



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 187 342**

② Número de solicitud: 200100525

⑤ Int. Cl.7: **C04B 35/491**

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **28.02.2001**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2003**

Fecha de la concesión: **14.05.2004**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.06.2004**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**16.06.2004**

⑰ Titular/es: **Universidad de Cantabria  
Pabellón de Gobierno  
Avda. de los Castros, s/n  
39005 Cantabria, ES**

⑱ Inventor/es: **Ayerbe de Aragón, Asunción y  
Blanco Delgado, Carmen**

⑳ Agente: **No consta**

② Título: **Procedimiento de síntesis de materiales piezoeléctricos de titanato circonato de plomo modificado con neodimio y mediante un procedimiento sol-gel.**

③ Resumen:

Procedimiento de síntesis de materiales piezoeléctricos de titanato circonato de plomo modificado con neodimio y mediante un procedimiento sol-gel.

La invención tiene por objeto la síntesis de materiales piezoeléctricos de titanato-circonato de plomo (PZT), modificado con neodimio (PNZT) (entre 6 -10% moles de iones neodimio (Nd<sup>3+</sup>)), mediante procedimiento sol-gel modificado, determinando el valor exacto de las variables que intervienen en el proceso de preparación de los polvos precursores e innovando el proceso de secado de los polvos precursores mediante la introducción de la liofilización. Tras la calcinación y sinterización de los polvos precursores se pueden obtener materiales piezoeléctricos cuya relación estequiométrica molar Neodimio /Circonio/Titanio (Nd/Zr/Ti) -en el límite morfotrópico de fase- resulta ser: 6/53/47, 10/58/42; 10/36/64 y 10/35/65. Las propiedades químicas, estructurales, dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas de estos materiales les hace útiles para su aplicación industrial como capacitores o transductores mecanoeléctrico, electromecánico o mixto de alta exactitud y sensibilidad en especial en medidas relacionadas con pequeñas señales de utilidad en áreas como armamento, telecomunicaciones o electrónica en general.

ES 2 187 342 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Procedimiento de síntesis de materiales piezoeléctricos de titanato circonato de plomo modificado con neodimio y mediante un procedimiento sol-gel.

5 La presente invención se refiere a materiales cerámicos piezoeléctricos, en particular, titanato circonato de plomo modificado con neodimio, así como al procedimiento sol-gel de síntesis de polvos precursores, gracias al cual se consiguen notables mejoras (en relación a los procesos de este tipo conocidos hasta ahora) en cuanto a la reproducibilidad de la estequiometría diseñada, mayor cristalinidad, propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas así como de sus aplicaciones del material final acabado.

## Antecedentes

15 Los materiales cerámicos piezoeléctricos, incluidos en el grupo de cerámicas avanzadas, son productos capaces de desarrollar una polarización eléctrica espontánea al someterlos a un esfuerzo mecánico, y viceversa, al someterlos a un campo eléctrico pueden sufrir deformaciones mecánicas y, en su caso, ambos procesos pueden coexistir.

20 El titanato circonato de plomo (PZT) es el material cerámico piezoeléctrico más ampliamente utilizado. Es una disolución sólida compuesta por titanato de plomo y por circonato de plomo, que responde a la fórmula general  $Pb(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$  donde "y" varía -en el límite morfoftrópico de fase- habitualmente entre 0,90 y 0,40. Los PZT pueden formar suspensiones o disoluciones sólidas con numerosos compuestos químicos, lo cual permite obtener unos materiales finales con propiedades predeterminadas según sus usos. De estas propiedades se pueden citar: disipación dieléctrica, temperatura de Curie, ciclos de histéresis, entre otras.

25 Las primeras modificaciones del material piezoeléctrico PZT se hicieron con  $La^{+3}$  como aditivo sustituyente del  $Pb_{+2}$  (Haertling y Land 1971) con el que se consigue importantes mejoras en las propiedades antes citadas. En esta misma dirección cabe señalar los estudios de Okazaki y Nagata, 1972; Alemany y cols., 1984; Yadav y Choudary 1993. Por otra parte, en relación con la síntesis de PZT modificado, en la que se usa procesos coloidales sol-gel se encuentran entre los principales investigadores: Kakegawa y cols., 30 1977; Yamamura y cols., 1985, Durán y cols., 1988 1992; Yi y cols., 1989 y Moure y cols., 1992, siendo más recientes las aportaciones hechas por J. Frantti; y cols., 1996, así como Shannigrahi y cols., 1999.

35 Un inconveniente que presentan muchos materiales piezoeléctricos es la poca reproducibilidad de la estequiometría diseñada y el alto coste de fabricación y la mejora de estos inconvenientes es uno de los objetivos de la presente invención.

40 La presente invención se refiere a la síntesis de materiales piezoeléctricos de titanato-circonato de plomo (PZT), modificado con neodimio (PNZT) (entre un 6 -10 % de moles de iones neodimio ( $Nd^{3+}$ )), mediante procedimiento sol-gel modificado, determinando el valor exacto de las variables que intervienen en el proceso de preparación de los polvos precursores (alterando alguna de ellas respecto de los valores tradicionalmente utilizados). Se introduce como innovación la técnica de liofilizado en el proceso de secado de los polvos precursores. Tras la calcinación y sinterización de los polvos precursores se obtienen 45 materiales piezoeléctricos PNZT provistos de buenas propiedades cristalinas dieléctricas y ferroeléctricas habiéndose simplificado el procedimiento de obtención de los polvos precursores con ausencia de contaminación y alta exactitud reproducibilidad lo que permite su fiabilidad de reproducción a escala industrial.

## Referencias

- 50 (1). M. Murata y K. Wakino, Mat. Res. Bull., 11, 323 (1976).  
 (2). J.F. Fernández,; P. Duran, y Moure, C. Sci. Ceram., 14, 897 (1982).  
 55 (3). M. E. Dawes y C. Moulson, Dept. of Ceramics, Univ of Leeds (1983).  
 (4). H. Yamamura; M. Tanada; H. Haneda; S. Shirasaki y Y. Moryoshi, Ceram. Inter., 11[1], 23 (1985).  
 (5). K. Nagata, T. Kiyota y M. Furuno, Ferroelectrics, 128, 49 (1992).  
 60 (6). J. L. Woodhadt, United Kingdon Patent, 1,412,937 (1975).  
 (7). R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. Japan, 101 {1}, 124 (1993)

(8). M. Awano, y H.J. Tagagi. Ceram. Soc. Japan, 101[1], 124 (1993).

(9). J. Frantti; V. Lantto y J. Lappalainen, J. of Applied physics, 79,{2}, 1065-1072 (1996)

5 (10). S.R. Shanmughi; R.N.P. Choudhary y H.N. Acharya, Mat. Sc. and Engineering, 60{1}, 31-39, 1999.

**Descripción**

10 En la presente invención se describe la preparación de los polvos precursores de un material piezoeléctrico, así como de su sinterizado y caracterizado químico, físico, dieléctrico y ferroeléctrico. Esta preparación se lleva a cabo a través de PZT modificado con neodimio (Nd) entre un 6 -10 % de moles de iones neodimio (Nd<sup>+3</sup>). Al tiempo que se demuestra que los polvos de síntesis no se forman a través de 15 una coprecipitación. (Como se indica ampliamente en la Bibliografía (Yamamura y cols., 1985; Awano y Tagagi, 1993)), sino que el proceso transcurre a través de una precipitación fraccionada, como se ha comprobado por diferentes técnicas analíticas.

20 Como se indicó en el apartado anterior, se introduce como innovación la técnica de liofilización en el proceso de secado de los polvos precursores, lo cual da lugar a la obtención de partículas submicrónicas (< 0,4µm), sin distorsión de la estructura del material, evitando su contaminación, debido a la ausencia de secado en estufa y posterior molienda, operaciones que se evitan con la liofilización, abaratando sensiblemente el proceso de síntesis.

25 Así mismo, la liofilización evita además la pérdida de parte de los productos, lo que sucede cuando se emplea el lavado del precipitado, permitiendo obtener con exactitud la estequiometría diseñada.

30 Se sintetizan cuatro materiales piezoeléctricos. Estos materiales piezoeléctricos proporcionados por la presente invención, que en adelante denominaremos PNZT, son un titanato zirconato de plomo que responden - en el límite morfotrópico de fase - a la estequiometría recogida en la TABLA I Así como las características cristalinas, dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas, se recogen en las TABLA II, III, IV y V.

TABLA I

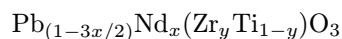
35

Material	Composición (% moles) Nd/Zr/Ti	Proporción Zr/Ti
40 A	6/53/47	1.58/1
B	10/58/42	3/1
45 C	10/36/64	0.75/1
D	10/35/65	0.75/1

50 Los resultados han demostrado la reproducibilidad estequiométrica (error inferior a 10<sup>-3</sup> mg/mL), así como de tamaño de partícula del material liofilizado (0,2-0,4µm)

1. *Síntesis de los polvos precursores*

55 La formulación de los cuatro materiales preparados atiende a la siguiente expresión:



60 Se asume que el Nd<sup>+3</sup> sustituye al Pb<sup>+2</sup>, alcanzándose la neutralidad eléctrica por la creación de vacantes de plomo: se crea una vacante de Pb por cada dos átomos de Nd presentes.

El proceso de síntesis de los polvos precursores en medio líquido se lleva a cabo mediante procedimiento sol-gel utilizando alcóxido de titanio y sales (de Plomo, Circonio y de Neodimio) formadoras de

## ES 2 187 342 B1

iones de los polvos precursores (figura 1).

El diagrama general de preparación se recoge en la figura 2 correspondiente al ejemplo del modo de realización. Los materiales usados son de calidad analítica (>99 %), de los laboratorios Merck y Aldrich.

5

Para controlar la estequiometría de los polvos precursores se determinan de forma precisa los parámetros que influyen en el resultado final; la optimización del proceso dio como valores de los parámetros rigurosamente controlados, los siguientes:

10

a) pH de precipitación en el intervalo entre 0.5 - 1

b) Mantenimiento del pH durante la agitación entre 10 - 11

c) Mantenimiento de la  $T^a$  de reacción entre 30 - 34°C

15

d) Ausencia de disolventes polares, como agua y alcohol, en el proceso de lavado del precipitado

e) Presencia de hidróxido amónico concentrado (12,6 moles/L), para mantener la presión de vapor sobre el sistema, para prevenir la evaporación (parámetro considerado por primera vez en la bibliografía).

20

f) Lavado de los polvos precursores precipitados, con hidróxido amónico (parámetro considerado por primera vez en la bibliografía).

25

Además se demuestra que los polvos de síntesis no se forman a través de una coprecipitación, como se indica ampliamente en la bibliografía (Yamamura y cols.,1985; Awano y Tagagi, 1993), sino que el proceso transcurre a través de una precipitación fraccionada, como se ha comprobado por diferentes técnicas analíticas AT y EIR)

30

El procedimiento, para la obtención de los polvos precursores de los cuatro materiales preparados, comienza con la preparación de la mezcla de las sales de los iones reactivos, previamente preparados:

35

Oxicloruro de circonio octahidratado ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ), butóxido de titanio ( $Ti[O(CH_2)_3CH^3]_4$ ), nitrato de plomo, ( $Pb(NO_3)_2$ ) y nitrato de neodimio hexahidratado, ( $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) cuyo pH final es de 0,5-1 y cuyos volúmenes de las disoluciones (o soluciones) de cada material se ajustan para que la concentración sea de 0.4 M. Al volumen resultante se añade otro igual de etanol, siendo precipitado el producto con una solución de ácido oxálico. Durante el proceso, el sistema se agita a unas 800 rpm (manteniendo el pH 10-11). Se mantiene una humedad relativa sobre el sistema del orden del 85% y se controla la temperatura entre 30-34°C (en un ejemplo concreto se fija a 32°C). El precipitado se envejece (durante una noche) en atmósfera de  $NH_3$ (12,6 moles/L) concentrado, se filtra se lava con hidróxido amónico y se liofiliza.

40

*2. Calcinado, sintetizado de los polvos de PZT modificado con Nd (PNZT). Medida de las propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas*

45

Los polvos de PNZT de los cuatro materiales obtenidos (A, B, C y D), se calcinan a 700°C, durante 8h, en atmósfera de oxígeno (aire).

50

Previamente se han conformado en discos plano-parallelos de unos 11 x 6 mm, mediante presión isostática. Se introducen en recipientes con polvos de circonato de plomo y de óxido de circonio, para generar atmósfera de  $PbO$ .

A continuación se sintetizan a 1200°C durante 5h, y se caracterizan, según se expone a continuación.:

55

*2.1. Grado de cristalinidad, c/a, de los polvos de los materiales calcinados a 700°C y sintetizados a 1200°C/5h determinados por DXR*

Los datos, para los materiales calcinados y sintetizados, se recogen en la TABLA III y nos dan cuenta del alto grado de cristalinidad.

60

TABLA II

Material	c/a
PNZT-A	
700/8h	1.042
1200/5h	1.049
PNZT-B	
700/8h	1.047
1200/5h	1.052
PNZT-C	
700/8h	1.021
1200/5h	1.039
PNZT-D	
700/8h	1.021
1200/5h	1.041

2.2. Caracterización dieléctrica y piezoeléctrica

De acuerdo con los resultados obtenidos en 2.1, se caracterizan los materiales de mayor cristalinidad: PNZT-A, PNZ-C, y PNZT-D.

Modo de operación: Se cortan los materiales en piezas planoparalelas de medidas aproximadas 11 x 1 mm<sup>2</sup>, se anodizan con plata coloidal a T<sup>a</sup> de 700°C/ 15 min., con el fin de librar las piezas de las tensiones del cortado con la máquina y hacerlas conductoras. Se polariza el disco plateado a unos 30 KV y, a continuación se miden las propiedades dieléctricas en un rango de T<sup>a</sup> comprendido entre 25-350°C (en función de la Temperatura de Curie) y a frecuencia de 10<sup>3</sup>Hz.

Parámetros dieléctricos determinados: permitividad dieléctrica relativa (K<sub>3</sub><sup>T</sup> ó ε'), disipación dieléctrica (tg δ), y temperatura de Curie (T<sub>c</sub>). El valor de estos parámetros se recoge en la TABLA III.

TABLA III

Material	T <sub>c</sub> (°C)	ε'	tg δ
A	232	9530	0.026
C	225	19000	0.015
D	225	18400	0.015

Parámetros piezoeléctricos determinados en los materiales: constante de deformación piezoeléctrica, d; constante de voltaje piezoeléctrica, g, en los dos modos planar y radial; factores de acoplamiento en el modo radial, K<sub>p</sub> y K<sub>31</sub> así como en el modo planar, K<sub>t</sub> y K<sub>33</sub> y factor de calidad electromagnético (Q<sub>m</sub>).

Los valores de las propiedades piezoeléctricas medidas se recogen en las TABLAS IV y V.

TABLA IV

Material (T/t) (°C/h)	$K_p$ (%)	$K_{31}$ (%)	$g_{31}$ ( $10^{-3}m.V.N^{-1}$ )	$d_{31}$ ( $10^{-12} C.N^{-1}$ )	* $Q_m$
A(1200/5)	33	16.45	-6.87	-30.52	97.40
C(1200/5)	35	20.67	-6.00	-42.43	95.60
D(1200/5)	30	17.00	-5.95	-35.43	98.50

\* $Q_m$  a 1kHz

TABLA V

Material (T/t) (°C/h)	$K_t$ (%)	$K_{33}$ (%)	$g_{33}$ ( $10^{-3}m.V.N^{-1}$ )	$d_{33}$ ( $10^{-12}C. N^{-1}$ )
A(1200/5)	38	49.00	28.22	151
C(1200/5)	47	52.50	27.65	198
D(1200/5)	45	45.12	156	156

### 2.3. Caracterización ferroeléctrica

Los ciclos de histéresis de los materiales (a) PNZT-C y (b) PNZT-D, sinterizados a 1200°C / 5h se muestran, en la fig. 3. La cuadratura de estos ciclos así como el bajo valor del campo coercitivo confirman la excelencia de la naturaleza ferroeléctrica de los materiales obtenidos según el procedimiento de síntesis descrito.

Como puede apreciarse de lo descrito en los diferentes apartados, se ha obtenido por tanto, tres materiales de PNZT provistos de buenas propiedades cristalinas dieléctricas y ferroeléctricas comparables o mejores a las de otros materiales de PZT-modificado, ya descritos en la bibliografía adjunta: J. L. Woodhadt, United Kingdom Patent, 1,412,937 (1975); M. Murata y K. Wakino, Mat. Res. Bull., 11, 323 (1976); J.F. Fernández; M. E. Dawes y C. Moulson, Dept. of Ceramics, Univ of Leeds (1983); H. Yamamura; M. Tanada; H. Haneda; S. Shirasaki y Y. Moryoshi, Ceram. Inter., 11[1], 23 (1985); K. Nagata, T. Kiyota y El Furuno, Ferroelectrics, 128, 49(1992); R.Roy, J. Am. Ceram. Soc. Japan, 101 {1}, 124 (1993) M. Awano, y H.J. Tagagi. Ceram. Soc. Japan, 101 [1], 124 (1993); J. Frantti; V. Lantto y J. Lappalainen, of Applied physics, 79,{2}, 1065-1072 (1996); SR. Shanngrahi; R.N.P. Choudhary y H.N. A. Chararya, Mat. Sc. and Engineering, 60{1}, 31-39, 1999.

### 50 Descripción de los dibujos

Figura 1.- Proceso de síntesis de los polvos precursores

Figura 2.- Diagrama general de síntesis de materiales piezoeléctricos (PZT) modificado con Neodimio (PNZT)

Figura 3.- Ciclos de histéresis de los materiales piezoeléctricos (PZT) modificado con Neodimio (PNZT): (a) PNZT-C (b) PNZT-D, sintetizados a 1200°C / 5h. En el eje  $y$  se representa P, o Polarización remanente, que resulta 19.93  $c/cm^2$  y 24.66  $c/cm^2$  para las muestras PNZT-C y PNZT-D respectivamente; en el eje  $x$  se representa E o Campo coercitivo siendo  $E= 19400 V/cm$  para los dos materiales PNZT-C y PNZT-D

## Un modo de realización de la invención

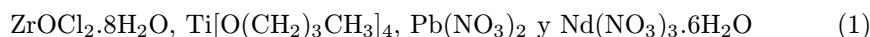
El proceso de síntesis de los materiales PNZT objeto de la presente invención comprende diferentes etapas:

5 La primera, se refiere a preparación o síntesis de los polvos precursores. Esta etapa comprende un proceso sol-gel, seguido por una precipitación fraccionada de oxalatos y secado mediante liofilización; posteriormente, en una siguiente etapa, se procede al calcinado y sinterizado de los polvos precursores obtenidos en el paso anterior, mediante tratamiento térmico en atmósfera apropiada, y se finaliza con la electrodación y polarización del material sinterizado.

En un ejemplo concreto el procedimiento a seguir es el siguiente:

Se mezclan las cantidades apropiadas de las sales de los iones reactivos, previamente preparados:

15 Oxiclورو de circonio octahidratado ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ), butóxido de titanio ( $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ ), nitrato de plomo ( $Pb(NO_3)_2$ ) y nitrato de neodimio hexahidratado ( $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ )



20 para dar 4 materiales con la composición estequiométrica recogida en la TABLA I, procediendo según se esquematiza en la figura 2 y de características: grado de cristalinidad y propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas, según los datos recogidos en las TABLAS de II a V y figura 3.

25 Para la obtención de los polvos precursores de cada uno de los cuatro materiales preparados, el procedimiento comienza, con la preparación de la mezcla de las sales de los iones reactivos, previamente preparados señalado en (1), cuyo pH final es de 0,5-1 y cuyos volúmenes de las disoluciones de cada material se ajustan para que la concentración sea de 0.4 M. Al volumen resultante se añade otro igual de etanol, siendo precipitado el producto con una solución de ácido oxálico. Durante el proceso, el sistema se agita a unas 800 rpm (manteniendo el pH 10-11). Se mantiene una humedad relativa sobre el sistema del orden del 85 % y se controla la temperatura entre 30-34°C (en un ejemplo concreto se fija a 32°C). El precipitado se envejece (durante una noche) en atmósfera de  $NH_3$  (12,6 moles/L) concentrado, se filtra se lava con hidróxido amónico y se liofiliza.

35 Los polvos de PNZT de los cuatro materiales obtenidos (A, B, C y D), se calcinan a 700°C, durante 8h, en atmósfera de oxígeno (aire). Previamente se han conformado en discos planoparalelos de unos 11 x 6 mm, mediante presión isostática. Se introducen en recipientes con polvos de circonato de plomo y un 2% de óxido de zirconio, para generar atmósfera de  $PbO$ .

40 A continuación se sintetizan a 1200°C durante 5h, y se determina mediante la técnica DXR (difracción de rayos-X) el grado de cristalinidad, y los resultados se recogen en la TABLA II.

45 Posteriormente se caracteriza dieléctrica y piezoeléctricamente; para ello se cortan los materiales en piezas plano-paralelas de medidas aproximadas 11 x 1 mm<sup>2</sup>, se anodizan con plata coloidal a T<sup>a</sup> de 700°C/15 min., con el fin de librar las piezas de las tensiones del cortado con la máquina y hacerlas conductoras.

Se polariza el disco plateado a unos 30 KV y, a continuación se miden las propiedades dieléctricas en un rango de T<sup>a</sup> comprendido entre 25-350°C y a frecuencia de 10<sup>3</sup> Hz. Los parámetros dieléctricos (permitividad dieléctrica relativa ( $K_3^T$  ó  $\epsilon'$ ), disipación dieléctrica ( $tg \delta$ ), y temperatura de Curie (T<sub>c</sub>)) y piezoeléctricos (constante de deformación piezoeléctrica, d; constante de voltaje piezoeléctrica, g, en los dos modos planar y radial; factores de acoplamiento en el modo radial, K<sub>p</sub> y K<sub>31</sub> así como en el modo planar, K<sub>t</sub> y K<sub>33</sub> y factor de calidad electromagnético (Q<sub>m</sub>)) determinados en los materiales se recogen en las TABLAS III y IV.

55 La Caracterización ferroeléctrica se realiza mediante los ciclos de histéresis de los materiales, sinterizados a 1200°C / 5h se muestran, en la figura 3.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de síntesis de materiales piezoeléctricos de titanato circonato de plomo modificado con neodimio (PNZT) y mediante un procedimiento sol-gel que comprende un proceso sol-gel modificado al mezclar oxicloruro de circonio octahidrato  $\text{-ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O-}$ , butóxido de titanio-  $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\text{-}$ , nitrato de plomo  $\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-}$  y nitrato de neodimio hexahidrato  $\text{-Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O-}$ , seguido por la precipitación fraccionada de oxalatos y secado mediante la técnica de liofilización. Los polvos precursores así obtenidos se sintetizan y calcinan a temperatura y tiempo apropiados y, finalmente, se electroda y polariza el material sinterizado.
2. Procedimiento de síntesis de materiales piezoeléctricos de titanato circonato de plomo modificado con neodimio (PNZT) y mediante un procedimiento sol-gel, según la reivindicación 1, **caracterizado** por ser un titanato circonato de plomo (PZT) modificado con neodimio (Nd) entre un 6 - 10 % de moles de ión neodimio  $\text{Nd}^{+3}$ .
3. Procedimiento de síntesis de materiales piezoeléctricos de titanato circonato de plomo modificado con neodimio (PNZT) y mediante un procedimiento sol-gel, según la reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicho material (PNZT) tiene la relación estequiométrica en el límite morfotrópico de fase (LMF), Neodimio/Zirconio/Titanio (Nd/Zr/Ti), en % en moles: PNZT-A: 6/53/47; PNZT-B: 10/58/42; PNZT-C: 10/36/64 y PNZT-D 10/36/65 y la proporción Zr/Ti PNZT -A: 1,58/1; PNZ -B: 3/1; PNZT-C: 0,75/1 y PNZT-D: 0,75/1.
4. Procedimiento de síntesis de materiales piezoeléctricos de titanato circonato de plomo modificado con neodimio (PNZT) y mediante un procedimiento sol-gel, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se fijan las variables del proceso químico sol-gel para la síntesis de los polvos precursores del material piezoeléctrico PNZT
- a) pH de precipitación en el intervalo entre 0,5-1
  - b) pH durante la agitación entre 10-11
  - c) Temperatura de reacción entre 30-34°C
  - d) Ausencia de disolventes polares en el proceso de lavado del precipitado
  - e) Presencia de hidróxido amónico concentrado (12,6 moles/L)
  - f) Lavado de los polvos precursores precipitados con hidróxido amónico
5. Procedimiento de síntesis de materiales piezoeléctricos de titanato circonato de plomo modificado con neodimio (PNZT) y mediante un procedimiento sol-gel, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el bajo tamaño de partícula de los polvos precursores entre 0,2-0,4 $\mu\text{m}$ .
6. Procedimiento de síntesis de materiales piezoeléctricos de titanato circonato de plomo modificado con neodimio (PNZT) y mediante un procedimiento sol-gel, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por un secado mediante la técnica de liofilización.
7. Procedimiento de síntesis de materiales piezoeléctricos de titanato circonato de plomo modificado con neodimio (PNZT) y mediante un procedimiento sol-gel, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el proceso de calcinado se lleva a cabo a temperatura de 700°C durante 8 horas en atmósfera de aire.
8. Procedimiento de síntesis de materiales piezoeléctricos de titanato circonato de plomo modificado con neodimio (PNZT) y mediante un procedimiento sol-gel, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el proceso de sinterizado se lleva a cabo a temperatura de 1200°C durante 5 horas en atmósfera de óxido de plomo (PbO).
9. Procedimiento de síntesis de materiales piezoeléctricos de titanato circonato de plomo modificado con neodimio (PNZT) y mediante un procedimiento sol-gel, según reivindicación 1, **caracterizado** porque la polarización se realiza aplicando un campo eléctrico de 30 KV (kilovoltios), en baño de silicona.



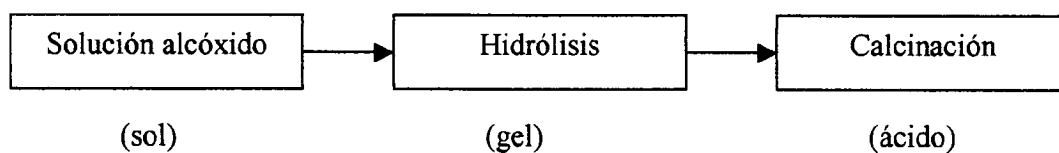


FIGURA 1

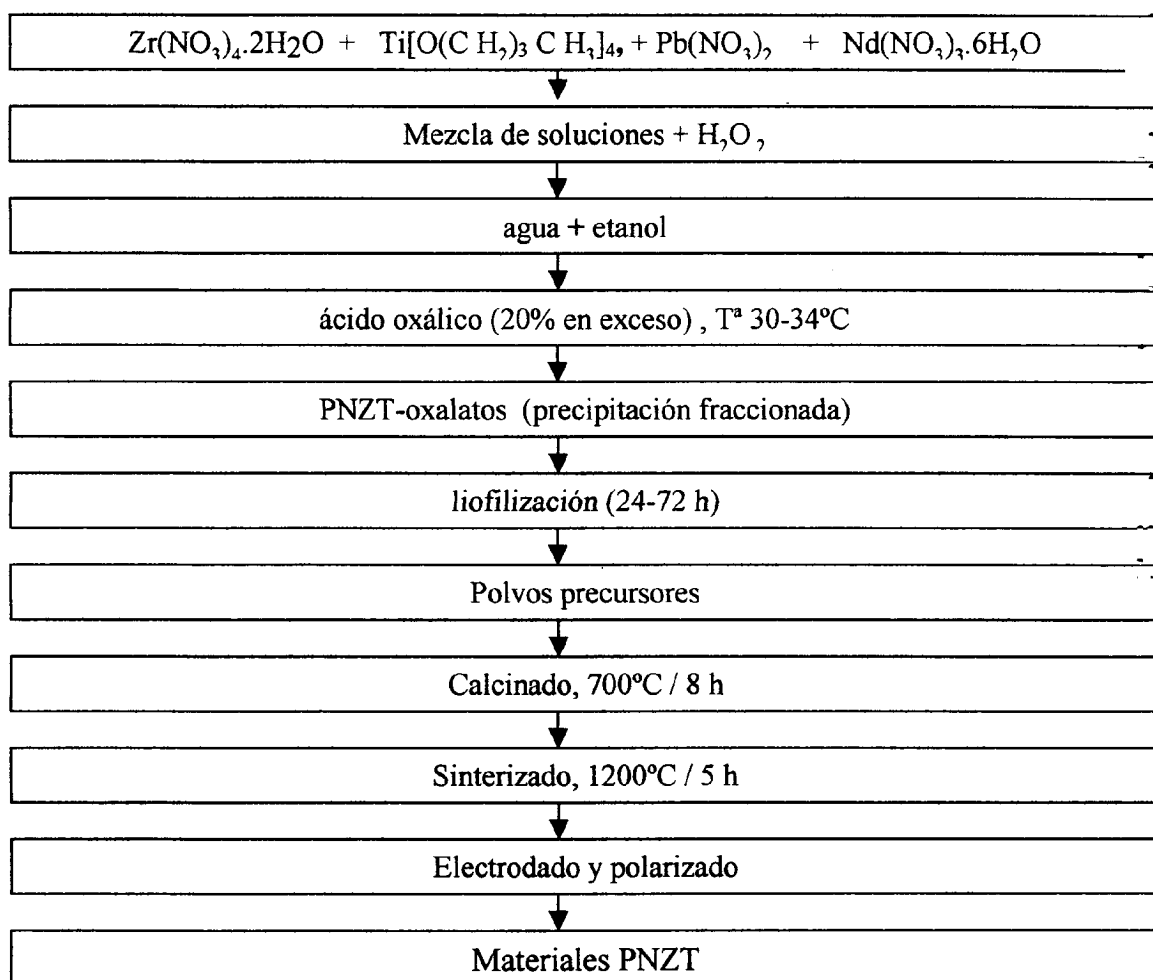
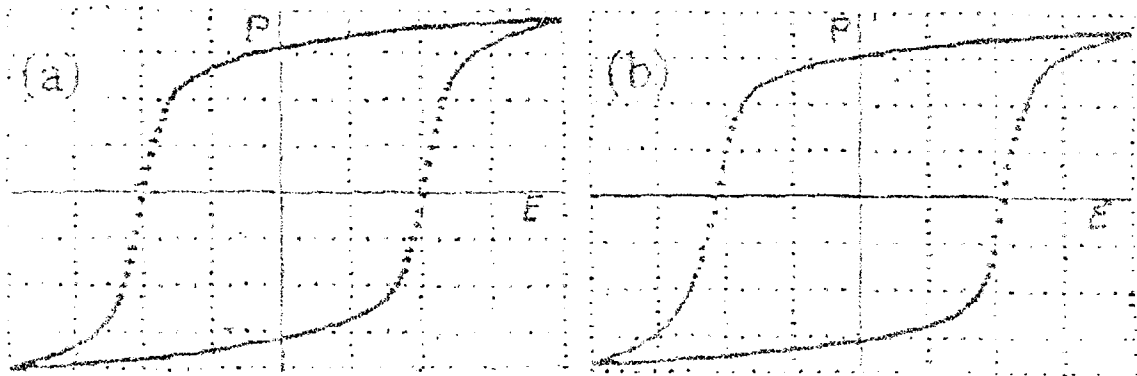


FIGURA 2



**FIGURA 3**



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 187 342

② Nº de solicitud: 200100525

③ Fecha de presentación de la solicitud: 28.02.2001

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C04B 35/491

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	AYERBE, A.; BLANCO, C.; PESQUERA, C.; GONZÁLEZ, F. "Synthesis, caracterizacion and properties of PZT materials modified with Nd. Part II: Calcination, sintering and measurement of piezoelectric and ferroelectric properties". AFINIDAD IQS, (22.06.2000), 57 (488), páginas 431-438. ISSN:0001-9704.	1-9
X	AYERBE, A.; BLANCO, C.; PESQUERA, C.; GONZÁLEZ, F. "Synthesis, caracterizacion and properties of PZT materials modified with Nd. Part I: Processing of precursor powders". AFINIDAD IQS, (02.09.1999), 57 (488), páginas 261-267. ISSN:0001-9704.	1-6
A	SHANNIGRAHI, S.R.; CHOULDARY, R.N.P.; ACHARYA, H.N.; SHINA, T.P. "Structural, electrical and piezoelectric properties of rare-earth doped PZT ceramics". INDIAN JOURNAL OF PURE & APPLIED PHYSICS, (Abril 1999), Vol. 37, páginas 359-362. ISSN:0019-5596.	1-9

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

25.04.2003

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/1