

NANOSENSORES TRIBOELÉCTRICOS PARA LA DETECCIÓN DE VIBRACIONES DE BAJA Y MEDIA FRECUENCIA

A. Peinador Veiga, X. García-Casas, Melania Sánchez-Villa, V. Godinho, L. Contreras, A. Borrás

Nanotechnology on Surfaces and Plasma Lab

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC-US, albpeivei@alum.us.es,

anaisabel.borras@icmse.csic.es

c/ Américo Vespucio, 49, 41092 Sevilla.

Resumen: En el siguiente trabajo se introduce el desarrollo de nanosensores triboeléctricos autoalimentados para su implementación como dispositivos *wearables*, destinados a la detección de movimientos y vibraciones de baja y media frecuencia y compatibles con fuentes biomecánicas. Para ello es esencial demostrar su fabricación en soportes flexibles, como láminas delgadas de polidimetilsiloxano (PDMS), material también usado como superficie triboeléctrica activa del sensor. Con el objetivo de mejorar la sensibilidad y eficiencia de los dispositivos, se han empleado superficies activas nanoestructuradas, principalmente estructuras 1D (nanohilos) o 3D (nanotrees) que mejoran las propiedades eléctricas y piezoeléctricas y aportan rugosidad a la superficie de la matriz triboeléctrica. Estas nanoestructuras se han obtenido mediante la aproximación *soft-template*. La base de esta aproximación es el crecimiento de nanohilos monocrystalinos orgánicos sobre semillas de ZnO y el depósito de forma conformal de las distintas *shells* funcionales mediante distintas técnicas de deposición física o química desde fase vapor.

Palabras clave: nanosensores autoalimentados, nanohilos orgánicos, soft-template, triboelectricidad, piezoelectricidad.

1. INTRODUCCIÓN.

La tendencia al alza en el uso de pequeños dispositivos y sensores de bajo consumo supone un gran reto en cuanto a la alimentación de estos. Los nanogeneradores (NGs) se han convertido en una de las soluciones más prometedoras [1]. La tarea principal de estos NGs es recuperar la energía presente en los alrededores del dispositivo (como energía térmica, calor corporal o la energía cinética de movimientos corporales y corrientes de aire y agua) para transformarla en una corriente eléctrica fácilmente aprovechable.

Actualmente existen distintos tipos de nanogeneradores: termo y piroeléctricos para recolección de energía térmica o piezo y triboeléctricos para energía mecánica. Especialmente estos últimos – los nanogeneradores triboeléctricos (TENGs) – han despertado gran interés en la comunidad científica por su gran versatilidad y comodidad [2]. La independencia de factores como estructura o cristalinidad permite desarrollar dispositivos de un gran abanico de materiales (contrastando los efectos piezo y piroeléctricos).

El contacto o rozamiento entre dos caras provoca la generación de cargas, esta es la etapa conocida como triboelectrificación. La corriente no se genera por el transporte de estas cargas, si no que, en una segunda etapa, se induce carga de signo opuesto en la cara externa del dispositivo (cara opuesta al contacto). Al variar la distancia relativa entre las caras de contacto, aparecen corrientes de desplazamiento descritas en las ecuaciones de Maxwell [3]. Estas corrientes varían la carga inducida en las caras exteriores. Permitiendo el transporte de las cargas inducidas mediante un circuito externo se genera la corriente. En la Figura 1 se describe este proceso.

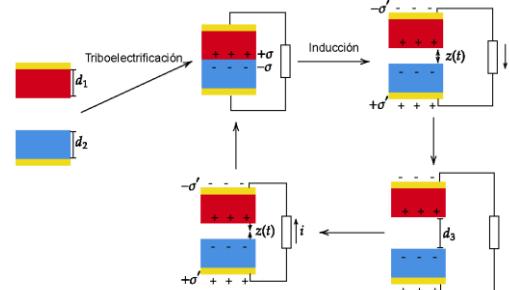


Figura 1. Resumen del proceso de generación de corriente de un nanogenerador triboeléctrico.

Los nanogeneradores triboeléctricos se clasifican generalmente en 4 categorías [4] (resumidas en la Figura 2) según el estímulo para el que se diseñan y según se conecten dos electrodos o se conecte tan solo uno de ellos a tierra. Estos son:

- Vertical contact (VC): dos electrodos conectados para convertir estímulos perpendiculares a las superficies de contacto.
- Lateral Sliding (LS): dos electrodos conectados para estímulos paralelos a las superficies de contacto.
- Single electrode (SE): un electrodo conectado a tierra mientras que la otra superficie queda libre, para estímulos perpendiculares a la superficie.
- Free standing layer (FS): una superficie previamente cargada se mueve entre dos electrodos, para estímulos paralelos a la superficie.

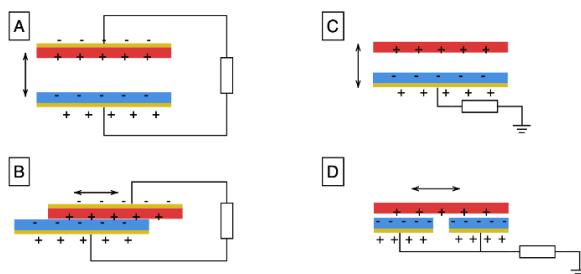


Figura 2. Resumen de los cuatro modos de operación. A: vertical contact, B: Lateral Sliding, C: Single electrode, D: Free standing layer.

La utilidad de estos dispositivos para alimentar baterías o condensadores es evidente, pero existen otras aplicaciones en las que podrían ser de gran utilidad. Los sensores autoalimentados son aquellos sensores capaces de actuar minimizando el número de fuentes de energía externas. Los NGs son sensores autoalimentados natos: están diseñados para la generación de corriente al aplicarse cierto estímulo. Es decir, se detecta dicho estímulo sin tener que alimentar el dispositivo. Existen múltiples ejemplos de aplicaciones (clasificados en la Figura 3): traducción de lengua de signos, termómetros, sensores de presión, etc[5]. Entre estas aplicaciones, los TENGs destacan especialmente en la monitorización biomédica (sensores cardiovasculares, respiración, movimiento de articulaciones, etc.), donde su versatilidad y relativa sencillez aportan una clara ventaja sobre otras opciones. Para aprovechar al máximo estos dispositivos es esencial un diseño que facilite al máximo su uso y resulte cómodo. Por ello, la flexibilidad y estirabilidad son propiedades altamente deseadas.

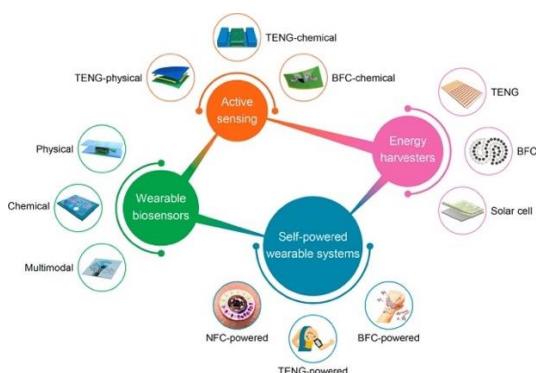


Figura 3. Posibles aplicaciones y desarrollos tecnológicos basados en nanogeneradores [5].

2. OBJETIVOS.

Teniendo en cuenta las ideas y consideraciones delineadas en la introducción se describen los siguientes objetivos para este trabajo:

- El diseño y desarrollo de nanosensores triboeléctricos en soportes flexibles y estirables para aplicaciones en tecnología wearable.
- La utilización de nanoestructuras 1D y 3D con doble función: la adición de propiedades piezoelectricas para la formación de nanosensores híbridos y soportar la matriz triboeléctrica, dotándola de cierta rugosidad que mejore la sensibilidad del sensor.

- La utilización y optimización de capas de Ti-Au como electrodos flexibles y estirables.

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1. Fabricación de sustratos.

Para cumplir con los objetivos propuestos, los sustratos deben ser flexibles y estirables, de forma que aporten la mayor comodidad. Por ello se eligen láminas finas de polidimetilsiloxano (PDMS) – un polímero transparente y biocompatible que cumple estas características y es comercial. Para fabricar el sustrato se mezcla elastómero y agente curante en la proporción recomendada por el fabricante, seguido de una pequeña cantidad de tolueno. El polímero cura sobre una oblea de silicio en una pequeña cámara de vacío durante 24 h a temperatura ambiente para evitar burbujas, seguido de un calentamiento a 90 °C durante 3h. La lámina de polímero resultante se corta en rectángulos y se lavan en tolueno durante 30 min en ultrasonidos.

3.2. Fabricación de electrodos.

Los electrodos de Ti-Au se depositan sobre los sustratos mediante evaporación térmica. En primer lugar, se deposita una capa de 6 nm de Ti. Para ello se mantiene la velocidad de deposición por debajo de los 0,1 Å/s. Inmediatamente después se deposita una capa de oro de 80 nm aumentando la velocidad de deposición paulatinamente. La conductividad de estas capas se evalúa por el método de Van der Pauw.

3.3. Crecimiento de Nanohilos (NW) sobre sustratos de PDMS por el método soft-template.

La nanoestructuración 1D y 3D que se usará de soporte para la matriz triboeléctrica se obtendrá mediante el método *soft-template* [6]. En este método, se deposita en primer lugar una capa de ZnO por *plasma enhanced chemical vapor deposition* (PECVD) a modo de semilla. A continuación, se deposita ftalocianina libre (H₂Pc) por evaporación térmica a baja temperatura en atmósfera de argón. Se deposita usando una velocidad de 0,5 Å/s. Por último, se recubren los nanohilos con una *shell* (de ZnO o Ti-Au) o *multi-shell* (Ti-Au y posteriormente ZnO), utilizando las mismas técnicas descritas anteriormente. Estas *shells* aportan diferentes propiedades; el Ti-Au siendo conductor y el ZnO aporta rigidez (orientando los NW verticalmente debido al efecto del campo eléctrico del plasma durante la deposición) y piezoelectricidad.

Las nanoestructuras 3D se fabricarán por aplicación sucesiva de esta metodología. Utilizando la *shell* de ZnO como semilla para los nuevos hilos. De este proceso resultan estructuras en forma de árbol (*nanotrees* o NTrees).

3.4. PDMS sobre NWs – Drop Casting.

La matriz triboeléctrica se deposita sobre las nanoestructuras por *drop casting*. A la mezcla preparada para la fabricación de sustrato se le añade tolueno en proporción 4,5:1 w/w (tolueno:mezcla). Esta mezcla se deposita con una micropipeta y se esparce por la superficie caliente (a 90°C sobre una plancha calefactora)

a razón de $10 \mu\text{L}/\text{cm}^2$. El resultado se deja curar en dicha plancha durante 2 h.

3.5. Grafting de fluorocarbono de PDMS.

Con motivo de aumentar la tribonegatividad de algunas de las muestras, se fluoró la superficie. Para ello, se trata la superficie de PDMS con O_3 , generando sitios OH activos. Se hacen reaccionar los sitios activos con una atmósfera de una molécula fluorada (1H,1H,2HPerfluorooctiltrietoxisilano 98%) a 80°C en vacío estático que se ancla a la superficie del PDMS.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Conductividad de los electrodos.

Uno de los principales retos de este trabajo ha sido conseguir sistemas funcionales robustos, capaces de soportar múltiples estímulos y deformaciones, manteniendo la flexibilidad y respuesta eléctrica. En primer lugar, hemos demostrado que los electrodos fabricados sobre PDMS soportaron numerosos ciclos de deformación. De modo que, a pesar de los agrietamientos producidos tras flexionar el sustrato, se han podido tomar medidas de la resistividad de las láminas finas en *bulk*, tanto sobre el sustrato (TF), como depositada sobre los nanohilos orgánicos (ONW) mediante el método Van der Pauw en medidas macroscópicas. Estas medidas se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de resistividad y *sheet resistance* de una lámina fina de Ti-Au sobre PDMS y sobre ONW.

Muestra	$\rho / \mu\Omega \text{ m}$	$R_{sh} / \Omega \text{ sgr}^{-1}$
Ti-Au (TF)	$0,36 \pm 0,28$	$4,0 \pm 3,1$
ONW@Ti-Au	$0,85 \pm 0,44$	$9,3 \pm 4,4$

Adicionalmente se evaluó la estabilidad mecánica de estos electrodos bajo tensión. Fijando la muestra estirada a un vidrio usando cinta de Kapton. Como se aprecia en la Tabla 2, los electrodos son estables bajo elongaciones cercanas al 10%.

Tabla 2. Medidas de Van der Pauw bajo deformación.

Muestra	$\Delta x/x$	$\rho/\mu\Omega \text{ m}$	$R_{sh}/\Omega \text{ sgr}^{-1}$
Ti-Au (TF)	$\sim 10\%$	$0,28 \pm 0,10$	$3,1 \pm 1,1$
ONW@Ti-Au	13%	$2,11 \pm 0,05$	$23,3 \pm 5,6$

Por último, se estudia la durabilidad sometiendo la muestra a numerosos ciclos de estiramiento/relajación. La resistividad se mantuvo aproximadamente constante.

4.2. Crecimiento de nanoestructuras.

Las nanoestructuras fabricadas sobre los sustratos de PDMS presentan la morfología deseada tanto los NTrees (Figura 4) como los NWs (Figuras 5 y 6). En la Figura 5a se observa el control de la forma (por efecto sombra) y orientación de los hilos en los depósitos de ZnO y en la Figura 5b se observa la mayor direcciónalidad de los depósitos de Ti-Au.

El *drop casting* se optimizó en nanohilos para obtener una rugosidad superficial de morfología similar a la obtenida por M. Ha, *et al.* [7] (Figura 6) aunque a una escala mucho menor.

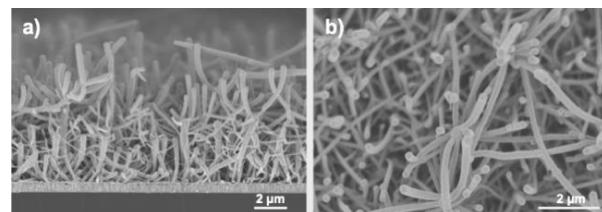


Figura 4. Micrografías SEM de las estructuras 3D obtenidas. A) sección transversal, b) vista en superficie.

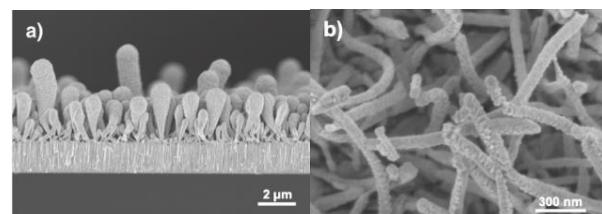


Figura 5. Micrografías SEM de nanohilos core@shell. A) sección transversal de ONW recubiertos de ZnO con ensanchamiento de la parte superior por efecto sombra. B) vista en superficie de ONW con shell de Ti-Au.

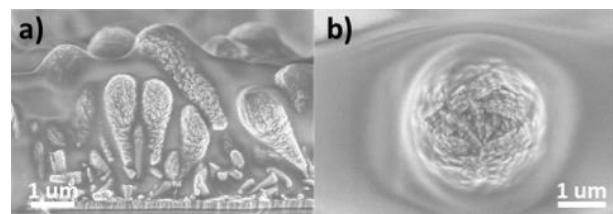


Figura 6. Imagen de la morfología de la matriz activa de PDMS, a) sección transversal, b) vista en superficie.

La cristalinidad de las diferentes estructuras se estudió mediante difracción de rayos X (XRD). La Figura 7 muestra los difractogramas de nanohilos de ZnO crecidos sobre una capa electrodo de Au (Ti/Au-ZnO-ONW@ZnO) y de nanohilos core-shell Au-ZnO (ONW@Ti/Au@ZnO) ambos sobre sustratos de PDMS.

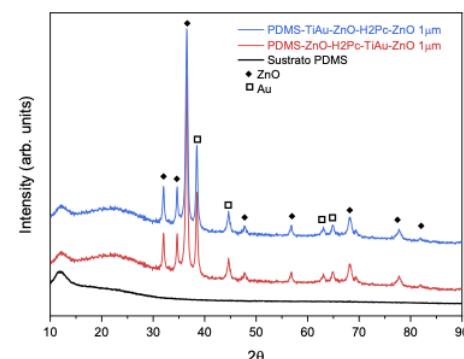


Figura 7. Difractograma de las nanoestructuras, confirmando la cristalinidad de las deposiciones.

Se presenta además para comparación el difractograma del sustrato de PDMS, así como los picos correspondientes a las posiciones del ZnO hexagonal (con estructura wurzita) y del Au cúbico. Los difractogramas son muy similares para ambas muestras presentando una mayor intensidad en el pico a 37°

correspondiente al pico [101] del ZnO hexagonal. Este resultado está en buen acuerdo resultados previos [8], por lo que el uso del sustrato de PDMS no afecta a la cristalinidad de los nanohilos.

4.3. Caracterización triboeléctrica.

Utilizando un montaje *ad hoc* se han obtenido valores de potencia frente a resistencia de carga. Para estas medidas, se enfrentan dos superficies activas. Se utiliza cinta de cobre como contacto eléctrico. Como superficie de referencia se utiliza PDMS sin estructurar y PVDF (para evaluar la contribución piezoelectrónica). También se evalúan dispositivos simétricos (con dos superficies activas con la misma nanoestructura).

Generalmente se obtuvieron potencias máximas cercanas a $0,1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ a impedancias muy altas (superiores al $\text{G}\Omega$). Las estructuras 1D aportaron mejores resultados, alcanzando valores de $0,55 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ y reduciendo la necesidad de *grafting* para proporcionar el mejor rendimiento. Los dispositivos con PVDF demostraron el efecto de la hibridación: en función de la orientación de la lámina de PVDF se detectó una diferencia considerable en la potencia generada (alcanzando $0,50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$). En la combinación final del dispositivo se observa que la potencia generada es mayor cuando se incluyen los nanohilos de ZnO, aunque además aumentan la impedancia del sistema.

4.4. Detección de movimientos y sonidos.

El objetivo fundamental de este trabajo es la obtención de nanosensores para movimientos de bajas frecuencias. Se han probado estos dispositivos en la detección de diversos estímulos como golpeo y flexión de dedos, tos, carraspeo y soplido. Utilizando un osciloscopio para recoger la señal de salida se ha podido detectar y distinguir diferentes estímulos. Para mejorar la flexibilidad, en lugar de la cinta de cobre se diseña un contacto con tela metálica y *surlyn®* a modo de adhesivo y aislante entre el contacto y las muestras. Colocando este dispositivo sobre la garganta, ha sido posible la diferenciación de esfuerzos como la tos o el tragar y movimientos como asentir sin interferencias causadas por el habla.

Con el dispositivo sobre un nudillo se ha detectado la flexión del dedo y se comprueba la sensibilidad de la señal a la dinámica del movimiento. Movimientos rápidos generan picos muy estrechos y pronunciados, mientras que los lentos producen señales más anchas.

Por último, se ha conseguido implementar una detección automática de estímulos en tiempo real. Como demostración se utilizaron cuatro dispositivos simultáneamente para controlar el movimiento en una versión simple del famoso juego *Snake* (Figura 8).

5. CONCLUSIONES.

En resumen, los TENGs se presentan como una solución de alto interés para el diseño de sensores autoalimentados. En este trabajo se ha mostrado el diseño de sensores con una sensibilidad alta y comodidad suficiente para incorporar en tecnología *wearable*. Algunas de las conclusiones más relevantes de este trabajo se resumen en los siguientes puntos:

- Se han obtenido capas finas de Ti-Au conductoras, flexibles y estirables, que retienen su conductividad bajo deformación y tras 80 ciclos de estiramiento-relajación.
- Se ha aplicado la metodología *soft-template* al crecimiento de nanohilos metálicos core@shell y NTrees sobre sustratos flexibles.
- Se ha desarrollado un procedimiento de ensamblado que genera dispositivos lo suficientemente flexibles para cumplir los objetivos propuestos en el trabajo. Permitiendo la detección de diversos estímulos de interés reteniendo información sobre la dinámica.

6. AGRADECIMIENTOS.

The project leading to this article has received funding from the EU H2020 program under grant agreement 851929 (ERC Starting Grant 3DScavengers).

7. REFERENCIAS.

- [1] C. Zhang et al., *Nature Communications* 2020 11:1 11, 1 (2020).
- [2] C. Hu, Y. Yang, and Z. L. Wang, *Nano Energy* 103, 107760 (2022).
- [3] Z. L. Wang, *Materials Today* 20, 74 (2017).
- [4] W. G. Kim et al., *ACS Nano* 15, 258 (2021).
- [5] Y. Song, D. Mukasa, H. Zhang, and W. Gao, *Accounts of Materials Research* 2, 184 (2021).
- [6] X. García-Casas et al., *Nano Energy* 91, 106673 (2022).
- [7] M. Ha et al., *ACS Nano* 12, 3964 (2018).
- [8] J. Budagosky, X. García-Casas, J. R. Sánchez-Valencia, Ángel Barranco, and A. Borrás, *Plasma Processes and Polymers* 19, e2100179 (2022).

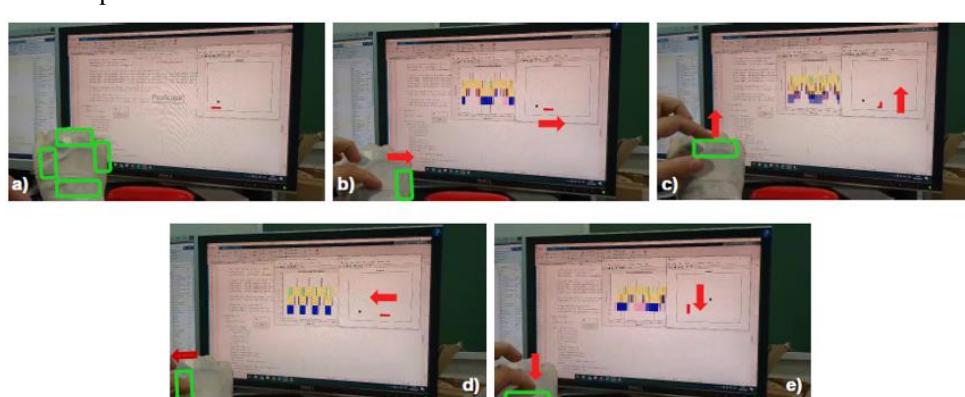


Figura 8. Demostración de la utilidad de los dispositivos fabricados en la detección automática de estímulos.