

Tesista: Mauro César Difeo

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

Tema: Desarrollo de dispositivos piezoeléctricos a partir de cerámicos libres de plomo

Director de tesis: Leandro A. Ramajo

Co-directora: Miriam S. Castro

Lugar de Trabajo: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-CONICET-UNMdP)

Fecha de Defensa: 12 de agosto de 2024

Jurados:

Dra. Nora Pellegrini (IFIR, UNR - CONICET)

Dr. Gustavo Suárez (CETMIC, UNLP-CONCIET)

Dra. Josefina Ballarre (CDS, INTEMA, UNMdP-CONICET)

RESUMEN

Esta tesis explora el desarrollo y la caracterización de materiales cerámicos ferroeléctricos y piezoeléctricos libres de plomo basados en los sistemas $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ y $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$, con un enfoque particular en su aplicación para el almacenamiento y recolección de energía. A lo largo del trabajo, se examinan diversas composiciones y se comparan metodologías de incorporación de aditivos para optimizar sus propiedades.

En particular, se obtuvieron cerámicos piezoeléctricos pertenecientes a los sistemas $0,95(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ (BNT-5BT) y $0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ (BZT-5BCT) para la generación y acumulación de energía, analizando tanto la influencia de diferentes aditivos (CuO , Nb_2O_5 y ZrO_2), como el efecto de la morfología (disco o placa) de los elementos piezoeléctricos. En la síntesis de las fases deseadas se empleó el método de reacción en estado sólido, con una etapa de activación mecanoquímica de los reactivos, y las muestras sinterizadas se caracterizaron estructural y microestructuralmente. También se evaluaron las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas junto con una implementación numérica y experimental del sistema de generación de energía.

En el primer capítulo se discuten los principios fundamentales de los materiales ferroeléctricos, centrándose especialmente en los materiales relaxores y su transición de fase difusa de un estado ferroeléctrico a uno de relaxor. Se resalta la importancia del borde de fase morfotrópico, en las propiedades eléctricas y ferroeléctricas de estos materiales. El estudio de estos conceptos resulta de gran utilidad para el entendimiento y evaluación de los diferentes resultados obtenidos en este trabajo. Luego, en el segundo capítulo, se detalla la metodología experimental empleada para la obtención de los diferentes sistemas cerámicos,

así como la determinación de las temperaturas de calcinación y sinterización. También se describen las técnicas de caracterización empleadas en el desarrollo de esta investigación.

En el tercer capítulo se presentan los resultados relacionados con la obtención y evaluación de los sistemas base BNT-5BT y BZT-5BCT. Se discuten las condiciones óptimas de procesamiento, como las temperaturas de calcinación y sinterización, y se caracterizan las propiedades estructurales, microestructurales y eléctricas de estos materiales. La evaluación incluye la determinación de la densidad, la microestructura mediante microscopía, la estructura cristalina mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman, y las propiedades piezoeléctricas y dieléctricas.

El cuarto capítulo se enfoca en el análisis de los cerámicos piezoeléctricos para aplicaciones de almacenamiento de energía. Se estudia el sistema BNT-5BT dopado con niobio (BNT-5BT-xNb), evaluando su eficiencia energética y sus propiedades piezoeléctricas. Así, se determinó que la adición de Nb_2O_5 incrementó el comportamiento relaxor donde los bajos valores de polarización remanente y campo coercitivo demostraron el potencial de estas cerámicas para el almacenamiento de energía. También se caracteriza el sistema BNT-5BT-BZT-5BCT obtenido mediante métodos directo e indirecto, comparando sus propiedades y destacando las diferencias en la eficiencia energética y la estructura relaxora resultante de cada método de síntesis. Aunque ambos métodos producen materiales con propiedades similares, el método directo destaca por lograr temperaturas de transición ligeramente menores y una mayor eficiencia energética, lo cual sugiere un mayor potencial para optimizar las propiedades de acumulación de energía. Este efecto se relaciona con una mejora en el ingreso y distribución de elementos.

El capítulo cinco contempla la investigación de diferentes sistemas dopados, incluyendo BNT-5BT-xCu, BNT-5BT-xZr y BNT-5BT-2Zr1Cu, y se evalúan sus propiedades para la recolección de energía. Se analiza cómo la adición de dopantes afecta la microestructura y las propiedades piezoeléctricas de los materiales. La adición de CuO permitió reducir las temperaturas de sinterización en aproximadamente 100 °C, a la vez que se potenció las características de estas cerámicas para la generación de energía. Estas propiedades de generación también fueron mejoradas mediante la adición de ZrO_2 a través de dos metodologías de adición diferentes (en exceso o sustitucional). Además, se estudia el efecto de la geometría de las muestras sobre su capacidad de recolección y generación de energía. La evaluación incluye pruebas mediante arreglos de piezoeléctricos apilados (piezostack) y se presentan conclusiones parciales donde se recalca la mejora en la capacidad de generación por el apilamiento de los discos.

En el capítulo final se resumen las principales conclusiones de la tesis, destacando los logros alcanzados en el desarrollo de materiales piezoeléctricos libres de plomo y su potencial para aplicaciones en almacenamiento y recolección de energía. Se discuten las implicaciones de los resultados obtenidos y se proponen futuras líneas de investigación para mejorar aún más las propiedades y aplicaciones de estos materiales innovadores.

ABSTRACT

This thesis explores the development and characterization of lead-free ferroelectric and piezoelectric ceramic materials based on the systems $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ and $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$, with a particular focus on their application for energy storage and harvesting. Throughout the work, various compositions are examined, and additives incorporation methodologies are compared to optimize their properties.

Specifically, piezoelectric ceramics belonging to the systems $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.05\text{BaTiO}_3$ (BNT-5BT) and $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BZT-5BCT) were obtained for energy generation and accumulation, analyzing both the influence of different additives (CuO , Nb_2O_5 , and ZrO_2) and the effect of the morphology (disk or plate) of the piezoelectric elements. The desired phases were synthesized using the solid-state reaction method, with a mechanochemical activation stage of the reactants, and the sintered samples were structurally and microstructurally characterized. The dielectric and ferroelectric properties were also evaluated, along with a numerical and experimental implementation of the energy generation system.

In the first chapter, the fundamental principles of ferroelectric materials are discussed, with a particular focus on relaxor materials and their diffuse phase transition from a ferroelectric state to a relaxor state. The importance of the morphotropic phase boundary on the electrical and ferroelectric properties of these materials is highlighted. The study of these concepts is very useful for understanding and evaluating the various results obtained in this work. Then, in the second chapter, the experimental methodology used to obtain the different ceramic systems is detailed, as well as the determination of the calcination and sintering temperatures. The characterization techniques employed in the development of this research are also described.

In the third chapter, the results of the synthesis and evaluation of the BNT-5BT and BZT-5BCT base systems are presented. The optimal processing conditions, such as the calcination and sintering temperatures, are discussed, and the structural, microstructural, and electrical properties of these materials are characterized. The evaluation includes the determination of density, microstructure via SEM, crystalline structure via XRD and Raman spectroscopy, and piezoelectric and dielectric properties.

The fourth chapter focuses on the analysis of piezoelectric ceramics for energy storage applications. The BNT-5BT system doped with niobium (BNT-5BT-xNb) is studied, evaluating its energy efficiency and piezoelectric properties. It was found that the addition of Nb_2O_5 increased the relaxor behavior where low values of remnant polarization and coercive field demonstrated the potential of these ceramics for energy storage. The BNT-5BT-BZT-5BCT system obtained by direct and indirect methods is also characterized, comparing their properties and highlighting the differences in energy efficiency and the resulting relaxor structure from each synthesis method. Although both methods produce materials with similar properties, the direct method stands out for achieving slightly lower transition temperatures and higher energy efficiency, suggesting a greater potential for

optimizing energy storage properties and attributing this effect to a better incorporation and distribution of elements.

Chapter five considers the investigation of different doped systems, including BNT-5BT-xCu, BNT-5BT-xZr, and BNT-5BT-2Zr1Cu, and evaluates their properties for energy harvesting. The effect of dopant addition on the microstructure and piezoelectric properties of the materials is analyzed. The addition of CuO allowed for a reduction in sintering temperatures by approximately 100 °C, while enhancing the characteristics of these ceramics for energy generation. Energy generation properties were also improved through the addition of ZrO₂ using two different addition methodologies (excess and substitutional). Additionally, the effect of sample geometry on their energy harvesting and generation capacity is studied. The evaluation includes tests using piezostack arrays, and partial conclusions are presented, emphasizing the improvement in generation capacity through the stacking of disks.

In the final chapter, the main conclusions of the thesis are summarized, highlighting the achievements in the development of lead-free piezoelectric materials and their potential for applications in energy storage and harvesting. The implications of the obtained results are discussed, and future research lines are proposed to further improve the properties and applications of these innovative materials.