

CMMoST 2019

5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON

Mechanical Models in Structural Engineering

Alicante, SPAIN

23 - 25 October 2019

Escuela Politécnica Superior

Universidad de Alicante

Full Papers



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



UNIVERSIDAD
DE GRANADA

CMMoST 2019

5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON
**Mechanical Models in
Structural Engineering**

Polytechnic School of Alicante

23rd – 25th October 2019



COMITÉ DE EDICIÓN

Salvador Ivorra Chorro

Victor Compán Cardiel

Andrés Sáez Pérez

Enrique Hernández Montes

Luisa M^a Gil Martín

Margarita Cámara Pérez

COORDINADORES

Francisco Javier Baeza de los Santos

M. A. Yordhana Gómez Sánchez

Edita: Editorial Club Universitario

C/ Decano, n.º 4 – 03690 San Vicente (Alicante)

www.ecu.fm

original@ecu.fm

ISBN: 978-84-17924-58-4

ISBN papel: 978-84-17924-22-5

Printed in Spain

Organizan:



Patrocinan:



PAVASAL

CONTENTS

KEYNOTE LECTURES

FROM REAL-TIME SIMULATION TO STRUCTURAL DYNAMICS HYBRID TWIN. <i>Francisco Chinesta</i>	17
LOS EDIFICIOS EN ALTURA DE LA CIUDAD DE BENIDORM. <i>Florentino Regalado Tesoro</i>	17
DISEÑO PARAMÉTRICO. SU APLICACIÓN AL PROYECTO DE PUENTES. <i>José Romo Martín</i>	17

EXTENDED ABSTRACTS

A METHODOLOGY TO DESIGN INERTIAL MASS CONTROLLERS FOR HUMAN-INDUCED VIBRATIONS. <i>I.M. Díaz, X. Wang, E. Pereira, J. García Palacios, J.M. Soria, C. Martín de la Concha Renedo y J.F. Jiménez-Alonso</i>	21
A STATISTICAL-BASED PROCEDURE FOR GENERATING EQUIVALENT VERTICAL GROUND REACTION FORCE-TIME HISTORIES. <i>J.M. García-Terán, Á. Magdaleno, J. Fernández y A. Lorenzana</i>	37
A TOPOLOGICAL ENTROPY-BASED APPROACH FOR DAMAGE DETECTION OF CIVIL ENGINEERING STRUCTURES. <i>J.F. Jiménez-Alonso, J. López-Martínez, J.L. Blanco-Claraco, R. González-Díaz y A. Sáez</i>	55
ALTERNATIVE SOLUTIONS FOR THE ENHANCEMENT OF STEEL-CONCRETE COMPOSITE COLUMNS IN FIRE USING HIGH PERFORMANCE MATERIALS – A NUMERICAL STUDY. <i>A. Espinós, A. Lapuebla-Ferri, M.L. Romero, C. Ibáñez y V. Albero</i>	63
ANÁLISIS PARAMÉTRICO MEDIANTE ELEMENTOS FINITOS DE LOSAS DE HORMIGÓN ARMADO REFORZADAS FRENTE A PUNZONAMIENTO. <i>M. Navarro, S. Ivorra y F.B. Varona</i>	83
APLICACIÓN DE OPTIMIZACIÓN KRIGING PARA LA BÚSQUEDA DE ESTRUCTURAS ÓPTIMAS ROBUSTAS. <i>V. Yepes, V. Penadés-Plà y T. García-Segura</i>	101
APPLICATION OF THE COMPRESSION CHORD CAPACITY MODEL TO PREDICT THE FATIGUE SHEAR STRENGTH OF REINFORCED CONCRETE MEMBERS WITHOUT STIRRUPS. <i>A. Cladera Bohigas, C. Ribas González, E. Oller Ibars y A. Marí Bernat</i>	115
ASSESSMENT OF MECHANICAL PROPERTIES OF CONCRETE USING ELECTRIC ARC FURNACE DUST AS AN ADMIXTURE. <i>M.D. Rubio Cintas, M.E. Parrón Rubio, F. Pérez García, M.A. Fernández Ruiz y M. Oliveira</i>	123
CARACTERIZACIÓN DEL MOVIMIENTO DE UN DESLIZADOR ANTE TENSIONES NORMALES VARIABLES Y FRICCIÓN RATE AND STATE REGULARIZADA. <i>J.C. Mosquera, B. González Rodrigo, D. Santillán y L. Cueto-Felgueroso</i>	133
CHANGES IN STRENGTH AND DEFORMABILITY OF POROUS BUILDING STONES AFTER WATER SATURATION. <i>Á. Rabat, R. Tomás y M. Cano</i>	147
CHARACTERIZATION OF WELDED STEEL JOINTS USING MODAL SHAPES. <i>E. Bayo, J. Gracia y J. Jönsson</i>	157

COMPARATIVA NUMÉRICO EXPERIMENTAL DE ELEMENTOS DE MAMPOSTERÍA A COMPRESIÓN DIAGONAL. <i>D. Bru, B. Torres, F.B. Varona, R. Reynau y S. Ivorra</i>	171
CONDUCTIVE CONCRETE, NANOADDITIONS AND FUNCTIONAL APPLICATIONS. <i>B. del Moral, O. Galao, F.J. Baeza, E. Zornoza y P. Garcés</i>	181
CONSTRUIR Y ROMPER ESTRUCTURAS UN CURSO PRÁCTICO DE INTRODUCCIÓN A LAS ESTRUCTURAS. <i>J. Antuña, M. Vázquez, V. Pascua y C. Olmedo</i>	191
CORRODED B-REGIONS RESIDUAL FLEXURE CAPACITY ASSESSMENT IN REINFORCED CONCRETE BEAMS. <i>J.F. Carbonell-Márquez, L.M. Gil-Martín y E. Hernández-Montes</i>	203
DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL COMPLETO APLICADO AL PROYECTO DE MUROS DE CONTENCIÓN. <i>D. Martínez-Muñoz, V. Yepes y J.V. Martí</i>	221
DYNAMIC MODEL UPDATING INCLUDING PEDESTRIAN LOADING APPLIED TO AN ARCHED TIMBER FOOTBRIDGE. <i>Á. Magdaleno, J.M. García-Terán, I.M. Díaz y A. Lorenzana</i>	235
DYNAPP: A MOBILE APPLICATION FOR VIBRATION SERVICEABILITY ASSESSMENT <i>J. García Palacios, I. Lacort, J.M. Soria, I.M. Díaz y C. Martín de la Concha Renedo</i>	247
EFFECT OF THE BOND-SLIP LAW ON THE BOND RESPONSE OF NSM FRP REINFORCED CONCRETE ELEMENTS. <i>J. Gómez, L. Torres y C. Barris</i>	257
EFFECTS OF TENSILE STRESSES ON PUNCHING SHEAR STRENGTH OF RC SLABS. <i>P.G. Fernández, A. Marí, E. Oller y M. Domingo Tarancón</i>	275
E-STUB STIFFNESS EVALUATION BY METAMODELS. <i>M. López, A. Loureiro, R. Gutiérrez y J.M. Reinosa</i>	291
ESTUDIO DE LOS DESPLAZAMIENTOS NECESARIOS PARA EL COLAPSO DE ARCOS DE FÁBRICA EN LA EDUCACIÓN. <i>J. Antuña, J.I. Hernado, F. Magdalena, A. Aznar, V. Pascual y A. Blasco</i>	297
EVALUACIÓN DEL DAÑO POR EXPLOSIONES EN PATRIMONIO HISTÓRICO. <i>S. Ivorra, R. Reynau, D. Bru y F.B. Varona</i>	307
EVALUACIÓN EXPERIMENTAL MEDIANTE ANÁLISIS DIGITAL DE IMÁGENES DEL COMPORTAMIENTO DE MUROS DE MAMPOSTERÍA FRENTE A CARGAS CÍCLICAS EN SU PLANO. <i>B. Torres, D. Bru, F.B. Varona, F.J. Baeza y S. Ivorra</i>	319
EVALUATION OF X42 STEEL PIPELINES BASED ON DEFORMATION MONITORING USING RESISTIVE STRAIN GAUGES. <i>H.F. Rojas-Suárez y Á.E. Rodríguez-Suesca</i>	331
EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION ON TRM REINFORCED MASONRY VAULTS SUBJECTED TO MONOTONICAL VERTICAL SETTLEMENTS. <i>E. Bertolesi, M. Buitrago, B. Torres, P.A. Calderón, J.M. Adam y J.J. Moragues</i>	341
EXPERIMENTAL EVALUATION OF 3D STEEL JOINT WITH LOADING IN BOTH AXIS. <i>A. Loureiro, M. López, J.M. Reinosa y R. Gutiérrez</i>	351

EXPERIMENTAL EVALUATION OF HAUNCHED JOINTS. <i>A. Loureiro, M. López, R. Gutiérrez y J.M. Reinosa</i>	359
EXPERIMENTAL NUMERICAL CORRELATION OF A PADEL RACKET SUBJECT TO IMPACT <i>A.A. Molí Díaz, C. López Taboada, G. Castillo López y F. García Sánchez</i>	371
FORM FINDING OF TENSEGRITY STRUCTURES BASED ON FAMILIES: THE OCTAHEDRON FAMILY. <i>M.A. Fernández Ruiz, L.M. Gil-Martín, J.F. Carbonell-Márquez y E. Hernández-Montes</i>	389
HEALTH MONITORING THROUGH A TUNED FE MODEL OF A MEDIEVAL TOWER PLACED IN A LANDSLIDE AREA. <i>M. Diaferio, D. Foti, N.I. Giannoccaro y S. Ivorra</i>	399
HIGH PERFORMANCE CONCRETE REINFORCED WITH CARBON FIBERS FOR MULTIFUNCTIONAL APPLICATIONS. <i>O. Galao, M.G. Alberti, F. Baeza, B. del Moral, F.J. Baeza, J. Gálvez y P. Garcés</i>	415
IN THE SEARCH OF MODAL PARAMETERS CONFIGURATION OF PASSIVE AND ACTIVE ISOLATION SYSTEMS, APPLIED TO MOMENT FRAMES. <i>C.A. Barrera Vargas, J.M. Soria, I.M. Díaz y J.H. García-Palacios</i>	429
INFLUENCE OF INFILL MASONRY WALLS IN RC BUILDING STRUCTURES UNDER CORNER-COLUMN FAILURE SCENARIOS. <i>M. Buitrago, E. Bertolesi, P.A. Calderón, J.J. Moragues y J.M. Adam</i>	441
LABORATORY DYNAMIC STRUCTURAL TESTING. METHODS AND APPLICATIONS. <i>J. Ramírez Senent, J.H. García Palacios, I.M. Díaz y J.M. Goicolea</i>	451
MECHANICAL AND DYNAMIC PROPERTIES OF TRM WITH DIFFERENT FIBERS <i>D. Bru, B. Torres, F.J. Baeza y S. Ivorra</i>	469
METODOLOGÍA PARA VALORAR LA SOSTENIBILIDAD CON BAJA INFLUENCIA DE LOS DECISORES. <i>V. Penadés-Plà, V. Yepes y T. García-Segura</i>	481
MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO SÍSMICO DE UN ACUEDUCTO DE MAMPOSTERÍA. <i>S. Ivorra, Y. Spariani, B. Torres y D.Bru</i>	495
MODELLING OF HIGHLY-DAMPED COMPOSITE FLOOR BEAMS WITH CONSTRAINED ELASTOMER LAYERS. <i>C. Martín de la Concha Renedo, I. Díaz Muñoz, J.H. García Palacios y S. Zivanovic</i>	507
MODELOS MULTI-VARIABLE NO-LINEALES PARA PREDECIR LA ADHERENCIA ACERO-HORMIGÓN A ALTA TEMPERATURA. <i>F.B. Varona-Moya, F.J. Baeza, D. Bru y S. Ivorra</i>	521
MODELOS NUMÉRICOS PARA PREDECIR LA ADHERENCIA RESIDUAL ENTRE ACERO Y HORMIGÓN REFORZADO CON FIBRAS A ALTA TEMPERATURA. <i>F.B. Varona-Moya, Y. Villacampa, F.J. Navarro-González, D. Bru y F.J. Baeza</i>	539
MOTION-BASED DESIGN OF VISCOUS DAMPERS FOR CABLE-STAYED BRIDGES UNDER UNCERTAINTY CONDITIONS. <i>J. Naranjo-Pérez, J.F. Jiménez-Alonso, I.M. Díaz y A. Sáez</i>	553
NUMERICAL AND EXPERIMENTAL LATERAL VIBRATION ASSESSMENT OF AN IN-SERVICE FOOTBRIDGE.	567

<i>R. García Cuevas, J.F. Jiménez-Alonso, C. Martín de la Concha Renedo, F. Martínez y I.M Díaz</i>	
NUMERICAL MODEL OF VEGETAL FABRIC REINFORCED CEMENTITIOUS MATRIX COMPOSITES (FRCM) SUBJECTED TO TENSILE LOADS. <i>L. Mercedes, E. Bernat y L. Gil</i>	583
NUMERICAL MODELS FOR MAMMOPLASTY SIMULATIONS. <i>A. Lapuebla-Ferri, A. Pérez del Palomar, J. Cegoñino- y A.J. Jiménez-Mocholí</i>	597
ON THE VULNERABILITY OF AN IRREGULAR REINFORCED CONCRETE BELL TOWER. <i>M. Diaferio, D. Foti, N.I. Giannoccaro, S. Ivorra, G. Notarangelo y M. Vitti</i>	611
OPTIMIZACIÓN DE MUROS DE HORMIGÓN MEDIANTE LA METODOLOGÍA DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA. <i>V. Yepes, D. Martínez-Muñoz y J.V. Martí</i>	623
PIEZOELECTRIC LEAD-FREE NANOCOMPOSITES FOR SENSING APPLICATIONS: THE ROLE OF CNT REINFORCED MATRICES. <i>F. Buroni, J.A. Krishnaswamy, L. Rodríguez-Tembleque, E. García-Macías, F. García-Sánchez, R. Melnik y A. Sáez</i>	637
STRONG EQUILIBRIUM IN FEA - AN ALTERNATIVE PARADIGM? <i>E. Maunder y A. Ramsay</i>	651
STUDY OF ACTIVE VIBRATION ISOLATION SYSTEMS CONSIDERING ISOLATOR-STRUCTURE INTERACTION <i>J. Pérez Aracil, E. Pereira González, I. Muñoz Díaz y P. Reynolds</i>	665
THERMAL AND STRUCTURAL OPTIMIZATION OF LIGHTWEIGHT CONCRETE MIXTURES TO MANUFACTURE COMPOSITE SLABS. <i>F.P. Álvarez Rabanal, J.J. del Coz Díaz, M. Alonso Martínez y J.E. Martínez-Martínez</i>	675
THROUGH-BOLTING EFFECT ON STIFFENED ANGLE JOINTS. <i>J.M. Reinoso, A. Loureiro, R. Gutiérrez y M. López</i>	689
VIBRATION TESTING BASED ON EVOLUTIONARY OPTIMIZATION TO IDENTIFY STRUCTURAL DAMAGES. <i>J. Peña-Lasso, R. Sancibrián, I. Lombillo, J. Setién, J.A. Polanco y Ó.R. Ramos</i>	699

Piezoelectric lead-free nanocomposites for sensing applications: the role of CNT reinforced matrices

Buroni, Federico C.¹; Krishnaswamy, Jagdish A.²; Rodríguez-Tembleque, Luis³; García-Macías, Enrique⁴; García-Sánchez, Felipe⁵; Melnik, Roderick⁶; Sáez, Andrés⁷

ABSTRACT

Piezoelectric materials are employed in a wide range of sensing devices. At present, the vast majority of piezoelectric materials used for industrial applications are ceramic and exhibit a high lead content in their composition. However, the development of lead-free piezoelectric materials is attracting great attention in recent years, with the aim of enabling technologies that are environmentally friendly. This paper discusses the computational design of microstructured lead-free polymer-based piezoelectric nanocomposites suitable for production by 3D printing. Results are presented and further analyzed for various configurations using BaTiO₃ inclusions in polymeric matrices enriched with the addition of carbon nanotubes (CNT). By incorporating carbon nanotubes in the matrix, we anticipate a quite significant improvement in the piezoelectric response of the composite, through simultaneous hardening of the matrix and improvement in its permittivity.

Keywords: carbon nanotube (CNT); lead-free piezoelectric; composite; computational homogenization.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales piezoeléctricos se caracterizan porque la aplicación de una presión mecánica genera cargas eléctricas. Este efecto piezoeléctrico directo, también llamado efecto sensor, convierte la energía mecánica en energía eléctrica. De manera análoga, estos materiales presentan un efecto piezoeléctrico inverso: la aplicación de un campo eléctrico provoca la deformación del material, produciéndose un efecto actuador que convierte la energía eléctrica en energía mecánica. Debido al acoplamiento entre los campos mecánico y eléctrico, estos materiales son la base de numerosas aplicaciones ingenieriles,

¹ Department of Mechanical Engineering and Manufacturing. Universidad de Sevilla (SPAIN). E-mail: fburoni@us.es

² MS2Discovery Interdisciplinary Research Institute. Wilfrid Laurier University (CANADA). E-mail: ajagdish@wlu.ca

³ Department of Continuum Mechanics and Structural Analysis. Universidad de Sevilla (SPAIN). E-mail: luisroteso@us.es

⁴ Department of Civil and Environmental Engineering. University of Perugia (ITALY). E-mail: enrique.garciamacias@unipg.it

⁵ Department of Civil Engineering, Materials, and Manufacturing. Universidad de Málaga (SPAIN). E-mail: fgsanchez@uma.es

⁶ MS2Discovery Interdisciplinary Research Institute. Wilfrid Laurier University (CANADA). E-mail: rmelnik@wlu.ca

⁷ Department of Continuum Mechanics and Structural Analysis. Universidad de Sevilla (SPAIN). E-mail: andres@us.es (Corresponding author)

que van desde la generación de energía hasta la monitorización de infraestructuras civiles en aplicaciones de SHM (*Structural Health Monitoring*) [1-4].

En la actualidad, la gran mayoría de materiales piezoeléctricos empleados en aplicaciones industriales son cerámicos y presentan un alto contenido de plomo en su composición. Sin embargo, el desarrollo de materiales piezoeléctricos libres de plomo está suscitando gran interés en los últimos años, con el objetivo de desarrollar tecnologías respetuosas con el medio ambiente. En esta línea, son necesarias nuevas estrategias de diseño que permitan aumentar la respuesta piezoeléctrica de los materiales libres de plomo, acercando su rendimiento al de las cerámicas con plomo [5].

En este trabajo nos centramos en el desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica e inclusiones piezoeléctricas libres de plomo, dada la posibilidad de fabricarlos de forma escalable mediante técnicas como la impresión en 3D, que permiten un control a nivel de micro-escala de su proceso de fabricación [6,7]. Sin embargo, el rendimiento de estos compuestos piezoeléctricos está limitado por varios factores. En primer lugar, la flexibilidad relativa de la matriz polimérica en comparación con la rigidez de las inclusiones hace que sea la matriz la que absorba la mayor parte de la deformación aplicada, filtrando así gran parte de la deformación mecánica a las inclusiones y reduciendo en consecuencia la respuesta piezoeléctrica global del compuesto. En segundo lugar, las matrices poliméricas presentan una permitividad dieléctrica baja en comparación con las inclusiones polarizadas. Esto evita que el flujo eléctrico generado dentro de la inclusión fluya libremente dentro del compuesto y, por lo tanto, restringe su respuesta piezoeléctrica global. Además de estas dos limitaciones, resulta clave tener en cuenta la microestructura policristalina de las inclusiones, ya que también juega un papel crítico en la determinación de la respuesta piezoeléctrica del compuesto [8,9].

En cuanto a la elección de las inclusiones piezoeléctricas libres de plomo, en el presente trabajo se ha seleccionado el BaTiO_3 , dado su compromiso entre respeto medioambiental para su producción y rendimiento piezoeléctrico [10,11]. Y en cuanto a la matriz polimérica, se plantea la adición de nanotubos de carbono (CNT) como solución a las limitaciones anteriormente indicadas, ya que gracias a ello se conseguirá una mejora simultánea de las propiedades elásticas y dieléctricas de la matriz. Esto es posible porque los CNT poseen: (i) excelentes propiedades elásticas, que pueden rigidizar la matriz [12]; y también (ii) excelente conductividad eléctrica, lo que puede conllevar una mejora de la permitividad dieléctrica de la matriz modificada [13,14]. En las secciones siguientes se aborda el diseño computacional de nanocompuestos piezoeléctricos microestructurados a base de polímeros enriquecidos con CNT e inclusiones de BaTiO_3 . Los resultados obtenidos muestran que mediante la incorporación de CNT a la matriz, pueden conseguirse mejoras en la respuesta piezoeléctrica de más de 2 órdenes de magnitud. De igual manera, mediante el ajuste de la estructura policristalina de las inclusiones piezoeléctricas, pueden obtenerse mejoras superiores al 50% en la respuesta piezoeléctrica, en comparación con el empleo de inclusiones monocristalinas. El modelo considerado permite igualmente analizar la influencia de las aglomeraciones de CNT en el rendimiento piezoeléctrico del material compuesto, tal como se discute en el apartado de resultados.

2. ECUACIONES CONSTITUTIVAS Y DESCRIPCIÓN DEL MODELO

En este artículo se analiza el comportamiento en régimen estacionario de un volumen representativo bidimensional (RVE) de material compuesto constituido por inclusiones piezoeléctricas de BaTiO_3 de escala microscópica, aleatoriamente distribuidas en una matriz polimérica con nanotubos de carbono

(CNT) y sus aglomeraciones, tal como ilustra la figura 1. Los detalles concretos de la geometría, generación de las inclusiones, propiedades de los CNT ((15,15) MWCNT) y condiciones de contorno consideradas pueden consultarse en la referencia [15]. El RVE se analiza mediante elementos finitos (figura 2), de manera que las propiedades efectivas de la arquitectura indicada en la figura 1 se calcularán mediante promedios volumétricos. Así, cualquier propiedad efectiva A del compuesto se evaluará a partir de su promedio en el RVE, $\langle A \rangle$, como

$$\langle A \rangle = \frac{1}{a_m b_m} \int_{\Omega} A d\Omega \quad (1)$$

Siendo a_m y b_m las dimensiones del RVE considerado (figura 1).

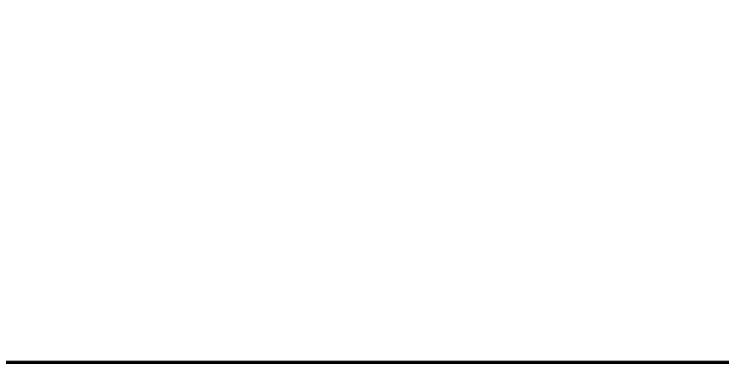


Figura 1. Esquema del compuesto piezoeléctrico (RVE) con inclusiones piezoeléctricas policristalinas de forma y distribución aleatorias, dispersas en una matriz polimérica bidimensional enriquecida con CNT.

El análisis se realiza con la hipótesis de comportamiento piezoeléctrico lineal

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{13} \end{Bmatrix} &= \begin{bmatrix} c_{11} & c_{13} & 0 \\ c_{13} & c_{33} & 0 \\ 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{13} \end{Bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & e_{31} \\ 0 & e_{33} \\ e_{15} & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} E_1 \\ E_3 \end{Bmatrix} \\ \begin{Bmatrix} D_1 \\ D_3 \end{Bmatrix} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & e_{15} \\ e_{31} & e_{33} & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{13} \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} E_1 \\ E_3 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (2)$$

En la ec. (2) σ_{ij} y ε_{ij} denotan los tensores de tensiones y deformaciones elásticas, respectivamente; D_i son las componentes del vector de desplazamientos eléctricos; E_i son las componentes del campo eléctrico y c_{ij} , e_{ij} y ϵ_{ij} son los coeficientes de los tensores de comportamiento elástico, piezoeléctrico y de permitividad dieléctrica, respectivamente.

A continuación se resume cómo se ha llevado a cabo la modelización de cada una de las fases del material compuesto piezoeléctrico: la matriz polimérica enriquecida con CNT y las inclusiones policristalinas de BaTiO₃.

2.1. Modelización de la matriz polimérica enriquecida con CNT

Para nuestro análisis, consideraremos una matriz polimérica de PDMS con módulo de Young $E_m = 2 \times 10^6$ Pa, módulo de Poisson $\nu_m = 0.499$ y constantes dieléctricas [16]: $\epsilon_{11}/\epsilon_0 = \epsilon_{33}/\epsilon_0 = 2.72$ (siendo ϵ_0 la permitividad dieléctrica del vacío). Tal como se ha indicado antes, la flexibilidad de la matriz plantea una doble problemática. En primer lugar, la deformación mecánica es absorbida casi en

su totalidad por la matriz en lugar de por las inclusiones piezoeléctricas de BaTiO₃, mucho más rígidas, lo que da como resultado una generación de flujo eléctrico muy baja. En segundo lugar, los materiales poliméricos, en general, son dieléctricos débiles y por lo tanto dificultan el flujo eléctrico en la matriz. Sin embargo, diversos estudios experimentales indican que ambos problemas pueden mejorarse mediante el empleo de nanoaditivos de base carbono. Así, matrices poliméricas flexibles pueden rigidizarse significativamente mediante la adición de cantidades muy pequeñas de CNT [12], lo que a su vez conlleva una mejora simultánea de la permitividad dieléctrica efectiva de la matriz modificada [13].

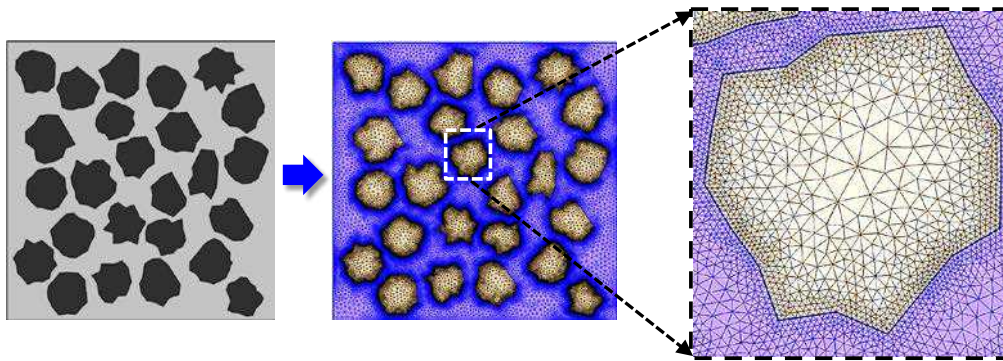


Figura 2. Malla de elementos finitos empleada para el RVE.

En este trabajo, hemos considerado la adición de CNT (15,15) de pared múltiple [17], lo que modifica tanto el comportamiento elástico como las propiedades dieléctricas de la matriz. Así, la adición de nanotubos provoca una rigidización de la matriz, incrementándose el módulo de Young y reduciéndose el coeficiente de Poisson, tal como se ilustra en las figuras 3(a) y 3(b), respectivamente. En este estudio, se analiza también la influencia de las aglomeraciones de CNT que pueden generalmente observarse en la matriz modificada. En tal caso, las propiedades elásticas de la matriz modificada se han calculado empleando el modelo bi-paramétrico de Shi *et al.* [18,19]. Dicho modelo tiene en cuenta las aglomeraciones de nanotubos a través de la definición de dos parámetros ξ y ζ : ζ indica la fracción de los nanotubos que, en la matriz, se encuentran formando aglomeraciones; mientras que ξ se refiere a la fracción de volumen de las aglomeraciones en la matriz ($\xi \leq \zeta$). Cuando $\xi = \zeta$, no hay aglomeraciones y los CNT se encuentran uniformemente dispersados en la matriz. Las figuras 3(c) y 3(d) ilustran la influencia de las aglomeraciones en el valor del módulo de Young efectivo, E_m^{eff} , y del coeficiente de Poisson de la matriz modificada, ν_m^{eff} , en función de la fracción de volumen de CNT, f_{CNT} . Puede observarse cómo la presencia de aglomeraciones induce una menor rigidización en la matriz, apuntando así a una reducción de la respuesta piezoeléctrica.

La adición de CNT también aumenta la permitividad dieléctrica de la matriz. En base a resultados experimentales existentes [14,20], la variación de la constante dieléctrica efectiva de la matriz, ϵ_m^{eff} , con la fracción de volumen de CNT responde a un comportamiento de tipo percolativo, descrito por la ecuación

$$\epsilon_m^{eff} = \epsilon_m \left(\frac{f_c}{f_c - f_{CNT}} \right)^p \quad (3)$$

En la ec. (3), ϵ_m es la permitividad relativa de la matriz de polímero sin adiciones, f_c es el umbral de percolación de los CNT y p es un exponente crítico. Tanto f_c como p son funciones principalmente de la relación de aspecto de los CNT y de las características de las aglomeraciones. En particular, las aglomeraciones reducen la probabilidad de establecer una red conectada de CNT y, por lo tanto, aumentan el umbral de percolación. Se han desarrollado varios modelos para comprender la

dependencia entre las aglomeraciones y el umbral de percolación de un compuesto [14,21]. Aplicando el modelo desarrollado en [21] se puede establecer una relación analítica entre f_c y ζ , tal como se detalla en la referencia [15] para nuestro caso. En la tabla 1 se indican varios valores de referencia. En cuanto al exponente crítico p , no hay evidencia concluyente en la literatura sobre su valor. Sin embargo, se ha demostrado que mediante la funcionalización química de nanotubos, el exponente crítico puede ser ajustado al rango $p = 1.0 - 1.23$ [46], de manera que para las simulaciones presentadas a continuación adoptaremos $p = 1.2$. La figura 4 muestra la relación entre ϵ_m^{eff} y f_{CNT} para $f_c = 1.0\%$ y $p = 1.2$.

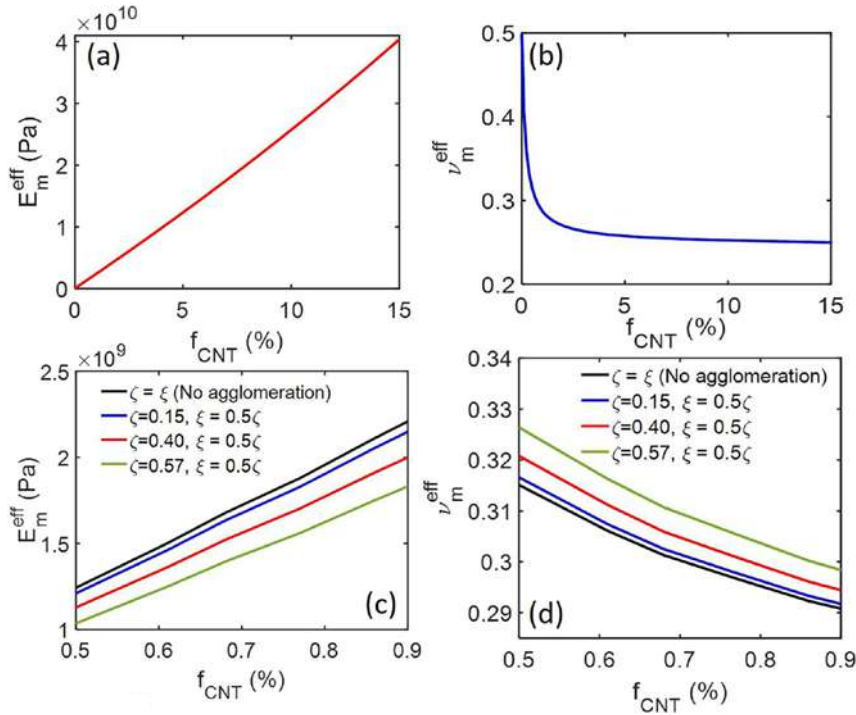


Figura 3. Módulo de Young E_m^{eff} y coeficiente de Poisson ν_m^{eff} efectivos de la matriz del PDMS en función de la fracción de volumen de CNT (f_{CNT}): (a)-(b) sin aglomeraciones de CNT; (c)-(d) con CNT aglomerados.

Tabla 1. Estados de aglomeración considerados y umbrales de percolación asociados

ζ	0.15	0.40	0.57
f_c (%)	0.7	0.9	1.09

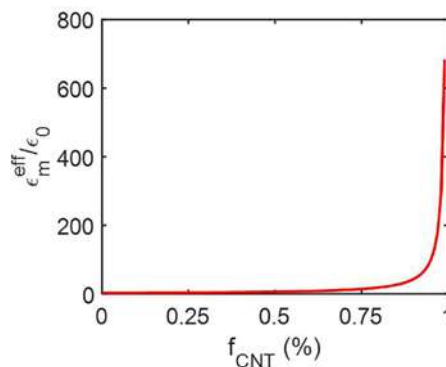


Figura 4. Variación percolativa de la permitividad relativa de la matriz con respecto a la fracción de volumen de CNT, f_{CNT} (para $f_c = 1.0\%$ y $p = 1.2$).

2.2. Modelización de las inclusiones piezoeléctricas policristalinas de BaTiO₃

Se consideran inclusiones policristalinas de BaTiO₃ que –por simplicidad del modelo– asumimos que están polarizadas en el plano. Las propiedades homogeneizadas del policristal de BaTiO₃ se obtienen, a través de un modelo bajo la hipótesis de Voigt, asumiendo que cada grano tiene las propiedades de un monocristal [8]. De este modo, las propiedades efectivas G^* se obtienen mediante el promedio espacial de las propiedades de un cristal, como

$$G^* = \langle G(\theta, \varphi, \phi) \rangle = \int G(\theta, \varphi, \phi) d\Omega(\theta, \varphi, \phi) \quad (4)$$

donde G representa de forma genérica cualquier propiedad electromecánica y (θ, φ, ϕ) son los ángulos de Euler que describen la orientación de un grano en el sistema de coordenadas global.

La distribución de las orientaciones de los granos en el policristal se puede tener en cuenta a través de la definición de una Función de Distribución Orientacional (FDO), $W(\xi = \cos\theta, \varphi, \phi)$. Dicha FDO es una función de densidad de probabilidad para un grano orientado según los ángulos de Euler, de manera que el promedio de una propiedad tensorial cualquiera de un monocristal vendrá dado por

$$\langle G \rangle = \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} G(\xi, \varphi, \phi) W(\xi, \varphi, \phi) d\xi d\varphi d\phi \quad (5)$$

Siguiendo el modelo de Li [8], para evaluar $\langle G \rangle$ expandimos $W(\xi, \varphi, \phi)$ y $G(\xi, \varphi, \phi)$ en series de funciones de Legendre. Haciendo uso de ciertas propiedades de ortogonalidad, el promedio (5) puede reducirse a series acotadas en término de unos *coeficientes de textura* W_{lmn} ($l = 0 \dots R; m, n = -l \dots l$, siendo R el orden del tensor), los cuales contienen la información de la FDO. A modo de ejemplo, el promedio para la componente e_{33} del tensor piezoeléctrico es [8]

$$\langle e_{33} \rangle = \frac{4\sqrt{6}\pi^2}{15} (4e_{15} + 2e_{31} + 3e_{33}) W_{100} - \frac{8\sqrt{14}\pi^2}{35} (2e_{15} + e_{31} - e_{33}) W_{300} \quad (6)$$

El resto de propiedades piezoeléctricas, elásticas y permitividades dieléctricas se presentan en el trabajo de Li [8]. Los coeficientes de textura pueden ser obtenidos según

$$W_{lmn} = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} W(\xi, \varphi, \phi) Z_{lmn} e^{im\varphi} e^{in\phi} d\xi d\varphi d\phi \quad (7)$$

donde $i = \sqrt{-1}$ y $i = p-1$, y Z_{lmn} es la función de Legendre generalizada, cuyos detalles pueden consultarse en la ref.[8].

Debido a la falta de datos experimentales sobre la forma de la distribución, asumimos una distribución Gaussiana para la FDO. Consideramos que tanto la distribución geométrica de los granos como de los cristales dentro de los granos es isotrópica, lo cual, después de la polarización eléctrica resulta en un comportamiento transversalmente isotrópico. Por lo tanto, la FDO depende únicamente de un ángulo de Euler, θ , y viene definida como

$$W(\theta, \varphi, \phi) = \frac{1}{\alpha\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-\theta^2}{2\alpha^2}\right) \quad (8)$$

donde el parámetro α tiene una interpretación física muy importante. Cuando α se reduce, la distribución Gaussiana se estrecha. En el límite, cuando α tiende a cero la distribución tiende a la función delta de Dirac y los coeficientes electroelásticos tienden a los valores de un cristal único. Por

otro lado, cuando α tiende a infinito, los granos están orientados con una distribución completamente aleatoria y el comportamiento es isótropo (sin polarización). Por lo tanto el parámetro α mide de alguna forma el grado de polarización del policristal y será considerado una variable en el estudio subsecuente. Las expresiones analíticas de los coeficientes de textura normalizados W_{lmn} cuando la FDO viene dada por una función de densidad de distribución Gaussiana pueden consultarse en la referencia [23] y se ilustran en la figura 5, en función del parámetro α .

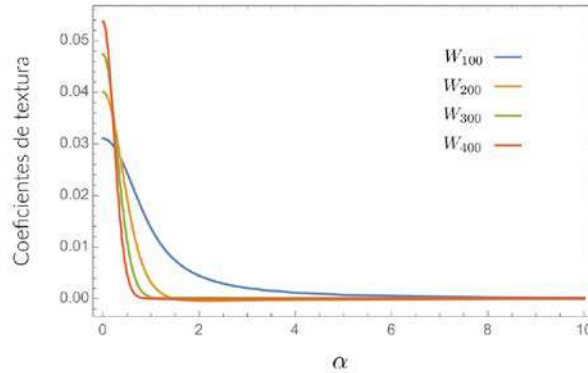


Figura 5. Coeficientes de textura W_{lmn} en función del parámetro α .

En resumen, el modelo proporciona de forma analítica todas las propiedades electromecánicas del policristal, teniendo en cuenta el grado de polarización del policristal a través del parámetro α . La Figura 6 muestra la evolución de los coeficientes piezoeléctricos e_{ijk} en función del parámetro α . Se observa que cuando $\alpha \rightarrow 0$ las propiedades piezoeléctricas coinciden con las del monocristal de BaTiO_3 , mientras que cuando $\alpha \rightarrow \infty$ las propiedades piezoeléctricas son cero debido a que el efecto de isotropía hace que no exista una polarización neta del policristal.

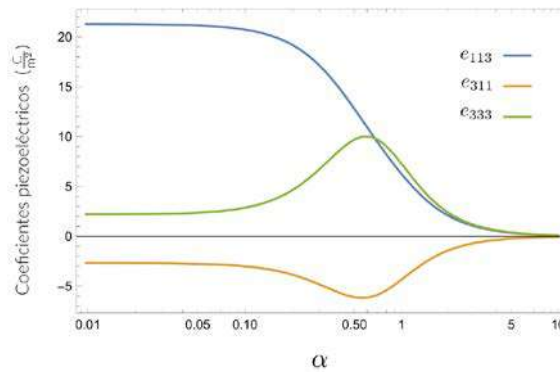


Figura 6. Coeficientes piezoeléctricos e_{ijk} en función del parámetro α .

Destacamos aquí que el parámetro α puede calibrarse controlando el proceso de polarización, para lo cual existen diferentes técnicas experimentales [24]. Sin embargo, la obtención de medidas experimentales exactas de α sigue suponiendo un reto.

3. RESULTADOS NUMÉRICOS

A continuación se presentan los resultados numéricos obtenidos para 5 RVE diferentes, con fracciones de volumen crecientes V_p de las inclusiones piezoeléctricas (figura 7), y dos casos de matriz polimérica: (i) Primero, se analiza el efecto de incorporar MWCNT (15,15) bien dispersos en la matriz –no aglomerados– sobre el rendimiento piezoeléctrico; (ii) a continuación se analiza la situación en la que se producen aglomeraciones de CNT y cómo esto afecta a la respuesta piezoeléctrica.

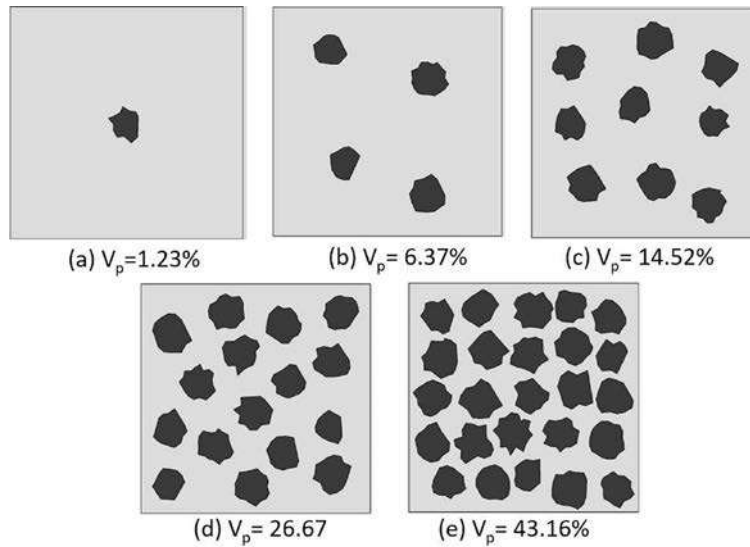


Figura 7. RVE considerados para 5 fracciones de volumen V_p de las inclusiones piezoeléctricas.

3.1. Material compuesto piezoeléctrico sin aglomeraciones de CNT en la matriz

Como ya se ha indicado anteriormente, la incorporación de CNT persigue un doble objetivo: rigidizar la matriz y mejorar sus propiedades dieléctricas. Estos dos aspectos pueden actuar sinérgicamente para mejorar la respuesta piezoeléctrica en comparación con el compuesto sin nanotubos. En las simulaciones que se recogen a continuación hemos considerado $f_c = 1.0$ y $p = 1.2$, en consonancia con diversos estudios experimentales, tal como se ha explicado en la sección anterior. En primer lugar observamos que, a medida que aumenta la fracción de volumen de CNT, f_{CNT} , también aumentan los módulos elásticos efectivos de la matriz, como se muestra en la figura 8 para $\alpha = 0$ y para varias fracciones de volumen de inclusiones piezoeléctricas, V_p . También se observa en los resultados obtenidos que la policristalinidad de las inclusiones piezoeléctricas tiene poco efecto sobre los módulos elásticos efectivos, en comparación con el efecto mucho más pronunciado de f_{CNT} . Además, la introducción de CNT mejora la permitividad dieléctrica de la matriz, que responde a un comportamiento de tipo percolativo (figura 4). Este incremento en la permitividad facilita el flujo eléctrico desde las inclusiones piezoeléctricas a través de la matriz, mejorando el acoplamiento piezoeléctrico efectivo del material compuesto.

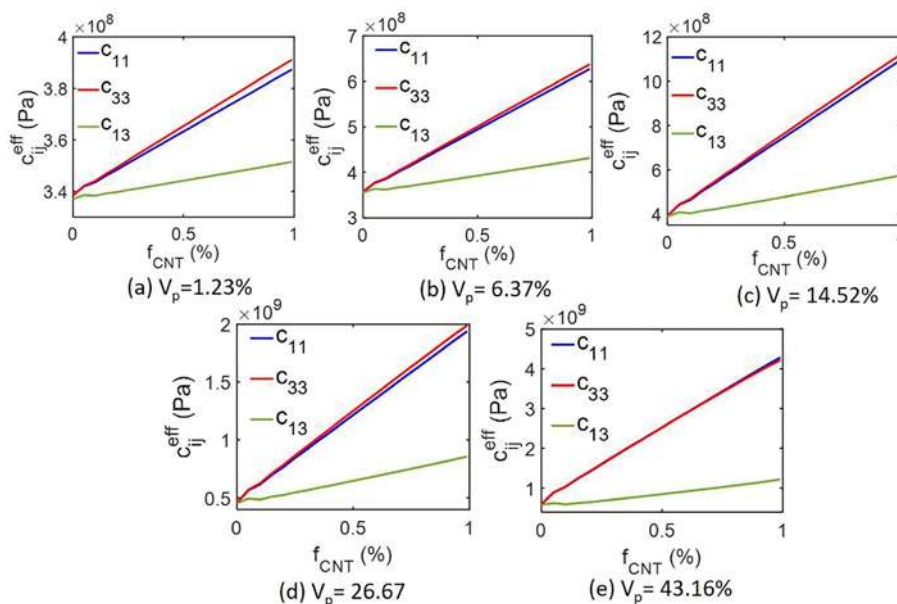


Figura 8. Módulos elásticos efectivos de la matriz con CNT uniformemente distribuidos ($\alpha = 0$).

Dado que las inclusiones piezoeléctricas presentan mayores módulos elásticos que la matriz, los módulos efectivos del material compuesto también aumentan a medida que lo hace V_p . Sin embargo, la clave es que para un V_p dado, la adición de CNT a la matriz conduce a un aumento casi lineal de los módulos elásticos del compuesto. El consiguiente incremento en la rigidez de la matriz permite canalizar eficientemente los estímulos mecánicos aplicados hacia las inclusiones piezoeléctricas. La mejora del comportamiento piezoeléctrico se observa con claridad en las figuras Figs. 9(a)-(e) y 10(a)-(e), que muestran los coeficientes efectivos e_{31} y e_{33} , respectivamente, e ilustran la mejora que se obtiene gracias al efecto combinado de la rigidización de la matriz y de la mejora de su permitividad dieléctrica.

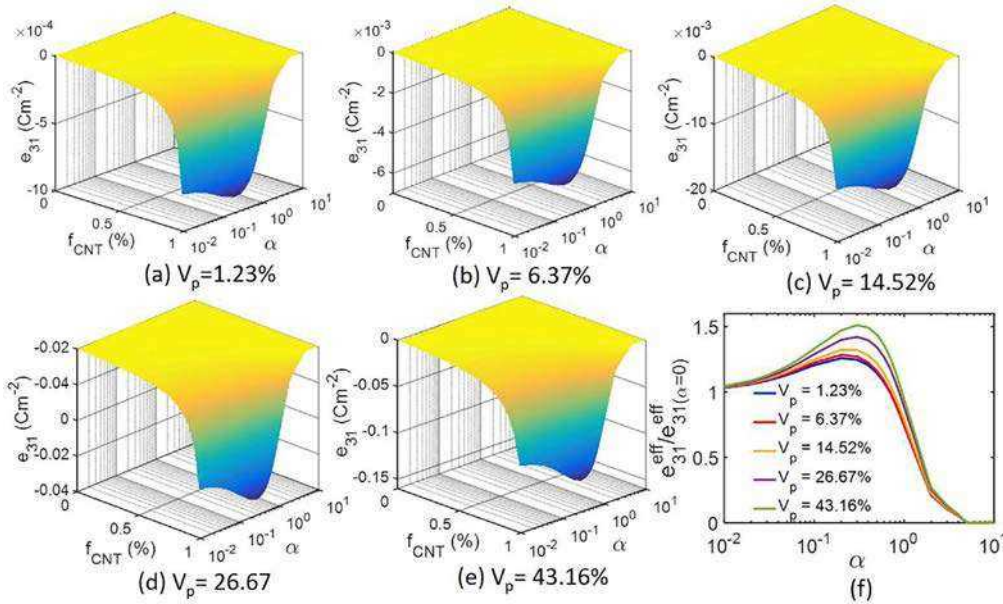


Figura 9. Coeficiente efectivo e_{31} del material compuesto en función del parámetro α y de f_{CNT} , para distintos contenidos de inclusiones piezoeléctricas (V_p): (a)-(e). (f) muestra el e_{31} efectivo cerca del umbral de percolación (i.e., $f_{CNT} = 0.99\%$)

Además, en las Figs. 9(f) y 10(f), se puede observar cómo el incremento de los coeficientes piezoeléctricos efectivos del compuestos basados en la inclusión policristalina es mayor para las fracciones de volumen de BaTiO_3 , V_p , mayores –como cabía esperar-. Resulta destacable igualmente la mejora en la respuesta piezoeléctrica que puede conseguirse a través de la manipulación de la estructura policristalina de las inclusiones. Por ejemplo, en el caso del RVE con $V_p = 43.16\%$ se observa casi un 50% de incremento en los coeficientes efectivos e_{31} y e_{33} , en torno a $\alpha = 0.5$, en comparación con los valores obtenidos para el compuesto con inclusiones de BaTiO_3 monocristalino ($\alpha = 0$).

Finalmente, en la figura 11 se analiza la variación en los coeficientes piezoeléctricos efectivos e_{31} y e_{33} (con $\alpha = 0.5$, ya que representa una configuración policristalina óptima para las inclusiones piezoeléctricas) para diferentes V_p , en función de la fracción de volumen de los CNT, f_{CNT} . De las figuras 11(a) y (b) se desprende claramente que los coeficientes piezoeléctricos efectivos mejoran con el aumento de la adición de CNT. Además, estas curvas sugieren un comportamiento de tipo percolativo. Las figuras 11(c) y (d) muestran dichos coeficientes efectivos e_{31} y e_{33} en relación a sus valores sin adiciones de CNT, observándose cómo la adición de CNT puede suponer mejoras que superan los 2-3 órdenes de magnitud en ambos coeficientes efectivos.

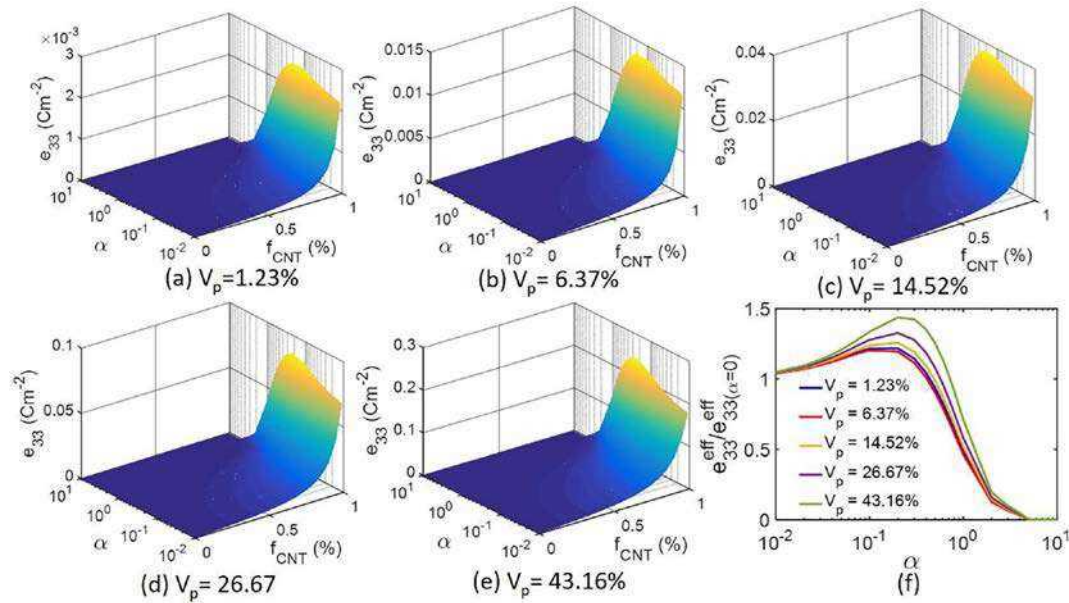


Figura 10. Coeficiente efectivo e_{33} del material compuesto en función del parámetro α y de f_{CNT} , para distintos contenidos de inclusiones piezoeléctricas (V_p): (a)-(e). (f) muestra el e_{33} efectivo cerca del umbral de percolación (i.e., $f_{CNT} = 0.99\%$)

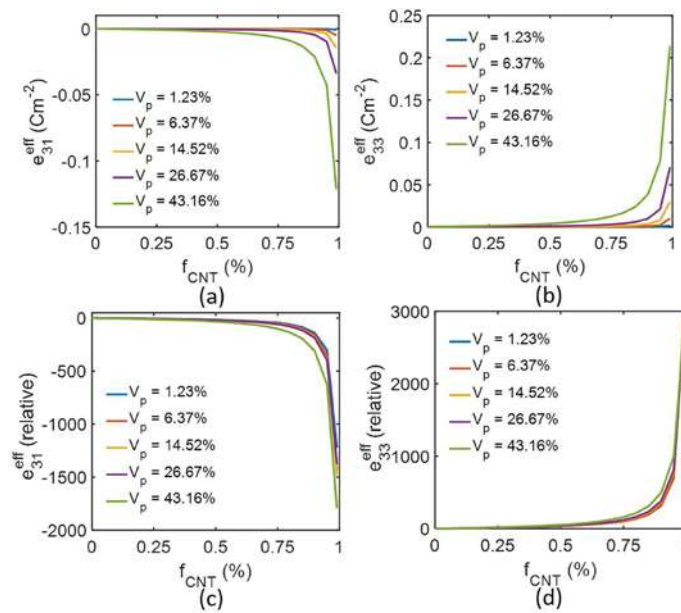


Figura 11. Coeficientes efectivos e_{31} y e_{33} del material compuesto para varias f_{CNT} y V_p . Las Figs. (a) y (b) ilustran los valores absolutos obtenidos; las Figs. (c) y (d) recogen los valores relativos respecto a la matriz sin CNT.

3.2. Material compuesto piezoeléctrico con CNT aglomerados en la matriz

En el apartado anterior se ha comprobado cómo la adición de CNT uniformemente dispersos en la matriz polimérica conduce a mejoras significativas en la respuesta piezoeléctrica. Sin embargo, en aplicaciones reales es común que los nanotubos se aglomeren durante la fabricación del material compuesto [14]. En esta sección estudiaremos cómo dichas aglomeraciones afectan a la respuesta piezoeléctrica, analizando para ello dos casos particulares: (i) en el primero, consideramos una $f_{CNT} =$

0.5%, es decir, se añaden CNT muy por debajo de los que serían necesarios para que la matriz alcanzase altas permitividades dieléctricas asociadas a la mejora percolativa; y (ii) en el segundo, analizamos el comportamiento justo antes de la percolación (en particular, consideramos $f_{CNT} = 0.999f_c$). Los resultados que se presentan a continuación corresponden a un RVE con $V_p = 26.67\%$.

Las figuras 12(a) y (b) muestran los coeficientes efectivos e_{31} y e_{33} del compuesto, en función de α , cuando $f_{CNT} = 0.5\%$. Puede observarse cómo la aglomeración de CNT tiene un efecto perjudicial en la respuesta piezoeléctrica, debido a la menor rigidización de la matriz obtenida, para un mismo f_{CNT} , respecto al caso sin aglomeraciones. Esto es así cuando las f_{CNT} empleadas son sustancialmente menores al umbral de percolación, por lo que en estos casos las aglomeraciones de CNT son claramente indeseables. Sin embargo, en la percolación, la situación se invierte, ya que la presencia de aglomeraciones conduce a un aumento de los umbrales de percolación, lo que permite la adición de un mayor contenido de nanotubos en la matriz antes de que se produzca dicha percolación (ecuación (3)). En consecuencia, aunque la aglomeración de CNT reduzca el efecto de rigidización de la matriz, esto puede compensarse eventualmente con la posibilidad de añadir más nanotubos antes de la percolación. En tal caso, en el límite de percolación, se observa que las matrices con nanotubos aglomerados son más rígidas que las matrices con nanotubos bien dispersos, a costa de haber añadido mayores cantidades de CNT. Para esta situación, en la percolación, la permitividad dieléctrica de la matriz con aglomeraciones exhibe mayor permitividad que la matriz sin aglomeraciones. En tales condiciones, el efecto conjunto de la rigidización mecánica de la matriz y de la mejora dieléctrica contribuyen sinérgicamente a mejorar la respuesta piezoeléctrica. Como se observa en las figuras 12(c) y (d), en la percolación de CNT, la aglomeración da lugar a mejores coeficientes efectivos e_{31} y e_{33} en comparación con los obtenidos en compuestos con matrices no aglomeradas (eso sí, a costa de emplear mayores f_{CNT}).

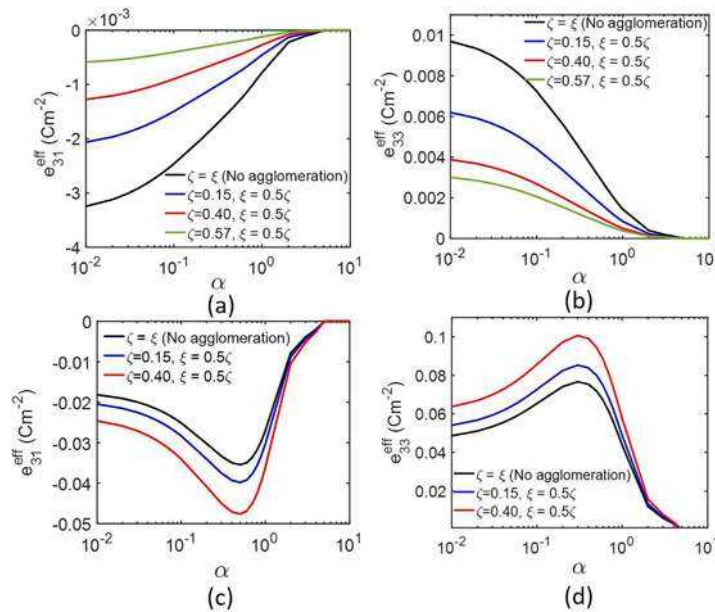


Figura 12. Coeficientes efectivos e_{31} y e_{33} para varios estados de aglomeración de CNT. Figs. (a) y (b): $f_{CNT} = 0.5\%$; Figs. (c) y (d): $f_{CNT} = 0.999f_c$.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado un modelo computacional, basado en la aplicación del método de los elementos finitos a un volumen representativo (RVE), para el diseño de materiales compuestos de matriz polimérica e inclusiones piezoeléctricas libres de plomo. En particular, el modelo desarrollado ha permitido analizar en detalle la mejora en el acoplamiento piezoeléctrico que se obtiene mediante la dispersión en la matriz de nanotubos de carbono (CNT). Dicha mejora es consecuencia tanto de la rigidización mecánica como de la mejora en las propiedades dieléctricas que los CNT inducen en la matriz modificada. Los resultados obtenidos muestran mejoras considerables en la respuesta piezoeléctrica, que pueden llegar a superar los 2 órdenes de magnitud. Estas mejoras se acentúan aún más con el aumento de la fracción de volumen de las inclusiones piezoeléctricas, tal como cabía esperar. Por otro lado, el empleo de inclusiones piezoeléctricas policristalinas texturizadas puede llegar a mejorar hasta en un 50% el acoplamiento electromecánico del material compuesto resultante, en comparación con el empleo de inclusiones monocristalinas. Finalmente, resulta destacable cómo las aglomeraciones de CNT, que a menudo se consideran indeseables, pueden ayudar a mejorar el rendimiento piezoeléctrico en determinadas condiciones. Y es que, si bien es cierto que las aglomeraciones reducen la rigidez de la matriz, también producen un aumento del umbral de percolación, lo que permite la adición de mayores fracciones de volumen de CNT. De esta manera, en el límite de percolación, la matriz resultante es más rígida y tiene mayor permitividad en comparación con las matrices en la percolación sin aglomeraciones, mejorando así la respuesta piezoeléctrica global del compuesto.

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de este trabajo ha sido posible gracias al apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad de España y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), en el marco de los proyectos RTI2018-094945-B-C21 y DPI2017-89162-R.

REFERENCIAS

- [1] Uchino, K. *Advanced piezoelectric materials: Science and technology* (2010). Elsevier.
- [2] Maurya, D., Peddigari, M., Kang, M.-G., Geng, L.D., Sharpes, N., Annapureddy, V., Palneedi, H., Sriramdas, R., Yan, Y., Song, H.-C., Wang, Y.U., Ryu, J., Priya, S. Lead-free piezoelectric materials and composites for high power density energy harvesting (2018) *Journal of Materials Research*, 33 (16), pp. 2235-2263.
- [3] Lee, M., Chen, C.-Y., Wang, S., Cha, S.N., Park, Y.J., Kim, J.M., Chou, L.-J., Wang, Z.L. A hybrid piezoelectric structure for wearable nanogenerators (2012) *Advanced Materials*, 24 (13), pp. 1759-1764.
- [4] Li, Z., Zhang, D., Wu, K. Cement-based 0-3 piezoelectric composites (2002) *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (2), pp. 305-313.
- [5] Wu, J. *Advances in lead-free piezoelectric materials* (2018). Springer.
- [6] Phatharapeetranun, N., Ksapabutr, B., Marani, D., Bowen, J.R., Esposito, V. 3D-printed barium titanate/poly-(vinylidene fluoride) nano-hybrids with anisotropic dielectric properties (2017) *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (47), pp. 12430-12440.

- [7] Kim, H., Torres, F., Villagran, D., Stewart, C., Lin, Y., Tseng, T.-L.B. 3D Printing of BaTiO₃/PVDF Composites with Electric In Situ Poling for Pressure Sensor Applications (2017) *Macromolecular Materials and Engineering*, 302 (11), art. no. 1700229
- [8] Li, J.Y. Effective electroelastic moduli of textured piezoelectric polycrystalline aggregates (2000) *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48 (3), pp. 529-552.
- [9] Zheng, P., Zhang, J.L., Tan, Y.Q., Wang, C.L. Grain-size effects on dielectric and piezoelectric properties of poled BaTiO₃ ceramics (2012) *Acta Materialia*, 60 (13-14), pp. 5022-5030.
- [10] Wu, J., Liang, Z., Ma, C., Hu, G., Shen, L., Sun, Z., Zhang, Y., Lu, L., Liu, M., Jia, C.-L. Flexible Lead-Free BaTiO₃ Ferroelectric Elements with High Performance (2019) *IEEE Electron Device Letters*, 40 (6), art. no. 8693825, pp. 889-892.
- [11] Renteria, A., Fontes, H., Diaz, J.A., Regis, J.E., Chavez, L.A., Tseng, T.-L., Liu, Y., Lin, Y. Optimization of 3D printing parameters for BaTiO₃ piezoelectric ceramics through design of experiments (2019) *Materials Research Express*, 6 (8), art. no. 085706.
- [12] Kim, H., Torres, F., Islam, M.T., Islam, M.D., Chavez, L.A., Garcia Rosales, C.A., Wilburn, B.R., Stewart, C.M., Noveron, J.C., Tseng, T.-L.B., Lin, Y. Increased piezoelectric response in functional nanocomposites through multiwall carbon nanotube interface and fused-deposition modeling three-dimensional printing (2017) *MRS Communications*, 7 (4), pp. 960-966.
- [13] Fan, B., Liu, Y., He, D., Bai, J. Achieving polydimethylsiloxane/carbon nanotube (PDMS/CNT) composites with extremely low dielectric loss and adjustable dielectric constant by sandwich structure (2018) *Applied Physics Letters*, 112 (5), art. no. 052902.
- [14] Li, J., Ma, P.C., Chow, W.S., To, C.K., Tang, B.Z., Kim, J.-K. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes (2007) *Advanced Functional Materials*, 17 (16), pp. 3207-3215.
- [15] A. Krishnaswamy, J., Buroni, F.C., Garcia-Sanchez, F., Melnik, R., Rodriguez-Tembleque, L., Saez, A. Lead-free piezocomposites with CNT-modified matrices: Accounting for agglomerations and molecular defects (2019) *Composite Structures*, 224, art. no. 111033.
- [16] Johnston, I.D., McCluskey, D.K., Tan, C.K.L., Tracey, M.C. Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering (2014) *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 24 (3), art. no. 035017.
- [17] Shen, L., Li, J. Transversely isotropic elastic properties of multiwalled carbon nanotubes (2005) *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 71 (3), art. no. 035412.
- [18] Rodríguez-Tembleque, L., García-Macías, E., Sáez, A. CNT-polymer nanocomposites under frictional contact conditions (2018) *Composites Part B: Engineering*, 154, pp. 114-127.
- [19] Shi, D.-L., Feng, X.-Q., Huang, Y.Y., Hwang, K.-C., Gao, H. The effect of nanotube waviness and agglomeration on the elastic property of carbon nanotube-reinforced composites (2004) *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME*, 126 (3), pp. 250-257.
- [20] Pecharromán, C., Esteban-Betegón, F., Bartolomé, J.F., López-Esteban, S., Moya, J.S. New percolative BaTiO₃-Ni composites with a high and frequency-independent dielectric constant ($\epsilon_r \approx 80000$) (2001) *Advanced Materials*, 13 (20), pp. 1541-1544.
- [21] Bao, H.-D., Sun, Y., Xiong, Z.-Y., Guo, Z.-X., Yu, J. Effects of the dispersion state and aspect ratio of carbon nanotubes on their electrical percolation threshold in a polymer (2013) *Journal of Applied Polymer Science*, 128 (1), pp. 735-740.

- [22]Li, Q., Xue, Q., Hao, L., Gao, X., Zheng, Q. Large dielectric constant of the chemically functionalized carbon nanotube/polymer composites (2008) *Composites Science and Technology*, 68 (10-11), pp. 2290-2296.
- [23]Krishnaswamy, J.A., Buroni, F.C., Garcia-Sanchez, F., Melnik, R., Rodriguez-Tembleque, L., Saez, A. Improving the performance of lead-free piezoelectric composites by using polycrystalline inclusions and tuning the dielectric matrix environment (2019) *Smart Materials and Structures*, 28 (7), art. no. 075032.
- [24]Tao, H., Wu, J. New poling method for piezoelectric ceramics (2017) *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (7), pp. 1601-1606.