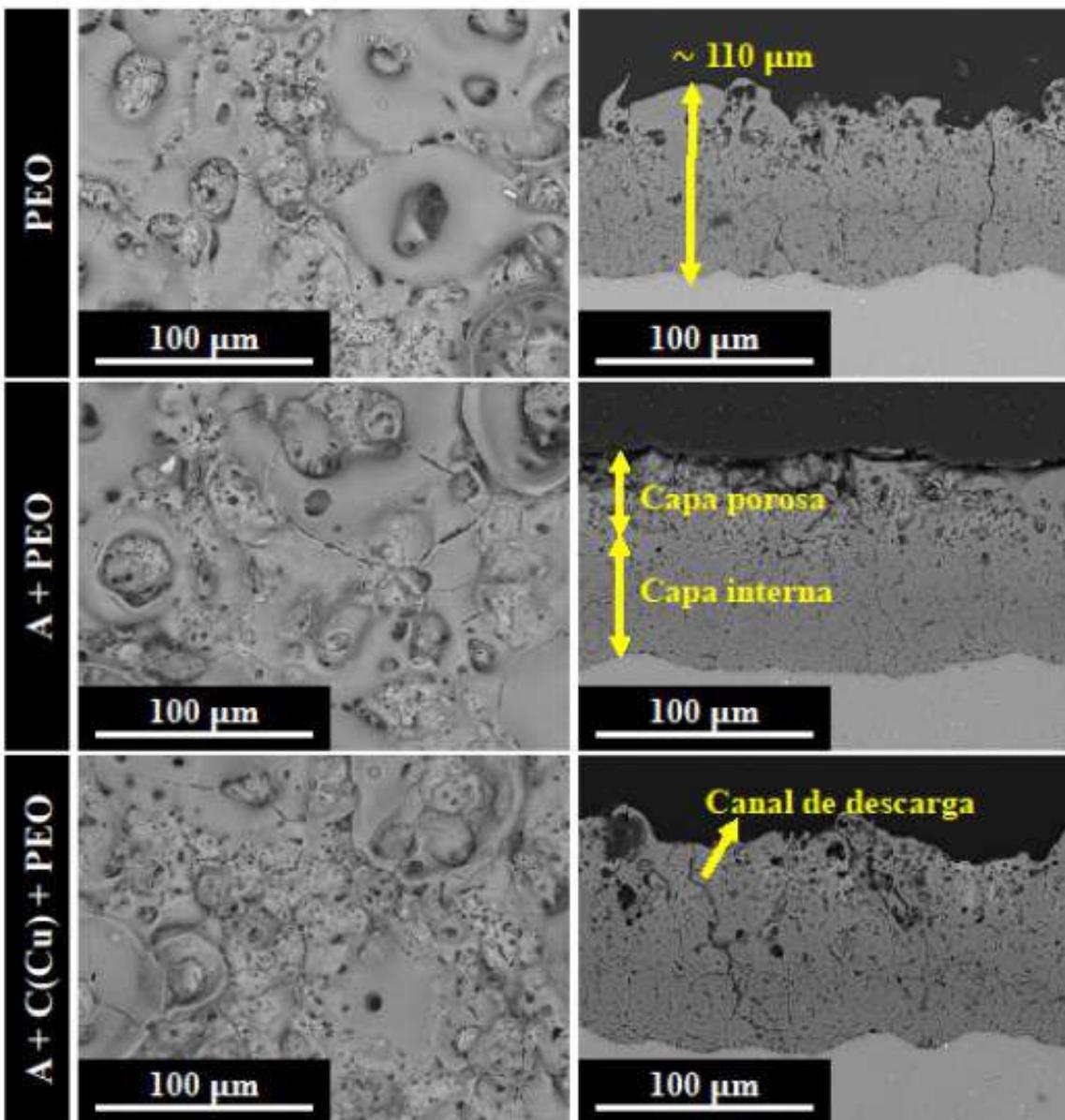
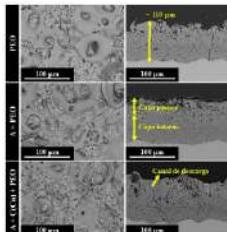


# Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES





### Imagen de Portada:

Imágenes SEM longitudinales y transversales de los sistemas PEO, A+PEO y A+C(Cu)+PEO..

**“Efecto del uso de precursores en la oxidación electrolítica con plasma en aleaciones de Al”.**

I. Hidalgo; R. Arrabal; E. Matykina

### Editor

Rodrigo Moreno. *Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Madrid. España.*

### Secretaría

Anna Muesmann. *SOCIEMAT. Madrid. España.*

### Junta Directiva de SOCIEMAT

#### **Presidente:**

Rodrigo Moreno Botella

#### **Vicepresidente:**

Daniel Sola Martínez

#### **Secretaria:**

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

#### **Tesorera:**

Anna M<sup>a</sup> Muesmann Torres

#### **Presidente saliente:**

Juan José de Damborenea González

#### **Vocales:**

Francisco Javier Barriga Berrocal

José Calaf Chica

Francisca García Caballero

Irene García Cano

Teresa Guraya Díez

Marta Mohedano Sánchez

Alberto Palmero Acebedo

Ana Romero Gutiérrez

Ángel de la Rosa Velasco

M<sup>a</sup> Isabel Santacruz Cruz

URL: <http://sociemat.es>

Correo electrónico: [info@sociemat.es](mailto:info@sociemat.es) / [sociemat1996@gmail.com](mailto:sociemat1996@gmail.com)

Tel.: 618 170 493

Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT

Entidad inscrita en el R<sup>o</sup> Nacional de Asociaciones del  
Ministerio del Interior, Grupo 1, Sección 1, Número Nacional 161428

### ÍNDICE

### ARTÍCULOS

#### **Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Máster en ingeniería en Materiales 2024**

#### **Combinación de nanocristales luminiscentes de perovskita de haluro con nanopartículas plasmónicas**

M. Zarzuela; S. Carretero; M. Anaya; M. Quintanilla ..... 21

#### **Impresión 3D de polímeros polares con patrones piezoelectricos para el desarrollo de dispositivos de recolección de energía**

P. Gómez de Enterría; H. Amorín; P. Ramos; M. Algueró; C. Pascual-González ..... 25

#### **Síntesis y caracterización de óxidos basados en Niobio y Titanio para su incorporación en dispositivos de almacenamiento de energía**

A. Calvo-Villoslada; B. Sotillo; I. Álvarez-Serrano ..... 29

#### **Efecto del uso de precursores en la oxidación electrolítica con plasma en aleaciones de Al**

I. Hidalgo; R. Arrabal; E. Matykina ..... 33

#### **Enhancing MoS<sub>2</sub> strain transfer and device performance via polymer encapsulation**

S. N. Vladimirov; T. L. Vasconcelos; C. Munuera; A. Castellanos-Gómez ..... 37

### **EDITORIAL**

Como en años anteriores, este número recoge parte de los trabajos presentados al **Concurso de Mejor Trabajo de Fin de Máster en Ingeniería en Materiales en su edición de 2024**, que en esta ocasión tuvo como ganadora a **Marta Zarzuela**, de la UAM (Madrid) en colaboración con el ICMM (Madrid) y el ICMSE (Sevilla). Agradecemos a todos los participantes sus contribuciones y les damos la más ferviente enhorabuena por la enorme calidad de sus trabajos, con una felicitación especial a la ganadora, que nos representará en el concurso de trabajos de TFM a nivel europeo que se celebrará durante el EUROMAT2025 en Granada en septiembre.

A estas alturas del curso, hemos cerrado con éxito el **V Ciclo de Conferencias** online de SOCIEMAT, que este año ha contado con las presentaciones de Irene García Cano, Alberto Palmero Acebedo, Jordi Díaz Marcos, Ana Conde del Campo y Miguel Algueró. Todas las presentaciones se siguen almacenando en nuestro canal de Youtube, a través del enlace: [https://www.youtube.com/playlist?list=PLpeUD5rLNYncdJiuLI5cfb-gGLFZc\\_rjx](https://www.youtube.com/playlist?list=PLpeUD5rLNYncdJiuLI5cfb-gGLFZc_rjx).

En breve se celebrará el 3<sup>er</sup> Congreso Nacional de Divulgación de Materiales, **Materdivulga**, del 11 al 13 de junio en Toledo. Ya está disponible el programa definitivo en el enlace <https://materland.sociemat.es/materdivulga2025/>. Vamos a tener un programa apasionante y lleno de actividades. Mientras tanto, seguimos poniendo nuestro empeño en la organización del **EUROMAT 2025** en Granada del 14 al 18 de septiembre. Con más de 2100 resúmenes recibidos, estamos convencidos de que será un gran éxito.

Finalmente, cabe destacar que ya se ha producido el relevo de la Junta Directiva de SOCIEMAT, de la que forman parte las siguientes personas:

**Presidente:** Rodrigo Moreno Botella; **Vicepresidente:** Daniel Sola Martínez; **Secretaria:** Gloria Patricia Rodríguez Donoso; **Tesorera:** Anna M<sup>a</sup> Muesmann Torres; **Presidente saliente:** Juan José de Damborenea González; **Vocales:** Francisco Javier Barriga Berrocal; José Calaf Chica; Francisca García Caballero; Irene García Cano; Teresa Guraya Díez; Marta Mohedano Sánchez; Alberto Palmero Acebedo; Ana Romero Gutiérrez; Ángel de la Rosa Velasco; M<sup>o</sup> Isabel Santacruz Cruz

Desde la nueva Junta seguiremos trabajando duramente para mantener las actividades y trayectoria desarrollada en los últimos años y trataremos de seguir consolidando la creciente presencia de SOCIEMAT en el sector de los materiales, promoviendo tanto los aspectos científico-técnicos a través de los congresos, cursos, y seminarios, como la difusión y la divulgación de los materiales en la sociedad, consolidando la revista, los proyectos de divulgación de la familia Materland y el congreso de divulgación de materiales, Materdivulga.

## Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Máster en Ingeniería en Materiales 2024

### COMBINACIÓN DE NANOCRISTALES LUMINISCENTES DE PEROVSKITA DE HALURO CON NANOPARTÍCULAS PLASMÓNICAS

*Marta Zarzuela<sup>1</sup>, Sol Carretero<sup>2</sup>, Miguel Anaya<sup>3</sup>, Marta Quintanilla<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid, España.

[marta.zarzuela@uam.es](mailto:marta.zarzuela@uam.es)

<sup>2</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM-CSIC, 28049, Madrid, España.

<sup>3</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Universidad de Sevilla-CIC, Sevilla, 41012, España

**Resumen:** La urgente necesidad de desarrollar dispositivos optoelectrónicos eficientes para reducir el consumo energético ha posicionado a los diodos emisores de luz basados en perovskita (PeLEDs) como soluciones prometedoras. Estos dispositivos ofrecen alto rendimiento cuántico, ajuste preciso de la longitud de onda y un ancho de emisión estrecho. No obstante, aún presentan limitaciones en cuanto a rendimiento cuántico, pureza de color y control angular. El uso de nanopartículas plasmónicas ha demostrado mejorar la luminiscencia al incrementar la recombinación radiativa, aunque su integración en dispositivos con perovskitas es compleja por diferencias de polaridad en los disolventes. En esta tesis, se sintetizaron nanocristales de perovskita mediante inyección en caliente, logrando una emisión verde (520 nm) y una morfología cúbica (10-15 nm), junto con nanopartículas de plata esféricas (20-90 nm) por el método de Turkevich. Finalmente, se desarrolló un método que supera las diferencias de polaridad, demostrado mediante mediciones de extinción y microscopía electrónica.

**Palabras clave:** diodos emisores de luz (LEDs), nanocristales de perovskita (PeNCs), nanopartículas plasmónicas de plata (Ag NPs).

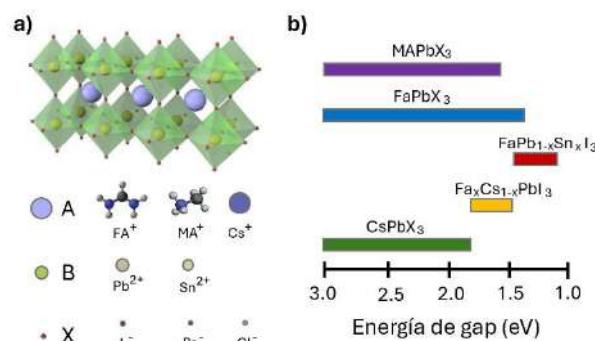
#### 1. INTRODUCCIÓN.

El consumo global de energía destinado a la iluminación representa actualmente aproximadamente el 20%, con proyecciones que indican un posible incremento hasta el 60% para 2030 si no se implementan medidas inmediatas. En este contexto, la comunidad científica se ha centrado en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos más eficientes, destacando los diodos emisores de luz (LEDs). En particular, los LEDs basados en perovskitas (PeLEDs) se presentan como una solución prometedora, gracias a su alta eficiencia cuántica y la capacidad de ajustar la longitud de onda de emisión mediante modificaciones en su composición química.

Los materiales de perovskita halógena comparten una estructura cristalina  $ABX_3$  (Figura 1), donde los átomos de halógeno ( $X = \text{Cl, Br, I, o mezclas}$ ) ocupan los vértices de octaedros, con cationes metálicos ( $B = \text{Pb, Sn}$ ) en el centro [1]. Otros cationes ( $A = \text{MA, FA, Cs, o mezclas}$ ) llenan los espacios intersticiales. Esta disposición permite la optimización de las energías de banda y los espectros de emisión a través de modulaciones composicionales. Además, la síntesis de perovskitas en forma de puntos cuánticos mejora el control sobre las longitudes de onda de emisión, un concepto galardonado con el Premio Nobel en 2023.

Recientes investigaciones han demostrado que los PeLEDs inorgánicos logran eficiencias cuánticas externas (EQE) superiores al 20%, compitiendo así con

los OLEDs de última generación y los QD-LEDs de cadmio. Sin embargo, todavía existe un amplio margen para mejorar la eficiencia de los dispositivos, la pureza del color y la distribución angular. Las nanoestructuras plasmónicas emergen como una estrategia prometedora para avanzar en este campo.



**Figura 1.** a) Ilustración esquemática de una perovskita  $ABX_3$ . b) Ejemplos de energías de banda para diferentes combinaciones de elementos en una estructura de perovskita  $ABX_3$ . [Adaptado de la tesis doctoral “Optical design of perovskite materials and solar cells”, Miguel Anaya Martín, Universidad de Sevilla, 2018].

Las nanopartículas plasmónicas presentan propiedades notables debido a su interacción con la luz, induciendo resonancias que generan campos eléctricos intensos cerca de sus superficies. Estas características pueden mejorar la captura de fotones por parte de las perovskitas,

aumentando así la eficiencia del dispositivo. Aunque los mecanismos exactos de estos efectos aún son objeto de debate, hay consenso sobre el papel de la dispersión en el campo lejano y el refuerzo en el campo cercano [2].

A pesar de los avances teóricos y experimentales, la integración de nanopartículas plasmónicas con nanocristales de perovskita sigue siendo un desafío, principalmente debido a problemas de incompatibilidad y el uso de capas protectoras que interrumpen las resonancias.

Este trabajo de tesis se centra en la fabricación de los materiales necesarios para el proyecto. Se ha realizado la síntesis de nanocristales de perovskita halógena de cesio y plomo ( $\text{CsPbBr}_3$ ) y se han investigado sus propiedades morfológicas y ópticas. Además, se han producido nanopartículas esféricas de plata de diversas dimensiones para ajustar la longitud de onda del plasmón y superponerla con la emisión de las perovskitas, mejorando así su eficiencia. Por último, se ha desarrollado un método para abordar la inestabilidad en la mezcla mediante la encapsulación de los PeNCs en micelas, utilizando bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como molécula protectora.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### 2.1. Síntesis de nanocristales de $\text{CsPbBr}_3$ .

Los nanocristales de  $\text{CsPbBr}_3$  se sintetizaron mediante el método de inyección en caliente propuesto por L. Protesescu et al. [3]. Este procedimiento implica la rápida inyección de precursores en una solución precalentada para garantizar una distribución uniforme del tamaño de las partículas.

La síntesis comienza con la preparación de oleato de cesio, mezclando 0.814 g de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  con 40 mL de octadeceno (ODE) y 2.5 mL de ácido oleico (OA) en un matraz de tres bocas. Esta mezcla se desgasifica a 120°C y se calienta a 150°C en una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se disuelven 0.069 g de  $\text{PbBr}_2$  en 5 mL de ODE a 120°C bajo vacío, seguido de la introducción de argón. Se añade 1 mL de una mezcla desgasificada de OA y oleilamina (OLA) para estabilizar los nanocristales. La temperatura se ajusta entre 140 y 200°C, dependiendo del tamaño deseado, y se inyectan 0.4 mL de oleato de cesio, lo que induce la formación de nanocristales de  $\text{CsPbBr}_3$ . La reacción se detiene mediante enfriamiento rápido con un baño de hielo, y el producto se centrifuga a 2000g durante 30 minutos, redistribuyéndose en 40 mL de hexano.

### 2.2. Síntesis de nanopartículas de plata.

Las nanopartículas de plata se sintetizaron utilizando el método de Turkevich [4], mediante la reducción de nitrato de plata con citrato de sodio y ácido tónico. Para ello, se prepara una solución de 5 mM de citrato de sodio y 0.1 mM de ácido tónico en 100 mL de agua Milli-Q, que se calienta a 100°C. Al hervir, se añade 1 mL de  $\text{AgNO}_3$  (25 mM), resultando en nanopartículas de plata. Se purifican a través de dos ciclos de centrifugación a 3600g durante una hora, redistribuyéndose en 100 mL de agua Milli-Q.

Para aumentar el tamaño de las nanopartículas, se repite el proceso de crecimiento de semillas, diluyendo la solución inicial y añadiendo secuencialmente los reactivos.

### 2.3. Funcionalización de los nanocristales de perovskita

Con el objetivo de abordar el desafío de mezclar perovskitas (en un disolvente no polar) con nanopartículas de plata (en un disolvente polar), se llevó a cabo la encapsulación de los nanocristales de perovskita en micelas usando bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). Para ello, se prepara una solución de 10 mM de CTAB en 5 mL de isopropanol y se mezcla con 3 mL de la solución de perovskita en hexano. Tras centrifugación a 500g durante 5 minutos, la mezcla se redistribuye en isopropanol o etanol.

### 2.4. Pasivación de la superficie de las nanopartículas de plata.

Para prevenir la oxidación de las nanopartículas de plata, se llevó a cabo un proceso de pasivación utilizando polietilenglicol tiolado (PEG-SH) [5]. Para ello, se disuelven 0.6 mg de PEG-SH en 2 mL de diclorometano, y se mezclan con 2 mL de la solución acuosa de nanopartículas de plata y 2 mL de isopropanol, agitando durante tres horas. Esta emulsión permite la transferencia de las nanopartículas a la fase de diclorometano, que se centrifuga a 2700 g durante 20 min y se redistribuye en 3 mL de isopropanol o etanol.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 3.1. Nanocristales de perovskita.

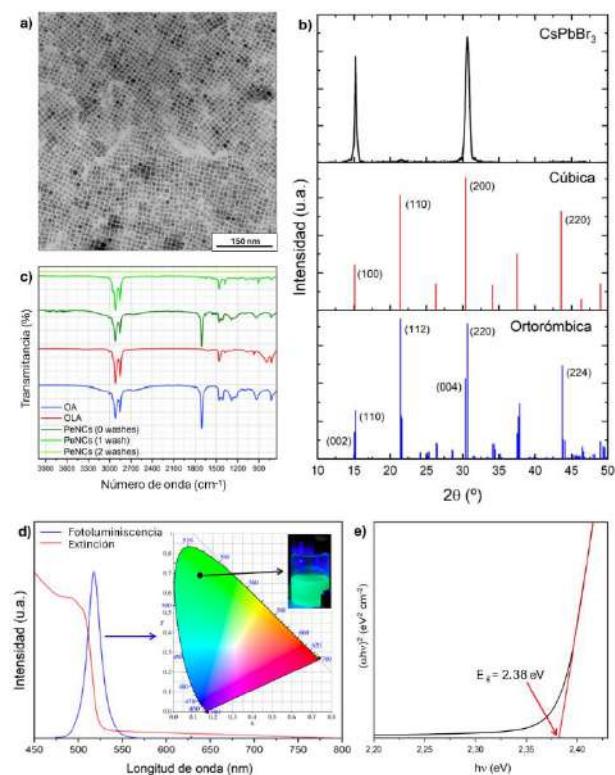
Se llevó a cabo un análisis detallado mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con el objetivo de determinar las dimensiones de los nanocristales de  $\text{CsPbBr}_3$ . Los resultados obtenidos revelan que los nanocristales adoptan una morfología de nanoplaqueta cúbica, con un tamaño diagonal uniforme de  $(13\pm1)$  nm (ver Figura 2a). Se calculó el índice de polidispersidad (PDI), que es una medida del grado de homogeneidad en la distribución del tamaño de las partículas, obteniendo un valor de 0.08, significativamente inferior al umbral de 0.2, lo que indica una notable uniformidad en la muestra. Además, se observaron manchas oscuras en las imágenes de TEM, las cuales se atribuyen a la rápida degradación de los nanocristales bajo la irradiación del haz electrónico. Este fenómeno implica un proceso de radiólisis, resultando en la desorción de átomos de bromo y la reducción de iones  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Pb}^0$ .

Para investigar las propiedades cristalinas de la muestra, se realizó un análisis de Difracción de Rayos X (XRD), como se puede ver en la Figura 2b. El patrón de difracción obtenido indica la formación de una estructura cúbica, coherente con los patrones estándar correspondientes a esta fase (ICSD 29073). La estructura cúbica muestra picos que se asemejan a los de la forma ortorrómbica (ICSD 97851), aunque presentan una anchura mayor, característica de las nanopartículas. La síntesis se llevó a cabo a 170 °C, temperatura que favorece la formación de esta fase cúbica, conocida por su estabilidad a altas temperaturas.

En el análisis mediante espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se observó una disminución significativa de la intensidad de los picos en el espectro tras la realización de dos lavados (Figura 2c), lo que sugiere una desorción eficaz de los ligandos presentes en la superficie de los nanocrstales, aumentando así su tendencia a la agregación.

En cuanto a las propiedades ópticas, se constató que los nanocrstales de  $\text{CsPbBr}_3$  exhiben un color verde vivo. En el espectro de extinción, se identificó un borde de banda en el rango de 500-525 nm y un pico de emisión bien definido centrado en  $(521\pm 1)$  nm, con un ancho de banda completo a la mitad de la altura (FWHM) de  $(18\pm 1)$  nm. Las coordenadas de color CIE de la emisión se representaron en el diagrama de la Figura 2d como un punto negro, con coordenadas  $(0.153, 0.672)$ .

El ancho de banda de este material semiconductor se determinó utilizando gráficos de Tauc (ver Figura 2e), obteniendo un valor de energía de banda prohibida de  $E_g = (2.38\pm 0.02)$  eV, correspondiente a una longitud de onda de  $(521\pm 4)$  nm, con un desplazamiento de Stokes despreciable. Este valor es consistente con los reportados en la literatura para nanocrstales de  $\text{CsPbBr}_3$  de dimensiones similares, lo que valida la calidad de los nanocrstales sintetizados [6].

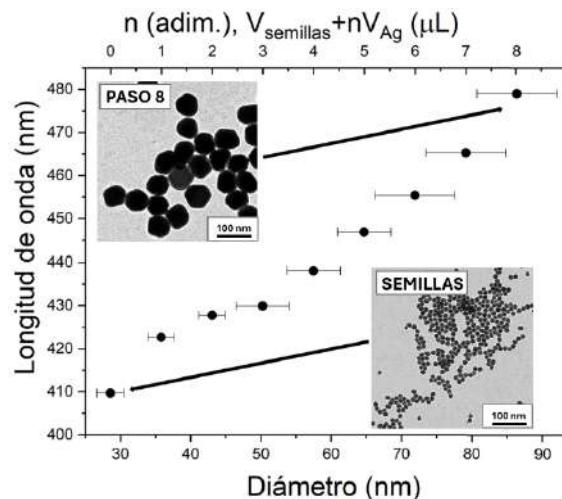


**Figura 2.** a) Imagen de TEM. b) Patrón de XRD: NCs de  $\text{CsPbBr}_3$  (negro), cúbico simulado (rojo), ortorrómbico simulado (azul). c) Espectro de FTIR. d) Espectro de extinción (rojo) y espectro de emisión (azul), con una imagen de la solución y las coordenadas CIE correspondientes. e) Gráfico de Tauc del espectro de absorción UV-Vis y cálculo de la energía de banda.

### 3.2. Nanopartículas de plata.

Las muestras de las nanopartículas de plata obtenidas fueron caracterizadas morfológica y ópticamente. Los resultados mostraron un desplazamiento al rojo de las longitudes de onda plasmónicas, que varían de 410 a 480 nm a medida que el diámetro de las nanopartículas aumenta de  $(25\pm 2)$  nm a  $(87\pm 6)$  nm, en concordancia con las predicciones de la teoría de Mie (Figura 3). El índice de polidispersidad se situó entre 0.07 y 0.08, lo que indica una alta homogeneidad en el tamaño de las partículas.

Durante el crecimiento, las nanopartículas presentaron una morfología esférica con gran uniformidad en tamaño y forma. El análisis estadístico de las dimensiones obtenidas de las imágenes de TEM revela que la desviación estándar aumenta con el número de pasos de crecimiento, lo que coincide con el mecanismo de crecimiento capa por capa de las nanopartículas. Este incremento en la variación de tamaño se refleja también en un ensanchamiento de los espectros de extinción.



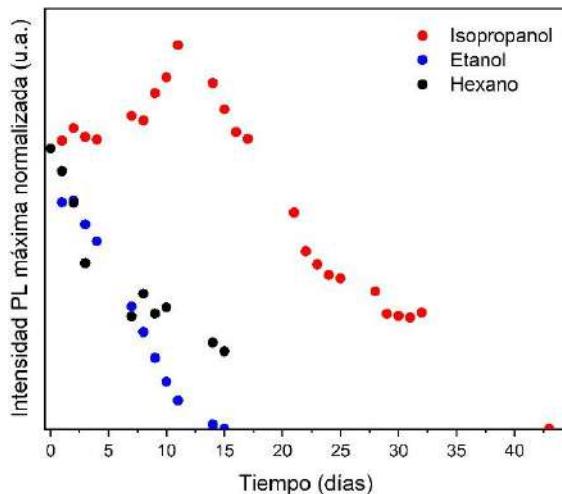
**Figura 3.** Esquema de la longitud de onda del plasmón en función del tamaño de las nanopartículas de plata, acompañado de imágenes de microscopía electrónica de las muestras iniciales y finales.

### 3.3. Combinación de los nanocrstales de perovskita y las nanopartículas plasmónicas.

Una vez sintetizados los nanocrstales de perovskita en una solución de hexano, es imprescindible llevar a cabo un intercambio de disolvente hacia uno más polar que facilite su mezclado con nanopartículas de plata. En este estudio, se emplearon isopropanol y etanol como disolventes orgánicos, dado que la alta polaridad del agua la convierte en una opción no viable. Para evaluar la estabilidad de los nanocrstales en estos disolventes, se realizó un seguimiento de la fotoluminiscencia a lo largo del tiempo. Los resultados, representados en la Figura 4 indicaron que los nanocrstales conservan su estabilidad durante aproximadamente un mes en isopropanol, en comparación con alrededor de dos semanas en etanol, lo cual se atribuye a la mayor polaridad del etanol.

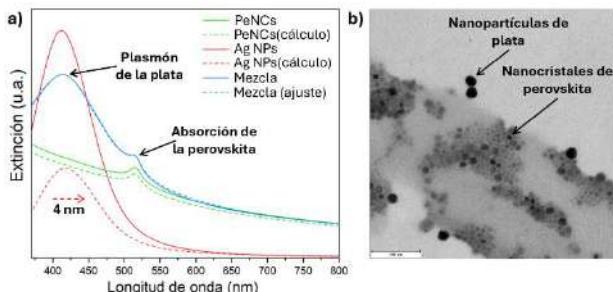
La estabilidad prolongada de los nanocrstales de perovskita en disolventes orgánicos polares, lograda mediante encapsulación con CTAB, permite su integración con nanopartículas plasmónicas en un medio en el que ambos materiales permanecen intactos. Por esta

razón, se seleccionó isopropanol debido a su mayor compatibilidad con las perovskitas.



**Figura 4.** Estabilidad de las perovskitas de  $\text{CsPbBr}_3$  a lo largo del tiempo en disolventes orgánicos polares (isopropanol y etanol) y en hexano.

En la Figura 5b se presenta el espectro de extinción de los nanocristales de perovskita funcionalizados con CTAB (línea continua verde) y el de las nanopartículas de plata (línea continua roja). Asimismo, se incluye el espectro de extinción de una solución que contiene una mezcla de ambos (línea continua azul), con concentraciones elegidas para identificar claramente las firmas de extinción de cada nanopartícula.



**Figura 5.** a) Espectro de extinción de la mezcla de la solución de nanocristales de perovskita mezclada con nanopartículas de plata. b) Imagen de TEM que muestra la coexistencia de ambos materiales.

Para evaluar la estabilidad de esta mezcla, se convolucionaron las curvas de referencia de los nanocristales de perovskita y las nanopartículas de plata, ajustadas según su concentración en la mezcla final, simulando la curva experimental (línea punteada azul). Los resultados mostraron un desplazamiento al rojo de 4 nm en la curva plasmónica calculada (línea punteada roja), lo cual se atribuye a un cambio en el índice de refracción del medio. Finalmente, en la Figura 5c se presentan imágenes de TEM que ilustran los nanocristales de perovskita junto a las nanopartículas de plata, confirmando su coexistencia, con el CTAB visible como una capa grisácea que provocó una ligera aglomeración en las rejillas de TEM.

#### 4. CONCLUSIONES.

En resumen, se han sintetizado con éxito nanocristales coloidales de  $\text{CsPbBr}_3$  luminiscentes utilizando el método de inyección en caliente. Estos nanocristales han sido caracterizados exhaustivamente, revelando una forma cúbica y una estructura cristalina, con un pico de emisión relativamente estrecho y una energía de banda de 2.38 eV, consistente con los informes de la literatura. Además, se han sintetizado nanopartículas plasmónicas de plata de diversos diámetros, observándose un aumento en la longitud de onda de resonancia plasmonica con el tamaño.

Por otro lado, se ha introducido un protocolo de intercambio de solvente para transferir los nanocristales de perovskita a un solvente polar, lo que ha permitido su mezcla con las nanopartículas de plata. Este proceso incluyó la funcionalización de los nanocristales de  $\text{CsPbBr}_3$  con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), logrando una estabilidad relativamente prolongada de dos semanas en etanol y un mes en isopropanol.

La mezcla exitosa de los nanocristales de perovskita y las nanopartículas de plata se confirmó mediante la presencia tanto de la banda de absorción de la perovskita como del pico plasmónico de la plata en el espectro de extinción de la mezcla. Adicionalmente, las imágenes de TEM corroboraron aún más la coexistencia de ambos materiales.

Estos resultados evidencian la viabilidad de integrar en el futuro estos dos tipos de materiales con el objetivo de modificar y, potencialmente, mejorar las propiedades y eficiencias de los dispositivos en los que se utilicen.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] Anaya, M., “ $\text{ABX}_3$  perovskites for tandem solar cells”, Joule 1, 769-793, Elsevier Inc. Ed., 2017.
- [2] Yu, R., “Universal analytical modeling of plasmonic nanoparticles”, Chem. Soc. Rev., 46, 6710, 2017.
- [3] Protesescu, L., “Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ , X = Cl, Br, and I)”, Nano Lett. 15, 3692-3696, 2015.
- [4] Bastus, N. G., “Synthesis of highly monodisperse citrate stabilized silver nanoparticles of up to 200 nm”, Chem. Mater. 26, 9, 2836-2846, 2014.
- [5] Alkilany, A. M., “Facile phase transfer of gold nanoparticles from aqueous solution to organic solvents with thiolated poly(ethylene glycol)”, RSC Adv., 4, 52676, 2014.
- [6] Kim, S. H., “Growth kinetics and optical properties of  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals”, Energies, 14, 275, 2021.

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

**P. Gómez de Enterría<sup>1</sup>, H. Amorín<sup>1</sup>, P. Ramos<sup>2</sup>, M. Algueró<sup>1</sup>, C. Pascual-González<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC, Madrid 28409, [patricia.g@estudiante.uam.es](mailto:patricia.g@estudiante.uam.es)

<sup>2</sup>Departamento 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 piezoelectricos, 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 Piezoelectricas, Recolección de Energía, Simulación.

### 1. INTRODUCCIÓN.

Los materiales piezoelectricos pueden convertir de forma directa energía eléctrica en energía mecánica y viceversa. La tecnología de recolección de energía por vibración piezoelectrica 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 piezoelectrico 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 piezoelectrico por excelencia es el PVDF (fluoruro de polivinilideno), con altos coeficientes piezoelectricos  $d_{31}$  y  $d_{33}$ , y al ser ferroeléctrico, exhibe la piezoelectricidad tras un tratamiento de polarización de alto voltaje. Otro polímero piezoelectrico 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 piezoelectrico 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,  $\epsilon$  la permitividad dieléctrica y  $d$  el tensor piezoelectrico:

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

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

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 piezoelectrico  $d$  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 piezoelectrica característica (3), con  $d_{14} = -d_{25}$  por simetría debido a la orientación uniaxial. Cabe mencionar que la medida del coeficiente piezoelectrico  $d_{14}$  no es trivial, por lo que la matriz piezoelectrica de cizalla se convierte en una matriz piezoelectrica efectiva (4), usando muestras que formen 45° con la dirección de orientación de las cadenas. Así, se obtiene un coeficiente piezoelectrico 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 piezoelectricos [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  $\theta$  con el eje de orientación, y se mide la polarización normal, la constante piezoelectrica aparente  $d^*$  es función de dicho ángulo, tal y como se indica en (5), por lo que en muestras cortadas a ángulos de  $0^\circ$  y  $90^\circ$  no se observa respuesta piezoelectrica, mientras que a ángulos de  $45^\circ$  (y  $135^\circ$ ) la respuesta piezoelectrica es máxima [4].

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

### 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 diferentes 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  $45^\circ$  como a  $0^\circ$ . 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.

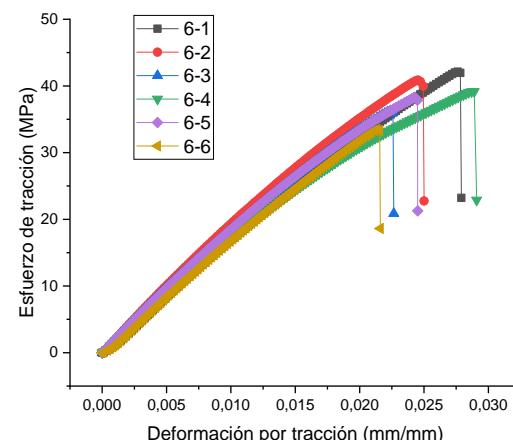


Figura 2. Esfuerzo de tracción frente a deformación.

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 piezoelectrico 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 piezoelectricos tienen los signos invertidos (Figura 3).

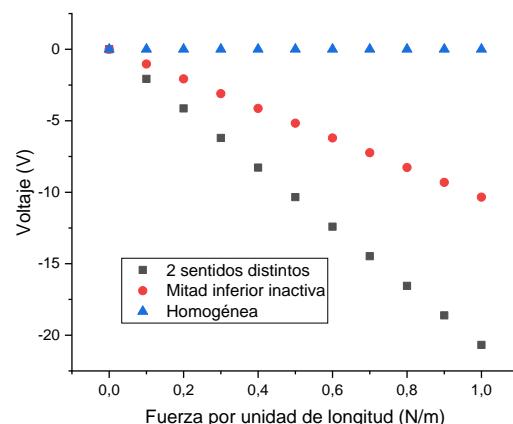
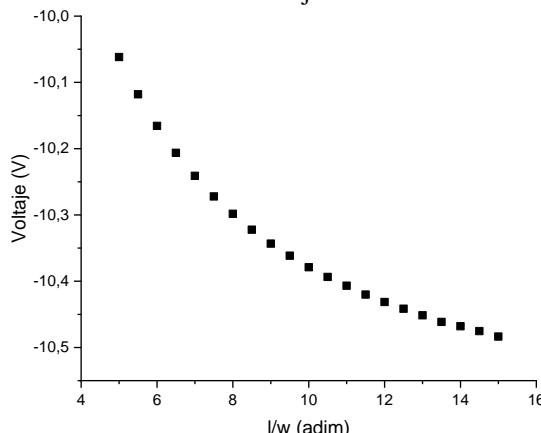


Figura 3. Patrones piezoelectricos mediante simulación.

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 piezoelectrica y la inferior inactiva se obtiene un voltaje, que finalmente se duplica con las dos capas orientadas en

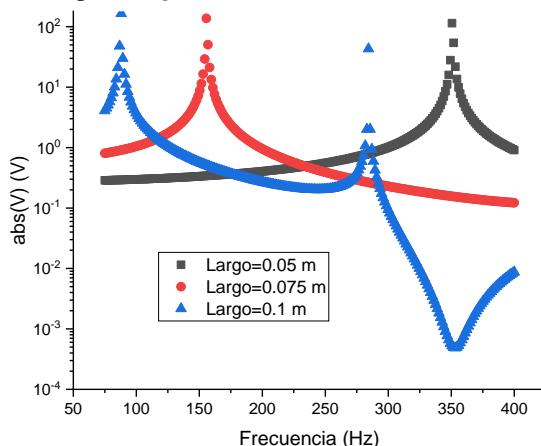
sentidos opuestos. En las siguientes simulaciones esta será la configuración óptima utilizada.

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.



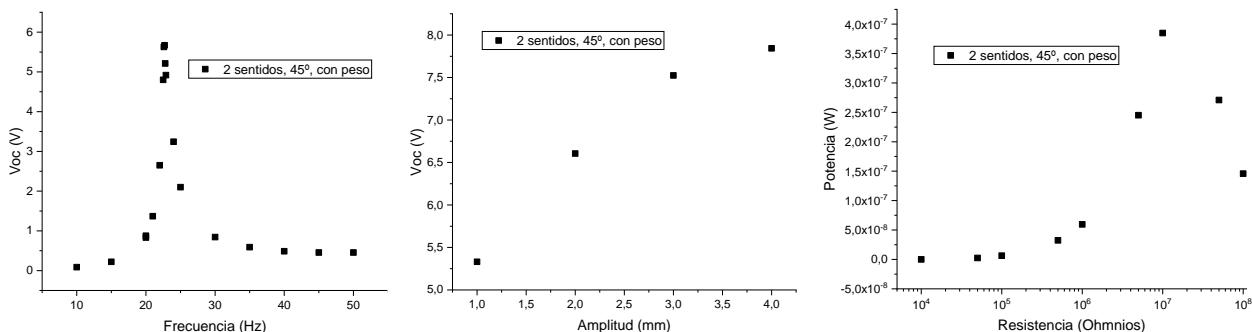
**Figura 4.** Dependencia del voltaje con las dimensiones geométricas mediante simulación.

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.



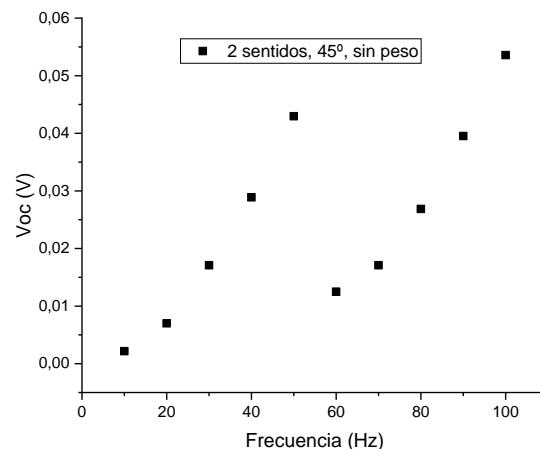
**Figura 5.** Voltaje-frecuencia. Mediante simulación.

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  $45^\circ$  e impreso a 2 sentidos distintos, es decir, la situación



**Figura 7.** 2 sentidos, a  $45^\circ$ , 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  $45^\circ$ , 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 es 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  $45^\circ$ , y para el de 2 sentidos y cortado a  $0^\circ$ .

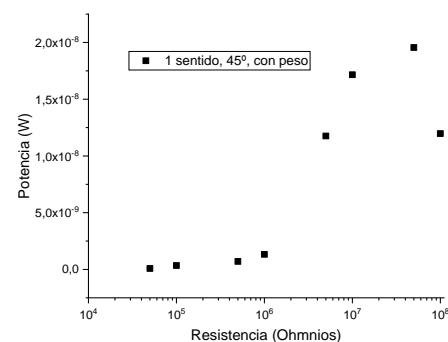
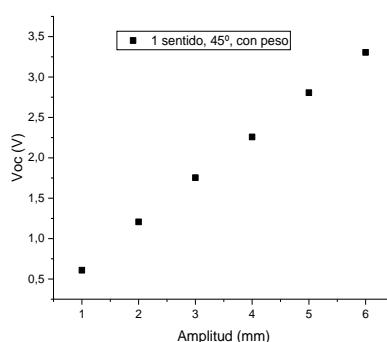
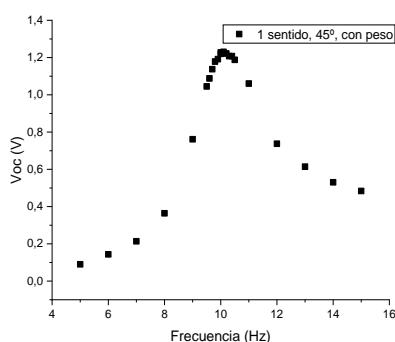


Figura 8. 1 sentido, a  $45^\circ$ , con peso, (a) Voc-frecuencia. (b) Voc-Amplitud. (c) Potencia-resistencia de carga

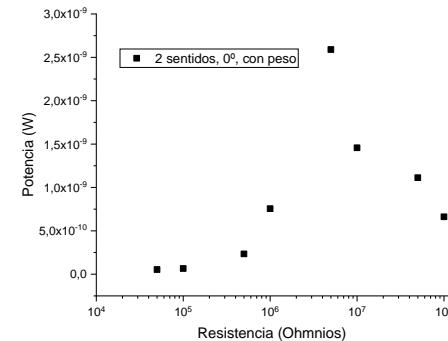
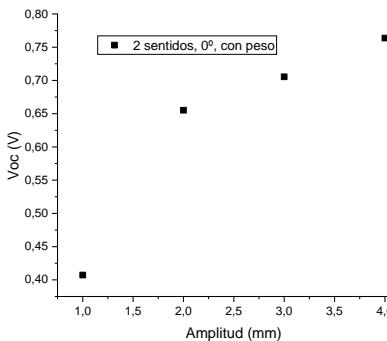
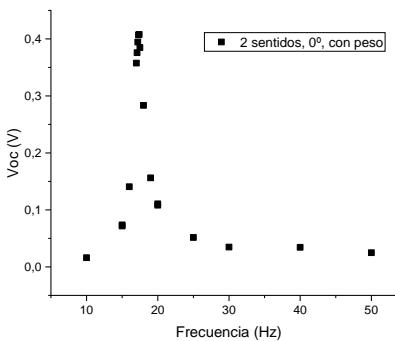


Figura 9. 2 sentidos, a  $0^\circ$ , con peso, (a) Voc-frecuencia. (b) Voc-Amplitud. (c) Potencia-resistencia de carga

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  $45^\circ$ , 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 piezoelectrónico, 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 piezoelectrónicos, 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  $0^\circ$  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 piezoelectrónica.

## 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.

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS BASADOS EN NIOBIO Y TITANIO PARA SU INCORPORACIÓN EN DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

***A. Calvo-Villoslada<sup>1</sup>, B. Sotillo<sup>1</sup>, I. Álvarez-Serrano<sup>2</sup>***

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Físicas UCM, [aaroncal@ucm.es](mailto:aaroncal@ucm.es)

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Químicas UCM

**Resumen:** Recientemente, el estudio de compuestos de niobato de titanio (TNO) se está popularizando debido a su potencial como alternativa de los ánodos habituales en baterías de ion-litio (LIBs), como son el titanato de litio y el grafito. Estudios anteriores han demostrado el gran potencial de los TNOs en LIBs debido a la mejora que ofrecen tanto en seguridad como ciclabilidad. Sin embargo, la gran variabilidad de fases cristalinas y composiciones de los TNOs han dificultado el estudio de sus propiedades físico-químicas, que varían en función de la composición y fase cristalina del material. En este trabajo se han preparado y estudiado por distintas técnicas varios TNOs, en particular las composiciones  $TiNb_2O_7$  y  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ , con las cuales se han fabricado electrodos para LIBs cuyas propiedades han sido estudiadas.

**Palabras clave:** Niobato de Titanio, TNO, Baterías de ión-litio, LIBs.

## 1. INTRODUCCIÓN.

Con objeto de optimizar las propiedades electroquímicas de las baterías de ion-litio (LIBs), se han estudiado diferentes estrategias relacionadas con los materiales activos que las componen. En los últimos años se han estudiado numerosos electrodos muy prometedores, algunos de los cuales han resultado tener las propiedades necesarias para hacerlos atractivos en aplicaciones comerciales, entre los que destacan los niobatos de titanio (TNOs) [1-3].

Los TNOs son materiales con estructuras cristalinas tipo Wadsley-Roth [4]. Estas se fundamentan en las estructuras octaédricas (formadas por metal - 6 oxígenos) observadas en  $ReO_3$ , en las que octaedros forman una red uniéndose por los vértices. La diferencia que se introduce en las Wadsley-Roth viene dada por la presencia de defectos de oxígeno en el  $Nb_2O_5$ , que dan lugar a dobles enlaces de metal con oxígeno. Estos aparecen en la red cambiando la unión de los octaedros de los vértices a las aristas [3-5]. Con el objetivo de maximizar defectos de oxígeno en la red del  $Nb_2O_5$  se pueden introducir metales con distintos estados de oxidación, como es en el caso de este trabajo con el titanio [5]. Debido a que las redes Wadsley-Roth no varían mucho su volumen al introducir iones de litio por difusión, lo que las hace electroquímicamente resistentes y estables [3,5], se ha demostrado que estas estructuras son buenas candidatas para el desarrollo de electrodos en LIBs [1-3].

En el sistema Ti-Nb-O, pueden estabilizarse multitud de estequiometrías distintas, de las cuales las más estudiadas debido a su mayor estabilidad son  $TiNb_2O_7$  y  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  [6]. Estas presentan diferentes propiedades en capacidad electroquímica, donde la capacidad teórica de  $TiNb_2O_7$  es de  $387 \text{ mAhg}^{-1}$  y de  $396 \text{ mAhg}^{-1}$  para  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  [2]. Modificando el método de preparación,

se pueden obtener diversas morfologías y microestructuras para una composición dada dentro del sistema TNO que, en muchos casos, conducen a la mejora de la respuesta electroquímica buscada [2]. En base al contexto comentado, este trabajo se centra en la preparación por dos métodos de síntesis de materiales con estequiometría  $TiNb_2O_7$  y  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ , su caracterización estructural y composicional, y el estudio de su respuesta electroquímica como ánodos en LIBs.

## 2. METODOLOGÍA.

En este trabajo se han estudiado varias muestras de niobato de titanio (TNO) con estequiometrías  $TiNb_2O_7$  y  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  obtenidas mediante reacción de estado-sólido (método cerámico) y por vía hidrotermal. Las muestras estudiadas se recogen en la tabla 1 con las especificaciones y notación de las mismas.

**Tabla 1.** Composiciones y métodos de síntesis utilizados para la fabricación de las muestras estudiadas con su notación correspondiente.

Material	Síntesis	Notación
$TiNb_2O_7$	Estado-Sólido	TNO12Ox
$Ti_2Nb_{10}O_{29}$	Estado-Sólido	TNO15Ox
$TiNb_2O_7$	Hidrotermal	TNO12HT
$Ti_2Nb_{10}O_{29}$	Hidrotermal	TNO15HT

Para el crecimiento por la técnica de estado-sólido se ha partido de óxido de niobio  $Nb_2O_5$  (99,9985 % de pureza, *Alfa Aesar*) y óxido de titanio  $TiO_2$  (Rutilo, 99,99 % de pureza, *Sigma-Aldrich*), que tras ser prensados (1 t) en pastillas de 7 mm de diámetro, se han molido en un mortero de ágata y se han vuelto a prensar formando una pastilla del mismo diámetro. Ésta se ha calentado en un horno a 1300 °C durante 24h. Mediante esta técnica

se han obtenido muestras de las composiciones  $TiNb_2O_7$  y  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ .

Por técnica hidrotermal se han preparado muestras con las mismas estequiométrías nominales que las obtenidas mediante la síntesis de estado-sólido. Para ello se ha partido de acetilacetonato de titanio  $C_{10}H_{14}O_5Ti$  (97 % de pureza, *Merck*) y de oxalatohidrato de niobio (V)  $Nb(HC_2O_4)_5 \cdot H_2O$  (*Alfa Aesar*) los cuales han sido disueltos en agua y mezclados en un autoclave con una pequeña cantidad de amoníaco, del orden de 1-2 mL, hasta observar precipitación total. Tras pasar 24h en una estufa a 220 °C se ha filtrado el compuesto obtenido y se ha sometido a un recocido durante 4h a 600 °C seguido al instante de otro durante otras 4h a 800 °C, obteniéndose tras este las muestras de TNO a estudiar.

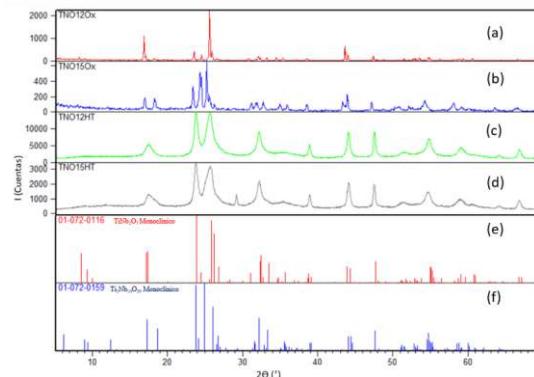
Se han realizado medidas difracción de rayos X (XRD) con un *PANalytical X'Pert Powder diffractometer* (en el CAI de DRX de la UCM) en la geometría de Bragg-Brentano usando radiación Cu-K $\alpha$  con un paso de 0,05° en 2 $\Theta$  y un tiempo de conteo de 1s. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se han obtenido mediante un *FEI Inspect-S* SEM a 20 kV. Se han medido espectros de  $\mu$ -Raman con un microscopio confocal *Horiba JobinYvon LABRAM-HR* usando un láser de He-Ne de 632,8 nm que se ha enfocado en las muestras utilizando un objetivo 10x *Olympus* (0.25 NA). Para analizar la señal se ha utilizado empleado una red de difracción de 600 L/mm cuya información se recoge con una cámara CCD *Synapse 354308*. Los microanálisis por dispersión de energías de rayos X (XEDS) se han obtenido con un detector *Bruker QUANTAX 70* conectado a un *Hitachi TM3000* trabajando a 15 kV.

El montaje de las baterías se ha realizado en celdas tipo Swagelok, donde el material del electrodo es una mezcla compuesta de un 70 % de material activo (el TNO), un 20 % de Carbon C65 (*Imerys*) y un 10 % de alginato de Na (*Sigma-Aldrich*), que se han mezclado con agua hasta obtener una mezcla que se deposita sobre una lámina de Cu. El separador utilizado es de borosilicato (*Whatman GF/D*) y el electrolito empleado es LiPF6 1 M en EC: DMC 1:1 en peso. El ánodo (y electrodo de referencia) consiste en una lámina de Li metálico. Tanto el electrolito como el ánodo se han montado en una caja seca con una atmósfera de Ar. Finalmente, la caracterización de las baterías se ha realizado en un equipo *Biologic 815* donde se han hecho medidas de ciclovoltametría (CV) en un rango de 0 V a 3 V y de 1 V a 3 V y ciclado galvanostático con potencial limitado (GCPL) a varias velocidades de carga (C/10, C/5, 1C). La notación de las velocidades de carga hace referencia a los múltiplos basados en la intensidad utilizada para obtener la capacidad teórica del material en descarga durante 1 h y en carga durante 1 h (1C). Así, una densidad de corriente 2C, corresponde a la descarga total en 0,5 h y una velocidad de C/2 se relaciona con una descarga total en 2 h.

### 3. RESULTADOS.

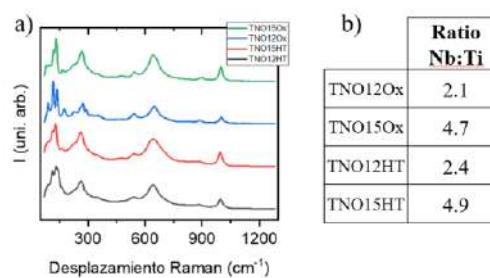
En la figura 1 se recogen los diagramas de XRD para las cuatro muestras preparadas. En estos, basándose en la

ecuación de Scherrer [7], se puede observar que las muestras crecidas vía estado-sólido presentan un tamaño de dominios cristalinos mayor que las crecidas por vía hidrotermal. Además, según la posición de los máximos, se confirma que las muestras se adecúan composicionalmente a TNOs y no a óxidos binarios de titanio y niobio. Debido a la mayor cristalinidad de las muestras cerámicas, se puede apreciar la diferencia entre las fases  $TiNb_2O_7$  y  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ . Los máximos de difracción más distintivos de ambas composiciones son los situados en la zona entre 23° y 27°. Estos se corresponden con los difractogramas de referencia para composiciones  $TiNb_2O_7$  monoclínico (JCPDS 72-0116) y  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  monoclínico (JCPDS 72-0159) respectivamente. Sin embargo, en las muestras hidrotermales al estar los difractogramas menos definidos, solo se puede confirmar la presencia de un TNO y descartar una mezcla de óxidos binarios.



**Figura 1.** Difractogramas de XRD de (a) TNO12Ox (b) TNO15Ox (c) TNO12HT (d) TNO15HT, (e) referencia  $TiNb_2O_7$  monoclinico (JCPDS 72-0116), (f) referencia  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  monoclinico (JCPDS 72-0159).

Con el objetivo de entender en mayor medida y a escala local la estructura de las muestras estudiadas, se ha llevado a cabo un estudio por espectroscopía Raman de las mismas. En los espectros Raman se pueden observar claramente (figura 2a) las bandas asociadas a las vibraciones esperadas en este material [8]. Como se puede apreciar, no aparece ningún modo característico del  $TiO_2$  [9], lo que confirma nuevamente que el material obtenido no es una mezcla de distintos óxidos binarios.



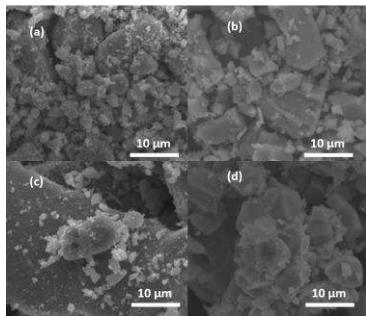
**Figura 2.** (a) Espectros Raman de TNO12Ox, TNO15Ox, TNO12HT y TNO15HT. (b) Proporción Nb:Ti promedio para cada muestra a partir de la composición atómica.

Además, se puede apreciar cómo en las muestras sintetizadas vía reacción de estado-sólido los modos Raman son más estrechos que para las hidrotermales.

Este hecho puede relacionarse con la diferencia de tamaño de grano de ambas. Esto es coherente con los resultados de XRD mostrando la homogeneidad estructural a escala local.

Con el objetivo de conocer la morfología y el tamaño de partícula de cada una de las muestras se han realizado medidas de SEM. En la figura 3 se recogen imágenes representativas de las cuatro muestras. En concordancia con las medidas anteriores, las muestras cerámicas presentan mayores tamaños de partícula comparadas con las muestras sintetizadas por vía hidrotermal.

Para poder confirmar la composición de las muestras estudiadas se han realizado medidas de XEDS. Estas medidas confirman la distribución homogénea de los distintos elementos (Nb, Ti) tanto a lo largo de toda la muestra como al estudiar partículas individuales. Por otro lado, se han calculado las proporciones atómicas de Nb con Ti de la muestra en promedio (Figura 2b). Los ratios Nb:Ti son los esperados para cada composición preparada.

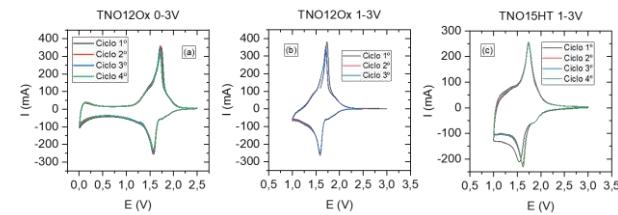


**Figura 3.** Imágenes SEM de (a) TNO12HT (b) TNO12Ox (c) TNO15HT (d) TNO15Ox.

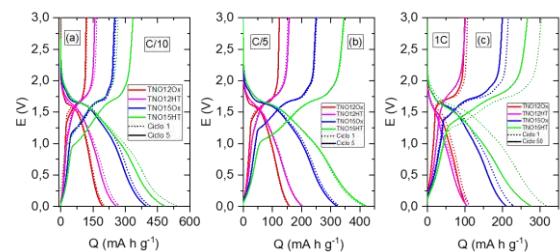
Para llevar a cabo la caracterización electroquímica, en primer lugar, con el objetivo de conocer en mayor profundidad la respuesta de oxidación y reducción del material en un electrodo, se han realizado CVs en distintos intervalos de voltaje. En la figura 4 se muestran algunas curvas representativas. Como puede apreciarse, todas las muestras exhiben los picos de reducción-oxidación esperados para estas composiciones, entre los que se pueden ver con claridad los asociados a  $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$  (reducción, proceso catódico) en torno a 1,5 V [10,11] y  $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{5+}$  (oxidación, proceso anódico) en torno a 1,7 V [10,11]. En menor medida se aprecian también los correspondientes  $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$  en torno a 1,25 V [10,11] y  $\text{Nb}^{3+}/\text{Nb}^{4+}$  cerca de 1,4 V [10,11]. También son apreciables los correspondientes a  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  en torno 1,75 V [11] y a  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  cerca de 1,9 V [11]. Estos resultados son coherentes con lo descrito previamente para muestras del sistema TNO [11]. Es importante remarcar que, mientras que en las muestras cerámicas se aprecian mucho mejor los picos redox, estos vienen menos marcados en las hidrotermales, lo cual concuerda con lo ya observado en la literatura [2,10,11], donde se relaciona con el tamaño de partícula. En algunos casos se ha observado previamente un aumento de la capacidad al ampliar la ventana de potencial de ciclado por debajo de 1 V y hasta 0,01 V [12]. Este resultado se ha relacionado con el posible impedimento de la

formación de la interfase sólido-electrolito (SEI). De hecho, la sobre-litación a bajos potenciales ha sido previamente ensayada como una estrategia para evitar parcialmente la formación de dicho SEI. Por ello, se han llevado a cabo experimentos CV en ambas ventanas de potencial. En las figuras 4 (a) y (b) se recogen los ciclos CV de la misma muestra a distintas ventanas de potencial. Puede observarse que en el intervalo entre 0 V y 1 V, aunque no se aprecian picos redox, se observa un comportamiento que puede relacionarse con una componente pseudocapacitiva [13]. En todos los casos estudiados se observa una buena reversibilidad de ciclado, ya que las curvas para varios ciclos sucesivos son prácticamente coincidentes. Esto sugiere una gran estabilidad estructural durante el proceso de ciclado.

Con el objetivo de evaluar la respuesta electroquímica en términos de capacidad específica de las muestras, se han realizado distintas GCPLs a densidades de corriente diferentes en ambos rangos de voltaje, 0 V - 3 V y 1 V - 3 V. Como se ha comentado, la razón por la que se han realizado experimentos por debajo de 1 V, a pesar de no haber observado picos redox en el intervalo 0 V - 1 V, es para poder evaluar si esta estrategia conduce a una mayor inserción de  $\text{Li}^+$  en los procesos de descarga, conduciendo a mejor eficiencia electroquímica. En la figura 5, se recogen curvas GCPL representativas para las cuatro muestras preparadas, cicladas a velocidades C/10, C/5 y 1C en el rango de voltaje 0 V - 1 V. La razón por la que se ha escogido esta curva de voltaje en vez de una zona más reducida, es para permitir la mejor inserción/desinserción de  $\text{Li}^+$  en el ciclo de carga/descarga [10]. Las muestras se han sometido a 5 ciclos a C/10, seguidos de 5 ciclos a C/5 y finalmente se ha concluido con 50 ciclos 1C, permitiendo así el estudio comparativo de la resiliencia de las muestras tras un ciclado más largo.



**Figura 4:** Medidas de CV de baterías con electrodos de TNO12Ox (a) 0 V a 3 V (b) de 1 V a 3 V (c) y de electrodo compuesto de TNO15HT de 1 V a 3 V.

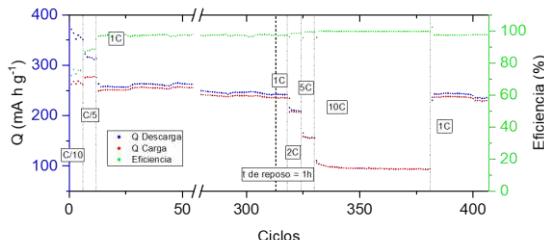


**Figura 5:** Medidas de GCPL entre 0 V y 3 V a densidades de carga de (a) C/10, (b) C/5 y (c) 1C, para cada una muestra en el (a,b) primer y quinto ciclo y para (c) el primer y quincuagésimo ciclo.

Como puede observarse en la figura 5, en ciclos a menores densidades de carga (C/10), se obtienen valores de capacidad específica (Q) en la primera descarga entre  $525 \text{ mAhg}^{-1}$  y  $200 \text{ mAhg}^{-1}$  para las distintas muestras. En el caso del ciclado a C/5, los valores se encuentran entre  $420 \text{ mAhg}^{-1}$  y  $140 \text{ mAhg}^{-1}$ ; y para 1C, las capacidades obtenidas varían entre  $310 \text{ mAhg}^{-1}$  y  $105 \text{ mAhg}^{-1}$  para las distintas muestras. Es interesante resaltar que los valores de capacidad de descarga obtenidos tras 5 ciclos a C/10 y C/5 son muy similares a los primeros, sugiriendo una buena ciclabilidad. De hecho, en el caso del ciclado a 1C, puede observarse (figura 5 (c)) que las pérdidas en capacidad son apenas del 11 % como máximo (muestra TNO15HT).

En todos los casos, las capacidades observadas se pueden ordenar de mayor a menor por muestra, de forma que quedaría la siguiente secuencia: TNO15HT, TNO15Ox, TNO12HT y TNO12Ox. Las capacidades específicas superiores a los valores teóricos, obtenidas en los primeros cinco ciclos en algunas muestras, pueden relacionarse con la sobre-litación que probablemente tiene lugar cuando se trabaja en el rango de voltaje 0 V - 3 V. En cualquier caso, parece claro que la respuesta de las muestras obtenidas por vía hidrotermal es significativamente mejor que la correspondiente a las muestras preparadas por el método cerámico, lo que puede asociarse al tamaño de partícula obtenido por cada técnica [2].

Finalmente, con el objetivo de estudiar la ciclabilidad a largo plazo de las muestras, se han llevado a cabo estudios de GCPL para 200 ciclos. Además, la muestra que mejor comportamiento ha exhibido (TNO15HT) se ha sometido a un estudio más detallado, que ha consistido en realizar el mismo estudio GCPL anterior cambiando la curva de voltaje a un rango de 1 V a 3 V. Tras esto se ha continuado con 100 ciclos adicionales a 1C, seguido de un reposo de 1h tras el que se añaden 5 ciclos a 1C, 5 ciclos a 2C, 5 ciclos a 5C, 75 ciclos a 10C y finalmente 50 ciclos a 1C. Esto aparece representado en la figura 6. De esta forma se ha podido explorar la capacidad del material en un rango de voltaje menor, en el que los posibles efectos de sobre-litación en descarga no están presentes, además del comportamiento del mismo a ciclos de mayor densidad de carga y su capacidad de recuperación.



**Figura 6:** Medidas de capacidad para carga, descarga y eficiencia para la muestra TNO15HT en ciclos a distintas densidades de carga durante 407 ciclos entre 1 V y 3 V.

Todas las muestras obtenidas presentan muy alta eficiencia a ciclos largos (200 ciclos 1C sin tiempo de descanso), dando cifras de pérdidas de capacidad del

orden de  $20 \text{ mAhg}^{-1}$  tras 200 ciclos 1C, lo que supone un 10 %, con eficiencias culombicas del 99 %. Esto se maximiza en la muestra TNO15HT con pérdidas  $\sim 10 \text{ mAhg}^{-1}$  y eficiencias culombicas del 99 %. En el estudio de GCPL de la figura 6 se observa que, pasados los 300 ciclos, las pérdidas son de  $\sim 20 \text{ mAhg}^{-1}$ , un resultado sustancialmente mejor al observado en el resto de muestras. En el ciclado posterior se aprecia una buena estabilidad en ciclos más rápidos como en el 10C, donde tras 75 ciclos las pérdidas de capacidad están  $< 10 \text{ mAhg}^{-1}$ . Finalmente es remarcable la recuperación completa del electrodo al pasar del ciclado 10C a 1C.

#### 4. CONCLUSIONES.

En este trabajo se han estudiado dos formas de obtener  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  y  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  que producen un material homogéneo de alta calidad, con distintas características. Con la técnica de reacción en estado-sólido, partiendo de los óxidos, se han conseguido muestras muy cristalinas de mayor tamaño de partícula, mientras que por técnica hidrotermal se han sintetizado muestras formadas por nanopartículas y aglomerados de las mismas. La diferencia de morfología hace que su comportamiento como electrodo sea significativamente mejor y más eficiente en el caso de muestras preparadas por vía hidrotermal. Además, se han observado diferencias entre las distintas composiciones de TNOs, en las que se ha visto una mejor inserción y desinserción en las muestras de  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ .

El trabajo futuro se centrará en optimizar los resultados de ciclabilidad del material. Esto se podría hacer de distintas formas, centradas en mejorar el material activo mediante la introducción de dopantes; o bien variar la forma de montar los dispositivos electroquímicos, por ejemplo, cambiando el aglomerante o compuesto carbonoso del electrodo.

#### 5. REFERENCIAS.

- [1] Kamdar, M. H., "Embrittlement by Liquid and Solid Metals", Ed. The Metallurgical Society, 1984.
- [1] K.J. Griffith et al. "Chemistry of Materials", 33(1):4–18, 2020.
- [2] H. Aghamohammadi, N. Hassanzadeh, and R. Eslami-Farsani. "Journal of Alloys and Compounds", 911:165117, 2022.
- [3] Z. Zhao et al. "Sustainable Materials and Technologies", 30:e00357, 2021.
- [4] S. Andersson and A.D. Wadsley. "Nature", 211(5049):581–583, 1966.
- [5] A.J. Green et al. "Dalton Transactions", 52(37):13110–13118, 2023.
- [6] C. Liu et al. "Ceramics International", 49(18):30471–30480, 2023.
- [7] T.-F. Yi et al. "Journal of the electrochemical society", 158(3):A266, 2011.
- [8] N.G. Eror and U. Balachandran. "Journal of Solid State Chemistry", 45(2):276–279, 1982.
- [9] A. Ann McConnell, J.S. Aderson, and C.N.R. Rao. "Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy", 32(5):1067–1076, 1976.
- [10] T. Li et al. "Energy & Environmental Science", 15(1):254–264, 2022.
- [11] O. Budak et al. "ChemSusChem", 14(1):398–407, 2021.
- [12] J. Luo et al. "Electrochimica Acta", 341:136072, 2020.
- [13] S. Lou et al. "Energy Storage Materials", 11:57–66, 2018.

## EFFECTO DEL USO DE PRECURSORES EN LA OXIDACIÓN ELECTROLÍTICA CON PLASMA EN ALEACIONES DE Al

***I. Hidalgo<sup>1</sup>, R. Arrabal<sup>1</sup>, E. Matykina<sup>1</sup>***

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, España, [ihidal01@ucm.es](mailto:ihidal01@ucm.es)

**Resumen:** La oxidación electrolítica por plasma (PEO, por sus siglas en inglés) se presenta como una alternativa prometedora a los tratamientos convencionales para la protección contra la corrosión en aleaciones de aluminio. Los recubrimientos obtenidos mediante este proceso destacan por sus excelentes propiedades mecánicas y su alta resistencia a la corrosión. Sin embargo, la aplicación industrial de los recubrimientos PEO está limitada por el alto consumo energético que requiere. Este estudio analiza el desarrollo de nuevos precursores diseñados para reducir el consumo energético en los tratamientos PEO. En este contexto, se desarrolló una innovadora capa precursora basada en anodizado y coloreado electrolítico sobre el sustrato de Al 1085. La caracterización de los recubrimientos se realizó mediante diversas técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM) o difracción de rayos X (DRX). Las propiedades mecánicas se evaluaron a través de ensayos de dureza y desgaste, mientras que el comportamiento frente a la corrosión se analizó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

**Palabras clave:** Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO), Precursores, Anodizado, Corrosión, Desgaste

### 1. INTRODUCCIÓN.

El aluminio es uno de los metales más importantes y empleados en la actualidad. Su baja densidad ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ ), buena resistencia a la corrosión y bajo coste son algunas de las cualidades que hacen de este metal de gran interés. A pesar de ello, a nivel industrial es recomendable realizar tratamientos superficiales que mejoren su rendimiento en servicio. En este contexto, el anodizado se considera uno de los tratamientos más importantes para su protección. Durante este proceso se induce el crecimiento de un recubrimiento poroso protector de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [1]. La formación de esta capa permite aplicar diversos postratamientos, como el coloreado electrolítico, el cual se basa en la deposición de un metal específico (Ni, Cu o Sn) en el interior de los poros [1]. La oxidación electrolítica por plasma (*Plasma Electrolytic Oxidation, PEO*) es un tratamiento superficial alternativo aplicado también en aleaciones de aluminio. El proceso es similar al anodizado, con la principal diferencia de que el voltaje aplicado es mayor (300-600 V). Los altos voltajes empleados inducen la ruptura dieléctrica del recubrimiento, manifestada en forma de microdescargas de corta duración durante el tratamiento [2]. Los recubrimientos cerámicos formados se caracterizan por sus excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia a la corrosión, lo que los hace de gran interés industrial. Pese a todo ello, los tratamientos PEO están actualmente limitados en la industria debido a su elevado consumo energético ( $4 \text{ a } 30 \text{ kWh m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ ). Para atenuar este problema, se han desarrollado diversas estrategias que permiten reducir significativamente este gasto, como el uso de capas anódicas precursoras, destacadas por lograr ahorros de entre el 40% y el 70% [2].

### 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

#### 2.1. Material de partida y preparación superficial.

El material de partida empleado es la aleación de Al 1085 (Al 99,85%), obtenida mediante un tratamiento de forja.

Las muestras utilizadas presentan unas dimensiones de  $30 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$ ; sin embargo, el área real de trabajo resultó ser de  $\sim 30 \text{ mm}^2$ . La preparación superficial consistió en un proceso de limpieza comercializado por la empresa HENKEL de tres etapas [3].

#### 2.2. Elaboración de los recubrimientos.

El tratamiento de anodizado se realizó en un electrolito acuoso al 15% en masa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El proceso se realizó haciendo uso de una fuente de alimentación de corriente continua DC de 1,5 kW de potencia (SM400-AR-8, Delta Elektronika). Tras el anodizado de las muestras, se llevó a cabo el coloreado electrolítico de las muestras. El tratamiento se realizó a partir de un electrolito compuesto por 20 g/L de  $\text{CuSO}_4$  y 6 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para el coloreado base Cu y otro electrolito compuesto por 15 g/L de  $\text{SnSO}_4$ , 27 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 2 g/L de ácido sulfosalícílico para un coloreado base Sn. Se aplicó una fuente de corriente alterna AC de 2 kW de potencia (EAC-S2000, ET Systems Electronic) como suministro de corriente del tratamiento. Para finalizar se realizó un tratamiento PEO a partir de un electrolito compuesto por 2,8 g/L de  $\text{KOH}$ , 5 g/L de  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  y 10,5 g/L de  $\text{NaO}(\text{SiO}_2)_x \text{H}_2\text{O}$  (peso específico 1,39 g/L). Al igual que en el coloreado, la corriente necesaria para el proceso se suministró mediante una fuente de corriente alterna AC. Las condiciones de trabajo empleadas en cada uno de los procesos se recogen en la tabla 1. A lo largo del trabajo se utilizaron las designaciones: A, A + C(X) (X = Cu o Sn), PEO, A + PEO y A + C(X) + PEO para hacer referencia a las muestras anodizadas, anodizadas + coloreadas, PEO, anodizadas + PEO y anodizadas + coloreadas + PEO, respectivamente.

#### 2.3. Caracterización y evaluación de propiedades mecánicas y corrosión.

Los recubrimientos elaborados fueron convenientemente caracterizados a partir de microscopía electrónica y difracción de rayos X. El comportamiento a corrosión de

los diferentes recubrimientos se evaluó mediante ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de hasta 28 días de duración en una solución acuosa de NaCl al 3,5% en masa. Las medidas se registraron a partir de un potenciómetro GillAC (ACM Instruments) conectado a una celda electroquímica de tres electrodos: un electrodo de referencia Ag/AgCl (3M KCl), un contraelectrodo de grafito y un electrodo de trabajo o muestra de estudio ( $\sim 1 \text{ cm}^2$  área expuesta). Las propiedades mecánicas se estudiaron a partir de ensayos de desgaste y dureza. En el ensayo de desgaste se empleó un tribómetro Microtest MT 60/NI bajo el modo de trabajo ball-on-flat y junto con una bola de WC ( $d \sim 6 \text{ mm}$ ). La fuerza aplicada en todos los ensayos fue de 10 N, y la velocidad de deslizamiento de 50 mm/s. La distancia total recorrida tras cada ensayo resultó de 600 m. La evaluación de la dureza de los recubrimientos se llevó a cabo utilizando un microdurómetro (Hardness Tester MVK-E3) bajo una carga de 25 g.

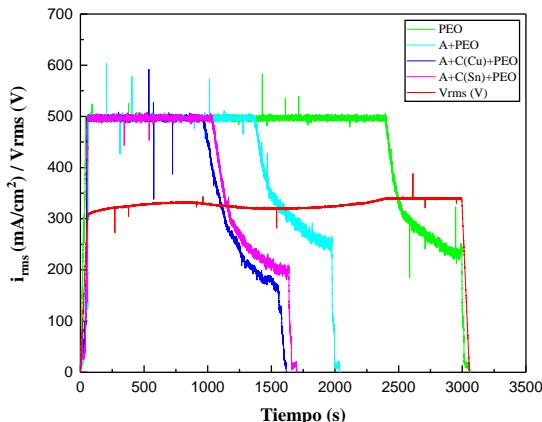
**Tabla 1.** Parámetros aplicados en los tratamientos.

Anodizado	Densidad de corriente	50 mA/cm <sup>2</sup>
	Voltaje límite	50 V
	Rampa de corriente	200 s
	t <sub>anodizado</sub>	800 s
Coloreado	V <sub>rms</sub>	15
	Pulso positivo/negativo	+21,2/-21,2 V
	Frecuencia	50 Hz
	Tiempo	60 s rampa <sub>subida</sub> / 600 s tratamiento / 60 s rampa <sub>bajada</sub>
PEO	Tipo de onda	Senoidal
	Densidad de corriente	500 mA/cm <sup>2</sup>
	Frecuencia	50 Hz
	Pulso positivo/negativo	+490/-110 V
PEO	Tiempo	60 s rampa <sub>subida</sub> / 60 s rampa <sub>bajada</sub>
	Tipo de onda	Cuadrática

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1 Respuesta eléctrica.

La respuesta de corriente y voltaje para los diferentes tratamientos PEO se refleja en la Figura 1. Se observa una prematura caída de la corriente en los sistemas que presentan capas precursoras tipo A o A+C(Sn o Cu) en comparación con el PEO convencional. La caída de corriente se asocia al establecimiento uniforme del "soft sparking" en toda el área. Durante esta transición, se produce un aumento en el grosor y la densidad del recubrimiento cerámico y, en consecuencia, una mayor resistencia del material. Tras la caída de corriente, el tratamiento se mantuvo durante 600 segundos en el régimen del "soft sparking" para garantizar el crecimiento uniforme del recubrimiento. La prematura caída de la corriente y, por ende, la menor duración del



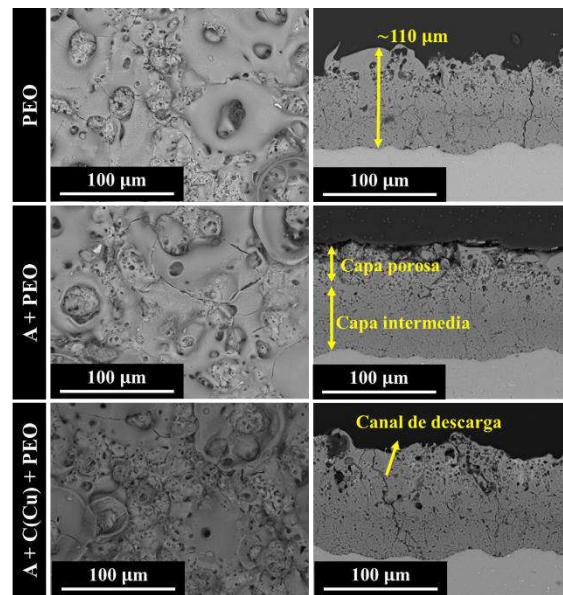
**Figura 1.** Respuestas de corriente – voltaje.

tratamiento para los casos mencionados, afecta positivamente en el consumo energético. La presencia de una capa anódica precursora, supone una reducción energética total con respecto al PEO convencional del ~36%. El posterior coloreado base Sn o Cu de la capa anódica precursora disminuyó aún más la energía del tratamiento, alcanzándose una reducción total de entre un 50-53 %. Nótese que el gasto energético de los diferentes pretratamientos no excede los  $0,1 \text{ kWh m}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ . En base a los resultados obtenidos, se seleccionó el pretratamiento A+C(Cu) para su estudio más detallado.

#### 3.2 Caracterización de los recubrimientos.

##### - Microscopía electrónica de barrido.

La caracterización por microscopía electrónica del sistema precursor A+C(Cu) permitió corroborar la exitosa incorporación del Cu tras el coloreado (~4,1 %at.). Además, se identificó una capa anódica de  $\sim 20 \mu\text{m}$  de espesor en ambos precursores. La Figura 2 muestra la caracterización por microscopía electrónica de los sistemas con tratamientos PEO.

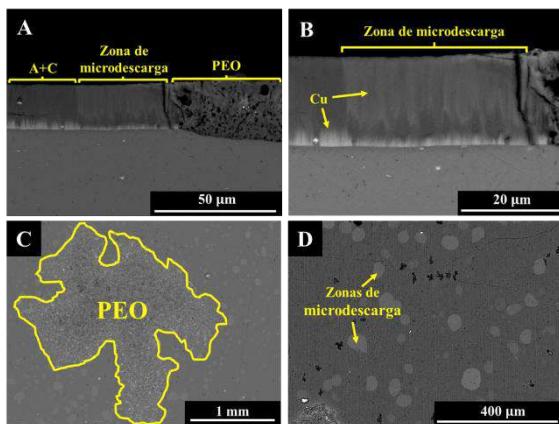


**Figura 2.** Imágenes SEM longitudinales y transversales de los sistemas PEO, A+PEO y A+C(Cu)+PEO.

Las micrografías longitudinales en los tres casos revelan la morfología típica de este tipo recubrimientos. Se identifica la existencia de microfisuras y poros de diverso tamaño asociados a los canales de descarga, los cuales emergen como consecuencia de las tensiones térmicas y la evolución de gases durante el tratamiento. No se aprecian diferencias significativas composicionales y morfológicas entre los sistemas PEO y A+PEO. Por el contrario, el recubrimiento A+C(Cu)+PEO refleja una mayor distribución de porosidad fina a lo largo de toda su superficie. Lo que se manifiesta a su vez, como un mayor contenido de elementos incorporados del electrolito (Si, P, Na o K). Las secciones transversales de los sistemas permiten identificar los canales de descarga formados durante el tratamiento. Con mayor detalle, es posible diferenciar la presencia de la capa interna y la capa porosa característica de los recubrimientos PEO. El sistema A+PEO muestra un recubrimiento total más compacto (porosidad ~3,6%) debido a una mayor proporción de la capa interna (~70%). En los otros dos casos, la proporción de la capa porosa es mayor,

resultando en un recubrimiento menos compacto (porosidad: PEO ~6% A+C(Cu)+PEO ~ 7,8%).

La Figura 3 muestra las micrografías correspondientes al sistema A+C(Cu)+PEO cuyo tratamiento PEO fue detenido tras 400 segundos. La sección transversal del recubrimiento permite identificar tres zonas claras a través del recubrimiento: (I) zona A+C(Cu), (II) zona de microdescarga y (III) zona A+C(Cu)+PEO. La morfología y composición en cada una de las zonas resulta diferente. Las imágenes longitudinales de esta misma muestra permiten identificar la existencia de regiones o "islas" donde el recubrimiento PEO se ha desarrollado, evidenciando un crecimiento no homogéneo a lo largo de la superficie. En las zonas donde no se ha producido la formación del recubrimiento, se identifican regiones ricas en Cu con formas circulares. Dichas regiones (zona de microdescarga) se asocian a puntos donde se ha experimentado una descarga sin que el recubrimiento PEO comenzara a crecer.



**Figura 3.** Imágenes SEM para el sistema A+C(Cu)+PEO tratado a 400s.

Los resultados observados evidencian la migración del Cu desde el interior de la capa porosa anódica hacia la parte externa del recubrimiento final. Una teoría que justifica este comportamiento puede ser descrita a partir de los resultados observados. Las microdescargas generadas a lo largo de toda la superficie generan altas temperaturas que provocan la fusión del Cu metálico ( $T_f = 1085^\circ\text{C}$ ), induciendo su ascenso por capilaridad a través de los poros. La fusión del Cu y su ascenso hasta la región porosa del recubrimiento conlleva, a su vez, la liberación del metal al electrolito, provocando una disminución del contenido de Cu tras el tratamiento PEO (~ 1,24 %at.).

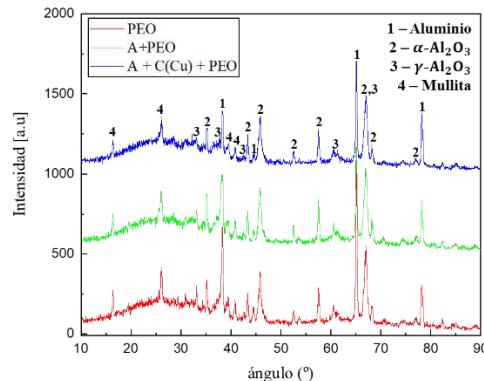
#### - DRX.

El análisis por difracción de rayos X (DRX) de los sistemas PEO, A+PEO y A+C(Cu)+PEO (Figura 4) evidencia la existencia principal de las fases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y mullita. La presencia de estas fases de alto punto de fusión se debe a dos motivos principales: (i) las altas temperaturas generadas en los canales de microdescargas y (ii) la larga duración del tratamiento [4].

### 3.3 Evaluación de las propiedades mecánicas.

#### - Ensayo de dureza.

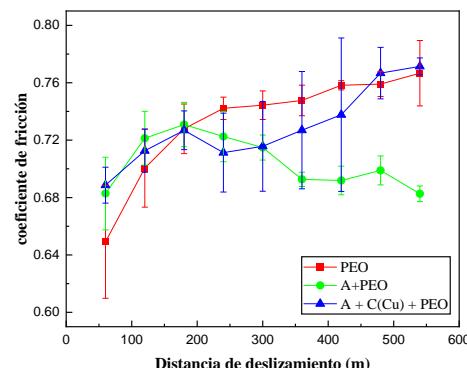
El perfil de dureza realizado sobre los sistemas PEO, A+PEO y A+C(Cu)+PEO reflejó un valor medio de dureza de  $812 \pm 86$ ,  $907 \pm 51$  y  $796 \pm 26$  HV, respectivamente. La elevada dureza alcanzada se debe principalmente a la formación de la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el recubrimiento. El análisis por DRX confirmó la presencia de esta fase en los tres casos. Se observa una mayor dureza en el recubrimiento A+PEO, posiblemente asociada a la mayor proporción de la capa intermedia y, por consiguiente, menor porosidad que el recubrimiento presenta, como se mencionó anteriormente.



**Figura 4.** DRX sistemas PEO, A+PEO y A+C(Cu)+PEO

#### - Ensayo de desgaste.

La variación del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento bajo una carga de 10 N en los recubrimientos PEO, A+PEO y A+C(Cu)+PEO se presenta en la Figura 5. El valor medio del coeficiente de fricción en cada uno de los sistemas fue: PEO:  $0,73 \pm 0,01$ , A+PEO:  $0,70 \pm 0,01$ , y A+C(Cu)+PEO:  $0,72 \pm 0,2$ . Se observa un incremento progresivo del coeficiente de fricción para los sistemas PEO y A+C(Cu)+PEO, lo que indica que la fuerza de rozamiento aplicada no se mantiene constante durante el ensayo, posiblemente debido a la variación continua de la superficie de contacto. El sistema A+PEO mantiene un valor considerablemente constante durante todo el ensayo, siendo en general inferior a los sistemas anteriores. La anchura y profundidad de la huella generada tras el ensayo resultó en los tres casos de  $920\text{-}970 \mu\text{m}$  y  $25 \mu\text{m}$  respectivamente. El volumen desgastado también resultó semejante, con un valor medio de  $0,14 \pm 0,01 \text{ mm}^3$ .



**Figura 5.** Variación del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento.

#### 3.4 Ensayo a corrosión.

La Figura 6 muestra los módulos de impedancia electroquímica a bajas frecuencias (0,01 Hz) para los

diferentes recubrimientos PEO y material base a distintos puntos temporales (1 h y 28 días). Tras la primera hora de inmersión, todos los recubrimientos mejoran el comportamiento frente a la corrosión en casi 1-2 órdenes de magnitud en comparación con el material base, mostrando una adecuada respuesta. Tras 28 días de inmersión el comportamiento reflejado es muy diferente al mostrado al inicio. Todos los sistemas se ven afectados por la corrosión, mostrando un valor de módulo de impedancia hasta uno o más órdenes de magnitud menor con respecto al inicio. El sistema A+PEO refleja un valor de módulo de impedancia inferior al del material base, lo que indica el fallo completo del recubrimiento.

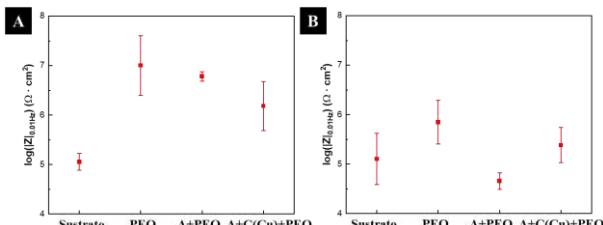


Figura 6. Módulo de impedancia (0,1 Hz) medido para A) 1h y B) 28 días en una solución al 3,5% en NaCl.

La posterior caracterización por microscopía electrónica de las muestras (Figura 7), evidencia la discontinuidad de la capa barrera a lo largo del recubrimiento, lo que supone la corrosión del sustrato. El pequeño tamaño de las discontinuidades indica que el proceso de corrosión estaba comenzando. Tiempos de ensayo más prolongados habrían mostrado un mayor espacio entre la intercara del recubrimiento y el sustrato. Los análisis composicionales EDS de los tres sistemas revelan la presencia de Cl en el interior de las cavidades, lo cual indica que el electrolito difundió hasta el interior del recubrimiento. El mapeo composicional realizado sobre el sistema PEO (Figura 8) revela la ausencia de oxígeno en las discontinuidades del recubrimiento. La falta de este elemento refleja la ausencia de la capa barrera.

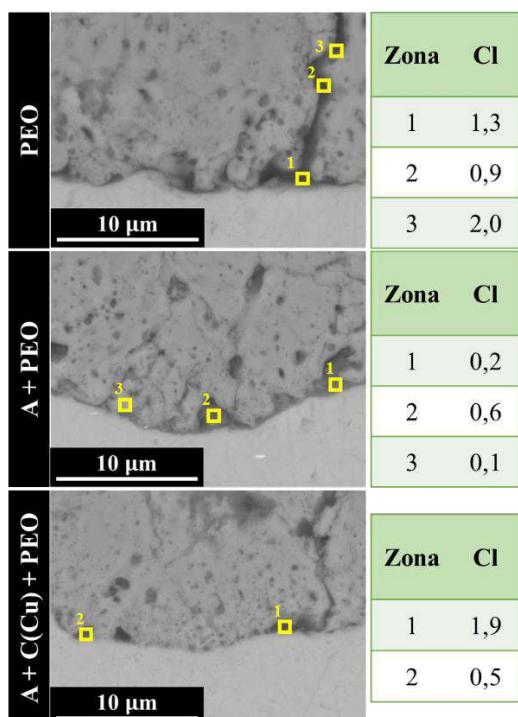


Figura 7. Imágenes SEM sistemas PEO tras 28 días de inmersión.

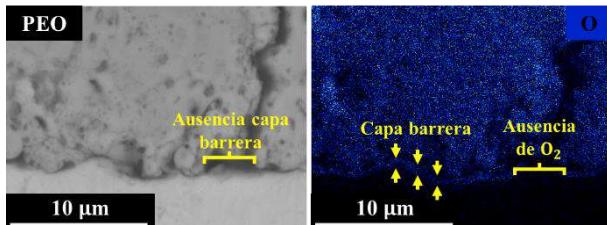


Figura 8. Imagen SEM sistema PEO con ruptura capa barrera.

#### 4. CONCLUSIONES.

- La aplicación de una capa anódica precursora mostró una reducción energética del 36% en comparación con el PEO convencional. El posterior coloreado base Sn o Cu de la capa anódica precursora disminuyó aún más la energía del tratamiento, alcanzando una reducción total de entre un 50% y un 53%.
- La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró la exitosa incorporación de Cu (~4,1 % at.) en el interior de los poros tras el coloreado. Se observó una mayor porosidad fina en toda la superficie del sistema A+C(Cu)+PEO. Las micrografías transversales revelaron una mayor compacidad, y por ende menor porosidad (3,6%), en el sistema A+PEO en comparación con los otros casos. Se identificó el ascenso del Cu desde la parte interna de la capa durante el tratamiento PEO como consecuencia de las microdescargas formadas. Los difractogramas DRX mostraron la formación de fases de alto punto de fusión ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y mullita).
- La evaluación de las propiedades mecánicas reveló una elevada dureza de los recubrimientos PEO. Se destaca el sistema A+PEO ( $907 \pm 51$  HV) como el mejor de todos. El ensayo de desgaste no reveló diferencias significativas entre los sistemas, mostrando una profundidad y anchura de huella y volumen desgastado medio semejante en los tres casos.
- Los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) tras 28 días de inmersión mostraron una peor respuesta de los recubrimientos PEO (~ $10^5$ - $10^6$   $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). La posterior caracterización de los sistemas, reveló la ruptura de la capa barrera y presencia de Cl en puntos localizados.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] ASM Handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. 9 Edición. Vol. Volumen 13A.
- [2] E. Matykina et al., "Recent advances in energy efficient PEO processing of aluminium alloys," Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), vol. 27, no. 7, pp. 1439–1454, Jul. 2017, doi: 10.1016/S1003-6326(17)60166-3.
- [3] "Henkel (Tecnologías adhesivas). www.henkel-adhesives.com. (consulta: 10/5/2024)."
- [4] M. Mohedano, E. Lopez, B. Mingo, S. Moon, E. Matykina, and R. Arrabal, "Energy consumption, wear and corrosion of PEO coatings on preanodized Al alloy: The influence of current and frequency," Journal of Materials Research and Technology, vol. 21, pp. 2061–2075, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.10.049.

## ENHANCING MoS<sub>2</sub> STRAIN TRANSFER AND DEVICE PERFORMANCE VIA POLYMER ENCAPSULATION

***Simeón N. Vladimirov<sup>1</sup>, Thiago L. Vasconcelos<sup>1</sup>, Carmen Munuera<sup>1</sup>, Andrés Castellanos-Gómez<sup>1</sup>***

<sup>1</sup> 2D Foundry, Material Science Institute of Madrid (ICMM-CSIC), Madrid, 28049, Spain,  
[simebg@icmm.csic.es](mailto:simebg@icmm.csic.es)

**Summary:** Strain engineering offers exciting opportunities for tuning the optoelectronic properties of materials [1], especially in two-dimensional (2D) systems, where their atomic thinness makes them highly sensitive to external perturbations. Most approaches induce strain by deforming the substrate on which the 2D material is deposited, but effective strain transfer remains a key challenge. Encapsulation with a polymer layer is a promising solution to enhance this transfer [2]. In this work, we systematically investigated the effects of three transparent polymers — polycarbonate (PC), poly(methyl methacrylate) (PMMA), and poly(vinyl formal) (PVFM) — on the strain transfer in MoS<sub>2</sub>-based structures. Our results show that encapsulation not only improves strain transfer but also extends the lifespan and enhances the optoelectronic properties of MoS<sub>2</sub> devices, with PVFM providing the best performance. These findings highlight the benefits of this encapsulation strategy for the straintronics community, with its cost-effectiveness and scalability making it an attractive option for industrial applications.

**Keywords:** MoS<sub>2</sub>, Encapsulation, TMDC, Photodetector, Strain, PMMA, PC, Formvar, Polymer

### 1. INTRODUCTION.

The manipulation of optical and electrical properties in semiconductors through external tuning is crucial for advancing modern electronics. In this regard, strain engineering emerges as a powerful tool to control the properties of two-dimensional (2D) materials. In 3D materials, strain engineering typically relies on epitaxial growth onto substrates with specific lattice mismatches, limiting versatility. In contrast, 2D materials allow for reversible strain adjustments through various methods, enabling enhanced tunability. Experiments with MoS<sub>2</sub> flakes have demonstrated that their optical bandgap can be reduced by tens of meV per percent of applied strain [3].

For optimal strain transfer, substrates with high Young modulus, such as polypropylene (PP), and polycarbonate (PC), are preferred. However, even with suitable substrates, slippage between the flake and substrate can limit maximum strain application to around 1%, primarily due to weak van der Waals interactions between the crystal and the substrate [4].

To address this issue, encapsulating semiconductor flakes with a polymer top layer has emerged as a beneficial strategy. This method not only increases the maximum strain that can be applied to the 2D material, mainly through increased interactions between the flakes and the capping layer, but also protects them from environmental degradation by passivating unsaturated surface bonds [2,3].

In this work, we systematically investigate the effects on strain transfer of three solution-based polymers—polycarbonate (PC), poly(vinyl formal) (PVFM), and poly(methyl methacrylate) (PMMA)—applied to mono-

and bilayer MoS<sub>2</sub> flakes on flexible PP substrates. The flakes were covered following a standard and unexpensive spin-coating procedure. Results from micro-reflectance measurements reveal significant improvements in both mechanical and thermal strain gauge factors following encapsulation. Additionally, the maximum mechanical strain that the flakes can withstand before detaching from the substrate increased, demonstrating an enhancement in the bandgap energy tunability range.

Finally, we also show that PVFM not only boosts the photocurrent response in bilayer MoS<sub>2</sub> photosensors, but also can prevent device degradation under ambient conditions. These results highlight the effectiveness of polymer encapsulation in improving the performance and longevity of 2D semiconductor devices, as well as increasing the operational energy range of MoS<sub>2</sub>-based photodetectors.

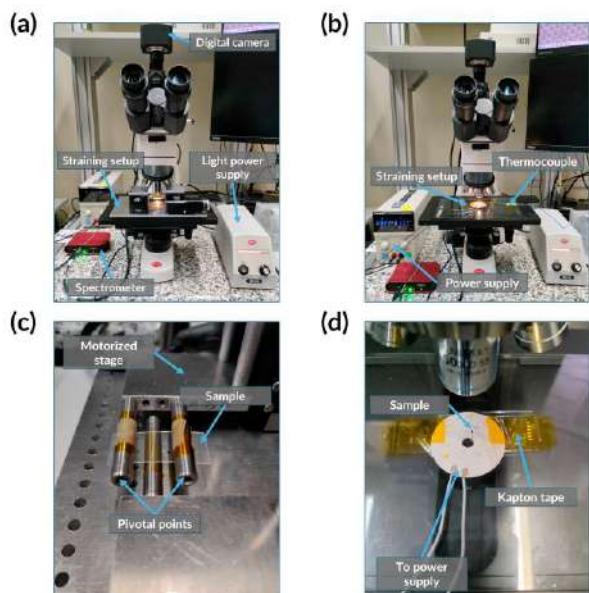
### 2. METHODOLOGY.

The first task involves investigating the behaviour of monolayer and bilayer MoS<sub>2</sub> flakes when subjected to external tensile strain, comparing both encapsulated and non-encapsulated variants. The flakes were produced using mechanical exfoliation on PDMS Gel-Film substrates, a technique known for yielding large-area flakes with minimal defects. Following exfoliation, these flakes were transferred onto 500 μm thick polypropylene (PP) substrates using a deterministic dry-transfer system, ensuring high precision in placement. The choice of PP was made due to its high thermal expansion coefficient ( $100 \times 10^{-6} - 180 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), significant Young's modulus (2.2-4.2 GPa), and resistance to organic solvents [5]. Moreover, polymers were spin-coated on top of the flakes, yielding capping

layers of  $100 \pm 50$  nm, which we found to be the optimal thickness that allows access to the optical properties of the crystals while preserving good strain transfer enhancement.

The optical response of the MoS<sub>2</sub> flakes under strain was evaluated through micro-reflectance spectroscopy, which measures the reflected light intensity from both the substrate and the MoS<sub>2</sub> crystals. This method allows for the direct observation of excitonic resonances in the bandgap features of the flakes, characterized by the A and B excitonic peaks at specific energy levels.

For the application of tensile strain, two methods were employed: thermal expansion induced by a ceramic heater, which provides biaxial strain, and mechanical uniaxial strain using a three-point bending apparatus. Both setups are shown in Figure 1. By tracking the energy position of the excitonic peaks as a function of the applied strain, which induces a redshift in the bandgap energy of MoS<sub>2</sub>, we were able to determine strain gauge factors, defined as the shift in energy of the peaks per percent of applied strain or temperature degree.



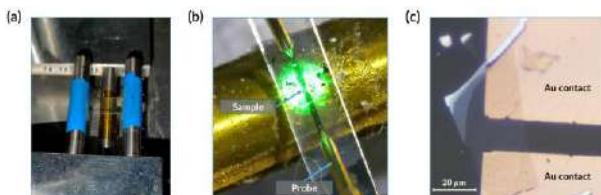
**Figure 1.** (a) Image of the mechanical strain experimental setup employed, where different elements are marked. (b) Image of the thermal strain experimental setup employed, where different elements are marked. (c) Close-up image of the three-point bending apparatus shown in image (a). (d) Close-up image of the ceramic heater shown in image (b), where the temperature of the ceramic plate is controlled with the aid of an external power supply.

Furthermore, the maximum mechanical strain before failure, indicated by a sudden blueshift in the excitonic peaks, was also evaluated through micro-reflectance spectroscopy. This method provided insights into the strain transfer efficiency from the substrate to the flakes, as well as the improvement that the three employed polymers produced.

To ensure reproducibility and robustness in the experimental data, a large number of samples were measured. Specifically, 25 flakes larger than  $40 \mu\text{m}^2$ . Micro-reflectance measurements were consistently performed at least  $3 \mu\text{m}$  away from the edges of the flakes to avoid edge effects that could distort the results [6].

The optoelectronic response of bilayer MoS<sub>2</sub>-based devices was also explored. These devices were fabricated on PP substrates with evaporated Au/Ti electrodes, allowing for the assessment of photocurrent generation in response to various light sources. One experiment focused on the impact of both strain and encapsulation on the generated photocurrent of two devices, utilizing a variable wavelength light source to characterize the device's bandgap energy shift both with and without a top polymer layer. Furthermore, a 625nm LED light source was used to assess the effects of a PVFM top layer on the photocurrent response and ambient stability of various MoS<sub>2</sub>-based devices. Images of the employed setup and a fabricated micro-device are shown in Figure 2.

This comprehensive experimental approach aimed to enhance our understanding of the strain transfer mechanisms in 2D materials and to evaluate the benefits of polymer encapsulation in improving the mechanical and optoelectronic properties of MoS<sub>2</sub> mono- and bilayer crystals.



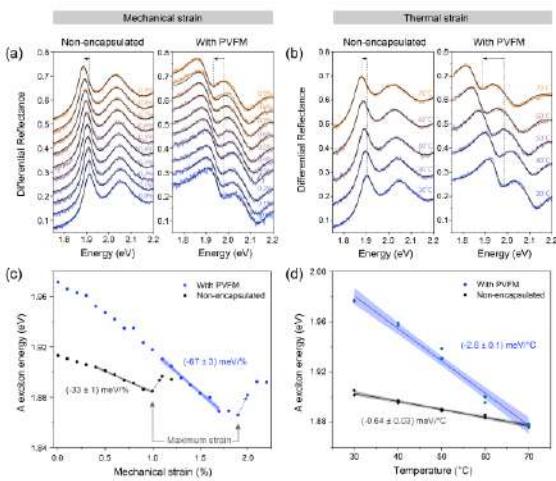
**Figure 2.** (a) Three-point bending apparatus employed for straining various MoS<sub>2</sub>-based devices while simultaneously measuring their optoelectronic behaviour. (b) Close-up image of the three-point bending apparatus depicted in (a), where a contacted MoS<sub>2</sub>-based device can be seen. A homogeneous light spot from a variable wavelength light source is illuminating the MoS<sub>2</sub> sample. (c) Microscope image of a MoS<sub>2</sub>-based microdevice

### 3. RESULTS AND DISCUSSION.

The initial experiments focused on understanding the strain transfer from polypropylene (PP) substrates to mono- and bilayer MoS<sub>2</sub> flakes. The study included both encapsulated and non-encapsulated flakes. Micro-reflectance data of 4 MoS<sub>2</sub> monolayers is shown in Figure 3, where mechanical and thermal strain gauge factors were calculated, showing significantly higher values for PVFM encapsulated samples (e.g., mechanical strain gauge factor of  $-67 \text{ meV}/\%$  for encapsulated vs.  $-33 \text{ meV}/\%$  for non-encapsulated samples). In these 4 samples, a near 2-fold improvement in mechanical strain gauge factors and a 6-fold increase in thermal strain factors has been achieved with encapsulation. The encapsulated flake also sustained

higher mechanical strain levels before detachment or damage, with a maximum strain of 2% compared to 1.1% for the non-encapsulated one.

This enhanced strain transfer is attributed to the additional van der Waals interactions between the capping polymer layer and the  $\text{MoS}_2$  crystals.

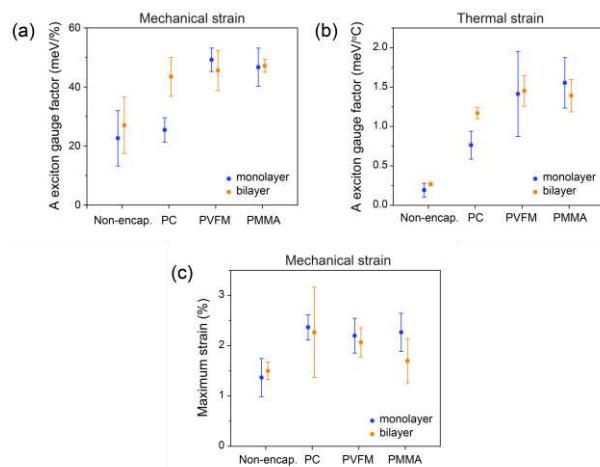


**Figure 3.** (a) Raw and fitted micro-reflectance spectra of  $\text{MoS}_2$  monolayers under mechanical strain (0% to 0.9%) for both non-encapsulated and PVFM-encapsulated samples. (b) Similar spectra under thermal strain (30°C to 70°C). For both plots, only the initial curves at 0% strain and 30°C retain unaltered intensity; subsequent spectra are adjusted for clarity. Plots (c) and (d) show the A exciton peak positions as a function of mechanical strain and temperature, respectively. Arrows in (c) indicate maximum strain. Linear fits yield mechanical gauge factors of  $(-33 \pm 1) \text{ meV}/\%$  (non-encapsulated, black) and  $(-67 \pm 3) \text{ meV}/\%$  (encapsulated, blue), and thermal gauge factors of  $(-0.64 \pm 0.03) \text{ meV}/\text{°C}$  (non-encapsulated) and  $(-2.6 \pm 0.1) \text{ meV}/\text{°C}$  (encapsulated).

Analysing the polymer-induced strain transfer enhancement for all 25 samples included in this work, which is presented in Figure 4, a clear positive trend can be observed, with PVFM and PMMA showing better performance when compared to PC. This can be explained by the fact that the first two polymers present a higher Young's modulus [7,8] than the latter. Notably, all three polymers increase the maximum strain that the flakes can sustain by roughly the same amount, going from 1.4% to 2.3%. Nevertheless, a clear increase in the bandgap energy tunability range has been achieved.

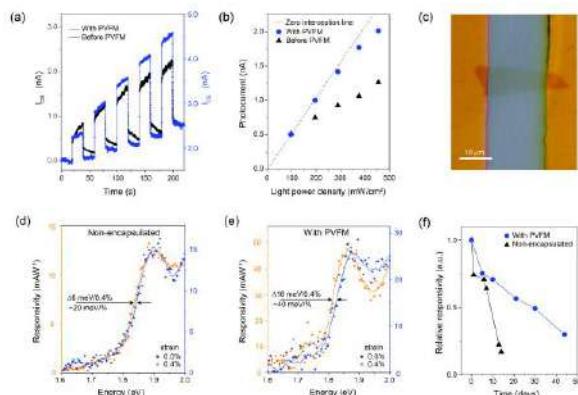
It is interesting to also investigate the behaviour of encapsulated strain-tunable  $\text{MoS}_2$ -based micro-devices. As a first test, the current generated under illumination of a  $\text{MoS}_2$ -based device was explored, both before and after encapsulation with PVFM. An optical microscope image of this device can be seen in Figure 5 (c). The flake was irradiated with 20 s long pulses of 625 nm light, each pulse with a higher power than the previous one, while the resulting current was recorded. The resulting signals can be seen in Figure 5 (a) and (b), where the photocurrent of the same bilayer sample is shown before (black) and after (blue) encapsulation with PVFM. Interestingly, the response under

illumination of the device is increased, and the noise and fluctuation in the generated current are reduced upon encapsulation, although a slight increase in dark current appears. In addition, a faster response time is also observed.



**Figure 4.** Micro-reflectance results of 25  $\text{MoS}_2$  samples on PP substrates, including monolayers (blue) and bilayers (orange), under uniaxial mechanical (a,c) and biaxial thermal (b) strain. Non-encapsulated samples are included, as well as samples with PC, PMMA and PVFM encapsulations. The mean A exciton gauge factor is shown in plots (a,b), while the average maximum achieved mechanical strain is shown in (c). Standard deviations are included in all three plots.

The increased stability and enhanced performance of the encapsulated variant of the device is not yet clear, since there is little research published on PVFM. It could be attributed to an n-type doping of the capping polymer, which has also been observed for a PVP capping layer [9]. The enhancement reported for PVP has been attributed to an n-doping effect of hydroxyl groups and reduced recombination centres by passivation of charge carrier traps and surface states. Whether a similar mechanism is also possible for PVFM is a matter of discussion.



**Figure 5.** (a) Generated current under illumination of a  $\text{MoS}_2$  bilayer-based device on a PP substrate before (black) and after (blue) PVFM encapsulation. The device was homogeneously exposed to 20 seconds long incident light pulses with varying power densities of 97, 195, 289, 376, and 456  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  (central wavelength of 625 nm and 15 nm of FWHM). (b) Photocurrent

measured for the device shown in (a) before (black) and after (blue) PVFM encapsulation as a function of the light power density. The dashed grey line is a zero-interception line [ $Y(x) = 0.0051 \cdot x$ ] that shows the linearity of the responses. (c) Optical microscope image of the device measured in (a,b). (d,e) spectral dependence of the responsivity for two bilayer MoS<sub>2</sub>-based devices. The device shown in (d) has no encapsulation, while the one shown in (e) has a PVFM capping layer. The photoresponse of both devices has been measured at 0% (blue) and 0.4% (orange) mechanical strain. The continuous lines indicate a smooth interpolation of the raw data using a polynomial of 2nd order. (f) Comparison of the lifetime of two bilayer-based devices, one without any encapsulation (black) and another with a PVFM capping layer in ambient conditions.

Furthermore, two bilayer-based devices were fabricated, only one of which was encapsulated with PVFM. Their current was recorded under illumination with light of variable wavelength and different mechanical strain values, so that their optical bandgap could be tracked as a function of strain and assess whether encapsulation improved the observed energy shift. The results are summarized in Figure 5 (d) and (e), where the spectral dependence of the devices' responsivity, defined as the photocurrent divided by the sample area and the light power density, can be seen for 0% strain (blue) and 0.4% strain (orange). For the non-encapsulated device, a shift of 8 meV was observed upon straining, while for the PVFM-encapsulated one, the shift was of 16 meV for the same strain percentage. This means that the mechanical strain gauge factor improves from  $\approx 20$  meV% to  $\approx 40$  meV%. Notably, these values are comparatively lower than those derived from optical measurements, primarily due to the limited strain range (0%-0.4%) used in this experiment, which introduces increased uncertainty. Nevertheless, they still reflect a twofold improvement as previously reported.

Finally, in Figure 5 (f) the effect of encapsulation on device ambient stability can be examined. This was done by fabricating two bilayer-based devices, following the same experimental procedure as with all other. Only one of these two was encapsulated with PVFM, and their responsivity was measured over time as they were both exposed to ambient conditions (22 °C and 45% rH) for several weeks. The responsivity of the non-encapsulated device (black) dropped by 50% on the 9th day, whereas the PVFM-encapsulated one (blue) maintained 50% responsivity until the 28<sup>th</sup> day. Although these results are based on only two samples, they suggest that PVFM encapsulation can improve device lifetime as it prevents the intrusion of ambient molecules such as O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, which can act as charge carrier traps, into the semiconductor lattice.

#### 4. CONCLUSIONS.

This work systematically studied how different polymers (PVFM, PMMA, and PC) modulate strain transfer in MoS<sub>2</sub> monolayer and bilayer flakes on flexible PP substrates. Using accessible and low-cost

methods, it was found that PVFM and PMMA provided the best strain enhancement, improving mechanical and thermal strain gauge factors by 2-fold and 6-fold, respectively. All polymers increased the maximum applicable strain, with average increases from roughly 1.4% to 2.3%, expanding the operational range of MoS<sub>2</sub>-based devices.

Encapsulated bilayer devices showed improved performance, including faster photocurrent response, reduced fluctuations, and decreased device degradation, demonstrating the benefits of polymer encapsulation in this regard.

While promising, a higher reproducibility in the device response must be achieved for widespread application of this technology. Nevertheless, the findings suggest that encapsulating semiconductor flakes with affordable and widely available polymers such as PVFM can positively impact the straintronics community.

#### 5. REFERENCES.

- [1] Castellanos-Gomez, A. *et al.*, "Local Strain Engineering in Atomically Thin MoS2.", *Nano Letters*, 2013.
- [2] Li, Z. *et al.*, "Efficient strain modulation of 2D materials via polymer encapsulation.", *Nature Communications*, 2020.
- [3] Frisenda, R. *et al.*, "Biaxial strain tuning of the optical properties of single-layer transition metal dichalcogenides.", *npj 2D Mater Appl*, 2017.
- [4] Carrascoso, F. *et al.*, "Improved strain engineering of 2D materials by adamantane plasma polymer encapsulation.", *npj 2D Mater Appl*, 2023.
- [5] PP Details: <https://www.Goodfellow.com/eu/pp-film-1000170275> (accessed 30/09/2024).
- [6] Xu, C. *et al.*, "An experimental investigation on the tangential interfacial properties of graphene: Size effect", *Materials Letters*, 2015.
- [7] Suresh, G. *et al.*, "Poly(vinylidene fluoride)–Formvar blends: dielectric, miscibility and mechanical studies", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018.
- [8] Reynaud, C. *et al.*, "Quantitative determination of Young's modulus on a biphasic polymer system using atomic force microscopy.", *Surf. Interface Anal*, 2000.
- [9] Ma, J. *et al.*, "All polymer encapsulated, highly sensitive MoS<sub>2</sub> phototransistors on flexible PAR substrate.", *Applied Physics Letters*, 2018.

# NORMAS DE PRESENTACION DE LA REVISTA “MATERIAL-ES”

*A. Pérez<sup>1</sup>, M. Martínez<sup>1</sup>, J. López<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Centro y dirección 1, antper@unizere.es

<sup>2</sup>Centro y dirección 2

**Resumen:** En el siguiente texto se presentan las normas para la presentación de los trabajos completos. (*El formato en el que se presenta el presente texto, sirve de orientación a la estructura del trabajo*). El no cumplimiento de estas directrices puede implicar la exclusión del trabajo en la revista.

**Palabras clave:** palabras clave que caractericen el contenido del artículo separadas por comas.

## 1. EXTENSIÓN.

Se admitirán trabajos completos de hasta 4 páginas (máximo) incluyendo todas las secciones, ajustándose al formato que se indica a continuación. Para su correcto procesamiento, el fichero resultante deberá tener un tamaño menor a 10 MB.

## 2. FORMATO GENERAL.

Los márgenes serán de 2 cm en todos los casos (superior, inferior, derecha e izquierda). El texto debe ajustarse a 2 columnas (Excepto el Título, Autores y Resumen), con espaciado entre columnas de 1cm. Se utilizará espaciado simple entre líneas de texto dejando una línea en blanco entre párrafos (sin sangrado), así como entre el encabezado de cada apartado y el texto.

Tipo de letra para el texto principal: Times New Roman 10.

## 3. TITULO.

Centrado la parte superior de la primera hoja sin dejar espacio. Letra: Times New Roman 12, mayúsculas y **negrita**.

## 4. AUTORES.

El nombre de los autores constará centrado debajo del título, dejando una línea en blanco. Tipo de letra: Times New Roman 11 **negrita cursiva** y en minúsculas. Deberá subrayarse el nombre del autor que presenta el trabajo y la pertenencia a distintos centros se indicará con un superíndice detrás del nombre.

Tras una línea en blanco, se indicará la filiación de los autores. Debe hacerse constar la dirección de correo electrónico del ponente. La dirección de cada centro, en su caso, se incluirá en una línea diferente. Times New Roman 11.

## 5. RESUMEN.

No excederá las 150 palabras en la versión castellano. Se colocará debajo de los autores tras 4 líneas en blanco. El texto principal a doble columna comenzará tras dos líneas en blanco de las palabras clave.

## 6. ENCABEZADOS.

Los encabezamientos de los distintos apartados se mecanografiaran en mayúsculas y en negrita y serán numerados correlativamente. Los subencabezados, en su caso, deberán ir en minúsculas y subrayados.

## 7. ECUACIONES Y FÓRMULAS.

Se recomienda mecanografiar las fórmulas dejando una línea en blanco antes y después de las mismas y consignando su número de referencia entre paréntesis en el margen derecho.

## 8. FIGURAS Y TABLAS.

Las figuras aparecerán insertadas en el lugar del texto que les corresponda.

Como norma general, las tablas y figuras deberán ocupar el ancho de columna, aunque en caso necesario pueden prepararse para abarcar el ancho de hoja. Las figuras, a las que se hará referencia en el texto, aparecerán numeradas correlativamente y con un pie de figura que tendrá la estructura que se muestra en el siguiente ejemplo:

**Figura 1.** Sección longitudinal del pliegue 2 A. Pliegue en la parte interna del codo. 2,4x.

Las tablas tendrán el mismo tipo de letra que el texto, anteponiendo a cada tabla el número y título correspondiente en la forma que se indica:

**Tabla 1.** Composición química de los aceros.

## 9. REFERENCIAS.

Se citarán en el texto con el número correspondiente entre corchetes: [1]. Aparecerán agrupadas en la última sección. Las referencias se numerarán correlativamente en el orden que aparecen en el texto, con la forma siguiente:

[1] Kamdar, M. H., “Embrittlement by Liquid and Solid Metals”, Ed. The Metallurgical Society, 1984.

# SCIENTIFIC JOURNAL "MATERIAL-ES" GUIDELINES FOR PRESENTATION

**A. Pérez<sup>1</sup>, M. Martínez<sup>1</sup>, J. López<sup>2</sup>**

1 Group and address 1, antper@unizere.es  
2 Group and address 2

**Summary:** In the following text are described the guidelines for presenting complete works. (*The format in which this text is presented, serves as an orientation of the work structure*). Failure to comply these guidelines may involve the exclusion of the work from the magazine.

**Keywords:** keywords that characterize the article content separated by commas.

## 1. EXTENSION.

Full papers of up to 4 pages (maximum) including all sections will be accepted, according format to these rules. For a correct processing, the resulting file size must be less than 10 MB.

## 2. GENERAL FORMAT.

The margins will be 2 cm in all cases (upper, lower, right and left). The text must be adjusted to 2 columns (except the Title, Authors and Summary), with 1 cm. spacing between columns. Simple spacing will be used between lines of text leaving a blank line between paragraphs (without bleed), as well as between the heading of each section and the text.

Main text formatted in Times New Roman font size 10.

## 3. TITLE.

At the top of the first sheet, centered without leaving space. Times New Roman font size 12, caps and **bold**.

## 4. AUTHORS.

The name of the authors will be centered below the title, leaving a blank line. Times New Roman font size 11 **bold, italics and lowercase**. The name of the author presenting the work should be underlined, and membership in different groups will be indicated by a superscript after the name.

After a blank line, the authors affiliation will be indicated. The rapporteur's e-mail address must be included. Each center's address, if so, will be included in a different line, Times New Roman font size 11.

## 5. SUMMARY.

It will not exceed 150 words in the English version. It will be placed below the authors after 4 blank lines. The main text in double column will begin after the keywords and two blank lines.

## 6. HEADINGS.

Different sections headings will be typed in **CAPITAL LETTERS, BOLD** and will be numbered correlatively. Subheadings, if applicable, should be lowercase and underlined.

## 7. EQUATIONS AND FORMULAS.

It is recommended to type the formulas leaving a blank line before and after them and entering their reference number in parentheses in the right margin.

## 8. FIGURES AND TABLES.

The figures will appear inserted in the corresponding place of the text.

As a general rule, tables and figures should occupy the column width, although if necessary they can be prepared to cover all the sheet width. The figures, to which reference will be made in the text, will appear numbered correlatively and with a figure foot that will have the structure shown in the following example:

**Figure 1.** Longitudinal section of the fold 2 A. Fold in the inner elbow side. 2,4x.

The tables will have the same format as the text, placing the corresponding number and title before each table as shown:

**Table 1.** Chemical composition of steels.

## 9. REFERENCES.

They will be cited in the text with the corresponding number in brackets: [1]. They will be presented grouped in the last section. The references will be numbered correlatively in the order they appear in the text, with the following form:

[1] Kamdar, M. H., "Embrittlement by Liquid and Solid Metals", Ed. The Metallurgical Society, 1984.