

## PROPIEDADES PIEZOELÉTRICAS DE NANOFIBRAS ELETROFIADAS DE $\text{BaTiO}_3$

**L. F. R. M. Carvalho <sup>(1)</sup>, G. F. Melo <sup>(1)</sup>, A. M. Gonçalves <sup>(2)</sup>, J. A. Eiras <sup>(2)</sup> e R. E. S. Bretas <sup>(1,\*)</sup>**

(1) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos,

(2) Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos  
Rodovia Washington Luiz, Km 235, CEP:13565-905, São Carlos/SP.

\* e-mail: [bretas@ufscar.br](mailto:bretas@ufscar.br).

*Nanofibras de  $\text{BaTiO}_3$  foram produzidas pelo método de eletrofiação a partir da mistura de uma solução de precursores de  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  e  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$  em ácido acético e de uma solução de poli (vinilpirrolidona) em etanol; utilizou-se uma voltagem de 10 KV e distância de trabalho de 4,6 cm. A temperatura e umidade do ambiente foram controladas em 21°C e 60% u.r, respectivamente. As nanofibras recém eletrofiadas foram secas em estufa de circulação de ar a 100°C por 1 h para retirada de solventes residuais, sendo posteriormente calcinadas a 750°C por 2h. A morfologia, estrutura cristalográfica e propriedades piezoelétricas das nanofibras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), raios-x de alto ângulo (WAXS) e Microscopia de Força por Piezoresposta (PFM), respectivamente. O diâmetro médio das nanofibras foi de 414 nm com razão de aspecto de 40. Observaram-se fortes indícios de que as nanofibras apresentam atividade piezoelétrica.*

Palavras-chave: Nanofibras;  $\text{BaTiO}_3$ ; Eletrofiação; Piezoeletricidade

### INTRODUÇÃO

O termo piezoeletricidade é comumente utilizado para descrever a capacidade de alguns materiais de desenvolver um campo elétrico, que é diretamente proporcional a uma tensão mecânica aplicada <sup>(1)</sup>. O avanço industrial promoveu o uso de cerâmicas piezoelétricas, quando se descobriu que o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) adotava características piezoelétricas em uma escala útil quando um campo elétrico era aplicado. O efeito piezoelétrico é usado em muitos produtos de uso diário, como isqueiros, alto-falantes e transdutores de sinais <sup>(2)</sup>.

Pensando nisso, algumas técnicas para melhorar essas propriedades podem ser utilizadas, dentre elas, o aumento da razão de aspecto ( $L/D$ , onde  $L$ =comprimento e  $D$ =diâmetro) das nanocargas, quando essas são utilizadas em nanocompósitos. Sodano et al<sup>(3)</sup>, mostraram que a razão de aspecto de nanocargas piezoelétricas poderia ser modificada para melhorar as propriedades piezoelétricas de nanocompósitos poliméricos com cargas cerâmicas. De acordo com os autores, o uso de nanofibras piezoelétricas no lugar de partículas com formato esférico, que são normalmente utilizadas, permite que a deformação seja mais eficazmente transferida das nanofibras para a matriz de polímero o que leva a uma melhora das propriedades piezoelétricas dos nanocompósitos.

Além disso, em função da grande razão de área superficial vs volume das nanofibras, seria necessário uma menor quantidade em massa de nanofibras para exercer as mesmas funcionalidades dos compósitos comuns, diminuindo o peso do compósito como um todo. O emprego de nanofibras diminuiria então o excesso de massa do compósito<sup>(4)</sup>.

Assim, neste trabalho produziram-se nanofibras de  $\text{BaTiO}_3$  através do processo de eletrofiação; essas nanofibras tiveram seu comportamento piezoelétrico avaliado por Microscopia de Força por Piezoresposta (PFM). Além disso, a morfologia e a estrutura cristalográfica das nanofibras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e raios-x de alto ângulo (WAXS), respectivamente.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As nanofibras de  $\text{BaTiO}_3$  foram sintetizadas pelo método de eletrofiação a partir da mistura de uma solução de precursores; assim, 1,275 g de  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , obtido da empresa Sigma Aldrich (pureza de 99.999%), foi dissolvido em 3 ml de ácido acético e deixado em agitação por 2 horas. Em seguida, 1,475 ml de  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ , também obtido da empresa Sigma Aldrich (pureza de 99.999%), foi adicionado gota a gota. Assim que o isopropóxido de titânio foi dissolvido, 0,2 g de poli(vinilpirrolidona), ou PVP, de peso molecular de 1.300.000 g/mol, também obtida da empresa Sigma Aldrich, foi adicionada em 3 ml de etanol e em seguida misturada ao resto da solução. Para a eletrofiação foi utilizado um sistema consistindo numa fonte de alta voltagem aterrada (marca Glassman, modelo PS/EH30R03.0-22 com tensão que varia de 0 a 30 KV), um coletor para as fibras (cilindro rotatório de PVC coberto com folhas de Al) e uma seringa com agulha de aço inoxidável (Ibrás) acoplada a uma bomba de infusão (Harvard). Neste trabalho, no lugar da bomba foi utilizado um peso que variou de 50 a 150g para bombear a solução. O coletor rotatório possui um motor, com variador de velocidade, com rotações que variam de 0 a 5000 rpm. Para quantificar estas rotações, utilizou-se um tacômetro da marca Minipa e modelo MDT-2238. A fonte de alta voltagem é conectada ao coletor e à seringa (através de um eletrodo de cobre inserido na solução). Esse sistema de

eletrofiação é montado dentro de uma capela aterrada, para que haja proteção contra a alta voltagem. O sistema de eletrofiação pode ser visto na figura 1.

Para o presente trabalho, utilizou-se uma voltagem de 10 kV e distância de trabalho (distância entre o coletor e a agulha da seringa) de 4,6 cm; a temperatura e umidade ambiental foram controladas em 21°C e 60% u.r, respectivamente. As nanofibras recém eletrofiadas foram então secas em estufa de circulação de ar a 100°C por 1 hora, para retirada de solventes residuais e foram posteriormente calcinadas a 750°C, por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 2°C por minuto em um forno Lindberg, modelo Blue.

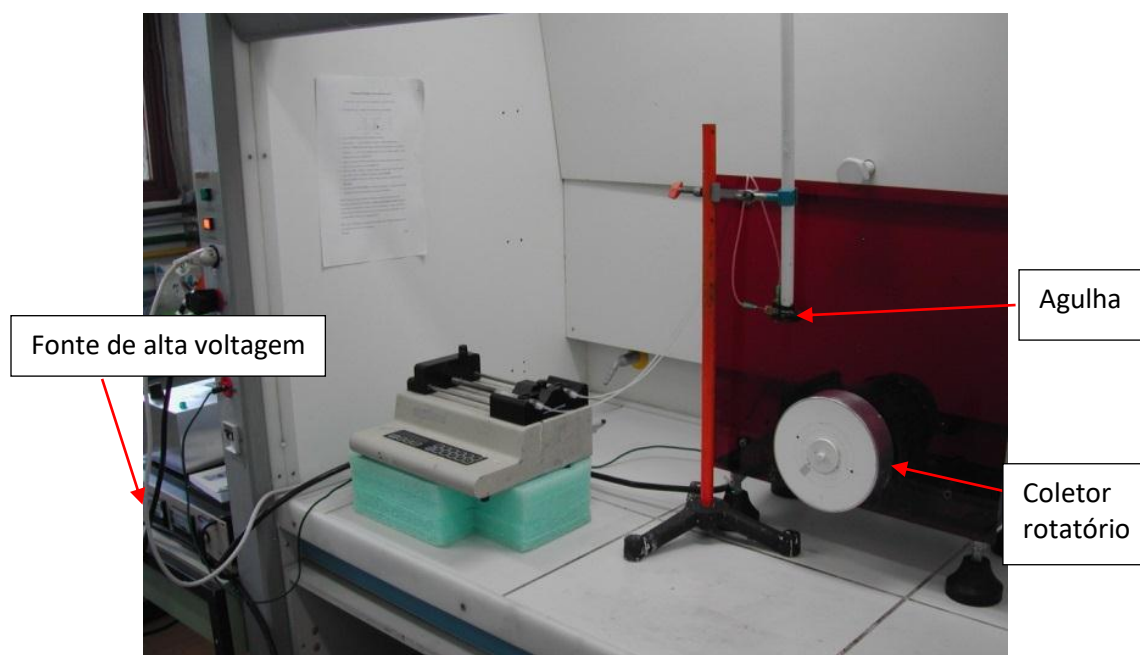


Figura 1: Sistema de eletrofiação do DEMa – UFSCar

Após a calcinação das nanofibras, para determinação de suas fases cristalográficas, foi feita análise de raios-x de alto ângulo (WAXS), com variação de ângulos de zero a 120°, com um aparelho da marca Rigaku Geiger-Flex, radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , filtro de Ni, a 40 kV e 40mA.

Também foram feitas análises de MEV para determinação das dimensões das nanofibras e estudo de sua morfologia. Para estas análises, utilizou-se um microscópio Philips, modelo XL30FEG com voltagem de 25 kV.

A determinação das dimensões das nanofibras foi feita usando o software Image Pro-Plus 4, através das imagens de MEV, onde se mediu o diâmetro de 161 fibras de diferentes dimensões e depois se calculou a média dessas dimensões.

A análise de PFM foi feita no modo contato, com aparelho AFM/PFM Shimadzu SPM 9600 com gerador de sinal e lock-in internos adaptado para PFM. Foram realizadas as medidas de piezoresposta vertical e horizontal nas nanofibras rotacionando-se a amostra em 0°, 90° e 180°. Também foi realizado um teste de piezo-histerese, onde a ponteira foi posicionada numa região fixa e a resposta piezoelétrica local é medida para a aplicação de voltagem, formando um ciclo de histerese.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 mostra as análises de raios X das nanofibras após calcinação. Na figura pode ser observada uma curva que representa a difração e os planos cristalográficos das nanofibras calcinadas.

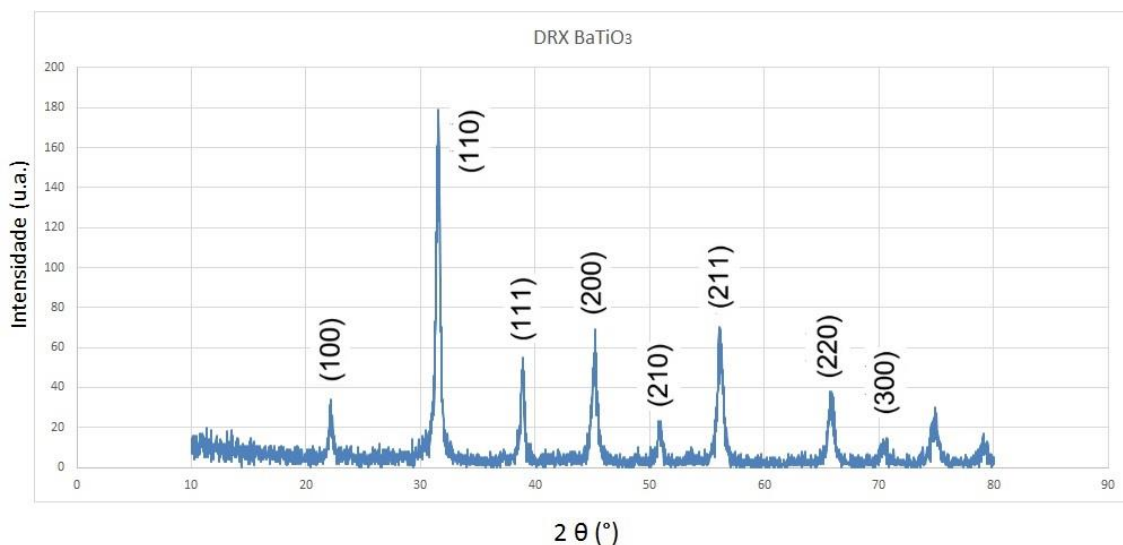


Figura 2: Análises de raios X das nanofibras após calcinação: a 750 °C, 2 h

Podemos observar, a partir da figura 2, que os planos cristalográficos das nanofibras após a calcinação estão de acordo com aqueles do BaTiO<sub>3</sub> de fase tetragonal. Pela equação de Debye-Scherrer (equação 1):

$$B(2\theta) = \frac{0,9\lambda}{L \cos\theta} \quad (1)$$

Onde B = largura do pico na meia altura,  $\lambda$  = comprimento de onda do Raios X e L= tamanho do cristalito, podemos então concluir que os cristalitos das nanofibras, para o pico de maior difração (110), por exemplo, medem aproximadamente 20,6525 Å ou 2,065 nm.

A fase tetragonal desse material é a fase que geralmente apresenta atividade ferroelétrica e também piezoelétrica, uma vez que nesta fase, a estrutura da perovskita apresenta alguma distorção em relação à configuração ideal de sua célula unitária (cúbica) o que gera uma polarização espontânea da

cerâmica em questão. Essa polarização espontânea é a responsável pela atividade ferroelétrica e também pela piezoeletricidade.

Na figura 3 podemos observar as nanofibras de  $\text{BaTiO}_3$  após o processo de calcinação.

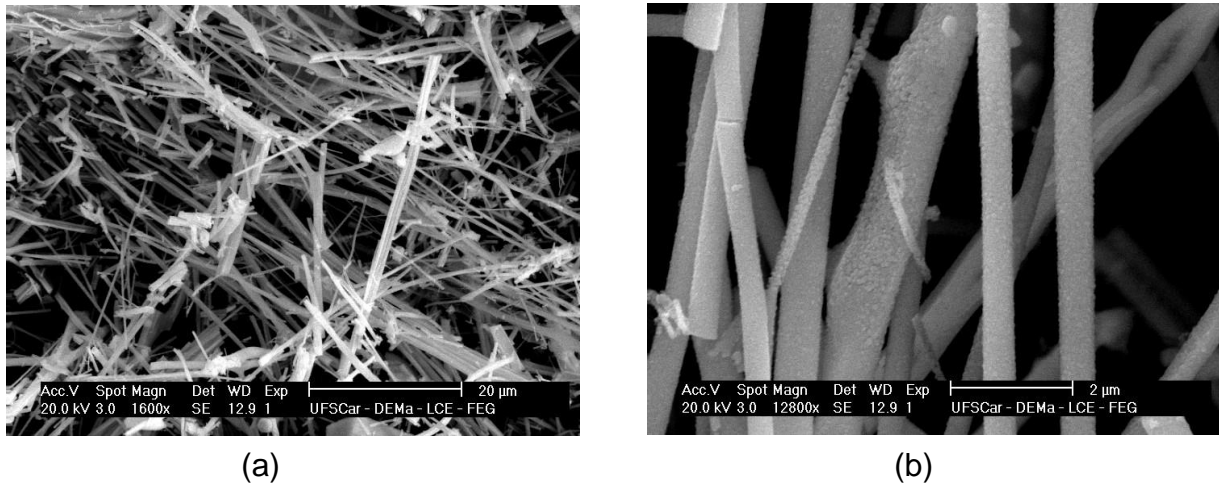


Figura 3: (a) Micrografia das nanofibras pós calcinação com aumento de 1600 vezes e (b) Micrografia das nanofibras pós calcinação com aumento de 12800 vezes.

Pode-se observar que as nanofibras possuem formato de bastões e que seus diâmetros (D) e comprimentos (L) variam bastante. Então através de software de análise de imagens, 161 medidas dos L's e D's foram feitas, chegando-se a um diâmetro médio de 414 nm e uma razão de aspecto (L/D) de aproximadamente 40. Analisando-se a figura 3 (b) pode-se inferir que as nanofibras são policristalinas ou poligranulares, sendo também bastante rugosas.

A figura 4 apresenta os resultados obtidos para as medidas de piezorespostas vertical e horizontal de uma região contendo algumas fibras. Nestas imagens, as regiões claras e escuras representam os diferentes sentidos da piezoresposta na direção medida, e regiões cinzas representam as baixas piezorespostas na direção medida.

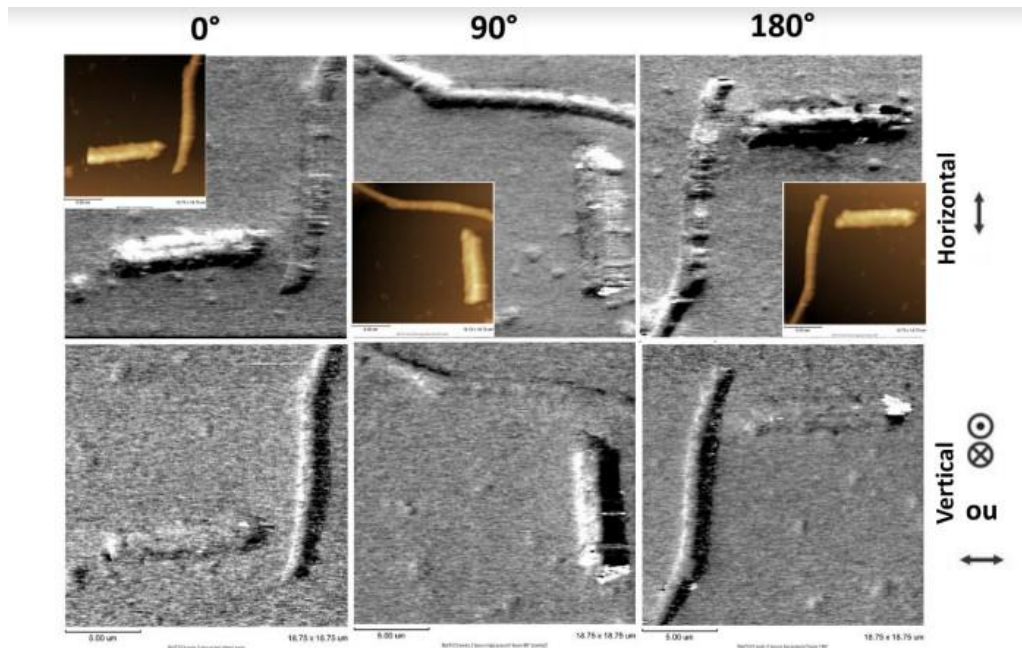


Figura 4: Imagens de piezoresposta horizontal (acima) e vertical (abaixo) de fibras de BaTiO<sub>3</sub> com a amostra orientada em 0°, 90° e 180°. A figura mostra também as imagens de topografia das mesmas regiões.

Observando-se a figura 4 e levando-se em conta, num primeiro momento as grandes regiões claras e escuras existentes principalmente nas bordas das fibras, a resposta poderia vir de três possibilidades. A primeira, de uma resposta intensa e uniforme em uma grande região do grão, mas que posteriormente foi descartada, devido a fibra ser policristalina. A segunda e a terceira seriam de que ou a resposta seria um puro artefato, ou a resposta seria uma combinação de uma resposta piezoelétrica com algum artefato, o que nesse caso indicaria que o material é piezoelétrico, porém sem ser possível a revelação clara da estrutura de domínios. A questão é que nas imagens de piezoresposta horizontal da figura 4 (acima) e com mais detalhe na piezoresposta horizontal da figura 4 (abaixo), podemos observar algumas regiões menores claras e escuras, que podem indicar grãos com diferente polarização.

A figura 5 mostra mais detalhadamente as diferentes respostas piezoelétricas das nanofibras analisadas.

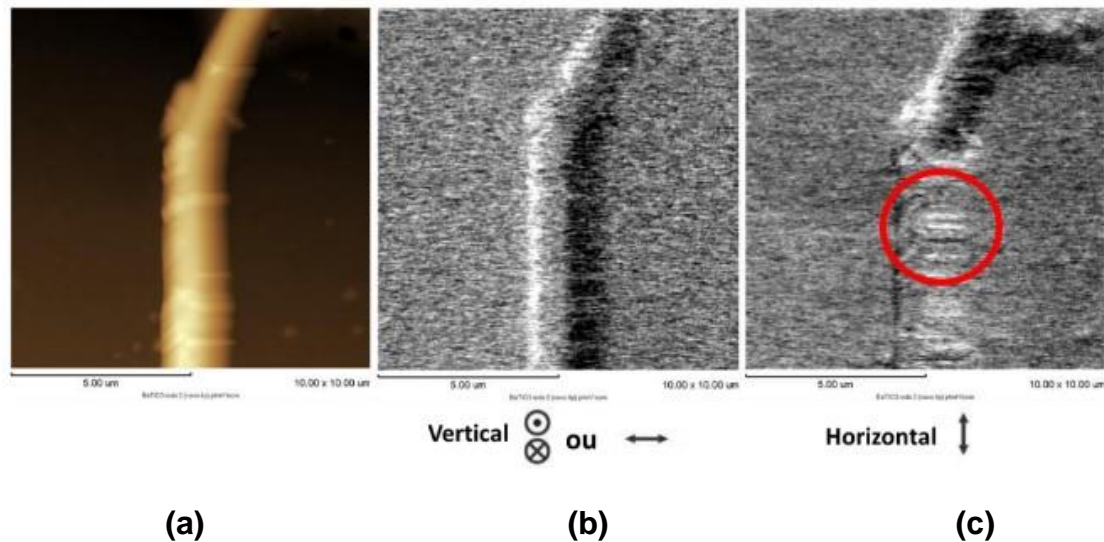


Figura 5: Imagens de (a) topografia, e piezoresposta (b) vertical e (c) horizontal.

Na figura 5, o círculo vermelho destaca o que podem ser regiões com diferentes respostas piezoelétricas.

Embora não seja percebida claramente a estrutura de domínios, foi feito o teste de piezo-histerese, que pode ser observado na figura 6. Neste teste, a ponteira é posicionada numa região fixa e a resposta piezoelétrica local é medida para a aplicação de voltagem, formando um ciclo de histerese. Basicamente, dois tipos de medidas podem ser realizados, um medindo a piezoresposta enquanto se aplica voltagem (piezoresposta induzida) e outro, primeiramente aplicando a voltagem, depois medindo sem a aplicação da mesma (piezoresposta remanescente). Essas medidas, sem a devida calibração do microscópio e da microhaste podem dar apenas um resultado qualitativo. Em outras palavras, não é possível medir o coeficiente piezoelétrico, apenas o comportamento qualitativo em função da voltagem.

Medidas de piezohisterese induzida e local foram realizadas em uma região no centro de uma fibra de  $\text{BaTiO}_3$ . Ambas as curvas foram normalizadas pelo mesmo valor. O resultado mostra, embora um sinal de piezoresposta muito baixo, uma resposta histerética, característica de um comportamento ferroelétrico.

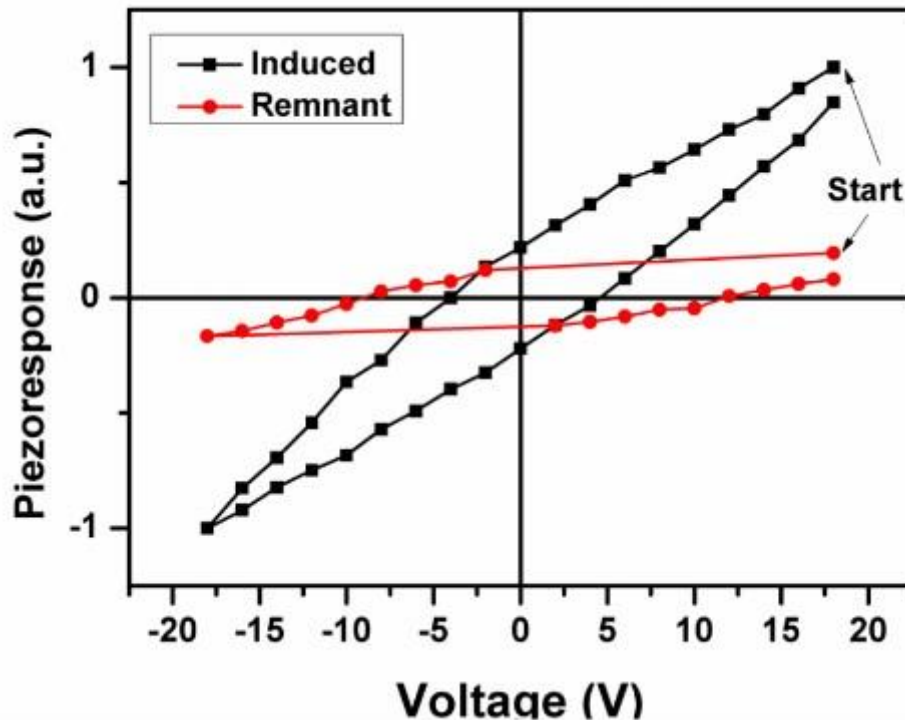


Figura 6: Piezohisterese induzida e remanescente obtida por PFM em uma região central de uma fibra de BaTiO<sub>3</sub>.

Assim, os resultados obtidos preliminarmente dão indícios fortes de que o material é ferroelétrico e apresenta domínios piezoelétricos, apesar de termos apenas indicativos qualitativos desses resultados.

## CONCLUSÃO

Analisando os resultados apresentados, conclui-se que o processo de eletrofiação é viável para a produção de nanofibras cerâmicas com propriedades piezoelétricas, uma vez que se pode inferir que as nanofibras de BaTiO<sub>3</sub> sintetizadas a partir do processo de eletrofiação apresentam indícios de atividade piezoelétrica. Ainda, as micrografias de MEV demonstram que as fibras foram sintetizadas na escala nanométrica e a análise de DRX mostra que após a calcinação das mesmas, estas nanofibras se apresentaram na fase tetragonal, que para o BaTiO<sub>3</sub> é a fase que apresenta atividade ferroelétrica e também piezoelétrica. Assim, mostra-se que o material sintetizado neste trabalho apresenta um potencial para ser utilizado em sensores e nanocompósitos piezoelétricos, dando mais uma opção de material para tais usos.

## REFERÊNCIAS

1. KHOLKIN, A. L. **Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications**. LLC, 2008.

2. Disponível em: <http://piceramic.com/piezo-technology/fundamentals.html>. [Online] Piceramic, acessado em 20 de janeiro de 2016.
3. FEENSTRA J, SODANO H. A. **Enhanced Active Piezoelectric 0–3 Nanocomposites Fabricated through Electrospun Nanowires**. Journal of Applied Physics, 2008.
4. CLARK ANDREWS, YIRONG LIN, HAIXIONG TANG, HENRY A. SODANO. **Influence of aspect ratio on effective electromechanical coupling of nanocomposites with lead zirconate titanate nanowire inclusion**. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2011.

### **PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF ELECTROSPUN NANOFIBERS OF $\text{BaTiO}_3$**

$\text{BaTiO}_3$  nanofibers were produced by the electrospinning method from a mixture of a solution of the precursors  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$  in acetic acid and a solution of poly(vinylpyrrolidone) in ethanol. A voltage of 10 kV and a working distance of 4.6 cm were used for the electrospinning, at controlled room temperature and humidity of 21°C and 60% respectively. Nanofibers as spun were dried in air on an air-circulating oven at 100 °C for one hour to remove residual solvent and were subsequently calcined at 750°C during 2 h. The morphology, crystallographic structure and piezoelectric properties of the nanofibers were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray angle (WAXS) and Piezoresponse Force Microscopy (PFM), respectively. The average diameter of the nanofibers was 414 nm with an aspect ratio of 40. By PFM, there was strong evidence that the nanofibers had piezoelectric activity.

Keywords: Nanofibers;  $\text{BaTiO}_3$ ; Electrospinning; Piezoelectricity