UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología Unidad Valle de las Palmas



TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS LIBRES DE PLOMO Y SUS APLICACIONES EN ENERGÍAS RENOVABLES

Tesis que se hizo para obtener el título de:

INGENIERO EN ENERGÍAS RENOVABLES

Presenta:

Mayra Joselyne Moreno González

Directora de Tesis:

Dra. María Cristina Castañón Bautista

Co-Director de Tesis:

M. I. Eric Efrén Villanueva Vega

Tijuana, B. C.

Resumen

Los materiales piezoeléctricos tienen la capacidad de convertir la tensión mecánica en electricidad y la electricidad en vibraciones mecánicas, su unidad de medida es el coeficiente piezoeléctrico que se define como la diferencia de voltaje en ciertas caras del compuesto esta se da cuando es sometido a una deformación mecánica, este fenómeno ocurre por el movimiento de los átomos ionizados que se encuentran en la estructura del material, se mueven provocando la aparición de cargas en la superficie.

Hasta el momento las investigaciones estaban centradas en materiales piezoeléctricos con plomo, en la actualidad sabemos que el plomo es un elemento sumamente tóxico par los seres humanos y para el medio ambiente, por este motivo, las investigaciones de materiales piezoeléctricos se enfocan en compuestos libres de plomo, en el futuro pueden ser considerados como una herramienta capaz de superar problemas medioambientales energéticos tales como la reducción de gases de efecto invernadero, el uso de fuentes de energía no renovables y la escasez de estas, la contaminación, etc.

La cerámica piezoeléctrica más empleada es el titanato zirconato de plomo (PZT), entre las propiedades de los materiales piezocerámicos se encuentra la posibilidad de ser materiales rígidos y dúctiles, se utilizan como actuadores. Entre sus aplicaciones se encuentra la amortiguación de vibraciones o la detección de impactos, pinturas que actúan como un sensor de vibraciones y emisiones acústicas, como encendedores, teclados especializados para la industria, para aplicaciones médicas o de exterior, para micrófonos, altavoces, audífonos o en la producción de energía.

PALABRAS CLAVE

Piezoeléctrico, caracterización, plomo, energías renovables

ÍNDICE

Marco Teórico

1. Materiales cerámicos7
1.1.Estructura cristalina de los materiales cerámicos7-8
1.2.Elementos de simetría y piezoelectricidad
1.2.1. Factor de Goldshmidt9-10
1.3.Compuestos cerámicos representativos10
1.3.1. Titanato de bario $BaTiO_3$ 10
1.3.2. Titanato de bismuto10-11
1.3.3. Niobatos alcalinos11-12
1.4. Crecimiento de monocristales piezoeléctricos basados en relajadores13-14
1.5.Proceso de fabricación de las cerámicas14-17
1.6.Técnicas de preparación de cerámicas17-18
1.6.1. Método de estado sólido17-18
1.6.1.1.Consideraciones al usar el método por estado sólido19
1.6.2. Método Sol-Gel19
1.6.2.1.Etapas del método Sol-Gel19-21
1.6.2.2.Factores que influyen en la síntesis de compuestos por el
método sol-gel21-22
2. Materiales ferroeléctricos
2.1.Características23
2.1.1. Polarización espontánea23-24
2.1.2. Temperatura de Curie24

2.1.3. Ingeniería de dominio24
2.1.4. Consideraciones generales24-2
3. Propiedades eléctricas de los materiales25-2
3.1.Naturaleza de los portadores de carga26-2
3.2.Conductividad eléctrica2
3.3.Constante piezoeléctrica27-2
3.4. Materiales dieléctricos
3.5. Aplicaciones de los materiales piezoeléctricos
3.5.1. Estímulos de asistencia para la producción de hidrógeno en l
división del agua31-3
3.5.2. Células solares
3.5.3. Materiales de construcción
3.5.3.1.Tratamiento eléctrico en el cemento para mejorar la
piezoelectricidad
3.5.3.2.Desafíos de los materiales piezoeléctricos aplicados a la
cerámicas35-3
4. Técnicas de caracterización de materiales
4.1.Método cuasiestático o de Berlincourt3
4.2.Espectroscopia
4.2.1. Espectroscopia infrarroja
4.2.2. Espectroscopia de impedancia compleja
4.2.3. Ultravioleta
4.3.Difracción de Rayos X40-42

4.4.Resonancia magnética42-44
4.5.Microscopia Electrónica de Barrido44-45
4.6.Análisis térmico45-46
Objetivos47
Metodología47
Resultados y discusión47-52
Conclusiones
Referencias
ÍNDICE DE FIGURAS
Figura 1. Estructura ideal de la perovskita de óxido9
Figura 2. Ejemplo del proceso de fabricación de cerámicas con Pb (ZrxTil.x) O316
Figura 3. Proceso de sinterizado de cerámicas17
Figura 4. Diagrama que muestra el proceso de sinterización mediante el método de estado
sólido18
Figura 5. Proceso de sinterización mediante la técnica sol – gel
Figura 6. Factores que rigen el proceso Sol-gel22
Figura 7. Ciclo de histéresis para una perovskita ideal23
Figura 8. Funciones de un transductor piezoeléctrico28
Figura 9. Diagrama que muestra la capacitancia en un capacitor dieléctrico30
Figura 10. Celdas para medida de muestras en polvo
Figura 11. Diagrama que muestra el proceso de difracción de Rayos X42
Figura 12. Esquema de un espectrómetro RMN43
Figura 13. Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido45

Figura 14. Proceso de sinterizado de una muestra KNN5	51
ÍNDICE DE TABLAS	
Tabla 1. Monocristales piezoeléctricas de alta temperatura1	2
Tabla 2. Efecto del pH en el proceso de preparación Sol-gel	22

Tabla 4. Síntesis y técnicas de caracterización de cerámicas piezoeléctricas
--

Tabla 4. Principales propiedade	que analizan las técnicas de	e caracterización más empleadas52
---------------------------------	------------------------------	-----------------------------------

Marco teórico

1. Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos son materiales que vienen de diversas materias primas, estas se fabrican en forma de polvo o pasta, al someterlos a cocción sufren procesos fisicoquímicos que desarrollan sus propiedades.

1.1. Estructura cristalina de los materiales cerámicos

La perovskita es uno de los compuestos cerámicos más empleados en el desarrollo de materiales piezoeléctricos libres de plomo, fue descubierta en 1839 en Rusia por el mineralogista y químico alemán Gustav Rose, es un compuesto con la capacidad de combinar distintos elementos en sí mismo, lo que, le da la posibilidad de desarrollar múltiples propiedades físicas, estas dependen de las composiciones, el método de preparación y la síntesis que se lleve a cabo para producir la perovskita.

El desarrollo tecnológico ha orillado a los laboratorios a explorar distintos procesos de síntesis de una gran variedad de materiales de los que ya se tiene conocimiento para poder explotar al máximo sus propiedades y encontrarles nuevas aplicaciones.

La perovskita ha resultado de gran interés por los investigadores, debido a que posee una estructura formada por una red tridimensional de octaedros, la cual se puede adaptar a una gran cantidad de combinaciones de cationes mediante distorsiones en la orientación de la red de octaedros y dentro de los mismos, también poseen estructuras electrónicas en donde pueden comportarse tanto como materiales aislantes o conductores, como materiales ferromagnéticos, ferrimagnéticos y anti ferromagnéticos, son materiales multifuncionales que representan una gran ventaja al buscar sus aplicaciones en la ingeniería (Blanco, C. 2015).

Los materiales piezoeléctricos poseen la habilidad de actuar en dos direcciones, produciendo energía al aplicarles presión y producir vibraciones al aplicar voltaje, en el caso de lo segundo estás vibraciones pueden funcionar para accionar secuencias mecánicas, también puede usarse una combinación de ambas, a este fenómeno se le llama transducción electro-mecano-eléctrica, en aplicaciones directas se utilizan los materiales piezoeléctricos como acelerómetros, detonadores, encendedores, micrófonos, foto captadores, etcétera.

Para aplicaciones del efecto contrario se pueden implementar estos materiales como válvulas electromecánicas, cascos acústicos, zumbadores, altavoces y limpiadores ultrasónicos; finalmente para aplicaciones que incluyan tanto la generación de corriente como de fuerza mecánica se encuentran los sensores de flujo ultrasónico, filtros de ondas, líneas de retardo en televisores, transformadores y sistemas ecográficos (Fernández, J. 1993).

1.2. Elementos de simetría y piezoelectricidad

Todos los cristales pueden dividirse en 32 grupos que son subdivisiones de siete sistemas cristalinos básicos, en orden ascendente de simetría son: triclínico, monoclínico, ortorrómbico, tetragonal, romboédrico (trigonal), hexagonal y cúbico. De los 32 grupos 21 no poseen centro de simetría (no centro simétricos) y 20 de estos últimos son los piezoeléctricos (Liu, Z., Wu, H. & Ren, W. 2022).

El que no exista un centro de simetría determina la presencia de piezoelectricidad, esto es, si aplicamos un esfuerzo homogéneo en una estructura centro simétrica, el efecto del dipolo eléctrico se anula, por otra parte, si aplicamos el mismo esfuerzo a una estructura que carezca de centro de simetría, el resultado es asimétrico y obtenemos una cantidad vectorial tal como la polarización eléctrica, en este caso como resultado del esfuerzo se produce un dipolo eléctrico (polarización) (Liu, Z., Wu, H. & Ren, W. 2022).

La piezoelectricidad también presenta el fenómeno inverso, es decir, se deforman bajo la acción de fuerzas internas al ser sometidas a la acción de un campo eléctrico. El efecto piezoeléctrico es normalmente reversible: al dejar de aplicar el campo eléctrico las fuerzas que provocan la deformación desaparecen (Q. Xu. 2008).

La formula general de una perovskita es ABO_3 , A y B pueden ser diversos cationes metálicos, en la figura 1 se muestra la estructura ideal de una perovskita de óxido ABO_3 .



Figura 1. Estructura ideal de la perovskita de óxido.

Tomado de: Zenghui, L., Hua, W., Wei, R., & Zuo – Guang, Y. (2022) *Piezoelectric and ferroelectric materials: Fundamentals, recent progress, and applications.* Simon Fraser University, ELSEVIER.

1.2.1. Factor de Goldschmidt

La formación de una fase perovskita pura está en competición con otras fases, especialmente las fases pirocloro. Un criterio para determinar si la estructura perovskita se forma, es el factor de tolerancia propuesto por Goldschmidt (t).

$$t = \frac{r_A + r_0}{\sqrt{2}(r_B + r_0)}$$
 Ecuación 1

Donde r_{A-O} es la distancia interatómica entre el catión del sitio A y el oxígeno, así como r_{B-O} corresponde a la distancia entre el catión del sitio B y el oxígeno (Martienssen, W. & Hans Warlimont, H. 2005).

1.3. Compuestos cerámicos representativos

1.3.1. Titanato de bario BaTiO₃

El titanato de bario (BT) fue uno de los primeros materiales piezoeléctricos descubierto en la década de los 40's, aunque este material no tiene una constante piezoeléctrica muy alta, su permitividad si es alta, por lo que a menudo se utiliza para sintetizar soluciones sólidas libres de plomo en composiciones cercanas al límite de fase morfotrópico con lo que mejora su comportamiento dieléctrico y piezoeléctrico.

El BT exhibe una temperatura de Curie relativamente baja, por lo que no se han desarrollado aplicaciones piezoeléctricas con este material en los últimos años. La baja temperatura de Curie se presenta en el enfriamiento durante la transición de la fase cúbica para eléctrica a la fase tetragonal alrededor de 120°C, conforme disminuye la temperatura se presentan varias transiciones de fase estructurales.

Cada una de estas transiciones es dependiente de la temperatura y se conocen como transiciones de fase polimórfica, "polymorphic phase transition" (PPT), en contraste de la MPB, la cual es dependiente de la composición (Wada, S. 1999) (Zang, J. & Jo, W. 2014).

1.3.2. Titanato de bismuto y sodio

El titanato de bismuto y sodio, $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3(BNT)$, es un material dieléctrico que presenta la estructura cristalina tipo perovskita ABO_3 fue estudiado por Smolenski en 1961, quien encontró que era un material ferroeléctrico y piezoeléctrico excelente con elevada polarización remanente (Pr = 38 μ C/cm²). Sin embargo, presenta una polarización insuficiente y sus coeficientes

piezoeléctricos no se desempeñan como podría esperarse debido a su alto campo coercitivo, (por encima de 70 kV/cm) y su alta conductividad (Villafuente, M. 2016).

Otra característica encontrada por Smolenski fue que se trataba de un "nuevo ferroeléctrico de composición compleja", que ahora conocemos como ferroeléctrico relaxor (Smolensky, G. & Isupov, V. 1961).

Los respectivos estudios estructurales preliminares no explican de manera satisfactoria su estructura, de hecho, la determinación es relativamente reciente, en 2002, cuando Jones and Thomas encuentran que a temperatura ambiente presenta la simetría romboédrica y se transforma a tetragonal conforme se calienta (Jones, G. & Thomas, P. 2002) (Simons, H. 2011).

La propuesta de este material como piezoeléctrico se debe a su temperatura de despolarización, la cual se encuentra alrededor de los 325°C. En cuanto a las transiciones de fase, en el caso del BNT la simetría cúbica es estable arriba de 513°C, por debajo de esta temperatura aparece la fase tetragonal hasta aproximadamente 260°C, donde la estructura es romboédrica y se mantiene por lo menos hasta 5K. Esto repercute en las propiedades eléctricas, por debajo de 513°C el BNT exhibe un comportamiento ferroeléctrico, con una polarización no nula en ausencia de campo eléctrico.

A temperaturas superiores, la energía térmica hace que todas las posiciones de equilibrio del Ti⁴⁺ en la red con simetría cúbica, dejan paso a un comportamiento de tipo paraeléctrico (Jones, G. & Thomas, P. 2002).

1.3.3. Niobatos alcalinos

Desde el descubrimiento de la ferroeléctricidad en el niobato de potasio (KN), por Mathias en 1950, varias soluciones se formaron con KN y varios miembros del extremo incluyendo el NaNbO3 (NN). El KN se estudió extensamente y el principal interés es la formación de una MPB con el KN, de acuerdo con Shirane (Safari, A. & Abazari, M. 2010).

A partir de aquí, las composiciones basadas en el KNN fueron el foco de atención después del trabajo pionero de Saito, que muestra las propiedades piezoeléctricas moderadas del KNN modificado, comparados con el PZT4 a temperatura ambiente. La adición de LiTaO3 y LiSbO3 al sistema KNN dio como resultado una enorme mejora en el rendimiento piezoeléctrico de esta composición (Safari, A. & Abazari, M. 2010).

Los monocristales constituyen la mayor parte de los materiales piezoeléctrico de alta temperatura, desde el descubrimiento del cuarzo se han seguido desarrollando varios monocristales, en la tabla 1 se enlistan los más comunes junto con algunas de sus características más significativas.

Cristal	Estructura	Punto de fusión	Coeficiente piezoeléctrico
Cuarzo (Dióxido de	Trigonal con un grupo de 32		
Silicio) - SiO ₂	puntos, al calentarlo se vuelve	573 °C	2.31 pC/N
	hexagonal		
Turmalina	Tetragonal con el grupo de 3	1100 °C	1.8 pC/N
	puntos		-
Niobato de Litio -	Trigonal con el grupo de 3	1150 °C	9 pC/N
LiNbO ₃	puntos		1
Tantalato de Litio -	Trigonal con el grupo de 3	720 °C	26 pC/N
LiTaO ₃	puntos		I I I I
Tetraborato de Litio	Tetragonal de 4 puntos	917 °C	19.5pC/N
- LiTaO ₃			

Tabla 1. Monocristales piezoeléctricos de alta temperatura

Tomado de: Liu, Z., Wu, H. & Ren, W. (2022) *Piezoelectric and ferroelectric materials: Fundamentals, recent progress, and applications.* Xi'an Jiatong University.

1.4. Crecimiento de monocristales piezoeléctricos basados en relajadores

A continuación, se describen los métodos más comunes que se emplean en el crecimiento de los monocristales piezoeléctricos.

Método del flujo: Es un método adecuado para cultivar monocristales sin tensión con morfología bien desarrollada, consiste en la nucleación espontánea que se produce cuando se alcanza la sobresaturación al enfriar lentamente la solución a alta temperatura, el compuesto más utilizado es el óxido de plomo con aditivos como el óxido de boro como fundente, se utiliza este compuesto por su buena solubilidad para otros óxidos metálicos (Liu, Z., Wu, H. & Ren, W. 2022).

Método de crecimiento con solución de siembra superior: Su objetivo es controlar la nucleación mediante la introducción de un cristal semilla en la parte superior de la solución a alta temperatura para que el cristal crezca de manera epitaxial a su alrededor, es un método eficaz para el crecimiento de monocristales piezoeléctricos de mayor tamaño y mejor calidad, los monocristales basados en este método suelen presentar caras desarrolladas de forma natural, lo que facilita el corte y orientación de los cristales (Liu, Z., Wu, H. & Ren, W. 2022).

Método de crecimiento de cristales en estado sólido: Se trata de un método rentable para hacer crecer monocristales piezoeléctricos de gran tamaño, permite convertir las cerámicas de composición deseada en monocristales a partir de un crecimiento anómalo, se entierra un cristal semilla en el cuerpo policristalino con alta densidad y se recuece durante un tiempo determinado a temperatura de entre 100 °C y 200 °C por debajo de sus puntos de fusión (Liu, Z., Wu, H. & Ren, W. 2022).

Método Bridgman modificado: Se desarrollo para la producción en masa de monocristales piezoeléctricos basados en el relajador de gran tamaño y alta calidad, consiste en realizar una

consolidación direccional moviendo la masa fundida a través de la zona más fría del horno para que crezca el cristal desde el fondo del crisol (Liu, Z., Wu, H. & Ren, W. 2022).

1.5. Proceso de fabricación de las cerámicas

La selección de un material con las propiedades, características, el potencial para ser fabricado y convertido, de manera económica y con seguridad en un producto útil es un proceso complicado en el que se involucra el conocimiento de la relación estructura-propiedades-procesamiento, es por esto, que surge la importancia de conocer las características que buscamos para nuestros materiales y tener conocimiento de técnica de preparación que nos hará conseguir esas características de la manera más eficiente posible.

El procesamiento cerámico requiere de múltiples actividades que inician con la caracterización de las materias primas seleccionadas hasta el proceso de mecanizado del material para cumplir con la aplicación deseada. El control de cada etapa es indispensable porque, las propiedades finales del material dependen en gran medida de la composición y microestructura del material, a su vez depende del procesamiento cerámico, dicha dependencia surge de la memoria de procesamiento que consiste en que las heterogeneidades y defectos de cada etapa se mantendrán y podrán generarse en las siguientes etapas por lo que se podrán externar en el material final limitando sus propiedades y futura aplicación.

Como se mencionó anteriormente, es importante identificar al desarrollo de nuevos materiales como un proceso de etapas donde es crucial contar con una secuencia de pasos bien definida para poder conseguir las propiedades que buscamos, estas se pueden dividir de la siguiente manera: diseño, síntesis y estudio de estructura y propiedades y aplicaciones. El diseño y la síntesis se deben trabajar en conjunto desde la investigación previa teniendo en cuenta la posible aplicación, se debe elaborar de manera minuciosa y siempre teniendo control de cada paso para que tenga una buena secuencia.

En cuanto al proceso de síntesis dependerá de cada investigador y de lo que quiera conseguir con el desarrollo del nuevo material, en cuanto a los materiales sólidos policristalinos destacan el método cerámico en el que se emplean altas temperaturas y distintas atmósferas y el proceso de sol-gel que no requiere temperaturas tan altas (Salvador, M. 2018).

El siguiente paso es darle seguimiento a la reacción química ocurrida durante la síntesis y hacer la caracterización de la estructura obtenida, para ello se pueden emplear diversas técnicas dependiendo de los equipos disponibles. En la actualidad, la difracción de Rayos X es la técnica más empleada; consiste en irradiar la muestra con radiación X de una longitud de onda adecuada que suele coincidir con las distancias y tamaños atómicos. Los patrones de difracción son interpretados mediante análisis matemáticos tal como el análisis Rietveld, esto nos permite identificar características estructurales y la disposición de los momentos magnéticos de espín de los cationes que tienen conducta magnética (Blanco, C. 2015).

Hay tres factores clave que deben ser controlados en el polvo crudo para que se reproduzcan las características piezoeléctricas de manera exitosa, estas son: la forma de las partículas, la distribución del tamaño de las partículas y la uniformidad de la composición.

En la figura 2 se muestra la preparación de polvos de Pb (ZrxTi1-x) O₃ como ejemplo de la preparación de las cerámicas, primero se pesan los polvos, después se mezclan y se calcinan, luego se trituran y se muelen en polvos finos, finalmente se agrega PbO y la muestra se calcina (Uchino, K., 2017).

Es importante aclarar que para la mayoría de los compuestos cerámicos se sigue el mismo procedimiento, este proceso es el más sencillo y con el que mejor se conservan las propiedades de los materiales, además de que no requiere instrumentos demasiado sofisticados lo que vuelve aún más sencilla su aplicación.



Figura 2. Ejemplo del proceso de fabricación de cerámicas con Pb (ZrxTil.x) O3. Tomado de: *Manufacturing Methods for Piezoelectric Ceramic Materials*. The Pennsylvania State University. United States. Uchino, K. 2017.

Un factor para tener en consideración al trabajar con cerámicas piezoeléctricas es que vienen de sistemas complejos de soluciones sólidas, la fluctuación de la composición entre las partículas es muy importante al igual que su pureza, por lo que, se consideran otras técnicas como la hidrolisis, al mezclar alcóxidos metálicos en alcohol en una proporción apropiada añadiendo agua se produce alcohol y óxido metálico o hidrato metálico, este método puede producir polvos muy finos y de muy alta pureza.

El método de sinterización se sigue de la siguiente manera: después de moldear la forma deseada con el polvo, este se calcina a una temperatura alta, el someter la mezcla a tan alta

temperatura elimina los poros y aumenta la densidad de la cerámica. En la figura 3 se muestra el proceso de sinterizado y como pasa de tener una forma granulosa a formar los cristales (Uchino., K. 2017).



Figura 3. Proceso de sinterizado de cerámicas.

Tomado de: *Manufacturing Methods for Piezoelectric Ceramic Materials*. The Pennsylvania State

University. United States. Uchino, K. 2017.

1.6. Técnicas de preparación de cerámicas

1.6.1. Método de estado sólido

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener composición variable. Al igual que los cristales dopados, las soluciones sólidas pueden ser de dos tipos: soluciones solidas sustitucionales, donde el átomo o ion se introduce directamente en la red sustituyendo a otro átomo o ion de la misma carga; o las soluciones sólidas intersticiales, donde la especie ocupa un sitio que normalmente está vacío y no se extraen átomos o iones de la red (West, A. 2014).

A partir de estos dos tipos básicos, se derivan un número considerable de soluciones sólidas más complejas, pudiendo ocurrir que una solución sólida presente ambos tipos, al sustituir iones de diferente carga o crear sitios vacantes (West, A. 2014).

El método de estado sólido es la técnica empleada tradicionalmente al preparar materiales en estado sólido, se producen compuestos estables termodinámicamente. En este método se ponen en contacto los reactivos sólidos que previamente se mezclan en un mortero o en un molino de bolas y luego se calientan a temperatura altas para que se inter-difusionen (Askeland, D. 1998). En la figura 4, se muestran las etapas de la técnica de sinterización mediante el estado sólido, la sinterización se define como el proceso de formar y compactar un material mediante presión y calor.



Figura 4. Diagrama que muestra el proceso de sinterización mediante el método de estado sólido

1.6.1.1. Consideraciones al usar el método por estado sólido

Al preparar una cerámica los reactivos que se utilizan deben ser tratados previamente, va desde seleccionar el tamaño de los compuestos a utilizar los reactivos alternativos que originan el requerido *in situ*, así como el conocimiento previo de los mismos para predecir las reacciones que se pueden producir. (Faraldos, M. & Goberna, C. 2011).

Seleccionados los reactivos es necesario definir el proceso de mezclado, para muestras pequeñas se puede utilizar mortero y para cantidades grandes de muestras se pueden utilizar dispositivos mecánicos como molinos de bolas mezcladoras (Faraldos, M. & Goberna, C. 2011).

El tratamiento térmico influye en la dependencia que puede tener la forma en la que se presentan los reactivos y su reactividad, temperatura y tiempo, aumento de la velocidad de reacción mediante incremento de la temperatura y la estabilización de estados de óxidos de cationes mediante atmósferas controladas. (Faraldos, M. & Goberna, C. 2011).

1.6.2. Método sol – gel

Es la preparación de materiales cerámicos a partir de la reacción que tiene un sol que se transforma en un gel y la remoción de solventes, un sol es una dispersión de partículas en un líquido con un tamaño de 1 a 100 nm, este tamaño le permite mantenerse en suspensión. El sol se puede hacer a partir de la hidrólisis de componentes orgánicos o inorgánicos como nitratos o alcóxidos, puede consistir en partículas densas de óxido o grupo polimétricos, por otro lado, un gel es un sólido que tiene al menos dos fases, la fase líquida está atrapada e inmovilizada por la fase sólida (Chem, E. 1990).

1.6.2.1. Etapas del método sol-gel

Hidrólisis. Está etapa comienza con una mezcla de alcóxido metálico y agua en un solvente, la reacción ocurre cuando un ion hidroxilo se une con el átomo metálico, cuando el alcóxido

reacciona con el agua, el grado de hidrólisis depende de la cantidad de agua y catalizador presente (Ledezma, 2007).

Por lo general la hidrólisis se lleva a cabo fácilmente cuando se incrementa la densidad de carga en el material, el número de iones metálicos unidos por un ligante hidroxo u oxo y el número de hidrógenos que contiene el ligante.

Condensación. En esta etapa los grupos alcoxi reaccionan con grupos hidroxi formando durante la hidrólisis metaloxanos, estas reacciones ocurren de manera simultánea, la condensación puede proceder de dos mecanismos nucleofílicos dependiendo de la coordinación del material.

Gelación. Este proceso ocurre cuando el sol se convierte en un gel que puede soportar una tensión elástica, en esta etapa no hay energía de activación que pueda medirse, el cambio es gradual a medida que las partículas se interconectan entre sí, las siguientes etapas del proceso dependen de la estructura inicial del gel húmedo formado en la reacción durante la gelación (Hench, L. 1990). *Secado y calcinación*. Para que pueda utilizarse el gel se debe secar mediante la extracción de todo el líquido, para esto se puede aplicar la evaporación del solvente o la extracción supercrítica del solvente para los geles secos, las temperaturas de calcinación pueden ir de los 200°C a los 1000°C, dependiendo de la aplicación final de los catalizadores sintetizados, durante el proceso de calcinación se produce la des hidroxilación con lo que los compuestos remanentes que estaban unidos químicamente al óxido metálico son removidos produciendo defectos estructurales que dan lugar a los sitios activos del catalizador (Ledezma, 2007).

En la figura 5 se ejemplifica el proceso de sinterización mediante la técnica sol – gel. Como se mencionó anteriormente, el primer paso es disolver la parte metálica o el alcóxido en un solvente, después se agrega agua y un ácido o base para que ocurra la hidrólisis y la mezcla se condense

20

formando el gel y finalmente, se pasa a al proceso de secado o evaporado para obtener la sinterización.



Figura 5. Proceso de sinterización mediante la técnica sol – gel

Tomado de: *Síntesis, caracterización y aplicación de compuestos cerámicos del tipo M*Ti*O* (*M*=*Li*+, *Na*+, *K*+) *como agentes foto catalíticos*. Universidad Autónoma de Nuevo León. Ortega, W. 2003.

1.6.2.2. Factores que influyen en la síntesis de compuestos por el método sol-gel.

La estructura del gel y las características finales de los compuestos dependen de cómo evolucionen la hidrólisis y la policondensación. La proporción de agua con respecto al alcóxido influye de modo decisivo en la forma de polimerización en el desarrollo de cadenas poliméricas y en las posibilidades de conformación del gel (Ortega, W. 2003).

El pH del medio es decisivo por la influencia que ejerce en la cinética de polimerización y en la estructura del gel, el mecanismo de las velocidades de las reacciones de hidrólisis y policondensación de los alcóxidos son diferentes para distintos valores de pH. En la tabla 2 se muestra el efecto que tiene el pH en las muestras, es importante considerar este factor ya que de él dependen las propiedades que tendrá la muestra sinterizada (Ortega, W. 2003).

Tipo de solución	Efecto
Disoluciones ácidas	La velocidad de hidrólisis es proporcional a la concentración de ácido,
	alcóxido y agua.
Disoluciones básicas	La velocidad es proporcional a la concentración de la base y alcóxido.
En medio alcalino	La hidrólisis puede no ser completa y la policondensación ocurre en forma repentina formándose partículas de menor tamaño
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

Tabla 2. Efecto del pH en el proceso de preparación Sol-gel

del tipo MaTiO- (M=Li, Na, K) como agentes fotocataliticos. Universidad Autónoma de Nuevo León.

Tomado de: Ortega, W. (2003). Síntesis, caracterización y aplicación de compuestos cerámicos

El proceso de sinterización mediante sol-gel involucra etapas en la que pueden influir factores externos o reacciones dentro de las mismas etapas que pueden afectar la muestra, estas son detalladas en la figura 6.



Figura 6. Factores que rigen el proceso Sol-Gel.

2. Materiales ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos poseen una polarización espontánea eléctrica que se puede revertir al aplicarle un campo eléctrico, al revertir la polarización se genera un ciclo de histéresis que tiene una polarización de saturación P_{sat} a valores grandes de campo y la polarización espontánea remanente P_o es el valor que adquiere cuando el campo eléctrico es cero (Gallo, W. 2019).

En la figura 7 se muestra un ciclo ideal de histéresis, se muestran dos valores posibles de P_o a campo cero y el campo coercitivo E_c que se puede definir como el campo mínimo necesario para que se invierta la polarización, la forma del ciclo depende del tipo de muestra y las condiciones de contorno (Gallo, W. 2019).



Figura 7. Ciclo de histéresis para una perovskita ideal.

Tomado de: *Caracterización de Materiales Ferroeléctricos en Frecuencias de Microondas*. Universidad EAFIT. Medellín, Colombia. Gallo, W. 2019.

2.1. Características

2.1.1. Polarización espontánea

De entre los 20 grupos puntuales que presentan piezoelectricidad, 10 presentan un eje de rotación único, pero no tienen ningún espejo perpendicular a éste. A lo largo de este eje único, la disposición atómica en un extremo es diferente del extremo opuesto. A estos cristales se les conoce

como cristales polares, debido a que muestran polarización espontánea. Un cristal que exhibe polarización espontánea se puede ver como una estructura formada por iones positivos y negativos. En un intervalo de temperatura, estos iones están en sus posiciones de equilibrio, en las que la energía libre del cristal es un mínimo y el centro de carga positivo no coincide con el centro de carga negativo (Q, Xu. 2008).

2.1.2. Temperatura de Curie

Uno de los factores a considerar al sinterizar materiales piezoeléctricos es la temperatura de Curie, se define como la temperatura a la que el material ferroeléctrico experimenta la transición de fase, pasa de una fase ferroeléctrica de baja temperatura a una fase paramagnética con el cambio de temperatura volviéndolos en materiales piezoeléctricos al cambiar sus propiedades magnéticas (Liu, Z., Wu, H. & Ren, W. 2022).

En el caso de un ferroeléctrico normal, la ferroeléctricidad desaparece por encima de la llamada temperatura de Curie. Por arriba de esta temperatura se dice que se encuentra en estado paraeléctrico, el cristal adopta la simetría cúbica, donde la influencia de los dipolos coincide en el centro y por lo tanto se anula. (Q, Xu. 2008).

2.1.3. Ingeniería de dominio

La respuesta piezoeléctrica en ferroeléctricos consiste en contribuciones intrínsecas y extrínsecas, el primero se origina en el efecto piezoeléctrico lineal del desplazamiento de la red, el segundo se refiere al cambio de dominio y el movimiento de la pared de dominio, que generalmente domina la mejora de la piezoelectricidad para una cerámica a granel. (Gong, W. & Wang, K. 2019).

La respuesta estructural de las películas delgadas piezoeléctricas a los campos eléctricos aplicados es indispensable para entender sus propiedades físicas, se observa una asimetría en la

deformación estructural considerando la carga de atrapamiento en la interfaz y el efecto de sujeción inducido por el crecimiento epitaxial. (Thery, V. Bayart, A. & Francois, J. 2015).

2.1.4. Consideraciones generales

Tamaño, se requiere un tamaño cristalino relativamente grande para realizar la ferroeléctricidad, la tecnología de película delgada con un grosor nanométrico puede ser susceptible a conseguir una buena ferro electricidad, sin embargo, no parece haber buenos resultados de conducción cuando se trabaja con materiales más pequeños al nanómetro (Callister., W. y Rethwisch, D., 2010).

El tamaño del grano influye de manera que a medida que los granos se vuelven más finos, bajo el mismo campo eléctrico, el valor absoluto de la deformación disminuye y la histéresis se vuelve más pequeña. Los límites del grano fijan de cierta manera las paredes del dominio y no les permiten moverse con facilidad, por otro lado, la disminución del tamaño de grano puede hacer que la transición de fase del cristal se mucho más difusa.

En los materiales piezoeléctricos libres de plomo los límites de fase dependen de la composición y de la temperatura, por lo que se considera que tienen un límite de fase polimórfico en el que se pueden inducir diferentes límites de fases mediante distintas composiciones químicas como puede ser la sustitución iónica, el dopaje, la formación de soluciones sólidas binarias o terciarias, etcétera (Callister., W. y Rethwisch, D., 2010).

A medida que se hace más pequeño la deformación máxima disminuye monótonamente, cuando es menor a 1.7 micrómetros, la histéresis se reduce, con la disminución del tamaño de grano las paredes del dominio ferroeléctrico se vuelven más difíciles de formar en el grano y la contribución de la rotación del dominio a la cepa se vuelve más pequeña (Callister, W. y Rethwisch, D., 2010).

3. Propiedades eléctricas de los materiales

Propiedades que describen el comportamiento eléctrico basándose en cómo reacciona un material a un campo eléctrico. La resistencia eléctrica indica una reacción de oposición al paso de la corriente eléctrica, en el material se manifiesta una inercia a que los electrones fluyan por efecto de un campo eléctrico, por el contrario, se le llama conductividad eléctrica al paso de la corriente eléctrica a través del material (Valencia, A. & Vergara, E. 2004).

La electrostricción es una de las propiedades que tienen los materiales piezoeléctricos, es la deformación mecánica que se produce bajo la aplicación de un campo eléctrico, esta suele ser muy leve y tiene la particularidad de que la deformación suele ser mucho mayor para un valor dado del campo eléctrico como por una inversión en la dirección de deformación cuando el campo eléctrico se invierte.

El efecto electroóptico consiste en el reacomodo a nivel atómico que ocurre ante la presencia de un campo eléctrico en un material, esto provoca cambios en sus propiedades ópticas, lo podemos observar cuando un haz de luz incide sobre él y se muestran dos rayos uno ordinario y otro extraordinario, estos son perpendiculares entre sí y tienen diferentes velocidades, se pueden propagar en direcciones diferentes dependiendo de la orientación del material.

No podemos hablar de piezoelectricidad sin mencionar la ferroelectricidad, los materiales que poseen este efecto presentan una polarización, aunque no estén cerca del campo eléctrico. Poseen al menos dos estados de orientación que se pueden intercambiar con la influencia de un campo eléctrico externo y cuya única diferencia es el vector de polarización. Como lo podremos observar más adelante, los materiales piezoeléctricos se preparan empleando la temperatura de Curie para la cual el comportamiento eléctrico se mantiene frente al comportamiento térmico por lo que los polos se alinean en la misma dirección y sentido (Fernández, J, 1993).

3.1. Naturaleza de los portadores de carga

Se consideran tres portadores de carga, el electrón, los huecos electrónicos que representan la ausencia de un electrón en una nube de electrones teniendo una carga positiva en relación con su entorno y los iones, si es anión es portador de carga negativa y si es catión es portador de carga positiva. Los materiales piezoeléctricos suelen trabajar con los iones ya que son los conductores dentro de las cerámicas (Valencia, A. & Vergara, E. 2004).

3.2. Conductividad eléctrica

Para efectos prácticos de esta investigación sólo se tomarán como referencia cuatro clasificaciones de conductividad eléctrica, la primera será la de los materiales conductores, está se encuentra presente en metales y aleaciones, tiene altos valores de conductividad que a su vez se ve afectada por la temperatura, la composición, las imperfecciones a nivel atómico, los mecanismos de endurecimiento y procesamiento.

Los semiconductores extrínsecos cuyas propiedades son estables en función de la temperatura y pueden ser controlados usando implantaciones de iones o difusión de impurezas como dopantes o adulterantes, estos pueden ser clasificados en semiconductores de tipo n y de tipo p, en el primer caso los electrones tienen una mayor presencia que los huecos electrónicos y en el segundo caso los huecos tienen una mayor presencia que los electrones.

La tercera clasificación es la de los materiales con conductividad dieléctrica que solo afecta a la microestructura relacionada con la capacidad del material para almacenar una carga eléctrica.

Finalmente, los materiales piezoeléctricos dan una respuesta eléctrica a la aplicación de una presión mecánica y también puede hacer lo contrario, es decir, al recibir señales eléctricas pueden generar presión (Shackelford, J. 2005).

27

3.3. Constante piezoeléctrica

Es la polarización generada por unidad de tensión mecánica aplicada a un material piezoeléctrico o la deformación mecánica experimentada por un material piezoeléctrico por unidad de campo eléctrico aplicado, se mide en m/V o C/N, este fenómeno se ejemplifica con más detalle en la figura 8 (Gómez, A. 2018).



Figura 8. Funciones de un transductor piezoeléctrico, a) efecto directo en el que la presión genera un cambio de voltaje y b) efecto inverso en el que la aplicación de voltaje cambia la polarización del material modificando su espesor.

Tomado de: Manufacturing Methods for Piezoelectric Ceramic Materials, Uchino, K. 2017, The Pennsylvania State University. United States.

El tensor que describe el esfuerzo aplicado, T que representa la fuerza por unidad de superficie y S que describe la deformación relativa del sólido se relacionan por c, los coeficientes de rigidez, por lo que:

$$T = c * S$$
 Ecuación 2

El comportamiento dieléctrico de un sólido se describe por su tensor permitividad dieléctrica, ε, que relaciona el vector de campo eléctrico E con el vector de desplazamiento, D, el sólido se polariza siguiendo:

$$D = \varepsilon * E$$
 Ecuación 3

Este tipo de materiales tienen una relación causa-efecto entre los fenómenos mecánicos y eléctricos, la polarización está en función del campo eléctrico aplicado y los esfuerzos mecánicos, por lo que se describe su comportamiento en la ecuación 4, donde d es el tensor de coeficientes piezoeléctricos.

$$D = {}_{\epsilon} * E + d * T$$
 Ecuación 4.

El efecto inverso se puede describir mediante la ecuación 5, el tensor del efecto piezoeléctrico inverso y "s" es el tensor de electricidad. La interpretación física del fenómeno piezoeléctrico se relaciona con la deformación producida a nivel atómico. es decir, mediante el desplazamiento de los iones que conforman la estructura cristalina, es un fenómeno anisótropo por lo que depende de la dirección espacial en relación con los ejes del cristal. Para que una estructura cristalina sea sensible al efecto piezoeléctrico tiene que presentar mínimo un eje polar. (Hippel, V. 1995).

$$S = (d^*) (E) + (s)(T) d^*$$
 Ecuación 5

3.4. Materiales dieléctricos

Estos materiales se consideran dieléctricos debido a su baja conductividad, lo que significa que las cargas eléctricas no se pueden mover libremente en su interior, sin embargo, que un material no posea cargas libres no significa que no responda a la acción de un campo electromagnético, todo lo contrario, estos materiales presentan diferente respuesta eléctrica dependiendo si la estructura gana o pierde elementos de simetría (Martienssen, W. & Hans Warlimont, H. 2005). Como

acabamos de ver, la estructura determina la relación entre las fuerzas electrostáticas, y como se verá más adelante, el carácter ferroeléctrico o paraeléctrico.

Para definir algunos términos que utilizaremos, resulta útil el ejemplo del capacitor, el cual es un dispositivo capaz de almacenar carga eléctrica. Consiste en dos objetos conductores (generalmente placas u hojas) colocados uno cerca de otro, pero sin que estén en contacto, cuando a través del capacitor se aplica un voltaje conectando cada placa del capacitor a una terminal de la batería, como en la figura 6 las dos placas rápidamente quedan cargadas: una placa adquiere carga negativa y la otra una cantidad igual de carga positiva.

Cada terminal de batería y la placa del capacitor conectado a ella están al mismo potencial; en consecuencia, todo el voltaje de la batería aparece a través del capacitor. Para un capacitor dado, la cantidad de carga Q que adquiere cada placa es proporcional a la magnitud de la diferencia de potencial V entre ellas:

Q=CV Ecuación 6

Donde la constante de proporcionalidad C, en la ecuación 6, se conoce como la capacitancia del capacitor, está dada en coulomb por volt, y a esta unidad se le llama farad (F). Los capacitores comunes tienen capacitancia en el rango de 1 pF a 103 µF (Hejazi, S. 2013).

La capacitancia C en general no depende de Q ni de V. Su valor depende sólo del tamaño, forma y posición relativa de los dos conductores, y es específica del material que los separa. Para un capacitor de placas paralelas, cuyas placas tienen área A y están separadas una distancia d de aire como se muestra en la figura 9, la capacitancia está dada por:

$$C = \varepsilon_0 \frac{A}{d}$$
 Ecuación 7



Figura. 9. Diagrama que muestra la capacitancia en un capacitor dieléctrico Tomado de: *Ferroelectric/relaxor crossover in compositionally disordered perovskites*, 2006, Samara, G. & Ventirini, E.

Donde ε_0 es la permitividad en el vacío ($\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \frac{F}{m}$), a su vez la permitividad relativa ε_r , es la razón entre permitividad para un capacitor con un dieléctrico entre sus placas y la permitividad para el mismo arreglo sin material entre éstas, $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ (Samara, G. & Venturini, E. 2006).

Cuando se aplica un voltaje alterno, la carga almacenada presenta una componente real (en fase) y otra imaginaria (fuera de fase), causadas por las corrientes de fuga o la absorción dieléctrica. La pérdida se expresa como la razón entre el componente fuera de fase y el componente en fase, se le conoce como factor de disipación, pérdida dieléctrica o tangente de pérdidas tan δ , en la notación MKS tan $\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$, donde ε'' es la componente imaginaria y ε' es la componente real de la permitividad compleja $\varepsilon^* = \varepsilon' - \varepsilon''$ (Samara, G. & Venturini, E. 2006).

La causa de que la capacitancia se incremente considerablemente al introducir un material dieléctrico entre los electrodos es el desplazamiento eléctrico $D(c * m^{-2})$, de las cargas dentro del material dieléctrico, que resulta de sumar a las cargas almacenadas en este entorno, lo que se conoce como el efecto de polarización (P) (Samara, G. & Venturini, E. 2006).

$$D = E_{\varepsilon 0} + P = E_{\varepsilon \varepsilon 0}$$
 Ecuación 8

Donde D es el desplazamiento dieléctrico (C/m²) y E es el campo eléctrico aplicado (V/m).

3.5. Aplicaciones de los materiales piezoeléctricos

Los materiales piezoeléctricos libres de plomo pueden son considerados una herramienta tecnológica capaz de superar problemas medioambientales y energéticos tales como la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, el uso de fuentes de energía no renovables y la escasez de estas, la contaminación visual, etc.

3.5.1. Estímulos de asistencia para la producción de hidrógeno en la división del agua

Se ha investigado la producción de hidrógeno en la división del agua mediante estímulos de asistencia a través de una reacción fotoelectroquímica, el proceso inicia cuando la energía de los fotones es absorbida cerca de la superficie del semiconductor, a continuación, se describe a más detalle el desarrollo de este proceso en el que se aplican los materiales piezoeléctricos (Yan, X., Li, G., & Wang, Z. 2020).

Consiste en la transición de energía solar a energía del hidrógeno en respuesta a la iluminación, a continuación, se describe el proceso a través del cual se produce la reacción fotoelectroquímica:

- 1. La energía de los fotones se absorbe cerca de la superficie del semiconductor.
- Los electrones en la banda de valencia saltan a la banda de conducción y la banda de valencia pierde electrones formando vacantes con cargas positivas.
- Los pares e⁻ y h⁺ fotogenerados se separan y migran a la superficie del material liberando oxígeno.
- Algunos fotoelectrones y huecos se recombinan y desaparecen liberando energía en forma de radiación electromagnética

Los electrones y agujeros foto inducidos realizan dos semi reacciones de las que se obtiene al mismo tiempo hidrógeno y oxígeno en la superficie del semiconductor, la brecha de banda es

mayor que la energía que necesita el sistema de división de agua, el potencial redox es de 1.23 V y está contenido en la banda de valencia y de conducción (Yan, X., Li, G., & Wang, Z. 2020).

Se aplica asistencia ultrasónica a nanopartículas de $BaTiO_3$ y ZnO para generar hidrógeno, dicho campo debe tener un rango de frecuencia apropiado porque afecta directamente la superficie especifica activa y a la tasa de recombinación de los portadores foto inducidos, cuando la frecuencia de onda de vibración está cerca de la frecuencia natural de un sistema físico se alcanza la tasa máxima de generación de hidrógenos, al quitar la asistencia se detiene la producción de hidrógeno (Yan, X., Li, G., & Wang, Z. 2020).

3.5.2. Células solares

Se utiliza el campo de polarización piezoeléctrica para modificar la estructura de la barrera en la interfaz bajo la estimulación del campo externo, los portadores generados se separan eficazmente y se mejora el rendimiento de la célula solar, se estudiaron las células solares de ZnO con unión p-n y contacto metal-semiconductor en presencia del efecto piezoeléctrico (Yan, X., Li, G., & Wang, Z. 2020).

Para el potencial piezoeléctrico, tanto la magnitud como la polaridad de la tensión externa pueden sintonizar el voltaje de circuito abierto, el efecto piezoeléctrico causado por la tensión externa puede controlar la separación de las cargas en la interfaz lo que resulta en una mejora de la eficiencia.

Para identificar la influencia del efecto piezofotónico en los dispositivos fotovoltaicos se aplicó la tensión de compresión sobre ellos, la célula solar de puntos cuánticos de ZnO muestra un rendimiento mayor mediante la inducción de polarización piezoeléctrica en la interfaz de hetero unión, alcanzando una eficiencia de 4% bajo una tensión de compresión del 0.25% mejorando aproximadamente en un 30%, esta mejora se debe a la ampliación de la región de agotamiento a

través de la redistribución de carga inducida por la polarización piezoeléctrica (Yan, X., Li, G., & Wang, Z. 2020).

Los materiales piezoeléctricos pueden aumentar la eficiencia de las celdas fotovoltaicas, ya que usando el campo de polarización se puede modificar la estructura de la barrera en la interfaz del material bajo la estimulación del campo externo donde los foto generadores se separan mejorando el rendimiento de la célula solar, el voltaje de circuito abierto de la célula solar es regulado mediante el ajuste de las cargas de polarización inducidas por tensión cerca de la interfaz de unión, por lo que, el efecto piezotrónico a través del potencial piezoeléctrico inducido por deformación puede ajustar la banda de energía cerca de la interfaz mejorando el rendimiento del dispositivo (Yan, X., Li, G., & Wang, Z. 2020).

Bajo la tensión de compresión, el aumento de las propiedades de los dispositivos fotovoltaicos se debe a la reducción de la altura de la barrera en la interfaz de unión debido a las cargas de polarización piezoeléctrica afectadas por la modificación de la banda, en comparación con la condición de deformación cero con una eficiencia de la célula solar de punto cuántico de casi el 3,1%, esta eficiencia alcanzó aproximadamente el 4,0% con una deformación compresiva de 0,25%, mejorando aproximadamente un 30%. La mejora de la eficiencia en la interfaz de ZnO / PbS se debe principalmente a la extensión de la región de agotamiento en PbS a través de la redistribución de carga inducida por polarización piezoeléctrica (Yan, X., Li, G., & Wang, Z. 2020).

3.5.3. Materiales de construcción

Su funcionamiento consiste en utilizar la energía mecánica que proviene de las vibraciones estructurales del entorno en forma de energía eléctrica que alimenta los dispositivos electrónicos asociados.

Los sensores basados en materiales piezoeléctricos pueden insertarse en el material de construcción para que las estructuras de los edificios puedan llevar a cabo la detección en tiempo real, el cemento es capaz de producir corriente eléctrica cuando se aplica una fuerza de compresión, dicha corriente aumento de forma no lineal cuando se incrementa el esfuerzo de compresión y disminuye cuando hay una carga sostenida, bajo una carga cíclica la mayor intensidad de la corriente eléctrica se encuentra en el primer ciclo de carga y se reduce de manera gradual en los siguientes ciclos de carga, este comportamiento se explica por la redistribución del agua en el cemento (Chen, J, Qiu, Q. & Han, Y. 2019).

La presencia de piezoelectricidad en la pasta de cemento endurecida se asocia con el movimiento de iones libres y moléculas de agua dentro del producto de cemento hidratado bajo carga.

El aumento del contenido de agua en la pasta de cemento hidratada beneficia la actividad del movimiento iónico bajo tensión resulta en un mayor flujo de corriente, al no ser un material cristalino el efecto piezoeléctrico no es lo suficientemente fuerte, para mejorar el efecto piezoeléctrico algunos investigadores han estudiado el uso de fibras de carbono cortas en el cemento (Chen, J, Qiu, Q. & Han, Y. 2019).

3.5.3.1. Tratamiento eléctrico en el cemento para mejorar la piezoelectricidad.

A pesar de que la piezoelectricidad del material de cemento se puede mejorar al agregar aditivos, estos pueden disminuir el grado de hidratación por la sustitución parcial del cemento, se han realizado estudios sobre el uso del tratamiento térmico para mejorar la piezoelectricidad del cemento (Chen, J, Qiu, Q. & Han, Y. 2019).

Aunque sea una técnica prometedora presenta problemas en la aplicación real por la dificultad de controlar las condiciones térmicas a gran escala y la limitación de polarizar sólo las pequeñas

35

porciones del sistema material, por lo que se siguen investigando otras técnicas como la alteración de los alineamientos atómicos/moleculares del material, se basa en aplicar tratamiento eléctrico externo a la pasta de cemento durante el proceso de curado (Chen, J, Qiu, Q. & Han, Y. 2019).

3.5.3.2. Desafíos de los materiales piezoeléctricos aplicados a las cerámicas

1. Es necesario aumentar la densidad de potencia de salida

2. Distinguir la energía mecánica de las condiciones de trabajo, es decir, optimizar los materiales piezoeléctricos y los diseños de los hornos para una mejor adaptación a las condiciones ambientales.

3. Mejorar la estabilidad a largo plazo, la resistencia mecánica y la estabilidad química de los nano generadores.

4. Optimizar los diseños estructurales de los edificios para una conversión electromecánica más eficiente.

Aunque la aplicación de los materiales piezoeléctricos ha resultado prometedora, aun se necesita continuar investigando para mejorar la eficiencia energética, la fiabilidad estructural, la durabilidad y la viabilidad económica de los materiales piezoeléctricos en diversas condiciones (Chen, J, Qiu, Q. & Han, Y. 2019).

4. Técnicas de caracterización de los materiales

4.1. Método cuasiestático o de Belincourt

Es un método para medición de propiedades eléctricas directas, es decir, la generación de una carga al aplicar una fuerza mecánica; permite la obtención del parámetro piezoeléctrico d33. Consiste en aplicar una pequeña fuerza oscilante a una frecuencia baja al material y medir la carga que aparece en la superficie (Barrios, A. 2017).

Se buscan coeficientes d33 elevados para aplicaciones tales como dispositivos móviles o de vibración. En cuanto a materiales compuestos con propiedades piezoeléctricas será necesario modificar la muestra cuidando que dicha propiedad no se pierda, para ello se puede aplicar una deformación al compuesto transformándolo en una película delgada o una fibra para determinar la señal eléctrica mediante electrodos conectados a la muestra. También se puede hacer aplicando un voltaje externo y observar la respuesta de deformación mecánica en la muestra determinando el efecto piezoeléctrico inverso (Caceres, W. 2019).

4.2. Espectroscopía

La espectroscopia es la interacción entre la radiación electromagnética y la materia para definir la estructura y la concentración de los componentes químicos de una muestra, para aplicar esta técnica se debe medir la absorción, la emisión o la dispersión de energía en determinados rangos del espectro electromagnético.

4.2.1. Espectroscopía infrarroja

Esta presenta una longitud de onda de 0.78 a 1000 µm, las regiones del infrarrojo se pueden dividir en cercanas, medias y lejanas. Funciona gracias a la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja, cada molécula dependiendo de las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas. (Faraldos, M. & Goberna, C., 2011).

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares se explican asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros (Faraldos, M. & Goberna, C., 2011).

Para interaccionar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación, solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interaccionar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. (Faraldos, M. & Goberna, C., 2011).

Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación (Faraldos, M. & Goberna, C., 2011).

4.2.2. Espectroscopía de impedancia compleja

La espectroscopia de impedancias se emplea en la caracterización de materiales monocristalinos, policristalinos y amorfos aplicando campos eléctricos alternos en el intervalo de 100 a 107 Hz. Con esta técnica se puede determinar tanto propiedades globales, como contribuciones separadas que provengan de diferentes regiones del material, analizando la respuesta tanto del interior como de la frontera de grano, o de la interfaz electrodo-muestra. Con esto, se estudian los procesos de polarización microscópicos (Fernández, J. & De Frutos, J. 2003).

Particularmente en los sólidos policristalinos, las propiedades de transporte se ven fuertemente afectadas por la microestructura y el espectro de impedancia generalmente incluye características que se relacionan con esta, a partir de un modelo idealizado de componentes eléctricos discretos, utilizando para esto un circuito equivalente que represente los procesos físicos que ocurren y relacionándola con la respuesta del elemento microestructural que la produce. (Fernández, J. & De Frutos, J. 2003)

4.2.3. Ultravioleta

Se puede utilizar para cuantificación de diferentes tipos de materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos, está técnica se usa para monitorear el crecimiento de películas delgadas nanoestructuradas cultivadas a través de técnicas como Langmuir – Blodgett y evaporación térmica al vacío.

Cuando un material transparente es irradiado con una radiación electromagnética, parte de la energía es absorbida por los átomos y moléculas del material, que pasan de un estado de más baja energía a un estado de mayor energía. La absorción en las diferentes regiones del espectro electromagnético produce diferentes transiciones energéticas (Faraldos, M. & Goberna, C., 2011).

Los instrumentos espectroscópicos que se usan son similares, lo aspectos que los hacen diferentes es: una fuente de energía estable, selector de longitud de onda, recipiente de muestra, detector de radiación, dispositivo de procesamiento y lectura de señales. Para el análisis espectroscópico se necesita una radiación constituida por una estrecha longitud de onda, la señal de salida ideal sería una radiación de una longitud única o frecuencia, no existe ningún selector de longitud de onda que se aproxime al caso ideal, se obtiene una distribución de longitudes de onda, hay dos tipos de selectores: los filtros y los monocromadores (Faraldos, M. & Goberna, C., 2011).

Los sólidos pueden analizarse formando una pastilla por prensado de una pequeña cantidad de muestra con KBr y colocándolas en la trayectoria del haz como se muestra en la figura 10, para muestras de superficie rugosa o en polvo se utiliza el accesorio de reflectancia difusa. Sirve para la identificación de sustancias disueltas, determinación de concentraciones, longitud de onda de máxima absorción, análisis de multicomponentes, análisis de la constante de formación de un complejo en disolución, la relación molar metal-ligando, determinación de equilibrios y constantes de disociación, etc. (Faraldos, M. & Goberna, C., 2011).



Figura. 10. Celdas para medida de muestras en polvo

Tomado de *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Segunda Edición. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, por Faraldos, M. y Goberna, C. 2011.

4.3. Difracción de Rayos X

Presenta una longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos, su intervalo de onda comprende desde 10^{-6} nm hasta 10 nm, en la espectroscopia convencional se limita a 0.01 nm a 2.5 nm. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación que tiene como resultado la difracción que da lugar a un patrón de intensidades que se puede interpretar según la ubicación de los átomos en el cristal por medio de la ley de Bragg que define que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie, la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde se vuelve a dispersar una fracción, esto ocurre con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm (Alarcón, J.).

Este fenómeno corresponde esencialmente a un proceso de interferencia entre el electrón fotogenerado y la onda secundaria producida por dispersión parcial en los átomos cercanos, sobre

la contribución de naturaleza atómica correspondiente al borde de absorción, se extienden una serie de ondulaciones progresivamente amortiguadas para energías del fotón incidente crecientes (Alarcón, J.).

La realización de un experimento requiere, en primer lugar, la preparación de la muestra, además de su prensado, ello implica el cálculo del coeficiente de absorción atómico. La cantidad mínima de muestra estaría limitada a aquella que presente un salto o borde de absorción mayor a 0.05 unidades, la muestra es inducida en una celda de tratamientos en aquellas ocasiones que requieren tener controlada la temperatura, presión y/o atmósfera circundante, debido al desorden vibracional, los experimentos deben realizarse a temperaturas de nitrógeno líquido o inferiores (Shackelford, J., 2005).

Es el único método analítico capaz de proporcionar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, cada sustancia cristalina cuenta con un diagrama de difracción único y se pueden comparar con diagramas de muestras desconocidas para determinar su identidad y composición química. Requisitos para este tipo de difracción: el espaciado entre las capas de átomos sea el mismo que la longitud de onda de la radiación y los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular (Shackelford, J., 2005).

La difracción de rayos X se utiliza para estudiar los cambios de polarización, las transiciones de fase o las deformaciones estructurales en materiales piezoeléctricos, ya sea en forma de monocristal o cerámicas, utilizan la deformación de la red y el desplazamiento resultante de las reflexiones de Bragg, este cambio inducido por un campo eléctrico externo permite una medición directa del efecto piezoeléctrico en el material, este proceso se puede observar la figura 11. (Thery, V. Bayart, A. & Francois, J. 2015)



Figura 11. Diagrama que muestra el proceso de difracción de rayos X.

Tomado de Difracción de Rayos X. Grieseler, R. 2019.

4.4. Resonancia magnética

Esta técnica comenzó a explorarse en 1950 con la comercialización de los espectrómetros, en este método los núclidos son sometidos a un campo magnético externo en donde absorben radiación en el orden de las radiofrecuencias. En la figura 12 se muestra un esquema del espectrómetro más empleado en la actualidad, la información se recolecta de las señales de absorción en los núcleos, está técnica es empleada principalmente en el campo farmacéutico, sin embargo, sus aplicaciones también llegan al desarrollo de baterías (Garrido. R., Vélez. H. & Vérez. V., 2013).



Figura 12. Esquema de un espectrómetro RMN.

Tomado de *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Segunda Edición. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, por Faraldos, M. y Goberna, C. 2011.

Se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos con campos magnéticos, la interacción de estos con el campo magnético externo produce la separación de los niveles de energía, estando cada nivel asociado a una orientación diferente del momento respecto al campo magnético (Garrido. R., Vélez. H. & Vérez. V., 2013).

La irradiación de la muestra con un campo de radiofrecuencias produce la transición entre niveles de energía consecutivos y la modificación de la orientación de la magnetización respecto al campo magnético. La interacción de los momentos con los campos magnéticos creados por otros átomos produce una modificación de los niveles de energía la cual produce variaciones en la posición y forma de las líneas que componen el espectro de resonancia, lo que hace posible identificar el entorno ocupado por los átomos en el interior del sólido (Shackelford, J., 2005).

Existen dos métodos: el primero es la técnica de irradiación continua y el segundo método es la técnica de impulsos. El estudio mediante está técnico de muestras tratadas térmica o químicamente, permite analizar las modificaciones producidas a nivel microscópico durante estos tratamientos, en algunos casos este análisis permite averiguar los mecanismos de formación de otros materiales (Shackelford, J., 2005).

En los materiales amorfos se puede analizar el tipo de coordinación de los átomos, así como el grado de polimerización tetraédrico existente en bastantes compuestos, en materiales cristalinos se puede determinar el número de sitios cristalográficos y la distribución de las situaciones isomórficas en ciertas disoluciones sólidas (Shackelford, J., 2005).

4.5. Microscopia electrónica de barrido

Podemos considerar a la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) como un canal de comunicación entre un objeto y el observador, la información que se obtiene es función de los distintos procesos físicos de interacción del haz de electrones de alta energía con dicho objeto.

Requiere de muestras mucho más pequeñas que las demás técnicas dando información de áreas mucho menores, la mayor interacción de los electrones con la materia nos permite observar fenómenos de difracción muy débiles como intensidades difractadas difusas debidas a la presencia de orden a corto alcance, líneas y planos de intensidad difusas debido a defectos extensos en dos dimensiones, reflexiones satélites por modulaciones estructurales conmensurables o inconmensurables, etcétera, es mucho más eficiente cuando se combina con otras técnicas.

La técnica de MEB, se basa en el sistema óptico de reflexión, el objeto se ilumina frontalmente, siendo los haces reflejados los responsables de la información final. En el microscopio el haz pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. La figura 13 describe el funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (Shackelford, J., 2005).



Figura 13. Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido.

Tomado de *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Segunda Edición. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, por Faraldos, M. y Goberna, C. 2011.

4.6. Análisis térmico

Análisis térmico diferencial: se usa para caracterizar las propiedades químicas superficiales de catalizadores, está basada en la adsorción química de un gas sobre un sólido y la posterior desorción mediante un aumento progresivo de la temperatura. La energía de interacción adsorbatosuperficie está en el intervalo de 40-800 kJ/mol, es una energía del orden de la que se requiere para la formación de enlaces. El gas adsorbato debe ser capaz de interaccionar químicamente con la superficie, esta técnica permite determinar el tipo de centros activos que posee un determinado sólido y su cantidad (Shackelford, J., 2005).

Grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia o de sus productos de reacción en función de la variación de temperatura mientras la sustancia se somete a un

programa de temperatura controlado, se deben cumplir tres condiciones para su uso: debe medir una propiedad física, la medida tiene que venir expresada como función de la temperatura y la medida debe hacerse empleando un programa controlado de temperatura. Esta técnica se puede combinar con otro tipo de técnicas no térmicas como la espectroscopia infrarroja, la espectrometría de masas, etcétera (Shackelford, J., 2005).

Es un método de análisis cuantitativo que se aplica en la descomposición térmica de materiales inorgánicos, orgánicos o poliméricos, corrosión de metales en distintas atmósferas a elevadas temperaturas, reacciones de estado sólido, calcinación y tostado de minerales, determinación de humedad, contenido en volátiles o cantidad de cenizas, etc. Los factores que dependen de las características de la muestra bajo estudio son los siguientes: el tamaño de partícula de la muestra, la densidad de empaquetamiento, su conductividad térmica y capacidad calorífica, su grado de cristalinidad, los cambios de volumen durante el proceso, la cantidad de muestra utilizada y el efecto diluyente (Shackelford, J., 2005).

Objetivos

Aplicar la investigación documental a través del análisis de fuentes documentales especializadas para comparar las principales técnicas de caracterización de materiales piezoeléctricos libres de plomo.

Identificar la relación que existe entre la preparación de los materiales piezoeléctricos y su eficiencia para convertir energía a través de distintas técnicas de sinterización de materiales cerámicos.

Resaltar el alcance que pueden tener los materiales piezoeléctricos libres de plomo en diversas aplicaciones para proyectos de energías renovables.

Metodología

Se sigue una metodología de investigación del tipo documental cuyo procedimiento implica el seguimiento, organización, sistematización y análisis de documentos electrónicos sobre el tema de caracterización de materiales piezoeléctricos libres de plomo.

Como criterios de búsqueda se incluyeron los siguientes descriptores: piezoeléctrico, coeficiente piezoeléctrico, caracterización, técnica, temperatura, libre de plomo y conductividad.

Una vez recolectada la información se hizo el análisis para identificar las técnicas de caracterización empleadas, los compuestos que se analizaron, la temperatura de tratamiento del material, el lugar en donde se hizo el estudio y el parámetro piezoeléctrico, finalmente se hizo un análisis de los datos más relevantes para identificar las ventajas y desventajas que cada técnica puede tener en cada compuesto.

Resultados y discusión

Se recolecto información de diversos artículos donde se estudian compuestos cerámicos piezoeléctricos, dicha información se sintetizó en la tabla 3, en donde se muestra lo más relevante, como: el compuesto químico, la temperatura de fusión, la técnica empleada para su síntesis, el

parámetro o coeficiente piezoeléctrico y el lugar en donde se realizó cada investigación con el fin de obtener una perspectiva más amplia de en qué punto se encuentran los materiales piezoeléctricos como una alternativa a otros materiales y otras técnicas de conversión de energía.

Los tres factores que afectan el parámetro o coeficiente piezoeléctrico, son: a) la temperatura a la que se prepara la mezcla, los materiales que resisten más cambios de temperatura y temperaturas más altas son los que suelen tener mejores resultados de conversión de energía, esto es porque tienen una buena conductividad no solo calorífica sino también eléctrica; b) el compuesto empleado y c) su método de preparación, esta determinaran la resistencia mecánica, la cual es esencial ya que muchas de sus aplicaciones requieren que los materiales sean sensibles y soporten fuerzas externas para generar energía.

Finalmente tenemos las técnicas de caracterización nos permiten preparar la muestra y analizar sus propiedades y nos da la oportunidad de modificarla lo suficiente para obtener un mejor parámetro piezoeléctrico, en este estudio se encontró que la técnica más empleada es la de Difracción de Rayos X y la microscopia electrónica de barrido.

Fórmula química	Temperatura	de síntesis	Técnicas de caracterización	Parámetro piezoeléctrico	Lugar	Referencia	
KNN	850°C	Estado sólido	Resonancia magnética	142 pC/N	China	Liao, Q., Li. G., & Tao, H. (2019).	
Na _{0.5} K _{0.5} NbO ₃	850°C	Estado sólido	Prensado en caliente Por plasma de chispa	142 pC/N	China	Li, Z., Sun, H., & Liu, X. (2020)	
Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	980°C	Estado sólido	Difracción de rayos x	180 pC/N	China	Chung, T. (2018)	

Tabla 3. Síntesis y técnicas de caracterización de cerámicas piezoeléctricas

m/

MEB

(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ — BaTiO ₃	185°C	Estado sólido	Difracción de rayos X	147 pC/N	China	Qiumei, W., Zhu. M., Zheng, M., & Hou, Y. (2020)
(K, Na)NbO ₃	343°C	Estado sólido	Difracción de rayos X Microscopia electrónica de barrido	246 pC/N	Iraq	R. Mahdi, Al. Bahnam, N & Ajeel, A. (2020)
(Ba _{0.85} Ca _{0.15})(Zr _{0.1} Ti _{0.9})O _{3.} BCZT	1450°C	Estado sólido	Difracción de rayos X	421 pC/N	India	 V. Madhu, J. Paul & D. Das. (2021)
(Na _{0.47} Bi _{0.47} Ba _{0.06})TiO ₃	1200°C	Estado sólido	Difracción de rayos X	96 pC/N	China	Han-li Lian, Xiao- jing Shao & Xiao- ming Chen (2018)
BiAlO ₃	200°C	Sol-gel	Difracción de rayos X	109 pC/N	India	Badole. M, Dwivedi. S, & Pareek, T. (2020)
$(Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3) - 0.07BaTiO_3$	980°C	Estado sólido	Difracción de rayos X	180 pC/N	China	Chung. T. H. (2018)
Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ (BNT)	1500°C – 1250°C	Sol gel	Microscopia electrónica de barrido	120 pC/N	China	Chung. T, Sun. H, & Wen, R. (2018)
(Ba _{0.9} Ca _{0.05})0.88Bi _{0.075} TiO ₃	1250 °C	Estado sólido	Difracción de Rayos X	31.1 pC/N	Francia	Zaghouene, H. Khemakhe, H. & Simon, A. (2012)

BaTiO ₃	1300 °C	Sol-gel	Difracción de Rayos X	50 pC/N	Francia	Thery, V. Bayart, A. & Francois, J. (2015)
$K_{0.4}Na_{0.6}Nb_{0.96}Sb_{0.04}O_3 - x(Bi_{0.45}Sm_{0.5})$	268 °C	Estado sólido	Difracción de rayos X	508 pC/N	China	Caiyun, S., Jian, M., & Juan, W. (2020)
KNN con Fe_2O_3	343 °C	Estado sólido	Difracción de rayos X	246 pC/N	Iraq	Mahdi, R. & Janan, N. (2020)
Na _{0.5} K _{0.5} NbO ₃	860 °C	Prensado en caliente asistido por presión	Difracción de rayos X	146 p/C	China	Zongxin, L. & Huajun, S. (2020)
(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ – BaTiO ₃	434 °C	oscilatoria Estado sólido	Difracción de Rayos X	187 p/C	China	Qiumei, W. & Mankang, M. (2020)

En la figura 14 se muestra un diagrama que ejemplifica uno de los métodos de síntesis más utilizados en los artículos que fueron presentados en la tabla 3. Como ejemplo se presenta el proceso de sinterizado de la muestra de KNN, dicho esquema sigue el proceso de síntesis mediante estado sólido, en donde, la reacción se lleva a cabo hasta después de someter la mezcla a una temperatura por encima de los 1000°C. De manera general se siguen los mismos pasos: selección del reactivo, molienda de la muestra, mezcla de los reactivos, secado, compactado, calcinado y sinterizado (Palacio, L. 2004).

Selección y molienda

Los polvos que contienen: K2CO3, Bi2O3, Nb2O5, Sb2O3, Na2CO3, ZrO2 y HfO2 fueron molidos en una molienda de bolas utilizando alcohol como medio durante 24h.



Compactado

La muestra se mezcla con aglutinante de alcohol polivinilico y después los polvos fueron compactados en forma de discos de 10 x 5 mm



Secado

Las muestras fueron secadas y calcinadas durante 6h a 850°C.



Calcinado

Se obtuvo KNNS-BNZH mediante el sinterizado de discos en los que el aglutinante de alcohol polivinilico fue calcinado a 1070-1090°C.

Corte de muestras

Se cortaron y pulieron las siguientes muestras: placas de modo de espesor, varillas longitudinales, placas de modo de corte y barras transversales.





Aplicación de electrodos

Se pulverizaron electrodos de oro en las superficies de las muestras.

Campo eléctrico

Las muestras se apilaron a temperatura ambiente en aceite de silicona durante 5 minutos utilizando un campo eléctrico de 40 kV/cm.



Figura 14. Proceso de sinterizado de una muestra KNN

Tomado de: Full characterization for material constants of a promising KNN-based lead-free

piezoelectric ceramic. Ceramics International Elsevier. China. Liao, Q. 2019.

La caracterización de materiales es el procedimiento mediante el cual se estudian las propiedades morfológicas y funcionales de determinadas sustancias, su objetivo es conocer información importante sobre los compuestos que se analizan, en la tabla 4 se mencionan las propiedades que analizan las principales técnicas de caracterización empleadas para el estudio de materiales piezoeléctricos de acuerdo con la información recopilada en la tabla 3.

Tabla	4.	Principales	propiedades	que	analizan	las	técnicas	de	caracterización	más
emplea	adas	8								

Técnica	Propiedades que analizan		
Resonancia	Entorno ocupado por los átomos en el interior del material		
magnética	Modificaciones producidas a nivel microscópico		
	Mecanismo de formación de los materiales		
	• En los materiales amorfos puede analizar el tipo de coordinación de		
	los átomos y su grado de polimerización		
	• En materiales cristalinos puede determinar el número de sitios		
	cristalográficos y la distribución de las situaciones isomórficas en		
	ciertas disoluciones solidas		
Difracción de	• Proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre los		
rayos X	compuestos cristalinos presentes en un sólido		
	Los cambios de polarización		
	• Las transiciones de fase o las deformaciones estructurales en los		
	materiales		
Microscopia	• Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases		
electrónica de	• Identificar la composición de superficies y el tamaño de grano		
barrido	• Valoración del deterioro de los materiales		
	• Determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos		
	Identificación del tipo degradación		

Conclusiones

Podría decirse que todas las propiedades que puede tener un material se definen desde que se seleccionan los compuestos hasta que estos son procesados dándonos como resultado el nuevo material que queremos obtener, los materiales piezoeléctricos no son la excepción a esta afirmación, no es coincidencia que se trabaje con elementos similares, que, aunque se modifiquen las dosis permanecen sus propiedades.

Entre los elementos más empleados se encuentran: titanato de bario, titanato de bismuto y sodio, niobatos alcalinos y el litio, estos poseen estructuras no centro simétricas que les permiten tener polarización y altos puntos de fusión con los que se pueden sintetizar para lograr las transiciones de fase necesarias para conseguir una mejor polarización.

El factor de acoplamiento electromecánico determina la eficiencia de conversión de energía de un material piezoeléctrico en donde se mide la impedancia eléctrica que se define como la resistencia de un cuerpo al paso de corriente, este valor a su vez es determinado por la longitud y configuración del material, características que se obtienen al sinterizar los materiales, las técnicas de sinterización más empleadas en la actualidad son la de estado sólido y la técnica mediante solgel, la técnica que se escoja dependerá los instrumentos con los que se cuente y los elementos a sinterizas.

Para poder tener una idea más clara de las propiedades que se obtienen de los materiales piezoeléctricos al aplicar ciertas técnicas de caracterización en ciertos compuestos es con el coeficiente piezoeléctrico, el parámetro piezoeléctrico nos indica el campo eléctrico generado por el material por unidad de presión mecánica, es decir, los materiales que logren un mayor coeficiente tienen más posibilidades de ser útiles para diversas aplicaciones.

Pueden ser materiales de construcción con los que se pretende generar energía aprovechando las vibraciones, en células solares aumentando su capacidad de producir energía o al implementarlas en la producción de energía mediante la transformación química del hidrógeno, o en aplicaciones más comunes como la amortiguación de vibraciones o detección de impactos, teclados industriales, micrófonos, altavoces o audífonos, etc.

Es claro que aún queda un largo camino por recorrer en cuanto a la aplicación de este tipo de materiales en energías renovables, debido a que a pesar de ser compuestos que se han investigado y aplicado desde los 80's estos estaban diseñados con elementos como el plomo, dañinos para el medio ambiente y para los seres humanos, por lo que no solo se volvió una necesidad el buscarles nuevas aplicaciones sino también el buscar nuevos compuestos que brindaran las mismas o mejores propiedades con mayores coeficientes piezoeléctricos.

Hoy en día contamos principalmente con compuestos derivados del titanato de bario, niobato de potasio y sodio, óxido de titanio entre otros y con laboratorios que nos permitan obtener parámetros piezoeléctricos elevados abriendo la posibilidad de implementar estos materiales en proyectos de energías renovables implementándolos como sustituto de las células solares de silicio, en proyectos de pavimentos vehiculares que buscan utilizar el movimiento de los automóviles para producir energía o como materiales de construcción en turbinas eólicas para aprovechar la fuerza del viento en su estructura y no solo en las aspas.

La gran cantidad de información con la que contamos refleja la importancia de no solo continuar experimentando con nuevos compuestos y aplicaciones sino también de recopilarla y verificarla para poder tomar mejores decisiones y tener un camino más claro en cuanto a la técnica de sinterización más fiable o la técnica de caracterización con la que obtendremos más información relacionada a las propiedades que queremos obtener con nuestro nuevo material, nos permite

entender de una manera más clara todas las implicaciones y los fenómenos que se ven involucrados cuando queremos desarrollar nuevos materiales cerámicos con propiedades piezoeléctricas.

Referencias

Alarcón, J. (200) Técni	cas de caracterización de materiales cerámicos. (Química de Materiales
Cerámicos.	Recuperado	de:
https://www.uv.	es/~uimcv/Castellano/ModuloMatCeramicos/Unida	ad%203.pdf

- Alarcón, J. (2006) *Química de Materiales Cerámicos*. Dirección de Internet: https://www.uv.es/~uimcv/Castellano/ModuloMatCeramicos/Unidad%202.pdf
- Alarcón, J. (2002). *Introducción a la química de los materiales cerámicos*. Química de Materiales Cerámicos.

https://www.uv.es/~uimcv/Castellano/ModuloMatCeramicos/Unidad%201.pdf

- Askeland, D. (1998). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Tercera edición. International Thomson Editores.
- Badole, M, Dwivedi, S & Pareek, T. (2020). Significantly improved dielectric and piezoelectric properties of BiAlO3 modified potassium bismuth titanate lead-free ceramics. Materials
 Science & Engineering ELSEVIER. Dirección de internet: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114749
- Barrios, A. (2017). Síntesis y propiedades piezoeléctricas de la solución sólida BNT-BKT.
 Universidad Nacional Autónoma de México. Dirección de Internet: https://www.academia.edu/33710132/UNIVERSIDAD_NACIONAL_AUT%C3%93NO
 MA DE M%C3%89XICO S%C3%ADntesis y_propiedades_piezoel%C3%A9ctricas_ de_la_soluci%C3%B3n_s%C3%B3lida_BNT_BKT
- Blanco, C. (2015). *Hablemos de Perovskitas*. Bitácora Digital. Universidad Nacional de Córdoba.Facultad de Ciencias Químicas.

- Caceres, W. 2019. Síntesis in situ de BaTiO3 sobre fibras de carbono para la obtención de compuestos poliméricos con propiedades piezoeléctricas. Centro de Investigación en Química Aplicada. Dirección de Internet: https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/614/1/Tesis%20MTP%20Wi lliams%20Caceres%203%20sep%202019.pdf
- Caiyun, S., Jian, M., & Juan, W. (2020). *Coexistence of excellent piezoelectric performance and high Curie temperature in KNN-based lead-free piezoelectric ceramics*. Journal of Alloys and Compounds. China
- Callister, W. y Rethwisch, D. (2010). *Materials science and engineering an introduction*. 8va edición. Editorial Wiley, MA, USA. P.P.
- Carreño, L. (2021). *Temperatura de Curie*. NETZSCH Análisis & Ensayo website: <u>https://www.netzsch-thermal-analysis.com/es/commercial-testing/glosario/temperatura-</u> <u>de-curie/</u>
- Chung T., Sun H. y Wen R. (2018). Low-temperature-sintered Bi0.5Na0.5TiO3-based lead-free ferroelectric ceramics with good piezoelectric properties. Ceramics International Elsevier (en línea) Vol. 44, No. 4. Dirección de internet: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217326676?via%3Dihub
- Chen, J, Qiu, Q. & Han, Y. (2019). Piezoelectric materials for sustainable building structures: Fundamentals and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier. China.
- Faraldos, M. & Goberna, C. (2011). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Segunda Edición. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid.

- Fernández, J. & De Frutos, J. (2003). Introducción a la electrocerámica, primera ed., Fundación Rogelio Segovia, Ed. Madrid.
- Fernández, J. (1993). Materiales cerámicos ferroeléctricos y sus aplicaciones. Departamento de electroquímica. Instituto de cerámicas y vidrio. pp. 5 – 15.
- Garrido. R., Vélez. H. & Vérez. V. (2013) Resonancia magnética nuclear: nuevas aplicaciones en la cuantificación y la evaluación de intermediarios de vacunas basadas en polisacáridos.
 Recuperado de: http://scielo.sld.cu/pdf/vac/v22n1/vac07113.pdf
- Gómez, A. (2018). Diseño de un Sistema de energy harvesting basado en piezoeléctricos. Universidad de Alcalá.
- Gong, W. & Wang, K. (2019). Technology transfer of lead-free (K, Na) NbO3-based piezoelectric ceramics. Materials Today, ELSEVIER. Vol.29. Páginas. 37 – 48. Dirección de Internet: <u>https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.04.016</u>
- Han-li Lian, Xiao-jing Shao and Xiao-ming Chen. (2018) Structure and electrical properties of Ca2+-doped (Na0.47Bi0.47Ba0.06) TiO3 lead-free piezoelectric ceramics. Ceramics International, <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.180</u>
- Hench, L. (1990). The sol gel process. Chem. Rev.
- Hejazi, S. (2013). Acoustic and electrical properties of bismuth sodium titanate-based materials.Hippel, A. (1995). Dielectric Materials and Applicatons.
- Jones, G. & and P A Thomas, P. (2002). Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted disorted perovskite compound Na0.5Bi0.5TiO3. Acta Crystallogr., vol. B, no. 58, p. 168.
- Ledezma, S. (2007). *Combustión catalítica de cloroetileno empleando zirconia dopada con lantano, manganeso y hierro*. Universidad Autónoma de Nuevo León. pp. 20-22.

- Landín, P. (2013). *Materiales cerámicos: propiedades, clasificación y obtención*. from Blogspot.com website: <u>http://pelandintecno.blogspot.com/2013/02/materiales-ceramicos-</u> propiedades.html
- Liao, Q. (2019). Full characterization for material constants of a promising KNN-based lead-free piezoelectric ceramic. Ceramics International Elsevier (en línea) Vol. 46, No. 5. Dirección de internet.

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884219331876?via%3Dihub

- Liu, Z., Wu, H. & Ren, W. (2022). Piezoelectric and ferroelectric materials: Fundamentals, recent progress, and applications. Xi'an Jiaotong University. Elsevier. China.
- Mahdi, R. & Janan, N. (2020). *High-performance (K, Na) NbO3-based binary lead-free piezoelectric ceramics modified with acceptor metal oxide*. Ceramic International 46. Iraq.
 Dirección de internet.

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884220316072?via%3

- Madhu, J. Paul & D. Das. (2021). *Synthesis and aging behavior study of lead-free piezoelectric BCZT ceramics*. Chemical Physics Letters ELSEVIER. Dirección de Internet: <u>Synthesis</u> and aging behaviour study of lead-free piezoelectric BCZT ceramics - ScienceDirect
- Martienssen, W. & Hans Warlimont, H. (2005) *Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Primera ed. Berlin: Springer.
- Molina, J. Fernández, J. y Cases, F. Scanning electrochemical microscopy for the analysis and patterning of graphene materials: A review. Ceramic International Elsevier (en línea) Vol 222, 2016. Dirección de internet: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379677916303496?via%3Dihub

- Ortega, W. (2003). Síntesis, caracterización y aplicación de compuestos cerámicos del tipo MaTiO- (M=Li, Na, K) como agentes fotocataliticos. Universidad Autónoma de Nuevo León. pp. 26-35. Dirección de Internet: <u>http://eprints.uanl.mx/1401/1/1020148409.PDF</u>
- Palacio, L. (2014). Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición." Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. Núm. 32, pp. 51-61. Dirección de Internet: <u>https://www.redalyc.org/pdf/430/43003205.pdf</u>
- Qiumei, W. & Mankang, M. (2020) High piezoelectric properties above 150 °C in (Bi0.5Na0.5)TiO3-Based lead-free piezoelectric ceramics. Materials Chemistry and Physics 249.DireccióndeInternet:

https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058420303424?via%3Dihub

- Q. Xu. (2008) Structure and electrical properties of (Na0.5Bi0.5)1-x Ba x TiO3 ceramics made by a citrate method. J. Electroceram., vol. 21, no. 1, pp. 617-620.
- Rodriguez, J. (1993). *Síntesis de polvo de BaTiO3 por mecanoquímica*. Boletín de la Sociedad Española de cerámica y vidrio. Departamento de física. Universidad de Cauca. pp. 177 – 188.
- Safari, A. & and Abazari, M. (2010). Lead-free piezoelectric ceramics and thin films. Ultrasonics, Ferroelectrics and Frecuency Control, vol. 57, no. 10, pp. 2165-75.
- Samara, G. & Venturini, E. (2006). *Ferroelectric/relaxor crossover in compositionally disordered* perovskites. Phase Transit., vol. 79, no. 1-2, pp. 21-40.
- Schwarz, J. (1995). *Methods for preparation of catalytic materials*. Chemical Reviews. Núm. 95, pp. 477-451.
- Shackelford, J. (2005). Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros. 6ta edición. Editorial Pearson Education. Madrid España. P.P.

- Simons, H. (2011). Electric-field-induced strain mechanisms in lead-ree 94%Bi1/2Na1/2TiO3-6%BaTiO3 Appl. Phys. Lett., vol. 98, p. 082901.
- Smith, W. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. Cuarta edición, McGrawHill. <u>https://sistemamid.com/panel/uploads/biblioteca/2014-08-14_07-37-</u>07108627.pdf
- Smolensky, G. & Isupov, V. (1961). New Ferroelectrics of complex composition IV. Sov. Phys. Solid State, vol. 2, pp. 2651-2654.
- Supriya, S. (2015). Estudio de fases simples y binarias en BNT puro y dopado con cerio Na0,5Bi (0.5-x) CexTiO3. Boletín de la Sociedad Española de cerámica y vidrio. pp. 225-230. <u>https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0366317515001193?via%3Dihub</u>
- Uchino, K. (2017). *Manufacturing Methods for Piezoelectric Ceramic Materials*. The Pennsylvania State University. United States.
- Valencia, A. & Vergara, E. (2004) Evaluación de propiedades Eléctricas y ópticas de materiales moleculares de metales de transición. Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (en línea) Dirección de Internet: https://repositorio.tec.mx/bitstream/handle/11285/631991/33068000959812.pdf?sequencee=1
- Villafuerte-Castrejon, M. (2016). Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Chalenge," Materials, vol. 9, no. 1, p. 21.
- Wada, S. (1999). Enhanced piezoelectric property of barium titanate single crystals with engineered domain configurations. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 38, no. 9 B, pp. 5505-5511.

- West, A. (2014). *Solid State Chemistry and Its Applications*, 2nd ed. Chichester: John Wiley and Sons.
- Yan, X., Li, G., & Wang, Z. (2020). Recent progress on piezoelectric materials for renewable energy conversion. Nano Energy ELSEVIER. Dirección de Internet: https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105180
- Yuhuan, X. (1991). *Ferroelectric Materials and Their Applications*, North-Holland, Ed. Los Angeles: Elsevier Science Publishers B.V.
- Zaghouene, H., Khemakhe, H. & Simon, A. (2012) X-ray diffraction, dielectric, pyroelectric, piezoelectric and Raman spectroscopy studies on (Ba0.95Ca0.05)0.8875Bi0.075TiO3 ceramic. Ceramics International. pp. 3135-3139 Francia.
- Zenghui, L., Hua, W., Wei, R., & Zuo Guang, Y. (2022) Piezoelectric and ferroelectric materials: Fundamentals, recent progress, and applications. Simon Fraser University, ELSEVIER.
- Zang, J. & Jo, W. (2014). Bi1/2Na1/2TiO3-BaTiO3 based thick-films capacitors for hightemperature applications," Journal of the European Ceramic Society, vol. 34, no. 1, pp. 37-43.
- Zongxin, L. & Huajun, S. (2020). *High performance lead-free Na0.5K0.5NbO3 piezoelectric ceramics obtained via oscillatory hot-pressing*. Ceramics International 46. China. Dirección de Internet: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.191</u>