

Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Máster en Ingeniería en Materiales 2020

FABRICACIÓN DE NANOMATERIALES 1D Y 3D PARA EL DESARROLLO DE NANOGENERADORES PIEZOELÉCTRICOS Y TRIBOELÉCTRICOS

X. García Casas^{1,2}, A. Borrás¹, A. Barranco¹, L.M. Martínez-Tejada²

¹Grupo Nanotecnología de Superficies y Plasma, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US), C/Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, xabier.garcia@icmse.csic.es

²Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla, Avda. Reina Mercedes s/n, 41012 Sevilla

Resumen: Se han estudiado y desarrollado dispositivos de captación de energía ambiental con la intención de generar energía eléctrica capaz de alimentar dispositivos microelectrónicos a partir de estímulos mecánicos. Se propuso un nanogenerador híbrido piezoeléctrico-triboeléctrico basado en una arquitectura 3D core@multishell de ZnO como material funcional piezoeléctrico. Se llevó a cabo la optimización sucesiva y comparada de los dispositivos propuestos y se caracterizó su respuesta eléctrica ante diferentes estímulos manuales, vibracionales y de interacción con líquidos. Los dispositivos optimizados fueron capaces de utilizarse en circuitos reales a partir de una activación manual.

Palabras clave: TENG, PENG, Nanoestructura híbrida, Sistemas inteligentes, Energía limpia, Mojado controlable.

1. INTRODUCCIÓN.

La tendencia de uso y producción de dispositivos microelectrónicos inalámbricos, conectados a internet y *wearables* está al alza y es un reclamo para los consumidores de tecnología de todo el mundo. Si se cumplen las previsiones, en 2025 se llegará a los 75 mil millones de dispositivos conectados en el mundo [1]. Con el paradigma actual del internet de las cosas (*IoT*) [2], las ciudades inteligentes o las redes de sensores remotas (*WSN*) [3], surge la pregunta de cómo alimentar eléctricamente toda esta tecnología, y resulta claro que con esta enorme cantidad de dispositivos, un suministro basado en sustitución de pilas o recarga de baterías no es adecuado ni a nivel de mantenimiento ni a nivel ambiental. Una posible solución a este problema la proponen los sistemas captadores de energía ambiental o *energy harvesters* [4]. Esta nueva tecnología aspira a utilizar la energía residual y desaprovechada del entorno, como vibraciones, luz, fluctuaciones de temperatura u ondas electromagnéticas para obtener una corriente eléctrica capaz de alimentar a los dispositivos microelectrónicos en todo momento [5-7].

La tendencia actual de las tecnologías de captación energética es utilizar fenómenos físicos diferentes para captar energía más eficientemente y dando lugar a sistemas híbridos. Los nanogeneradores son un grupo de interés entre los captadores de energía, y que se basan en las variaciones de polarización en materiales dieléctricos a través de diferentes efectos físicos como el piroeléctrico, el piezoeléctrico o el triboeléctrico para generar a una potencia eléctrica [6-8].

Como objetivo, este trabajo se propone el desarrollo de nanogeneradores híbridos reales y su optimización sucesiva. De esta manera, mostraremos por primera vez un nanogenerador híbrido piezoeléctrico-triboeléctrico basado en una arquitectura core@multishell de óxido de

zinc, y optimizado con una derivatización superficial que también se tratará de aplicar a la captación de energía cinética de gotas de agua.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Los nanohilos piezoeléctricos *core@multishell* se fabricaron siguiendo la metodología recientemente publicada por el grupo Nanotecnología de Superficies y Plasma [9] y cuyo protocolo de fabricación se esquematiza en la Figura 1. Se fundamenta en el uso de nanohilos monocristalinos orgánicos como plantilla unidimensional (y *core* o núcleo) que soporta la nanoestructura. Los nanohilos orgánicos compuestos de ftalocianina libre se forman por autoensamblado pi-pi en un proceso de transporte en fase vapor. La *multishell* elegida se compone de una capa conformal conductora de plata depositada por *DC sputtering* y una capa piezoeléctrica policristalina de óxido de zinc crecida por *PECVD*. Una vez que se obtienen los nanohilos ya funcionales, estos se embuten en una matriz polimérica



Figura 1. Síntesis de nanohilos piezoeléctricos embutidos en PDMS. Estas estructuras serán la base de los nanogeneradores híbridos.

protectora de PDMS por *spin coating* y se derivatiza por *grafting* su superficie con cadenas fluorocarbonadas para maximizar la generación de carga por efecto triboeléctrico, así como controlar el mojado superficial. Una vez fabricadas las superficies nanoestructuradas sobre un sustrato con una superficie conductora, se ensamblaron en los dispositivos finales. Se partió de dos tipos diferentes de diseño de dispositivos, uno basado en contacto sólido-sólido cuya configuración fue de tipo contacto-separación vertical (CS), y otro de triboelectrificación líquido-sólido con configuración electrodo simple (SE) tal y como se muestran en el esquema de la Figura 2.

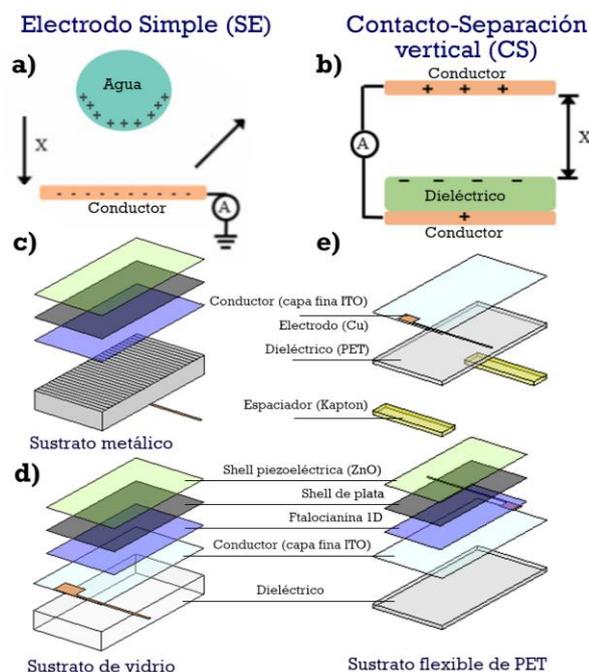


Figura 2. Esquema de los dispositivos fabricados. Esquema de funcionamiento de TENG de electrificación líquido-sólido en configuración SE (a) y dispositivos fabricados en modo SE: sobre sustrato metálico con un patrón micrométrico marcado con láser (c) y sobre vidrio plano con una capa fina de ITO (d). Esquema de funcionamiento de TENG de electrificación sólido-sólido en configuración CS (b) y dispositivos fabricados con dos sustratos flexibles ITO/PET (e).

Para el estudio adecuado de la optimización de dispositivos que se pretende, se ha analizado la afectación de cada uno de los pasos de la síntesis de la Figura 1 en el rendimiento del dispositivo final al fabricar conjuntos de diferentes dispositivos: completamente optimizado, sin derivatización del PDMS, sin derivatización ni electrodo interno de plata, y un último dispositivo de referencia sin nanoestructurar.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Para la caracterización estructural de los nanohilos *core@multishell*, se llevaron a cabo micrografías electrónicas de barrido (SEM) a cada paso del proceso de síntesis del material. Gracias a ellas se pudo estudiar

la afectación de los parámetros de crecimiento de cada capa en la densidad, longitud y morfología de las estructuras obtenidas, eligiendo las características más favorables para cada dispositivo en función de la electrificación en que se basara. De esta forma, una alta densidad de nanohilos embebidos en la matriz de PDMS tan solo con sus puntas al descubierto (Figura 3.c-d) se prefirió para el diseño de los dispositivos CS, mientras que una menor densidad de nanohilos largos y recubiertos de una fina capa conformal polimérica (Figura 3.a-b) permitió el control del mojado superficial en los dispositivos SE, pudiendo generar estructuras con rugosidades a diferentes escalas al partir de sustratos metálicos con patrones marcados en su superficie gracias a un láser de micromecanizado (Figura 4). Algunas de las micrografías de la estructura final obtenida se muestran en la Figura 3 y en la Figura 4.

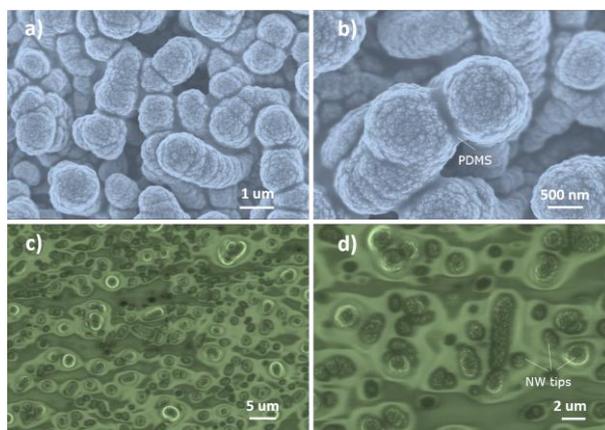


Figura 3. Micrografías SEM de las estructuras finales obtenidas. a,b) En la estructura elegida para la electrificación líquido-sólido se pueden observar los nanohilos finales con un recubrimiento fino conformal de PDMS. c,d) En la estructura elegida para la electrificación sólido-sólido los nanohilos se encuentran embebidos en la matriz polimérica, quedando únicamente al descubierto las puntas de estos.

Asimismo, la cristalinidad del óxido de zinc se caracterizó por difracción de rayos X (Bragg-Brentano), observándose que con velocidades adecuadas de depósito por PECVD (en torno a 7 nm/min en capa fina) se favorecía el crecimiento del material en dirección cristalina 002. Esto es de gran interés puesto que las deformaciones a lo largo del eje c son las que mayor respuesta piezoeléctrica producen en la estructura wurzita del ZnO obtenida.

La caracterización de la respuesta eléctrica de los dispositivos se llevó a cabo con un nanoamperímetro (Keithley 2635A) para medir las intensidades en cortocircuito, y con un osciloscopio digital (Tektronix TDS1052B) para registrar las tensiones en abierto. A los dispositivos de electrificación sólido-sólido se les aplicaron dos tipos diferentes de estímulo, bien manuales, bien vibratoriales con ayuda de un par de altavoces y un generador de ondas. De esta manera se pudo comprobar como a medida que se optimizaba la estructura del material, se obtenía un incremento en los picos de corriente obtenidos para un mismo estímulo y

una respuesta más rápida del dispositivo al analizar la forma de la onda. La Tabla 1 recoge la comparativa de los picos de tensión en circuito abierto (V_{OC}) e intensidad en cortocircuito (I_{SC}) de cada tipo de dispositivo para el mismo tipo de estímulo mecánico.

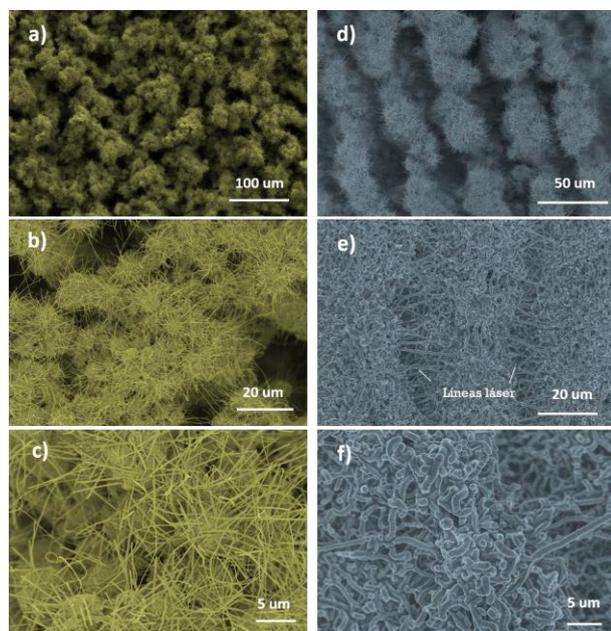


Figura 4. Micrografías SEM de las estructuras con rugosidades a dos escalas. La fabricación de las nanoestructuras soportadas sobre sustratos metálicos marcados con patrones micrométricos lleva a la formación de estructuras jerárquicas. a,b,c) Sustrato de Al 6061 a diferentes magnificaciones. d,e,f) Sustrato de acero inoxidable SS304 a diferentes magnificaciones.

Tabla 1. Picos de tensión en abierto V_{OC} e intensidad en corto I_{SC} de los dispositivos a cada paso de optimización ante idéntica activación manual.

Estructura del dispositivo	V_{OC} (V)	I_{SC} (μA)
ONW@Ag@ZnO@PDMS F-grafted	74,4	0,3310
ONW@Ag@ZnO@PDMS	20,00	0,2416
ONW@ ZnO@PDMS	5,08	0,0905
Referencia sin nanohilos	1,00	0,0146

El dispositivo más optimizado, en activación manual simple, llegó a registrar picos de tensión en abierto de más de 70 V, lo que llevó a tratar de utilizarlo directamente como alimentación de un conjunto de LEDs. De esta manera, conectado directamente, se observó el parpadeo intermitente del LED al apretarlo manualmente, y conectándolo a un puente rectificador y un condensador, fue capaz de cargar este último lo suficiente para que en su descarga se encendiera una tira de unas decenas de LEDs como se puede apreciar en la Figura 5.

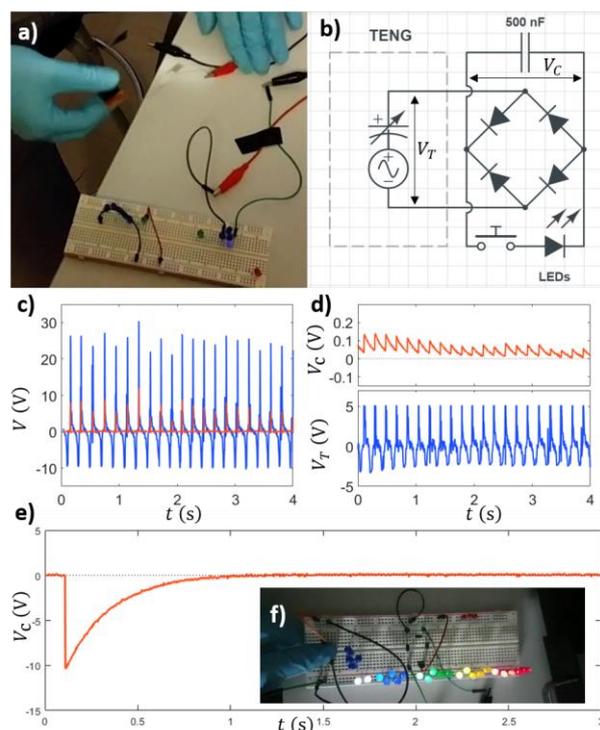


Figura 5. Encendiendo LEDs con TENGs. a) Con un LED conectado a ambos electrodos del TENG, se observan leves destellos al apretar el dispositivo. b) Circuito rectificador para la carga del condensador que enciende un conjunto de LEDs. c) V_C en azul y V_T en rojo cuando el condensador no está conectado. d) V_C en azul y V_T en rojo al cargar un condensador de 500 nF. e) Descarga del condensador. f) El flujo de corriente generado enciende todos los LEDs.

Los dispositivos basados en electrificación líquido-sólido, aunque todos hidrofóbicos debido a las cadenas fluorocarbonadas de la derivatización superficial llevada a cabo, mostraron diferentes características de mojado dependiendo de si el sustrato de partida era completamente plano (mojado tipo efecto pétalo, como se observa en la Figura 6.a) o si presentaba microrrugosidades (mojado tipo efecto loto, como se observa en la Figura 6.c). Los estímulos mecánicos a los que se sometió a estos dispositivos fueron el golpeteo de gotas de agua destilada deionizada sobre su superficie, o bien el saltarle chorros de esa misma agua. Ambos tipos de estímulos produjeron respuestas eléctricas del orden del nanoamperio que se muestran en la Figura 6.

4.- CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se han presentado los captadores de energía ambiental como una posible solución para la alimentación descentralizada de los dispositivos microelectrónicos de las ciudades inteligentes y del *IoT* del presente y del futuro, profundizando en un grupo de estos, los nanogeneradores. Basándose en el efecto triboeléctrico y el efecto piezoeléctrico del ZnO, se ha probado la viabilidad del desarrollo y optimización de nanogeneradores híbridos piezo-triboeléctricos con una estructura de nanohilos funcionales *core@multishell* piezoeléctricos, en diferentes configuraciones de

dispositivo, y tanto para la captación de energía mecánica de sólidos como la de gotas de agua.

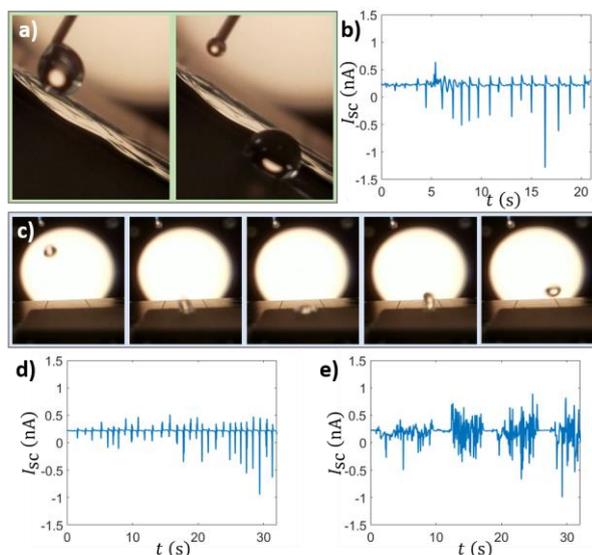


Figura 6. Propiedades de mojado y respuesta eléctrica de los dispositivos de electrificación líquido-líquido. a) El dispositivo con sustrato ITO/Vidrio presenta mojado pétalo ya que, a pesar del carácter hidrofóbico de la superficie, la gota no desliza. b) Respuesta de intensidad en corto del dispositivo ITO/Vidrio ante la caída de gotas de agua. c) El dispositivo con sustrato de acero inoxidable SS304 con un patrón micrométrico marcado por láser presenta mojado loto, observándose deslizamiento de la gota aún para ángulos menores a 10° . d) Respuesta de intensidad en corto del dispositivo SS304 ante la caída de gotas de agua. e) Respuesta de intensidad en corto del dispositivo SS304 ante la salpicadura intermitente de chorros de agua.

La elevada capacidad de captación de energía de los dispositivos desarrollados, que alcanzó picos de más de 70 V en circuito abierto y $0,5\mu\text{A}$ en cortocircuito, permitió alimentar y encender un conjunto de LEDs comerciales tan solo con la activación manual del nanogenerador. Asimismo, se pudieron controlar las características de mojado de los dispositivos basados en electrificación líquido-sólido y se puso de manifiesto con una prueba de concepto, la capacidad de obtener energía a partir de la caída de gotas de agua de este tipo de tecnología una vez que se optimice adecuadamente.

El bajo precio y el gran potencial de aplicabilidad de estos sistemas a la vida cotidiana y en la generación de energía sostenible y respetuosa con el medio ambiente, así como el éxito logrado en la utilización sinérgica de diferentes fenómenos físicos de manera conjunta para la generación de corriente de desplazamiento en sistemas híbridos, que llevó a una captación más eficiente de la energía mecánica, podrían hacer de este trabajo un buen punto de partida para el desarrollo tecnológico de este tipo de nanogeneradores, puesto que todas las técnicas de síntesis, crecimiento de capa fina en vacío y fabricación utilizadas son compatibles con un escalado industrial directo.

5.- REFERENCIAS

- [1] Statista: <https://www.statista.com/statistics/471264/iot-number-of-connected-devices-worldwide/>.
- [2] Georgiou, K. et al., “The IoT Energy Challenge: A Software Perspective”, Ed. IEEE Embedded Systems Letters 10, 53–56, 2018.
- [3] Singh, J. et al., “A survey and taxonomy on energy management schemes in wireless sensor networks”, Ed. Journal of Systems Architecture 111, 101782, 2020.
- [4] Shaikh, F.K. y Zeadally, S., “Energy harvesting in wireless sensor networks: A comprehensive review”, Ed. Renewable and Sustainable Energy Reviews 55, 1041-1054, 2016.
- [5] Wang, Z.L., “On Maxwell’s displacement current for energy and sensors: the origin of nanogenerators.”, Ed. Materials Today 20, 74-82, 2017.
- [6] Wu, C. et al., “Triboelectric Nanogenerator: A Foundation of the Energy for the New Era.”, Ed. Advanced Energy Materials 9, 1-25, 2019.
- [7] Tang, W. et al., “Recent Progress in Power Generation from Water/Liquid Droplet Interaction with Solid Surfaces.”, Ed. Advanced Functional Materials 29, 1-13, 2019.
- [8] Wang, Z.L., “On the first principle theory of nanogenerators from Maxwell’s equations.”, Ed. Nano Energy 68, 104272, 2020.
- [9] Filippin, A.N. et al., “3D core-multishell piezoelectric nanogenerators”, Ed. Nano Energy 58, 476-483, 2019.