

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia

GEAN HENRIQUE SABINO FREITAS

**EFEITOS DE FERROELETRICIDADE E CONDUTIVIDADE EM FILMES
COMPÓSITOS DE PVDF/(K, Na)NbO₃**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL**

Orientador

Eriton Rodrigo Botero

DOURADOS-MS
2022

GEAN HENRIQUE SABINO FREITAS

**EFEITOS DE FERROELETRICIDADE E CONDUTIVIDADE EM FILMES
COMPÓSITOS DE PVDF/(K, Na)NbO₃**

Orientador: ERITON RODRIGO BOTERO

Dissertação de mestrado submetida ao programa de pós-graduação em Ciência em Tecnologia Ambiental, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental na área de concentração em Ciência Ambiental.

**DOURADOS-MS
2022**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

F866e	<p>Freitas, Gean Henrique Sabino. Efeitos de ferroeletricidade e condutividade em filmes compósitos de PVDF/(K, Na)NbO₃. / Gean Henrique Sabino Freitas. – Dourados, MS: UFGD, 2022. 84 f.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. Filme compósito. 2. Ferroeletricidade. 3. Condutividade. 4. PVDF. 5. KNN. I. Título.</p>
-------	--

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.

Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“Efeitos de Ferroeletricidade e Condutividade em Filmes Compósitos de PVDF/(K, Na)NbO₃”**, de autoria de **Gean Henrique Sabino Freitas**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero- Presidente- participação remota

Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão- Membro Examinador (UFGD)- participação remota

Prof. Dr. Flávio Paulo Milton- Membro Examinador- participação remota

Dourados/MS, 25 de Janeiro de 2022.

Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

Área de Concentração: CIÊNCIA AMBIENTAL

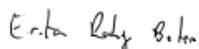
Título: “Efeitos de Ferroeletricidade e Condutividade em Filmes Compósitos de PVDF/(K, Na)NbO₃” .

DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA - EM BANCA DE DEFESA DE MESTRADO/UFGD

Às 13h30 do dia 25/01/2022, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Dissertação de Mestrado do candidato **Gean Henrique Sabino Freitas**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pelo candidato, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que o candidato pode ser considerado: **Aprovado**.

Atenciosamente,



Eriton Rodrigo Botero

Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

Área de Concentração: CIÊNCIA AMBIENTAL

Título: “Efeitos de Ferroeletricidade e Condutividade em Filmes Compósitos de PVDF/(K, Na)NbO₃” .

DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA - EM BANCA DE DEFESA DE MESTRADO/UFGD

Às 13h30 do dia 25/01/2022, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Dissertação de Mestrado do candidato **Gean Henrique Sabino Freitas**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pelo candidato, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que o candidato pode ser considerado: Aprovado.

Atenciosamente,



Evarito Alexandre Falcão

Universidade Federal da Grande Dourados

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

Área de Concentração: CIÊNCIA AMBIENTAL

Título: “Efeitos de Ferroeletricidade e Condutividade em Filmes Compósitos de PVDF/(K, Na)NbO₃” .

DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA - EM BANCA DE DEFESA DE MESTRADO/UFGD

Às 13h30 do dia 25/01/2022, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Dissertação de Mestrado do candidato **Gean Henrique Sabino Freitas**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pelo candidato, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que o candidato pode ser considerado: **Aprovado**.

Atenciosamente,



Dr. Flávio Paulo Milton

AGRADECIMENTOS

Ao professor Doutor Eriton Rodrigo Botero, meu orientador, pela confiança depositada e todos os conhecimentos adquiridos, além da amizade e paciência ao longo dos anos de trabalho.

Aos meus pais, Tadeu e Cibéli, e ao meu irmão, Gabriel, pelo incentivo sempre prestado ao longo de todas as etapas de minha vida.

A todos os professores do programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da UFGD e a todos os colegas de laboratório, em especial ao doutorando Maycon dos Santos pela ajuda e incentivo.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Siglas referentes ao diagrama de fase do sistema $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$. Fonte: elaborado pelo autor. Fonte: elaborado pelo autor.....	24
Tabela 2 – Grupos funcionais e modos vibracionais do PVDF conforme suas fases e as respectivas bandas em que são verificadas [49, 50, 59, 60]. Fonte: elaborado pelo autor.	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo de histerese típico de um material ferroelétrico. Os valores de PR , Ps e Ec , que são a polarização remanescente, a polarização de saturação e o campo coercitivo, respectivamente. Adaptado de [21] e [22].	16
Figura 2 – Principais fases polimorfas do PVDF. Adaptado de [28-29].	17
Figura 3 – (a) Estrutura química do PVDF na fase β sob ação de um campo elétrico externo. (b) Curva de histerese típica de um material ferroelétrico [4].	18
Figura 4 – Detalhes da estrutura de um esferulito [34].	20
Figura 5 – Defeitos nas regiões de lamelas dos esferulitos [34].	21
Figura 6 – (a) Estrutura perovskita tipo ABO_3 . (b) Projeção da célula unitária ao longo do eixo b. (c) Projeção de quatro células unitárias omitindo os átomos de Nb e O [39].	23
Figura 7 – Diagramas de fase do sistema $KNbO_3 - NaNbO_3$ em função da temperatura. Adaptado de [41].	24
Figura 8 – (a) Conectividades em sistemas compósitos bifásicos. (b) Conectividade em paralelo e em série com orientação do vetor de polarização. Adaptado de [3].	27
Figura 9 – Fluxograma da metodologia de síntese por mistura de precursores do $K_xNa_{1-x}NbO_3$, para $x=0,48$, $x=0,50$ e $x=0,52$. Fonte: elaborado pelo autor.	32
Figura 10 – Fluxograma das metodologias de síntese dos filmes compósitos de PVDF/KNN. Fonte: elaborado pelo autor.	35
Figura 11 – Representação da montagem experimental do circuito Sawyer-Tower para caracterização ferroelétrica [79].	37
Figura 12 – Arranjo experimental para o método das duas pontas. Adaptado de [81].	38
Figura 13 – Espectros de transmitância no infravermelho para o KNN48, KNN50 e o KNN52. Fonte: elaborado pelo autor.	41
Figura 14 – Espectros de infravermelho para o filme de PVDF puro e com incorporações de KNN48, KNN50 e KNN52 nas proporções de 1, 5, 10 e 20% em massa no método de síntese químico (MQ). Fonte: elaborado pelo autor.	43
Figura 15 – Espectros de infravermelho para o filme de PVDF puro e com incorporações de KNN48, KNN50 e KNN52 nas proporções de 1, 5, 10 e 20% em massa no método de síntese físico (MF). Fonte: elaborado pelo autor.	44

Figura 16 – Espectros de infravermelho para o filme de PVDF puro e com incorporações de KNN48, KNN50 e KNN52 nas proporções de 1, 5, 10 e 20% em massa no método de síntese físico-químico (MFQ). Fonte: elaborado pelo autor.	45
Figura 17 – Fração de fase β para as concentrações 1, 5, 10 e 20% em massa de KNN48, KNN50 e KNN52 nos filmes compósitos de PVDF obtidos pelos métodos de síntese químico (a), físico (b) e físico-químico (c). Fonte: elaborado pelo autor.....	46
Figura 18 – Curvas de polarização em função do campo elétrico dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 para o método de síntese químico (MQ). Fonte: elaborado pelo autor.	48
Figura 19 – Curvas de polarização em função do campo elétrico dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 para o método de síntese físico (MF). Fonte: elaborado pelo autor.	49
Figura 20 – Curvas de polarização em função do campo elétrico dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 para o método de síntese físico-químico (MFQ). Fonte: elaborado pelo autor.....	50
Figura 21 – Polarização remanescente dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 em diferentes concentrações e metodologias de síntese. Fonte: elaborado pelo autor.	52
Figura 22 – Polarização máxima dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 em diferentes concentrações e metodologias de síntese. Fonte: elaborado pelo autor.	53
Figura 23 – Campo coercitivo dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 em diferentes concentrações e metodologias de síntese. Fonte: elaborado pelo autor.	54
Figura 24 – Curvas de tensão em função da corrente ($V \times I$) dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 para a metodologia de síntese química (MQ). Fonte: elaborado pelo autor.	56
Figura 25 – Curvas de tensão em função da corrente ($V \times I$) dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 para a metodologia de síntese física (MF). Fonte: elaborado pelo autor.	57
Figura 26 – Curvas de tensão em função da corrente ($V \times I$) dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 para a metodologia de síntese físico-química (MFQ). Fonte: elaborado pelo autor.	58

Figura 27 – Microscopia óptica do KNN48, KNN50 e KNN52 na magnificação de 400x. Fonte: elaborado pelo autor.	59
Figura 28 – Tamanho médio dos grãos de KNN48, KNN50 e KNN52. Fonte: elaborado pelo autor.	60
Figura 29 – Microscopia óptica dos filmes de PVDF puro pelos métodos químico (a), físico (b) e físico-químico (c). Fonte: elaborado pelo autor.	62
Figura 30 – Tamanho médio dos esferulitos conforme a metodologia de síntese utilizada nos filmes de PVDF puro. Fonte: elaborado pelo autor.	63
Figura 31 – Microscopia óptica dos filmes compósitos de PVDF com incorporação de 20% em massa de KNN48, KNN50 e KNN52 na metodologia de síntese química (MQ). Fonte: elaborado pelo autor.	65
Figura 32 – Microscopia óptica dos filmes compósitos de PVDF com incorporação de 20% em massa de KNN48, KNN50 e KNN52 na metodologia de síntese física (MF). Fonte: elaborado pelo autor.	66
Figura 33 – Microscopia óptica dos filmes compósitos de PVDF com incorporação de 20% em massa de KNN48, KNN50 e KNN52 na metodologia de síntese físico-química (MFQ). Fonte: elaborado pelo autor.	67
Figura 34 – Tamanho médio dos esferulitos dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 em diferentes concentrações e metodologias de síntese. Fonte: elaborado pelo autor.	69

RESUMO

No presente trabalho foram sintetizados filmes compósitos poliméricos de poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, com adição da cerâmica niobato de sódio e potássio ($K_xNa_{1-x}NbO_3$, KNN, para $x=0,48$; $x=0,50$; e $x=0,52$, aqui denominado KNN48, KNN50 e KNN52, respectivamente). Foram utilizadas as concentrações de 1, 5, 10 e 20% em massa de KNN, com o objetivo de estudar a influência da proporção K/Na do KNN sobre as propriedades ferroelétricas do PVDF, conforme diferentes metodologias de síntese de filmes compósitos e a variação de concentração da cerâmica. Para isso, foram empregadas as metodologias de síntese aqui denominadas: método químico (MQ), envolvendo a evaporação de solvente; o método físico (MF), por meio da prensagem térmica; e o método físico-químico (MFQ), que consiste na prensagem térmica dos filmes obtidos pelo método químico. Desse modo, foi possível observar um aumento significativo da polarização remanescente e máxima no método físico para maiores concentrações de KNN, enquanto que foram menos significativas no método químico. No método físico-químico, a polarização remanescente apresentou um aumento médio de 482,05% entre as concentrações de 0 e 20% de cerâmica, superior ao aumento médio verificado para as amostras do método químico (235,71%) e inferior ao aumento médio observado nas amostras do método físico (1021,21%), essa mesma tendência intermediária de aumento da polarização para as amostras do método físico-químico é constatada na polarização máxima. Os maiores valores de polarização remanescente e polarização máxima no método químico foram verificados para o PVDF/KNN50. Uma tendência similar de variação da polarização, verificada na caracterização ferroelétrica, foi constatada ao analisar a variação da fração de fase β . Também foi realizada a caracterização por condutividade DC, em que foi observada uma correlação entre a variação da linearidade dos dados experimentais e a concentração de cerâmica. Esse aspecto pode ser explicado pelas formas de interação entre os grãos cerâmicos promovido de diferentes maneiras conforme a metodologia de síntese do filme compósito e a estequiometria analisada para o KNN. Essas características foram avaliadas mediante microscopia óptica, por meio da análise de morfologia dos filmes compósitos.

Palavras-chave: Filme compósito. Ferroeletricidade. Condutividade. PVDF. KNN.

ABSTRACT

In the present work, polymeric composite films of poly(vinylidene fluoride), PVDF, were synthesized with the addition of ceramic sodium and potassium niobate ($K_xNa_{1-x}NbO_3$, KNN, for $x=0.48$; $x=0.50$; $x=0.52$, herein called KNN48, KNN50 and KNN52, respectively). Concentrations of 1, 5, 10 and 20% by mass of KNN were used, in order to study the influence of the K/Na ratio of KNN on the ferroelectric properties of PVDF, according to different methodologies of synthesis of composite films and the variation of ceramic concentration. For this, the methods of synthesis were used here called: chemical method (MQ), involving the evaporation of solvent; the physical method (MF), through heat pressing; and the physical-chemical method (MFQ), which consists of the thermal pressing of the films obtained by the chemical method. Thus, it was possible to observe a significant increase in the remaining and maximum polarization in the physical method for higher concentrations of KNN, while they were less significant in the chemical method. In the physical-chemical method, the remaining polarization showed an average increase of 482.05% between the concentrations of 0 and 20% of ceramic, higher than the average increase observed for the samples of the chemical method (235.71%) and lower than the increase average observed in the samples of the physical method (1021.21%), this same intermediate tendency of increasing polarization for the samples of the physical-chemical method is verified in the maximum polarization. The highest values of remaining polarization and maximum polarization in the chemical method were verified for PVDF/KNN50. A similar trend of polarization variation, verified in the ferroelectric characterization, was verified when analyzing the variation of the β phase fraction. Characterization by DC conductivity was also performed, in which a correlation was observed between the variation of the linearity of the experimental data and the ceramic concentration. This aspect can be explained by the forms of interaction between the ceramic grains promoted in different ways according to the composite film synthesis methodology and the stoichiometry analyzed for KNN. These characteristics were evaluated by optical microscopy, through the analysis of the morphology of the composite films.

Keywords: Composite film. Ferroelectricity. Conductivity. PVDF. KNN.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	14
2.1 Geral	14
2.2 Específicos	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Ferroeletricidade	15
3.2 Poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF	17
3.2.1 Esferulitos.....	19
3.2.2 Defeitos em Polímeros	20
3.3 Niobato de Sódio e Potássio – (K,Na)NbO ₃ , KNN.....	22
3.4 Compósitos.....	26
3.4.1 Metodologias de síntese de filmes compósitos eletroativos.....	28
3.4.2 Microestrutura e propriedades elétricas dos compósitos de polímero/cerâmica	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Metodologias de Síntese	31
4.1.1 Niobato de sódio e potássio (KNN).....	31
4.1.2 Síntese dos compósitos.....	32
4.1.2.1 Método Químico	32
4.1.2.2 Método Físico	33
4.1.2.3 Método Físico-Químico	34
4.2 Caracterizações	35
4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	35
4.2.2 Obtenção das curvas de polarização em função do campo elétrico	36
4.2.3 Condutividade DC	38
4.2.4 Microscopia Óptica	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR)	40
5.1.1 KNN	40
5.1.2 PVDF/KNN	41
5.2 Caracterização Ferroelétrica.....	47

5.3 Condutividade DC.....	54
5.4 Microscopia Óptica	59
5.4.1 KNN	59
5.4.2 PVDF.....	60
5.4.3 PVDF/KNN	64
6 CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

A ferroeletricidade pode ser definida como a propriedade de determinados materiais cristalinos exibirem polarização espontânea e reversível quando submetidos a um campo elétrico, sob certas condições de temperatura e pressão [1]. A primeira visualização desse fenômeno foi com o Sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), descoberto por Joseph Valasek em 1921. Posteriormente, Von Hippel, em 1944, verificou a ferroeletricidade no titanato de bário, BT (BaTiO_3) [2]. Desde então, a gama de materiais sintetizados com propriedades ferroelétricas aumentou conforme a demanda destes na construção de dispositivos eletrônicos e equipamentos. Cita-se como materiais ferroelétricos mais comuns no mercado o titanato de chumbo (PbTiO_3), o titanato zirconato de chumbo (PZT) e o titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) [1,2].

O fenômeno da ferroeletricidade não é somente verificado em materiais cerâmicos cristalinos, também pode ser verificado em polímeros, sendo identificado pela primeira vez na década de 1970 no poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, com monômero $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$. Da mesma maneira, conforme a demanda, surgiram diversos outros polímeros ferroelétricos, como copolímeros e termopolímeros do PVDF, poliamidas, poliuréias, dentre outros [3]. Desde então, esses materiais foram intensamente pesquisados visando aplicações avançadas na indústria da tecnologia, por apresentarem muitas vantagens como a processabilidade, flexibilidade e leveza, o que em conjunto com suas propriedades ferroelétricas, permite aplicações como dispositivos de conversão e armazenamento de energia [4].

É importante ressaltar que atualmente também são estudados os efeitos de sinergia entre os polímeros ferroelétricos e os seus homólogos inorgânicos, permitindo a síntese de materiais compósitos e híbridos. Com isso, o potencial de aplicações destes polímeros na indústria da tecnologia é substancialmente ampliado [5, 6]. Neste contexto, estudos anteriores realizados por pesquisadores do Grupo de Óptica Aplicada (GOA) da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), do qual o autor participou para realização do presente trabalho, foram fundamentais no desenvolvimento de filmes de PVDF visando aplicações diversas, como ópticas e fotônicas, como a análise de filmes de PVDF dopados com sulfato de cério e com cloreto de cério [7] e de filmes de PVDF dopados com íons de neodímio complexado ao ligante trans 3,4-metiledioxicinamato [8].

O grupo também realizou estudos sobre a influência da temperatura de cristalização do PVDF puro e dopado de érbio sobre suas propriedades ópticas [9] e a aplicação de técnicas espectroscópicas para a caracterização de filmes poliméricos e medicamentos [10], dentre diversos outros trabalhos.

Com o desenvolvimento contínuo desses materiais, em conjunto com a evolução tecnológica, houve o aumento do consumo de energia e da demanda por tecnologias de armazenamento de energia, como capacitores dielétricos e eletromecânicos, baterias e células combustíveis, que sejam cada vez mais eficientes. Além desse apelo, há a questão da síntese e do uso de materiais ambientalmente amigáveis e de baixo custo [11]. Neste contexto, buscando conciliar a necessidade por tecnologias eficientes e ambientalmente amigáveis, tem-se o desenvolvimento crescente de materiais ferroelétricos livres de chumbo, em contraposição aos materiais tradicionalmente utilizados que possuem natureza tóxica para o meio ambiente e o corpo humano [1,12]. Nesse contexto atual, os polímeros e as cerâmicas ferroelétricas que não possuem íons Pb em sua composição demonstram ser promissores.

Dentre os materiais cerâmicos ferroelétricos livres de chumbo, o niobato de sódio e potássio ((K,Na)NbO₃, KNN) possui grande relevância, em razão de suas propriedades atrativas, como as apresentadas pelo K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃, com elevados valores de temperatura de Curie (420 °C), polarização remanescente (33 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) e fator de acoplamento eletromecânico (0,51), em conjunto com um elevado valor de resistividade ($\sim 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$) [13]. E dentre os polímeros ferroelétricos, tem-se o PVDF também amplamente estudado em razão de propriedades, como valores de temperatura de Curie superiores a 205 °C, elevada polarização remanescente (10,5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) e resistividade ($10^{11} \Omega \cdot \text{m}$) [14, 15, 16].

Dito isso, tanto as cerâmicas tradicionais como as cerâmicas livres de chumbo, possuem elevadas constantes dielétricas, o que possibilita uma maior abrangência de aplicação se combinada com a elevada flexibilidade e resistência a ruptura de rigidez dielétrica dos polímeros, tendendo a compensar, inclusive, a baixa constante dielétrica dos mesmos, e por conseguinte, seus baixos valores de densidade de energia. Assim, os compósitos de polímeros e cerâmicas podem ser aplicados como transistores ou capacitores, em dispositivos para coleta de energia ou na área de biomateriais, em substituição aos materiais tradicionais já mencionados [17,18]. Em vista disso, para que sejam obtidos compósitos de matriz polimérica com fases cerâmicas com elevada

constante dielétrica e resistência a ruptura dielétrica, a proporção ideal entre as fases é fundamental, assim como buscar elevar a constante dielétrica e reduzir a perda dielétrica da matriz polimérica, com o emprego de metodologias adequadas para a distribuição uniforme entre as fases, considerando a interface dos materiais que constituem o compósito [17,18].

Com isso, na presente pesquisa, serão produzidos filmes compósitos de PVDF/KNN por diferentes metodologias de síntese, a saber, pela síntese por evaporação de solvente, pela prensagem térmica após homogeneização física e pela prensagem térmica após evaporação do solvente. Posteriormente, os sistemas resultantes terão suas propriedades elétricas e ferroelétricas caracterizadas de maneira a se estabelecer correlações entre estas e suas propriedades estruturais e microestruturais (em função da rota de síntese, concentração e estequiometria dos materiais utilizados).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Compreender as propriedades ferroelétricas e condutivas de filmes compósitos conforme os métodos de síntese químico, físico e físico-químico, considerando a influência das proporções estequiométricas K/Na da cerâmica KNN, isto é, o $K_{0,48}Na_{0,52}NbO_3$, $K_{0,50}Na_{0,50}NbO_3$ e $K_{0,52}Na_{0,48}NbO_3$, que são aqui representados por o KNN48, KNN50 e KNN52, respectivamente.

2.2 Específicos

- Sintetizar filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF/KNN48, PVDF/KNN50 e PVDF/KNN52 por meio de métodos de síntese que envolvam a evaporação de solvente e a prensagem térmica.
- Determinar as fases cristalinas e amorfa presentes nos filmes de PVDF puro e nos filmes compósitos de PVDF/KNN.
- Correlacionar a fração de fase β em diferentes concentrações de KNN com a polarização remanescente obtida por caracterização ferroelétrica.
- Estudar a polarização remanescente, a polarização máxima e o campo coercitivo considerando a influência da concentração de KNN e sua estequiometria.
- Analisar qualitativamente a influência da concentração de cerâmica sobre os resultados obtidos por condutividade DC.
- Compreender os resultados de condutividade DC com base nas características microestruturais dos filmes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ferroeletricidade

A ferroeletricidade é definida como a propriedade dos materiais exibirem polarização espontânea reversível com a aplicação de um campo elétrico em condições ideais de temperatura e pressão. Das 32 classes de cristais, 11 são centrossimétricos, e justamente por essa característica, não exibem piezoeletricidade, isto é, a capacidade de gerar tensão elétrica a partir de uma deformação mecânica. As demais classes que não possuem centro de simetria podem apresentar piezoeletricidade. Dessas, 10 simetrias são referentes a cristais piroelétricos, isto é, mudam o valor de polarização com a temperatura. Os materiais ferroelétricos, por sua vez, são um subgrupo dos cristais piroelétricos, que variam de polarização com a temperatura e exibem polarização reversível em função do campo elétrico externo [19].

A polarização espontânea, também conhecida como polarização remanescente (P_R), possui sua intensidade invertida em uma determinada magnitude de campo elétrico, denominado de campo coercitivo (E_C), conforme pode ser visualizado na Figura 1. Para campos com maiores intensidades é possível alcançar uma condição de saturação da polarização, denominada polarização de saturação (P_S). A curva que mostra a relação entre os valores de campo e polarização para um material típico ferroelétrico é chamada de histerese ferroelétrica e está apresentada na Figura 1. Um fator importante para que ocorra o ciclo de histerese é que existam assimetrias de rede com ligações iônicas, criando o que se conhece como dipolos elétricos no material.

Na ferroeletricidade a polarização remanescente depende do alinhamento do momento dipolar intrínseco ao material cristalino. Cargas móveis em meios permeáveis também podem resultar em uma histerese, mas retornarão ao estado fundamental de equilíbrio após ser removido o campo elétrico [20]. Por isso, a identificação da ferroeletricidade depende de uma análise criteriosa, dado que apenas materiais cristalinos originarão a ferroeletricidade. Materiais amorfos possuem uma orientação aleatória, tendendo a uma polarização nula. A perda da ferroeletricidade geralmente também ocorre em elevadas temperaturas, em razão da transição de fase, obtendo uma maior simetria cristalina e diminuindo o efeito ferroelétrico.

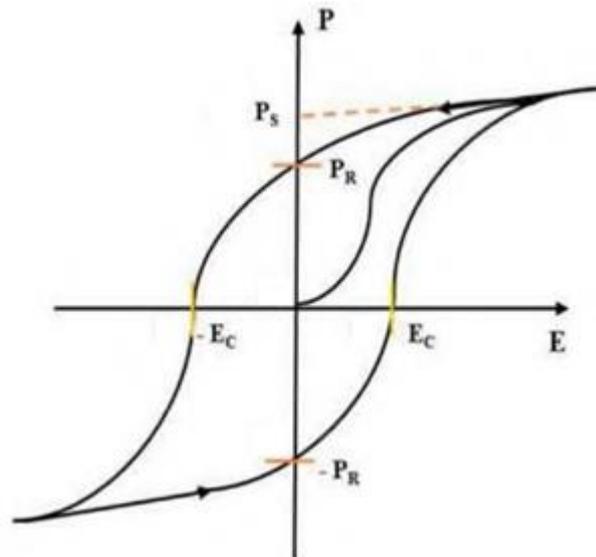


Figura 1 – Ciclo de histerese típico de um material ferroelétrico. Os valores de P_R , P_s e E_c , que são a polarização remanescente, a polarização de saturação e o campo coercitivo, respectivamente. Adaptado de [21] e [22].

Um requisito para o desenvolvimento da ferroeletricidade é que a inversão da polarização ocorra abaixo do campo de ruptura dielétrica do material. Trata-se de um fenômeno que depende da temperatura e do campo elétrico aplicado. O mecanismo de polarização envolve a nucleação e o crescimento dos domínios ferroelétricos e que todos os momentos dipolares tenham a mesma orientação. Dispositivos de memória utilizam a histerese associando os estados de polarização $+P_r$ e $-P_r$ com o valor booleano 1 e 0, que é a base para a maioria dos circuitos lógicos atuais. Nesse contexto, a condutividade, cargas internas e defeitos internos podem prejudicar o efeito ferroelétrico e reduzir a aplicabilidade desses materiais [20].

A presença de defeitos na estrutura cristalina pode alterar significativamente a ferroeletricidade de materiais, independente da forma que se apresenta. Nos polímeros, por exemplo, o PVDF possui interrupções em sua cadeia que podem levar a um comportamento relaxor, com baixa polarização remanescente e campo coercitivo, sendo que curvas de histereses finas é um dos elementos necessários para caracterizar o comportamento relaxor [23]. No caso das cerâmicas, há também a ocorrência de defeitos que geram a relaxação dielétrica, no caso do KNN, por exemplo, dopantes podem originar portadores de carga em vacâncias de oxigênio levando a ruptura dielétrica, em razão do aumento do transporte de cargas, da difusão atômica e da condutividade. Nesse caso, dependendo da energia de ionização em diferentes temperaturas, há variações na difusão

de vacâncias de oxigênio, determinando o crescimento dos grãos cristalinos e ocasionando transições de fase difusa e transição de fase relaxora [24-27].

3.2 Poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF

O PVDF é um polímero polimorfo que pode ser cristalizado nas fases α ou δ (ambas são TGTG', trans-gauche-trans-gauche), ou ainda nas fases β (TTT, all trans planar zigzag) ou γ (T₃GT₃G') e que apresenta excelentes propriedades piezoelétricas e piezoelétricas, conforme as proporções entre suas fases cristalinas. A fase α é apolar, sendo obtida por sínteses envolvendo a evaporação de solvente ou que realizem o resfriamento a taxas aceleradas. Contudo, a fase β é a mais interessante do ponto de vista eletroativo, por ser altamente polar, devido a orientação dos dipolos serem na mesma direção, como demonstrado na Figura 2. No caso das fases γ e δ , embora sejam ferroelétricas, há poucos estudos que as abordem por serem experimentalmente de difícil análise.

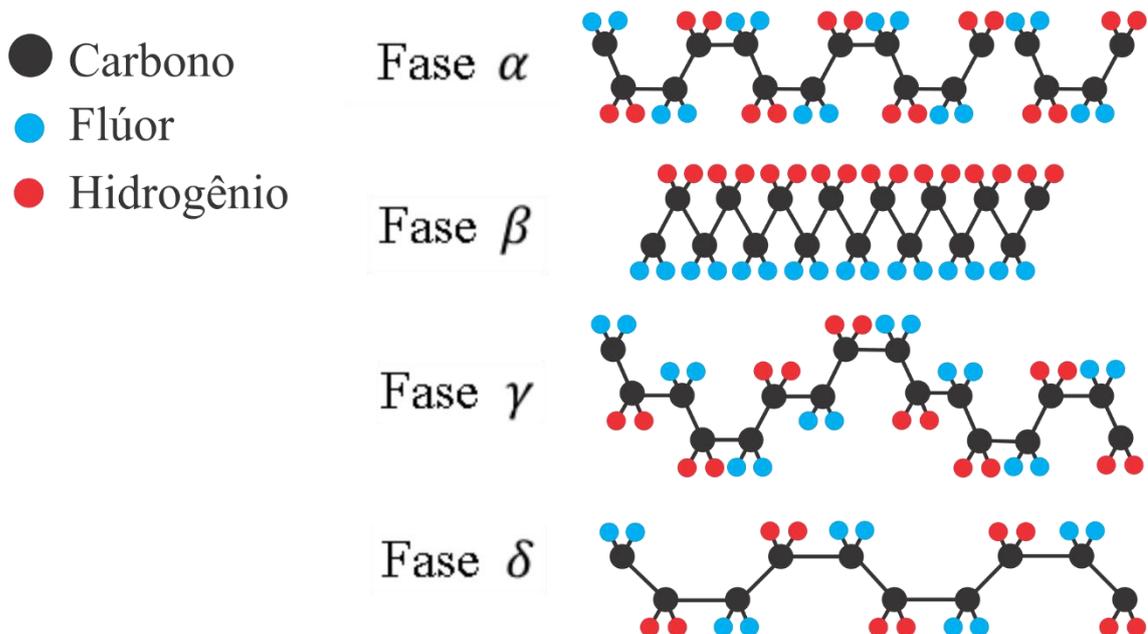


Figura 2 – Principais fases polimorfas do PVDF. Adaptado de [28-29].

Algumas das formas de obtenção da fase β é por meio da deformação mecânica ou mediante a aplicação de um campo elétrico de modo que seja promovida a polarização elétrica durante a síntese [4]. Entretanto, filmes obtidos diretamente na fase α também

podem ser convertidos para a fase β , mediante o processo de estiramento ou aquecimento a altas temperaturas, ou ainda por meio da aplicação de elevados campos elétricos (em torno de 100 MV/cm), ocorrendo uma transformação direta da fase α para a β [30]. O processo de estiramento, por exemplo, seja na forma unidirecional ou bidirecional, promove o alinhamento das cadeias poliméricas induzindo a conformação transplanar dentro da estrutura cristalina, e assim, os dipolos permanecem alinhados perpendicularmente a direção de aplicação da deformação mecânica [5].

O comportamento ferroelétrico do PVDF quando cristalizado na fase β é demonstrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, em que a aplicação de um campo elétrico provoca a formação do laço de histerese, no qual se exhibe um valor de polarização mesmo com campo elétrico de estímulo nulo (polarização remanescente). Assim, a polarização máxima assume valores positivos ou negativos conforme a direção dos dipolos ativados pela aplicação do campo. Desse modo, para o PVDF, o principal fator de sua ferroeletricidade é a cristalinidade, e por conseguinte, a metodologia de síntese empregada [4,31].

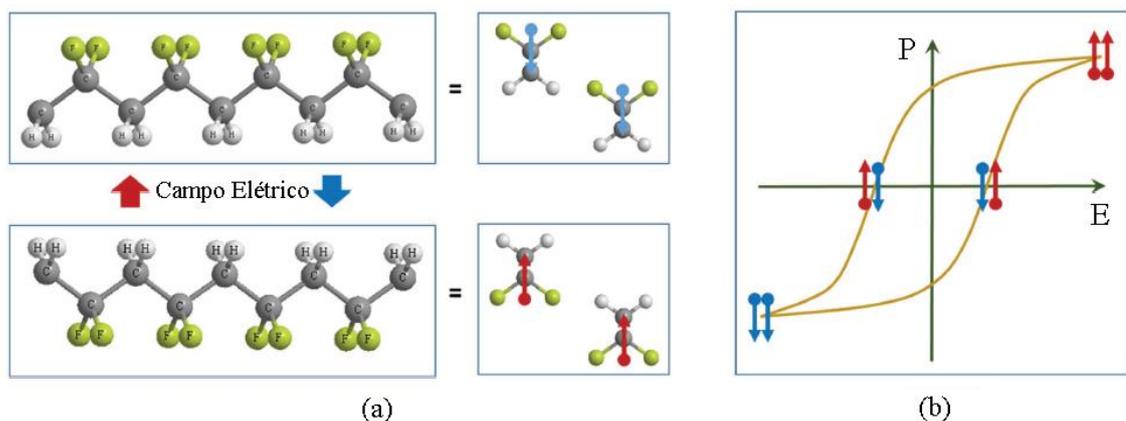


Figura 3 – (a) Estrutura química do PVDF na fase β sob ação de um campo elétrico externo. (b) Curva de histerese típica de um material ferroelétrico [4].

O aumento da temperatura reduz a polarização remanescente do PVDF, de modo que filmes com uma polarização inicial de aproximadamente $5,4 \mu\text{C/cm}^2$ em 20°C tem esse valor reduzido para $0,07 \mu\text{C/cm}^2$ em 180°C . Contudo, após o resfriamento a temperatura ambiente, a partir de 180°C , é obtida uma polarização com cerca de 40% da polarização inicial. O aumento da polarização remanescente durante o resfriamento no processo de recristalização ocorre entre as temperaturas de 150°C e 170°C , com os

núcleos de cristalização preferencialmente orientados na direção dos dipolos presentes durante a recristalização [32]. Assim, o resfriamento a partir de temperaturas próximas a de fusão do PVDF ($177\text{ }^{\circ}\text{C}$) pode resultar em fases α ou γ , sendo a fase γ uma fase ferroelétrica que surge a partir da fase α não polar durante o processo de resfriamento [33].

O interesse na obtenção de filmes de PVDF surge diante das inúmeras aplicações que se tornam possíveis dado suas excelentes propriedades mecânicas, como durabilidade e flexibilidade, aliada ao seu elevado coeficiente piezoelétrico, podendo ser aplicados em sensores, supercapacitores auto recarregáveis, baterias lítio-íon auto recarregáveis [28] e materiais nano geradores piezoelétricos [5].

3.2.1 Esferulitos

Os cristalitos são pequenas regiões cristalinas com um determinado alinhamento e envoltas por regiões amorfas, isto é, regiões formadas por moléculas sem alinhamento, orientadas aleatoriamente. As regiões cristalinas são formadas por plaquetas finas, denominadas de lamelas, com espessura aproximada de 10 a 20 nm e comprimento da ordem de 10 μm [34]. As lamelas dobram-se para frente e para trás sobre elas mesmas formando uma estrutura chamada de modelo da cadeia dobrada. Cada lamela é formada por uma grande quantidade de moléculas, constituindo cadeias com comprimento consideravelmente superior a espessura da lamela.

Os polímeros cristalizados a partir do estado fundido são semicristalinos e formam uma estrutura conhecida como esferulito, visualizada na Figura 4. Trata-se de uma estrutura de forma aproximadamente esférica formadas por um conjunto de lamelas organizadas em cadeias dobradas em forma de fita e que se estendem radialmente a partir de um sítio de nucleação na posição central. As lamelas são separadas por material amorfo. Há ainda cadeias moleculares de ligação que atravessam regiões amorfas conectando lamelas adjacentes.

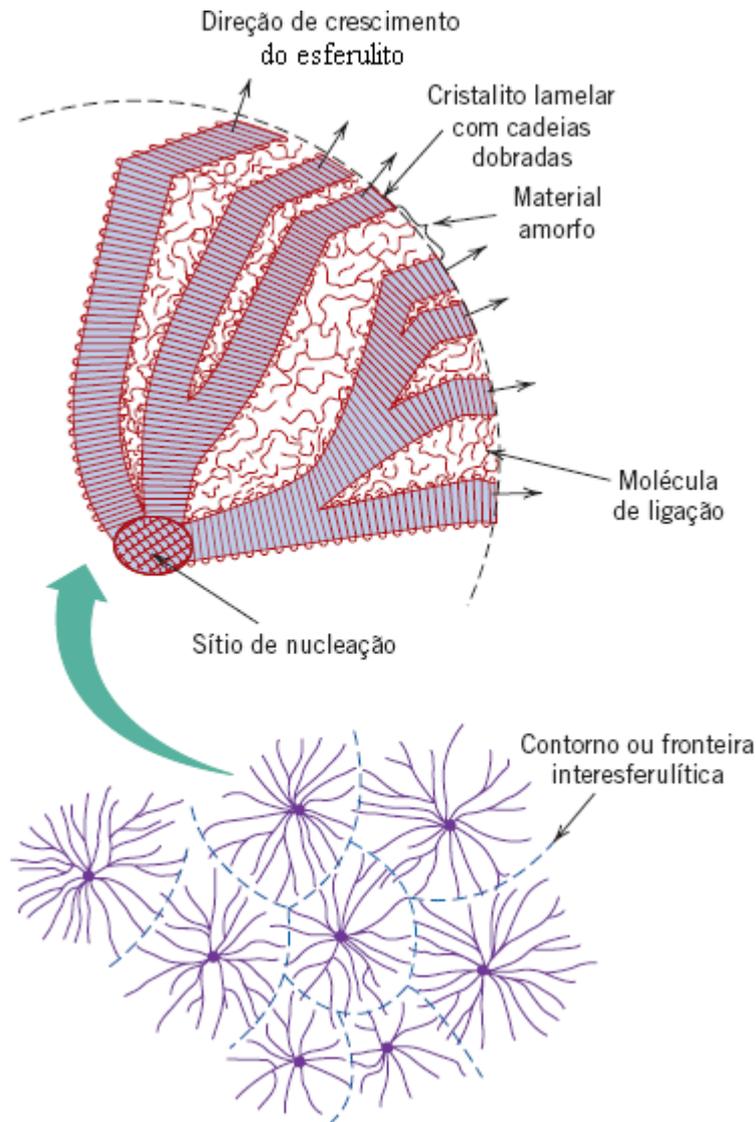


Figura 4 – Detalhes da estrutura de um esferulito [34].

As estruturas cristalinas são formadas pelas fases α , β , γ ou δ . A predominância de uma fase sobre a outra depende da temperatura e do tempo de cristalização, sendo que o seu estado fundido é predominantemente em fase α . Em temperaturas superiores a $155^{\circ}C$ são formados dois tipos diferentes de esferulitos, os esferulitos anelados, que apresentam anéis concêntricos e são formados predominantemente de fase α , e os esferulitos radiais (ou não anelados), formados predominantemente de fase γ , com inclusões de fase α , obtidos em períodos de cristalização superiores a $10 h$. [35-36].

3.2.2 Defeitos em Polímeros

As macromoléculas em forma de cadeia e a natureza do estado cristalino dos polímeros distingue o conceito de defeito nesses materiais em relação aos metais e às cerâmicas. Alguns dos defeitos pontuais encontrados nas regiões cristalinas dos polímeros que também são encontrados nos metais são as lacunas e os íons intersticiais. As lacunas podem estar associadas às extremidades de cadeia, sendo ambos considerados defeitos. Diversos outros defeitos podem surgir, visto que resultam de ramificações na cadeia ou de segmentos emergentes de uma porção cristalina, sendo que um segmento da cadeia pode deixar uma lamela em um ponto e entrar em outra lamela, criando um laço, o que resulta em uma molécula de ligação [34]. Esses defeitos podem ser visualizados na Figura 5.

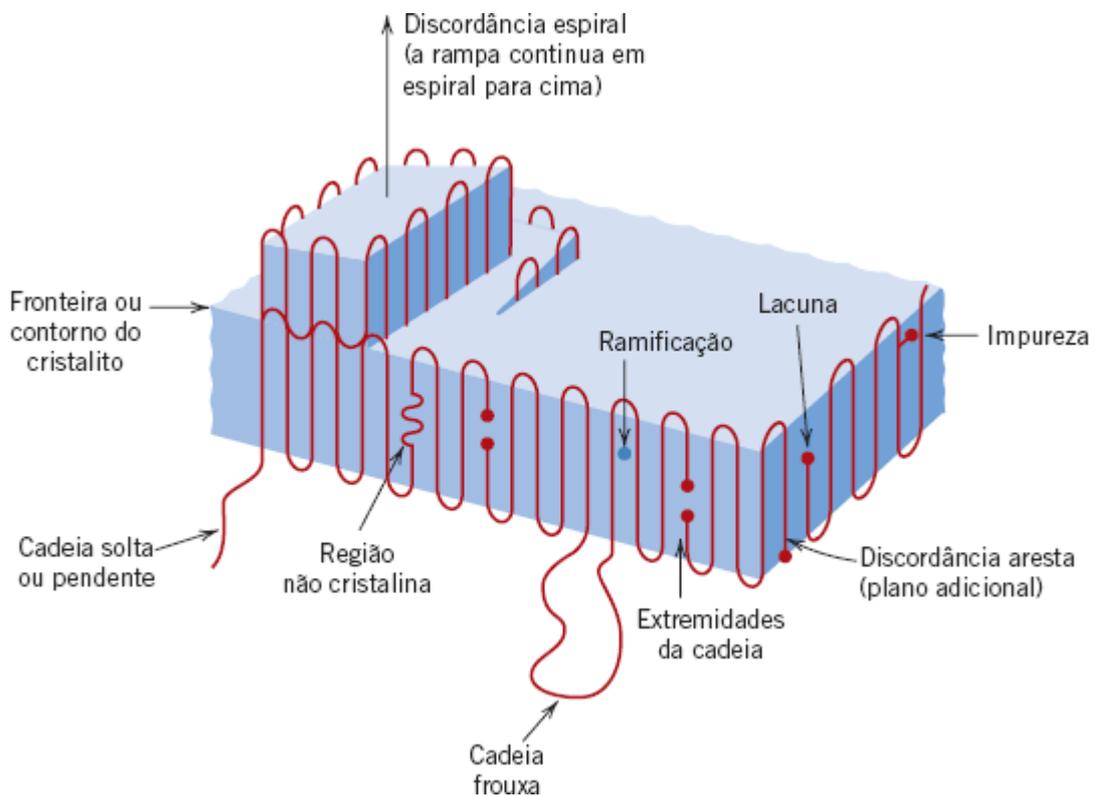


Figura 5 – Defeitos nas regiões de lamelas dos esferulitos [34].

A discordância espiral resulta de uma torção na rede, produzindo diferentes regiões de compressão e tração. Também é possível que átomos ou íons de impurezas sejam incorporados em espaços intersticiais da estrutura molecular ou surjam associados a cadeias principais e ramificações laterais.

3.3 Niobato de Sódio e Potássio – (K,Na)NbO₃, KNN

A ferroeletricidade do KNbO₃ e do NaNbO₃ foi descoberta em 1949, posteriormente, foi determinada a dependência de suas propriedades dielétricas com a temperatura e demonstradas as transições de fase. Em 1959, foram investigadas diferentes composições de KNbO₃ e NaNbO₃, de modo que o K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃ foi o que possuiu o maior fator de acoplamento eletromecânico [37]. A versatilidade das propriedades eletromecânicas do KNN foi ampliada na década de 1960 quando se sintetizou KNN por meio da prensagem a quente, em razão do aumento de densidade, resultando em elevadas magnitudes de coeficiente piezoelétrico e constante dielétrica, dado que uma microestrutura mais fina propicia um aumento da atividade piezoelétrica, desejável em transdutores eletromecânicos [38].

O KNN apresenta uma estrutura cristalina perovskita do tipo ABO₃ (Figura 6), e como em qualquer outra solução sólida, as propriedades que dependem fortemente da simetria cristalina apresentam significativa dependência dos contornos de fase. A Figura 7 apresenta um diagrama de fases do KNN [17]. A solução sólida de KNN em uma taxa de resfriamento a partir da fase paraelétrica cúbica na temperatura de Curie segue as transições de fase a partir da tetragonal, passando pela ortorrômbica e, por fim, chegando a romboédrica. Contudo, a coexistência de multifases, por meio dos contornos de fase ortorrômbico-tetragonal (O-T), romboédrico-ortorrômbico (R-O) e romboédrico-tetragonal (R-T), é responsável por incrementar a polarização espontânea do material.

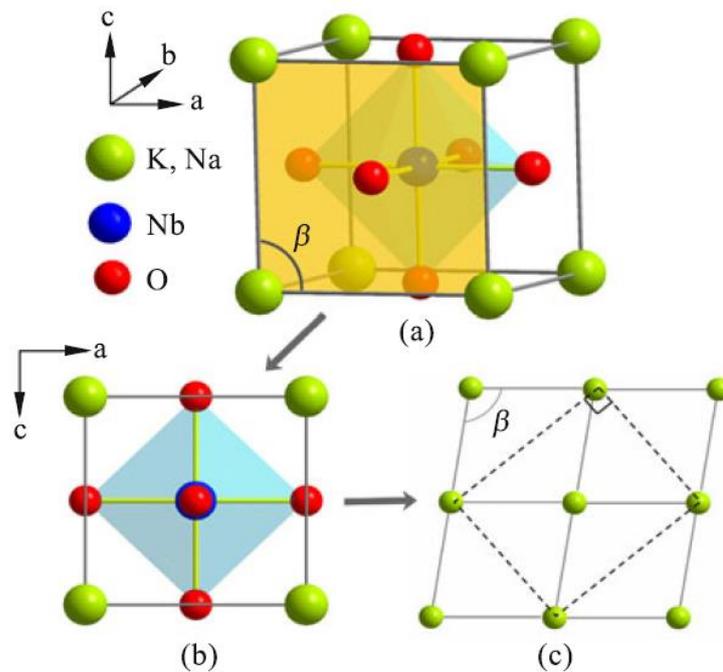


Figura 6 – (a) Estrutura perovskita tipo ABO_3 . (b) Projeção da célula unitária ao longo do eixo b. (c) Projeção de quatro células unitárias omitindo os átomos de Nb e O [39].

O KNN possui uma estrutura tipicamente ortorrômbica a temperatura ambiente, com uma célula unitária tipo ABO_3 , contudo, dispoñdo quatro células unitárias de modo adjacente, também é possível que haja uma subcélula unitária com simetria monoclnica com os eixos $a = c > b$, em que o eixo b é perpendicular ao plano ac e $\beta > 90^\circ$. Dessa maneira, é possível a ocorrência da coexistência da estrutura ortorrômbica e monoclnica, como demonstrado na Figura 6 [39, 40].

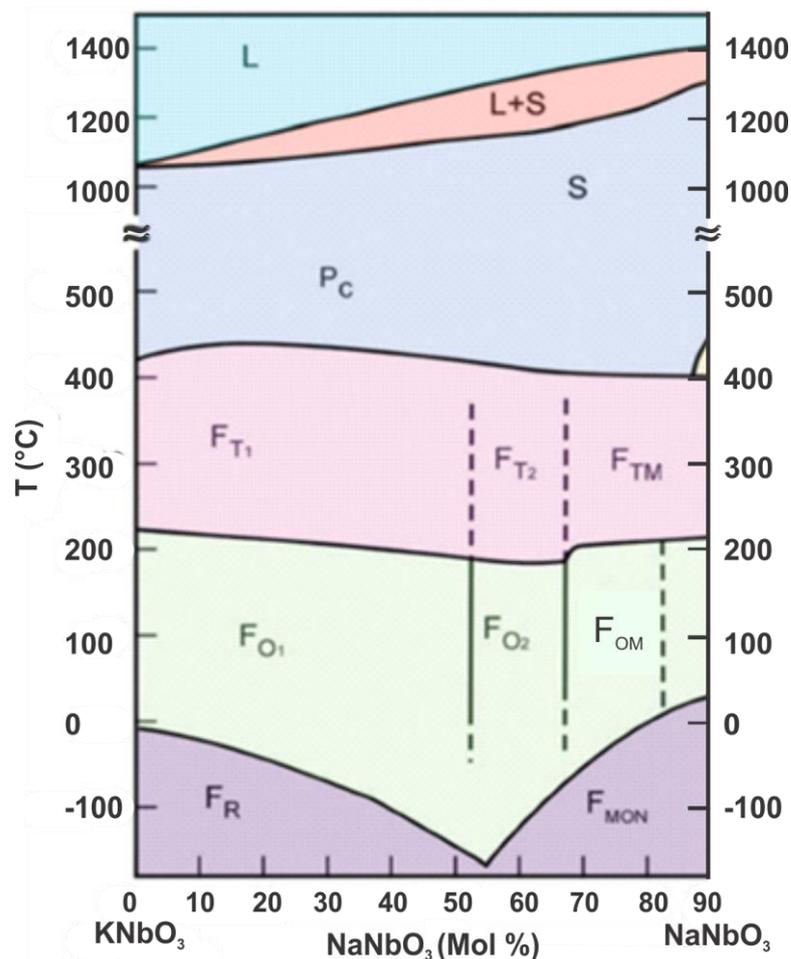


Figura 7 – Diagramas de fase do sistema KNbO_3 – NaNbO_3 em função da temperatura. Adaptado de [41].

Na Tabela 1 constam as siglas referentes ao diagrama de fase do sistema KNbO_3 – NaNbO_3 apresentado na Figura 7:

Tabela 1 – Siglas referentes ao diagrama de fase do sistema KNbO_3 – NaNbO_3 . Fonte: elaborado pelo autor. Fonte: elaborado pelo autor.

Sigla	Fase
L	Líquida
L + S	Líquida + Sólida
S	Sólida
Pc	Paraelétrica cúbica
F_{T_1}	Ferroelétrica tetragonal
F_{T_2}	Ferroelétrica tetragonal entre $x_{Na} = 0,525$ e $x_{Na} = 0,675$
F_{TM}	Ferroelétrica tetragonal-monoclínica

F_{O_1}	Ferroelétrica ortorrômbica
F_{O_2}	Ferroelétrica ortorrômbica entre $x_{Na} = 0,525$ e $x_{Na} = 0,675$ com contorno de fase independente da temperatura
F_{OM}	Ferroelétrica ortorrômbica-monoclínica entre $x_{Na} = 0,675$ e $x_{Na} = 0,825$ com contorno de fase independente da temperatura
F_R	Ferroelétrica romboédrica
F_{MON}	Ferroelétrica monoclínica

Valores elevados de coeficiente piezoelétrico para o KNN são geralmente explicados pela existência de uma região de fase morfotrópica, nos contornos de fase O-T e R-T, por exemplo, assim como nas cerâmicas à base de chumbo. Isso deve-se a maior anisotropia gerada na região morfotrópica, provocada por diferentes composições ou dopagens, e com isso, a energia livre tem maior facilidade de provocar rotações nos domínios. Nesse contexto, um dos fenômenos intrínsecos da piezoelectricidade do KNN se refere a presença desses domínios ferroelétricos na forma lamelar em estruturas multifásicas, em que quanto menor a dimensão dos domínios, maior é o coeficiente piezoelétrico [37]. Assim, tanto o contorno de fase O-T como o R-O exibem elevada dependência do coeficiente piezoelétrico em relação a temperatura, que são aspectos típicos do contorno de fase morfotrópico. Se comparar com o PZT, que possui um contorno de fase R-T com baixa dependência da temperatura, para ter características similares o KNN precisa de contornos de fase R-T e elevada estabilidade térmica para que possa ter maior viabilidade de aplicação comercial [11].

Como a função da proporção de K/Na na estrutura cristalina do KNN ainda não é totalmente compreendida [41], pesquisas recentes são desenvolvidas avaliando a influência da proporção de K/Na sobre a formação de fases. Em geral, verifica-se que a distorção do NbO_6 octaédrico em razão da incorporação de sódio é responsável pela transição de fase O-T mediante a calcinação, com o favorecimento de propriedades piezoelétricas [41]. Contudo, quando se trata do KNN, não há um consenso sobre a proporção K/Na ideal para a coexistência das fases O-T do contorno morfotrópico [42-45]. Há diferentes compreensões sobre a influência do sódio e do potássio sobre as propriedades elétricas do KNN, à medida que existem estudos categóricos em afirmar a relação da região morfotrópica com o aumento da natureza polar da cerâmica,

promovendo uma maior facilidade de polarização do KNN50 em relação ao KNN48 e ao KNN52, com coeficientes piezoelétricos de 71 pC/N , $\sim 52 \text{ pC/N}$ e 66 pC/N , respectivamente [46]. Nesse contexto, sugere-se que propriedades piezoelétricas mais elevadas, geralmente encontradas para o $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$, podem ser atribuídas também a distribuição uniforme dos grãos e não a descontinuidade de parâmetros de rede [47].

Há um aumento da difusão de fase para o KNN50, sugerindo que a presença de duas fases cristalinas aumenta a desordem estrutural e as flutuações composicionais, o que implica em uma maior natureza difusiva da transição de fase com a formação de uma região morfotrópica para o KNN50. Dessa maneira, a polarização remanescente do KNN50 ($9,84 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$) é superior a apresentada pelo KNN48 ($6,3 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$) e KNN52 ($9,8 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$), enquanto tem-se um campo coercitivo de $5,1 \text{ KV/cm}$ para o KNN48, $10,93 \text{ KV/cm}$ para o KNN50 e $11,77 \text{ KV/cm}$ para o KNN52 [46]. Já a polarização remanescente aumenta com a concentração de potássio até uma condição de saturação com valores próximos para o KNN50 e o KNN52 [46,41].

3.4 Compósitos

Os materiais compósitos podem ser definidos como a junção de dois ou mais materiais de diferentes classes – podendo ser metais, cerâmicos ou plásticos – que possuem propriedades conjugadas superiores às propriedades dos materiais constituintes. Geralmente são formados por um material chamado matriz, formando uma fase contínua, e por materiais de preenchimento, ou dopantes, formando fases descontínuas, de modo que o compósito obtido é frequentemente heterogêneo e anisotrópico [48].

Os compósitos conferem propriedades não presentes em suas fases individualmente, sendo determinadas principalmente pela quantidade de fases presentes e suas interconexões. Desse modo, a conectividade expressa a relação entre as fases presentes em suas três dimensões. Em um sistema bifásico, por exemplo, há dez combinações de diferentes conectividades expressas em dois dígitos, em que o primeiro dígito representa a conectividade do material de preenchimento e o segundo denota a conectividade da matriz [3]. Dos dez padrões de conectividade em um sistema compósito bifásico (Figura 8), os mais comuns são o 0-3 e o 1-3, em que o material de preenchimento não tem conectividade em nenhuma das direções e em somente uma das direções, respectivamente. O grande interesse na conectividade 0-3 se deve ao procedimento de

fabricação mais simples que permite a produção em massa a baixo custo. Por outro lado, compósitos de conectividade 1-3 possuem elevado custo de produção, embora possuam elevadas propriedades piezoelétricas, por exemplo [3].

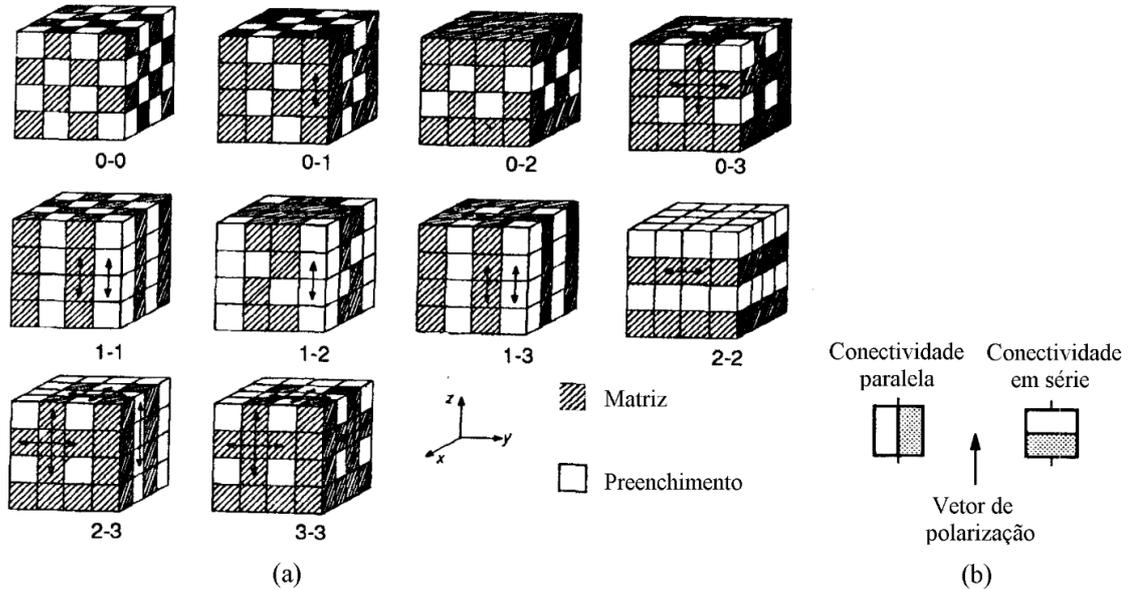


Figura 8 – (a) Conectividades em sistemas compósitos bifásicos. (b) Conectividade em paralelo e em série com orientação do vetor de polarização. Adaptado de [3].

Dentre os compósitos com inúmeras aplicações, tem-se os compósitos de cerâmica e polímero, por combinar propriedades elétricas das cerâmicas com a flexibilidade, estabilidade química e as diferentes formas de processamento dos polímeros. Nesse âmbito, é essencial considerar os diferentes padrões de conectividade ao conceber metodologias de síntese, pois são determinantes na forma de distribuição do material de preenchimento na matriz. Contudo, o tamanho e o contorno de grão, a porosidade e as relações interfaciais também são fatores que influenciam essas propriedades, por meio do acúmulo de cargas, ocasionando elevadas relaxações dielétricas em baixas frequências, chamadas relaxação Maxwell-Wagner, que embora contribua para uma elevada constante dielétrica, também se mostra responsável por perdas de energia, em que as diferentes condutividades e permissividades nessas regiões de acúmulo de cargas fazem surgir momentos de dipolos, originando uma diferença de fase entre os momentos de dipolo e o campo elétrico aplicado, o que está relacionado ao atraso entre estímulo e resposta [49-51].

3.4.1 Metodologias de síntese de filmes compósitos eletroativos

Filmes compósitos poliméricos podem ser obtidos por prensagem na temperatura de amolecimento do polímero, sendo que condições específicas de temperatura e pressão também podem cristalizar os filmes [52]. Um método comum de obtenção dos filmes compósitos é por meio da evaporação de solvente, sendo que, logo após a cristalização, o filme pode ser prensado a quente. De modo geral, as temperaturas de cristalização do PVDF variam entre $60^{\circ} C$ a $120^{\circ} C$ no método químico, pela evaporação do solvente, com o tempo de cristalização variando de 2 horas a 24 horas [53-55].

Na cristalização por prensagem térmica, são empregadas condições mais amenas em filmes compósitos de PVDF, como para o filme PVDF/ $NaNbO_3$, com a prensagem a $190^{\circ} C$, durante 5 minutos, a uma pressão de 5 MPa [56], ou condições mais extremas, geralmente em filmes de PVDF puro, como prensagem a $130^{\circ} C$, durante 10 minutos, a uma pressão de 150 MPa [54]. No geral, em ambas as técnicas pretende-se resolver os problemas relacionados a distribuição não uniforme das partículas cerâmicas, como a baixa adesão das fases e a presença de bolhas de ar, formadas pela evaporação do solvente durante o tratamento térmico, mediante a incorporação de ar, sendo que essas regiões de bolhas em que não houve a adequada dispersão do material que constitui o filme são denominadas de poros [57].

Os poros podem ter o tamanho médio diminuído por meio de banho ultrassônico, auxiliando na dispersão do material de preenchimento na matriz [58]. Um dos parâmetros de análise da dispersão do material de preenchimento refere-se a taxa de viscosidade, variável com a temperatura, podendo ser determinada por caracterização reológica [59]. A elevada viscosidade favorece a ocorrência de bolhas, além de indicar uma falta de homogeneidade no material, sendo que a agitação da solução à vácuo, a centrifugação e a ultrassonicação são métodos comuns para a diminuição da viscosidade, de modo que estes procedimentos são frequentemente adotados para a síntese de filmes [60-61].

3.4.2 Microestrutura e propriedades elétricas dos compósitos de polímero/cerâmica

A ruptura dielétrica em materiais é dependente de vários fatores, como a temperatura, os tipos de eletrodos empregados, a espessura da amostra, a tensão aplicada, dentre outros fatores. Com relação a espessura, por exemplo, o seu aumento implica na

queda da rigidez dielétrica [62-63]. A não homogeneidade local é um fator essencial para a criação de campos locais, sendo que a adição de dopantes provoca um aumento destes campos locais em razão das diferenças de permissividade e condutividade nas interfaces entre o polímero e a cerâmica. Assim, com a adição de cerâmica tem-se a criação de caminhos condutivos por meio do contato interfacial entre essas partículas, implicando em uma diminuição na constante de ruptura, sendo que este mecanismo é favorecido com a formação de aglomerados em elevadas concentrações de cerâmica [64].

O aumento da concentração da fase dispersa em um compósito polimérico tende a propiciar a formação de defeitos microestruturais que podem aumentar a condutividade. Isso se deve ao fato de o aumento da permissividade elétrica estar frequentemente associado a problemas de dispersão, condução e perda dielétrica [65]. Embora aplicações tecnológicas em dispositivos de armazenamento de energia exijam elevada constante dielétrica e rigidez dielétrica, é preciso atentar-se ao fato que a incorporação de dopantes com elevada permissividade elétrica, aumenta a permissividade elétrica do compósito, contudo, diminui a sua rigidez dielétrica [66].

Em consonância com essas observações, atualmente são desenvolvidos compósitos com materiais de preenchimento nanoparticulados com baixa permissividade, e em decorrência da maior interação superficial, há o aumento da rigidez dielétrica, embora a permissividade continue baixa. Dessa forma, constata-se a influência da conectividade, isto é, a conectividade 0-3 permite uma condição anisotrópica que favorece a permissividade, mesmo com dopantes com baixa permissividade. Essa condição anisotrópica da conectividade 0-3 corresponde ao material de preenchimento distribuído de forma uniforme na matriz, sem contato com partículas adjacentes, ocasionando uma maior variabilidade de propriedades elétricas em diferentes direções em comparação a conectividades que propiciem regiões de contato entre partículas adjacentes do material de preenchimento, e assim, uma menor interação entre o mesmo e a matriz. Dessa maneira, busca-se o aumento da densidade de energia por meio de metodologias de síntese de nanocompósitos que favoreçam a dispersão do dopante [67].

Mesmo com a elevada dispersão do dopante durante a síntese é comum a ocorrência de bolhas com a formação de aglomerados, o que resulta na acumulação de cargas espaciais e na ocorrência de transporte eletroforético [68-69]. Assim, pode ser necessária a aplicação de elevadas tensões no momento de síntese do filme, em conjunto

com o aquecimento do mesmo, além da aplicação de técnicas adicionais como a centrifugação, como mencionado anteriormente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Com a presente pesquisa, pretende-se obter filmes compósitos de PVDF e KNN autossustentáveis e determinar a proporção de fase β em relação a fase α . De modo a otimizar as metodologias de síntese estudadas, analisam-se os efeitos dos métodos químico, físico e físico-químico e das diferentes proporções de K/Na do KNN sobre a ferroeletricidade dos filmes compósitos de PVDF/KNN.

4.1 Metodologias de Síntese

4.1.1 Niobato de sódio e potássio (KNN)

Para a síntese das cerâmicas de KNN48, KNN50 e KNN52, foi empregado o método da mistura de precursores, com a utilização dos precursores: carbonato de potássio (K_2CO_3 - LS Chemicals, 99,0%), carbonato de sódio (Na_2CO_3 - Alphatec, 98,5%) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5 , doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM).

Após a pesagem, os precursores foram misturados em um moinho de bolas durante 3 horas, utilizando água destilada como meio líquido. Posteriormente, as soluções foram secas a $60\text{ }^\circ C$ em estufa. Após a secagem, os pós foram macerados em almofariz de ágata e calcinados em forno mufla a $750\text{ }^\circ C$ durante 3 horas. Após a calcinação, os pós de KNN foram moídos em um meio líquido com um moinho de bolas por 12 horas. Depois de serem novamente secos em estufa a $60\text{ }^\circ C$, foram macerados e peneirados para uma melhor homogeneidade da granulometria.

O fluxograma representado na Figura 9 sumariza todo o processo de síntese por mistura de precursores empregado na síntese dos pós de KNN48, KNN50 e KNN52.

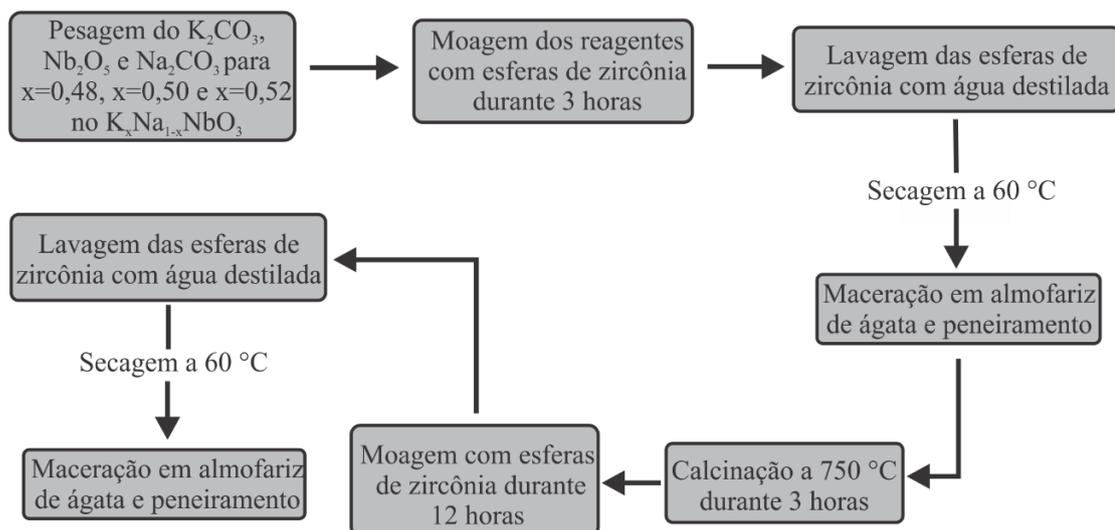


Figura 9 – Fluxograma da metodologia de síntese por mistura de precursores do $K_xNa_{1-x}NbO_3$, para $x=0,48$, $x=0,50$ e $x=0,52$. Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.2 Síntese dos compósitos

Os filmes compósitos PVDF/KNN48, PVDF/KNN50 e PVDF/KNN52 foram sintetizados por três metodologias que foram denominadas como: método químico (MQ), método físico (MF) e método físico-químico (MFQ). Foram usados os pós cerâmicos obtidos pela rota de mistura de precursores descrito no item anterior e o PVDF Kynar 761, na forma de pó, doado pela empresa Arkema Química Ltda.

4.1.2.1 Método Químico

Para o método químico de síntese dos filmes compósitos, foram utilizadas soluções independentes, isto é, houve uma solução para cada concentração, visando assim um maior controle dos parâmetros de metodologia empregados. Foram retiradas duas alíquotas de mesmo volume em cada solução, uma alíquota referente ao método químico e outra destinada ao método físico-químico, que será elucidado posteriormente. Duas alíquotas simultâneas de uma mesma solução, por sua vez, também propiciam melhor controle metodológico, permitindo inferências com maior rigor durante a análise de resultados comparativos entre o método químico e o físico-químico.

O método químico envolve a dissolução do polímero PVDF e da cerâmica KNN em dimetilformamida, DMF (Vetec, 99,5%), por meio de agitação magnética a temperatura ambiente. Desse modo, para a obtenção das amostras branco, o PVDF foi

dissolvido em DMF na concentração de 80 mg/mL durante 30 minutos a temperatura ambiente ($\cong 25^\circ \text{C}$), por meio de agitação magnética. O procedimento foi realizado observando a completa dissolução do polímero, obtendo uma aparência translúcida. Assim, alíquotas de 3 mL foram dispostas em placas de petri, previamente aquecidas a 90°C , e em seguida, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de 90°C durante 8 horas.

Dessa maneira, foi realizada a adição das cerâmicas, nas devidas proporções em massa, após a completa dissolução do PVDF em DMF durante 30 minutos a temperatura ambiente, em procedimento independente do empregado para a obtenção das amostras branco. Para cada procedimento de dissolução do PVDF em DMF, foi adicionada uma das concentrações de KNN (1, 5, 10 e 20% em massa), aquecendo a solução a 80°C durante 1 hora. E por fim, as respectivas alíquotas referentes ao método físico-químico e ao próprio método químico foram depositadas em placas de petri, previamente aquecidas a temperatura de 90°C , e submetidas ao tratamento térmico de 90°C durante 8 horas. A temperatura empregada para agitação magnética deve-se ao fato que temperaturas maiores induzem elevada taxa de evaporação do DMF, em razão de sua volatilidade, enquanto que temperaturas reduzidas implicam em longos períodos de agitação magnética para a completa dissolução do KNN na solução de PVDF e DMF.

A temperatura e a duração do tratamento térmico foram definidas em conformidade com estudos prévios do grupo de pesquisa [70-71], de forma que baixas temperaturas de cristalização tendem a maior formação de fase β do PVDF, entretanto, com menor grau de cristalinidade e elevada porosidade. Assim, temperaturas mais elevadas tendem a obtenção de filmes com maior grau de cristalinidade e menor porosidade, embora tenham menor formação de fase β .

4.1.2.2 Método Físico

O método físico corresponde inicialmente ao procedimento de homogeneização do PVDF com as cerâmicas de KNN nas devidas proporções em massa, por meio da maceração em cadinho de ágata durante 5 minutos. Em seguida, as amostras são dispostas em folhas de papel alumínio recobertas com fita de poliamida de 50 mm , capazes de suportar elevadas condições de temperatura e pressão.

Com isso, foi realizada a prensagem térmica na temperatura de 170 °C, com a pressão de 42,78 MPa aplicada de forma uniaxial durante 3 minutos, por meio de duas superfícies planas e paralelas. Para isso, foi utilizada a prensa hidráulica com aquecimento de marca solab, modelo SL-11/15, com capacidades de pressão de 75,49 MPa e temperatura de 300 °C. Ao fim, após a prensagem térmica, os filmes são retirados da embalagem de papel alumínio com fita de poliamida e corretamente acondicionados.

As condições de temperatura, pressão e tempo foram definidas baseando-se na literatura para filmes compósitos poliméricos com dopagens cerâmicas e filmes poliméricos puros [56,72-74]. Esses parâmetros foram definidos variando-se seus valores individualmente. Contudo, condições mais amenas, por exemplo, como a diminuição de temperatura, pressão ou tempo, não possibilitaram a obtenção de filmes flexíveis para adições de 20% em massa de cerâmica. Por outro lado, valores superiores a 170 °C e 42,78 MPa durante 3 minutos resultaram em filmes de PVDF puro quebradiços.

4.1.2.3 Método Físico-Químico

O método físico-químico compreende a prensagem térmica dos filmes obtidos pelo método químico nas mesmas condições definidas para a prensagem térmica referente ao método físico. Desse modo, pretende-se otimizar a dispersão da cerâmica na matriz polimérica dos filmes obtidos pelo método químico, também eliminando a possível formação de poros, o que poderia conduzir a uma maior uniformidade microestrutural.

Para isso, os filmes resultantes da síntese pelo método químico foram dispostos em folhas de papel alumínio recobertas com fita de poliamida de 50 mm e prensados a temperatura de 170 °C, com pressão de 42,78 MPa durante 3 minutos. Ao final do procedimento, os filmes foram retirados da embalagem de papel alumínio com fita de poliamida e adequadamente acondicionados. As condições de síntese definidas no método físico são propícias a maior mobilidade do dopante cerâmico, dado que a temperatura empregada é próxima a temperatura de fusão do PVDF (177 °C), o que em conjunto com valores elevados de pressão, pode diminuir possíveis formações de aglomerados de dopante no método químico e favorecer a dispersão [75-76].

As respectivas metodologias empregadas na obtenção dos compósitos estão sumarizadas na ilustração da Figura 10.

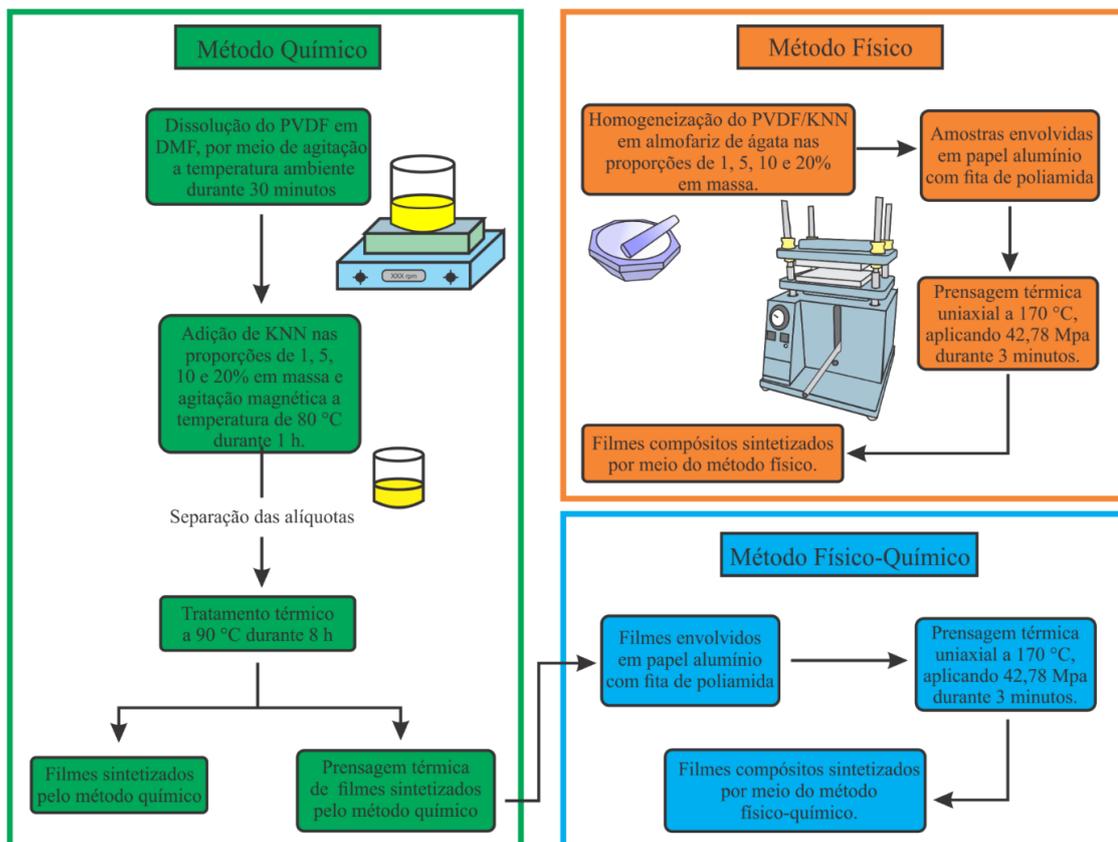


Figura 10 – Fluxograma das metodologias de síntese dos filmes compósitos de PVDF/KNN. Fonte: elaborado pelo autor.

4.2 Caracterizações

4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização por FTIR foi realizada no Grupo de Óptica Aplicada da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), utilizando um espectrofotômetro modelo FT/IR-4100, Jasco Corporation, a temperatura ambiente, aplicando 200 varreduras por medida, com um espectro de 1000 a 400 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} .

A caracterização por FTIR foi empregada para identificação de fases nos compósitos, principalmente para a identificação da influência das diferentes composições e concentrações da cerâmica de KNN sobre a matriz polimérica, e com isso, possibilitar a identificação das variações das composições de fases cristalinas do PVDF.

Como as fases β e α são majoritariamente encontradas no polímero do PVDF, foi empregada a metodologia proposta por Gregório e Cestari [77] para o cálculo da porção de fase β em relação a fase α , expressa pela Equação **Erro! Fonte de referência não**

encontrada., determinada a partir da lei de Lambert Berr , considerando absorvância das fases α e β . Assim, a fração de fase β (F_β) é determinada em termos porcentuais por:

$$F_\beta = \frac{Abs_\beta}{1,26Abs_\alpha + Abs_\beta} \times 100 \quad (1)$$

O cálculo da fração de fase β foi realizado mediante a intensidade relativa dos picos de absorção α (Abs_α) e β (Abs_β), referentes às bandas 763 e 840 cm^{-1} , respectivamente, após a normalização dos dados [78].

Também foi realizada a caracterização por FTIR dos pós cerâmicos na forma de pastilhas de KBr, com 5% em massa de KNN, para estudar as bandas de transmissão em relação as diferenças de formação cristalina e de decomposição dos carbonatos.

4.2.2 Obtenção das curvas de polarização em função do campo elétrico

A obtenção das curvas de polarização em função do campo elétrico, também chamada de caracterização ferroelétrica, foi realizada pelo Grupo de Óptica Aplicada da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD). As amostras utilizadas possuíam eletrodos de tinta prata de cura ambiente em suas superfícies paralelas. As curvas de histerese foram obtidas a partir da aplicação de um campo elétrico bipolar de 1,5 KV/cm de 20 Hz . Para isso, foi utilizado um amplificador de sinal marca TREK, modelo 610E, e um osciloscópio digital da marca Agilent Technologies Infiniivision, modelo DSO-X 2012A, como gerador de funções e osciloscópio. As medidas foram feitas baseando-se em um circuito de dois ramos (capacitivo e resistivo) do tipo Sawyer-Tower, representado na Figura 11.

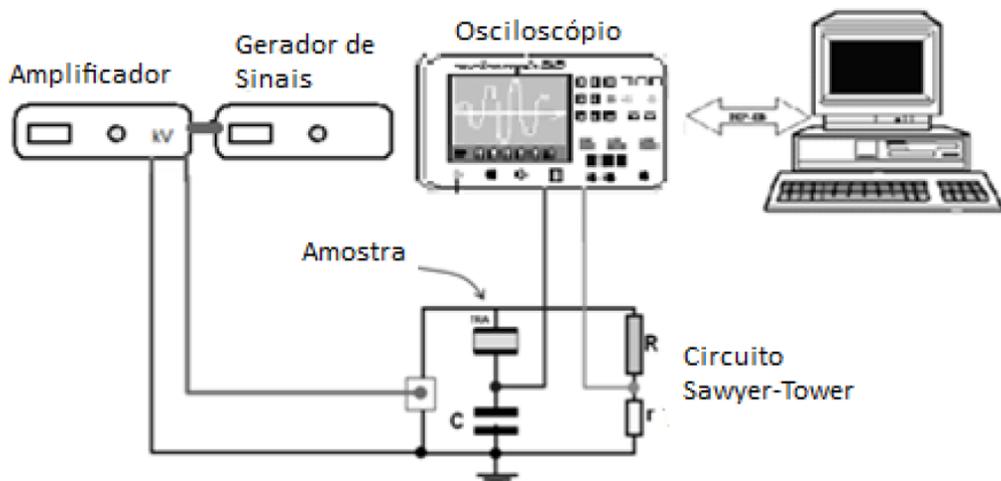


Figura 11 – Representação da montagem experimental do circuito Sawyer-Tower para caracterização ferroelétrica [79].

Cada amostra com eletrodos é colocada em série com um capacitor C de capacitância conhecida (superior a capacitância da amostra), tal que é possível conhecer a polarização da amostra a partir da tensão nos terminais desse capacitor C . Com isso, tem-se em um canal do osciloscópio a polarização obtida na amostra (canal Y). E em outro canal tem-se a leitura da tensão aplicada em uma determinada frequência (canal X), a partir do resistor R , o que possibilita conhecer o valor da tensão real [80].

A tensão real aplicada na amostra (V_R) é determinada pelo campo elétrico (E), conhecendo a espessura d da amostra, isto é:

$$E = \frac{V_R}{d} \quad (2)$$

Como os resistores R e r estão em série, a corrente elétrica é constante, assim:

$$V_R = \frac{R}{r} V_r \quad (3)$$

Substituindo a equação (3) na equação (2):

$$E = \frac{R}{r} \frac{V_r}{d} \quad (4)$$

E a polarização na amostra (P) se relaciona com a capacitância (C) do capacitor conectado em série por meio da equação (5):

$$q_a = C V_c = P A \quad (5)$$

Onde V_c é a tensão no capacitor C , q_a é a carga na amostra e A é a área dos eletrodos da amostra.

4.2.3 Condutividade DC

A caracterização por condutividade DC foi realizada pelo método das duas pontas (Figura 12), no Grupo de Óptica Aplicada da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), em razão de sua simplicidade e por ser aplicado em materiais ôhmicos com elevada quantidade de portadores de carga. Para isso, foi conectado um amperímetro de marca Agilent, modelo 34410A, em série com uma fonte de corrente contínua de marca Mastech, modelo HY3003E-3 de 30 V. A partir das medidas obtidas foram determinadas a condutividade e resistividade das amostras analisadas. Nesta pesquisa, as medidas de tensão e corrente foram realizadas diretamente, registrando-se os valores de tensão aplicada e a respectiva corrente através da amostra.

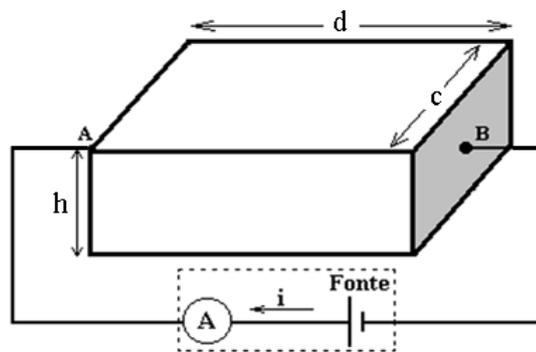


Figura 12 – Arranjo experimental para o método das duas pontas. Adaptado de [81].

O método das duas pontas equivale a utilização de um multímetro comum, entretanto, com a utilização de uma fonte externa, pois materiais com elevada resistividade necessitam de tensão DC externa para a movimentação dos portadores de carga, a tensão própria do multímetro não é suficiente [81]. Com isso, de uma forma simples, pode-se avaliar os fatores que envolvem a condutividade em compósitos, como a possibilidade de interação superficial entre as partículas dopantes e/ou a ocorrência de cargas livres em defeitos microestruturais, dependendo dos parâmetros analisados.

4.2.4 Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi realizada pelo Grupo de Óptica Aplicada da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), diretamente sobre os filmes, por meio do microscópio biológico trinocular da marca OPTON, modelo TIM-108, utilizando

a resolução de 0,25, com magnificação de 100x. Também foi realizada a microscopia óptica dos pós cerâmicos de KNN48, KNN50 e KNN52, com uma resolução de 0,65 e magnificação de 400x.

Por meio do programa Image Pro Plus, foi analisada a morfologia dos filmes de PVDF puro e os filmes compósitos quanto a aspectos relacionados a formação de esferulitos e a ocorrência de poros e aglomerados. Por meio do programa Image Pro Plus também foi determinado o tamanho médio das partículas cerâmicas e dos esferulitos dos filmes. Com isso, pode-se inferir os mecanismos de dispersão do dopante conforme a metodologia de síntese e os materiais empregados na análise. Dessa maneira, mostra-se possível avaliar a relação entre as características microestruturais dos filmes e as suas propriedades condutivas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR)

5.1.1 KNN

Na Figura 13 são demonstrados os espectros de transmitância do KNN48, KNN50 e KNN52. Em todas as composições observa-se a banda de transmitância em 675 cm^{-1} , assegurando a existência da estrutura perovskita, por demonstrar o NbO_6 octaédrico [82]. As bandas de 400 a 1550 cm^{-1} estão associadas as ligações simples Na–O–K, correspondente a uma ligação simples entre metais alcalinos e átomos de oxigênio [83]. A banda de 1648 cm^{-1} é atribuída ao K_2CO_3 , ao Na_2CO_3 e ao Nb_2O_5 [82, 84]. Nesse caso, a presença dos carbonatos confirma que não ocorreu a completa reação química na temperatura de calcinação de 750°C durante 3 h , determinando a presença dos átomos de K e Na.

Para o KNN48 e o KNN52, a transmitância para a banda de 1390 cm^{-1} , atribuída aos carbonatos [84], é de aproximadamente 76,29% e 78,49%, respectivamente, e para a banda de 1648 cm^{-1} a transmitância é de 81,38% e 73,21%, respectivamente. O KNN50, por sua vez, sofreu um aumento de transmitância das mesmas bandas em relação as demais amostras, em que a banda de 1390 cm^{-1} aumentou para 90,05% e a banda de 1648 cm^{-1} aumentou para 92,23%. Esse aumento de transmitância do KNN50 em relação ao KNN48 e o KNN52 demonstra a presença de uma estrutura cristalina mais estável, em razão da maior decomposição dos carbonatos, como apontado por Khorrami *et al.* (2017) [82]. Isso porque a reação química de calcinação ocorreu de forma mais efetiva em relação ao KNN48 e ao KNN52 [82], pois houve uma maior formação do NbO_6 , responsável pela formação cristalina do KNN, o que é atestado ao verificar a transmitância do KNN50 na banda de 675 cm^{-1} , 0,21%, inferior a transmitância do KNN48 e do KNN52, 0,58% e 6,48%, respectivamente.

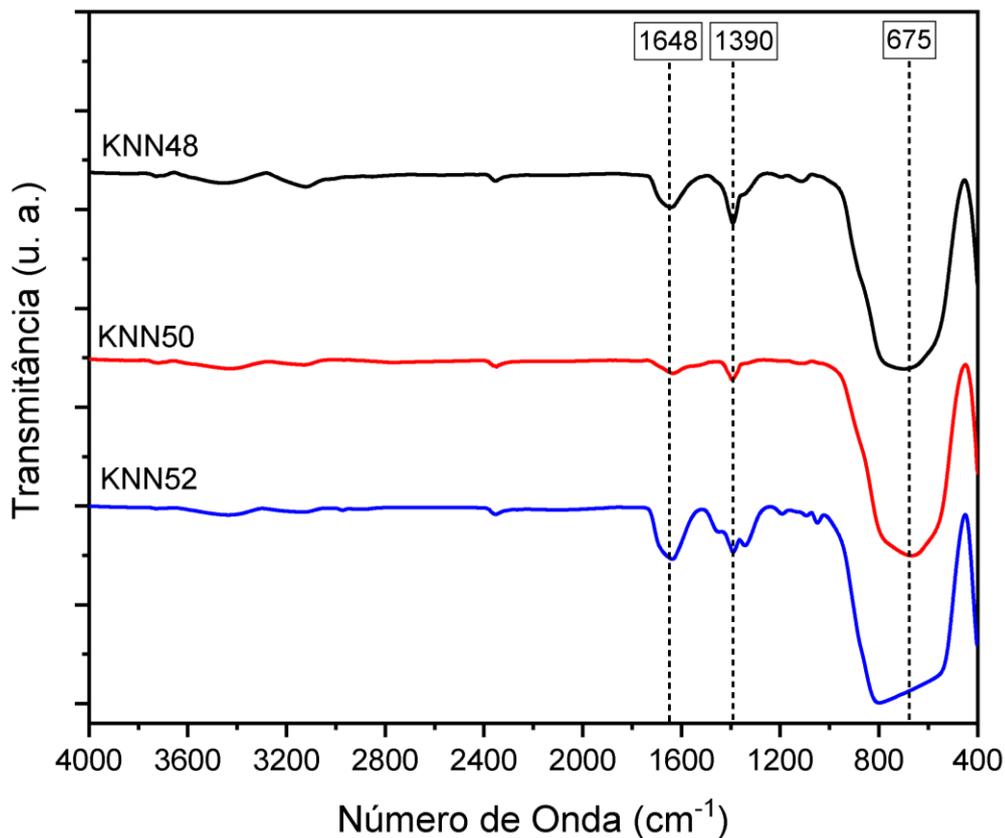


Figura 13- Espectros de transmitância no infravermelho para o KNN48, KNN50 e o KNN52. Fonte: elaborado pelo autor.

Por meio da análise dos espectros de transmitância do KNN48, KNN50 e KNN52, percebe-se que houve formações cristalinas distintas para o KNN50, em razão da diminuição da transmitância nas bandas de 1390 cm^{-1} e 1648 cm^{-1} e do aumento na banda de 675 cm^{-1} . Essas características aumentam o interesse em estudos que exibam a relação entre a proporção estequiométrica de K/Na e a sua influência sobre as propriedades ferroelétricas e condutivas de filmes compósitos.

5.1.2 PVDF/KNN

Na Tabela 2 estão identificadas as principais bandas de absorção na região do Infravermelho, as respectivas fases associadas, o grupo funcional e o modo vibracional para o polímero de PVDF [70,71,53,85].

A Figura 14, a Figura 15 e a Figura 16 apresentam os perfis de FTIR dos compósitos obtidos nesse trabalho. Observa-se que, para todos os compósitos obtidos, houve uma maior quantidade de ruídos no espectro entre 490 e 880 cm^{-1} , em filmes

com concentrações mais elevadas de KNN, dado que as medidas de absorção no infravermelho são mais imprecisas em filmes opacos.

Para o processo que acompanha a prensagem térmica após a síntese do filme (MFQ), pode-se verificar uma maior tendência de cristalização das fases do PVDF acompanhada pelo estreitamento da banda 880 cm^{-1} correspondente a fase amorfa, verificada na Figura 16. Esse estreitamento pode ser verificado também com o aumento de concentração de KNN48, KNN50 e KNN52.

Tabela 2 – Grupos funcionais e modos vibracionais do PVDF conforme suas fases e as respectivas bandas em que são verificadas [70, 71, 53, 85].

Banda (cm^{-1})	Fase	Grupo Funcional e Modo vibracional
408	α	Balanço CF_2 + Balanço CH_2
490	β	Vibração CF_2
511	β	Deformação CF_2
530	α	Deformação CF_2
615	α	Deformação CF_2 e no esqueleto
766	α	Deformação CF_2 e no esqueleto
795	α	Balanço CH_2
840	β ou γ	Balanço CH_2
880	Amorfo	
976	α	Deformação CH fora do plano

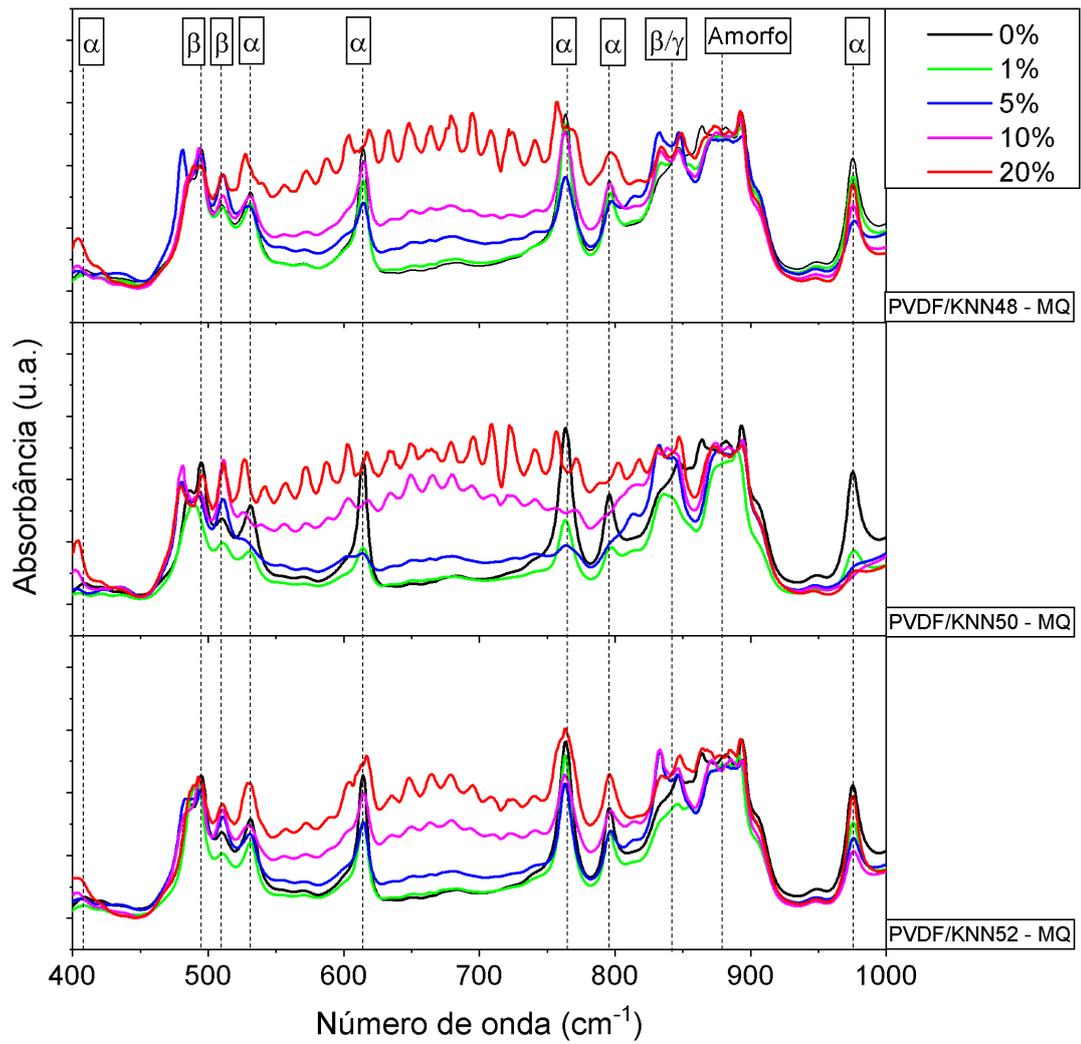


Figura 14 – Espectros de infravermelho para o filme de PVDF puro e com incorporações de KNN48, KNN50 e KNN52 nas proporções de 1, 5, 10 e 20% em massa no método de síntese químico (MQ). Fonte: elaborado pelo autor.

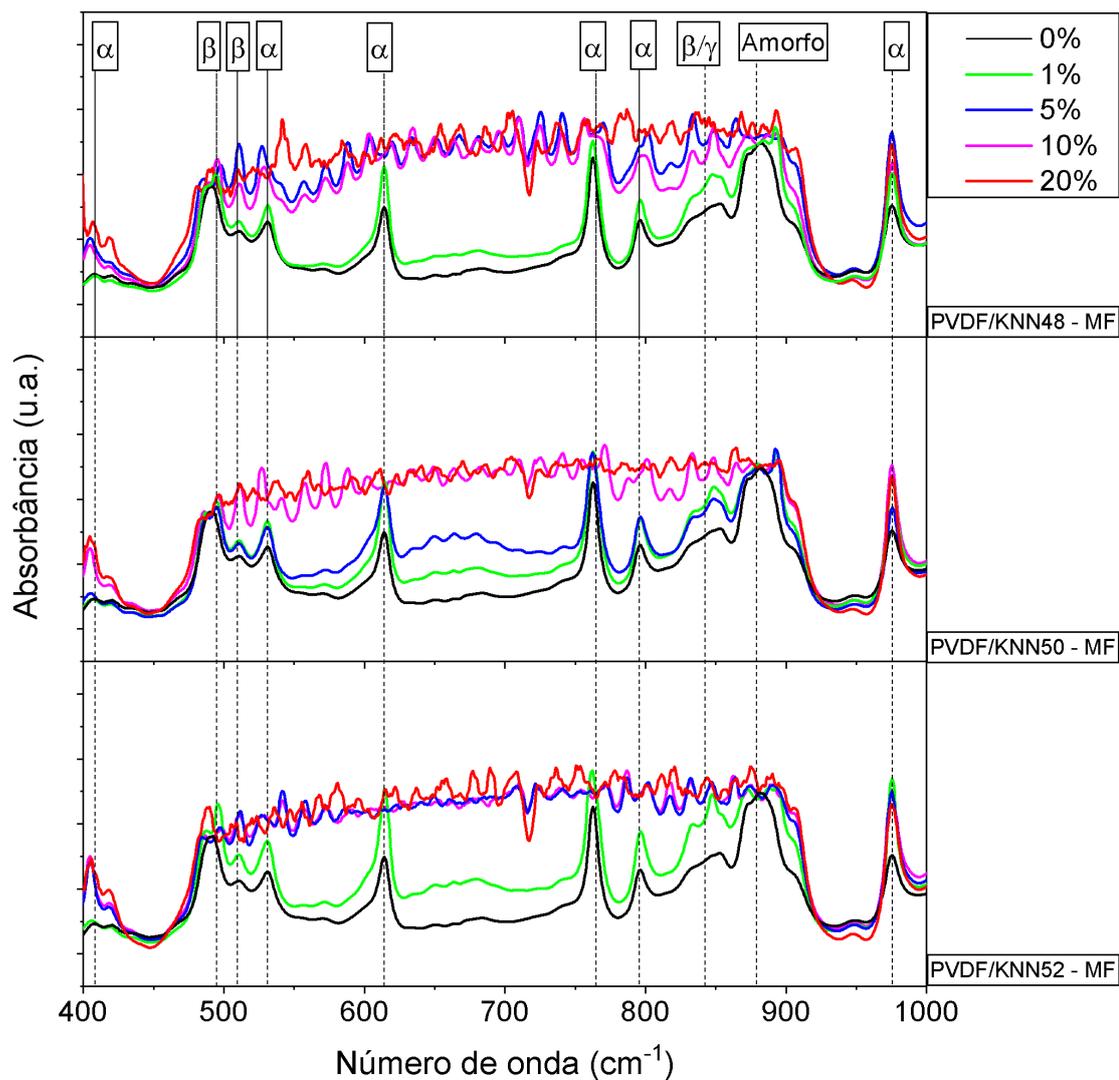


Figura 15 – Espectros de infravermelho para o filme de PVDF puro e com incorporações de KNN48, KNN50 e KNN52 nas proporções de 1, 5, 10 e 20% em massa no método de síntese físico (MF). Fonte: elaborado pelo autor.

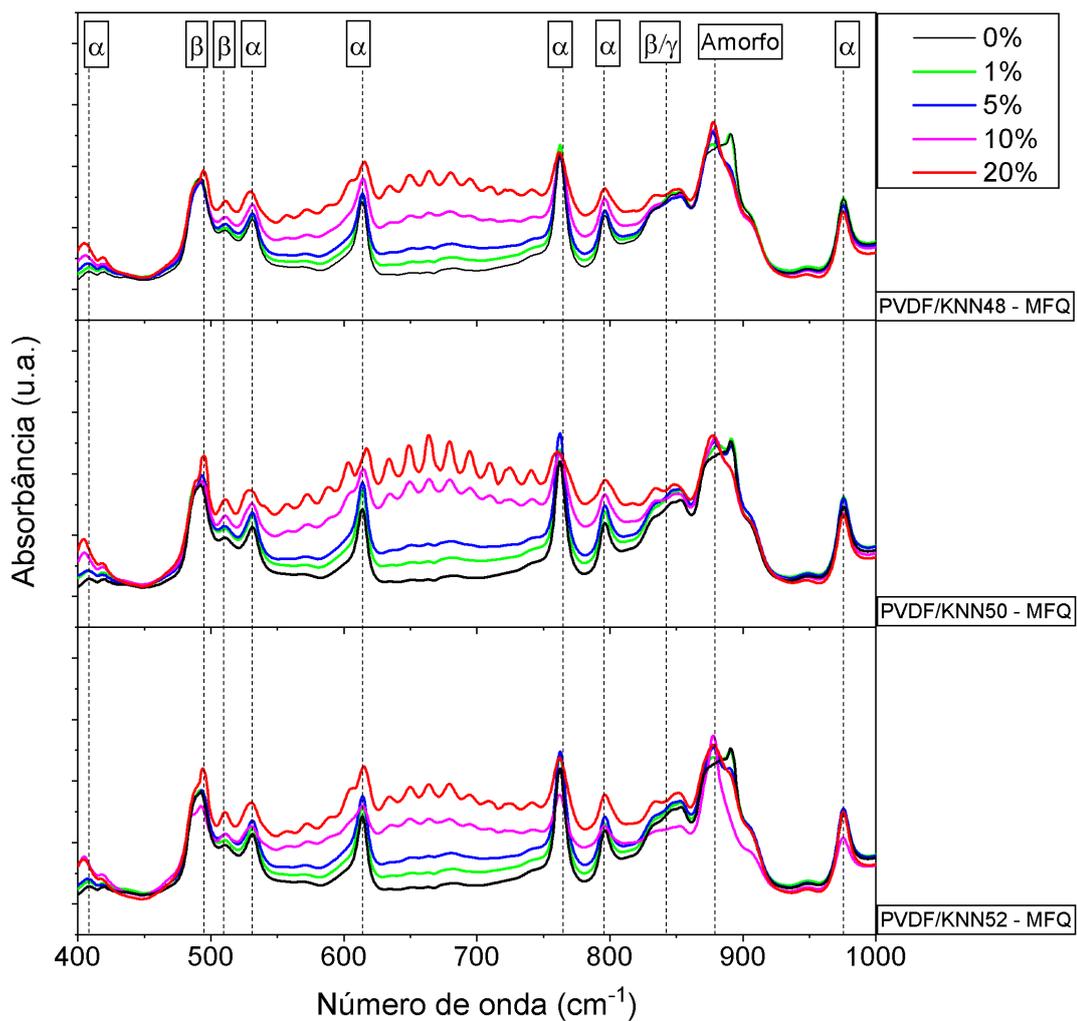


Figura 16 – Espectros de infravermelho para o filme de PVDF puro e com incorporações de KNN48, KNN50 e KNN52 nas proporções de 1, 5, 10 e 20% em massa no método de síntese físico-químico (MFQ).
 Fonte: elaborado pelo autor.

A relação da proporção estequiométrica K/Na com as fases do PVDF em concentrações distintas de KNN é mais visível quando se calcula a fração de fase β em relação a fase α através da razão entre as intensidades dos picos de absorção dessas fases, como apresentado na Figura 17.

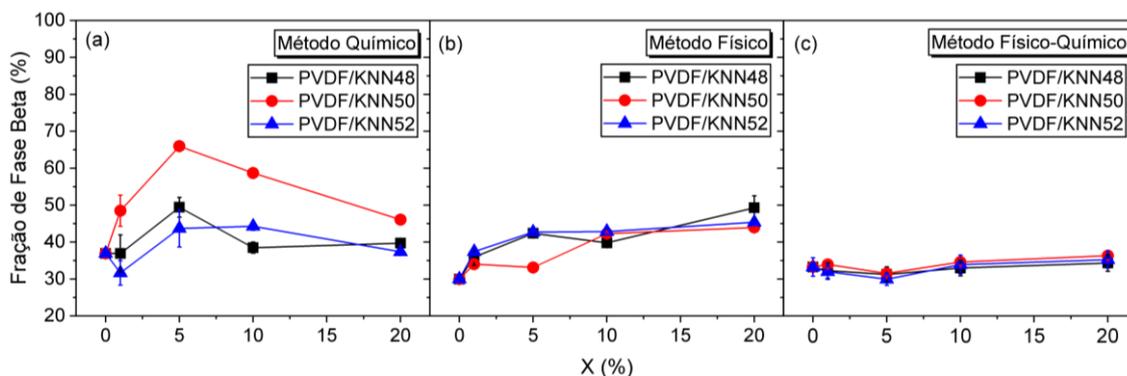


Figura 17 – Fração de fase β para as concentrações 1, 5, 10 e 20% em massa de KNN48, KNN50 e KNN52 nos filmes compósitos de PVDF obtidos pelos métodos de síntese químico (a), físico (b) e físico-químico (c). Fonte: elaborado pelo autor.

Verifica-se que a maior fração de fase β é das amostras de PVDF/KNN50, sintetizada pelo método químico, indicando uma influência da condição morfotrópica para o KNN50 sobre a nucleação da fase β [46, 86], ou ainda a influência de uma maior assimetria entre eixos cristalográficos e ângulos interaxiais para uma fase única presente no KNN50, dado que referências registram uma elevada flutuação das propriedades físicas do KNN em torno das transições de fase romboédrica-ortorrômbica (R-O) e ortorrômbica-tetraédrica (O-T) [87]. Esses aspectos possibilitam relacionar propriedades distintas para o KNN50 em relação ao KNN48 e ao KNN52, embora o diagrama de fases do KNN demonstre a formação de uma fase única para as três composições.

Para o PVDF/KNN48 e o PVDF/KNN52, verifica-se que tanto a concentração de KNN quanto a estequiometria do KNN tem pouca influência sobre a formação de fase β no método químico. O KNN48 e o KNN52 apresentam uma maior similaridade quanto a formação cristalina quando comparados ao KNN50, o que implica em uma menor conformação da fase β nos filmes compósitos de PVDF/KNN48 e PVDF/KNN52, em razão de uma menor interação entre a cerâmica e o polímero, não modificando substancialmente a formação cristalina natural do PVDF, isto é, favorecendo a formação da fase α , apolar.

Mesmo que seja em pequena escala, observa-se que nas amostras sintetizadas pelo método físico há um aumento da fração de fase β em função da concentração de KNN para todas as estequiometrias do KNN, indicando que, para esta rota de síntese, a formação da fase β independe do estado cristalino do KNN. Os efeitos dessas variações de fase do PVDF na polarização do filme compósito – com a adição de KNN48, KNN50 e KNN52 em diferentes métodos de síntese – serão verificados com maior precisão pela caracterização ferroelétrica, apresentada a seguir.

5.2 Caracterização Ferroelétrica

Na Figura 18, Figura 19, Figura 20 são apresentadas as curvas de polarização elétrica em função do campo (histerese ferroelétrica) dos filmes PVDF puro e dos filmes compósitos de PVDF com as concentrações de 1, 5, 10 e 20% de KNN48, KNN50 e KNN52, sintetizados pelo método químico, físico e físico-químico.

É comum a obtenção de curvas de histerese mais estreitas quando se realiza a caracterização ferroelétrica de filmes poliméricos. Isso ocorre devido ao elevado grau de desorganização interna dos polímeros, dificultando o alcance da polarização de saturação [88]. Nota-se que as curvas de histerese tendem a terem valores maiores de polarização em função da concentração de KNN, havendo maior influência da cerâmica no sistema compósito.

As influências das fases cristalinas do PVDF sobre a polarização remanescente, a polarização de saturação e o campo coercitivo dos filmes compósitos podem ser analisadas mediante a comparação com a variação da fração de fase β para diferentes concentrações e composições do KNN considerando que a cerâmica possui valores consideravelmente superiores de polarização em relação ao polímero [15-16] e que os valores obtidos por FTIR correspondem a variação da fase β em razão da interação do PVDF com o KNN. Desse modo, infere-se que as variações das propriedades ferroelétricas não sejam totalmente dependentes da interação entre o PVDF e o KNN, mas também de um comportamento ferroelétrico independente do KNN em concentrações superiores, dado que o KNN possui uma polarização remanescente aproximadamente três vezes superior à polarização remanescente do PVDF [13-14].

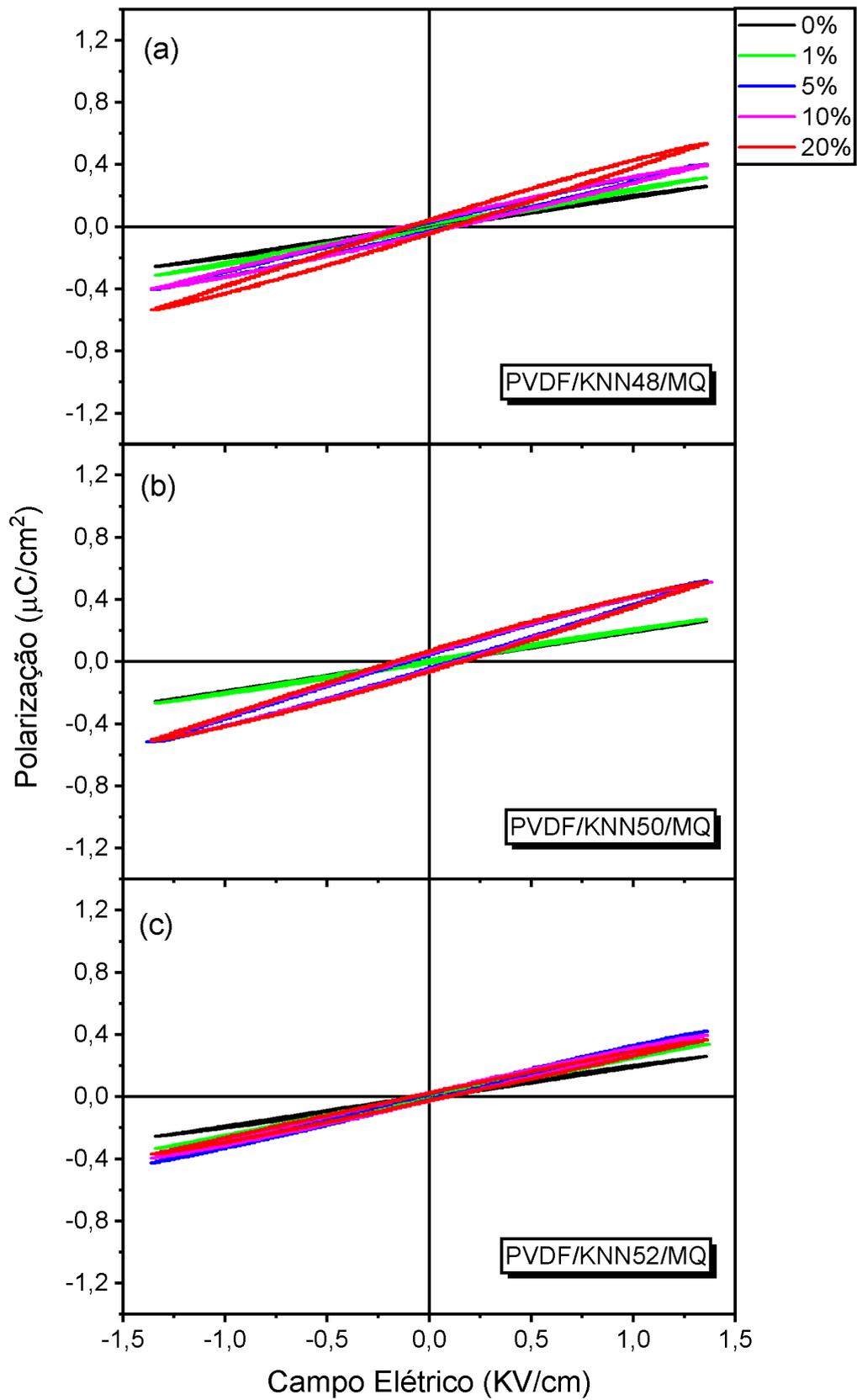


Figura 18 – Curvas de polarização em função do campo elétrico dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 para o método de síntese químico (MQ). Fonte: elaborado pelo autor.

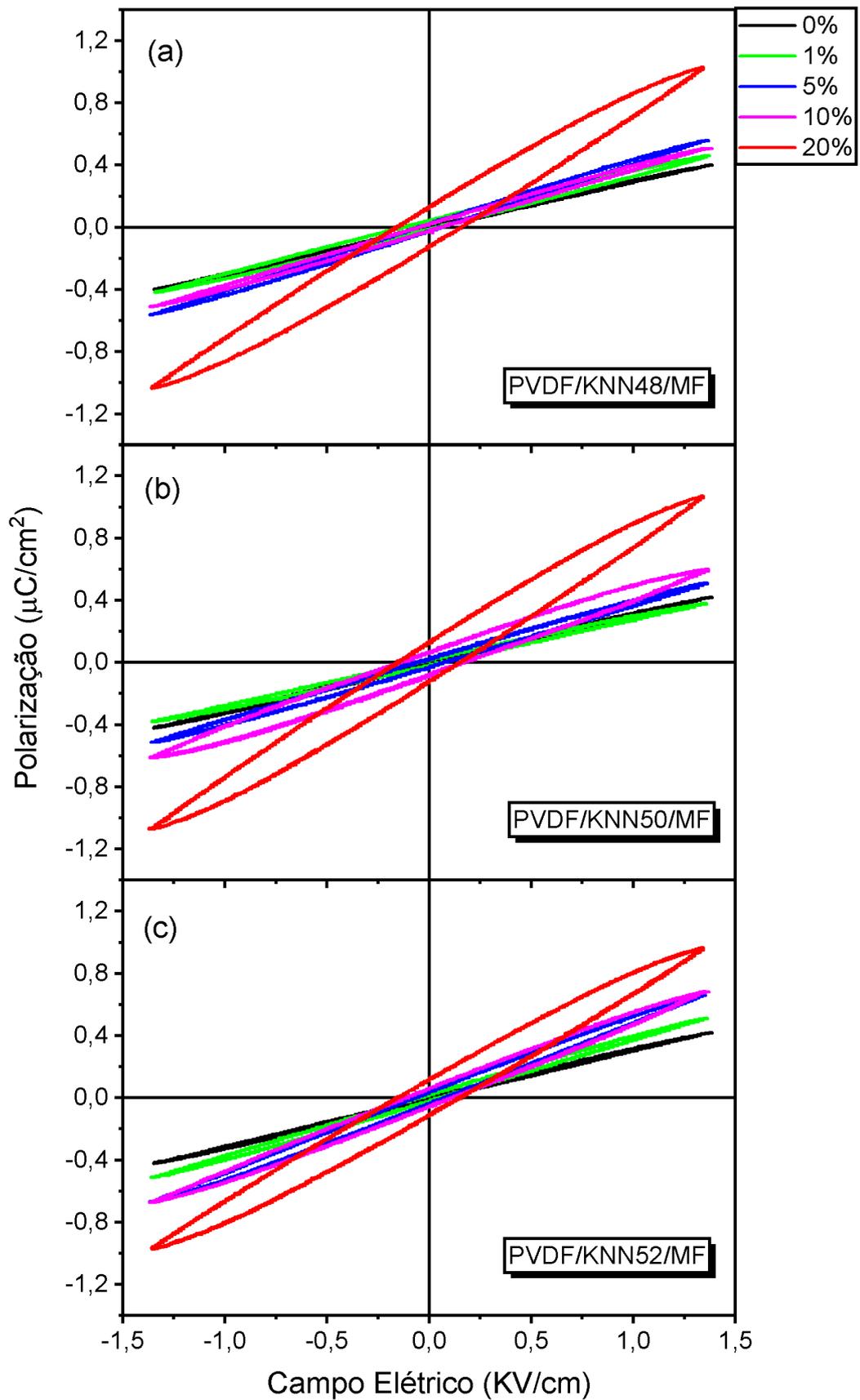


Figura 19 – Curvas de polarização em função do campo elétrico dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 para o método de síntese físico (MF). Fonte: elaborado pelo autor.

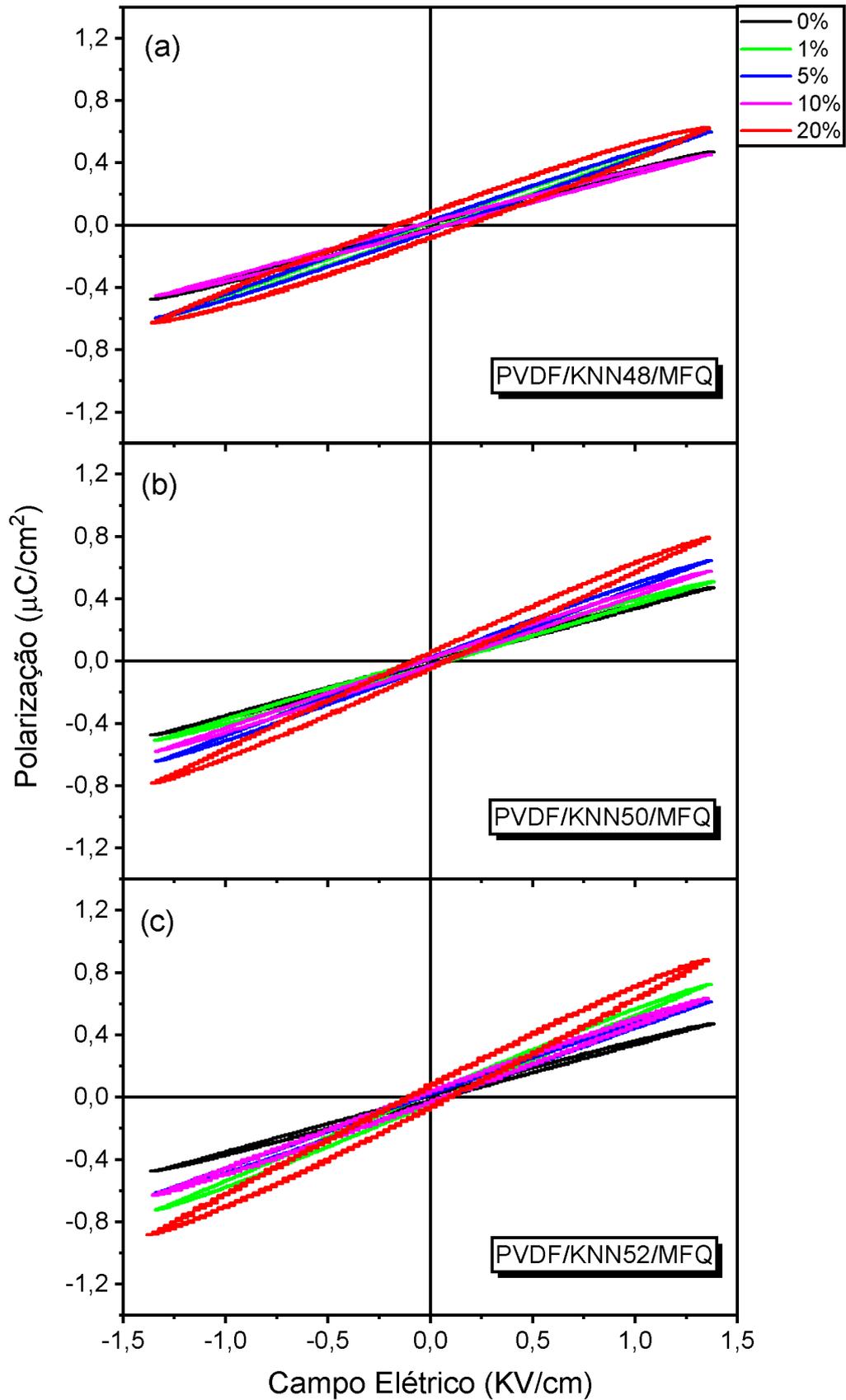


Figura 20 – Curvas de polarização em função do campo elétrico dos filmes puros de PVDF e filmes compostos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 para o método de síntese físico-químico (MFQ).
 Fonte: elaborado pelo autor.

Os valores da polarização remanescente em função da concentração em massa de cerâmica adicionada para todas as amostras são mostrados na Figura 21. Observa-se um comportamento similar em relação a concentração relativa de fase β verificada na caracterização por FTIR e apresentada anteriormente na Figura 17. Portanto, há um aumento pouco significativo da polarização remanescente em função da concentração de cerâmica adicionada no compósito do método químico. Entretanto, observa-se uma maior variação dos valores da polarização remanescente em função da estequiometria da cerâmica utilizada no compósito, sendo que os compósitos preparados com KNN50 pelo método químico apresentam as maiores magnitudes da polarização, de maneira similar à concentração relativa de fase β . Ao que parece, tanto a estabilização da fase ferroelétrica, quanto os valores da polarização estão mais correlacionados com a ferroeletricidade da cerâmica utilizada no compósito que com a própria concentração destas.

A tendência de aumento da polarização remanescente com a concentração de KNN é observada de forma mais evidente nas amostras sintetizadas pelo método físico, como se retratasse o comportamento da cerâmica separada do polímero. A existência de uma tendência de aumento da polarização remanescente no método físico-químico pode ser atribuída ao comportamento ferroelétrico distinto do KNN em relação ao material compósito em concentrações superiores a 5% com a realização prensagem térmica, assim como ocorre no método físico, com um aumento médio de 200% da polarização remanescente das três composições entre as concentrações de 0% e 5%, enquanto que entre as concentrações de 5% e 20% ocorreu um aumento médio de 316,67%, como pode ser visualizado na Figura 21. No método físico-químico, por sua vez, entre 0% e 5% ocorreu um aumento médio de 154,55% da polarização remanescente das três composições e entre 5% e 20% o aumento foi de 163,45%.

Com isso, pode ser visualizado um comportamento ferroelétrico distinto dos filmes compósito em baixas concentrações (entre 0% e 5%) e em concentrações superiores (acima de 5%) quanto a polarização remanescente. Isso pode ser explicado pela predominância da ferroeletricidade do filme compósito, determinada pela fração de fase β dos filmes de PVDF com concentrações inferiores de KNN. Em concentrações superiores, tem-se uma predominância da ferroeletricidade do KNN, sobrepondo-se a ferroeletricidade intrínseca do filme compósito e decorrente da fase β , o que explica os valores superiores de polarização remanescente, em razão do KNN apresentar polarização remanescente, campo coercitivo e polarização de saturação superiores ao PVDF, como

retratado pela literatura [15-17]. Corrobora com este entendimento o fato de que entre as proporções de 0% e 5%, tanto no método físico como no método físico-químico, ocorreu uma baixa variabilidade da polarização remanescente entre os filmes de PVDF/KNN48, PVDF/KNN50 e PVDF/KNN52, contudo, entre 10% e 20% tem maior variabilidade em razão da estequiometria de KNN empregada.

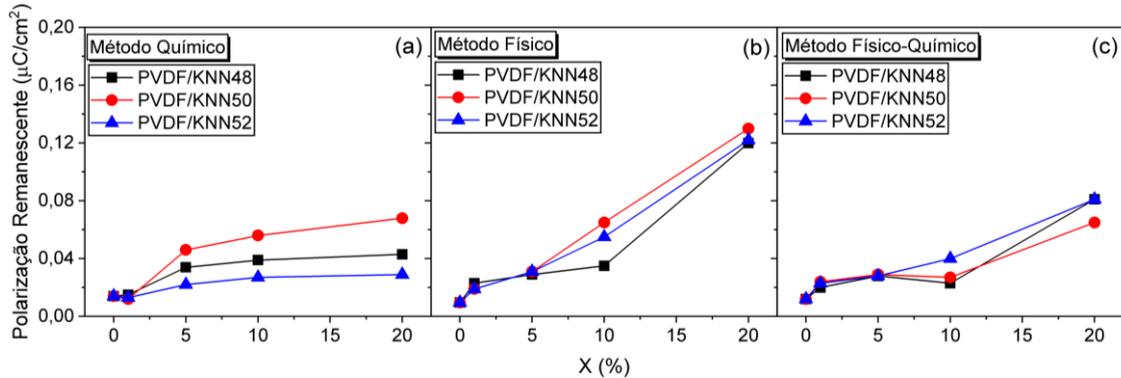


Figura 21 – Polarização remanescente dos filmes puros de PVDF e filmes compostos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 em diferentes concentrações e metodologias de síntese. Fonte: elaborado pelo autor.

Quando se trata dos valores máximos da polarização (Figura 22), as amostras sintetizadas pelo método químico apresentaram os valores mais baixos de toda a série, enquanto as preparadas pelo método físico apresentaram os maiores valores. Os filmes sintetizados pelo método químico apresentaram o maior valor de polarização máxima considerando as três estequiometrias do KNN igual a $0,52 \mu C/cm^2$. Do mesmo modo, no método físico, a maior polarização máxima é de $1,10 \mu C/cm^2$. E no método físico-químico tem-se a maior magnitude igual a $0,89 \mu C/cm^2$.

A polarização máxima inferior no método químico pode ser explicada pela maior ocorrência de defeitos microestruturais na síntese química, que envolve a evaporação de solvente, e desse modo, a formação de poros, o que confere uma determinada irregularidade na distribuição da cerâmica na matriz polimérica e interfere no completo alinhamento dos domínios ferroelétricos. A prensagem térmica empregada no método físico e no método físico-químico pode determinar uma maior regularidade na distribuição das partículas cerâmicas, além de se tratar de uma metodologia associada a uma menor quantidade de defeitos microestruturais.

No método físico-químico, a polarização remanescente apresentou um aumento médio de 482,05% entre as concentrações de 0 e 20% de cerâmica, superior ao aumento médio verificado para as amostras do método químico (235,71%) e inferior ao aumento médio observado nas amostras do método físico (1021,21%). Essa mesma tendência intermediária de aumento da polarização para as amostras do método físico-químico é constatada na polarização máxima, como pode ser observado na Figura 22.

Considerando as três estequiometrias do KNN, o aumento da polarização máxima entre as concentrações de 0% e 20% no método físico é de 194,59%, enquanto que no método químico e no método físico-químico esse aumento é de 92,59% e 89,36%, respectivamente. Portanto, a concentração de KNN tem influência significativa somente sobre as amostras preparadas pelo método físico. Quanto a estequiometria empregada para o KNN, somente o método químico apresenta polarização máxima superior para a amostra de PVDF/KNN50, sendo que nos demais métodos não há uma diferença nítida entre as polarizações máximas em função da proporção estequiométrica do KNN.

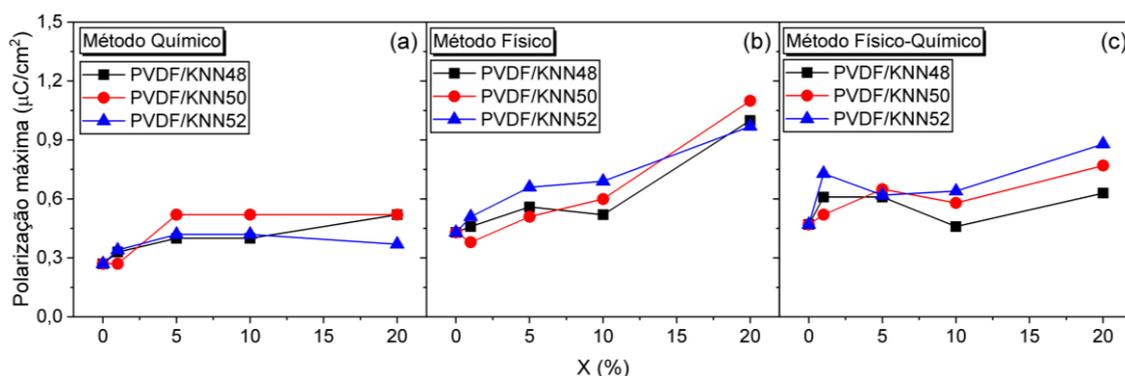


Figura 22 – Polarização máxima dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 em diferentes concentrações e metodologias de síntese. Fonte: elaborado pelo autor.

Em se tratando dos valores do campo coercitivo em função da concentração de cerâmica adicionada, apresentados na Figura 23, também se observa a tendência verificada nos resultados anteriores, isto é, para o método químico, as amostras preparadas com cerâmicas de KNN50 apresentam valores superiores de campo coercitivo em relação às preparadas com as outras estequiometrias. Para a amostra de PVDF/KNN50 há um aumento de 300% para a concentração de 20% em relação a amostra de PVDF puro, e para as amostras de PVDF/KNN48 e PVDF/KNN52 esse aumento é de 144,44% e 111,11%, respectivamente.

De modo geral, nota-se uma dependência dos valores do campo coercitivo em função da concentração de dopante cerâmico entre as metodologias de síntese, sendo que o aumento verificado no método químico pode ter relação com a maior ocorrência de defeitos microestruturais relacionados a evaporação de solvente. O aumento do campo coercitivo no método físico pode estar relacionado a defeitos microestruturais relacionados a formação de aglomerados, em ambos os casos a movimentação dos domínios ferroelétricos é prejudicada. Valores superiores de campo coercitivo em função da concentração de cerâmica constatados no método químico para a amostra de PVDF/KNN50 indicam propriedades microestruturais distintas em relação as amostras com as demais estequiometrias de KNN, o que será verificado adiante por meio de microscopia óptica. Esse aumento, mesmo havendo maiores frações de fase β em concentrações superiores de cerâmica (já que maiores frações de fase β implica em uma maior quantidade de domínios ferroelétricos), pode ser explicado pela redução do grau de cristalinidade e pela ocorrência de campos elétricos locais [89-91].

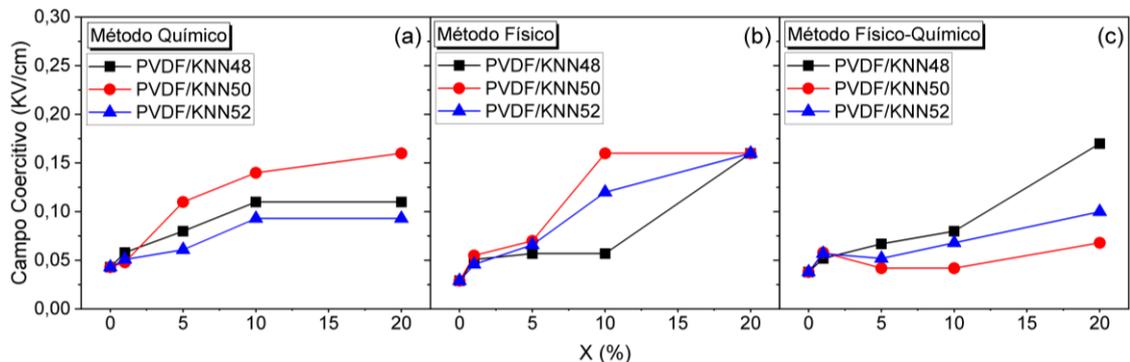


Figura 23 – Campo coercitivo dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 em diferentes concentrações e metodologias de síntese. Fonte: elaborado pelo autor.

De um modo geral, os resultados referentes a caracterização ferroelétrica estão em concordância com os aferidos mediante o FTIR quando se trata da concentração de fase β , porém, é preciso avaliar a atuação conjunta do efeito de condutividade sobre os valores da polarização dos compósitos.

5.3 Condutividade DC

Em um compósito particulado, como os preparados nesse trabalho, pode-se considerar que o contato entre as partículas funciona como resistores associados em série,

em que cada ponto de contato entre as partículas de dopante cerâmico contribui para a resistência total, criando assim cadeias condutivas cada vez mais contínuas conforme o aumento de concentração de dopante até o limite denominado de limiar de percolação, a partir do qual a condutividade se torna constante [92]. A partir desse princípio pode-se ter o favorecimento da condutividade intergranular, determinada pelos vazios entre as partículas, ocupados pela matriz polimérica. Como também pode existir a condutividade intragranular, atuante dentro das partículas dopantes. Assim, mostra-se possível relacionar diferentes formas de percolação conforme a disposição dos grãos cerâmicos.

Conforme pode ser visualizado na Figura 24, na Figura 25 e na Figura 26, há diferentes regiões lineares para os valores da relação entre tensão e corrente, em que a linearidade, isto é, o comportamento ôhmico, está correlacionado a concentração de cerâmica, de forma que nos filmes de PVDF puro não há regiões lineares expressivas. Assim sendo, a correção dos dados a partir de variáveis experimentais de equipamento não se mostra suficiente para a aplicação da lei de Ohm mediante ajustes lineares através da origem dos gráficos, dado que a linearidade dos dados experimentais ocorre em intervalos diferentes entre as amostras.

Entretanto, pode-se inferir uma relação entre o comportamento ôhmico do filme compósito e a concentração de cerâmica, em que esta correlação demonstra ser mais expressiva para o PVDF/KNN50 no método químico, para o PVDF/KNN48 e o PVDF/KNN52 no método físico, e para as amostras do método físico-químico de modo geral. Nesse caso, mostra-se pertinente realizar somente uma análise qualitativa dessas observações mediante a caracterização por microscopia óptica. Assim, considera-se a forma de distribuição dos grãos cerâmicos na matriz polimérica e a relação do tamanho dos esferulitos em relação a concentração de cerâmica – conforme as metodologias de síntese e as estequiometrias estudadas – buscando uma correlação com as variações do comportamento ôhmico verificadas pela caracterização por condutividade DC.

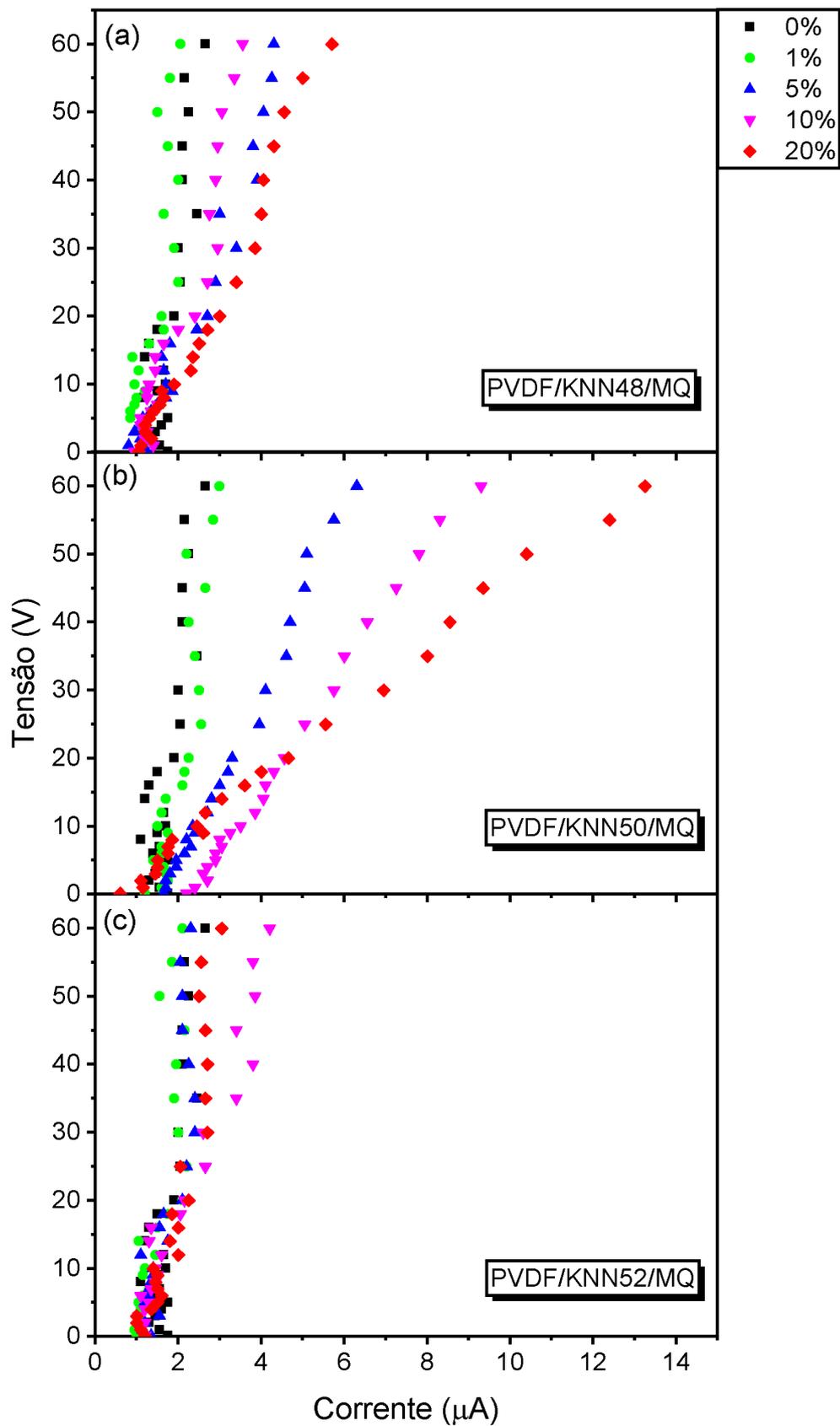


Figura 24 – Curvas de tensão em função da corrente ($V \times I$) dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 para a metodologia de síntese química (MQ). Fonte: elaborado pelo autor.

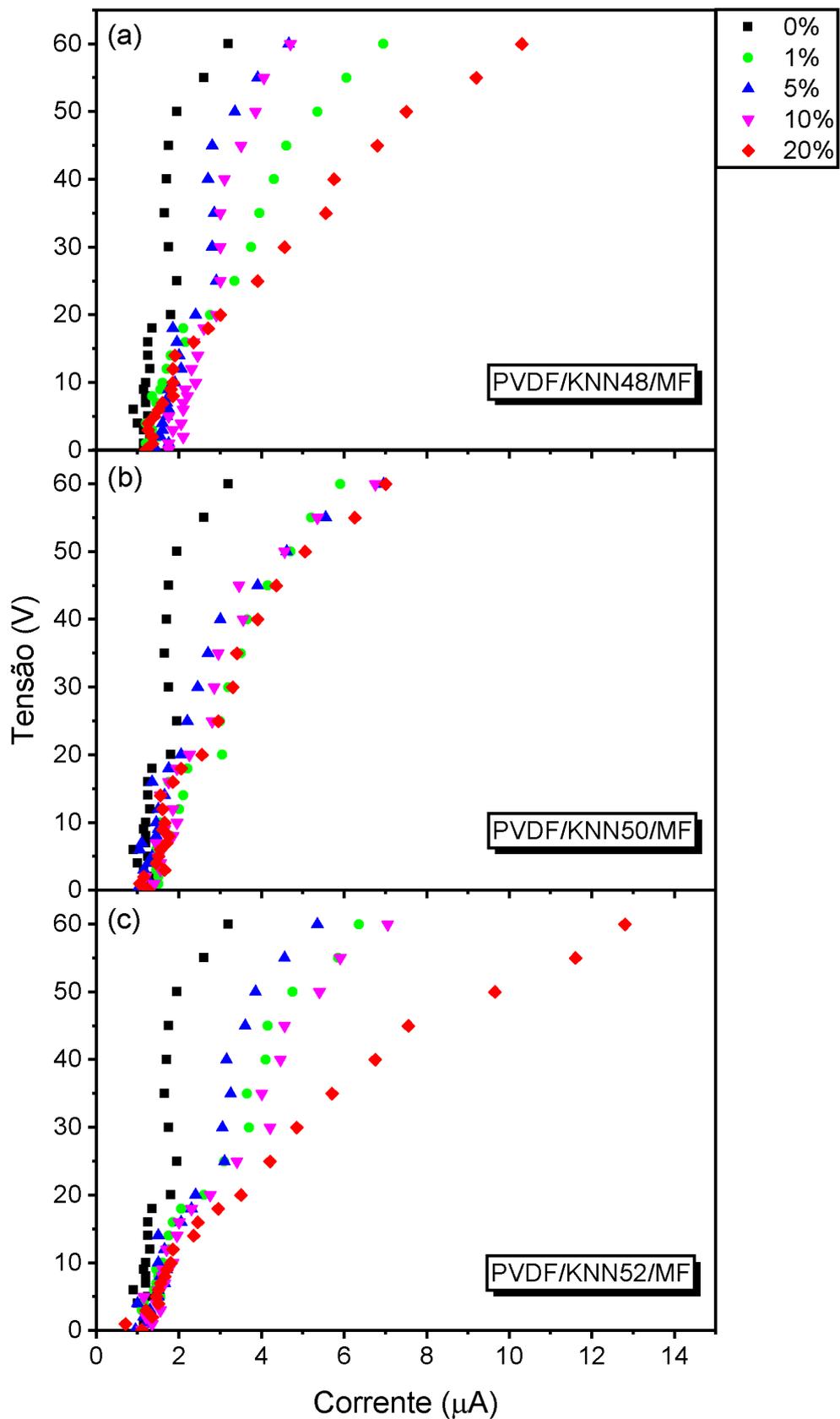


Figura 25 – Curvas de tensão em função da corrente ($V \times I$) dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 para a metodologia de síntese física (MF). Fonte: elaborado pelo autor.

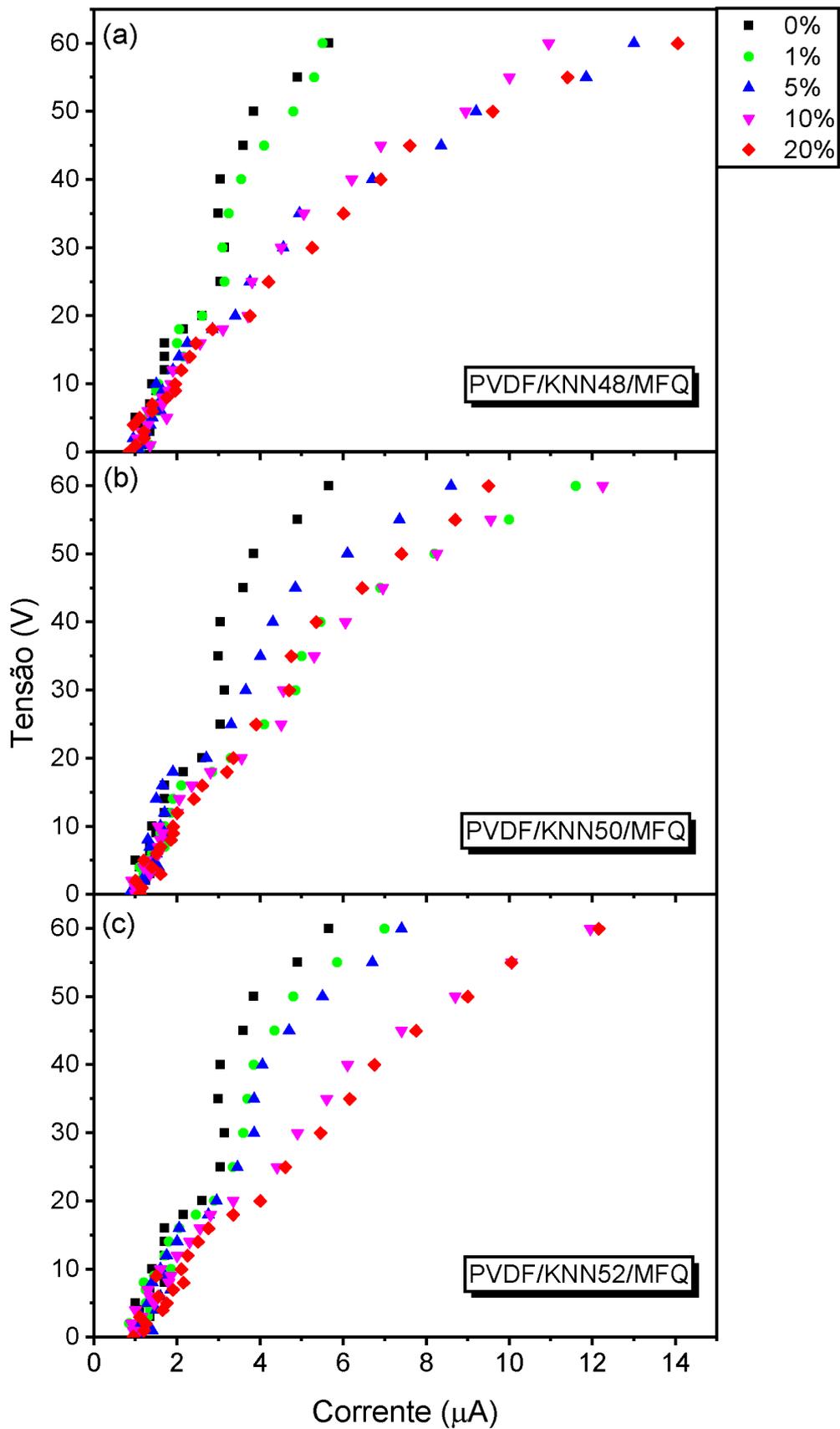


Figura 26 – Curvas de tensão em função da corrente ($V \times I$) dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 para a metodologia de síntese físico-química (MFQ). Fonte: elaborado pelo autor.

5.4 Microscopia Óptica

5.4.1 KNN

Na Figura 27 é apresentada a microscopia óptica do KNN48, KNN50 e KNN52, em que uma análise da distribuição granulométrica permite inferir uma correlação com a distribuição das partículas na matriz polimérica, determinando a possível ocorrência de esferulitos maiores em razão da estequiometria do KNN, considerando a variação do tamanho médio dos esferulitos à medida que ocorre a adição de cerâmica. A ocorrência destas características nos filmes compósitos será analisada posteriormente, comparando com a distribuição granulométrica do KNN em função das estequiometrias analisadas.

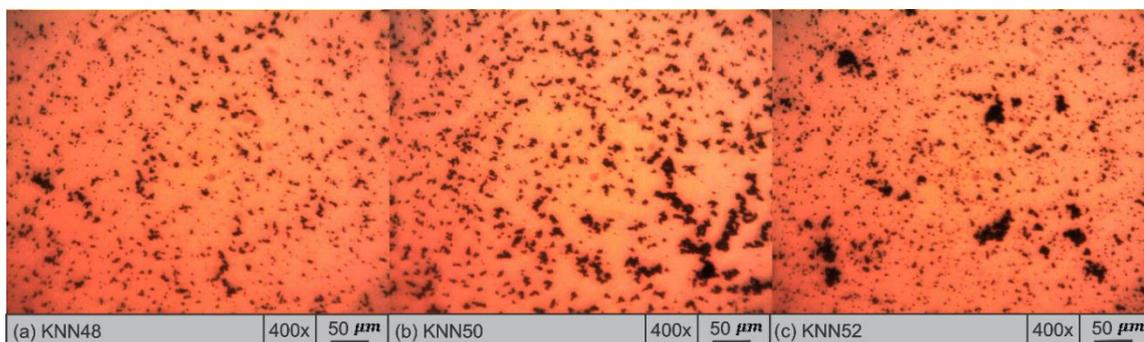


Figura 27 – Microscopia óptica do KNN48, KNN50 e KNN52 na magnificação de 400x. Fonte: elaborado pelo autor.

A distribuição granulométrica do KNN em função de sua estequiometria é representada na Figura 28 por meio do tamanho médio dos grãos. O KNN50 apresentou o maior tamanho médio de grão, com $2,96 \mu m$. Grãos cerâmicos com tamanho médio inferior tendem a formação de aglomerados quando adicionados a filmes de PVDF, como verifica-se em filmes compósitos com nanopartículas de KNN, em razão da maior área superficial, e por conseguinte, uma maior integração interfacial e íon-dipolo [93-94]. Com isso, pode-se inferir que valores mais próximos de tamanho médio dos grãos para o KNN48 e o KNN52, $2,21 \mu m$ e $1,70 \mu m$, respectivamente, determinam características microestruturais do filme compósito relacionadas a distribuição dos grãos do material de preenchimento no material matriz, isto é, a formação de aglomerados e o acúmulo de partículas cerâmicas nos esferulitos são mais similares entre o KNN48 e o KNN52, quando comparados ao KNN50.

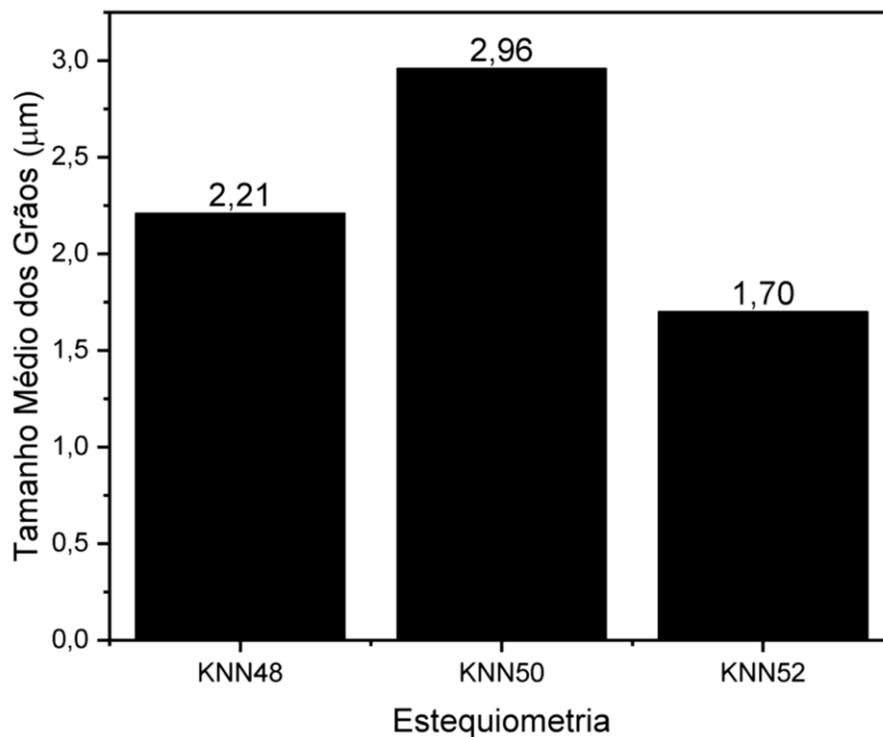


Figura 28 – Tamanho médio dos grãos de KNN48, KNN50 e KNN52. Fonte: elaborado pelo autor.

Deve-se ressaltar, contudo, que a influência do tamanho médio dos grãos de KNN sobre o tamanho dos esferulitos depende da metodologia de síntese empregada. Por isso, ao analisar o tamanho médio dos esferulitos dos filmes compósitos deve-se considerar a influência da distribuição granulométrica do KNN em função de suas estequiometrias de maneiras distintas entre as metodologias de síntese. Isso indica que a condutividade pode ocorrer por mecanismos distintos, em função da concentração de cerâmica e da metodologia de síntese, devido a distribuição das partículas de KNN nos filmes compósitos, sabendo que a resistividade do KNN é inferior a resistividade do PVDF [13,16], o que pode favorecer os tipos de condutividade intergranular ou intragranular.

5.4.2 PVDF

As imagens de microscopia óptica dos filmes de PVDF puro obtidos pelos diferentes métodos de síntese estão apresentadas na Figura 29. Assim, a partir do filme de PVDF puro pelo método químico visualizam-se poros, que se deve a evaporação do solvente mediante o tratamento térmico, com formação de bolhas no filme, que ao final do processo, originam esses vazios [57]. Conjuntamente aos poros, verifica-se a formação

de esferulitos, com aparência distinta dos poros. É possível que as regiões escuras que envolvem os poros correspondam a partículas de PVDF não polimerizadas.

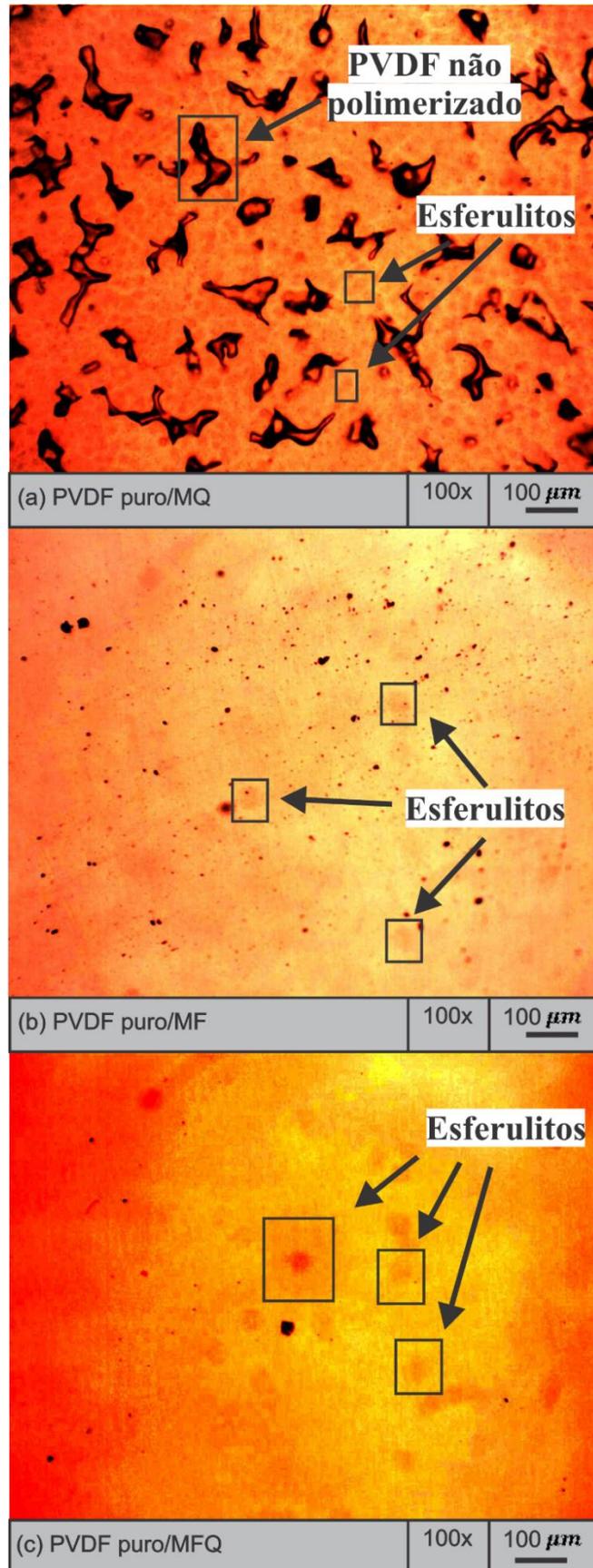


Figura 29 – Microscopia óptica dos filmes de PVDF puro pelos métodos químico (a), físico (b) e físico-químico (c). Fonte: elaborado pelo autor.

Por sua vez, nas amostras obtidas pelo método físico, pode-se visualizar a formação de esferulitos de PVDF, porém, em menor quantidade quando comparados ao método químico, embora sejam maiores. No método físico-químico, a prensagem térmica também proporciona elevada transparência ao filme, com a dispersão das partículas de PVDF não polimerizadas no método químico, à medida que são visualizados esferulitos maiores, porém em menor quantidade. No método físico-químico, para a síntese do filme de PVDF puro, também pode ser visualizada uma região de contorno mais clara envolvendo uma porção mais escura, indicando a expansão radial das lamelas dos esferulitos do método químico com a prensagem térmica.

Os filmes de PVDF puro obtidos pelas metodologias de síntese química, física e físico-química apresentaram diferentes tamanhos médios de esferulitos, como demonstrado na Figura 30, em que os esferulitos obtidos por meio dos métodos físico e físico-químico apresentaram tamanho médio aproximadamente iguais, isto é, $38,48 \mu\text{m}$ e $37,92 \mu\text{m}$, respectivamente. Assim, pode-se verificar que a prensagem térmica é responsável pela expansão radial dos esferulitos obtidos mediante o método químico, resultando em um tamanho médio aproximadamente igual ao do método físico.

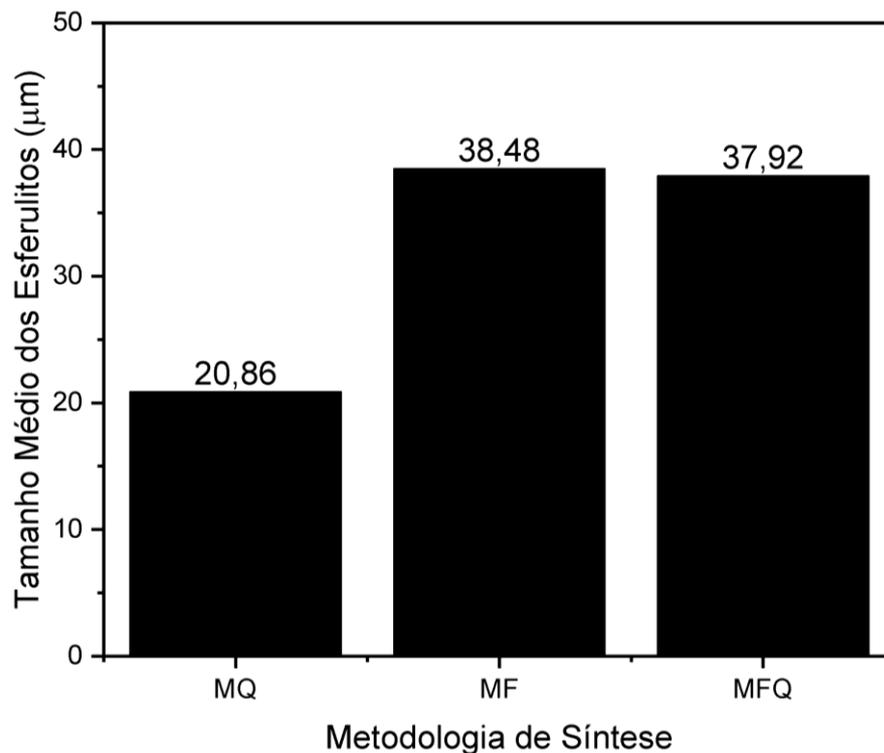


Figura 30 – Tamanho médio dos esferulitos conforme a metodologia de síntese utilizada nos filmes de PVDF puro. Fonte: elaborado pelo autor.

O tamanho médio dos esferulitos do PVDF puro pode ser correlacionado ao tamanho médio dos esferulitos após a adição do material de preenchimento cerâmico, determinando o possível acúmulo de KNN nos espaços interlamelares dos esferulitos, ou uma distribuição uniforme do material cerâmico na matriz polimérica, o que possibilita correlacionar essas observações com os resultados da caracterização por condutividade DC, em que o comportamento ôhmico é expresso pelas diferentes regiões de linearidade dos dados experimentais de tensão e corrente. Nesse caso, há uma tendência desses trechos lineares se tornarem cada vez mais amplos com a adição de cerâmica, como pode ser observado na Figura 24, na Figura 25 e na Figura 26, o que pode ser explicado pelas diferentes formas de contato entre os grãos cerâmicos, como será explanado adiante, por meio da microscopia óptica dos filmes compósitos.

5.4.3 PVDF/KNN

Com a incorporação de KNN48, KNN50 e KNN52 nas amostras obtidas pelo método químico, foi possível visualizar a diminuição do tamanho dos poros em comparação aos filmes de PVDF puro, enquanto que o aumento de concentração da cerâmica manteve o tamanho e a distribuição dos poros aproximadamente constante. Nessas amostras, os esferulitos aumentaram de tamanho com a concentração de dopante, possivelmente por causa do acúmulo de KNN nas lamelas dos esferulitos. Os maiores esferulitos foram constatados no filme de PVDF/KNN50 do método químico (Figura 31), o que se justifica pela predominância do acúmulo de KNN nos esferulitos no método químico, sendo que o KNN50 possui o maior tamanho médio de partícula, resultando também no maior tamanho médio de esferulito.

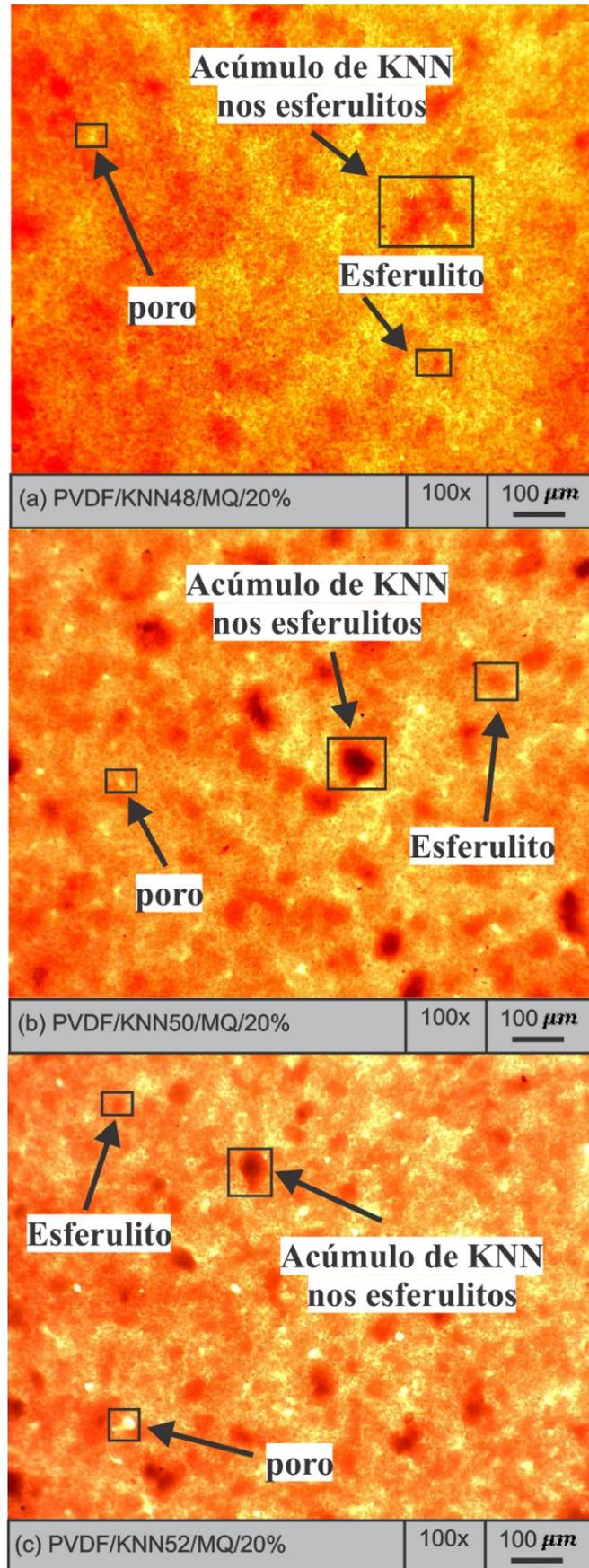


Figura 31 – Microscopia óptica dos filmes compósitos de PVDF com incorporação de 20% em massa de KNN48, KNN50 e KNN52 na metodologia de síntese química (MQ). Fonte: elaborado pelo autor.

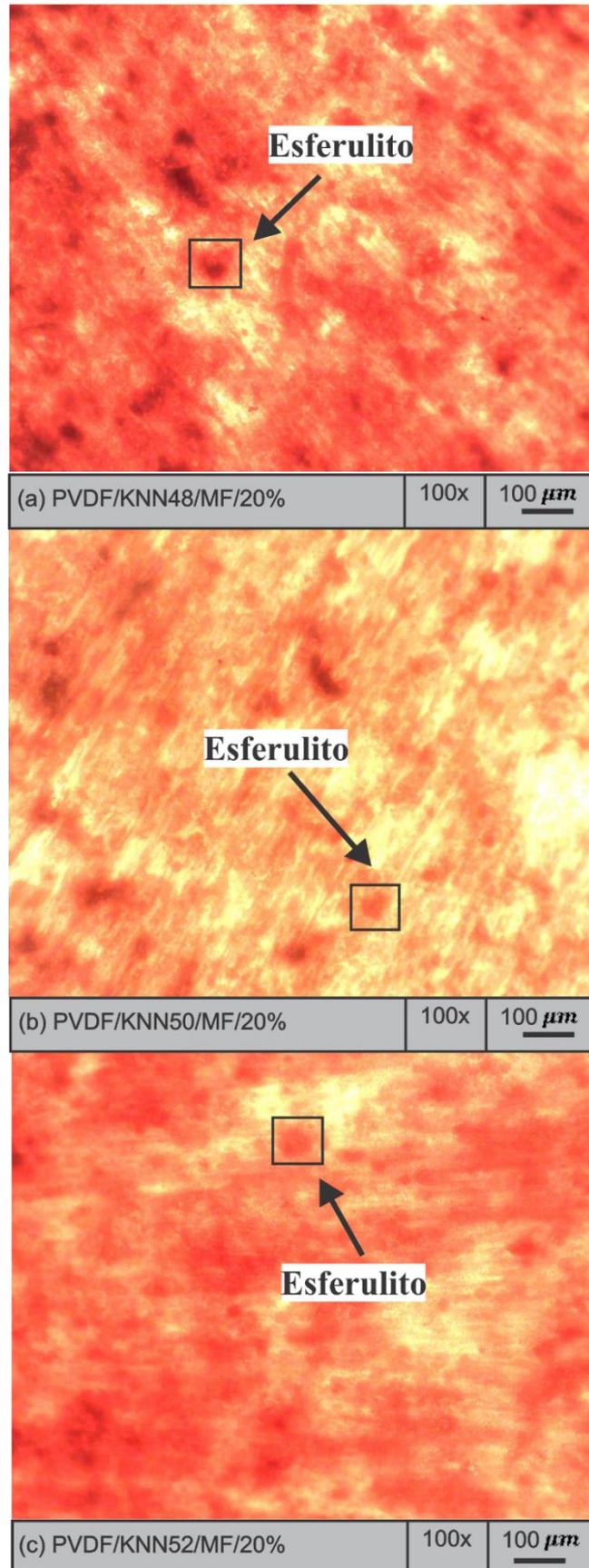


Figura 32 – Microscopia óptica dos filmes compósitos de PVDF com incorporação de 20% em massa de KNN48, KNN50 e KNN52 na metodologia de síntese física (MF). Fonte: elaborado pelo autor.

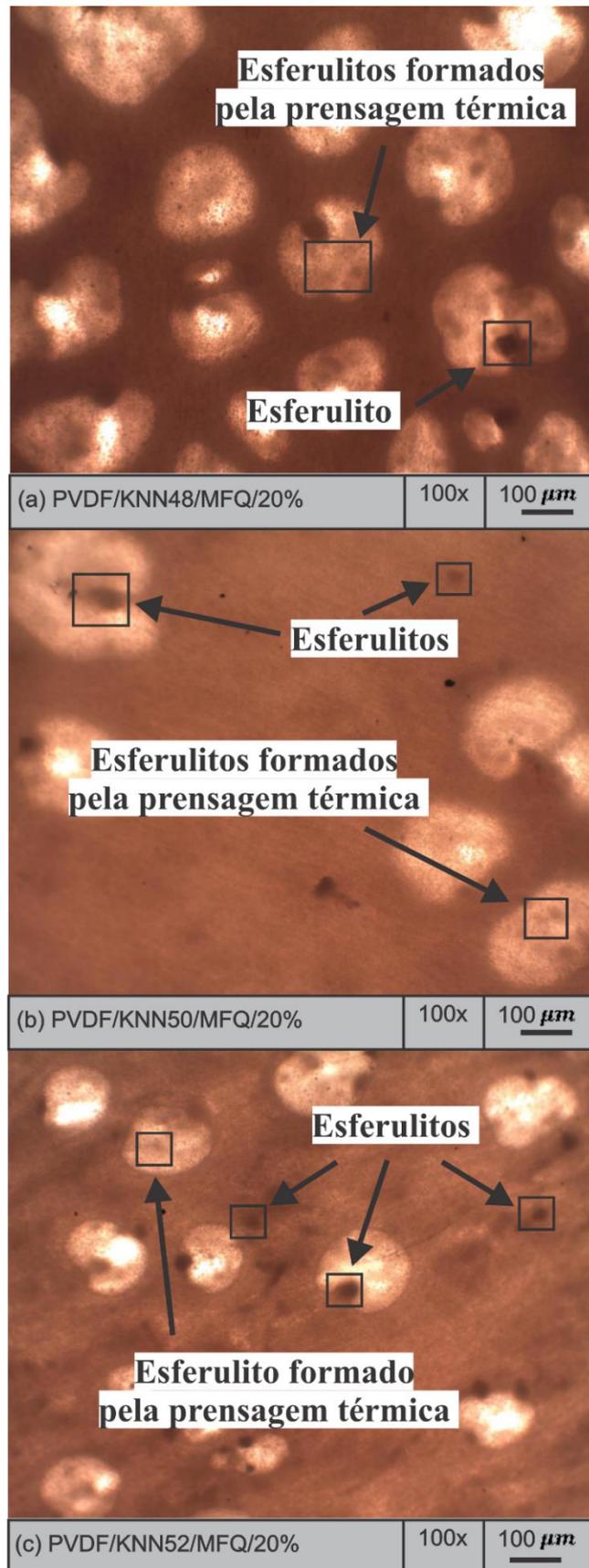


Figura 33 – Microscopia óptica dos filmes compostos de PVDF com incorporação de 20% em massa de KNN48, KNN50 e KNN52 na metodologia de síntese físico-química (MFQ). Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme pode ser visualizado na Figura 32, nas amostras obtidas pelo método físico, tem-se a distribuição das partículas de KNN formando regiões de aglomerado identificadas por áreas mais escuras, de modo que a condutividade nessas amostras pode ser explicada pelo contato entre grãos cerâmicos. Isso ocorre principalmente para maiores concentrações de KNN. Entretanto, as regiões de acúmulo de KNN do filme de PVDF/KNN50 obtido pelo método físico apresentam-se mais distribuídas em comparação com os filmes de PVDF/KNN48 e PVDF/KNN52 do mesmo método, o que pode ser explicado pelo maior tamanho médio de grão do KNN50, ocasionando uma menor interação grão a grão. Essas formas de interação entre os grãos cerâmicos conforme a sua distribuição na matriz polimérica podem indicar comportamentos condutivos distintos para o filme de PVDF/KNN50.

A temperatura empregada no método físico-químico próxima a temperatura da perda de birrefringência dos esferulitos do PVDF ($172^{\circ} C$), assim como elevados valores de pressão, podem gerar o padrão de distribuição de regiões claras em conjunto com regiões escuras, como visualizado na Figura 33, o que demonstra a possibilidade da formação de novos esferulitos com a prensagem térmica de amostras obtidas pelo método químico [95-98]. Então, o método físico-químico pode promover um comportamento condutivo intermediário entre os métodos químico e físico, ao desagregar o KNN acumulado nos esferulitos do método químico e formar esferulitos possivelmente de fase α . A predominância da fase α , por sua vez, explicaria os baixos valores de fração de fase β obtidos na caracterização por FTIR.

Conforme pode ser deduzido da Figura 34, a amostra de PVDF/KNN50 apresenta uma variação máxima entre o tamanho médio máximo e o tamanho médio mínimo dos esferulitos igual a 58,33% e 13,80% no método químico em relação ao método físico e ao método físico-químico, respectivamente. A amostra de PVDF/KNN48 apresenta, para a mesma variação de tamanho médio dos esferulitos, um aumento máximo de 18,35% e 11,66% no método físico em relação ao método químico e ao método físico-químico, respectivamente. Por sua vez, a amostra de PVDF/KNN52 obteve a maior variação entre o tamanho médio máximo e o tamanho médio mínimo dos esferulitos correspondente a 23,86% e 54,76% no método físico em relação ao método químico e ao método físico-químico, respectivamente.

Com isso, a maior variação do tamanho médio dos esferulitos entre as concentrações de 1% e 20% de cerâmica, dentre todas as amostras, corresponde a

amostra de PVDF/KNN50 do método químico em relação ao método físico. Dessa maneira, corrobora-se o entendimento de que o tamanho de partícula do KNN pode ser um fator preponderante sobre o tamanho de esferulitos no método químico, e por conseguinte, sobre a cristalização do polímero, influenciando propriedades ferroelétricas e condutivas. As amostras de PVDF/KNN48 e PVDF/KNN52 do método físico apresentaram uma variação do tamanho médio dos esferulitos superior em relação aos demais métodos. Assim, o tamanho de partícula reduzido do KNN48 e do KNN52 implica no aumento do tamanho dos esferulitos no método físico e em sua diminuição no método químico, em relação a amostra de PVDF/KNN50.

A variação entre o tamanho médio máximo e mínimo dos esferulitos das amostras de PVDF/KNN50 e PVDF/KNN52 do método químico sofreu uma redução de 12,12% e 19,97%, respectivamente, em relação ao método físico-químico, e na amostra de PVDF/KNN48, sofreu um aumento de 5,99%, também em relação ao método físico-químico. Essa diminuição dos esferulitos entre os métodos químico e físico-químico para o PVDF/KNN50 e o PVDF/KNN52 e o aumento pouco significativo para o PVDF/KNN48, em razão da prensagem térmica, provavelmente decorre da ruptura das estruturas esferulíticas com a adição da cerâmica, dado que os esferulitos do PVDF puro sofreram um aumento do tamanho médio de 81,78% do método químico para o método físico-químico.

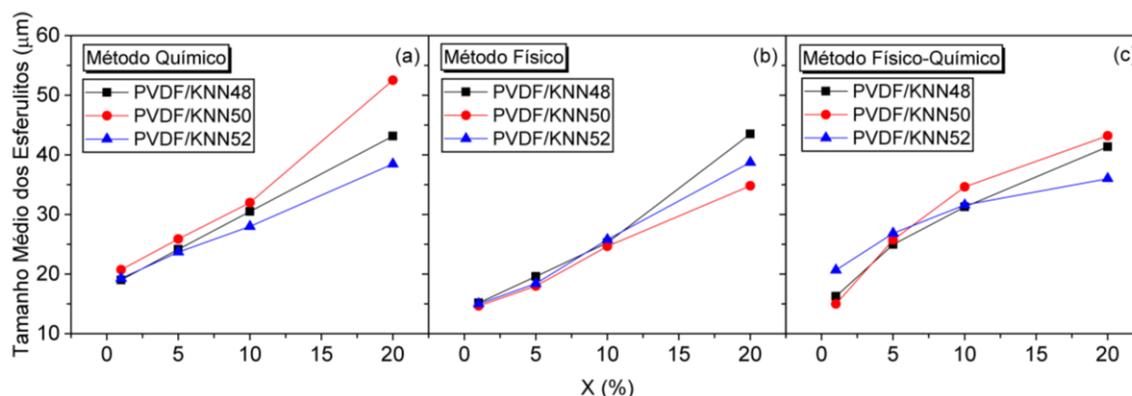


Figura 34 – Tamanho médio dos esferulitos dos filmes puros de PVDF e filmes compósitos de PVDF com KNN48, KNN50 e KNN52 em diferentes concentrações e metodologias de síntese. Fonte: elaborado pelo autor.

Diante do exposto, percebe-se uma relação entre o aumento de tamanho médio dos esferulitos com a adição de cerâmica, o que indica o acúmulo de partículas de KNN

em espaços interlamelares. Isso ocorre preponderantemente no método químico, sendo que os métodos físico e físico-químico determinaram uma homogeneização irregular do KNN em relação ao PVDF, não necessariamente mediante o acúmulo nos esferulitos, mas possivelmente também formando regiões de aglomerados dispersas, verificadas em ambas as metodologias por meio de microscopia óptica.

Essas observações demonstram que a variação da distribuição dos grãos cerâmicos no filme compósito em função das metodologias de síntese pode indicar a ocorrência de diferentes tipos de condutividade (intergranular ou intragranular) em relação a metodologia de síntese, em razão das diferentes formas de contato entre os grãos cerâmicos para a formação de caminhos condutivos, em que a prensagem térmica dos métodos físico e físico-químico pode promover a condutividade intragranular. Com isso, pressupõe-se que a influência da concentração de cerâmica sobre os resultados de condutividade, de modo geral, é mais significativa em processos que envolvam a prensagem térmica, determinando uma maior linearidade da relação entre tensão e corrente em função da concentração de cerâmica nos métodos físico e físico-químico, como pode ser constatado na Figura 25 e na Figura 26.

A variação da linearidade dos dados da relação entre tensão e corrente em função da concentração também depende da estequiometria do KNN, em que o KNN50 apresentou diferentes padrões de distribuição na matriz polimérica dos filmes, tanto no método químico, como no método físico. Assim, também pode haver diferentes tipos de condutividade em relação a estequiometria do KNN, o que explicaria uma maior linearidade da relação entre tensão e corrente para a amostra de PVDF/KNN50 do método químico e uma relação linear menos expressiva para a amostra de PVDF/KNN50 do método físico, como expresso na Figura 24 e na Figura 25).

6 CONCLUSÕES

Diante do exposto, verifica-se que os compósitos de PVDF/KNN50 possuem comportamento ferroelétrico e condutivo diferenciados das amostras de PVDF/KNN48 e PVDF/KNN52 no método químico e físico, o que se deve a padrões distintos de formação de fases cristalinas e de aglomerados. O filme de PVDF/KNN50 preparado pelo método químico possui menos aglomerados, porém maiores em tamanho. Esses aspectos podem estar relacionados a condição morfotrópica do KNN50 ou a uma formação de fase única distinta do KNN50 em relação ao KNN48 e ao KNN52. Infere-se que há uma relação direta entre a proporção estequiométrica K/Na e a formação de fases do KNN, o que impede que as mesmas características, quanto a cristalinidade, sejam observáveis nos demais compósitos com KNN48 e KNN52. Dessa maneira, depreende-se uma relação entre a propriedade microestrutural da cerâmica e a propriedade elétrica e microestrutural do compósito preparado.

Na caracterização ferroelétrica, verifica-se que a polarização remanescente varia de diferentes maneiras entre as proporções de 0% e 5% e entre 5% e 20% nas três metodologias de síntese apresentadas. Isso indica que em concentrações inferiores há uma preponderância do comportamento ferroelétrico intrínseco ao polímero, e verificado na variação da fração de fase β , enquanto que em concentrações superiores de cerâmica, o comportamento ferroelétrico desta torna-se proeminente. A maior dependência dos valores de polarização remanescente e polarização de saturação, apresentada no método químico, em relação aos parâmetros de rede da cerâmica demonstra a maior interação microestrutural entre o KNN50 e os esferulitos do PVDF neste método. O campo coercitivo com maior dependência da concentração de cerâmica verificado no método químico pode indicar uma maior ocorrência de defeitos microestruturais para a referida metodologia em comparação com as demais, como verifica-se mediante microscopia óptica.

A análise qualitativa da caracterização por condutividade DC permitiu observar o comportamento ôhmico e não ôhmico em diferentes valores de tensão em uma mesma amostra. Além disso, o comportamento ôhmico das amostras também é variável em relação concentração de cerâmica, o que é expresso pela variação da linearidade desses dados para diferentes concentrações de KNN. A relação entre essas características visualizadas nos dados experimentais por condutividade DC e a concentração de KNN

foi melhor compreendida analisando aspectos morfológicos das amostras mediante microscopia óptica.

A microscopia óptica também foi empregada para verificar a disposição dos esferulitos em razão das metodologias de síntese e da estequiometria de KNN, em conjunto com a ocorrência de defeitos microestruturais. Neste contexto, foram observados esferulitos com tamanho superior nas amostras de PVDF/KNN50 do método químico, sendo que o aumento dos esferulitos está relacionado ao aumento da concentração de cerâmica. No método físico, observa-se uma distribuição mais homogênea da cerâmica na matriz polimérica para a amostra de PVDF/KNN50, enquanto que as demais amostras do mesmo método apresentaram regiões de aglomerados dispersas. No método físico-químico, foram observadas diferença de tonalidade no filme, entre regiões mais escuras e mais claras, o que se deve a desagregação das partículas cerâmicas acumuladas nos esferulitos dos filmes do método químico proporcionada pela prensagem térmica, gerando a perda da birrefringência em determinadas regiões, e com isso, a visualização de regiões claras e escuras nas microscopias ópticas.

O maior tamanho médio dos grãos de KNN50 pode explicar a menor formação de aglomerados no método físico, em razão da menor área superficial de contato entre as partículas. Já para a amostra com KNN50 no método químico houve um aumento do tamanho dos esferulitos, ou seja, o tamanho médio superior dos grãos de KNN50 somente proporcionou um aumento do tamanho dos esferulitos, dado que no método químico a tendência é o acúmulo de cerâmica nos esferulitos, isto é, a ocorrência de uma menor interação entre os grãos cerâmicos e uma maior integração entre os grãos e os esferulitos do PVDF.

Portanto, as propriedades intrínsecas do KNN, que se relacionam a sua cristalinidade, e as propriedades extrínsecas, que independem de sua composição, influenciam as metodologias de síntese de filmes compósitos de diferentes maneiras. O método químico está relacionado às propriedades intrínsecas do KNN em razão dos padrões distintos de ferroeletricidade observados para o KNN50, já o método físico e o método físico-químico se relaciona predominantemente às propriedades extrínsecas do KNN, pois somente há uma variação perceptível das propriedades ferroelétricas em função da concentração de cerâmica. Quanto a condutividade, as variações de comportamento ôhmico dos dados experimentais podem ser explicadas essencialmente pela distribuição dos grãos cerâmicos na matriz polimérica, determinada pelas

metodologias de síntese dos filmes compósitos e pelas estequiometrias do KNN, considerando as concentrações de cerâmica analisadas, dado que há uma maior quantidade de cerâmica tende a formação de caminhos condutivos pelo contato grão a grão, formando regiões lineares da relação entre tensão e corrente mais expressivas nesses casos.

Sugestões Para Trabalhos Futuros

Estudo da estrutura e dos parâmetros cristalinos do KNN48, KNN50 e KNN52 mediante a caracterização de difração por Raios-X (DRX), verificando a relação da proporção estequiométrica e a formação de fases únicas distintas em diferentes composições ou a coexistência de fases. Com isso, determinando a relação da cristalinidade do KNN em diferentes proporções estequiométricas com as suas propriedades ferroelétricas e condutivas.

Realização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nos filmes compósitos obtidos por metodologias de síntese que envolvam elevadas condições de prensagem térmica, com a finalidade de estudar diferentes condições de síntese que envolvem a formação de esferulitos anelados e radiais e a influência sobre a formação das fases cristalinas do PVDF.

Estudo das condutividades intergranular e intragranular mediante a caracterização por condutividade AC, analisando a influência do método de síntese químico e da prensagem térmica sobre a impedância dos diferentes meios que compõem os filmes compósitos.

REFERÊNCIAS

- [1] ZHANG, H.; WEI, T.; ZHANG, Q.; MA, W.; FAN, P.; SALAMON, D.; ZHANG, SHAN-TAO; NAN, B.; TAN, H.; YE, ZUO-GUANG. A review on the development of lead-free ferroelectric energy-storage ceramics and multilayer capacitors. **Journal of Materials Chemistry C.**, issue 47, p. 16648-16667, nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0TC04381H>.
- [2] SAID, S. M.; SABRI, M. F. M.; SALLEH, F. **Ferroelectrics and Their Applications**. Malaysia: Elsevier, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.04143-6>.
- [3] DIAS, C. J.; DAS-GUPTA, D. K. Inorganic Ceramic/ Polymer Ferroelectric Composite Electrets. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 3, no. 5, oct. 1996. DOI: 10.1109/94.544188.
- [4] CHEN, X.; HAN, X.; SHEN, QUN-DONG. PVDF-Based Ferroelectric Polymers in Modern Flexible Electronics. **Advanced Electronic Materials**, v. 3, issue 5, jan. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201600460>.
- [5] LEE, C.; PARK, H.; LEE, JU-HYUCK. Recent Structure Development of Poly(vinylidene fluoride)-Based Piezoelectric Nanogenerator for Self-Powered Sensor. **Actuators**, v. 9, issue 57, july 2020. DOI: 10.3390/act9030057.
- [6] LI, Q.; WANG, Q. Ferroelectric Polymers and Their Energy-Related Applications. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 217, issue 11, p. 1228-1244. DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.201500503>.
- [7]] AMORIM, M. J. R. **Síntese e caracterização de amostras de poli (fluoreto de vinilideno) dopadas com cério**. 2013. 79 f. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS, 2013.
- [8] AGUIAR, L. W. **Síntese e caracterização de poli(fluoreto de vinilideno) dopado com complexo de cério e complexo de neodímio**. 2013. 87 f. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS, 2013.
- [9] LEITE, G. G. **Estudo da influência da temperatura na preparação de amostras de poli (fluoreto de vinilideno) dopadas com érbio**. 2016. 49 f. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS, 2016.
- [10] FARINELLI, B. C. F. **Estudo das técnicas espectroscópicas para a caracterização de materiais: filmes poliméricos e medicamentos**. 2015. 57 f. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS, 2015.

- [11] WU, J.; XIAO, D.; ZHU, J. Potassium–sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics: recent advances and perspectives. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, p. 9297-9308, 2015. DOI: 10.1007/s10854-015-3084-2.
- [12] RATANAK, L.; DEIJS, G. S.; MALMSTRÖM. The intrinsic piezoelectric properties of materials – a review with a focus on biological materials. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 11, p. 30657-30673, sept. 2021. DOI: 10.1039/D1RA03557F.
- [13] DASH, S.; MOHANTY, H. S.; RAVIKANT; KUMAR, A.; THOMAS, R.; PRADHAN, D. K. Ferroelectric ceramic dispersion to enhance the β phase of polymer for improving dielectric and ferroelectric properties of the composites. **Polymer Bulletin**, v. 78, p. 5317-5336, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03372-4>.
- [14] RUI, G.; HUANG, Y.; CHEN, X.; LI, R.; WANG, D.; MIYOSHI, T.; ZHU, L. Giant spontaneous polarization for enhanced ferroelectric properties of biaxially oriented poly(vinylidene fluoride) by mobile oriented amorphous fractions. **Journal of Materials Chemistry C**, issue 3, 2021. DOI: 10.1039/d0tc04632a.
- [15] LUTKENHAUS, J. L.; MCENNIS, K.; SERGHEI, A.; RUSSELL, T. Confinement Effects on Crystallization and Curie Transitions of Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene). **Macromolecules**, v. 48, issue 8, p. 3844-3850, march 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma100166a>.
- [16] PUÉRTOLAS, J. A.; GARCÍA-GARCÍA, J. F.; PASCUAL, F. J.; GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M.; MARTÍNEZ, M. T.; ANSÓN-CASAOS, A. Dielectric behavior and electrical conductivity of PVDF filled with functionalized single-walled carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 152, p. 263-274, nov. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.09.016>.
- [17] EGERTON, L.; DILLON, D. M. Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 42, no. 9, p. 438-442, sept. 1959. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb12971.x>.
- [18] MOKHTARI, F.; AZIMI, B.; SALEHI, M.; HASHEMIKIA, S.; DANTI, S. Recent advances of polymer-based piezoelectric composites for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 122, oct. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104669>.
- [19] HAERTLING, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, issue 4, p. 797-818, apr. 1999. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>.
- [20] NABER, R. C. G.; ASADI, K.; BLOM, P. W. M.; DE LEEUW, D. M.; DE BOER, B. Organic Nonvolatile Memory Devices Based on Ferroelectricity. **Advanced Materials**, v. 22, issue 9, p. 933-945, feb. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200900759>.

- [21] HESSEL, S. P. **Estudo de Transição de Fases em Sistemas PZT Modificados com Terras Raras**. 2017. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 2017.
- [22] FUZARI JUNIOR, G. C. **Propriedades piezo, piroelétrica e dielétrica de compósitos cerâmica ferroelétrica/polímero dopados com polianilina**. 2011. 113 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira – SP, 2011.
- [23] XIAO, J.; ZHOU, X.; ZHANG, Q. M.; DOWBEN, P. A. The effect of defects on the electronic structure of long chain ferroelectric polymers. **Journal of Applied Physics**, v. 106, issue 4, aug. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3204490>.
- [24] LI, R.; TAN, B.; ZHENG, T.; WU, J. Defect-driven conductivity behavior in lead free KNN-based ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 127, issue 11, mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5139492>.
- [25] RAFIQ, M. A.; TKACH, A.; COSTA, M. E.; VILARINHO, P. M. Defects and charge transport in Mn-doped K0.5Na0.5NbO3 ceramics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, issue 37, 2015. DOI: [10.1039/C5CP02883C](https://doi.org/10.1039/C5CP02883C).
- [26] LI, R.; SUN, XI-XI; LV, X.; ZHENG, T.; WU, J. Manipulating temperature stability in KNN-based ceramics via defect design. **Acta Materialia**, v. 218, oct. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117229>.
- [27] LV, J.; HAO, H.; JIANG, X.; LIU, Z.; EMMANUEL, M.; CAO, M.; YAO, Z.; LIU, H. Defect structure evolution and electrical properties of BaTiO3-based ferroelectric ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, issue 9, p. 5129-5138, may 2020. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.17220>.
- [28] KALIMULDINA, G.; TURDAKYN, N.; ABAY, I.; MEDEUBAYEV, A.; NURPEISSOVA, A.; ADAIR, D.; BAKENOV, Z. A Review of Piezoelectric PVDF Film by Electrospinning and Its Applications. **Sensors**, v. 20, issue 18, sept. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/s20185214>.
- [29] LI, M.; WONDERGEM, H. J.; SPIJKMAN, MARK-JAN; ASADI, K.; KATSOURAS, I.; BLOM, P. W. M.; DE LEEUW, D. M. Revisiting the δ -phase of poly(vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin films. **Nature Materials**, v. 12, p. 433-438, 2013. DOI: [10.1038/NMAT3577](https://doi.org/10.1038/NMAT3577).
- [30] RAMOS, M. M. D.; CORREIA, H. M. G.; LANCEROS-MÉNDEZ. Atomistic modelling of processes involved in poling of PVDF. **Computational Materials Science**, v. 33, issues 1-3, p. 230-236, apr. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2004.12.041>.
- [31] ZHANG, M.; XU, H.; FANG, F.; CHENG, Z.-Y., XIA, F.; YOU, H. Critical thickness of crystallization and discontinuous change in ferroelectric behavior with thickness in ferroelectric polymer thin films. **AIP Journal of Applied Physics**, v. 89, issue 5, feb. 2001. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1344585>.

- [32] EBERLE, G.; EISENMENGER, W. Thermal depolarization of PVDF: anomaly at 180 degrees C. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 27, n. 4, aug. 1992. DOI: 10.1109/ISE.1991.167259.
- [33] ZHENG, Y.; ZHANG, J.; SUN, X.; LI, H.; REN, Z.; YAN, S. Crystal Structure Regulation of Ferroelectric Poly(vinylidene fluoride) via Controlled Melt–Recrystallization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 15, p. 4580-4587. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00543>.
- [34] CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 882 p.
- [35] GREGÓRIO FILHO, R. Influência das Condições de Cristalização na Morfologia de Filmes de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 3, n. 2, p. 20-27, 1993.
- [36] IMAMURA, R.; DA SILVA, A. B.; GREGORIO JR., RINALDO. Transformação de Fase $\gamma \rightarrow \beta$ no Poli(Fluoreto De Vinilideno) Induzida Pelo Estiramento. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007. **Anais...** Campina Grande (PB): IPEN, 2007.
- [37] THONG, HAO-CHENG; ZHAO, C.; ZHOU, Z.; WU, CHAO-FENG; LIU, YI-XUAN; DU, ZONG-ZHENG; LI, JING-FENG; GONG, W.; WANG, K. Technology transfer of lead-free (K, Na)NbO₃-based piezoelectric ceramics. **Materialstoday**, v. 29, p. 37-48, oct. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.04.016>.
- [38] JAEGER, R. E.; EGERTON, L. Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 45, issue 5, p. 209-213, may 1962. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11127.x>.
- [39] WANG, K. LI, JING-FENG. (K, Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: Phase transition, sintering and property enhancement. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 1, p. 24-37, 2012. DOI: 10.1007/s40145-012-0003-3.
- [40] TENNERY, V. J.; HANG, K. W. Thermal and X-Ray Diffraction Studies of the NaNbO₃–KNbO₃ System. **Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 4749, 1968. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1655833>.
- [41] YANG, D.; CHAI, Q.; WEI, L.; CHAO, X.; YANG, Z. First-principles calculations of electrical properties, structure, and phase transition of K_{1-x}Na_xNbO₃ solid solutions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, issue 40, 2017. DOI: 10.1039/c7cp05728h.
- [42] JIANCHAO, C.; WEI, W.; SHI, S.; JISHUN, Y.; XINRONG, L.; PEI, Z. Phase Structure, Microstructure and Electrical Properties of K_xNa_(1-x)NbO₃ Piezoelectric Ceramics with Different K/Na Ratio. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci.**, v. 34, no. 1, feb. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11595-019-2010-5>.

- [43] HAO, C. Y.; GU, Z. F.; CHENG, G.; LI, L.; ZHANG, J. W.; SONG, J. G.; YAN, Y. F.; JIANG M. H. Composition design and electrical property of a pure $K_xNa_{1-x}NbO_3$ single crystal fabricated by the seed-free solid-state crystal growth. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, p. 18357-18365, aug. 2017. DOI: 10.1007/s10854-017-7782-9.
- [44] ZHANG, M.; GUO, M.; ZHOU, Y. Low-Temperature Preparation of $K_xNa_{1-x}NbO_3$ Lead-Free Piezoelectric Powders by Microwave-Hydrothermal Synthesis. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 8, issue 3, p. 591-596, may 2011. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02464.x>.
- [45] LV, X.; WU, J.; ZHANG, XI-XIANG. Tuning the Covalency of A–O Bonds to Improve the Performance of KNN-Based Ceramics with Multiphase Coexistence. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 44, p. 49795-49804, oct. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14910>.
- [46] KUMAR, P.; PATTANAIK, M.; SONIA. Synthesis and characterizations of KNN ferroelectric ceramics near 50/50 MPB. **Ceramics International**, v. 39, issue 1, p. 65-69, jan. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.093>.
- [47] WU, L.; ZHANG, J. L.; WANG, C. L.; LI, J. C. Influence of compositional ratio K/Na on physical properties in $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 103, issue 8, apr. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2907866>.
- [48] HSISSOU, R.; SEGHIRI, R.; BENZEKRI, Z.; HILALI, M.L; RAFIK, M.; ELHARFI, A. Polymer composite materials: A comprehensive review. **Composite Structures**, v. 262, april 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>.
- [49] SEBASTIAN, M. T.; JANTUMEN, H. Polymer–Ceramic Composites of 0–3 Connectivity for Circuits in Electronics: A Review. **Applied Ceramic Technology**, v. 7, issue 4, p. 415-434, july 2010. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02482.x>.
- [50] TSANGARIS, G. M.; PSARRAS, G. C.; KOULOUMBI, N. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 2027-2037, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1004398514901>.
- [51] ADOHI, B. J-P; BOUANGA, C. V.; FATYEYEVVA, K.; TABELLOUT, M. Application of the Maxwell–Wagner–Hanai effective medium theory to the analysis of the interfacial polarization relaxations in conducting composite films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 1, dec. 2008. DOI: 10.1088/0022-3727/42/1/015302.
- [52] BATRA, A. K.; AGGARWAL, M. D.; EDWARDS, M. E.; BHALLA, A. Present Status of Polymer: Ceramic Composites for Pyroelectric Infrared Detectors. **Ferroelectrics**, v. 366, issue 1, p. 84-121, sep. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150190802363207>.
- [53] BAIRAGI, S.; ALI, S. W. Poly (vinylidene fluoride) (PVDF)/Potassium Sodium Niobate (KNN) nanorods based flexible nanocomposite film: Influence of KNN

concentration in the performance of nanogenerator. **Organic Electronics**, v. 78, mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105547>.

[54] DA SILVA, A.; WISNIEWSKI, C.; ESTEVES, J. V. A.; GREGORIO JR., R. Effect of drawing on the dielectric properties and polarization of pressed solution cast β -PVDF films. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 4206-4215, 2010. DOI: 10.1007/s10853-010-4515-3.

[55] VIVEKANANTHAN, V.; ALLURI, N. R.; PURUSOTHAMAN, Y.; CHANDRASEKHAR, A.; KIM, SANG-JAE. A flexible, planar energy harvesting device for scavenging road side waste mechanical energy via the synergistic piezoelectric response of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ -BaTiO₃/PVDF composite films. **Nanoscale**, issue 39, 2017. DOI: 10.1039/C7NR04115B.

[56] TEIXEIRA, G. F. **Otimização do processamento de partículas lead-free para aplicação em compósitos polímero/cerâmica com propriedades piezoelétrica e fotoluminescente**. 2015. 144 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara – SP, 2015.

[57] REVATHI, S.; KENNEDY, L. J.; BASHA, S. K. K.; PADMANABHAN, R. Synthesis, Structural, Optical and Dielectric Properties of Nanostructured 0-3 PZT/PVDF Composite Films. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, no. 7, p. 4953-4962, 2018. DOI: 10.1166/jnn.2018.15336.

[58] PANDA, D.; ROUT, S. K.; PADHI, P. Augmentation of Thermo-physical Properties of Porous Polymer Composite Film by Sonication. **Research & Reviews: Journal of Material Sciences**, v. 6, issue 2, mar.-apr. 2018. DOI: 10.4172/2321-6212.1000216.

[59] HSISSOU, R.; BEKHTA, A.; DAGDAG, O.; EL BACHIRI, A.; RAFIK, M.; ELHARDI, A. Rheological properties of composite polymers and hybrid nanocomposites. **Heliyon**, v. 6, issue 6, june 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04187>.

[60] KRAMPE, R.; VISSER, J. C.; FRIJLINK, H. W.; BREITKREUTZ, J.; WOERDENBAG, H. J.; PREIS, M. Oromucosal film preparations: points to consider for patient centricity and manufacturing processes. **Expert Opin Drug Deliv.**, v. 13, n. 4, p. 493-506, dec. 2015. DOI: 10.1517/17425247.2016.1118048.

[61] LI, Z.; MEI, S.; DONG, Y.; SHE, F.; KONG, L. High Efficiency Fabrication of Chitosan Composite Nanofibers with Uniform Morphology via Centrifugal Spinning. **Polymers**, v. 11, n. 10, sept., 2019. DOI: 10.3390/polym11101550.

[62] KIM, H. K.; SHI, F. G. Thickness Dependent Dielectric Strength of a Low-permittivity Dielectric Film. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 8, no. 2, apr. 2001. DOI: 10.1109/94.919946.

[63] YANG, Z.; WANG, J.; HU, Y.; DENG, C.; ZHU, K.; QIU, J. Simultaneously improved dielectric constant and breakdown strength of PVDF/Nd-BaTiO₃ fiber

composite films via the surface modification and subtle filler content modulation. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 128, jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105675>.

[64] WANG, Y.; CUI, J.; WANG, L.; YUAN, Q.; NIU, Y.; CHEN, J.; WANG, Q.; WANG, H. Compositional tailoring effect on electric field distribution for significantly enhanced breakdown strength and restrained conductive loss in sandwich-structured ceramic/polymer nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry A**, issue 9, 2017. DOI: 10.1039/c6ta10709e.

[65] TOMER, V.; RANDALL, C. A. High field dielectric properties of anisotropic polymer-ceramic composites. **Journal of Applied Physics**, v. 104, issue 7, oct. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2990073>.

[66] LU, H.; LIN, J.; YANG, W.; LIU, L. Improved dielectric strength and loss tangent by interface modification in PI@BCZT/PVDF nano-composite films with high permittivity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, p. 13360-13370, may 2017. DOI: 10.1007/s10854-017-7173-2.

[67] LU, X.; ZOU, X.; SHEN, J.; ZHANG, L.; JIN, L.; CHENG, Z. Y. High energy density with ultrahigh discharging efficiency obtained in ceramic-polymer nanocomposites using a non-ferroelectric polar polymer as matrix. **Nano Energy**, v. 70, april 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104551>.

[68] CHEONG, M.; ZHITOMIRSKY, I. Electrodeposition of alginate acid and composite films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 328, issues 1-3, p. 73-78, oct. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.06.019>.

[69] WANG, Z.; LI, Y.; LI, Y.; YI, Z.; KONG, M. Enhanced polarization of PVDF composite films by trace BiFeO₃ fiber filler. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, p. 19703-19712, july 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06492-3>.

[70] SALMAZZO, G. R. **Síntese e caracterização de compósitos ferroelétricos à base de poli (fluoreto de vinilideno)/(Pb,La)(Zr,Ti)O₃ e poli (fluoreto de vinilideno)/BaTiO₃**. 2013. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS, 2013.

[71] FIGUEIREDO, D. U. **Influência da matriz cerâmica nas propriedades de compósitos ferroelétricos à base de poli (fluoreto e vinilideno)**. 2016. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS, 2016.

[72] SENCADAS, V. J. G. S. **Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE)**. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado em Processamento e Caracterização de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga – Portugal, 2005.

[73] GIMENES, R. **Preparação e caracterização de compósitos polímero/cerâmica com potencial de aplicações médicas**. 2001. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara-SP, 2001.

[74] GIMENES, R. **Síntese e Caracterização de Compósitos Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno)/Titanato de Bário para uso em Regeneração Tecidual Guiada**. 2005. 206 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

[75] FRANCISCO, A. B. F. P.; LOREVICE, M. V.; CLARO, P. I. C.; GOUVEIA, R. F. Comprehensive study of cellulose nanocrystals acetylation effects on poly (butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposite films obtained by solvent casting and heat pressing. **Industrial Crops and Products**, v. 177, mar. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114459>.

[76] SHAO, C.; WANG, Q.; MAO, Y.; LI, Q.; WU, C. Influence of carbon nanotubes content on the properties of acrylonitrile-butadiene rubber/cobalt chloride composites. **Materials Research Express**, v. 6, n. 7, apr. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1445>.

[77] GREGORIO JR., R.; CESTARI, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 32, issue 5, p. 859-870, apr. 1994. DOI: <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320509>.

[78] MARTINS, P.; LOPES, A. C.; LANCEROS-MENDEZ, S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, issue 4, p. 683-706, apr. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>.

[79] BOTERO, E. R. **Regras de ocupação e influência de dopantes trivalentes em matrizes cerâmicas transparentes de PLZT 9/65/35**. 2010. 156 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

[80] ODE, L.; HIKAM, M.; SOEGIJONO, B.; SUDARMAJI, A. The Electrical Hysteresis Loop and Polarization Value of BaZrxTi1-xO3 Multilayer Films Material at Different Annealing Temperature (x = 0.1 and 0.08) based on Sawyer Tower Circuit. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHYSICS AND ITS APPLICATIONS*, 7., 2014. **Conference...** Indonesia: Atlantis Press, 2014. ISBN 978-94-62520-51-6. DOI: <https://doi.org/10.2991/icopia-14.2015.8>.

[81] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, v. 25, no. 4, p. 639-647, jul. 2002. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400019>.

- [82] KHORRAMI, G. H.; MOUSAVI, M.; DOWRAN, M. Structural and optical properties of KNN nanoparticles synthesized by a sol-gel combustion method. **Modern Physics Letters B**, v. 31, no. 15, 2017. DOI: 10.1142/S0217984917501755.
- [83] NANDINI, R. N.; KRISHNA, M. Influence of Calcination Kinetics Parameters on Synthesis of KNN Piezoelectric Ceramics. **Advanced Ceramics Progress**, v. 2, no. 2, p. 37-47, 2016. DOI: 10.30501/ACP.2016.70023.
- [84] CAO, Y.; CHU, K.; ZHENG, H.; QIU, J.; GU, H. Synthesis of potassium sodium niobate powders using an EDTA/citrate complexing sol-gel method. **Particuology**, v. 10, issue 6, p. 777-782, dec. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.03.007>.
- [85] LIN, J.; CHEN, G.; YANG, W.; LI, H.; LEI, Q. New potassium sodium niobate/poly(vinylidene fluoride) functional composite films with high dielectric permittivity. **Journal of Polymer Research**, v. 23, n. 152, 2016. DOI: 10.1007/s10965-016-1051-0.
- [86] BAIRAGI, S.; ALI, S. W. Investigating the role of carbon nanotubes (CNTs) in the piezoelectric performance of a PVDF/KNN-based electrospun nanogenerator. **Soft Matter**, v. 16, p. 4876-4886, 2020. DOI: 10.1039/D0SM00438C.
- [87] LIU, Q.; LI, J.; ZHAO, L.; ZHANG, Y.; GAO, J.; SUN, W.; WANG, K.; LI, L. Niobate-based lead-free piezoceramics: a diffused phase transition boundary leading to temperature-insensitive high piezoelectric voltage coefficients. **Journal of Materials Chemistry C**, issue 5, 2018. DOI: 10.1039/x0xx00000x.
- [88] NGUYEN, M. D.; HOUWMAN, E. P.; DO, M. T.; RIJNDERS, G. Relaxor-ferroelectric thin film heterostructure with large imprint for high energy-storage performance at low operating voltage. **Energy Storage Materials**, v. 25, p. 193-201, mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.10.015>.
- [89] MENG, N.; MAO, R.; TU, W.; ZHU, X.; WILSON, R. M.; BILOTTI, E.; REECE, M. J. Processing and characterization of free standing highly oriented ferroelectric polymer films with remarkably low coercive field and high remnant polarization. **Polymer**, v. 100, p. 69-76, sept. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.017>.
- [90] FURUKAWA, T.; DATE, M. Polarization reversal associated with rotation of chain molecules in β -phase polyvinylidene fluoride. **Journal of Applied Physics**, v. 54, n. 3, mar. 1983. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.332182>.
- [91] SAREMI, S.; XU, R.; ALLEN, F. I.; MAHER, J.; AGAR, J. C.; GAO, R.; HOSEMANN, P.; MARTIN, L. W. Local control of defects and switching properties in ferroelectric thin films. *Physical Review Materials*, v. 2, aug. 2018. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.084414.
- [92] CLINGERMAN, M. L.; KING, J. A.; SCHULZ, K. H.; MEYERS, J. D. Evaluation of electrical conductivity models for conductive polymer composites. **Journal of**

Applied Polymer Science, v. 83, issue 6, p. 1341-1356, dec. 2001. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.10014>.

[93] PONRAJ, B.; BHIMIREDDI, R.; VARMA, K. B. R. Effect of nano- and micron-sized $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ fillers on the dielectric and piezoelectric properties of PVDF composites. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 5, p. 308-320, 2016. DOI: [10.1007/s40145-016-0204-2](https://doi.org/10.1007/s40145-016-0204-2).

[94] LUO, B.; WANG, X.; ZHAO, Q.; LI, L. Synthesis, characterization and dielectric properties of surface functionalized ferroelectric ceramic/epoxy resin composites with high dielectric permittivity. **Composites Science and Technology**, v. 112, p. 1-7, may 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.02.018>.

[95] CAPITÃO, R. C. **Estudo morfológico do PVDF e de blendas PVDF/P(VDF-TrFE)**. 2002. 120 f. Dissertação – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2002. DOI: [10.11606/D.88.2002.tde-18072002-164217](https://doi.org/10.11606/D.88.2002.tde-18072002-164217).

[96] PREST, W. M.; LUCA, D. J. The formation of the γ phase from the α and β polymorphs of polyvinylidene fluoride. **Journal of Applied Physics**, v. 49, issue 10, 1978. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.324439>.

[97] LINS, L. C.; LIVI, S.; MARÉCHAL, M.; DUCHET-RUMEAU, J.; GÉRARD, JEAN-FRANÇOIS. Structural dependence of cations and anions to building the polar phase of PVDF. **European Polymer Journal**, v. 107, p. 236-248, oct. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.022>.

[98] AWAYA, H. Morphology of different types of isotactic polypropylene spherulites crystallized from melt. **Polymer**, v. 29, issue 4, p. 591-596, april 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90071-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90071-7).