomos de dióxido de titanio y posteriormente el titanato de bario. para esta funcionalización de la

superficie, generalmente se utilizan ácido nítrico y ácido clorhídrico, sin embargo, el ataque por ácidos deteriora la fibra y consecuentemente la resistencia del compuesto jerárquico multifuncional. por otra parte, la opción de utilizar plasmas de oxígeno y nitrógeno producen un daño menor en la fibra [36]. Por otra parte, la funcionalización por plasma importante para modificar la adherencia de la superficie de las fibras de carbono es la que desarrolla los grupos funcionales y el anclaje del dióxido de titanio a la superficie de la fibra de carbono, y posteriormente mantendrá unida la estructura de titanato de bario (ver Figura 1-9).

El método solvotérmico presenta ventajas en que necesita pocos reactivos y bajas temperaturas para obtener transformaciones por difusión (importante para la posterior obtención del titanato de bario), este, se acompaña con un calentamiento por microondas, y se conoce como asistencia por microondas. La relevancia del uso de microondas como fuente de calor es su naturaleza de transferencia de calor y el impacto que tiene en materiales como la fibra de carbono, así, dependiendo de la polaridad, el tipo de enlaces y el tamaño de la molécula puede variar el aumento de la energía del sistema en exposición a las ondas electromagnéticas (de 300 MHz a 350 GHz) [37]. El método solvotérmico define las reacciones químicas que se llevan por medio de soluciones herméticas que se calientan en un envase llamado bomba de digestión o de alta presión. Generalmente el término solvotérmico es reemplazado por hidrotérmico, cuando la solución se realiza en una solución a base de agua.

La ventaja del método solvotérmico asistido por microondas es la capacidad de utilizar el calentamiento producido por la interacción de un campo electromagnético con la resistencia de un elemento dieléctrico a cambiar su posición. Así en un material dieléctrico como el agua o alcoholes como el etanol, el reposicionamiento de los dipolos durante la radiación genera el aumento de temperatura por la absorción de radiación. Para un material conductor la interacción de la radiación y el movimiento libre de los electrones causa un aumento de energía en el sistema, mientras que, para materiales con baja pérdida dieléctrica como el teflón, la radiación atraviesa el material sin generar cambios de energía significativos en el material. Por otra parte, la producción de partículas por reacciones solvotérmicas consume menos tiempo y energía, se omiten pasos de calcinación y de

molienda, y brinda un alto grado de pureza en los elementos sintetizados que rechazan las impurezas y se eliminan con la solución restante. [38]

De otra manera, la transferencia de calor que se realiza por radiación electromagnética, provoca un calentamiento y enfriamiento más rápido en la reacción solvotérmica, lo que produce perfiles de temperatura fáciles de programar y múltiples resultados a cortos tiempos de reacción. [39]

La ruta de obtención de titanato de bario para el presente trabajo, se compondrá de los estudios anteriores de Bowland y Sodano et al [39], al igual que de la investigación y desarrollo de nucleación de dióxido de titanio y reacción solvotérmica de grupo de trabajo del centro de investigación en química aplica (CIQA) [40].

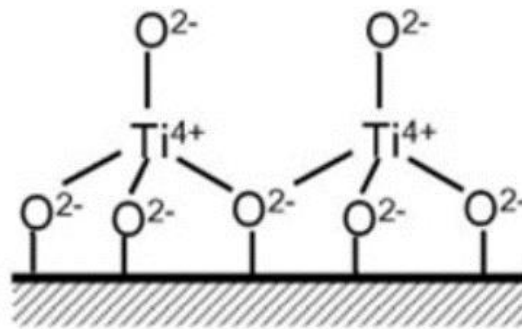


Figura 1-9 Esquema funcionalización para TiO_2 . [20]

Sodano y Bowland obtuvieron una película de titanato de bario en fibras de carbono entrecruzadas IM7 por tres etapas de reacción solvotérmica. Las fibras fueron lavadas por Soxhlet durante 8 horas y funcionalizadas a partir de ácido nítrico a 83°C , aumentando la adhesión del $BaTiO_3$ con la fibra. La funcionalización cumple un rol importante el cual establece que las nanopartículas de titanato de bario no se desprendan de la superficie de la fibra de carbono. Consecutivamente la ruta de obtención pasa a la primera reacción solvotérmica mediante 17 mL de isopropanol y 1.25 mL de isopropóxido de titanio con condiciones de calentamiento de 1 hora y 120°C . posteriormente en la segunda reacción solvotérmica se lleva a cabo con relaciones volumétricas de 2 a 1 de isopropóxido de titanio

y tetracloruro de titanio por 3 horas y 180°C. Finalmente enfriada la solución se lavan la fibras del tejido y se procedió a realizar la última etapa de reacción solvotérmica con cloruro de bario di hidratado 2M, e hidróxido de potasio a 0.1M en solución acuosa por 16 horas a 225°. Por último, las fibras se limpiaron con ácido clorhídrico obteniendo el recubrimiento de titanato de bario sobre la superficie. Se resalta que las investigaciones publicadas hasta la fecha, funcionalizan las fibras por baños de ácidos, para obtener rutas de síntesis para el BaTiO₃. Esta funcionalización fue modificada en el presente trabajo gracias al aporte y la guía del grupo de trabajo en el desarrollo de una funcionalización a partir de plasma en base de nitrógeno. [40]

Teniendo ya las bases de la ruta de obtención de titanato de bario, se describe generalmente los mecanismos de síntesis para el dióxido de titanio y el titanato de bario. para el dióxido de titanio el anclaje se realiza mediante una reacción con hidrolisis acida por isopropóxido de titanio, en esta, el isopropóxido reacciona con el agua de la solución y se produce un producto intermedio de TiO₄C₆H₁₆, luego se produce una condensación por hidrolisis formando una red de titanio amorfo oxidado. Subsiguientemente el oxígeno del producto de titanio se fija a la superficie de la fibra. [40] [41]

El mecanismo por el cual se produce titanato de bario debe controlar la velocidad de difusión y la velocidad de reacción. Inicialmente se describe mediante una reacción de los iones de bario (Ba²⁺) con el dióxido de titanio. el proceso consiste en una difusión de iones hasta completar la transformación del TiO₂ que se volverá cada vez más lenta hasta detener la reacción cuando no exista más dióxido de titanio. el modelo en la Figura 1-10 se observa la síntesis de disolución y precipitación en etapas, siendo la primera de esta, el rompimiento de los enlaces de Ti-O por ataque hidrocatalítico formando hidroxítitanio que reacciona con los iones de bario precipitándose en forma de titanato de bario. A este mecanismo se le conoce como nucleación heterogénea. El segundo mecanismo se le denomina nucleación homogénea que se desarrolla en los núcleos de dióxido de titanio, encapsulándolo y formando un límite de BaTiO₃, el cual disminuye constantemente la rapidez de la reacción. Para obtener uno u otro mecanismo se deben controlar variables como la relación molar de titanio y bario, la temperatura, la acidez de la solución y los tamaños de las partículas. [42]

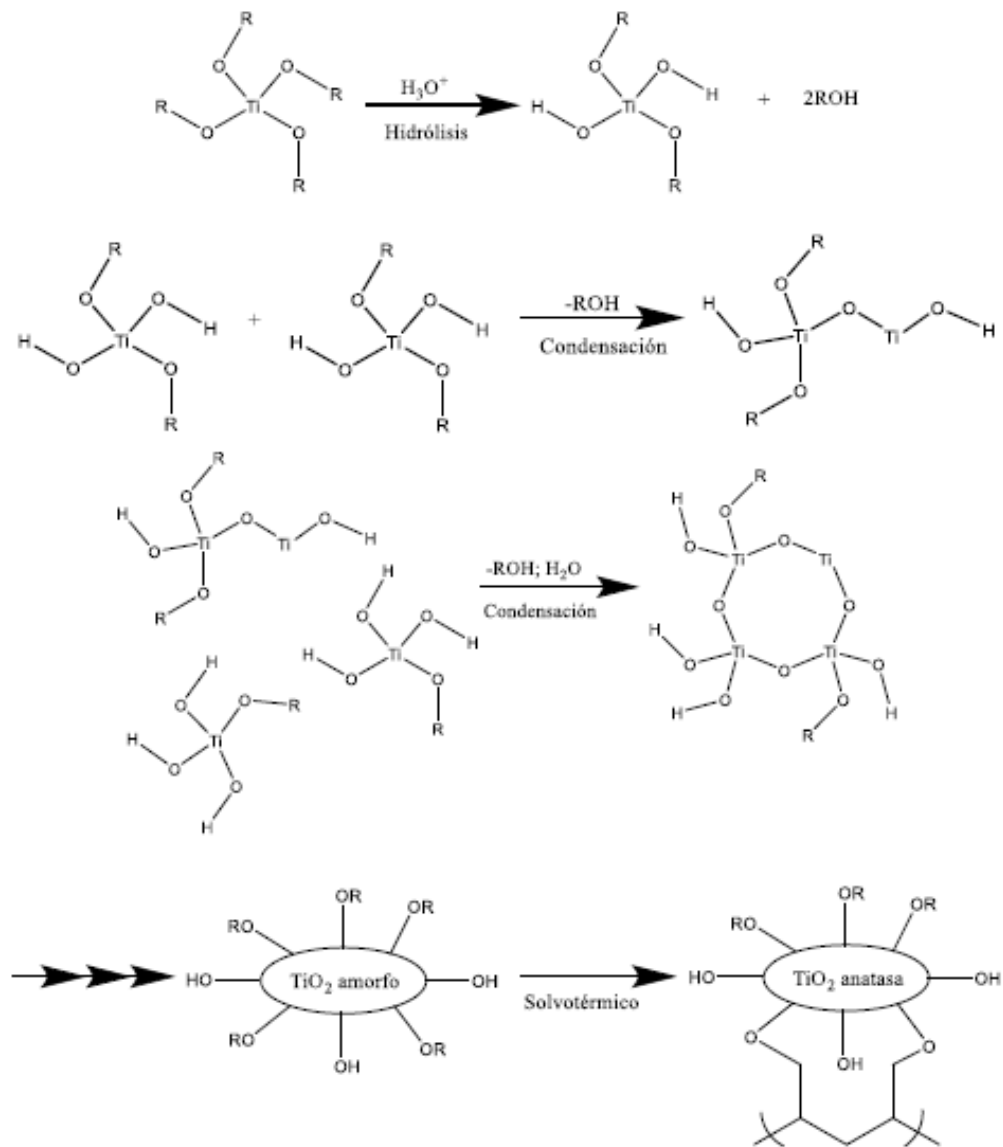


Figura 1-10 Mecanismo de fijación del dióxido de titanio. [40]

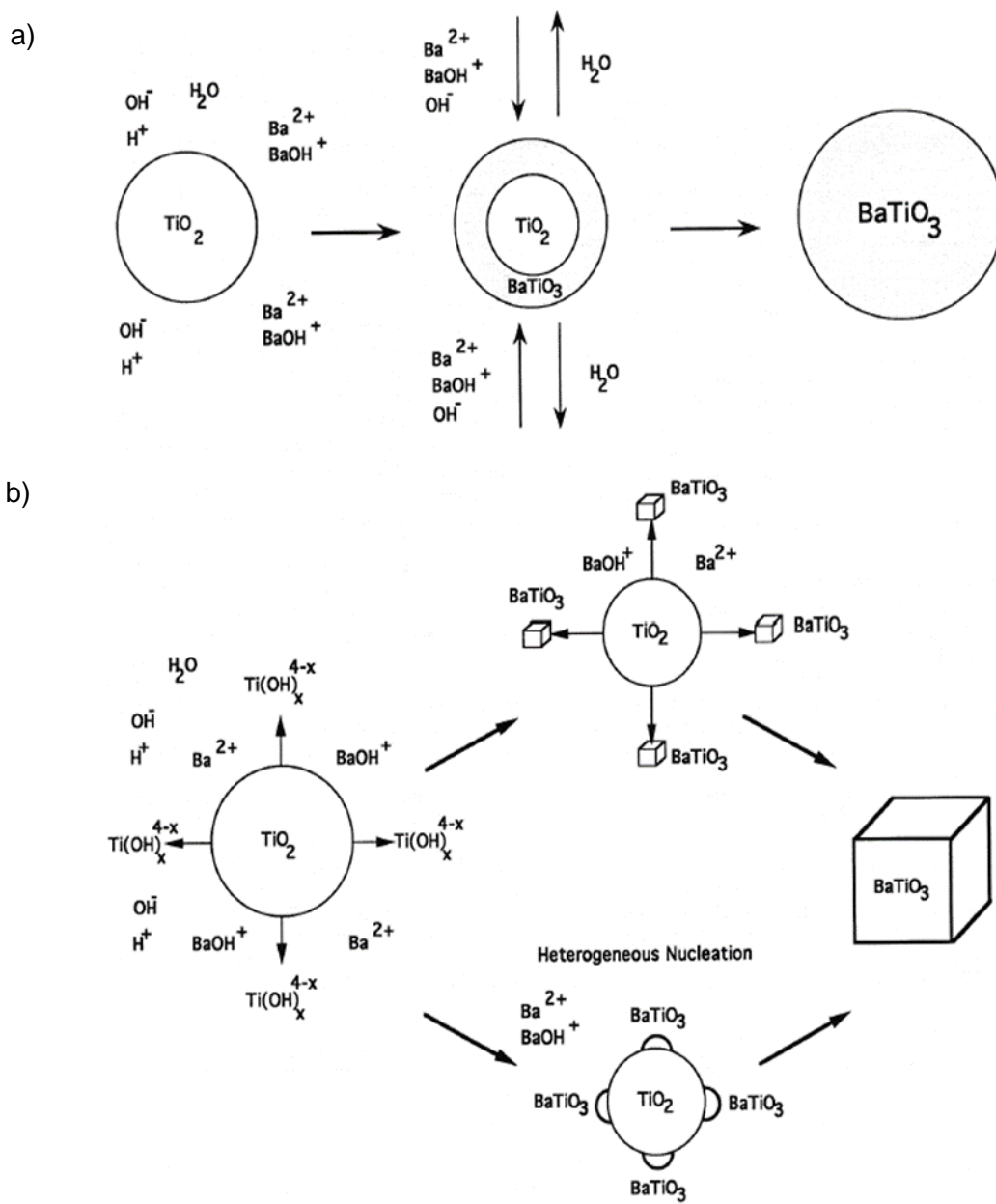


Figura 1-11 a) Nucleación heterogénea BaTiO_3 b) Nucleación Homogénea BaTiO_3 [42]

2 Objetivos

2.1 Objetivo general

- Obtener nanopartículas de titanato de bario sobre fibras de carbono con potencial aplicación en materiales compuestos de matriz termoestable.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de dióxido de titanio por métodos de bajas temperaturas.
- Desarrollar un crecimiento de nanopartículas de titanato de bario en la superficie de fibras de carbono.
- Caracterizar las fibras de carbono enriquecidas en su superficie con nanopartículas de titanato de bario morfológicamente por medio de microscopia electrónica de barrido.
- Proponer metodologías de obtención de un compuesto de matriz termoestable, y fibras de carbono enriquecidas con nanopartículas de BaTiO_3 .
- Fabricar compuesto multifuncional jerárquico empleando la metodología propuesta.

3 Hipótesis

Se puede obtener una síntesis de nanopartículas de titanato de bario sobre fibras de carbono por el método solvotérmico asistido por microondas, variando parámetros de temperatura, tiempo de exposición y concentración de precursores para brindar propiedades piezoeléctricas a las fibras de carbono en un compuesto jerárquico multifuncional.

4 Desarrollo experimental

4.1 Modificación superficial de fibras de carbono

Las fibras de carbono empleadas fueron suministradas por ACP Composites en presentación de cinta bidireccional plana, que es conformada por mechas longitudinales entrecruzadas por una única mecha transversalmente, creando una cinta de 12.5 mm de ancho. Las fibras constitutivas se encuentran con la designación 3K PAN (3000 filamentos por mecha, procedencia poliacrilonitrilo) con un módulo elástico de 234 GPa y esfuerzo último de 3.55 GPa. Los reactivos usados son de Sigma Aldrich ya que presentan alta pureza; en cada etapa del desarrollo experimental se presentan con su pureza y fórmula química.

La modificación superficial de las fibras de carbono tiene una etapa de lavado y otra etapa de funcionalización con plasma *jet* de nitrógeno. La etapa de lavado se efectuó para eliminar la protección que contienen las fibras por defecto de fábrica con el fin de proteger y mantener la estructura de los hilos micrométricos de las fibras. El lavado se desarrolló mediante un montaje Soxhlet, se lavó la cinta plana por 6 horas en acetona y posteriormente, en un segundo lavado se utilizó cloroformo (CHCl_3 , Aldrich, 99.5%) como líquido extractor para terminar el proceso de remoción del recubrimiento de las fibras por 6 horas. El esquema se puede observar en la Figura 4-1.

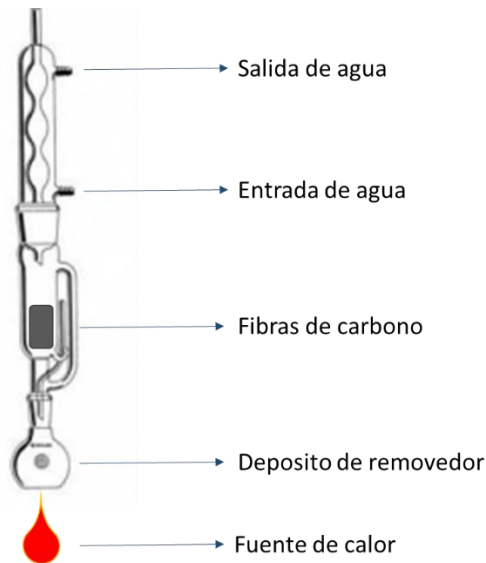


Figura 4-1 Esquema de lavado Soxhlet para fibras de carbono.

La funcionalización por plasma es un procedimiento que se realiza con el fin de modificar la superficie del material, confiriéndole la capacidad de adherir grupos funcionales en el proceso, promoviendo la nucleación de nanopartículas de dióxido de titanio sobre la superficie. Por otro lado, el tipo de elemento utilizado como gas y la exposición prolongada a este, en forma de plasma, cambiar la estructura atómica de las superficies del material.

La etapa de funcionalización por plasma se basó en la exposición de las fibras de carbono a un flujo de nitrógeno de 20 L/min, por el paso de una boquilla conectada a un generador a 50 V. con una corriente entre 2.5 y 3.5 Amperios (ver Figura 4-2). El contacto con el flujo del plasma fue perpendicular a la superficie, con una velocidad de avance de 3 cms/s en trayectorias continuas y paralelas a las fibras por 70 veces, durante un tiempo de 2 minutos. Este procedimiento se hizo por ambas caras para aumentar el número de fibras modificadas por plasma.

se determinó el nitrógeno como gas que presentó mejor funcionalización de las fibras, dado que, en exploraciones anteriores del grupo de trabajo, se comprobó una mejor respuesta frente al crecimiento de dióxido de titanio en la superficie de las fibras de carbono por medio de la funcionalización por plasma de Nitrógeno que por el uso de oxígeno. [40]

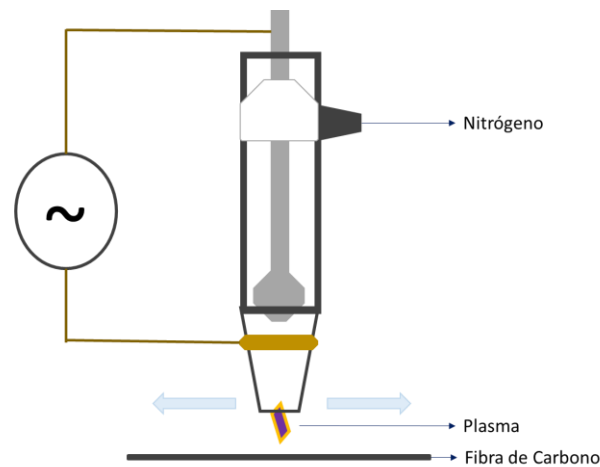


Figura 4-2 Esquema plasma tipo Jet.

4.2 Síntesis de TiO_2 y BaTiO_3 sobre fibras de carbono

4.2.1 Obtención de TiO_2

La síntesis de dióxido de titanio sobre las fibras de carbono se dividió en dos etapas solvotérmicas, cada una asistida por microondas, se denomina respectivamente a cada una de las reacciones solvotérmicas como etapa 1 y etapa 2 de crecimiento de dióxido de titanio. El equipo que se utilizó fue el sistema de digestión Mars 6 de la compañía CEM, se emplearon los reactores o bombas de digestión de teflón Easyprep plus como recipiente hermético para llevar la reacción solvotérmica. La potencia del sistema de digestión se mantuvo a 600 W.

Para la primera etapa se emplearon los precursores propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 99.5%, Aldrich), isopropóxido de titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, 97%, Aldrich) y ácido clorhídrico (HCL, 37%, Aldrich). Se utilizó 0.785 moles de propanol como medio de reacción, 1.63944×10^{-4} moles de isopropóxido de titanio y 0.14 mL de ácido clorhídrico (37%). los precursores se mezclaron hasta convertir una solución homogénea sumergiendo las fibras de carbono previamente funcionalizadas, dentro de una bomba de digestión, en la Figura 4-4 se ve el esquema de la etapa 1.

La reacción solvotérmica se llevó a cabo desde una rampa de temperatura ambiente hasta 145°C, en 20 minutos, y se mantuvo la temperatura por 20 minutos más. Posterior se realizó una rampa de 10 minutos para alcanzar 125°C y se sostuvo la temperatura por 5 minutos. finalmente se realizó una rampa de enfriamiento de 10 minutos a 105°C manteniendo por 5 minutos, (ver Figura 4-3). Se agitó la solución en toda la etapa 1 de síntesis de dióxido de titanio.

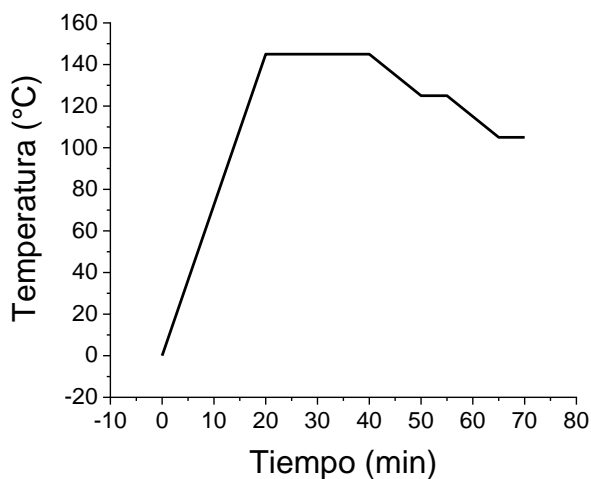


Figura 4-3 Calentamiento para obtención de dióxido de titanio etapa 1.

Las fibras de carbono se lavaron posteriormente con agua desionizada y se sometieron a 1 minuto de ultrasonido en el equipo de ultrasonido 8891 cole Parmer.

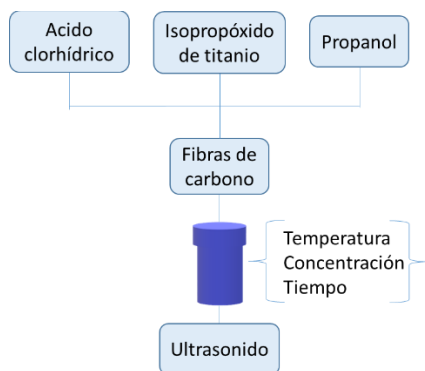


Figura 4-4 Esquema general etapa 1. Obtención de dióxido de titanio.

La segunda etapa solvotérmica asistida por microondas utilizó como precursores ácido clorhídrico (HCL, 37%, Aldrich), isopropóxido de titanio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, 97%, Aldrich), tetracloruro de titanio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, 99.9%, Aldrich) y agua desionizada. Se efectuó una mezcla de ácido clorhídrico y agua des-ionizada con una relación de volumen de 1:1 usando 65 mL de solución, como medio de reacción. Se añadió una proporción volumétrica de 2 a 1 de isopropóxido de titanio y tetracloruro de titanio respectivamente. La cantidad de isopropóxido de titanio fue 2 mL (0.00658 moles). La solución se mezcló con un agitador magnético en la mezcla y en la ejecución de la reacción solvotérmica por microondas (ver Figura 4-6).

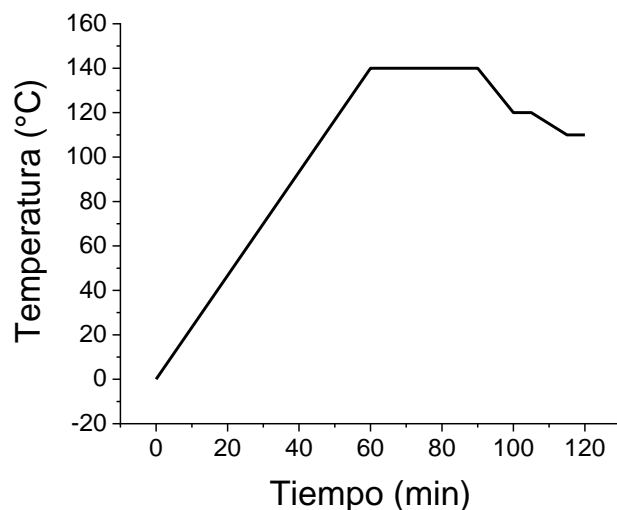


Figura 4-5 Calentamiento etapa 2 Crecimiento de dióxido de titanio.

La Figura 4-5 representa el calentamiento de la segunda etapa, esta comenzó una rampa de calentamiento de 60 minutos, desde 25°C hasta los 140°C, esta temperatura se mantuvo por 30 minutos. Posteriormente se enfrió en una rampa de 10 minutos hasta los 120°C y se sostuvo por 5 minutos. Se finalizó con una rampa de enfriamiento de 10 minutos alcanzando 110°C con 5 minutos de sostenimiento. Concluida la reacción solvotérmica se lavaron las fibras con agua desionizada y se secaron a 70°C.

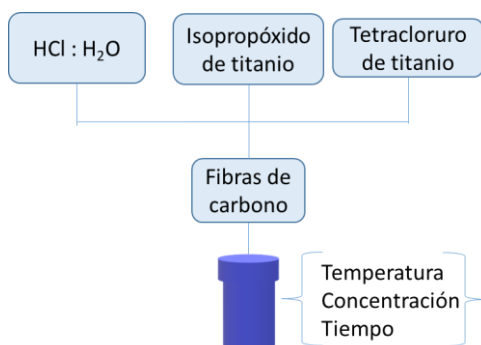


Figura 4-6 Esquema general etapa de crecimiento de dióxido de titanio, etapa 2.

4.2.2 Obtención de BaTiO₃

La síntesis de titanato de bario se realizó por el método solvotérmico en una bomba digestiva en un horno Thermo Scientific de TermoFischer Scientific. Los reactivos utilizados fueron dicloruro de Bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, Aldrich), hidróxido de potasio (KOH, 90%, Aldrich) y agua desionizada. La reacción se llevó a cabo en una bomba de digestión modelo 4748 de Parr Instrument Company. Las fibras de carbono recubiertas con dióxido de carbono se sumergieron en una mezcla de 0.22753 moles de dicloruro de bario, 0.02 moles de hidróxido de potasio en una solución con agua desionizada a un volumen total de 100 mL. La mezcla se llevó a cabo sin agitación, en una rampa de temperatura de 3.25°C/min. Hasta alcanzar 220°C, esta temperatura se sostuvo por 24 horas, (ver Figura 4-7). Por último, las fibras se retiraron de la bomba digestiva, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 70°C.

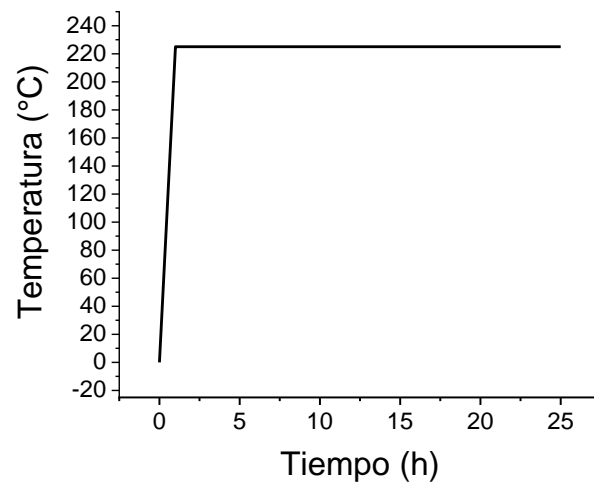


Figura 4-7 Calentamiento etapa solvotérmica para transformación del dióxido de titanio en titanato de bario.

4.3 Manufactura de los materiales compuestos fotocurables

Los materiales compuestos fotocurables se fabricaron con el tejido bidireccional plano de las fibras de carbono dopadas superficialmente con titanato de bario, se probaron configuraciones con tejido de aramida, sin embargo, se comprobó por experimentación que bloqueaban la incidencia de luz de la cámara UV y consecuentemente impedían una fotopolimerización adecuada, por lo tanto, se optó por utilizar la cinta de fibra de vidrio de 1 pulgada de ACP Composites. Los electrodos se conformaron por una cinta de cobre. La configuración del compuesto jerárquico se observa en la Figura 4-8.

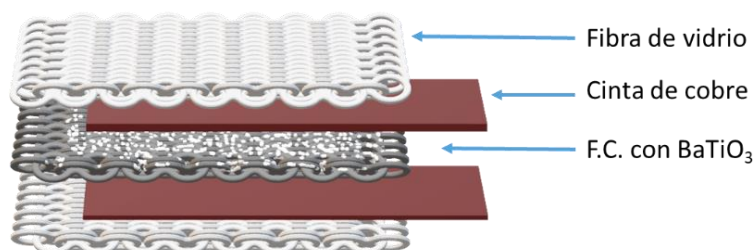
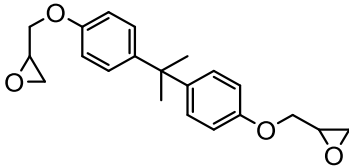
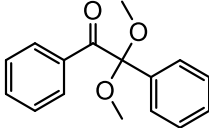
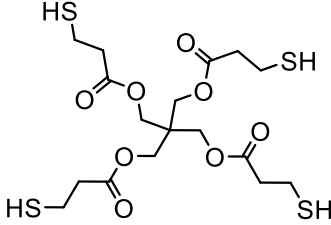



Figura 4-8 Orden ensamblaje del compuesto multifuncional. La fibra de vidrio en ambos extremos protege la cinta de carbono y los electrodos de cobre.

La resina fotopolimérica fue una mezcla de diglicidiléter de bisfenol A en reacción de tiol-n, la cual, se desarrolló anteriormente por el equipo de trabajo del departamento de síntesis de polímeros. En la Tabla 4-1 se observan las estructuras químicas y su correspondiente abreviación. Para la mezcla de la resina, se procedió a desarrollar una solución entre DMPA y ALA-4 para luego combinar con la resina y el agente precursor de foto-polimerización PTKMP [43], Los valores de los precursores se observan en la Tabla 4-2.

Tabla 4-1 Precursores de resina en base a diglicidiléter de bisfenol A en reacción de tiol-n, y respectivas estructuras químicas.

Nombre (formula química, proveedor)	Formula Química
DGEBA (C ₂₁ H ₂₄ O ₄ , Aldrich)	
DMPA (C ₁₆ H ₁₆ O ₃ , 99%, Aldrich)	
PTKMP (C ₁₇ H ₂₈ O ₈ S ₄ , 97%, Aldrich)	
ALA-4	

El ALA-4 fue sintetizado en el laboratorio de síntesis de polímeros mediante un balón de tres bocas de 250 ml equipado con condensador, termómetro y agitación magnética [44].

Tabla 4-2 Relación molar para valores en moles y gramos para foto polimerización de resina diglicidiléter de bisfenol A en reacción de tiol-n.

	DGEBA	ALA-4	PTKMP	DMPA
Masa [g]	11.000	3.572	6.326	0.032
Relación molar	1.000	0.400	0.400	0.004
Peso molecular	340	276	488.86	250
Moles	0.03235	0.01294	0.01294	0.00013

Se utilizó una superficie traslucida de 40 x 40 cms como superficie de montaje para la transferencia de resina asistida por vacío. La resina se transfirió por una bomba de vacío impregnando completamente el montaje de las fibras de carbono y fibras de vidrio. Posteriormente se llevó a una cámara UV de He09raeus Noblelight Fusion UV Inc, modelo F300. Por dos horas, Se monitoreó mediante el electrómetro B2987A y un multímetro digital 34465A, ambos de KEYSIGHT TECHNOLOGIES, midiendo *in situ* la resistencia y la temperatura del compuesto mientras ocurría la fotopolimerización de la resina por medio de un valor constante de 20 V con medición de 4 puntas desde el electrómetro, registrando cada segundo el valor resistivo del compuesto multifuncional. El calentamiento se realizó por una hora y se dejó enfriar por otra hora.

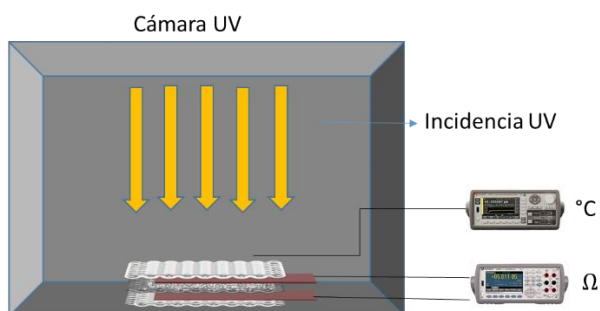


Figura 4-9 Esquema de fotocurado por cámara UV. Un electrómetro se conecta a los electrodos del compuesto y un segundo electrómetro mide la temperatura superficial del montaje. Los electrómetros toman lecturas cada segundo paralelamente.

4.4 Caracterización

4.4.1 Caracterización morfológica de las fibras recubiertas con TiO_2 y BaTiO_3

La caracterización morfológica se lleva a cabo por microscopía electrónica de barrido, donde un haz de electrones producido por un filamento de wolframio incide en la muestra y produce principalmente electrones secundarios, retro dispersados y electrones Auger. La dispersión y el modo de interacción con la muestra crea diferentes condiciones que son filtradas creando imágenes planas o en profundidad. La microscopía electrónica de barrido requiere que la superficie de la muestra sea conductora para conformar imágenes nítidas, para lo cual, se recurre a un recubrimiento de oro cobalto en un proceso llamado metalización. [45]

La caracterización de la morfología de las fibras de carbono en la etapa de funcionalización (plasma jet), en las etapas 1 y 2 de crecimiento de TiO_2 y en la etapa de transformación de TiO_2 a BaTiO_3 se llevó a cabo por medio de microscopía electrónica de barrido a diferentes enfoques. El equipo utilizado fue el JCM-6000 Plus de JEOL operando en alto vacío y a 15KV. Se tomaron muestras de cada una de las etapas, se cortaron a longitudes de 4 mm y se complementaron con cortes cuadrados del tejido de fibras de carbono en las etapas de síntesis de TiO_2 y de BaTiO_3 . Los especímenes se colocaron en una superficie de cobre, adherida a un porta muestras de aluminio de 1" de diámetro y 1" de longitud.

Las muestras de microscopía electrónica de barrido se recubrieron con una capa fina de oro cobalto por un minuto en ambiente inerte y vacío. El equipo esgrimido para la metalización fue el DESK II del fabricante DENTON VACUUM.

4.4.2 Caracterización Fisicoquímica

4.4.2.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que permite la identificación de la fase y la estructura de los compuestos mediante la incidencia de un láser con una longitud de onda constante. La incidencia del láser en la muestra provoca la absorción de los fotones que son dispersado a una frecuencia alta o baja denominada dispersión Stokes o anti-stokes respectivamente. El láser puede focalizarse a regiones de 1 micrómetro lo que produce la lectura de una sección limitada de la superficie de la muestra sin proporcionar un análisis de toda la muestra. Por otro lado, La dispersión de los fotones crea espectroscopias únicas para cada compuesto, las cuales se grafican como espectroscopias Raman, donde el eje independiente muestra el corrimiento en cm^{-1} y el eje vertical la intensidad de la dispersión. La espectroscopia Raman permite realizar el análisis a cualquier tipo de muestras sin un previo tratamiento o recubrimiento, facilitando y acelerando la obtención de las espectroscopias. El ensayo dura en promedio 5 minutos.

Se utilizó el equipo XPLORA ONE de HORIBA SCIENTIFIC con un haz monocromático de longitud de onda de 732 nm, este haz presentaba mejor caracterización de las muestras de TiO_2 y BaTiO_3 . Se empleó la espectroscopia Raman dado que, por la polaridad y polarización de los compuestos, es necesario que la técnica utilizada fuera capaz de detectar señales en moléculas sin dipolos. El equipo fue operado a 10 acumulaciones de 40 segundos con objetivo de 100X y spot de $0.72 \mu\text{m}$ y filtro de 10%.

4.4.2.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que emplea radiación monocromática para determinar la estructura cristalográfica de elementos y compuestos. La técnica se basa en la difracción de rayos x cuando inciden en la red cristalina, produciendo un valor en el ángulo respecto al plano de la muestra. La diferencia entre los rayos incidentes y difractados producen un desfase entre ambas longitudes lo cual se relaciona mediante la ley de Bragg. Sin embargo, existen datos cristalográficos que sirven como cartas de comparación para obtener los planos de la estructura cristalográfica y la fase de la muestra (ver Figura 4-10).

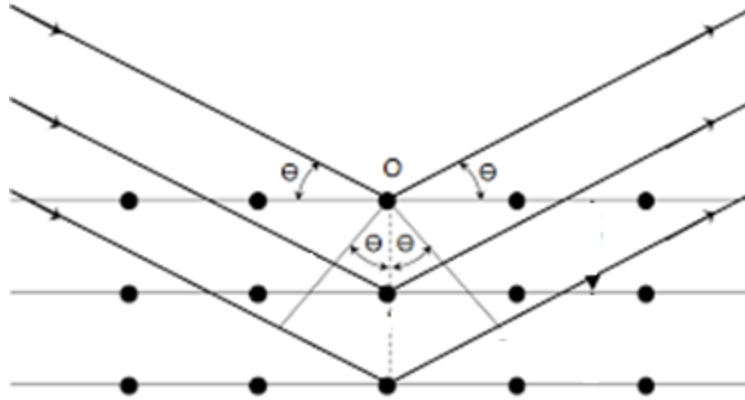


Figura 4-10 Esquema de incidencia de rayos x y ley de Bragg

Para el ensayo de caracterización Se recurrió al equipo Ultima IV de RIGAKU con $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ $\lambda = 0.15 \text{ nm}$ para la difracción de rayos X. Las muestras no tuvieron tratamiento previo a la caracterización, y se empleó un rango de 5 a 90° con una velocidad de 0.05°/s, en condiciones ambientales estándar. El ensayo de rayos X se realiza con el fin de determinar las fases y estructura de los compuestos.

4.4.3 Ensayos Mecánicos

Debido a la naturaleza de los métodos solvotérmicos utilizados, y a los reactivos en contacto con las fibras de carbono, se realizó un ensayo a tensión pura de acuerdo a especificaciones de norma ASTM D3379-75 (*Standard test method for tensile strength and young's modulus for high-modulus single-filament materials*) para determinar los efectos en los valores de resistencia última y del módulo elástico. El ensayo a tensión pura se llevó a cabo en la máquina de ensayos universales H10KS Benchtop Tester de Tinius Olsen con celda de carga de 50 N, separación entre mordazas de 27.5 mm y velocidad de ensayo de 0.5 mm/min. El ensayo fue ejecutado por cada una de las etapas en las que hubo alguna modificación sobre la fibra de carbono, por otro lado, se empleó el software Origin 2018 para el tratamiento de datos de la máquina universal, determinando el valor del módulo de Young por aproximación lineal de primer grado. Las muestras consistieron en un hilo de fibra de carbono para eliminar distorsiones y deslizamientos que pueden presentarse en muestras que contengan más de un hilo y producir datos erróneos.

El área transversal de las muestras se determinó con un valor promedio de 7 μms para el diámetro de los hilos de fibras de carbono, esto debido a que los hilos tienen una variación del diámetro de 5 a 8 μms . el diámetro se determinó como valor promedio mediante la medición por microscopía electrónica de barrido de un grupo de hilos de fibra de carbono.

4.4.4 Caracterización piezoeléctrica

La caracterización piezoeléctrica se realizó en dos ensayos a flexión. El primer ensayo se efectuó por norma ASTM D7264 (prueba estándar para propiedades a flexión de materiales compuestos de matriz polimérica), y consistió en medir el voltaje del compuesto jerárquico mediante un electrómetro Keysight B2987A, producido por la flexión a tres puntos del compuesto. La celda de carga utilizada fue de 50KN. La segunda caracterización consistió en exponer a ciclos de carga constante durante 2 Hz y 3 Hz. Se utilizaron las mismas condiciones de la norma ASTM D7264.

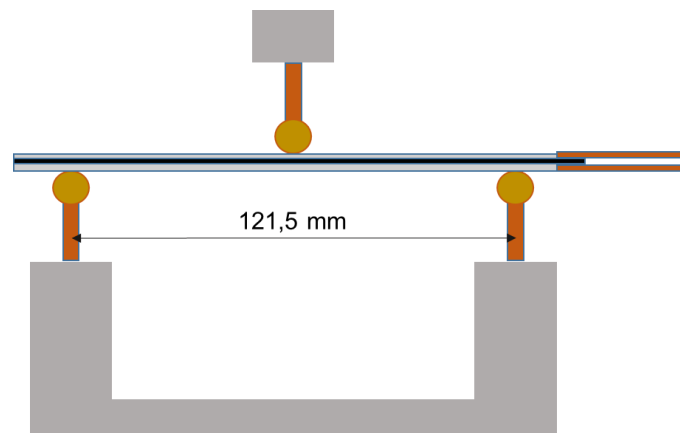


Figura 4-11 Montaje de ensayo a flexión a tres puntos.

5 Resultados y discusión

5.1 Caracterización de las fibras de carbono recubiertas con TiO_2 y BaTiO_3

Los resultados presentados a continuación reflejan el mejoramiento de un método que pocos autores han explorado para obtener micro y nanopartículas de titanato de bario sobre la superficie de fibras de carbono. En el análisis morfológico se presenta la microscopia electrónica de barrido a diferentes aumentos, exhibiendo las fibras prístinas de carbono, realizando un análisis descriptivo de la forma y la dispersión de las partículas de dióxido de titanio y de titanato de bario, se presenta las micro espectroscopias para una concentración de 20% menos de isopropóxido de titanio y tetracloruro de titanio resaltando la importancia de la concentración de precursores en la etapa de crecimiento de TiO_2 . En la caracterización fisicoquímica se presentan las espectroscopias Raman, que muestran las bandas correspondientes a las fibras de carbono, TiO_2 en estado de Rutilo y de BaTiO_3 , y se complementa con la técnica de difracción de rayos X, para obtener la estructura atómica de los compuestos en mención. Posteriormente se exponen los valores de la resistencia máxima y el módulo de tensión de las fibras, revelando las consecuencias de la ruta de obtención de nanopartículas de BaTiO_3 en la resistencia y modulo elástico de las fibras. Finalmente, luego de terminar la caracterización, se procede a exhibir los resultados de monitoreo de foto curación de la resina en la metodología propuesta e implementada para realizar un compuesto jerárquico y la respuesta piezoeléctrica a cargas cíclicas a flexión.

5.1.1 Caracterización morfológica

Se tomaron imágenes de las fibras de control después de ser lavadas por el método Soxhlet, con el propósito de caracterizar la superficie sin tratar y libre de recubrimientos, adicionalmente se presenta micrografías de la disposición de las fibras en el mallado cruzado, de la cinta, con el fin de exponer los efectos de esta configuración en la deposición de las nanopartículas de dióxido de titanio y titanato de bario. En la Figura 5-1 se observa la presencia de canales o estrías superficiales en las fibras de carbono, por otro lado las fibras no presentan impurezas visibles y se determinó que un tiempo de 6 horas para lavado por Soxhlet utilizando acetona no causa degradación superficial en la fibra. [46]

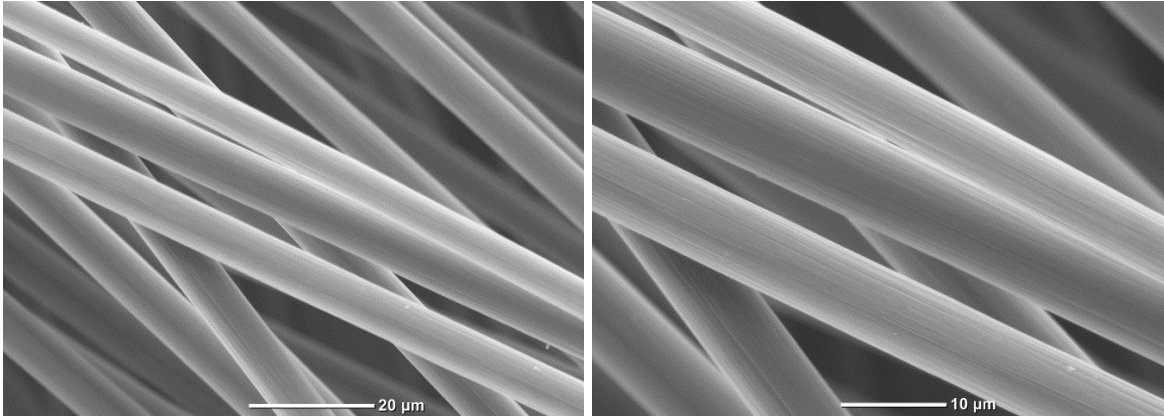


Figura 5-1 Micrográficas de fibras de carbono lavadas por Soxhlet.

Las fibras tratadas posteriormente por plasma Jet, utilizando nitrógeno como base, no presentaron modificación superficial apreciable por microscopia electrónica de barrido. La modificación superficial está a niveles moleculares, y facilita la adhesión de grupos funcionales que mejoran la nucleación en la etapa 1 de crecimiento de dióxido de titanio. [47] [48]

En la Figura 5-2 se observa la formación de pequeñas estructuras blancas, estas partículas son el producto de la nucleación y el crecimiento del dióxido de titanio. En esta etapa, la etapa 1 de crecimiento de TiO_2 , se lleva a cabo la primera reacción solvotérmica por microondas, produciendo un calentamiento focalizado en las fibras, absorbiendo la energía electromagnética y por ende aumentando de temperatura. El proceso solvotérmico por microondas mejora la formación de núcleos en la superficie debido a que la naturaleza de este calentamiento permite mantener los átomos de oxígeno o nitrógenos unidos a las capas planas de carbono de las fibras [49].

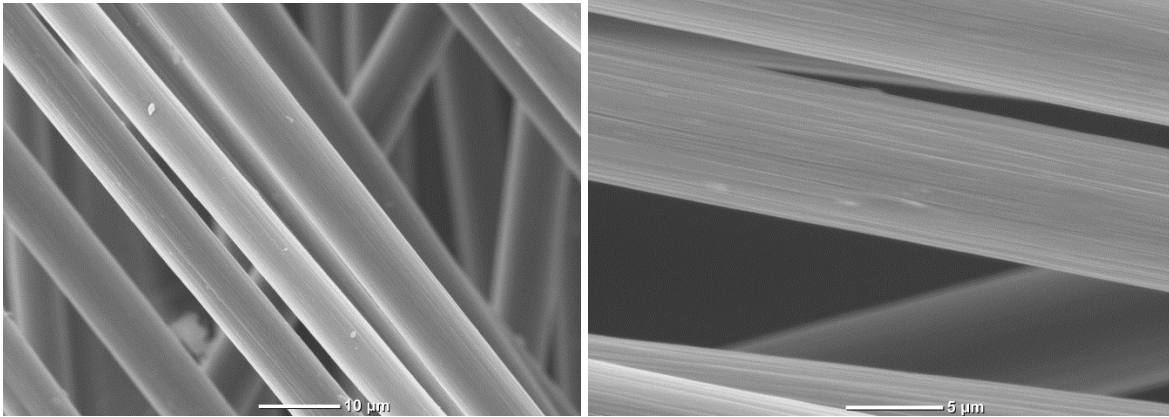


Figura 5-2 Micrografías fibras de carbono etapa 1 crecimiento de TiO₂.

La siguiente etapa, la etapa 2 de crecimiento de dióxido de titanio, presentó formaciones alargadas, asemejadas a agujas, presentando un crecimiento mayormente en dirección radial a la fibra, revelando longitudes de 800 nm a 1500 nm, mientras que la sección transversal de las mismas, oscila entre 100 nm y 500 nm. Estas formaciones alargadas son formaciones atribuidas al dióxido de titanio en fase de rutilo. [50]

La Figura 5-3 presenta la primera exploración exitosa, donde se recubre las superficies expuestas a la solución en la reacción solvotérmica de la etapa 2. Esta primera exploración siguió la ruta de obtención enunciada en la sección de desarrollo experimental con la única variación de la concentración de la etapa 2 del crecimiento de dióxido de titanio. En este caso la concentración fue 10% menor en isopropóxido de titanio y tetracloruro de titanio en comparación con la ruta de obtención final.

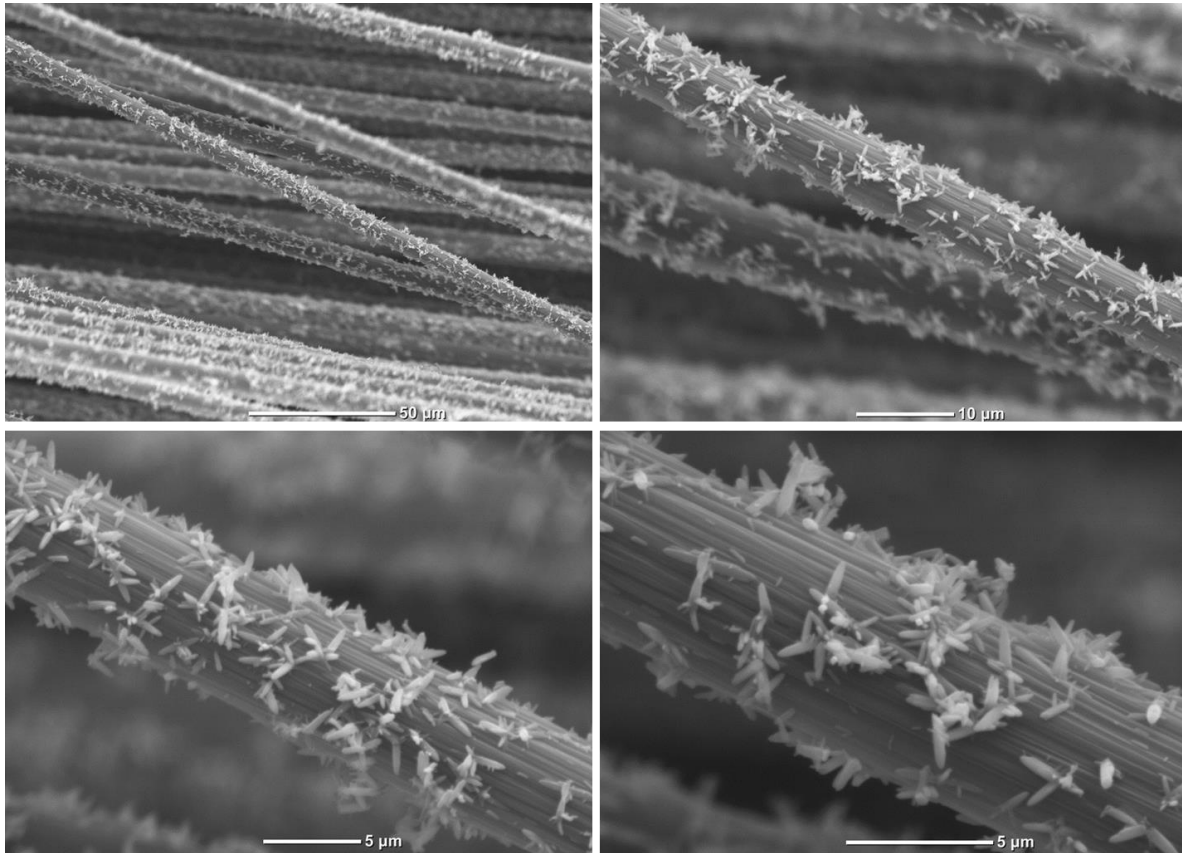


Figura 5-3 Micrografías etapa 2 crecimiento de dióxido de titanio.

la formación de dióxido de titanio en la superficie de las fibras se debe a los tiempos de calentamiento y a la concentración [35]. Para la fibras anteriormente señaladas, se realizaron micrografías de la etapa de obtención de titanato de bario, evidenciando una buena dispersión, y mostrando geometrías rómbicas de ángulos amplios (ver Figura 5-4).

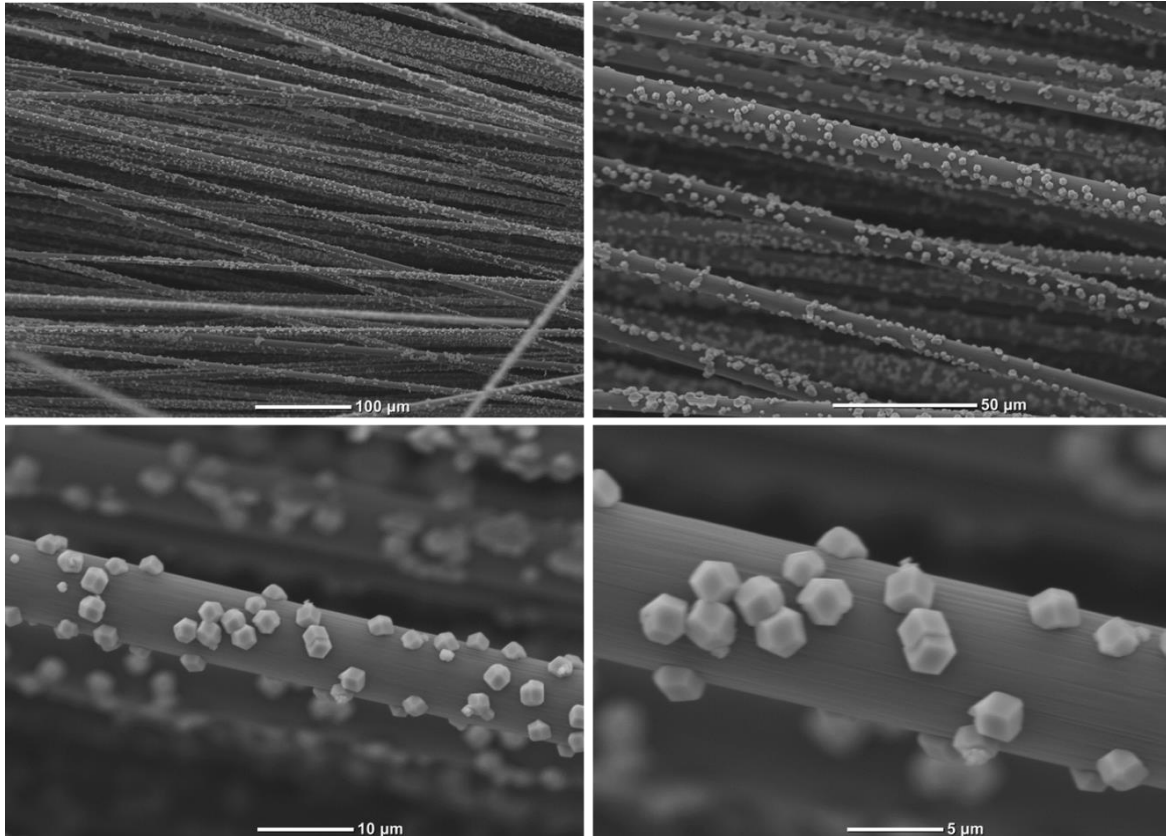


Figura 5-4 Micrografías etapa transformación de TiO_2 a $BaTiO_3$ (concentración reducida al 10% de Isopropóxido de titanio y tetracloruro de titanio).

La transformación de dióxido de titanio en titanato de bario requiere que exista un proceso de difusión, este proceso en el cual por medio de movimientos entre vacancias se produce la saturación de Bario en la red, y se logra obtener la estructura perovskítica del titanato de bario, está condicionado por la temperatura, y, por consiguiente, el calentamiento de la fibra de carbono no es suficiente para establecer un ambiente propicio de difusión. Esto se debe a que el calentamiento por microondas de la fibra no es capaz de crear condiciones para que el bario en la solución pueda trasladarse y cambiar la composición del dióxido de titanio, por lo cual, el proceso solvotérmico asistido por microondas no logra transformar el TiO_2 en $BaTiO_3$. Lo anterior, condicionó la última etapa de la ruta de obtención y se optó por utilizar una reacción solvotérmica no asistida por microondas. En esta reacción, se produce un calentamiento y aumento de presión en la solución, que permite la difusión del Bario desde la solución a la fibra, logrando la transformación del dióxido de titanio en titanato de bario. Los anteriores resultados, obtuvieron una distribución buena de partículas de dióxido de

titanio y titanato de bario, sin embargo, estas no alcanzaron a cubrir toda la superficie de las fibras de carbono.

A continuación, se muestran los resultados de las etapas de crecimiento y transformación con la ruta descrita en el ítem de desarrollo experimental.

Para la concentración establecida en el desarrollo experimental, se obtuvo una mejor distribución y recubrimiento en la etapa 2 de crecimiento de dióxido de titanio. Se observa en la Figura 5-5 la morfología alargada y en dirección radial a la fibra característica del dióxido de titanio en forma de rutilo.

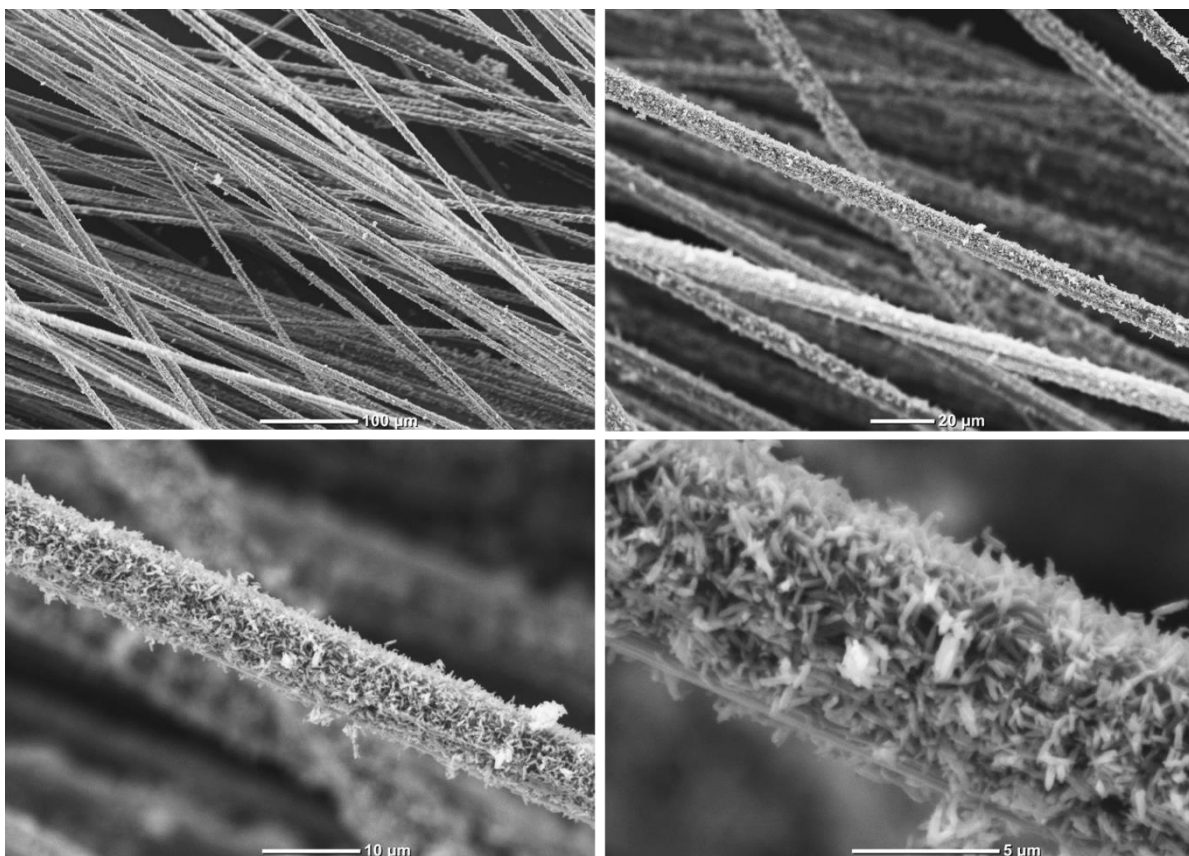


Figura 5-5 Micrografía etapa 2 crecimiento de TiO₂.

En la Figura 5-6 se observa la resistencia de las partículas frente a efectos de flexión ejercidos en las fibras de carbono, logrando mantener una adhesión apreciable sobre la superficie.

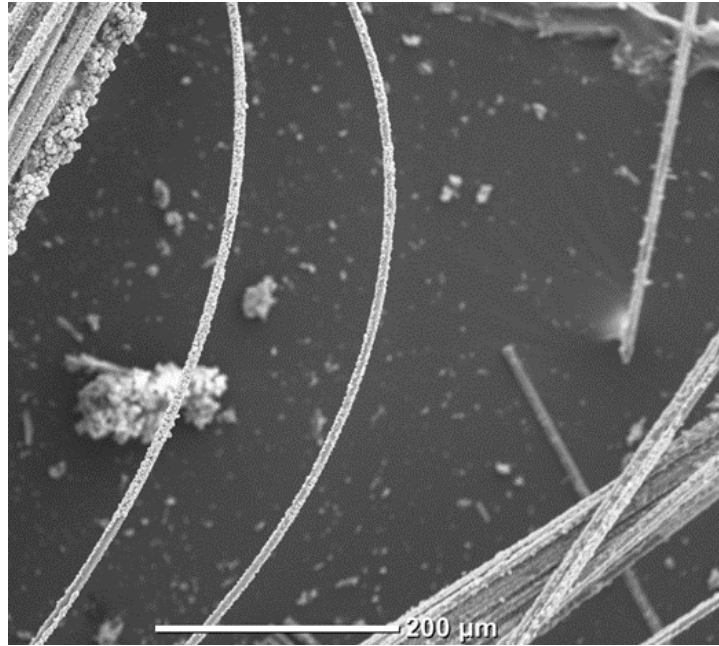


Figura 5-6 Flexión fibras de carbono recubiertas con dióxido de titanio.

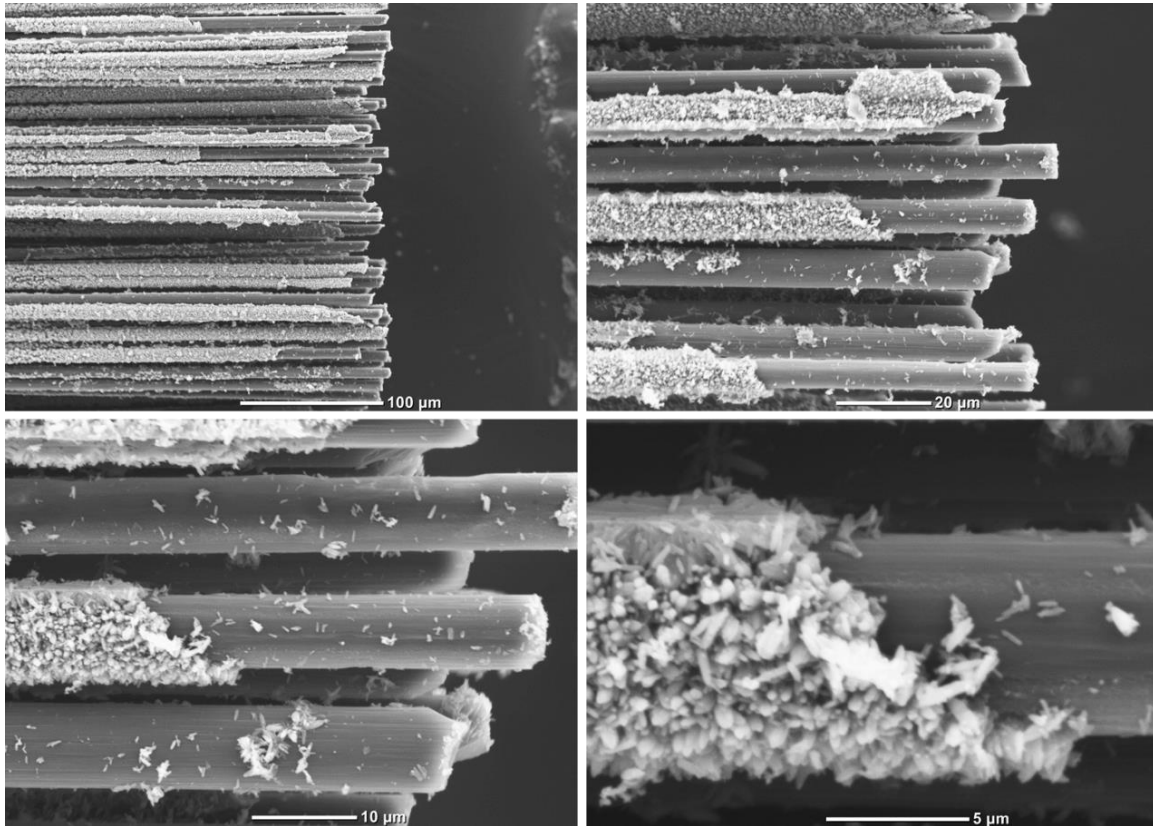


Figura 5-7 Extremos fibra de carbono con recubrimiento de dióxido de titanio .

La Figura 5-7 presenta el grosor del recubrimiento de dióxido de titanio obtenido, alcanzando formas alargadas de 1500 nm de longitud con partículas de tamaños entre 300 y 800 nm de grosor.

La etapa de obtención de titanato de bario, presentó recubrimientos completos sobre las fibras, observando configuraciones rómbicas con tamaño de partículas de 200 nm y aglomeraciones de 2500 nm. La Figura 5-8 se observa la presencia del recubrimiento de pequeñas formas alargadas que corresponden al dióxido de titanio restante. Complementariamente en la Figura 5-9 se observa el espesor del recubrimiento alcanza 1500 nm. El tamaño de las partículas está asociado a la concentración de bario y del hidróxido de potasio, cuando esta concentración disminuye, aumenta el tamaño de las partículas, mientras que cuando la concentración de agua se reduce en la reacción, el tamaño de las partículas aumenta [51]. Las micrografías muestran las mismas formaciones

presentadas en dispositivos híbridos de almacenamiento de energía de Bowland y Sodano.
[52]

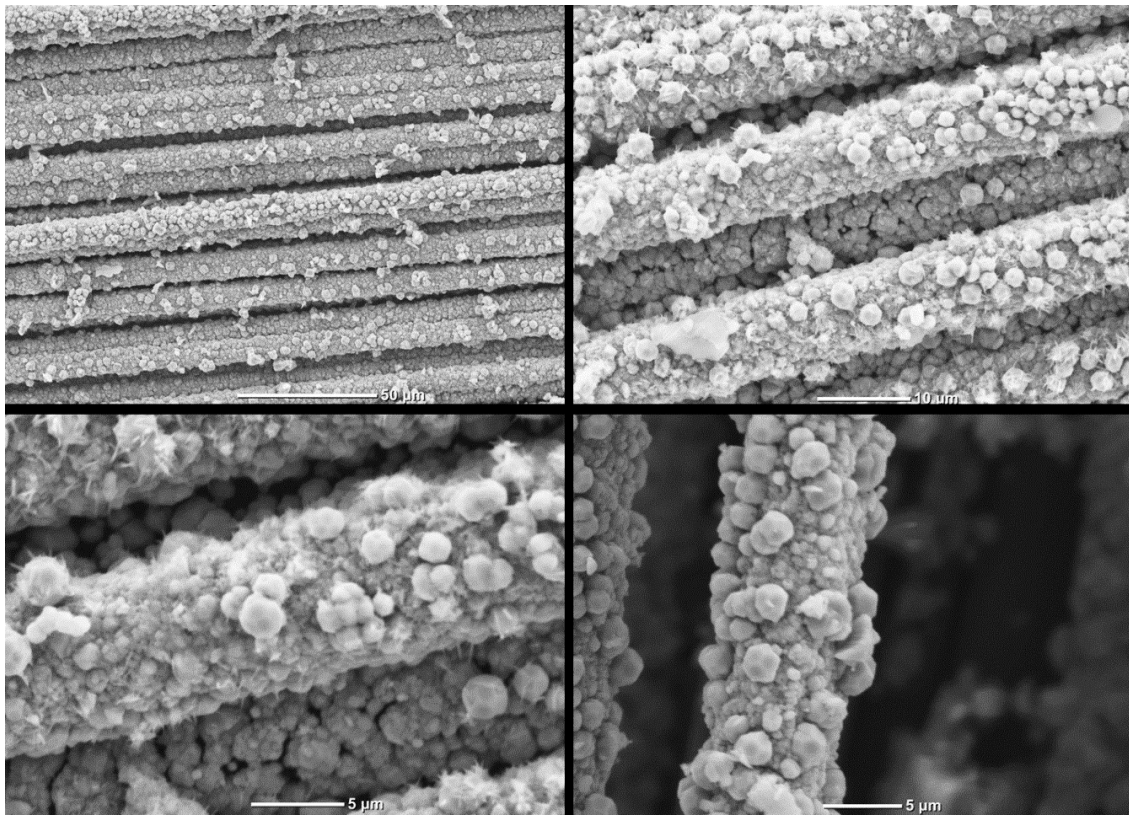


Figura 5-8 Micrografías fibras recubiertas con titanato de bario.

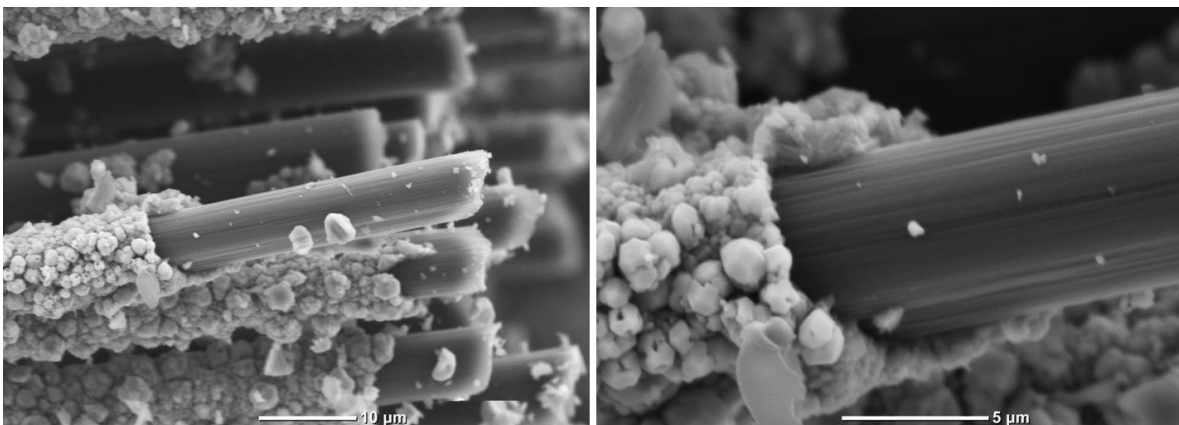


Figura 5-9 Espesor del recubrimiento de titanato de bario sobre fibras de carbono.

se observó que el recubrimiento tanto de dióxido de titanio como de titanato de bario, agregaba rigidez al tejido de la cinta de carbono, por otro lado, cuando existe un elemento que obstaculiza el flujo de la solución solvotérmica en las etapas de crecimiento y obtención entre los espacios de las fibras, se reduce drásticamente el crecimiento de nanopartículas en esas áreas condicionadas de las fibras. Lo anterior se determinó al obtener micrografías de las zonas de la cinta de carbono donde las fibras estaban en un contacto directo. En la Figura 5-10 a) y Figura 5-10 c) se refleja el crecimiento de partículas en las áreas de las fibras que tuvieron un contacto libre con la solución, mientras que en la Figura 5-10 b) y Figura 5-10 d) se observa el crecimiento en las áreas donde las fibras de carbono presentan un contacto directo.

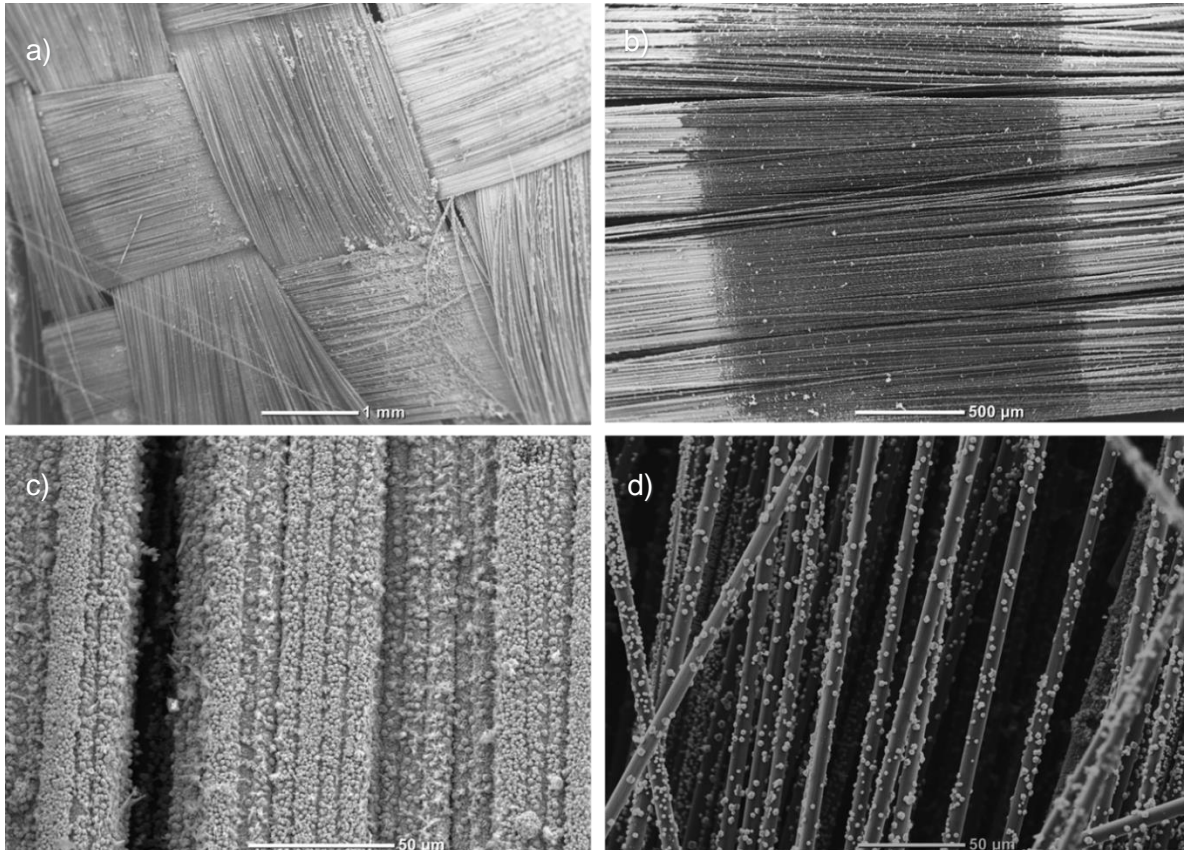


Figura 5-10 a) Cinta de carbono recubierta con $BaTiO_3$ b) fibras transversal con $BaTiO_3$ c) recubrimiento en área externa de cinta de carbono d) recubrimiento $BaTiO_3$ área entre fibras de carbono.

5.1.2 Caracterización fisicoquímica

5.1.2.1 Espectroscopia Raman

La primera espectroscopia Raman se refirió al estado base y de control de las fibras prístinas lavadas por Soxhlet y secadas. La espectroscopia en la Figura 5-11 muestra las bandas características de las fibras de carbono a 1360 y 1588 cm^{-1} , estando en concordancia con el rango de las bandas en la literatura que oscilan entre 1350 a 1360 cm^{-1} y 1580 a 1590 cm^{-1} respectivamente. La banda a 1580 cm^{-1} es llamada banda G y se relaciona con el modo de vibración E_{2g} . esta banda es concerniente al desplazamiento en el plano de los átomos de carbono enlazados hexagonalmente que conforman una única capa de grafeno. La banda a 1360 cm^{-1} se le denomina modo D y está relacionada con la vibración A_{1g} , está ligada con la formación desorganizada y a los defectos en el grafeno [53]. La relación de estas dos bandas construye la relación de un cociente (ID/IG), el cual relación el desorden de la estructura atómica de las fibras de carbono. El cociente ID/IG para las fibras de carbono sin modificar es igual a 1.008.

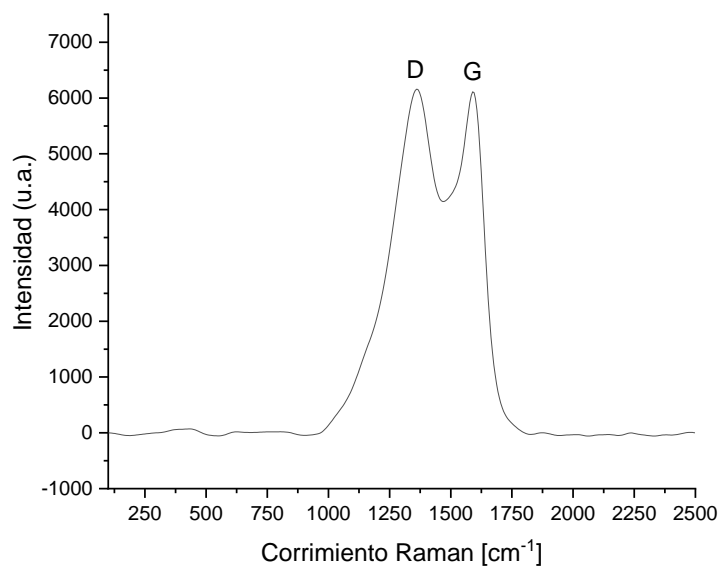


Figura 5-11 Espectrometría Raman fibras de carbono.

La espectrometría para las fibras funcionalizadas con plasma en la Figura 5-12 presenta un aumento en la intensidad de las bandas D y G, además, la intensidad de la banda G respecto a la D aumentó, mostrando a la banda G con mayor intensidad que la banda D,

(relación $ID/IG=0.945$). lo anterior es efecto del tratamiento por plasma, que modifica la superficie de la fibra y crea mayor orden estructural [54]. La *Figura 5-12* detalla el cambio de intensidad de las bandas D y G en las fibras sin tratar, las fibras funcionalizadas y el tratamiento posterior de reacción solvotérmica asistido por microondas de la etapa 1 de crecimiento de dióxido de titanio. Para la etapa 1 de crecimiento de TiO_2 se observa una ligera disminución de las intensidades de las bandas D y G ($ID/IG=0.955$), como efecto a la reorganización de los planos de grafeno debido al aumento de temperatura en la reacción solvotérmica asistida por microondas [55]. En cuanto a traslaciones en el eje x, no se presentan corrimientos Raman en la funcionalización y en la posterior reacción solvotérmica.

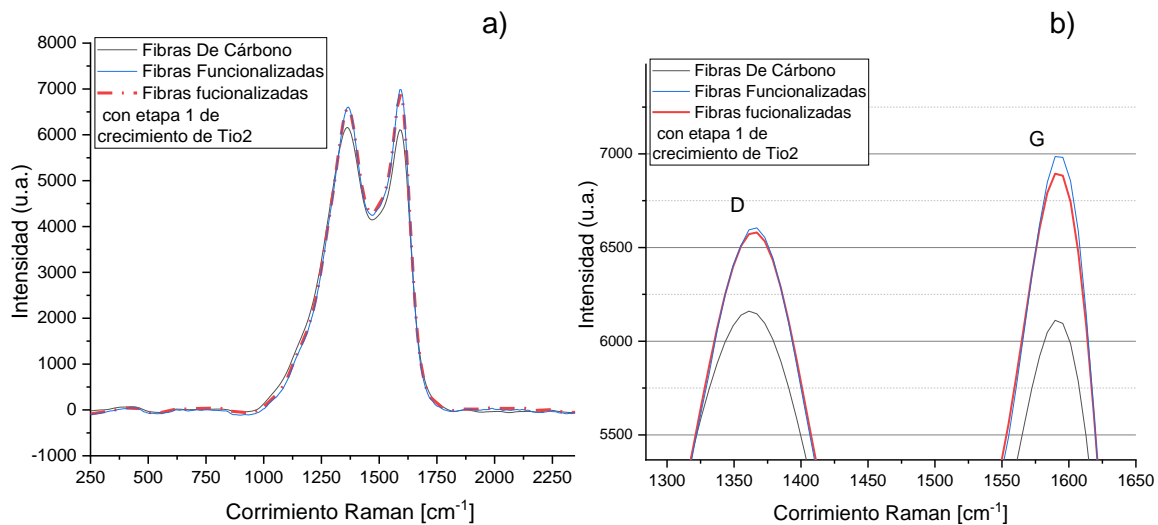


Figura 5-12 a) Espectrometría fibra de carbono prístina (negro), fibra funcionalizadas con plasma N_2 . (azul.). Fibras tratadas por plasma y con etapa 1 crecimiento de Dióxido de titanio (rojo). b) Acercamiento picos D y G.

La espectroscopia para las fibras que fueron tratadas hasta la etapa 2 de crecimiento de dióxido de titanio, pasando por la funcionalización por plasma y etapa 1 de crecimiento de TiO_2 , refleja las intensidades para el dióxido de titanio a 235, 435 y 605 cm^{-1} y 826 (ver *Figura 5-13*), estas, corresponden respectivamente a un proceso de absorción múltiple de fotones, y a las bandas A_{1G} y E_G y B_{2G} del dióxido de titanio en forma de Rutilo [56] [57]. La fase de anatasa no se presenta al estar ausentes las bandas a 197, 399 y 516 cm^{-1} [58].

Las bandas D y G de la fibra de carbono se observan adicionalmente en sus respectivos corrimientos.

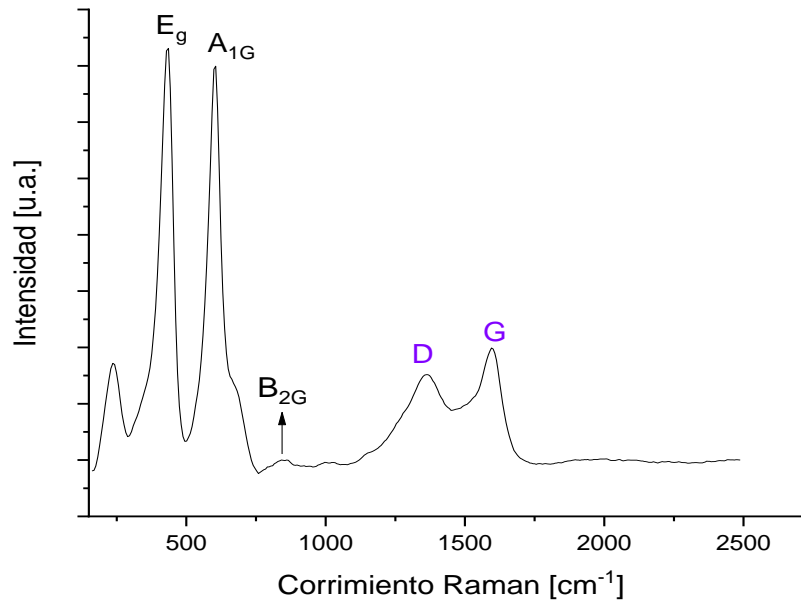


Figura 5-13 Espectrometría Raman etapa 2 crecimiento de dióxido de titanio.

La espectrometría en la Figura 5-14 presenta los modos vibraciones característicos del titanato de bario con estructura tetraédrica. La banda 188 representa el modo vibracional $A_{1(TO)}+E_{(LO)}$, la 298 al modo vibracional $B_{1(TO+LO)}$, 514 a $A_{1(LO)}+E_{(TO)}$ y la banda 714 cm^{-1} a $A_{1(LO)}+E_{(LO)}$. Estas bandas obtenidas se encuentran en concordancia con la expresada en la literatura (181.8, 296.1, 507.5 y 708.2) [34], corroborando la obtención de titanato de Bario, con estructura tetraédrica producida por la ruta planteada en esta investigación. [59]

La espectrometría Raman de la etapa obtención de $BaTiO_3$ presenta bandas ya designadas anteriormente a la fibra de carbono, y al dióxido de titanio. las bandas de TiO_2 manifiestan que hubo cantidades de material que no alcanzó a transformarse en Titanato de Bario, esto, debido a que el proceso de transformación es un proceso de difusión, y, por ende, el paso de iones de Bario a capas de TiO_2 más profundas, gasta mayor tiempo, generando una reacción más lenta, como las presentadas por Bowland y Sodano. [39]

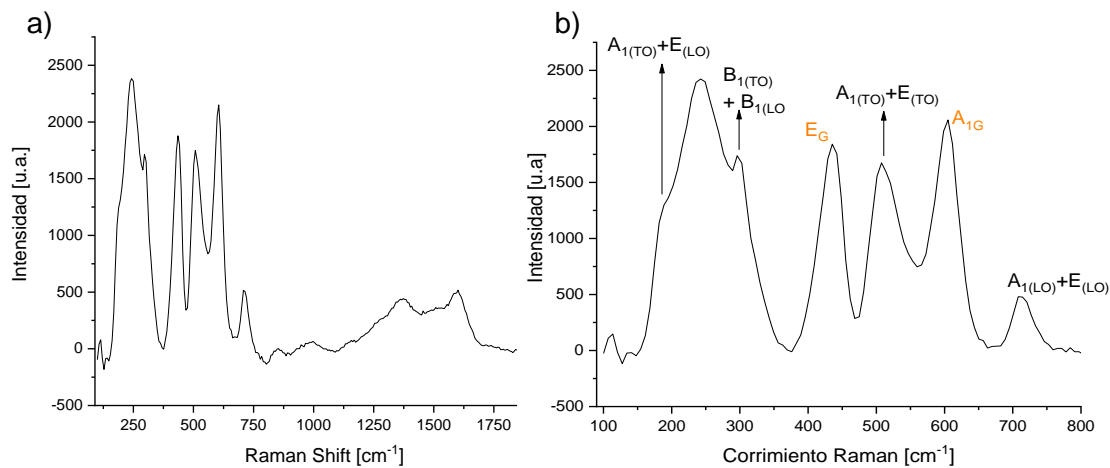


Figura 5-14 a) Espectrometría etapa obtención de Titanato de Bario. B) Acercamiento de espectrometría de etapa obtención de titanato de Bario.

se observa que las espectrometrías de toda la ruta de obtención muestran las bandas D y G de la fibra de carbono, presentando una disminución de la banda D respecto a la banda G, indicando que en las etapas posteriores de crecimiento de dióxido de titanio y obtención de titanato de bario continua la reorganización de la red cristalina de los átomos de carbono de la fibra como consecuencia de las altas temperaturas en las reacciones solvotérmicas.

Difracción de Rayos X

Para la caracterización por difracción de rayos X, se obtuvo difractogramas para las fibras sin modificar, para las fibras funcionalizadas con plasma, para las etapas 1 y 2 de crecimiento de dióxido de titanio y para la última etapa de obtención de titanato de bario. En la Figura 5-15 se presenta el difractograma para las etapas de control, funcionalización y etapa 1 de crecimiento de TiO_2 . Estas etapas evidencian bandas difractadas para la fibra de carbono, las cuales presentan intensidades en los puntos característicos de los planos (002) y (100) a un ángulo 2θ de 25.6° y 42.7° . La intensidad alta de la difracción a 25.6° indica una orientación mayor de las capas de grafito a lo largo del eje de la fibra PAN. [60]

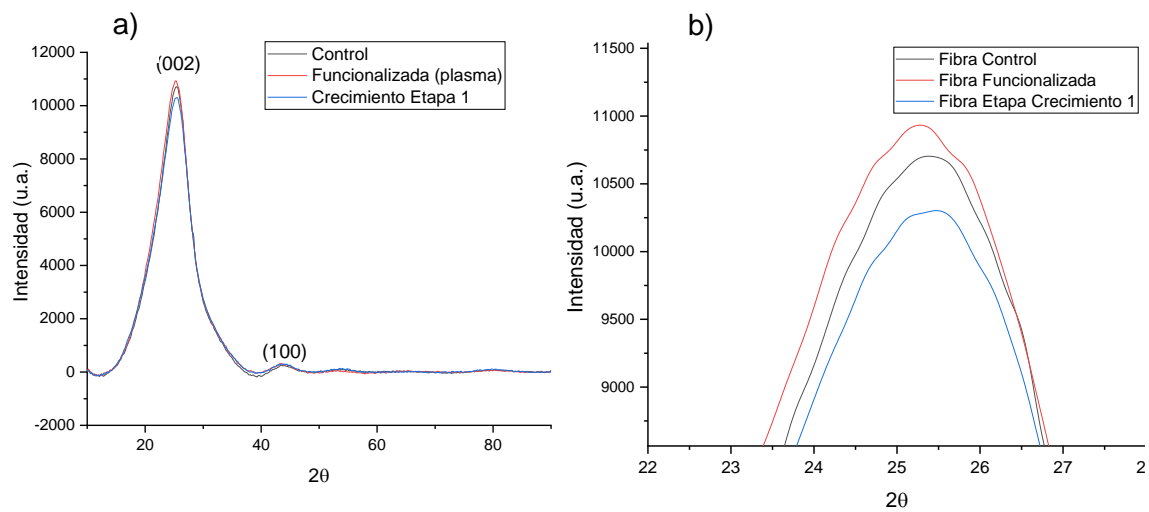
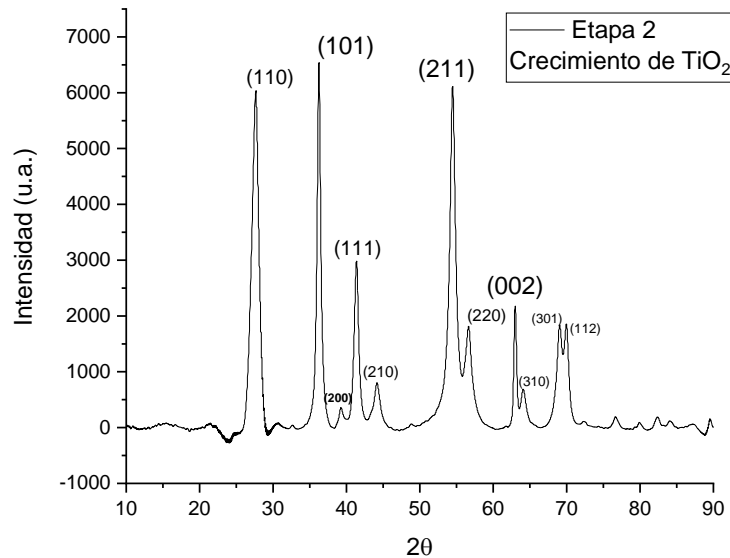


Figura 5-15 a) Difractograma fibra de carbono control, funcionalizadas con plasma y tratada por etapa 1 de crecimiento de TiO_2 . b) Acercamiento a región $2\theta = 25^\circ$.

La Figura 5-15 b) muestra una diferencia en las intensidad de la señal delegada al plano (002) en la funcionalización de la fibra, y en la etapa 1 de crecimiento de TiO_2 . La intensidad aumentada en la funcionalización de la fibra obedece al efecto del plasma en la cristalinidad del grafito en la superficie de la fibra. Por otro lado, La intensidad disminuida de la etapa 1 de crecimiento de TiO_2 se debe a la reacción solvotérmica asistida por microondas que produce un aumento de temperatura en la fibra de carbono y reorganiza la estructura cristalina. La distribución de intensidades de las señales observadas en la difracción de rayos X refleja reciprocidad con las presentadas en la sección de análisis fisicoquímico de Espectroscopía Raman.



.Figura 5-16 Difractograma etapa 2 Crecimiento de Dióxido de Titanio.

Consecuentemente, para la etapa 2 de crecimiento de dióxido de titanio, Los picos en la .Figura 5-16 coinciden con los reportados para el dióxido de titanio en fase de Rutilo, los picos a 2θ para 27.47° , 36.16° , 41.2° , 56.62° y 69.35° corresponden a los planos de (110), (111), (101), (211) y (301) del rutilo, siendo acorde con los reportes de literatura para esta fase de dióxido de titanio [61] [62]. La ausencia de picos de intensidad en el difractograma para $2\theta = 25.44^\circ$ y 47.98° descartan la presencia de la fase de anatasa [63]. De la misma forma, no están presentes los picos a $2\theta = 25^\circ$, 30.7° y 48° correspondientes a la forma Brookita. [64] [65]

La formación prevalectante de la fase de rutilo se debe a la temperatura de la reacción solvotérmica y a que esta fase tiene una rapidez de formación más alta que la Anatasa o Brookita, lo cual se apoya también, en que las reacciones solvotérmicas asistidas por microondas aumentan la rapidez de cristalización y proporcionan tamaños de cristales más pequeños. [66] [51]

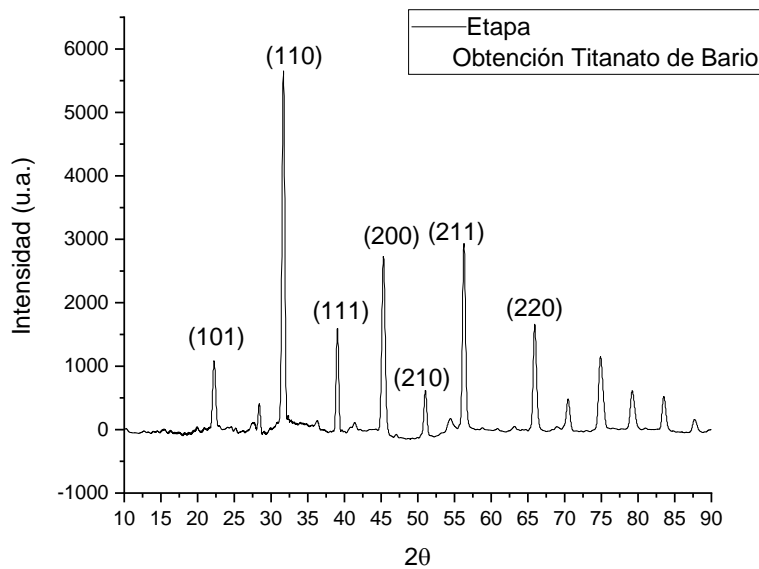


Figura 5-17. Difractograma etapa obtención Titanato de Bario.

El difractograma obtenido para las fibras tratadas con la ruta de obtención de titanato de Bario, evidenció los picos en $2\theta = 22.2^\circ$, 31.7° , 39.1° , 45.3° , 51.1° , 56.3° y 65.9° , intensidades atribuidas a los planos (100), (110), (111), (200), (210), (211) y (220), confirmando la fase tetraédrica de BaTiO_3 . [67] [68] [69]

En el difractograma de la obtención de titanato de Bario (Figura 5-17), en el pico $2\theta = 45^\circ$, no se presenta división característica de las dos intensidades para las fases cúbicas y tetraédricas, debido al paso utilizado en el barrido gradual de la difracción de rayos X es más amplio y no detecta esa división de picos, sin embargo cuando la diferenciación no es clara, se infiere una composición mayor del 80% de fase tetraédrica del titanato de Bario [70]. Los picos para la estructura tetraédrica se encuentran a 44.388° y 46.858° mientras que solo existe un único pico para la estructura cúbica a $2\theta = 44.95$ (ver Figura 5-18) [71].

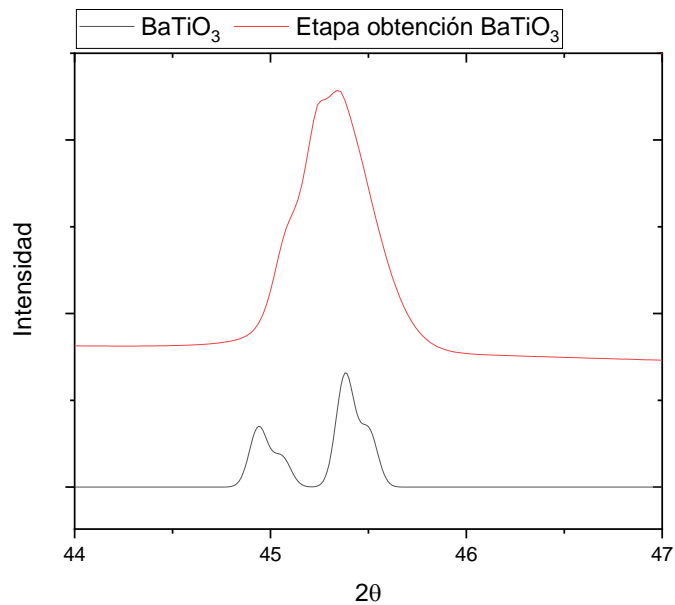


Figura 5-18 Contraste de difractometrías de BaTiO₃ obtenido y BaTiO₃ referencia R110180.9 AMCS.

5.1.3 Caracterización mecánica a tensión

La Figura 5-19 presenta los valores medios para el módulo de Young en las diferentes etapas de la ruta de síntesis de nanopartículas de titanato de Bario. Existe una disminución progresiva en las primeras 3 etapas (funcionalización por plasma, etapa 1 y etapa 2 de crecimiento de dióxido de titanio). La disminución en el módulo elástico en la funcionalización de las fibras, es causado por la modificación superficial. Esta disminución del módulo elástico se encuentra relacionado con el efecto causado en las fibras de carbono modificadas por diferentes gases por plasma [48]. La disminución del módulo elástico en las etapas 1 y 2 de crecimiento de dióxido de titanio se debe al medio ácido de las reacciones solvotérmicas asistidas por microondas, principalmente del ácido clorhídrico presente en ambas etapas [72]. Por otro lado, en la última etapa de obtención de titanato de Bario se observa un aumento alrededor del 9% en el valor medio del módulo elástico, comparado con las fibras prístinas de control, esto se atribuye al proceso de carbonización que se produce en la última reacción solvotérmica, donde las fibras de carbono contienen un recubrimiento de dióxido de titanio. [47] [60]

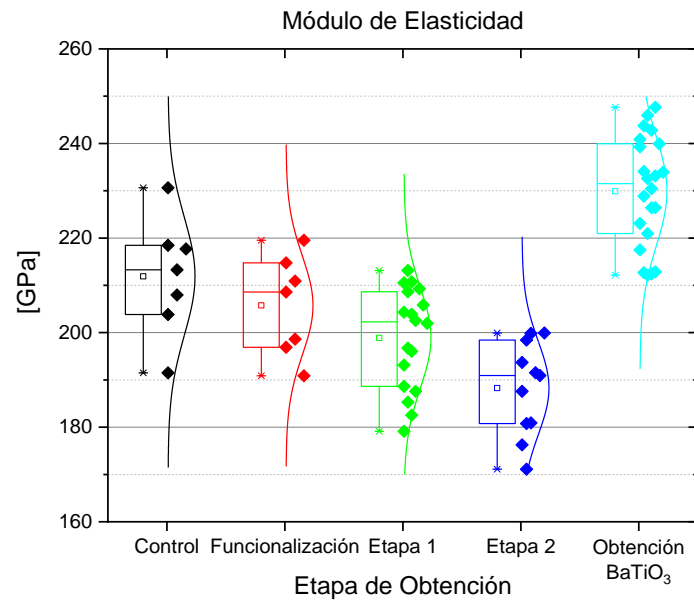


Figura 5-19 Box plot módulo de Young para las diferentes etapas.

La Figura 5-19 presenta un Box Plot para la resistencia máxima en las distintas etapas de la ruta de síntesis. Se observa que el valor de la resistencia máxima a tensión no presenta cambios significativos y oscila entre 2.1 a 2.4 GPa. La disminución observada en toda la ruta de obtención se debe a la modificación por plasma y a los reactivos como se indicó anteriormente. Desde el punto de vista estadístico no existe diferencia relevante para considerar un cambio significativo en la resistencia máxima como consecuencia del efecto de las diferentes etapas de la ruta de síntesis.

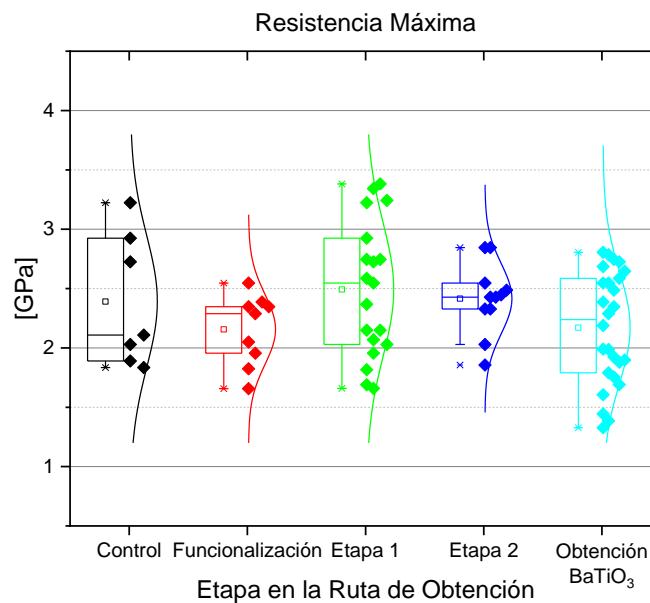


Figura 5-20 Box Plot, resistencia máxima a tracción para las diferentes etapas.

5.2 Caracterización de los compuestos jerárquicos multifuncionales

La caracterización de los compuestos jerárquicos se llevó a cabo mediante un análisis de la respuesta eléctrica del compuesto jerárquico multifuncional, y consecutivamente se caracterizó la respuesta piezoeléctrica mediante el desarrollo de ensayos mecánicos a flexión con cargas cíclicas, relacionando el voltaje inducido con la deformación del compuesto.

5.2.1 Monitoreo *in situ* de la fotopolimerización de la resina epóxica

Se midió la temperatura del compuesto a lo largo de 1 hora de exposición a la cámara UV y una hora de enfriamiento con la cámara UV apagada. La Figura 5-21 a) muestra la temperatura alcanzada en las dos horas de monitoreo. La temperatura inicial del compuesto comenzó en 24°C presentando un incremento rápido que se va atenuando hasta alcanzar los 110°C. Cuando se cumple 60 minutos de exposición a la cámara UV, empieza el proceso de enfriamiento y se observa una caída abrupta de la temperatura hasta alcanzar la

temperatura inicial. Se puede observar en la gráfica, un incremento de temperatura generado por la fotopolimerización de la resina, este cambio en la temperatura muestra una reacción exotérmica y se presenta alrededor de los 365 segundos. Por otro lado, en la Figura 5-21 b) se muestra la respuesta eléctrica del compuesto, empezando en un valor inicial de 0.22 Ohmios, subsiguientemente, se incrementa constantemente hasta conseguir un valor de 0.76 Ohmios, y decrece a un valor mínimo de 0.54 Ohmios, para luego tener un incremento constante y finalizar con un valor de 0.63 Ohmios. La gráfica muestra un pequeño incremento en la resistividad del compuesto aproximadamente a los 367 segundos. Este incremento en la resistencia es recíproco con el de la temperatura, estableciendo un cambio en la estructura del compuesto que es independiente al efecto lineal de la temperatura y la resistividad del material, así pues, se considera que el cambio de la resistencia del compuesto es un indicativo del inicio del proceso de fotopolimerización de la resina, que produce un cambio en la matriz y en el espacio que existe entre las fibras de carbono, modificando la resistividad del compuesto. En la Figura 5-21 c) se observa la gráfica de la resistencia a lo largo del tiempo de calentamiento y enfriamiento del compuesto multifuncional con fibras de carbono dopadas con nanopartículas de titanato de bario. La resistencia inicial del compuesto es de 12 Ohmios, luego, el comportamiento resistivo empieza a aumentar a medida que aumenta la temperatura. A los 366 segundos se presenta un incremento mayor de la resistencia logrando un pico de 14.5 Ohmios para disminuir a los 488 segundos a 13 Ohmios. Inmediatamente después, la resistencia aumenta con el paso del tiempo alcanzando un valor máximo de 32 Ohmios a la máxima temperatura. En la fase de enfriamiento, la resistencia eléctrica disminuye a 23.4 Ohmios para finalizar con 30 Ohmios a la temperatura inicial.

Las gráficas de resistencia y temperatura para los dos compuestos muestran una relación no lineal que infiere un cambio en el valor de la resistencia que no es producto del cambio de temperatura, sino que obedece a los cambios estructurales consecuencia de la resina que se entrecruza entre las fibras de carbono, produciendo un cambio en la organización y composición que afecta la respuesta resistiva del compuesto. Por tanto, Se establece que, en los dos casos, tanto en el compuesto de control como en el compuesto multifuncional (fibras de carbono con nanopartículas de BaTiO_3 , se presenta un aumento en la resistencia que se presenta por la fotopolimerización de la resina. Adicionalmente se observa que el aumento de la resistencia eléctrica alrededor de los 365 segundos (6 minutos) es mayor en

el compuesto multifuncional que contiene las fibras recubiertas con titanato de bario que en el compuesto control, debido a la naturaleza capacitiva de las fibras y el comportamiento transductor de las nanopartículas de titanato de bario.

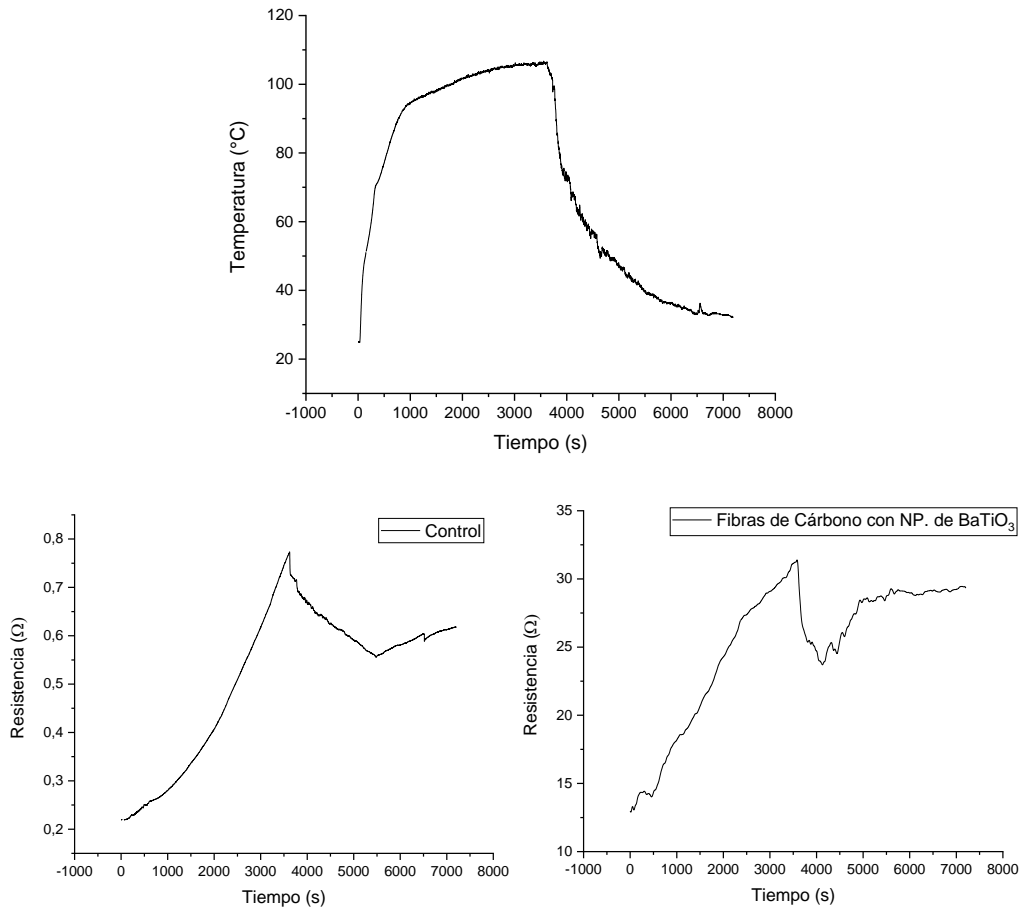


Figura 5-21 a) Temperatura proceso de fotopolimerización fibra control y fibra dopadas con $BaTiO_3$. b) Resistencia in situ compuesto con fibras de carbono. c) Resistencia in situ compuesto multifuncional con fibras de carbono con nanopartículas de titanato de Bario.

5.2.2 Respuesta piezoeléctrica de los materiales compuesto multifuncionales

La respuesta piezoeléctrica de los compuestos se midió de dos formas, la primera bajo norma ASTM D7264 (*standard test method for flexural properties of polymer matrix composite materials*), donde se expusieron a carga constante a flexión, a tres puntos, y la segunda mediante carga cíclica a flexión. La primera caracterización empleó una carga de

62N, esta carga se seleccionó por exploraciones anteriores y corresponde a la carga máxima de la probeta. Se llevaron a cabo 3 ensayos, el primero bajo una velocidad de 1mm/min, el segundo a 5 mm/min y el tercero a 10 mm/min. Se obtuvo la respuesta eléctrica del compuesto como efecto de la deformación mecánica a flexión.

En la Figura 5-22 a) se observa la respuesta eléctrica a 3 ciclos con velocidad de 1 mm/min. la señal de voltaje presenta un valor medio de 237 mV. Siendo una señal que tiende a crecer en cada ciclo como respuesta al carácter capacitivo de las fibras de carbono que almacenan la carga inducida del titanato de bario. En la Figura 5-22 b) se observa la respuesta a carga de 62 N a velocidad de 5 mm/min por 10 ciclos. La señal de voltaje refleja picos en forma de olas con valor promedio de 48 mV, característicos de la acción capacitiva, y un valor promedio de 46 mV sin mostrar tendencias crecientes o decrecientes en el valor del potencial eléctrico. Por ultimo en la Figura 5-22 c) se exhibe la respuesta eléctrica a 62N y velocidad de 10 mm/min durante 20 ciclos. Se observa una señal de voltaje por picos curvados, con valor entre picos de 45 y 48 mV, y un valor promedio de 47mV, exhibiendo el mayor valor obtenido para las tres velocidades de carga en los a flexión.

Los ensayos a flexión demostraron la presencia de respuestas eléctricas directamente proporcionales a las deformaciones mecánicas del compuesto jerárquico multifuncional, indicando un comportamiento piezoeléctrico vinculado a la interacción de las fibras de carbono y las nanopartículas de titanato de bario confiriendo la capacidad de construir sensores piezoeléctricos. [73]

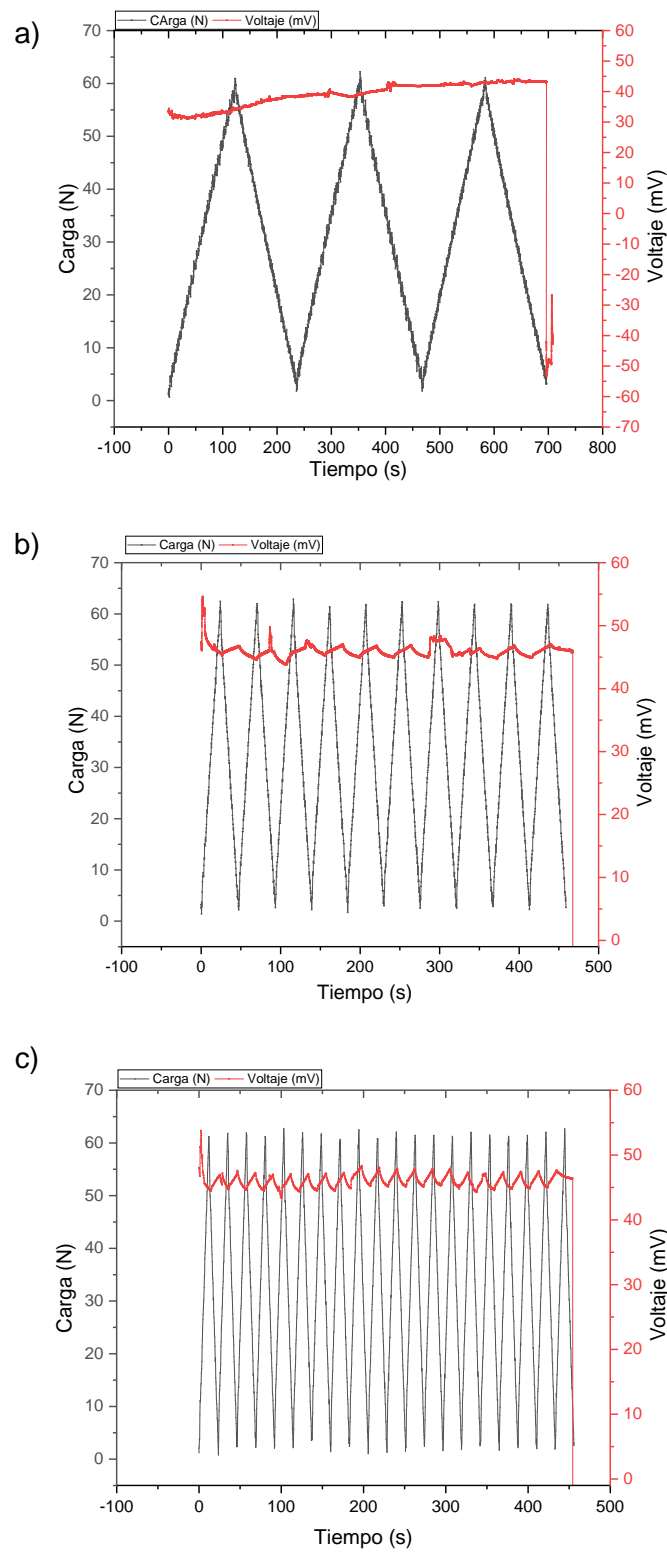


Figura 5-22 Caracterización eléctrica de los compuestos jerárquicos. a) Velocidad de desplazamiento 1 mm/min. 3 ciclos b) Velocidad 5 mm/min 10 ciclos c) Velocidad 10 mm/min. 20 ciclos

Por último, el segundo ensayo, con el fin de relacionar la velocidad de incidencia de un esfuerzo mecánico con la respuesta del cambio de potencial del compuesto jerárquico multifuncional se determinó una incidencia de carga constante de 62N a ciclos de incidencia de 2Hz y 3Hz. La respuesta eléctrica bajo estos ciclos se observan en la Figura 5-23 donde la carga cíclica se presenta en negro y la señal eléctrica de voltaje en rojo.

Para la frecuencia de 2 Hz en 300 ciclos (Figura 5-23 a) , el voltaje se incrementa en cada ciclo presentando un crecimiento logarítmico alcanzado un valor máximo de 20mV. Por otro lado, para 3 Hz la señal de potencial eléctrico presenta un valor máximo de 27.5 mV (ver Figura 5-23 b), manifestando un crecimiento más rápido que a frecuencias de 2Hz, indicando que el efecto capacitivo mejora debido a la disminución de tiempos entre ciclos, disminuyendo la descarga de energía almacenada en las fibras de carbono. lo anterior como se ha presentado en trabajos de Bowland y Sodano brindan la posibilidad de diseñar y construir dispositivos de almacenamiento y recolección de energía eléctrica. [74] [75]

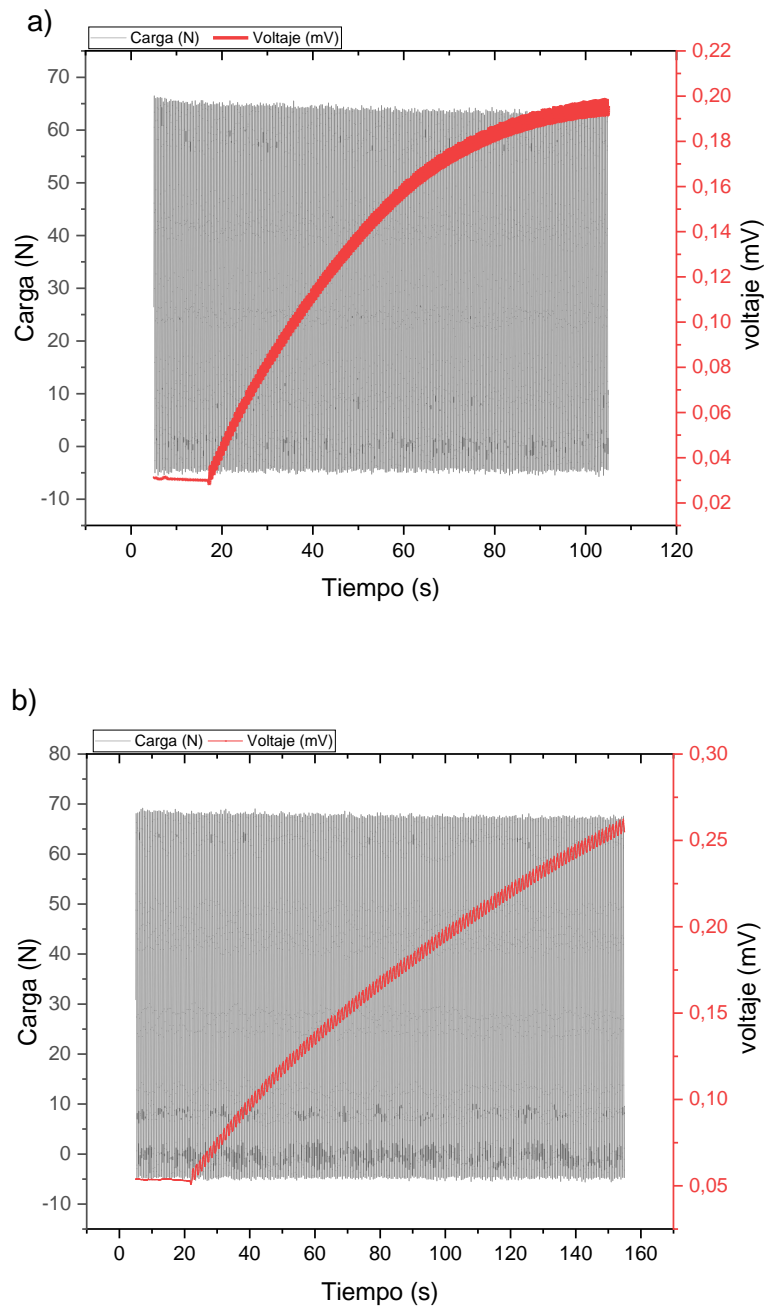


Figura 5-23 Respuesta eléctrica a carga de 62N a diferentes frecuencias. a) 1 Hz (300 ciclos) b) 2Hz (300 ciclos) c) 3 Hz (300 ciclos)

6 Conclusiones

La creación de una nueva ruta de obtención de nanopartículas de titanato de bario sobre la superficie de fibras de carbono basándose en reacciones solvotérmicas asistidas por microondas fue un avance importante en la exploración de nuevas tecnologías a base de nanopartículas.

La producción de una microestructura alargada de nanopartículas de dióxido de titanio en forma de rutilo, basado en las condiciones específicas de reactivos y tiempos de calentamiento, fue posible gracias al desarrollo de una nueva ruta de síntesis de nanopartículas piezoeléctricas basadas en reacciones a bajas temperaturas. Como resultado, se establecieron condiciones de modificación superficial para el crecimiento de dióxido de titanio sobre fibras de carbono.

Se estimó las consecuencias de la modificación por plasma y de los reactivos utilizados en la resistencia mecánica de las fibras tratadas con métodos solvotérmicos asistidos por microondas, especificando qué factores fueron determinantes para la disminución de la resistencia máxima y el crecimiento del módulo de elasticidad de las fibras de carbono,

Se probaron condiciones para obtener nanopartículas de titanato de bario en estructura tetraédrica sobre las fibras de carbono con tejido bidireccional partiendo de exploraciones anteriores del grupo de trabajo, utilizando cantidades menores de reactivos y tiempos de calentamiento cortos, caracterizando las nanopartículas con técnicas de espectroscopia Raman, difracción de rayos X y morfológicamente por microscopía electrónica de barrido

Por otro lado, se innovó con la construcción de compuestos multifuncionales jerárquicos con resinas foto polimerizadas y fibras de carbono recubiertas con titanato de bario, determinado la capacidad de sensor el tiempo de entrecruzamiento de la resina por fotopolimerización mediante el cambio de resistencia del compuesto jerárquico multifuncional.

Por último, con el desarrollo de compuestos jerárquicos multifuncionales se evaluaron las respuestas eléctricas de los compuestos jerárquicos multifuncionales a cargas cíclicas, obteniendo efectos capacitivos que conllevaron a alcanzar diferenciales de potencial de 20 mV, definiendo la aplicabilidad de estos compuestos como sensores piezoeléctricos en el almacenamiento y recolección de señales eléctricas.

7 Referencias

- [1] U. G. K. Wegst, H. Bai, E. Saiz, A. P. Tomsia, and R. O. Ritchie, "Bioinspired structural materials," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 1, pp. 23–36, 2015.
- [2] H. Bin Yao, H. Y. Fang, X. H. Wang, and S. H. Yu, "Hierarchical assembly of micro-/nano-building blocks: Bio-inspired rigid structural functional materials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, pp. 3764–3785, 2011.
- [3] M. F. Ashby., *Materials Selection in Mechanical Design*, 3rd ed. 2005.
- [4] H. E.-H. Ali Hallal, Ahmed Elmarakbi, Ali Shaito, *Overview of Composite Materials and their Automotive Applications*. 2014.
- [5] K. Salonitis, J. Pandremenos, J. Paralikas, and G. Chryssolouris, "Multifunctional materials: Engineering applications and processing challenges," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 49, no. 5–8, pp. 803–826, 2010.
- [6] C. Bowland, Z. Zhou, and H. A. Sodano, "Multifunctional barium titanate coated carbon fibers," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 40, pp. 6303–6308, 2014.
- [7] H. W. Lu, S. H. Liu, X. L. Wang, X. F. Qian, J. Yin, and Z. K. Zhu, "Silver nanocrystals by hyperbranched polyurethane-assisted photochemical reduction of Ag⁺," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 104–107, 2003.
- [8] W. Cai *et al.*, "A simple and controllable hydrothermal route for the synthesis of monodispersed cube-like barium titanate nanocrystals," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, pp. 4514–4522, 2015.
- [9] R. Maja, V. Ilic, V. Vodnik, S. Dimitrijevic, and Z. S. aponjic Petar Jovancic, "Antibacterial effect of silver nanoparticles deposited on corona-treated polyester and polyamide fabrics," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 2005, no. September, pp. 641–646, 2008.
- [10] N. Kocak, M. Sahin, I. Akin, M. Kus, and M. Yilmaz, "Microwave Assisted Synthesis of Chitosan Nanoparticles," *J. Macromol. Sci. Part A*, vol. 48, no. 10, pp. 776–779, Oct. 2011.
- [11] R. Colonia, V. C. Martínez, J. L. Solís, and M. M. Gómez, "SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO EMPLEANDO 2 ULTRASONIDO: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

PARA APLICACIONES BACTERICIDAS a a a *a NANOPARTICLE SYNTHESIS OF ZINC PEROXIDE: STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION FOR BACTERICIDAL APPLICATIO,” *Rev Soc Quím Perú*, vol. 79, no. 2, p. 2013, 2013.

- [12] M. H. Malakooti, Z. Zhou, J. H. Spears, T. J. Shankwitz, and H. A. Sodano, “Biomimetic Nanostructured Interfaces for Hierarchical Composites,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 2, pp. 1–9, 2016.
- [13] V. Swaminathan, S. S. Pramana, T. J. White, L. Chen, R. Chukka, and R. V. Ramanujan, “Microwave synthesis of noncentrosymmetric BaTiO₃ truncated nanocubes for charge storage applications,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3037–3042, 2010.
- [14] A. D. B. L. Ferreira, P. R. O. Nóvoa, and A. T. Marques, “Multifunctional Material Systems: A state-of-the-art review,” *Compos. Struct.*, vol. 151, pp. 3–35, 2016.
- [15] K. Il Park *et al.*, “Flexible nanocomposite generator made of BaTiO₃ nanoparticles and graphitic carbons,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 22, pp. 2999–3004, 2012.
- [16] Y. Lin and H. A. Sodano, “Concept and model of a piezoelectric structural fiber for multifunctional composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 7–8, pp. 1911–1918, 2008.
- [17] W. Choi, K. Choi, G. Yang, J. C. Kim, and C. Yu, “Improving piezoelectric performance of lead-free polymer composites with high aspect ratio BaTiO₃ nanowires,” *Polym. Test.*, vol. 53, pp. 143–148, 2016.
- [18] M. Malekshahi Byranvand, A. N. Kharat, L. Fathollahi, and Z. Malekshahi Beiranvand, “A review on synthesis of nano-TiO₂ via different methods,” *J. Nanostructures*, vol. 3, pp. 1–9, 2013.
- [19] L. Liu and X. Chen, “Titanium Dioxide Nanomaterials: Self-Structural Modifications,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9890–9918, 2014.
- [20] L. Sang, Y. Zhao, and C. Burda, “TiO₂ Nanoparticles as Functional Building Blocks,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9283–9318, 2014.
- [21] O. Frank, M. Zúkalová, B. Lasková, J. Kürti, J. Koltai, and L. Kavan, “Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 42, pp. 14567–14572, 2012.

- [22] K. Liu, M. Cao, A. Fujishima, and L. Jiang, "Bio-Inspired Titanium Dioxide Materials with Special Wettability and Their Applications," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 10044–10094, 2014.
- [23] J. Bai and B. Zhou, "Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 10131–10176, 2014.
- [24] X. Wang, Z. Li, J. Shi, and Y. Yu, "One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanowires, Nanorods, and Nanobelts," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9346–9384, 2014.
- [25] K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuki, "One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9385–9454, 2014.
- [26] M. Cargnello, T. R. Gordon, and C. B. Murray, "Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9319–9345, 2014.
- [27] W. Kanzig, "History of ferroelectricity 1938-1955," *Ferroelectrics*, vol. 74, no. 1, pp. 285–291, 1987.
- [28] A. Caballero and J. Fernández, "Titanato de bario Cerámico," *Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 33, pp. 5–21, 1994.
- [29] M. Thamima, Y. Andou, and S. Karuppuchamy, "Microwave assisted synthesis of perovskite structured BaTiO₃ nanospheres via peroxy route for photocatalytic applications," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 1, pp. 556–563, 2017.
- [30] B. I. Lee, "Chemical variations in barium titanate powders and dispersants," *J. Electroceramics*, vol. 3, no. 1, pp. 53–63, 1999.
- [31] F. Ali, W. Raza, X. Li, H. Gul, and K. H. Kim, "Piezoelectric energy harvesters for biomedical applications," *Nano Energy*, vol. 57, no. January, pp. 879–902, 2019.
- [32] J. Leigh, "Letters to the Editor," *IEEE Control Syst. Mag.*, vol. 1, no. 2, pp. 3–3, 2004.
- [33] C. J. Xiao, C. Q. Jin, and X. H. Wang, "Crystal structure of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 111, no. 2–3, pp. 209–212, 2008.
- [34] W. An *et al.*, "Assignment for vibrational spectra of BaTiO₃ ferroelectric ceramic based on the first-principles calculation," *Wuli Huaxue Xuebao/Acta Phys. - Chim. Sin.*, vol.

- 31, no. 6, pp. 1059–1068, 2015.
- [35] L. R. Prado, N. S. de Resende, R. S. Silva, S. M. S. Egues, and G. R. Salazar-Banda, "Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 103, pp. 12–20, 2016.
- [36] S. Tiwari and J. Bijwe, "Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review," *Procedia Technol.*, vol. 14, pp. 505–512, 2014.
- [37] von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, and N. Kuhnert, "Weidenbruch in The chemistry of organic silicon compounds," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 41, no. 11, p. 3703, 2002.
- [38] W. J. Dawson, "Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 67, no. 10, pp. 1673–1678, 1988.
- [39] C. C. Bowland and H. A. Sodano, "Hydrothermal synthesis of tetragonal phase BaTiO₃ on carbon fiber with enhanced electromechanical coupling," *Journal of Materials Science*, vol. 52, no. 13, pp. 7893–7906, 2017.
- [40] W. M. C. Ferreira, "Síntesis in situ de nanopartículas piezoeléctricas de titanato de bario sobre fibras de carbono para la obtención de compuestos poliméricos multifuncionales," CIQA, 2019.
- [41] V. Guzmán-Velderrain, Y. Ortega López, J. Salinas Gutiérrez, A. López Ortiz, and V. H. Collins-Martínez, "TiO₂ Films Synthesis over Polypropylene by Sol-Gel Assisted with Hydrothermal Treatment for the Photocatalytic Propane Degradation," *Green Sustain. Chem.*, vol. 04, no. 03, pp. 120–132, 2014.
- [42] C. C. H. James O. Eckert Jr., "Kinetic and Mechanism of Hydrothermal of Barium Titanate.Pdf." 1996.
- [43] M. Sangermano, I. Roppolo, R. A. Ortiz, A. G. N. Tovar, A. E. G. Valdez, and M. L. B. Duarte, "Interpenetrated hybrid thiol-ene/epoxy UV-cured network with enhanced impact resistance," *Prog. Org. Coatings*, vol. 78, pp. 244–248, 2015.
- [44] R. Acosta Ortiz *et al.*, "The development of an Epoxy-amine/Thiol-ene photocurable system," *J. Polym. Res.*, vol. 21, no. 7, 2014.

- [45] J. Clavijo, "Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)," *Elementos*, vol. 3, no. 3, 2013.
- [46] L. Meng, D. Fan, Y. Huang, Z. Jiang, and C. Zhang, "Comparison studies of surface cleaning methods for PAN-based carbon fibers with acetone, supercritical acetone and subcritical alkali aqueous solutions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 261, pp. 415–421, 2012.
- [47] M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, and A. Mustafa, "A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 8, pp. 1421–1432, 2007.
- [48] L. B. Nohara, G. Petraconi Filho, E. L. Nohara, M. U. Kleinke, and M. C. Rezende, "Evaluation of carbon fiber surface treated by chemical and cold plasma processes," *Mater. Res.*, vol. 8, no. 3, pp. 281–286, 2006.
- [49] P. J. M. Carrott, J. M. V. Nabais, M. M. L. Ribeiro Carrott, and J. A. Menéndez, "Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 47, no. 2–3, pp. 243–252, 2001.
- [50] C. A. Grimes, O. K. Varghese, T. J. Latempa, K. Shankar, M. Paulose, and X. Feng, "Vertically Aligned Single Crystal TiO₂ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis Details and Applications," *Nano Letters*, vol. 8, no. 11, pp. 3781–3786, 2008.
- [51] S. H. Jung *et al.*, "Effects of reaction conditions in microwave synthesis of nanocrystalline barium titanate," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 25, pp. 3161–3165, 2004.
- [52] C. C. Bowland, M. H. Malakooti, and H. A. Sodano, "Barium titanate film interfaces for hybrid composite energy harvesters," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 4, pp. 4057–4065, 2017.
- [53] L. Kang, J. Chu, H. Zhao, P. Xu, and M. Sun, "Recent progress in the applications of graphene in surface-enhanced Raman scattering and plasmon-induced catalytic reactions," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 35, pp. 9024–9037, 2015.
- [54] M. A. Montes-Morán and R. J. Young, "Raman spectroscopy study of HM carbon fibres: effect of plasma treatment on the interfacial properties of single fibre/epoxy composites," *Carbon*, vol. 40, no. 6, pp. 845–855, 2002.

- [55] L. Song *et al.*, "Effect of high-temperature thermal treatment on the structure and adsorption properties of reduced graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 52, pp. 608–612, 2013.
- [56] L. D. Atsov, C. Kormann, and W. Plieth, "Electrochemical Synthesis and In Situ Raman Spectroscopy of Thin Films of Titanium Dioxide," vol. 22, no. June, pp. 573–575, 1991.
- [57] H. L. Ma, J. Y. Yang, Y. Dai, Y. B. Zhang, B. Lu, and G. H. Ma, "Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 18, pp. 7497–7500, 2007.
- [58] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, "Raman spectrum of anatase, TiO₂," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 7, no. 6, pp. 321–324, 1978.
- [59] U. A. Joshi, S. Yoon, S. Baik, and J. S. Lee, "Surfactant-Free Hydrothermal Synthesis of Highly Tetragonal Barium Titanate Nanowires.pdf," pp. 12249–12256, 2006.
- [60] D. Li, H. Wang, and X. Wang, "Effect of microstructure on the modulus of PAN-based carbon fibers during high temperature treatment and hot stretching graphitization," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 12, pp. 4642–4649, 2007.
- [61] K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, "Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM," *Nat. Sci.*, vol. 42, no. 5, pp. 357–361, 2008.
- [62] A. Sharma, R. K. Karn, and S. K. Pandiyan, "Synthesis of TiO₂ Nanoparticles by Sol-gel Method and Their Characterization," *J. Basic Appl. Eng. Res. Print*, vol. 1, no. 9, pp. 2350–77, 2014.
- [63] E. Baudrin, S. Cassaignon, M. Koelsch, J. P. Jolivet, L. Dupont, and J. M. Tarascon, "Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type TiO₂ at room temperature," *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 2, pp. 337–342, 2007.
- [64] Y. Wang, L. Li, X. Huang, Q. Li, and G. Li, "New insights into fluorinated TiO₂ (brookite, anatase and rutile) nanoparticles as efficient photocatalytic redox catalysts," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 43, pp. 34302–34313, 2015.
- [65] Y. Hu, H. L. Tsai, and C. L. Huang, "Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 5, pp. 691–696, 2003.
- [66] S. M. Gupta and M. Tripathi, "A review of TiO₂ nanoparticles," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 56, no. 16, pp. 1639–1657, 2011.

- [67] H. W. Lee, S. Moon, C. H. Choi, and D. K. Kim, "Synthesis and size control of tetragonal barium titanate nanopowders by facile solvothermal method," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 8, pp. 2429–2434, 2012.
- [68] T. J. Yosenick, D. V. Miller, R. Kumar, J. A. Nelson, C. A. Randall, and J. H. Adair, "Synthesis of nanotabular barium titanate via a hydrothermal route," *J. Mater. Res.*, vol. 20, no. 4, pp. 837–843, 2005.
- [69] E. Chávez, S. Fuentes, R. A. Zarate, and L. Padilla-Campos, "Structural analysis of nanocrystalline BaTiO₃," *J. Mol. Struct.*, vol. 984, no. 1–3, pp. 131–136, 2010.
- [70] S. W. Kwon and D. H. Yoon, "Effects of heat treatment and particle size on the tetragonality of nano-sized barium titanate powder," *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 7, pp. 1357–1362, 2007.
- [71] J. Tao *et al.*, "Synthesis of barium titanate nanoparticles via a novel electrochemical route," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 3, pp. 639–644, 2008.
- [72] L. Burakowski and M. C. Rezende, "Modificação da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósitos poliméricos," *Polímeros*, vol. 11, no. 2, pp. 51–57, 2005.
- [73] A. Koka and H. A. Sodano, "A low-frequency energy harvester from ultralong, vertically aligned BaTiO₃ nanowire arrays," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 11, pp. 1–6, 2014.
- [74] A. Koka, Z. Zhou, H. Tang, and H. A. Sodano, "Controlled synthesis of ultra-long vertically aligned BaTiO₃ nanowire arrays for sensing and energy harvesting applications," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 37, 2014.
- [75] J. Yan and Y. G. Jeong, "High Performance Flexible Piezoelectric Nanogenerators based on BaTiO₃ Nanofibers in Different Alignment Modes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 24, pp. 15700–15709, 2016.