

**Tesista:** Humar Ávila Vanegas  
Químico. Universidad del Cauca, Facultad de ciencias naturales exactas y de la educación, Colombia

**Título al que aspira:** Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

**Tema:** "Síntesis de cerámicos nanoestructurados de BaTiO<sub>3</sub> por los métodos hidrotermal y sol-gel-electrospinning para el desarrollo de compuestos dieléctricos de matriz polimérica"

**Director de tesis:** Dra. Miriam Castro

**Co-directores:** M.Sc. María Marta Reboredo, Dr. Rodrigo Parra

**Lugar de Trabajo:** División Cerámicos, INTEMA (Facultad de Ingeniería, UNMdP – CONICET)

**Fecha de Defensa:** 16 de diciembre de 2013

**Jurados:** Dra. Silvia E. Jacobo (Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires)  
Dra. Nora Pellegrini (Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Universidad Nacional de Rosario)  
Dr. Gustavo Abraham (Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata)

## Resumen

Este trabajo de investigación comprende tres campos de estudios claramente diferenciados. El primero consiste en la síntesis de partículas de titanato de bario (BaTiO<sub>3</sub>, BT) por el método hidrotermal y la evaluación de las propiedades dieléctricas de los polvos de BT sintetizados, el segundo consiste en la producción de fibras de titanato de bario por medio del proceso de electrohilado y la caracterización de los productos generados por este proceso y el tercero se dedica a la conformación de materiales compuestos de matriz polimérica con la incorporación de fibras de titanato de bario y la caracterización de las propiedades dieléctricas de estos compuestos en función de la frecuencia y la temperatura de trabajo.

En el primer capítulo de esta tesis se abordan los aspectos relevantes del titanato de bario, sus características y los métodos de síntesis, de cuales se hace mayor énfasis en los utilizados en esta tesis, el método sol-gel e hidrotermal. Seguidamente, se realiza una reseña del proceso de electrohilado indicando sus características y los parámetros que se deben considerar para obtener fibras de tamaño submicrométrico. Por último, se hace una introducción a los aspectos generales de los materiales compuestos centrándose, especialmente, en compuestos cerámico-polímero con propiedades dieléctricas.

El segundo capítulo corresponde a la parte experimental que se llevó a cabo en este trabajo, contemplando inicialmente, una breve reseña de las diferentes técnicas de análisis empleadas y el propósito del uso de cada una. Luego se detalla el procedimiento para la síntesis de titanato de bario por el método hidrotermal. Se describen también las condiciones para generar fibras de distintos materiales empleando el proceso de electrohilado. Finalmente, se explica cómo se prepararon los materiales los compuestos, por medio de la técnica de colada, conformados por capas de fibras de titanato de bario en medio de resina epoxi y el modo en que se evaluaron sus propiedades dieléctricas.

En el tercer capítulo se discute la síntesis de partículas de BT tetragonal empleando el método hidrotermal donde se evaluaron distintos parámetros como el efecto de los distintos precursores y la

incorporación de aditivos y surfactantes, el tiempo y la temperatura de reacción. Cabe resaltar que la síntesis hidrotérmica se permite obtener el producto deseado en una sola etapa, resulta reproducible, los precursores son de bajo costo y las temperaturas de síntesis son menores que las usadas por otros métodos. En cuanto al producto obtenido, los polvos sintetizados no presentan fases secundarias, el tamaño de partícula es nanométrico o submicrométrico y presentan una estrecha distribución de tamaños de partícula.

En el cuarto capítulo se presentan las fibras obtenidas por medio del proceso de electrohilado (*electrospinning*). Inicialmente, se emplean dispersiones de partículas de BaTiO<sub>3</sub> obtenidas por el método hidrotérmico en un medio polimérico, estableciendo los parámetros fundamentales del proceso con resultados promisorios. Debido a los problemas de aglomeración de las partículas cerámicas en el medio orgánico, no se logró obtener fibras con partículas de BT, pero se sentaron las bases para obtener fibras a partir del método Sol-Gel-polímero. En consecuencia, la combinación del método Sol-Gel y una solución polimérica permite generar fibras amorfas de un compuesto Sol-BT-polímero que, posteriormente, con tratamientos térmicos adecuados produce fibras cristalinas de BT con alto grado de tetragonalidad. Asimismo, también se obtienen fibras de BT dopadas empleando el mismo proceso, aunque los altos contenidos de dopante afectan considerablemente la morfología del producto final.

En el quinto capítulo se presenta un nuevo tipo de materiales compuestos con aplicaciones dieléctricas prometedoras. La conformación de materiales compuestos basados en fibras de titanato de bario y resina epoxi. Las disposiciones de las capas del cerámico en la matriz polimérica generan respuestas dieléctricas particulares. Las capas de fibras que interconectan los electrodos producen permitividades más altas que las capas en disposición paralela con respecto a los electrodos. Las pérdidas dieléctricas resultan proporcionales a los resultados dieléctricos para cada arreglo. Estos resultados concuerdan con el modelo de mezclas serie-paralelo para materiales compuestos. Las medidas dieléctricas en función de la temperatura revelan altos valores de permitividad alrededor de la temperatura de transición vítrea de la resina. Se observa también que la cantidad de dopante afecta considerablemente las propiedades dieléctricas produciendo resultados inferiores a los encontrados por un material no dopado.

Finalmente, en el capítulo 6 se enmarcan las conclusiones finales de esta tesis.

## **ABSTRACT**

This work summarizes three distinct stages on the “*Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> nanostructured ceramics by means of Hydrothermal and Sol-Gel/Electrospinning methods for the development of polymer matrix-based dielectric composites*”. The first stage describes the synthesis of barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>, BT) particles by means of hydrothermal methods. The dielectric properties of pressed and sintered samples were related to physical and chemical characteristics of the obtained powders. The second part deals with synthesis techniques and characterization of barium titanate electrospun fibers. In the third part, a discussion on the preparation of ceramic-polymer composites is proposed. The dielectric response of these composites was studied as a function of frequency and temperature.

The first chapter of this thesis describes the properties of BT and the main synthesis methods, focusing on sol-gel and hydrothermal approaches. A review of the electrospinning process and the experimental variables that must be considered is also presented. An overview of the manufacturing process and fundamentals of ceramic-polymer composites, with special emphasis on the dielectric properties, is given.

The second chapter presents the experimental procedures used in this work, based on a brief review on the different techniques employed as well as the purpose of each analysis necessary for sample characterization. The hydrothermal processing of barium titanate powders and the processing conditions for the production of fibrous structures are also discussed in detail. Finally, barium titanate fiber-layers/epoxy resin composites conformation, and the methodology used for the evaluation of dielectric properties, are introduced.

In the third chapter the hydrothermal synthesis of BaTiO<sub>3</sub> particles is discussed along with the effects effect of different precursors, additives and surfactants, as well as time and reaction temperature. The obtained powders, composed of submicrometric particles in a narrow size distribution, were free of secondary undesired phases.

A discussion on the properties of electrospun fibers is presented in Chapter 4. In a first approach, BT crystalline particles obtained by hydrothermal synthesis were dispersed in polymer solution and were electrospun. Since this methodology did not render continuous and uniform fibers due to the agglomeration of ceramic particles, the sol-gel process was put into practice in order to achieve the desired results. Soluble precursors of BT were mixed with a polymeric solution to produce amorphous fibers. Fully crystallized BaTiO<sub>3</sub> fibers with tetragonal crystalline structure were obtained after appropriate thermal treatments. BaTiO<sub>3</sub>-doped fibers were also obtained using the same methodology. High doping levels were seen to modify the fibers morphology.

The fifth chapter introduces a new composite material with promising dielectric applications. BT fiber-layers were embedded in epoxy resin and, after curing, silver electrodes were painted in two different configurations with respect to the fiber layers. The influence of these configurations on the electrical response of the resulting composites was evaluated as a function of frequency and temperature. Interestingly, samples with electrodes interconnected by fiber layers showed dielectric constants 3-times higher than epoxy resin and samples with electrodes parallel to the fiber layers. Both types of samples presented low dielectric losses. These results are in agreement with the mixing model for series and parallel configurations of (theoretical) composites. Dielectric measurements as function of temperature showed high permittivity values near the glass transition temperature of epoxy resin. High doping concentration strongly affected the dielectric properties of BT-doped fiber composites and led to lower permittivity values.

Concluding remarks are presented in Chapter 6.