

IMPRESIÓN 3D DE POLÍMEROS POLARES CON PATRONES PIEZOELÉCTRICOS PARA EL DESARROLLO DE DISPOSITIVOS DE RECOLECCIÓN DE ENERGÍA

P. Gómez de Enterría¹, H. Amorín¹, P. Ramos², M. Alguero¹, C. Pascual-González¹

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC, Madrid 28409, patricia.g@estudiante.uam.es

²Departamento de Electrónica, Universidad de Alcalá, 28871 Alcalá de Henares

Resumen: Durante el presente trabajo se diseña, fabrica y caracteriza una estructura tipo palanca para recolección de energía, utilizando el polímero PLLA en el cual se puede inducir piezoelectricidad mediante impresión 3D. Se comienza realizando ensayos de tracción obteniendo el módulo de Young del PLLA bajo diferentes condiciones de impresión, para su implementación en el programa de simulación numérica COMSOL. Posteriormente, usando dicho programa, se analiza la respuesta en voltaje ante un estímulo mecánico de palancas con distintos patrones piezoeléctricos, realizando tanto un estudio estático como en el dominio de la frecuencia. Finalmente, usando pellets de PLLA se imprime en 3D varias configuraciones de la palanca propuestas por simulación, y utilizando una máquina de ensayos mecánicos se les hace oscilar, obteniendo el voltaje en circuito abierto frente a la frecuencia y la amplitud de la oscilación, y la potencia que proporciona conectada a una caja de resistencias, caracterizando así el sistema.

Palabras clave: impresión 3D, PLLA, Palancas Piezoeléctricas, Recolección de Energía, Simulación.

1. INTRODUCCIÓN.

Los materiales piezoeléctricos pueden convertir de forma directa energía eléctrica en energía mecánica y viceversa. La tecnología de recolección de energía por vibración piezoeléctrica utiliza dispositivos que vibran de manera resonante con la frecuencia de vibración ambiental, obteniendo energía eléctrica, donde para ello una estructura típica es una palanca (cantiléver).

El piezoeléctrico más usado en electrónica es el titanato-circonato de plomo, PZT, aunque algunos polímeros resultan preferibles en ciertas aplicaciones por su flexibilidad, bajo peso y facilidad de procesado. El polímero piezoeléctrico por excelencia es el PVDF (fluoruro de polivinilideno), con altos coeficientes piezoeléctricos d_{31} y d_{33} , y al ser ferroeléctrico, exhibe la piezoelectricidad tras un tratamiento de polarización de alto voltaje. Otro polímero piezoeléctrico es el PLLA (poliácido L-láctico) que a su vez es biodegradable, bio-basado y biocompatible, por lo que tiene un mayor número de aplicaciones biomédicas. Éste exhibe piezoelectricidad de cizalla caracterizada por un d_{14} y no es ferroeléctrico, sino que cuenta con una conformación helicoidal de la cadena, donde el monómero de ácido láctico posee un carbono asimétrico y, por tanto, dipolos permanentemente orientados debido a la diferencia de electronegatividad. Basta con una orientación uniaxial de sus cadenas para exhibir piezoelectricidad, lo cual es posible mediante impresión 3D [1].

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

El efecto piezoeléctrico es el acoplamiento lineal entre el estado de tensión de un material y su polarización eléctrica. Es reversible, es decir, es posible desarrollar una polarización como resultado de una tensión, o puede ocurrir una deformación debido a un campo eléctrico. Se describe en términos del desplazamiento eléctrico D , la

intensidad de campo eléctrico E , la tensión T y la deformación S , a través de las ecuaciones constitutivas de tensión-carga, donde s es el tensor de elasticidad, ϵ la permitividad dieléctrica y d el tensor piezoeléctrico:

$$D = dT + \epsilon E \quad (1)$$

$$S = sT + dE \quad (2)$$

La condición de equilibrio estático implica que hay 6 elementos independientes de T , lo que permite utilizar la notación de Voigt y obtener las ecuaciones constitutivas reducidas. Por tanto, el primer subíndice del coeficiente piezoeléctrico d define la dirección de la polarización eléctrica, y el segundo hace referencia a la dirección del esfuerzo o deformación mecánica. Así, las componentes de d_{ij} si $j=1,2,3$ son modos “normales”, ya que acoplan un campo eléctrico a una deformación de tracción o compresión normal, y si $j=4,5,6$ son modos de cizalla, relacionados con las deformaciones de cortadura.

Para desarrollar la piezoelectricidad se requiere que el material no cuente con un centro de simetría en su estructura cristalina. Así, aunque una cadena polimérica individual pueda no tener un centro de simetría, una red amorfa de estas cadenas será altamente isotrópica y poseerá un centro de simetría que se deberá eliminar [2]. La impresión 3D permite que la dirección de impresión coincida con la alineación de las cadenas, resultando en la matriz piezoeléctrica característica (3), con $d_{14} = -d_{25}$ por simetría debido a la orientación uniaxial. Cabe mencionar que la medida del coeficiente piezoeléctrico d_{14} no es trivial, por lo que la matriz piezoeléctrica de cizalla se convierte en una matriz piezoeléctrica efectiva (4), usando muestras que formen 45° con la dirección de orientación de las cadenas. Así, se obtiene un coeficiente piezoeléctrico efectivo, d_{13}^* , a partir del cual se mide la polarización eléctrica en el eje 1, al sufrir en el eje normal

3 una deformación mecánica, siendo su medida suficiente para conocer el resto de coeficientes piezoeléctricos [3].

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$d_{ij}^* = \begin{pmatrix} 0 & d_{12}^* & d_{13}^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25}^* & d_{26}^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{35}^* & d_{36}^* \end{pmatrix} \quad (4)$$

Este resultado es consecuencia de que, si la tensión se realiza sobre una muestra que forma un ángulo θ con el eje de orientación, y se mide la polarización normal, la constante piezoeléctrica aparente d^* es función de dicho ángulo, tal y como se indica en (5), por lo que en muestras cortadas a ángulos de 0° y 90° no se observa respuesta piezoeléctrica, mientras que a ángulos de 45° (y 135°) la respuesta piezoeléctrica es máxima [4].

$$d^* = \frac{d_{14}}{2} \sin(2\theta) \quad (5)$$

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Para analizar la piezoelectricidad del PLLA se usó el software de simulación COMSOL. Se creó la geometría de la pieza, se escogió el material y se definieron las condiciones de contorno, que en el caso estacionario son un extremo fijo y otro al que se aplica una fuerza puntual, mientras que en el análisis en frecuencia es un extremo con una perturbación armónica de la aceleración, en ambos casos, el borde inferior conectado a tierra y el superior a un terminal. Como el PLLA no forma parte de la biblioteca de materiales de COMSOL, se debe aportar de manera manual el tensor de elasticidad, el cual requiere la inversa del módulo de Young en la dirección de impresión, por lo que se realizaron ensayos de tracción de 6 muestras diferentemente impresas de PLLA.

Luego, usando pellets de PLLA se imprimieron láminas de dos capas, tanto ambas en el mismo sentido como en sentidos contrarios, y se recortaron varios cantiléver con la dirección de impresión tanto a 45° como a 0° . Posteriormente, se depositaron electrodos de plata mediante *sputtering*, se unieron a unos cables de cobre empleando pintura líquida de plata, y con cinta de doble cara se pegó uno de los extremos de los cantiléver a una máquina de ensayos mecánicos, la cual puede controlar la frecuencia y la amplitud de la oscilación, midiendo el voltaje. Se buscó la frecuencia de resonancia, se conectó una caja de resistencias en serie al cantiléver, comprobando cual ofrecía mayor potencia, y se añadió una masa sísmica al final del extremo que quedaba libre, a fin de disminuir la frecuencia de resonancia (Figura 1).



Figura 1. Set up del experimento final.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

De los ensayos de tracción, las tres primeras muestras estaban impresas a velocidad baja, y las tres últimas a velocidad alta, entre ellas a temperatura creciente, y análisis previos del grupo de investigación determinaron

que la condición óptima para inducir piezoelectricidad en el PLLA es la de la muestra 6. Así, se observa únicamente el resultado de ésta en la Figura 2, de donde se calculó el módulo de Young como la pendiente en el régimen lineal inicial, según la Ley de Hooke, que resultó 1.91 GPa.

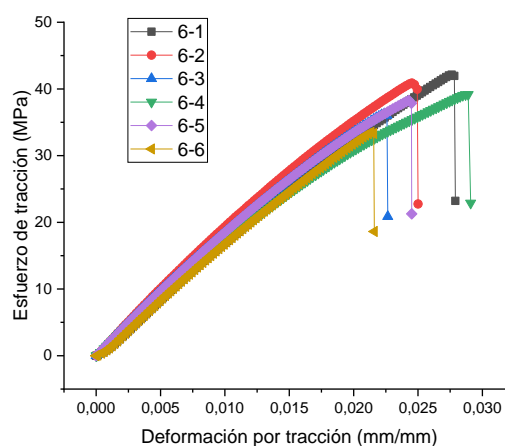


Figura 2. Esfuerzo de tracción frente a deformación.

Luego, se analizó la necesidad de crear un gradiente con respecto a la orientación de las cadenas poliméricas en el espesor del cantiléver para obtener un elevado valor del voltaje, simulando tres cantiléver distintos: (i) uno de una única capa, y por tanto todo el espesor orientado en la misma dirección y sentido (*homogénea*); y los otros dos con dos capas (con la mitad de espesor), donde (ii) uno tiene la mitad de abajo inactiva, o lo que es lo mismo, su tensor piezoeléctrico igual a 0, y la superior activa (*mitad inferior inactiva*), y (iii) el último con la mitad de abajo en la misma dirección, pero sentido contrario a la mitad de arriba (*2 sentidos distintos*), correspondiente con que los tensores piezoeléctricos tienen los signos invertidos (Figura 3).

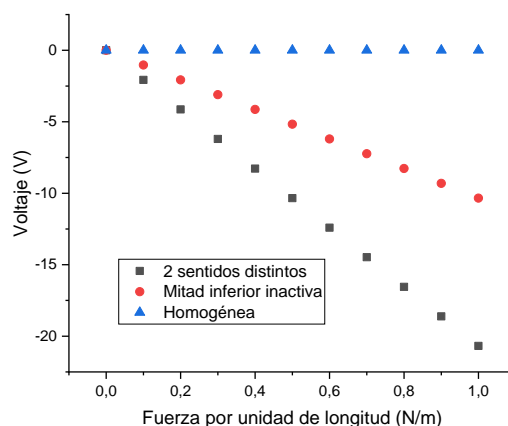


Figura 3. Patrones piezoeléctricos mediante simulación.

Se puede comprobar cómo una configuración homogénea del cantiléver anula el voltaje. Se debe tener en cuenta que, al ensayar un cantiléver, cuando se deforma hacia abajo la capa superior se tracciona y la de abajo se comprime, y al deformarse hacia arriba sucede al revés. Si ambas capas están orientadas en la misma dirección y sentido, la respuesta en voltaje de la capa superior e inferior se anulan. Si por el contrario la capa superior es piezoeléctrica y la inferior inactiva se obtiene un voltaje, que finalmente se duplica con las dos capas orientadas en

sentidos opuestos. En las siguientes simulaciones esta será la configuración óptima utilizada.

Por otro lado, se muestra en la Figura 4 la dependencia del voltaje con las dimensiones del cantiléver, al fijar el largo y el espesor, y variar el ancho, observando como para un mismo estímulo mecánico cuanto más largo por ancho sea el cantiléver el voltaje aumenta.

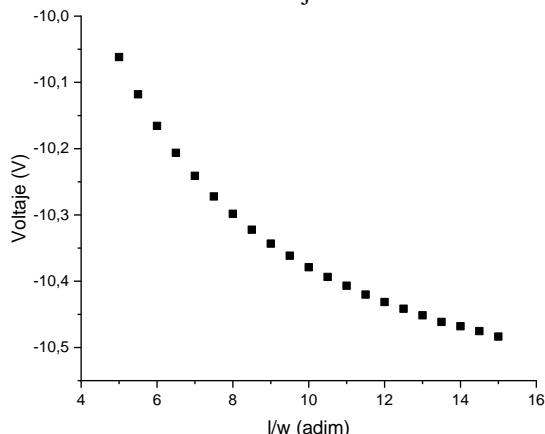


Figura 4. Dependencia del voltaje con las dimensiones geométricas mediante simulación.

Por último, se realizó la simulación en el dominio de la frecuencia ante una perturbación armónica, para distintos largos. En la Figura 5, se muestra el voltaje frente a la frecuencia, donde se puede observar cómo disminuyen las frecuencias de resonancia si aumenta el largo. Además, para $largo=0.1m$ se observan varios armónicos.

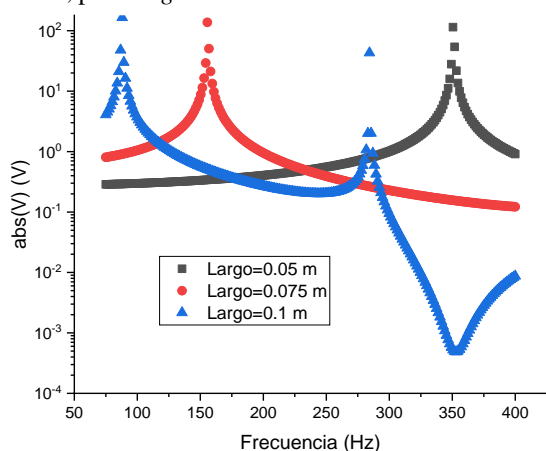


Figura 5. Voltaje-frecuencia. Mediante simulación.

Finalmente, se muestran los resultados de las medidas realizadas sobre los cantiléver impresos. En primer lugar, se analiza el cantiléver con la dirección de impresión a 45° e impreso a 2 sentidos distintos, es decir, la situación

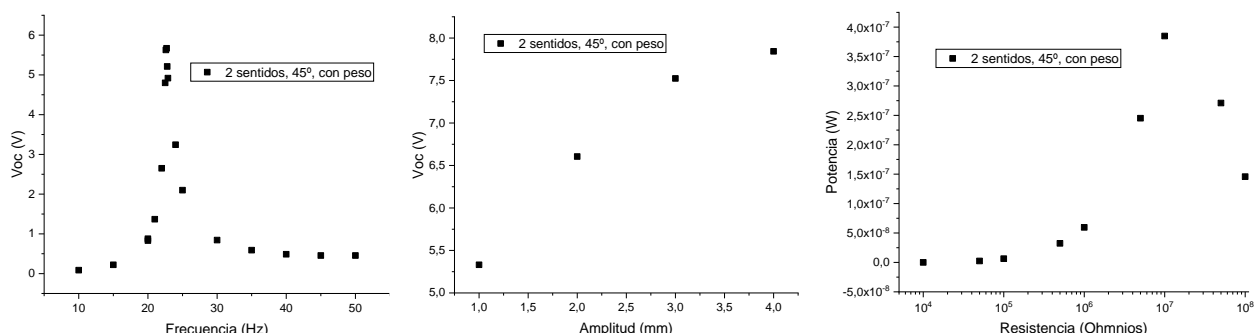


Figura 7. 2 sentidos, a 45° , con peso, (a) Voc-frecuencia. (b) Voc-Amplitud. (c) Potencia-resistencia de carga

óptima. En la Figura 6, se puede observar el voltaje en circuito abierto frente a la frecuencia de oscilación del cantiléver (sin peso). La caída pronunciada que aparece a 50Hz se debe a que para poder aumentar la frecuencia se bajó la amplitud de la oscilación por especificaciones de la máquina de ensayos, ya que a frecuencias altas no puede trabajar con amplitudes grandes. Con todo, se puede observar que no se alcanza a determinar la frecuencia de resonancia, ya que el voltaje continúa creciendo una vez llegado al límite de la frecuencia de oscilación.

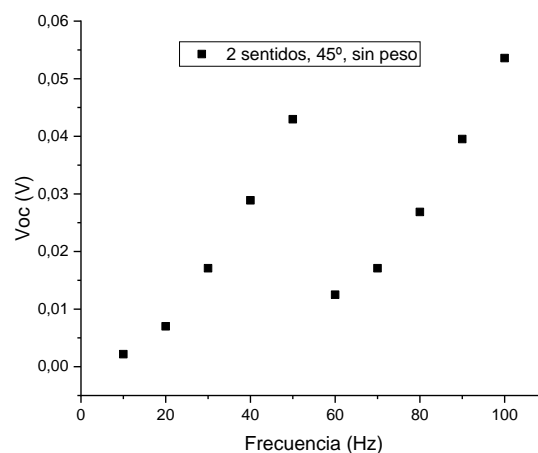


Figura 6. 2 sentidos, a 45° , sin peso. Voc-frecuencia.

Cabe destacar que, al añadir una masa de 5.8g, se logra observar la frecuencia de resonancia, situada en 22.7 Hz, y permitiendo una señal de 5.67V cuando la amplitud es de 1mm, tal y como se observa en la Figura 7 (a). Esto se debe a que la frecuencia de resonancia del cantiléver se define como la raíz cuadrada de una constante característica del muelle dividida por la masa, por tanto, al ser inversamente proporcionales, un aumento de la masa supone una disminución de la frecuencia. Luego, en la Figura 7 (b) se muestra el voltaje en circuito abierto frente a la amplitud de la oscilación en la frecuencia de resonancia, donde se puede comprobar que es posible alcanzar 7.84V a una amplitud de 4mm. Y, a fin de completar el estudio del cantiléver, en la Figura 7 (c) se indica la potencia frente a la resistencia de carga, donde se obtiene una resistencia óptima de $10M\Omega$ para la que la potencia es $0.38\mu W$ en la frecuencia de resonancia.

A continuación, se ofrecen los resultados de las mismas curvas, directamente con el peso ya que la señal sin este es tan baja que no es significativa, para el cantiléver cuyas dos capas estaban impresas en el mismo sentido y cortado a 45° , y para el de 2 sentidos y cortado a 0° .

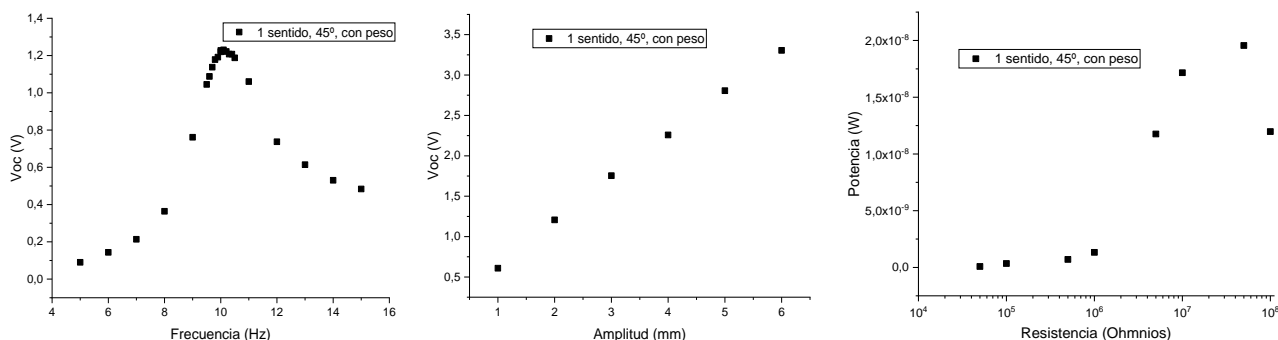


Figura 8. 1 sentido, a 45°, con peso, (a) Voc-frecuencia. (b) Voc-Amplitud. (c) Potencia-resistencia de carga

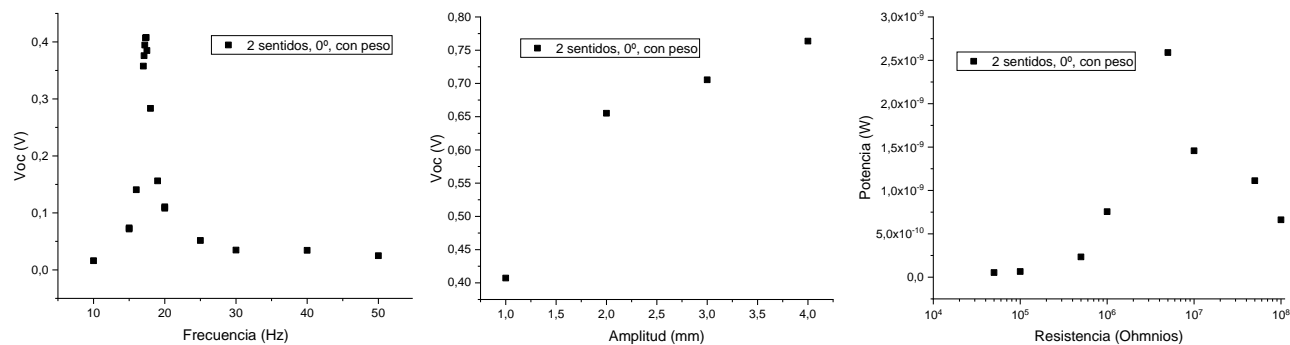


Figura 9. 2 sentidos, a 0°, con peso, (a) Voc-frecuencia. (b) Voc-Amplitud. (c) Potencia-resistencia de carga

Se puede comprobar cómo en estas dos configuraciones la respuesta eléctrica cae considerablemente respecto al caso óptimo, de hecho, comparando las gráficas (b) de las Figuras 7, 8 y 9 para la misma amplitud de 4 mm se pasa de tener los 7.84 V a 2.26 V y 0.76 V. Cabe señalar que en el caso de un único sentido a 45°, las medidas del voltaje frente a la frecuencia se realizaron con una amplitud de oscilación de 2 mm, en lugar de a 1 mm como en los otros casos, de ahí que el rango de frecuencia sea menor en la Figura 8 (a). Además, estas configuraciones son también peores energéticamente ya que la potencia máxima que ofrecen cae a 19.6 nW y 2.6 nW.

5. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.

En primer lugar, se puede concluir que se ha comprobado la utilidad del PLLA como material piezoeléctrico, logrando obtener una medida eléctrica tras realizar un estímulo mecánico en un cantiléver impreso con este material. Además, se ha estudiado su posible aplicación de recolección de energía, obteniendo resultados satisfactorios, ya que las frecuencias de resonancia son pequeñas, lo que coincide con las ambientales que se dan de manera natural, y el valor de potencia máxima en la configuración óptima es elevado, comparable al que aparece en la literatura para cantiléver de PLLA [5].

Por otro lado, se ha demostrado la utilidad de los programas de simulación numérica como COMSOL, obteniendo una imagen previa del comportamiento del material estudiado. Concretamente, del estudio reflejado en la Figura 3, se puede concluir que para maximizar la respuesta en voltaje de un cantiléver se necesita una técnica de fabricación en la que se pueda dirigir la orientación del polímero dentro de la estructura, así como crear patrones de coeficientes piezoeléctricos, ya que una configuración homogénea anula la señal eléctrica. Si

bien, a partir de la Figura 8, correspondiente a dicha configuración homogénea, se observa una señal distinta de cero, e incluso de varios voltios en la resonancia a amplitudes altas, esto puede deberse al hecho de que la impresión de la segunda capa no se realiza en las mismas condiciones que la primera, ya que se deposita sobre una capa del propio material en lugar de sobre la cama, y puede afectar a la extrusión, por tanto, no se tiene un sistema idealmente homogéneo como el implementado en COMSOL. Cabe destacar que la configuración cortada a 0° da los peores resultados, consistente con la relación (5), de donde se puede concluir que cortar los cantiléver en dirección de fibra no ofrece respuesta piezoeléctrica.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Ando, H. Kawamura, H. Kitada, Y. Sekimoto, T. Inoue, y Y. Tajitsu, "New human machine interface devices using a piezoelectric poly(L-lactic acid) film", *Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric and Workshop on Piezoresponse Force Microscopy*, 2019.
- [2] M. Smith y S. Kar-Narayan, "Piezoelectric polymers: theory, challenges and opportunities", *International Materials Reviews*, 2022.
- [3] M. A. Ben Achour, C. Samuel, M. Rguiti, S. Barrau, C. Courtois, y M. Lacrampe, "Evaluation of shear piezoelectric coefficients by a bimorph cantilever technique for extruded and oriented poly (L-lactide) films", *Polymers for Advanced Techs*, 2023.
- [4] E. Fukada, "Piezoelectricity of natural biomaterials", *Ferroelectrics*, 1984.
- [5] C. Zhao, J. Zhang, Z. L. Wang, y K. Ren, "A Poly (L -Lactic Acid) Polymer-Based Thermally Stable Cantilever for Vibration Energy Harvesting Applications" *Advanced Sustainable Systems*, 2017.