



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ESTRUCTURAL Y MECÁNICO DE
NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS DIELECTRICOS PARA APLICACIONES DE
NANOGENERADORES FLEXIBLES**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

MARCELO PAULO AVELLO SANDOVAL

PROFESOR GUÍA:

VENKATA NAGA RADHA MANOHAR AEPURU

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

RUBÉN FERNANDEZ URRUTIA

ALI AKBARI FAKHRABADI

SANTIAGO DE CHILE

2023

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO
POR: MARCELO PAULO AVELLO SANDOVAL
FECHA: 2023
PROF. GUÍA: VENKATA NAGA RADHA MANOHAR AEPURU

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ESTRUCTURAL Y MECÁNICO DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS DIELECTRICOS PARA APLICACIONES DE NANOGENERADORES FLEXIBLES

Debido al uso masificado y cada vez más extendido de los dispositivos electrónicos portátiles personales y sensores inalámbricos, surge una creciente demanda por la fabricación de dispositivos autoalimentados de energía que sean sostenibles y que puedan suministrar inmediatamente la energía que requieren las diversas aplicaciones. En particular, los nanogeneradores flexibles a base de compuestos poliméricos capaces de aprovechar la energía mecánica del ambiente, han recibido un especial interés por parte de la comunidad científica debido a su amplia gama de opciones de usos. Sin embargo, aún faltan estudios para optimizar la respuesta eléctrica de esta tecnología para convertirlos en una alternativa viable en aplicaciones reales.

En el presente trabajo se busca analizar el comportamiento mecánico, estructural y eléctrico del fluoruro de polivinilideno (PVDF) reforzado con óxido de zinc (ZnO) dopado con itrio (Y), como dieléctrico para formar un nanogenerador flexible aprovechable para aplicaciones reales.

La metodología propuesta consiste en fabricar polvos de ZnO con distintos porcentajes en peso de Y como dopante (0 %, 5 % y 10 % en peso) mediante el método hidrotérmal, a los cuales se les realiza una caracterización microscópica a partir de imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM), junto a un análisis de rayos X para obtener la caracterización estructural y determinar la composición química. A continuación, se sintetiza el compuesto a partir del PVDF y 10% en peso del ZnO para cada uno de los tres tipos de polvos fabricados, utilizando la técnica de electrohilado y el proceso de solución de fundición. Luego, se realiza una caracterización microscópica y estructural con los mismos procedimientos anteriormente descritos, una caracterización mecánica utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM) para las muestras sintetizadas por electrohilado y ensayos de tracción para las muestras de solución de fundición. Posteriormente, se fabrica el nanogenerador con las muestras de electrohilado y se mide su respuesta eléctrica de salida, para las cuatro muestras fabricadas. Paralelamente, se diseña un modelo utilizando el método de elementos finitos (FEM) para determinar la distribución de esfuerzos y la distribución eléctrica del material dieléctrico sometido a un esfuerzo externo que induce un desplazamiento.

Comparando los resultados obtenidos, se observa que se obtiene el mayor voltaje de salida con el nanogenerador fabricado con PVDF y ZnO dopado con un 10 % de Y, con un valor de 11,4 [V]. Se observa en esta muestra a través de análisis XRD una mayor presencia de la fase β presente en el PVDF. La simulación piezoeléctrica muestra una dependencia entre la morfología y la orientación del ZnO con la respuesta eléctrica de salida.

*A mi madre,
que me dió las alas para atreverme a soñar.*

Gracias por nunca dudar de mí.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis padres que siempre me han apoyado y han confiado plenamente en mí durante todo este proceso, además de darme su cariño y cuidado incondicional. A mis hermanos y mi abuela, que han sido un pilar fundamental para convertirme en una persona ejemplar ante sus ojos. A mis amigos del liceo Jere y Basti, que siempre han estado para mí en los momentos más difíciles de mi vida. A mis amigos de mecánica con quienes pasé y superé los desafíos de la universidad con alegría y optimismo (incluyendo a Andrés). A mis amigos de la genki, quienes han sido un alivio y un apoyo para superar los momentos más estresantes de este proceso, ustedes son mi terapia gratuita.

Muchas gracias al profesor Radha por darme la oportunidad de trabajar con él, guiarme y responder mis dudas e inquietudes, siempre con la mejor disponibilidad y ánimo. Al profesor Rubén por estar dispuesto a responder mis preguntas siempre que se lo pedí, a pesar de no ser mi profesor guía. A la profesora Isadora, al doctor Durga y a todos aquellos académicos y funcionarios que me concedieron su tiempo y me facilitaron los equipos y la infraestructura necesaria para realizar cada una de las partes de esta investigación, sin ellos no habría podido terminar este trabajo.

Finalmente, quiero agradecer a todos aquellos con quienes he compartido, charlado y reído durante mi tiempo en la universidad, gracias a ustedes puedo recordar esta etapa como un momento ameno y agradable que recordaré con mucho cariño.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Objetivos	2
2. Antecedentes	3
2.1. Recolectores de energía flexibles basados en nanogeneradores piezoeléctricos	3
2.2. Propiedades que determinan el rendimiento del nanogenerador flexible	4
2.2.1. Propiedades piezoeléctricas	4
2.2.2. Propiedades mecánicas	6
2.3. Ecuaciones constitutivas de materiales piezoeléctricos	7
2.4. Nanorelleno ZnO	7
2.5. Proceso de fundición de solución (solution casting)	8
2.6. Método de electrohilado (electrospinning)	9
2.7. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	10
2.8. Difracción de rayos X (XRD)	11
2.9. Microscopio de fuerza atómica (AFM)	12
2.10. Osciloscopio	12
2.11. Ensayo de tracción	13
2.12. Método de elementos finitos (FEM)	14
2.13. Investigaciones previas	15
3. Metodología	18
3.1. Procedimiento experimental	19
3.1.1. Selección del material dopante para el ZnO	19
3.1.2. Síntesis de polvos de ZnO	19
3.1.3. Caracterización estructural y microscópica de polvos de ZnO	22
3.1.4. Síntesis de compuestos de PVDF y polvos de ZnO por el método de fundición de solución	22
3.1.5. Síntesis de compuestos de PVDF y polvos de ZnO por el método de electrohilado	22
3.1.6. Caracterización estructural y mecánica de las muestras de fundición de solución	24

3.1.7.	Caracterización estructural, microscópica y mecánica de las muestras de electrohilado	26
3.1.8.	Fabricación de los nanogeneradores	27
3.1.9.	Caracterización eléctrica de los nanogeneradores	28
3.2.	Procedimiento computacional	30
3.2.1.	Búsqueda de propiedades	30
3.2.2.	Elaboración del modelo mecánico 3D con geometría circunferencial de ZnO	31
3.2.3.	Validación de simulación 3D con geometría circunferencial de ZnO	35
3.2.4.	Elaboración del modelo mecánico 3D con geometría hexagonal de ZnO	37
3.2.5.	Fabricación del modelo piezoeléctrico 2D de PVDF	38
3.2.6.	Validación de simulación piezoeléctrica 2D de PVDF	40
3.2.7.	Elaboración del modelo 2D del compuesto de PVDF y ZnO con geometría circunferencial y hexagonal	41
4.	Resultados	44
4.1.	Caracterización microscópica y estructural	44
4.1.1.	Polvos de ZnO	44
4.1.2.	Compuestos de PVDF y polvos de ZnO vía electrohilado	47
4.1.3.	Compuestos de PVDF y polvos de ZnO vía fundición de solución	50
4.2.	Caracterización mecánica de los compuestos	51
4.2.1.	Ensayos de tracción	51
4.2.2.	Microscopía de fuerza atómica	53
4.2.2.1.	PVDF	53
4.2.2.2.	PVDF - ZnO	54
4.2.2.3.	PVDF - ZnO con 5 % de Y	56
4.2.2.4.	PVDF - ZnO con 10 % de Y	57
4.3.	Caracterización eléctrica de los nanogeneradores	59
4.3.1.	Nanogeneradores fabricados a partir de compuesto de electrohilado	59
4.3.2.	Nanogeneradores fabricados a partir de compuesto de fundición de solución	59
4.4.	Simulación numérica de esfuerzos mecánicos	60
4.4.1.	Validación	60
4.4.2.	ZnO cilíndrico	61
4.4.3.	ZnO hexagonal	62
4.5.	Simulación numérica piezoeléctrica	64
4.5.1.	Validación	64
4.5.2.	PVDF puro	64
4.5.3.	ZnO circunferencial	65
4.5.4.	ZnO hexagonal	66
5.	Análisis y Discusión de Resultados	68
5.1.	Caracterización estructural	68
5.2.	Caracterización mecánica	71

5.3. Caracterización eléctrica	73
5.4. Simulaciones numéricas	74
6. Trabajo futuro	76
7. Conclusiones	77
Bibliografía	79
Anexos	83
A. Imagen representativa AFM derivativa de la topografía de las fibras	83
B. Imágenes AFM del trabajo y la fuerza máxima de las diferentes fibras	84
B.1. Fibras de PVDF	84
B.2. Fibras de PVDF - ZnO	84
B.3. Fibras de PVDF - ZnO con 5% de Y	85
B.4. Fibras de PVDF - ZnO con 10% de Y	85
C. Voltaje de salida por cuadrante de nanogeneradores fabricados a partir del método de electrohilado	86
C.1. Cuadrantes cara A	86
C.2. Cuadrantes cara B	87
D. Voltaje de salida por cuadrante de nanogeneradores fabricados a partir del método de fundición de solución	88
D.1. Cuadrantes cara A	88
D.2. Cuadrantes cara B	89
E. Código de simulación piezoeléctrica de PVDF	90
F. Código de simulación piezoeléctrica de PVDF y ZnO circunferencial	93
G. Desplazamiento X e Y, modelos ZnO circunferencial y hexagonales	98
G.1. ZnO circunferencial	98
G.2. ZnO hexagonal, Orientación 1	98
G.3. ZnO hexagonal, Orientación 2	99
H. Certificado de participación en las XXI Jornadas de Mecánica Computacional	100

Índice de Tablas

3.1.	Gramos de Y según porcentaje en peso.	20
3.2.	Cantidad de PVDF y ZnO de cada compuesto.	22
3.3.	Cantidad de soluto por disolución.	23
3.4.	Propiedades de PVDF y ZnO.	31
3.5.	Tamaños de malla considerados en la validación.	36
3.6.	Tamaños de malla considerados en la validación.	41
4.1.	Comparación de los peaks de intensidad correspondientes a las fases α y β de los compuestos sintetizados por fundición de solución.	50
4.2.	Comparación de los peaks de intensidad correspondientes a las fases α y β de los compuestos sintetizados por electrohilado.	51
4.3.	Error porcentual, esfuerzos de Von Mises.	61
4.4.	Error porcentual, esfuerzos normales.	61
4.5.	Error porcentual, voltaje de salida.	64

Índice de Ilustraciones

2.1.	Esquema de la estructura básica de un PENG usado como capacitor [5].	3
2.2.	Diagrama vectorial simple de la permitividad compleja.	5
2.3.	Representación de la estructura cristalina hexagonal tipo wurzita del ZnO [11].	8
2.4.	Diagrama esquemático de una configuración de electrohilado convencional [18].	9
2.5.	Componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM) [20].	10
2.6.	Esquema de la interacción a) destructiva y b) constructiva de los rayos X difractados en la muestra [21].	11
2.7.	Ensayo de tracción [24].	13
2.8.	Patrones de XRD de TiO ₂ , polvo de ZnO y nanocompuestos fabricados [27].	15
2.9.	Variación en la fracción de fase β , análisis XRD [14].	16
2.10.	Voltaje de salida del nanogenerador piezoeléctrico con (a) PVDF - ZnO (b) PVDF - ZnO - Y [14].	16
2.11.	RVEs utilizados para simulación FEM [28].	17
2.12.	Resultados de simulación (COMSOL Multiphysics) de la distribución del potencial eléctrico con aplicación y eliminación de fuerza mecánica [29].	17
3.1.	Diagrama resumen de la metodología de trabajo.	18
3.2.	Esquema de la síntesis de polvos de ZnO por el método hidrotermal. Imagen modificada [30].	20
3.3.	Equipos utilizados para síntesis de polvos.	21
3.4.	Equipo de electrohilado: Electrospinning TL01(0-50KV).	24
3.5.	Ensayo de tracción.	25
3.6.	Regiones de una curva de esfuerzo - deformación [33].	26
3.7.	Equipo de AFM: AFM Jupiter XR.	27
3.8.	Fabricación de nanogeneradores.	28
3.9.	Conexión nanogenerador - osciloscopio.	29
3.10.	Imagen representativa de los cuadrantes de medición.	30
3.11.	Definición de propiedades en Ansys Workbench.	32
3.12.	Geometría modelo circunferencial PVDF - ZnO.	32
3.13.	Condición de borde aplicada en el eje X.	33
3.14.	Carga externa modelada como un desplazamiento.	33
3.15.	Condición de contacto del modelo.	34
3.16.	Diseño de la malla.	34
3.17.	Diseño de la malla.	35

3.18.	Modelo simple, PVDF puro.	36
3.19.	Zonas de interés para la validación de la malla.	37
3.20.	Dimensiones consideradas para modelo hexagonal.	37
3.21.	Orientaciones con respecto al esfuerzo aplicado consideradas para el modelo de PVDF con ZnO hexagonal.	38
3.22.	Geometría modelo piezoeléctrico de PVDF.	39
3.23.	Malla modelo piezoeléctrico de PVDF.	40
3.24.	Geometría modelo piezoeléctrico de PVDF con ZnO circunferencial.	42
3.25.	Geometría modelo piezoeléctrico de PVDF con ZnO hexagonal, orientación 1.	43
3.26.	Geometría modelo piezoeléctrico de PVDF con ZnO hexagonal, orientación 2.	43
4.1.	Morfología de los polvos de ZnO.	44
4.2.	Morfología de los polvos de ZnO con 5% en peso de Y.	45
4.3.	Morfología de los polvos de ZnO con 10% en peso de Y.	45
4.4.	Composición química de los polvos de ZnO, vía EDS.	46
4.5.	Comparación de patrones de XRD de polvos de ZnO con distintos porcentajes en peso de Y.	46
4.6.	Morfología obtenida con SEM, de las nanofibras de PVDF y ZnO sin Y.	47
4.7.	Morfología obtenida con SEM, de las nanofibras de PVDF y ZnO con 5% en peso de Y.	47
4.8.	Morfología obtenida con SEM, de las nanofibras de PVDF y ZnO con 10% en peso de Y.	48
4.9.	Composición química de las nanofibras de PVDF y polvos de ZnO, vía EDS.	49
4.10.	Comparación de patrones de XRD de compuestos de PVDF y polvos de ZnO con distintos porcentajes en peso de Y, fabricados mediante electrohilado.	49
4.11.	Comparación de patrones de XRD de compuestos de PVDF y polvos de ZnO con distintos porcentajes de dopaje de Y, fabricados mediante ruta química.	50
4.12.	Curvas esfuerzo versus deformación promedio de cada muestra.	51
4.13.	Curvas esfuerzo versus deformación promedio de cada muestra, zona elástica con 2% de deformación.	52
4.14.	Comparación de los módulos de Young de las cuatro muestras.	52
4.15.	Resultados del estudio topográfico realizado en AFM sobre la muestra de PVDF.	53
4.16.	Resultados del análisis AFM del módulo de Young de las fibras de PVDF.	54
4.17.	Imagen AFM de la topografía las fibras de PVDF - ZnO	54
4.18.	Perfiles de rugosidad de la muestra.	55
4.19.	Resultados del análisis AFM del módulo de Young de las fibras de PVDF - ZnO.	56
4.20.	Resultados del estudio topográfico realizado en AFM sobre la muestra de PVDF - ZnO con 5% de Y.	56
4.21.	Resultados del análisis AFM del módulo de Young de las fibras de PVDF - ZnO con 5% de Y.	57
4.22.	Resultados del estudio topográfico realizado en AFM sobre la muestra de PVDF - ZnO con 10% de Y.	58

4.23.	Resultados del análisis AFM del módulo de Young de las fibras de PVDF - ZnO con 10% de Y.	58
4.24.	Voltaje de salida de nanogeneradores fabricados vía electrohilado.	59
4.25.	Voltaje de salida de nanogeneradores fabricados vía fundición de solución.	60
4.26.	Resultados de simulación mecánica para PVDF sin inclusiones.	60
4.27.	Distribución de esfuerzos de Von Mises de PVDF con ZnO de morfología circunferencial.	61
4.28.	Distribución de esfuerzos normales de PVDF con ZnO de morfología circunferencial.	62
4.29.	Distribución de esfuerzos de Von Mises de PVDF con ZnO de morfología hexagonal, orientación 1.	62
4.30.	Distribución de esfuerzos normales de PVDF con ZnO de morfología hexagonal, orientación 1.	63
4.31.	Distribución de esfuerzos de Von Mises de PVDF con ZnO de morfología hexagonal, orientación 2.	63
4.32.	Distribución de esfuerzos normales de PVDF con ZnO de morfología hexagonal, orientación 2.	64
4.33.	Distribución de desplazamientos en las direcciones X e Y, PVDF puro.	65
4.34.	Distribución de voltaje modelo PVDF puro.	65
4.35.	Distribución de voltaje de PVDF con ZnO de morfología circunferencial.	66
4.36.	Distribución de voltaje de PVDF con ZnO de morfología hexagonal, orientación 1.	66
4.37.	Distribución de voltaje de PVDF con ZnO de morfología hexagonal, orientación 2.	67
A.1.	Imagen representativa AFM derivativa de la topografía de las fibras.	83
B.1.	Imágenes AFM del trabajo y la fuerza máxima de las fibras de PVDF.	84
B.2.	Imágenes AFM del trabajo y la fuerza máxima de las fibras de PVDF - ZnO.	84
B.3.	Imágenes AFM del trabajo y la fuerza máxima de las fibras de PVDF - ZnO con 5% de Y.	85
B.4.	Imágenes AFM del trabajo y la fuerza máxima de las fibras de PVDF - ZnO con 10% de Y.	85
C.1.	Voltaje de salida por cuadrante de nanogeneradores vía electrohilado.	86
C.2.	Voltaje de salida por cuadrante de nanogeneradores vía electrohilado.	87
D.1.	Voltaje de salida por cuadrante de nanogeneradores vía fundición de solución.	88
D.2.	Voltaje de salida por cuadrante de nanogeneradores vía fundición de solución.	89
G.1.	Distribución de desplazamientos en X e Y, ZnO circunferencial.	98
G.2.	Distribución de desplazamientos en X e Y, ZnO hexagonal, orientación 1.	98
G.3.	Distribución de desplazamientos en X e Y, ZnO hexagonal, orientación 2.	99
H.1.	Certificado de participación XXI Jornadas de Mecánica Computacional.	100

Capítulo 1

Introducción

Debido al rápido avance en los últimos años de la industria de los semiconductores y la microelectrónica, han surgido diversos dispositivos multifuncionales innovadores, como los dispositivos médicos implantables pensados para el monitoreo [1] o la reparación de tejidos [2], la electrónica personal portátil como los relojes inteligentes capaces de monitorear la frecuencia cardíaca y vigilar la salud general de una persona o el internet de las cosas (IoT) que promete ser la nueva revolución tecnológica. Actualmente, la alimentación energética de estos dispositivos se basa principalmente en el uso de las baterías recargables, pero dada la capacidad y vida útil limitada que poseen, las baterías deben ser constantemente controladas, recargadas y reemplazadas cuando corresponda, lo que obliga a los pacientes a someterse a procedimientos quirúrgicos de alto riesgo cuando se trata de dispositivos implantables, reduce el confort y vuelve poco práctico los dispositivos portátiles y vuelve concretamente inviable el IoT para nodos ampliamente distribuidos [3].

Los nanogeneradores de energía que utilizan la abundante energía mecánica del movimiento disponible en el ambiente para generar energía eléctrica aprovechable, han acumulado una amplia atención dentro de la comunidad científica ya que pueden aprovechar la energía que hasta ahora no ha sido aprovechada para generar electricidad, prolongando la vida útil de los dispositivos antes mencionados o incluso desechando el uso de las baterías dando paso a sistemas autoalimentados de energía. Es por esta razón, que se han reportado múltiples publicaciones científicas donde se estudian diferentes materiales para fabricar recolectores de energía mecánica a partir de nanogeneradores, analizando su rendimiento eléctrico y mecánico en la búsqueda por identificar las mejores alternativas para desarrollar estos dispositivos.

En el presente estudio se fabrican compuestos de fluoruro de polivinilideno (PVDF) reforzados con óxido de zinc (ZnO) dopados con itrio (Y) para mejorar el rendimiento piezoeléctrico del compuesto y formar un nanogenerador piezoeléctrico, caracterizando las propiedades estructurales por difracción de rayos X, las propiedades microscópicas usando un microscopio electrónico de barrido (SEM), las propiedades mecánicas por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM) y una máquina de ensayos electromecánica, el rendimiento piezoeléctrico del material a partir de mediciones con osciloscopio, así como su distribución mecánica y eléctrica cuando se somete a una presión externa que genera una deformación, a partir de simulaciones en elementos finitos (FEM).

1.1. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es estudiar el comportamiento mecánico y estructural de nanocompuestos poliméricos dieléctricos con el fin de formar nanogeneradores flexibles y estudiar su respuesta eléctrica. Para lograr este objetivo, se deben realizar los siguientes objetivos específicos:

- Recopilar y estudiar antecedentes sobre los diversos materiales utilizados para dopar el óxido de zinc (ZnO) usado como elemento reforzante con el propósito de elaborar los nanocompuestos poliméricos a partir de fluoruro de polivinilideno (PVDF), a fin de fabricar nanogeneradores piezoeléctricos con materiales que presenten el mayor desempeño mecánico y eléctrico.
- Sintetizar y realizar la caracterización estructural del nanomaterial compuesto de ZnO dopado con con cero, cinco y diez por ciento en peso de itrio (Y), que será usado como refuerzo dentro de la matriz polimérica para desarrollar nanocompuestos flexibles.
- Sintetizar y realizar la caracterización mecánica y estructural de los nanocompuestos poliméricos flexibles fabricados con un diez por ciento en peso de ZnO dopado con Y en las tres proporciones mencionadas.
- Fabricar los nanogeneradores flexibles y estudiar los desempeños en la respuesta eléctrica que presenten.
- Realizar una simulación en elementos finitos de la distribución de esfuerzos y la distribución eléctrica en el material.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Recolectores de energía flexibles basados en nanogeneradores piezoeléctricos

Los recolectores de energía (EHs) flexibles basados en nanogeneradores piezoeléctricos (PENGs) por sus siglas en inglés, son dispositivos que aprovechan el efecto piezoeléctrico para transformar la energía cinética del ambiente en un impulso eléctrico, el cual puede ser recolectado y almacenado a través de un circuito externo. La energía cinética utilizada para la transformación puede provenir de diversas fuentes de baja frecuencia, por ejemplo, los latidos del corazón, pasos de personas, ruido ambiental o las vibraciones provocadas por el flujo del aire. Los PENGs se componen principalmente de tres capas, una capa intermedia que debe ser de un material dieléctrico, cubierta por una capa en la parte superior e inferior de un material que debe ser conductivo eléctricamente y que actúa como electrodo, como se muestra en el esquema de la Figura 2.1, donde se observa un ejemplo de un PENG usado como capacitor. La capa dieléctrica intermedia puede ser reforzada con un nanomaterial dieléctrico para así mejorar aquellas propiedades que permiten optimizar el rendimiento del nanogenerador. El principal desafío en este campo es mejorar el rendimiento de la respuesta eléctrica que presentan los PENGs flexibles, para así hacer viable la utilización de esta tecnología en las aplicaciones actuales y en desarrollo [4].

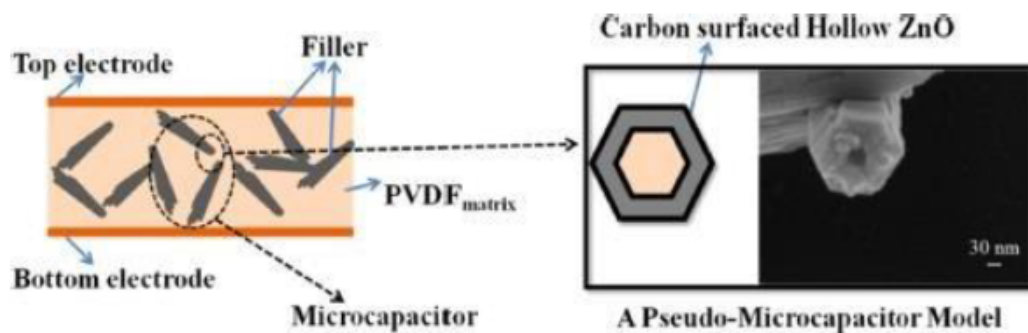


Figura 2.1: Esquema de la estructura básica de un PENG usado como capacitor [5].

2.2. Propiedades que determinan el rendimiento del nanogenerador flexible

2.2.1. Propiedades piezoeléctricas

Las características de un nanogenerador están determinadas principalmente por las propiedades del material dieléctrico que lo compone. Un material se clasifica como dieléctrico si tiene la capacidad de almacenar energía cuando se le aplica un campo eléctrico externo a través de la polarización de dicho material. La principal propiedad que determina a un material dieléctrico es su capacitancia, la que se define como la capacidad del material de retener la carga eléctrica o como la medida de la cantidad de carga eléctrica almacenada para una potencia eléctrica dada. Esta medida se traduce en la siguiente fórmula, para el caso de un capacitor de placas paralelas:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

Donde C es la capacitancia, Q la cantidad de carga en cualquiera de las placas y V la diferencia de potencial entre las placas.

Otra propiedad importante en los materiales dieléctricos es la permitividad, que se define como la medida de cómo un campo eléctrico afecta y se ve afectado por un medio dieléctrico y se determina por la capacidad del material de polarizarse en respuesta a un campo eléctrico, reduciendo el campo eléctrico total dentro del material. Esta relación entre el campo eléctrico y la permitividad del material queda definida por la densidad de carga:

$$D_c = \epsilon E \quad (2.2)$$

Donde D_c es la densidad de carga, ϵ la permitividad del material y E el campo eléctrico.

La permitividad también se puede representar como una permitividad relativa, también conocida como constante dieléctrica, que se define como:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.3)$$

Donde ϵ_r es la permitividad relativa o constante dieléctrica, ϵ es la permitividad estática del material y ϵ_0 corresponde a la permitividad del vacío.

Otra medida importante para caracterizar el comportamiento de los materiales piezoeléctricos es la densidad del flujo de carga eléctrica, que mide la cantidad de carga eléctrica que atraviesa una superficie por unidad de área. La ecuación 2.4 muestra como se define la densidad de flujo de carga:

$$D_f = \epsilon E + P \quad (2.4)$$

Donde D_f es la densidad de flujo eléctrico y P es la polarización eléctrica del material [6].

Por otro lado, los materiales dieléctricos presentan pérdidas producto de la disipación de la energía electromagnética, por ejemplo, en forma de calor, por lo que resulta importante cuantificar esta disminución para determinar la eficiencia del material dieléctrico para almacenar energía. Una manera de cuantificar estas pérdidas es a través de la tangente de la pérdida, la cual se define como:

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.5)$$

Donde ϵ'' corresponde a la energía perdida por ciclo y ϵ' a la energía almacenada por ciclo. La Figura 2.2 muestra una manera gráfica de ver la relación anterior [7].

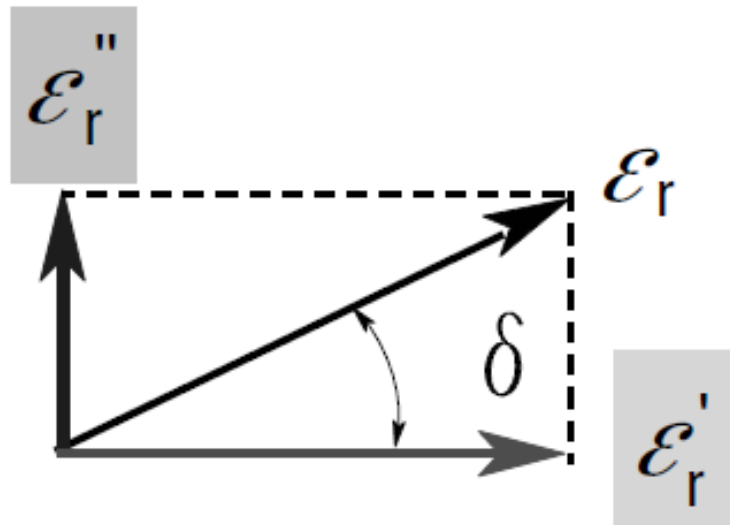


Figura 2.2: Diagrama vectorial simple de la permitividad compleja.

Por otro lado, las propiedades que definen la respuesta dieléctrica de los materiales anteriormente descritas están fuertemente relacionadas con la estructura interna y el nivel de cristalización de cada material. Por ejemplo, en el caso del PVDF, este se puede desarrollar en diversas fases cristalinas, siendo la fase α aquella que presenta la mayor estabilidad termodinámica. Sin embargo, esta fase es no polar, por lo que no es capaz de almacenar energía en presencia de un campo eléctrico. Para que esto si ocurra, se debe convertir la fase α en la forma polar β , la cual requiere de un alto grado de cristalización para formarse homogéneamente [4]. Es por esto por lo que, para caracterizar la respuesta dieléctrica del material, es necesario realizar una caracterización estructural de dicho componente.

2.2.2. Propiedades mecánicas

La relación mas importante que determina el rendimiento mecánico del nanogenerador flexible es la ley de Hooke, la cual se muestra a continuación:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.6)$$

Donde σ es el esfuerzo aplicado al material, E es el módulo de Young y ε es la deformación unitaria. La deformación unitaria se puede descomponer de la siguiente manera:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (2.7)$$

Donde ΔL corresponde al cambio en la longitud del material debido a la elongación, mientras que L representa el largo inicial.

Por otro lado, cuando se trabaja con compuestos se puede calcular el módulo de Young del material según la regla de las mezclas. Esta regla puede ser aplicada siguiendo dos modelos simples. El primero que se conoce como la regla de mezcla de Voigt, entrega un límite superior del módulo de Young del compuesto y se deriva de asumir que el esfuerzo aplicado y las deformaciones se distribuyen uniformemente entre las fibras o el material de refuerzo y la matriz, y que cada componente se deforma de manera acoplada. Este modelo se define según la siguiente ecuación:

$$E_{compuesto} = \sum_{i=1}^n V_i \cdot E_i \quad (2.8)$$

Con $\sum V_i = 1$.

V_i corresponde a la fracción de volumen del componente i del compuesto y E_i es el módulo de Young del componente i.

El segundo modelo, conocido como la regla de mezcla de Reuss, se deriva de asumir que cada componente del material se deforma de manera independiente, por lo que entrega un límite inferior del módulo elástico. Este modelo, se define según la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{E_{compuesto}} = \sum_{i=1}^n \frac{V_i}{E_i} \quad (2.9)$$

El módulo de Young real del compuesto se encuentra en algún punto entre los valores obtenidos por cada modelo.

Otra propiedad importante para este fin es el módulo de corte, que determina la rigidez del material en términos de su capacidad para resistir el cizallamiento. Esta propiedad se relaciona con el módulo de Young y el coeficiente de Poisson a través de la siguiente ecuación:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (2.10)$$

Donde G corresponde al módulo de corte y ν el coeficiente de Poisson [8].

2.3. Ecuaciones constitutivas de materiales piezoeléctricos

Para caracterizar el comportamiento de un material piezoeléctrico, se debe considerar la respuesta mecánica y electrostática del sólido bajo estudio. Esto se puede realizar considerando un modelo en el que se toman en cuenta dos ecuaciones fundamentales, la ecuación de equilibrio del comportamiento elástico del material (ecuación 2.11) y la ley de Gauss para determinar el comportamiento electrostático (ecuación 2.12).

$$-\nabla \cdot \sigma = f \quad (2.11)$$

$$\nabla \cdot D = \rho \quad (2.12)$$

Donde σ corresponde al tensor de esfuerzos, f es el vector de fuerzas del cuerpo, D es el desplazamiento eléctrico y ρ es la distribución de carga libre. La ecuación 2.12 se puede simplificar descomponiendo la relación tal como aparece en la ecuación 2.4. Combinando ambas relaciones se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales parciales (EDPs) [9]:

$$-\nabla \cdot \begin{Bmatrix} \sigma \\ D \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} f \\ -\rho \end{Bmatrix} \quad (2.13)$$

2.4. Nanorelleno ZnO

Existen diversos tipos de nanomateriales que son utilizados para reforzar las matrices poliméricas dieléctricas y así formar nanogeneradores basados en nanocompuestos flexibles con mejor rendimiento en su respuesta mecánica y eléctrica. Un ejemplo destacable es el ZnO, el cual ha recibido una amplia atención dadas sus propiedades ópticas, semiconductoras y piezoeléctricas únicas [10]. Dentro de las posibles estructuras cristalinas que puede formar el ZnO, la que presenta la mayor estabilidad a temperatura ambiente es la estructura hexagonal tipo wurzita dada la orientación y el espacio que se forma entre sus enlaces iónicos. La Figura 2.3 muestra un esquema de la forma hexagonal del ZnO.

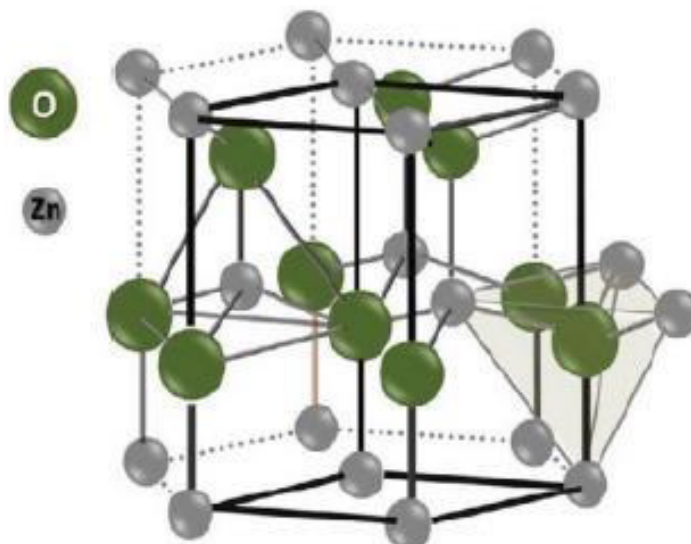


Figura 2.3: Representación de la estructura cristalina hexagonal tipo wurzita del ZnO [11].

Para obtener una mayor respuesta piezoeléctrica el ZnO es dopado con algún elemento metálico, por ejemplo, Níquel (Ni), Itrio (Y) o Cobalto (Co), obteniendo grandes mejoras en el coeficiente piezoeléctrico y la respuesta eléctrica del nanocompuesto generado. Estos nanomateriales se pueden sintetizar a través del enfoque o ruta química, como el método Sol-Gel o el método hidrotermal, o por la ruta de solución, por ejemplo, usando el método de electrohilado (electrospinning) [10] [12] [13].

En particular, el Y presenta importantes resultados en la respuesta piezoeléctrica de ZnO, tal como lo reporta Yi, J., Song et. al. el cual observa un voltaje de salida máximo en nanogeneradores fabricados con PVDF y reforzados con ZnO de 5 [V], mientras que si se dopa al ZnO con Y el voltaje de salida máximo obtenido aumenta hasta los 35 [V] [14]. Similarmente, al analizar las propiedades piezoeléctricas del ZnO, se observa un aumento en el coeficiente piezoeléctrico d_{33} cuando se dopa al ZnO con Y, teniendo un valor de entre 9,9 y 12,4 [pC/N] en el caso del ZnO puro y llegando hasta los 49,6 [pm/V] cuando se dopa con Y, tal como lo reporta Li Cheng Cheng et. al. en su estudio [15].

2.5. Proceso de fundición de solución (solution casting)

El método de fundición de soluciones es una técnica para el procesamiento de compuestos que se basa en el principio de la ley de Stokes. En este método, el polímero y el prepolímero se mezclan por igual y se vuelven solubles en la solución adecuada. El polímero que es la fase de la matriz se disuelve fácilmente en la solución, mientras que las nanopartículas se dispersan en la misma solución o en una solución diferente, para luego mezclarse [16]. La menor viscosidad del polímero en solución, junto con la agitación mediante agitador magnético o ultrasonidos ayuda a la dispersión de las nanopartículas. La elección del disolvente está determinada por la solubilidad del polímero.

Finalmente, se eleva la temperatura para evaporar el excedente de las moléculas del disolvente y así establecer la estructura del nanocompuesto. El proceso de síntesis de compuestos mediante fundición de solución sigue siendo el método más popular de producción de compuestos poliméricos, especialmente a escala de laboratorio [17].

2.6. Método de electrohilado (electrospinning)

El electrohilado es una tecnología capaz de producir nanofibras continuas mediante fuerza eléctrica, que surge a partir de una diferencia de voltaje entre la aguja metálica por donde fluye la solución del material procesado y el colector, tal como se observa en la figura 2.4.

Para realizar este proceso, en primer lugar, se debe preparar una solución o fundido del material que se desea convertir en fibras. Esta sustancia se disuelve en un solvente apropiado y se calienta hasta que esté en estado líquido, controlando la viscosidad de la solución. A continuación, se coloca en una jeringa conectada a un sistema de alimentación para controlar que la cantidad de material que se extruye sea constante y se le aplica el campo eléctrico de alta tensión, donde la punta de la aguja se mantiene con un potencial positivo, mientras que el colector se carga negativamente. Esto atrae a las moléculas de la solución que pasan por la aguja cargada eléctricamente hacia el colector, generando las fibras buscadas. Para recolectar las fibras electrohiladas, el método más común es utilizar un colector giratorio a una cierta velocidad, donde se depositan las fibras alrededor de la circunferencia del colector a medida que este rota, lo que permite obtener fibras parcialmente orientadas [18].

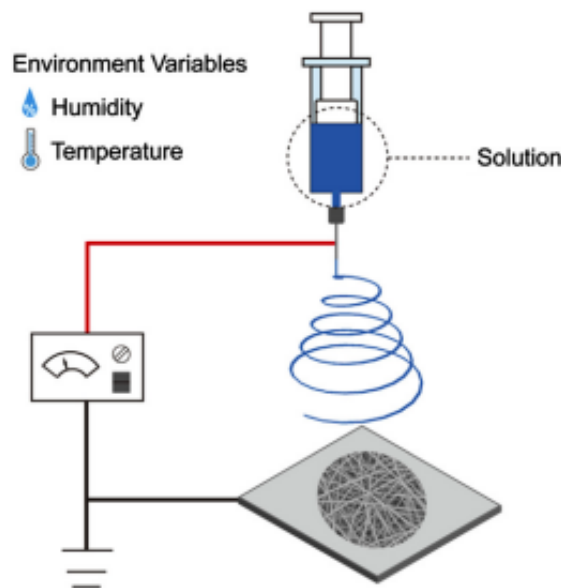


Figura 2.4: Diagrama esquemático de una configuración de electrohilado convencional [18].

El electrohilado se emplea principalmente para la fabricación de fibras con diámetros que van desde decenas de nanómetros hasta unos pocos micrómetros [19].

2.7. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

SEM se utiliza ampliamente para investigar la microestructura y la química de una gran variedad de materiales y compuestos, ya que permite evaluar la topografía superficial, la pureza y la homogeneidad de las nanopartículas dentro de la matriz. Esto se debe a que, a diferencia de los microscopios ópticos tradicionales, utiliza un haz de electrones en vez de un haz de luz para iluminar y magnificar una muestra, lo que permite una mayor capacidad de resolución y profundidad de campo. Los componentes principales del SEM incluyen una fuente de electrones, lentes electromagnéticas para enfocar los electrones, detectores de electrones, cámaras para depositar la muestra y computadoras y pantallas para ver las imágenes generadas, tal como se observa en la imagen de la figura 2.5.

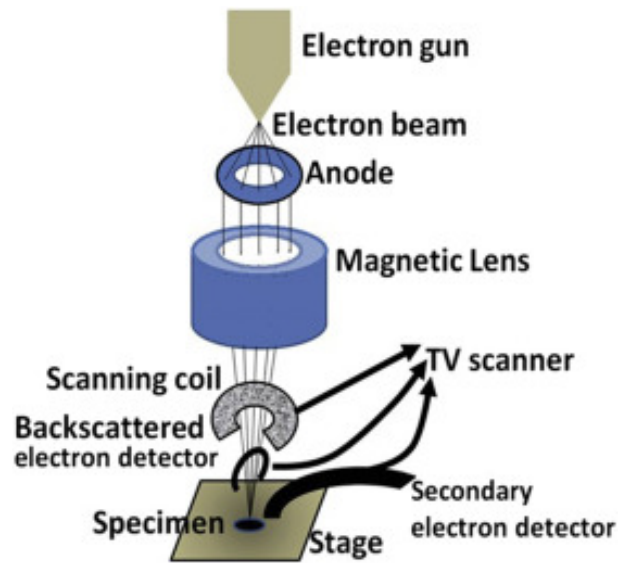


Figura 2.5: Componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM) [20].

Los electrones, producidos en la parte superior de la columna, se aceleran hacia abajo donde pasan a través de una combinación de lentes y aberturas para producir un fino haz de electrones. El haz pasa a través de un par de lentes hechos de imanes capaces de doblar el camino de los electrones. Al hacerlo, las lentes enfocan y controlan el haz de electrones, asegurando que los electrones se enfoquen en la muestra montada sobre un espacio móvil al vacío. La superficie de la muestra se escanea moviendo las bobinas del haz de electrones. Este escaneo del haz permite obtener información sobre un área definida de la muestra.

SEM contiene varios tipos de detectores capaces de producir imágenes muy detalladas de la superficie de un objeto y revelar la composición de una sustancia. Un aspecto importante es que los SEM requieren de vacío para funcionar, o de lo contrario, el haz de electrones dispersado distorsionaría la superficie de la muestra [20].

2.8. Difracción de rayos X (XRD)

El análisis XRD es una técnica no destructiva que provee información detallada sobre la estructura cristalográfica, la composición química y las propiedades físicas de un material. Esta técnica se basa en la capacidad de los rayos X para dispersarse o difractarse cuando inciden en una red cristalina o en una disposición ordenada de átomos o moléculas.

En principio, los rayos X generados se coliman y se dirigen a una muestra de nanomaterial, donde la interacción de los rayos X incidentes con la muestra produce un rayo difractado, que luego se detecta, procesa y cuenta. La intensidad de los rayos difractados esparcidos en diferentes ángulos del material se traza para mostrar un patrón de difracción. Este patrón, surge a partir de la relación entre el ángulo de incidencia de los rayos X en relación con el plano de los átomos o moléculas en la muestra y la longitud de onda de dichos rayos, cuando la magnitud de esta longitud es similar a la distancia interplanar de los átomos o moléculas, tal como se puede apreciar en la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (2.14)$$

Donde n es un número entero que representa el orden de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, d es la distancia interplanar entre los átomos o moléculas en el cristal y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X en relación con el plano de los átomos o moléculas de la muestra. Cuando el haz de rayos X incidente cumple con esta relación, el haz se refuerza constructivamente y se observa un peak de intensidad en el patrón de difracción. La figura 2.6 muestra un esquema del reforzamiento constructivo y destructivo del haz de rayos X.

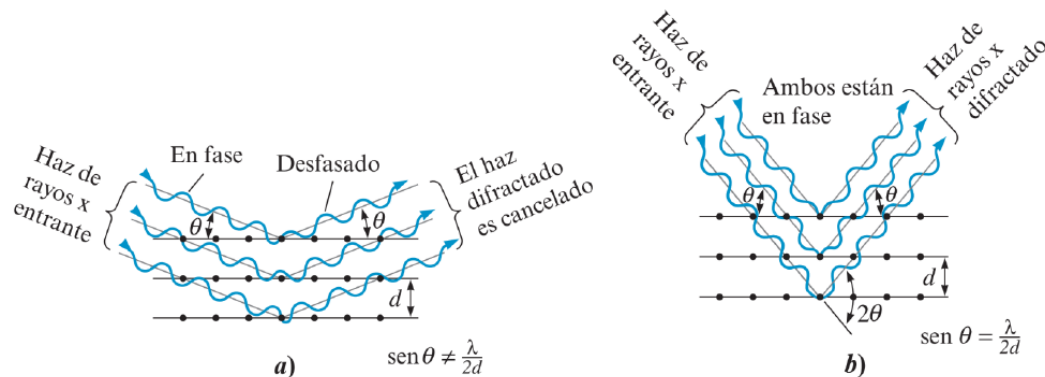


Figura 2.6: Esquema de la interacción a) destructiva y b) constructiva de los rayos X difractados en la muestra [21].

Cada fase del material produce un patrón de difracción único debido a la química y disposición atómica específicas del material. El patrón de difracción es una simple suma de los patrones de difracción de cada fase. Es por esta razón, que el análisis XRD es tan útil para realizar la caracterización estructural de los materiales, pudiendo diferenciar cada material estudiado [22].

2.9. Microscopio de fuerza atómica (AFM)

AFM es un tipo de microscopio de alta resolución utilizado para estudiar superficies a nivel nanométrico y atómico de casi cualquier tipo, incluyendo polímeros, cerámicas, compuestos, vidrio y muestras biológicas. A diferencia de los microscopios ópticos y electrónicos convencionales, el AFM no utiliza luz ni electrones para obtener imágenes, sino que se basa en la medición de fuerzas interatómicas a escala subatómica. Este equipo permite medir y localizar muchas fuerzas diferentes, incluida la fuerza de adhesión, las fuerzas magnéticas y las propiedades mecánicas.

El principal componente de un AFM es una pequeña punta extremadamente fina y afilada en el extremo de un voladizo que termina en un único átomo o molécula en la parte inferior. Dicha punta se acerca a la muestra y es la que mide las fuerzas de la superficie, como las fuerzas de Van der Waals, las fuerzas de repulsión electrostática y otras fuerzas interatómicas que interactúan entre la punta y la superficie de la muestra, todo esto a través de un microresorte extremadamente sensible, que puede medir las pequeñas deflexiones que se generan en la punta. A medida que la punta se mueve sobre la superficie de la muestra se registra la deflexión en cada punto, para crear una imagen topográfica de la superficie de la muestra o estudiar las propiedades mecánicas, eléctricas o químicas del material.

Por otro parte, un AFM funciona en dos modos básicos, el modo de contacto y el de semi contacto o golpeteo (tapping). En el modo de contacto, la punta del AFM está en contacto continuo con la superficie, mientras que en el modo de golpeteo, el voladizo del AFM se hace vibrar sobre la superficie de la muestra de manera que la punta solo esté en contacto intermitente con la superficie. Este proceso ayuda a reducir las fuerzas de corte asociadas con el movimiento de la punta. El modo de golpeteo es el modo que se usa comúnmente para imágenes AFM. El modo de contacto solo se utiliza para aplicaciones específicas, como mediciones de curvas de fuerza [23].

2.10. Osciloscopio

Un osciloscopio es un instrumento de medición y visualización electrónica utilizado para estudiar la electrónica de señales y la electricidad, que sirve para observar y analizar señales eléctricas variables en el tiempo. Permite realizar mediciones de tensión y tiempo sencillas y razonablemente precisas, especialmente si son continuas o periódicas.

Para medir una señal de voltaje eléctrico, se conecta dos cables de prueba al osciloscopio y se conectan los otros extremos en los puntos donde se desea medir la diferencia de potencial. La señal eléctrica registrada puede ser amplificada y adaptada para que sea adecuada para su visualización en pantalla. Algunos osciloscopios convierten la señal analógica en digital para su posterior procesamiento y visualización. El osciloscopio permite a los usuarios observar y analizar diversos aspectos de la señal, como la forma de onda, la frecuencia, la distorsión, el desfase, etc.

2.11. Ensayo de tracción

El ensayo de tracción es un proceso de prueba mecánica destructiva que se utiliza para determinar la resistencia a la tracción, el límite elástico, la ductilidad del material y el módulo de Young, entre otras propiedades importantes. En esta prueba se mide la fuerza necesaria para romper el compuesto o el espécimen plástico y el grado en que esta muestra se estira o alarga hasta llegar a dicha ruptura. La figura 2.7 muestra un ejemplo de un ensayo de tracción para materiales plásticos y compuestos.



Figura 2.7: Ensayo de tracción [24].

Para realizar este ensayo, primero se debe preparar el material que se desea estudiar para formar una probeta de sección transversal uniforme y alargada. Dicha probeta suele incluir puntos de referencia para medir la deformación durante el ensayo. A continuación, se monta en las mordazas desde los extremos alargados de la probeta y se aplica la carga de forma gradual hasta llegar a la ruptura, registrando la fuerza aplicada y la deformación de la probeta en función del tiempo. Con estos valores, se construye el gráfico de esfuerzo versus deformación característico de este estudio [24].

Los ensayos de tracción generalmente se realizan siguiendo normas o estándares internacionales, que definen las dimensiones de la probeta, la separación de las mordazas, las capacidades del equipo que debe emplearse, los puntos de referencia o indicadores de extensión, el procedimiento para determinar el módulo elástico, etc. En particular, para este estudio se utiliza la norma ASTM D882 – 18 para láminas de plástico delgadas.

En esta norma, se presentan las características que deben ser consideradas para el ensayo, las que se detallan a continuación:

- Las muestras deben ser de ancho y espesor uniforme. El ancho debe estar entre 5 [mm] y 25,4 [mm].
- El ancho debe ser por lo menos 8 veces el espesor y los bordes debe ser paralelos.
- Se debe tener al menos tres especímenes de prueba. En el caso de que se cuente con menos de 5 especímenes para el ensayo, no es necesario reportar la desviación estándar.

Dado que los resultados de este ensayo son de carácter referenciales para este estudio, se consideran cuatro muestras por cada material. Como la síntesis de los compuestos no se realiza utilizando agua, no se considera la hidratación de las muestras antes de los ensayos [25].

2.12. Método de elementos finitos (FEM)

FEM es una técnica computacional utilizada en ingeniería y ciencias, que permite generar soluciones aproximadas de problemas complejos de comportamiento de materiales, estructuras y sistemas físicos, que son demasiado difíciles de resolver con métodos analíticos tradicionales, trabajando con valores límites para encontrar la solución.

El procedimiento consiste en dividir el componente continuo que se esté analizando, en un número finito de partes o elementos más pequeños, utilizando geometrías simples como cuadrados o rectángulos, en el caso de modelos en 2D o en tetraedros y hexaedros para modelos en 3D. Con estas partes más pequeñas, se forma una malla que compone todo el conjunto de la superficie o modelo en estudio. A continuación, se realizan fórmulas matemáticas a partir de relaciones físicas, que describen el comportamiento de cada elemento y las relaciones entre los elementos adyacentes. Con esto, se incluyen las condiciones de borde y las relaciones de conectividad según corresponda, para generar un sistema de ecuaciones algebraicas que converja en una solución final aproximada.

A medida que el tamaño de las partes que componen la malla disminuye, la aproximación de la solución del sistema mejora. Sin embargo, el número de elementos necesario para formar la pieza o estructura también aumenta, lo que conlleva un mayor costo computacional o un mayor tiempo de procesamiento, lo que en términos prácticos genera una mayor demanda de memoria, por lo que es necesario determinar la cantidad óptima de elementos, considerando la disponibilidad de recursos versus la precisión de los resultados.

Por otro lado, existen en el mercado diferentes softwares que permiten crear modelos en 2D y 3D, para realizar análisis de elementos finitos, considerando diversas propiedades físicas como, por ejemplo, mecánica de sólidos, transferencia de calor, mecánica de fluidos, electromagnetismo, entre muchos otros. En particular, para este estudio se utiliza el software Ansys Mechanical para realizar simulaciones en 3D del comportamiento mecánico del material y MATLAB – MathWorks para simulaciones en 2D del comportamiento piezoeléctrico.

2.13. Investigaciones previas

Los nanogeneradores de energía mecánica basados en polímeros piezoeléctricos han sido ampliamente estudiados durante el último tiempo con el fin de mejorar el rendimiento eléctrico de estos dispositivos. En particular, el PVDF es parte de los principales materiales en estudio dadas sus ventajas como, por ejemplo, su no toxicidad, su resistencia química, su estabilidad térmica y flexibilidad y su propiedad piezoeléctrica en su estado electroactivo [26].

Sin embargo, para obtener el estado que presenta las propiedades piezoeléctricas deseadas, se debe formar la fase β , la cual requiere de diferentes procesos para facilitar su formación. Una de ellas, es sintetizar el material a través del método de electrohilado. Este método, combina la polarización por aplicación de alto voltaje y el estiramiento, lo que permite orientar los dipolos para aumentar la fracción de fase β presente en el material [27].

Otra manera de aumentar la fase β presente en PVDF, es añadiendo un material cerámico con una alta respuesta piezoeléctrica. En el estudio de M. Kumar y P. Kumari, se reporta un aumento en los peaks de intensidad de los patrones XRD en la dirección (110)/(200) correspondiente a la fase β cuando se añade ZnO (PZ) y TiO_2 a la matriz de PVDF [27].

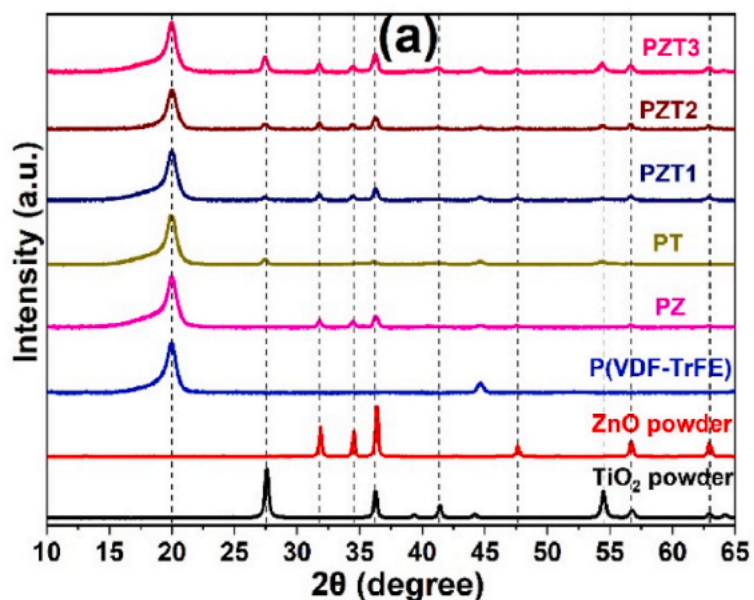


Figura 2.8: Patrones de XRD de TiO_2 , polvo de ZnO y nanocompuestos fabricados [27].

Lo mismo ocurre en el estudio realizado Juan Yi. et al. En donde se trabaja con PVDF y ZnO dopado con Y en un 5% molar, en diferentes proporciones. En dicho estudio, también se reporta un aumento en los peaks de intensidad de los patrones XRD en las direcciones de la fase β , en comparación con la fase α del material [14].

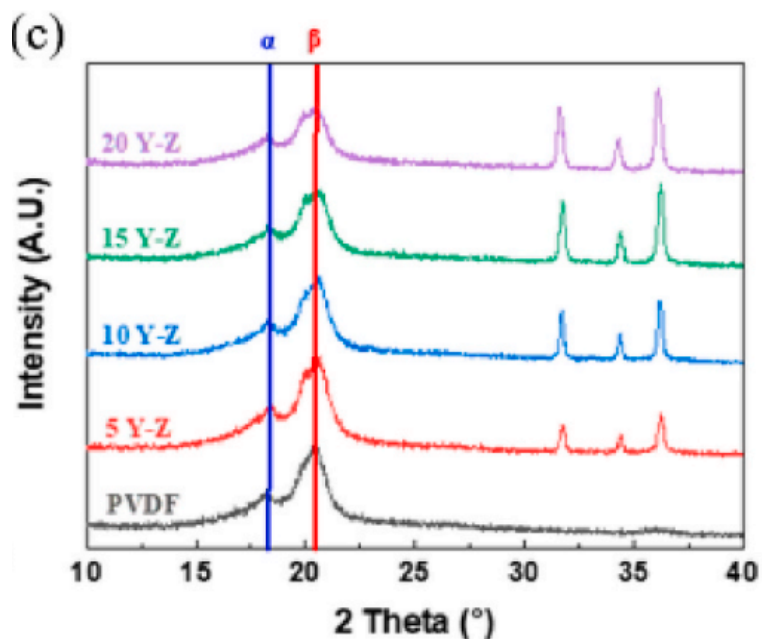


Figura 2.9: Variación en la fracción de fase β , análisis XRD [14].

En cuanto al rendimiento en la respuesta de salida de los nanogeneradores, se observa un aumento en el voltaje de salida cuando se refuerza la matriz polimérica con un material cerámico piezoeléctrico y más aún si se agrega un dopaje de un elemento metálico. Nidhi Sinha. et al. reporta un voltaje de salida máximo de 20 [V] utilizando una matriz de Polidimetilsiloxano (PDMS) reforzado con ZnO – Y en una proporción de 70:30 para el material dieléctrico del dispositivo [10]. Así mismo, Juan Yi. et al. estudia el voltaje de salida del nanogenerador y compara la respuesta al reforzar la matriz de PVDF con ZnO versus al reforzar con ZnO – Y, en diferentes proporciones, obteniendo una mejora en la respuesta de salida para el caso de ZnO – Y, con voltaje de salida máximo que va entre 20 [V] y 35 [V] [14].

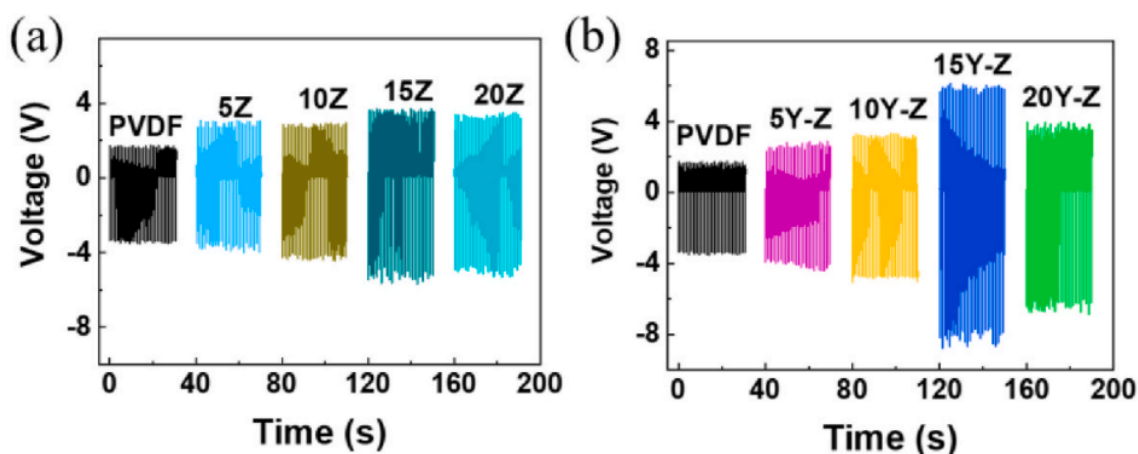


Figura 2.10: Voltaje de salida del nanogenerador piezoeléctrico con (a) PVDF - ZnO (b) PVDF - ZnO - Y [14].

Con respecto a la distribución eléctrica y de esfuerzos de nanogeneradores piezoeléctricos en

presencia de una carga externa, se han estudiado diversos modelos FEM para obtener una aproximación de las propiedades y el comportamiento de estos dispositivos. En particular, se puede utilizar como alternativa un elemento de volumen representativo (RVE) para desarrollar un modelo simplificado que permita evaluar el comportamiento de los materiales sin requerir de un recurso computacional muy elevado. Por ejemplo, N. Mishra. et al. utiliza un RVE para evaluar las propiedades elásticas, piezoeléctricas y dieléctricas efectivas de un compuesto dieléctrico para formar un nanogenerador [28].

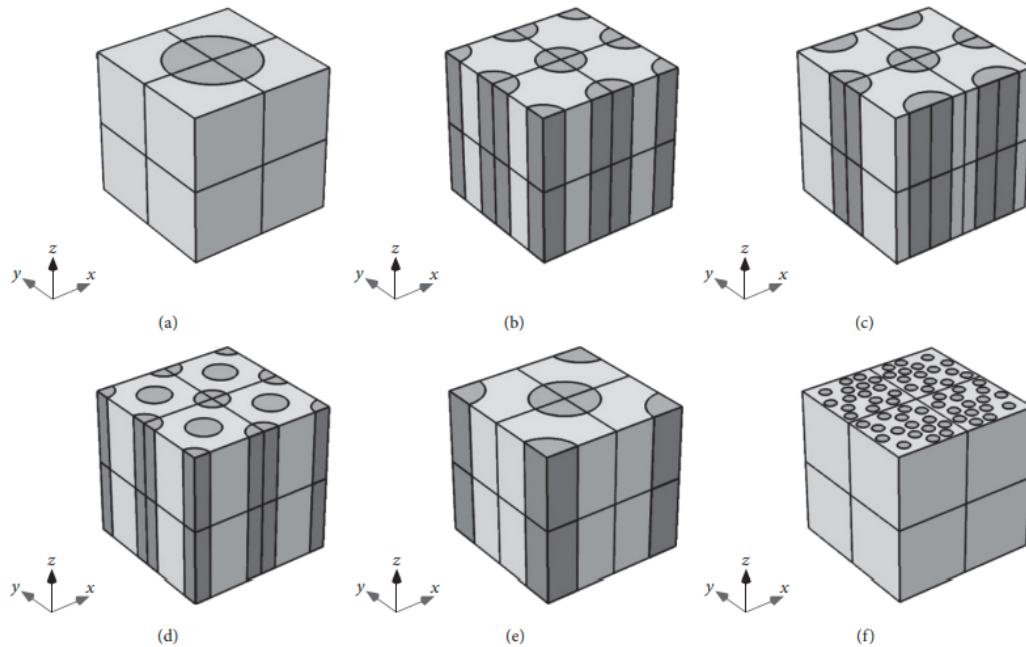


Figura 2.11: RVEs utilizados para simulación FEM [28].

M.A. Jalili. et al. realiza una simulación FEM de la distribución del potencial eléctrico de un nanogenerador triboeléctrico en presencia de una carga externa (figura 2.12) [29].

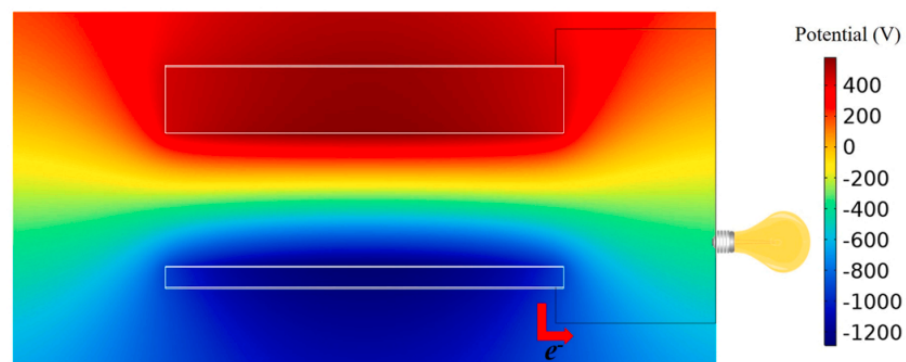


Figura 2.12: Resultados de simulación (COMSOL Multiphysics) de la distribución del potencial eléctrico con aplicación y eliminación de fuerza mecánica [29].

En ambos casos, se observan resultados muy aproximados a los observados experimentalmente.

Capítulo 3

Metodología

En el siguiente capítulo se presenta la metodología utilizada para el desarrollo de esta investigación, para cumplir con los objetivos específicos propuestos inicialmente y, por lo tanto, con el objetivo general de este trabajo. En la siguiente figura, se puede observar el proceso metodológico desarrollado:

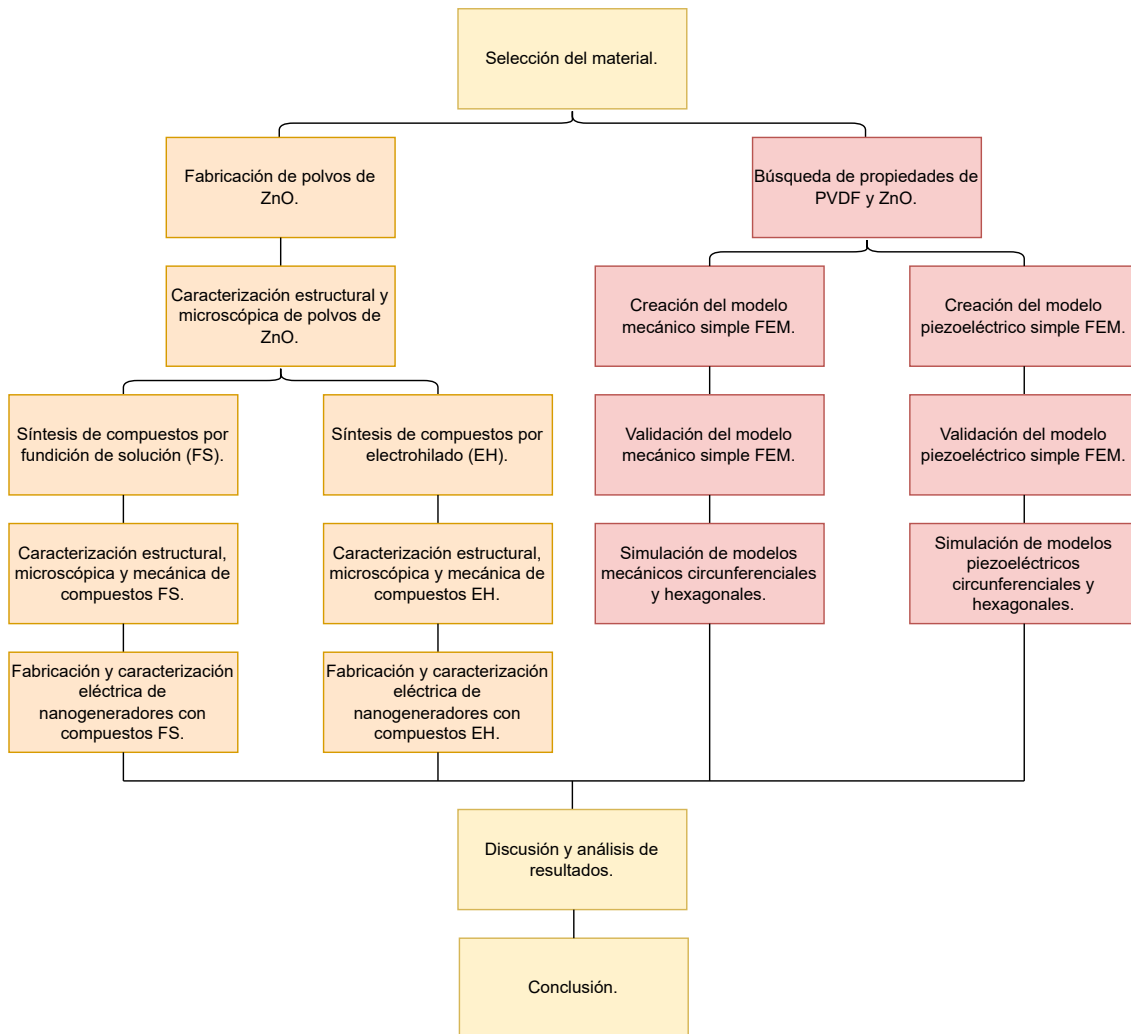


Figura 3.1: Diagrama resumen de la metodología de trabajo.

3.1. Procedimiento experimental

3.1.1. Selección del material dopante para el ZnO

Para seleccionar el material con el que se dopará al ZnO para mejorar el rendimiento piezoeléctrico del nanogenerador, se utilizan dos criterios fundamentales:

1. Se priorizan aquellos materiales empleados como dopante que generaron el mayor voltaje de salida reportado en investigaciones anteriores enfocadas en el rendimiento de un nanogenerador piezoeléctrico, y que utilizaron ZnO para reforzar la matriz compuesta por un termoplástico dieléctrico. Como consideración adicional, se descartan todos aquellos candidatos que presenten un voltaje de salida menor a 15 [V].
2. Se priorizan aquellos materiales que empleados como dopante mejoren la constante piezoeléctrica del ZnO según mediciones realizadas en investigaciones previas.

Con estos dos criterios, se selecciona el material que haya presentado el mayor voltaje de salida de los nanogeneradores y que entregue el mayor aumento de la constante piezoeléctrica del ZnO.

Dado que el Y se encuentra disponible en la universidad para ser usado de forma inmediata y tal como se presenta en la sección de antecedentes, donde se muestra que se cumple con el rendimiento del voltaje de salida y la constante piezoeléctrica según la bibliografía, se selecciona este material como dopante para fabricar los polvos de ZnO.

3.1.2. Síntesis de polvos de ZnO

Para la síntesis de polvos de ZnO se utiliza el método hidrotérmal, tal como se ilustra en el esquema de la figura 3.2:

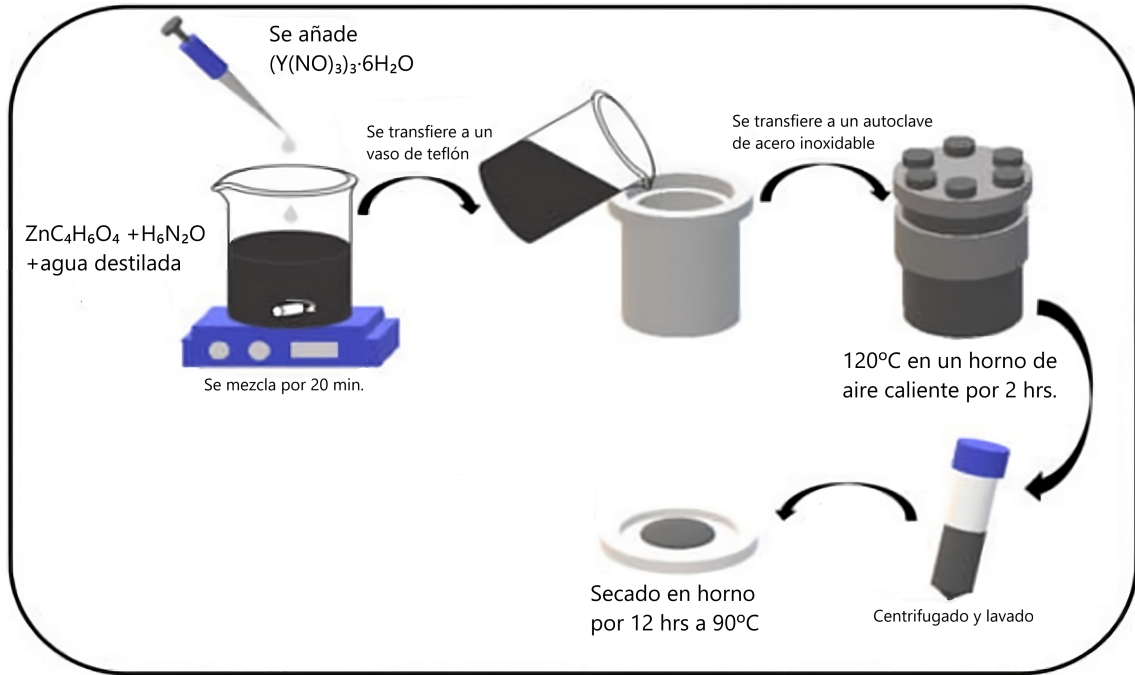


Figura 3.2: Esquema de la síntesis de polvos de ZnO por el método hidrotérmal. Imagen modificada [30].

El detalle del procedimiento se describe a continuación:

1. Se limpian todos los instrumentos a utilizar con agua y lavalozas, seguido de agua destilada y posteriormente con acetona.
2. Se disuelve 3.2 [g] de Acetato de cinc ($ZnC_4H_6O_4$) en 20 [ml] de hidrazina hidratada (H_6N_2O) dentro de un recipiente.
3. Se mezcla durante cinco minutos con revolovedor magnético a temperatura ambiente.
4. Se coloca durante tres minutos en un baño de ultrasonido.
5. Se añade nitrato de itrio (III) ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) a la mezcla en las siguientes proporciones, según el porcentaje en peso de Y como dopante:

Tabla 3.1: Gramos de Y según porcentaje en peso.

Porcentaje en peso de Y en ZnO	Cantidad de Y [g]
0%	0
5%	0.15
10%	0.3

6. Se agregan 50 [ml] de agua destilada a la solución y se mezcla durante 5 minutos con revolovedor magnético.

7. Se coloca durante diez minutos en un baño de ultrasonido, seguido de tres minutos en el revolvente magnético manteniendo la temperatura ambiente, para asegurar que la mezcla se vuelva transparente.
8. La solución se vierte en un autoclave para mantenerla en el horno a 120°C durante 2 horas en el caso de 0% en peso de Y, y durante 4 horas cuando se tiene 5% y 10% en peso de dopante (figura 3.3.a).
9. Colocar el material en dos recipientes, añadiendo agua destilada hasta llegar a los 20 [ml] en cada uno y revolver, luego depositar la solución en la centrifuga durante 5 minutos a 5000 RPM, para precipitar el ZnO (figura 3.3.b).
10. Retirar el solvente liquido de cada recipiente hasta que solo queden los polvos de ZnO.
11. Repetir el paso 9 y 10 unas cinco veces para asegurar la eliminación de la mayor cantidad de hidrazina presente en el material.
12. Luego de retirar el solvente de ambos recipientes, añadir etanol hasta llegar a los 20 [ml] en cada uno. A continuación, retirar las muestras para depositarlas en una placa Petri de vidrio y colocar en el horno por 12 horas a 90°C.



(a) Horno de media temperatura N° WGL - 45B.



(b) Centrifuga cence H1650.

Figura 3.3: Equipos utilizados para síntesis de polvos.

3.1.3. Caracterización estructural y microscópica de polvos de ZnO

Para realizar la caracterización estructural del ZnO se envían muestras de los polvos con cada uno de los porcentajes en peso de Y como dopante, al Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos-X del Departamento de Física de la Universidad de Chile, donde se utiliza el difractor de polvo Bruker D8 Advance para realizar las mediciones.

Los resultados obtenidos con el difractor se comparan con el patrón XRD estándar de la fase hexagonal de wurtzita del ZnO (standard JCPDS card No. 36-1451) para identificar la fase presente en el material [31].

En cuanto a la caracterización microscópica, esta se realiza utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) con Sistema de Microanálisis Elemental por Dispersión de Rayos X (EDX), modelo GeminiSEM 360 de la empresa ZEISS, perteneciente a la Universidad Tecnológica Metropolitana, y se mide el tamaño de los granos utilizando el programa imageJ para 30 ubicaciones diferentes.

3.1.4. Síntesis de compuestos de PVDF y polvos de ZnO por el método de fundición de solución

La síntesis del compuesto de PVDF y ZnO dopado con los tres porcentajes en peso fabricados utilizando el método de fundición de solución se realiza de la siguiente manera:

1. Se mezcla PVDF y ZnO en 10 [ml] de N, N-dimetilformamida (DMF) en las siguientes proporciones, considerando un 10% en peso de ZnO como refuerzo de la matriz:

Tabla 3.2: Cantidad de PVDF y ZnO de cada compuesto.

Material	Cantidad de PVDF [g]	Cantidad de ZnO [g]
PVDF	0,5	-
PVDF - ZnO	0,45	0,05
PVDF - ZnO - Y dopado al 5%	0,45	0,05
PVDF - ZnO - Y dopado al 10%	0,45	0,05

2. Se mezcla cada solución en un revolvedor magnético a 70°C y a 300 RPM durante 30 minutos aproximadamente o hasta que la mezcla se disuelva por completo.
3. Se deposita cada una de las soluciones ya disueltas en una placa Petri, previamente limpiadas con DMF y se mantiene en el horno durante 16 horas a 85°C.

3.1.5. Síntesis de compuestos de PVDF y polvos de ZnO por el método de electrohilado

Para la fabricación de las nanofibras de los compuestos de PVDF – ZnO, se utiliza el equipo de electrohilado del Laboratorio de Materiales Funcionales a Nanoescala (LMFN) del Departamento

de Química, biotecnología y materiales de la Universidad de Chile (Ver figura 3.4). Para utilizar este equipo, se definen los siguientes parámetros de operación:

- Se emplea una tensión de 18 [kV] entre la punta de la aguja y el colector.
- Se posiciona la punta de la aguja a una distancia de 18 [cm] del colector.
- La rotación del tambor es de 1500 RPM.
- La concentración del polímero dentro de la solución debe ser de un 18 % en peso.
- La proporción de acetona y DMF en el solvente es de 1:1.
- La cantidad de material por cada compuesto se muestra a continuación:

Tabla 3.3: Cantidad de soluto por disolución.

Material	Cantidad de PVDF [g]	Cantidad de ZnO [g]
PVDF	1,8	0
PVDF - ZnO	1,62	0,18
PVDF - ZnO - Y dopado al 5 %	1,62	0,18
PVDF - ZnO - Y dopado al 10 %	1,62	0,18

- La cantidad de solvente en cada solución es de 10 [ml].
- El proceso de producción de las nanofibras toma aproximadamente seis horas por cada muestra.



Figura 3.4: Equipo de electrohilado: Electrospinning TL01(0-50KV).

3.1.6. Caracterización estructural y mecánica de las muestras de fundición de solución

La caracterización estructural de los compuestos PVDF – ZnO por el método de fundición de solución se realiza utilizando el difractómetro Bruker D8 Advance del Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos-X del Departamento de Física de la Universidad de Chile.

Para la caracterización mecánica, se realizan ensayos de tracción de los diferentes compuestos utilizando la máquina de ensayos Zwick Roell Z100 del Laboratorio de Mecánica del Departamento de Ingeniería mecánica de la Universidad de Chile.

Las muestras son fijadas utilizando unas mordazas de agarre plano confeccionadas dentro del Departamento de Ingeniería mecánica, las cuales fueron trabajadas antes de ser utilizadas para facilitar su uso (ver figura 3.5). Para aumentar la sujeción de las placas paralelas, se coloca cinta de papel en el extremo de cada placa para aumentar la rugosidad en la superficie.

Se consideran cuatro muestras por material, es decir, tanto para el PVDF, el PVDF – ZnO y el PVDF – ZnO dopado con 5% y 10%, respectivamente. Las dimensiones de las muestras son de 75 [mm] de largo, por 10,5 [mm] de ancho, por 0,13 [mm] de espesor. Estos valores se calculan siguiendo las mismas proporciones utilizadas en una investigación previa con similares caracterís-

ticas, que trabajó con la misma mordaza [32].

Se utiliza una celda de carga de 10 [kN] y una separación entre mordazas de 26 [mm]. Inicialmente, se considera una precarga de 3 [gF] con un a velocidad de 1 [mm/min], mientras que la velocidad de ensayo es de 2 [mm/min]. Para generar la curva de fuerza – deformación, la maquina registra los valores cada 10 [μm], cada 0,1 [s] y cada 1 [N] aplicado.

Los parámetros considerados para este estudio se seleccionan siguiendo la norma ASTM D882-18.

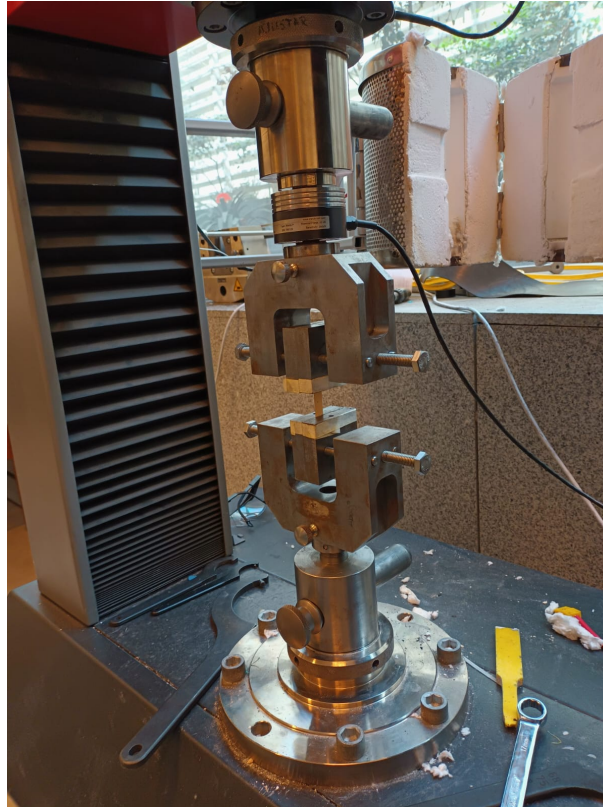


Figura 3.5: Ensayo de tracción.

Para identificar la zona elástica en las curvas de esfuerzo – deformación obtenidas, se realiza una corrección en la parte no lineal al inicio de la curva, tal como indica la norma de Método de ensayo estándar para propiedades de tracción de los plásticos AST D638-14 y como se ilustra en la siguiente figura:

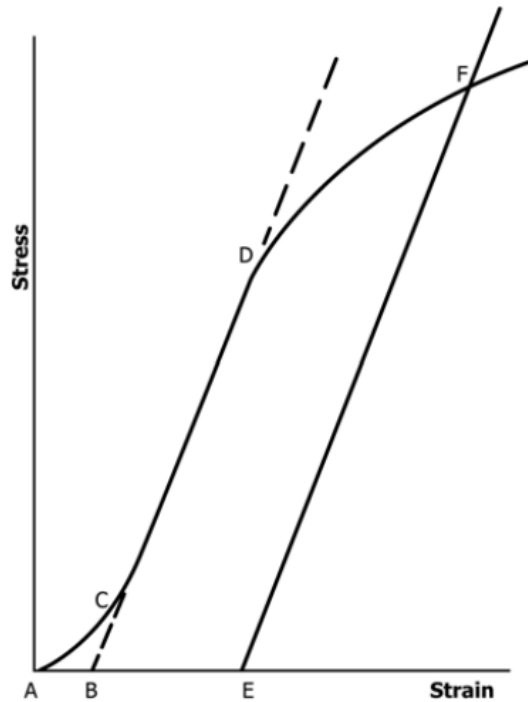


Figura 3.6: Regiones de una curva de esfuerzo - deformación [33].

La región AC corresponde a la parte no lineal de la zona elástica que debe ser corregida, la intersección B es el punto de deformación cero corregido y la región CD es la zona elástica lineal de donde se obtiene el módulo de Young. Con esta corrección se considera el 2% de deformación desde el nuevo punto cero, desde el cual se traza la recta paralela a la región lineal de la zona elástica que intercepta con la curva del material, donde esta intersección corresponde al límite de elasticidad donde comienza la zona de deformación plástica.

3.1.7. Caracterización estructural, microscópica y mecánica de las muestras de electrohilado

Al igual que en el caso anterior, la caracterización estructural y microscópica se realiza por análisis XRD y microscopía SEM, respectivamente.

Debido a que las películas de nanofibras de PVDF – ZnO desarrolladas por electrohilado tienen un espesor muy pequeño, se requiere de un equipo de alta precisión que sea capaz de medir las propiedades mecánicas del compuesto antes de la rotura. Es por esto, que se realiza la caracterización mecánica utilizando el equipo de AFM Jupiter XR de la empresa Oxford Instruments, perteneciente al Laboratorio de superficies y nanomateriales (LSN) del Departamento de Química, biotecnología y materiales de la Universidad de Chile (ver figura 3.7).

Los ensayos se realizan en el modo de semi contacto, utilizando una punta modelo FMG01/Au de la empresa NT – MDT. Dicha punta tiene un radio de curvatura de 35 [nm], una constante de fuerza de entre 1,2 a 6,4 [N/m] y una frecuencia de resonancia de entre 47 a 90 [KHz]. El objetivo

es medir el módulo de Young y la topografía de las nanofibras desarrolladas.

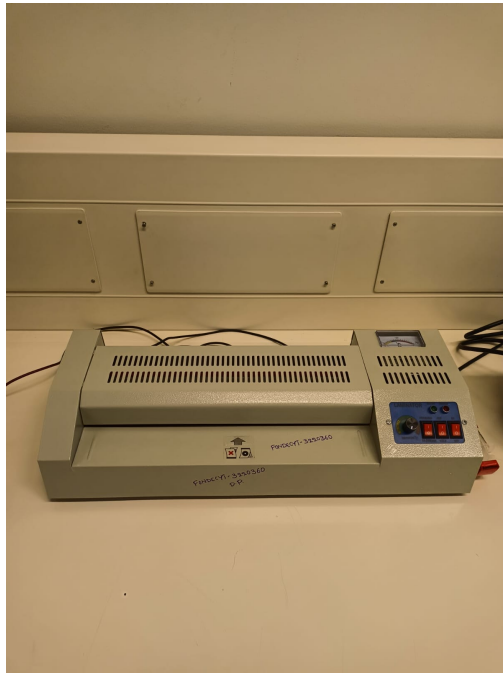


Figura 3.7: Equipo de AFM: AFM Jupiter XR.

3.1.8. Fabricación de los nanogeneradores

Para fabricar los nanogeneradores piezoeléctricos, se deben formar las tres capas principales que componen el nanogenerador, donde la capa dieléctrica intermedia corresponde al compuesto sintetizado. Los electrodos superiores e inferiores se configuran utilizando la aleación de aluminio EN-AW 1050A, conocida comúnmente como papel de aluminio, con un espesor de 0,01 [mm]. Para los conectores que conducirán la corriente al circuito externo, se utiliza cinta de cobre de 0,055 [mm] de espesor. Además, se utilizan hojas laminadoras para sellar el nanogenerador y que además sirven para evitar ruido en las señales eléctricas durante las mediciones al aislar electrostáticamente el material. Finalmente, se pasa por una laminadora en donde se encapsula el material a una temperatura de 100°C (ver figura 3.8.a).

La figura 3.8.b muestra el nanogenerador fabricado a partir del compuesto PVDF – ZnO fabricado por electrohilado, con un 5% en peso de dopaje de Y.



(a) Plastificadora.

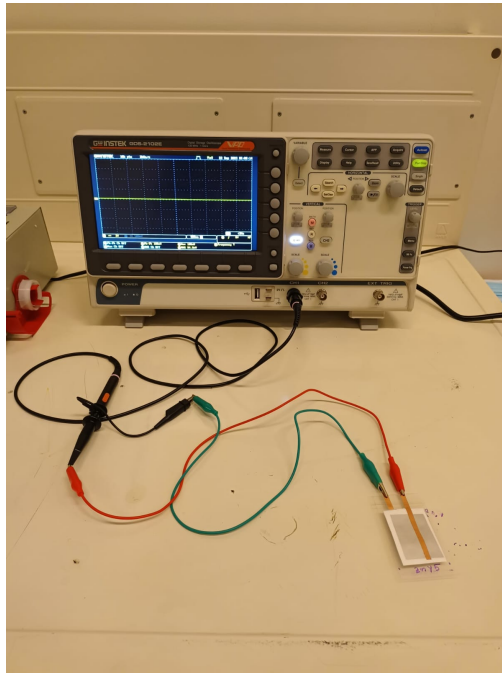


(b) Nanogenerador piezoeléctrico.

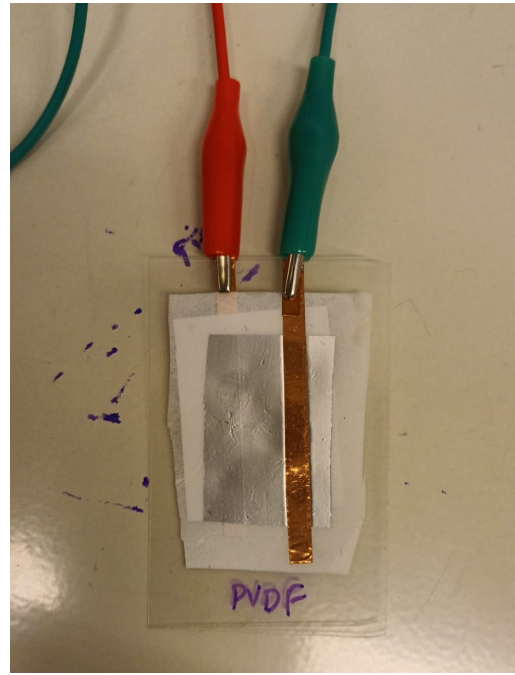
Figura 3.8: Fabricación de nanogeneradores.

3.1.9. Caracterización eléctrica de los nanogeneradores

La caracterización eléctrica de los nanogeneradores se realiza utilizando un osciloscopio, que se conecta al nanogenerador desde ambos electrodos a partir de los conectores de cobre, tal como se observa en la figura 3.9.



(a) Conexión Osciloscopio.



(b) Conexión nanogenerador.

Figura 3.9: Conexión nanogenerador - osciloscopio.

Las señales medidas se producen presionando manualmente el nanogenerador con una fuerza y frecuencia relativamente uniforme, para simular el comportamiento del material bajo una aplicación real en la que se interactúe con el movimiento humano. Dicha presión se ejerce además del centro, considerando cuatro cuadrantes en la superficie del nanogenerador, por ambos lados, para identificar la homogeneidad en la respuesta del voltaje de salida del material en distintas posiciones (ver figura 3.10). Con esto, se obtienen en total diez medidas diferentes por cada nanogenerador.

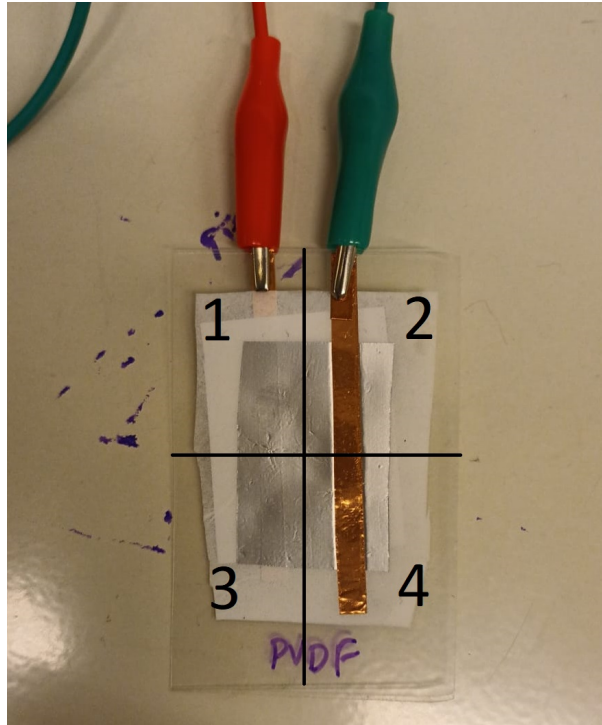


Figura 3.10: Imagen representativa de los cuadrantes de medición.

3.2. Procedimiento computacional

3.2.1. Búsqueda de propiedades

Para la simulación mecánica en elementos finitos del compuesto dieléctrico, se debe conocer la densidad, el módulo de Young y el radio de Poisson de todos los materiales presentes, así como las constantes de plasticidad en caso de alcanzar la deformación plástica.

En cuanto a la simulación piezoeléctrica, al tratarse de un análisis electrostático, se deben definir propiedades mecánicas como el módulo de Young, el radio de Poisson y el módulo de corte y propiedades eléctricas como el coeficiente piezoeléctrico y la permitividad relativa de los materiales presentes.

Sin embargo, en el caso de los polvos de ZnO dopados con Y, al tratarse de cantidades muy específicas de material dopante, no es posible obtener los parámetros requeridos a partir de la bibliografía, por lo que es necesario realizar mediciones experimentales para obtener los valores de dichas propiedades y dado el tiempo limitado con el que se dispone para este trabajo, se descarta la realización de estos ensayos, por lo que solo se consideran los casos de PVDF y PVDF – ZnO (sin dopante).

Los valores de las propiedades requeridas según la bibliografía consultada, se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.4: Propiedades de PVDF y ZnO.

Propiedad	PVDF	ZnO	Unidad
Densidad [34] [35]	1740	5680	kg/m^3
Módulo de Young [36] [37]	1,56E+9	1,1104E+11	Pa
Radio de Poisson [36] [37]	0,35	0,36	-
Módulo de corte	5,7778E+08	4,0824E+10	N/m^2
Resistencia a la tracción [36]	4,14E+7	-	Pa
Resistencia a la compresión [36]	6,47E+7	-	Pa
Constante piezoeléctrico d31 [38] [39]	2,2E-11	-5,43E-12	C/N
Constante piezoeléctrico d33 [38] [40]	-3,4E-11	16,98E-12	C/N
Permitividad eléc. relativa 1 [KHz] [41] [42]	10	4	-

Dado que el PVDF se obtiene directamente del proveedor Sigma-Aldrich, se consideran preferentemente aquellas constantes indicadas por la empresa. Sin embargo, la ficha técnica disponible solo contiene la densidad y ninguna otra de las propiedades que se precisan, por lo que el resto de las constantes se obtienen de lo reportado en estudios previos en los que se utiliza el PVDF. Para el ZnO, se consideran los valores reportados para la fase hexagonal tipo wurzita.

El modulo de corte se obtiene a partir del modulo de Young y el radio de Poisson de cada material, utilizando la ecuación 2.10.

3.2.2. Elaboración del modelo mecánico 3D con geometría circunferencial de ZnO

Para la elaboración del modelo 3D que determine el comportamiento mecánico del compuesto dieléctrico, se utiliza el software Ansys Workbench. Dentro de este entorno de trabajo, se selecciona un análisis estructural estático y se ingresan las propiedades del ZnO y el PVDF que requiere el modelo según la tabla 3.4, tal como se muestra en la siguiente figura:

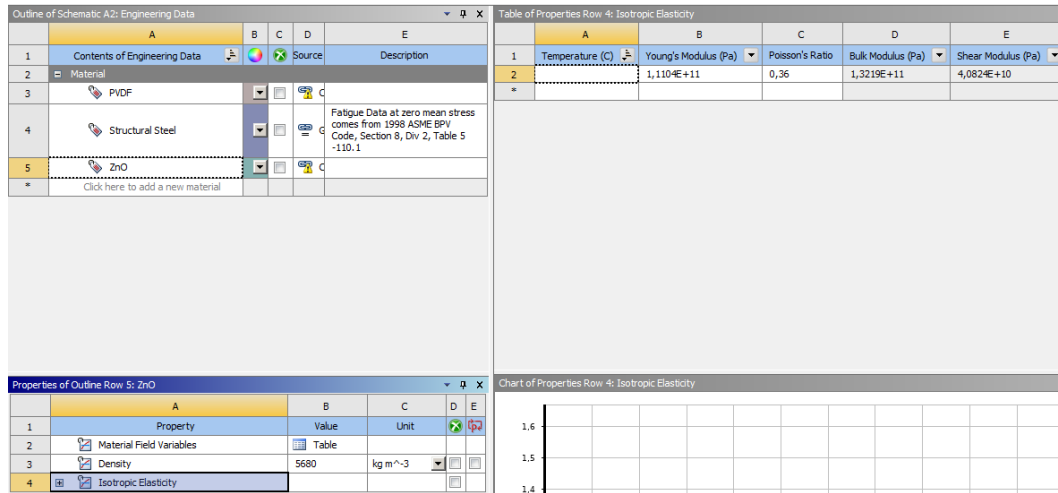


Figura 3.11: Definición de propiedades en Ansys Workbench.

A continuación, se define la geometría del modelo con el cual se simula el comportamiento mecánico del material. Esto se realiza a través de un elemento de volumen representativo (RVE) que sea capaz de ilustrar cómo se comporta el material, tomando el tamaño más pequeño con el cual no se pierda información. Este tamaño se obtiene a partir del análisis microscópico que se realiza de los polvos de ZnO, que determina el tamaño promedio de las partículas del material reforzante. Con este tamaño, se define las dimensiones iniciales de la matriz de PVDF que contiene al elemento de refuerzo sobre el cual se realiza el análisis mecánico. Las dimensiones de cada componente son:

- El radio de ZnO cilíndrico es de 500 [nm] y la altura es de 2 [μm].
- Las dimensiones de la matriz de PVDF son de 2x2x2 [μm].

Con estas dimensiones se realiza el modelo que se muestra en la siguiente figura, y se asignan las propiedades a cada material según corresponda:

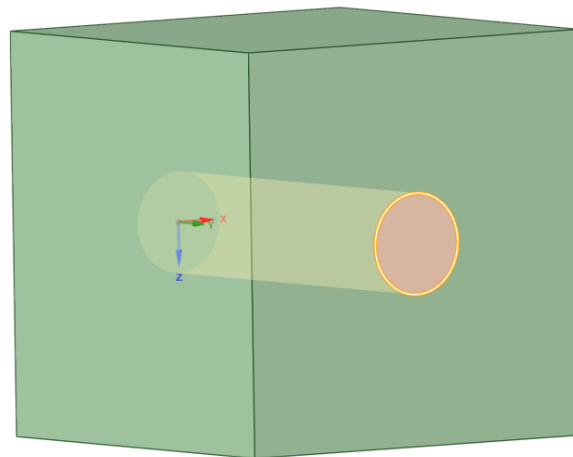


Figura 3.12: Geometría modelo circunferencial PVDF – ZnO.

En el caso en que la simulación entregue que los esfuerzos en los bordes de la matriz no son

constantes, se debe aumentar el tamaño de la matriz hasta que sea capaz de contener el gradiente de esfuerzos generado entre la matriz y el ZnO, sin alcanzar los bordes del modelo.

A continuación, se definen las condiciones de borde y la carga externa que se ejerce sobre el material. En el caso de las condiciones de borde, estas se modelan fijando el movimiento de una cara en la dirección del vector normal de la misma cara, cuyo vector normal es paralelo al eje de coordenadas, tanto para el eje y, x y z (tres condiciones de borde), tal como se observa en la siguiente figura:

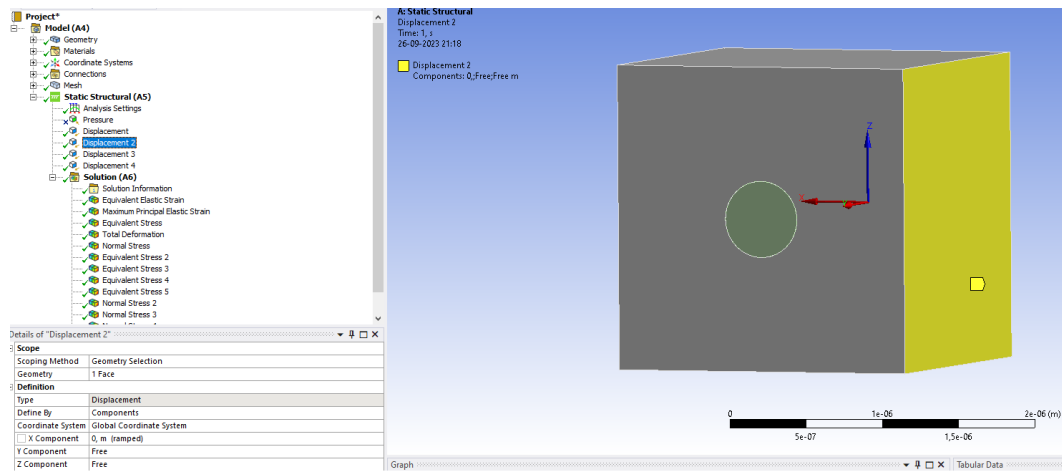


Figura 3.13: Condición de borde aplicada en el eje X.

Similarmente, la carga externa se modela como un movimiento en la dirección de un eje como se observa en la figura 3.14. El desplazamiento se obtiene considerando la ley de mezclas de las ecuaciones 2.8 y 2.9 para obtener un valor promedio del módulo de Young con ambos modelos, y así calcular la deformación generada en el compuesto al aplicar una presión de 100 [kPa]. Luego, dicha deformación se pondera por el largo de la matriz, obteniendo el desplazamiento impuesto. En el caso particular del PVDF sin ZnO, no se considera la ley de mezclas.

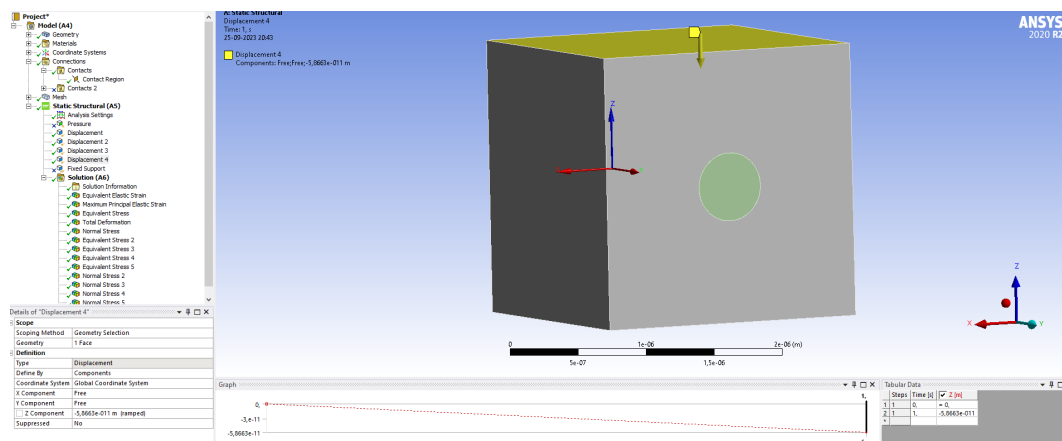


Figura 3.14: Carga externa modelada como un desplazamiento.

Los valores obtenidos del módulo de Young, la deformación y el desplazamiento son los si-

güentes:

- Módulo de Young, modelo Voight: 5,21 [GPa].
- Módulo de Young, modelo Reuss: 1,61 [GPa].
- Módulo de Young promedio: 3,41 [GPa].
- Deformación: 2,93 E-5.
- Desplazamiento: 0,0587 [nm].
- Deformación PVDF: 6,41 E-5.
- Desplazamiento PVDF: 0,128 [nm].

Luego, se define la condición de contacto entre la matriz de PVDF y el inserto de ZnO:

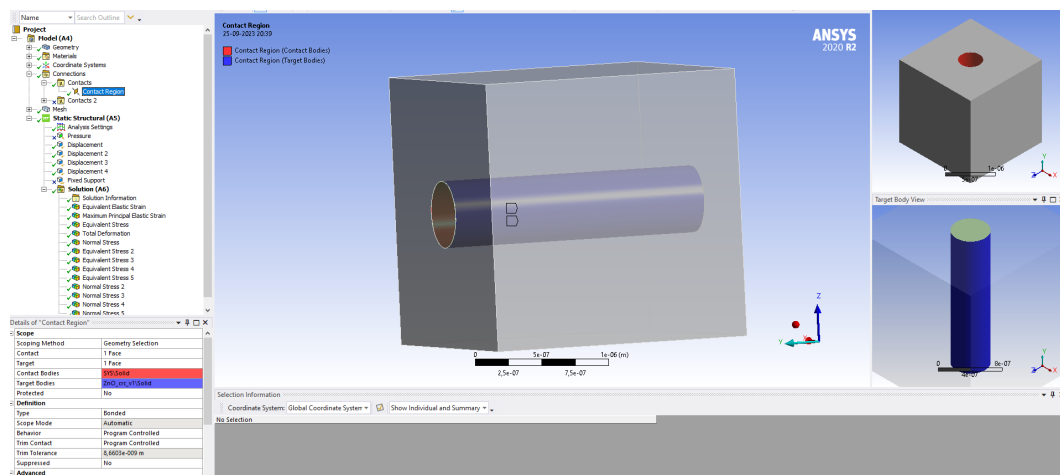


Figura 3.15: Condición de contacto del modelo.

Para este modelo se considera contacto unido (bonded). Con esto, se define la forma de la malla y el tamaño inicial:

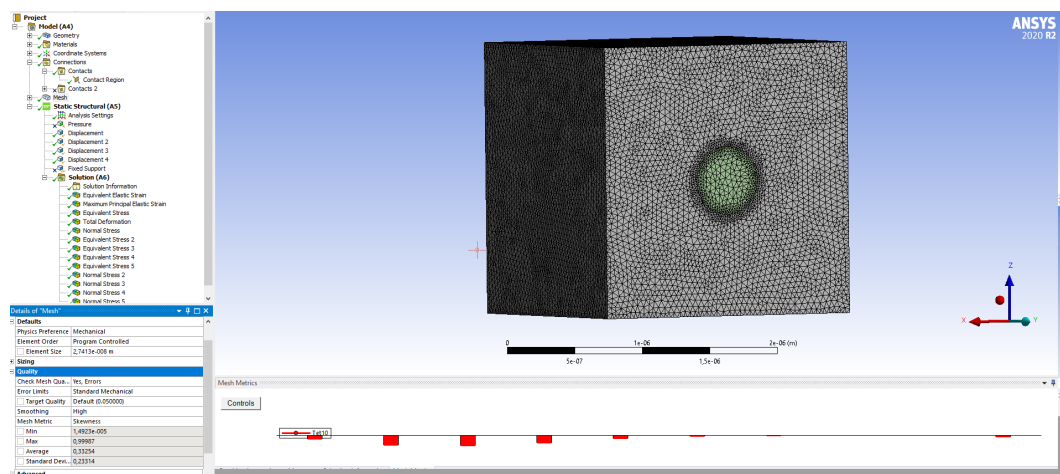


Figura 3.16: Diseño de la malla.

Se selecciona la geometría tetraédrica para los elementos de la malla. Se considera un refinamiento de malla en el borde entre el PVDF y el ZnO, ya que es la zona de mayor interés para el análisis mecánico.

Además, en la figura 3.16 se puede observar el skewness de la malla, el cual sirve como indicador de la calidad de la malla, cuyo promedio es de 0,33. Así mismo, la figura 3.17 muestra otro indicador de la calidad de la malla, correspondiente a la ortogonalidad. Estos son los dos indicadores que se utilizan para determinar la robustez de la malla.

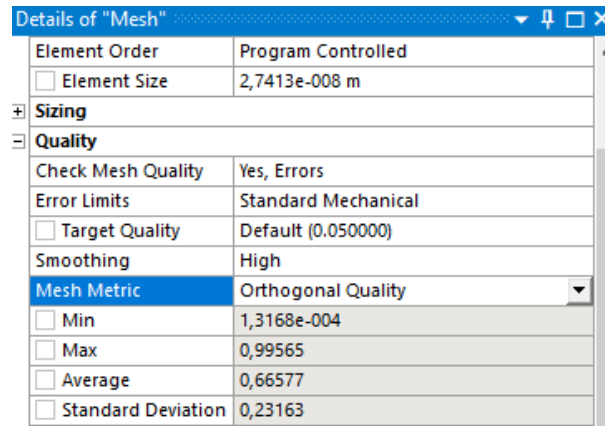


Figura 3.17: Diseño de la malla.

Por último, se definen las soluciones que se desean calcular en la simulación, en las que se considera principalmente los esfuerzos equivalentes de Von Mises y los esfuerzos normales.

3.2.3. Validación de simulación 3D con geometría circunferencial de ZnO

Para la validación del modelo mecánico, en primer lugar se realiza una simulación únicamente de la matriz de PVDF sin considerar al ZnO (ver figura 3.18) y se compara el resultado computacional con el cálculo analítico del esfuerzo interno utilizando las ecuaciones 2.6 y 2.7 de la sección de antecedentes, considerando la misma carga externa aplicada.

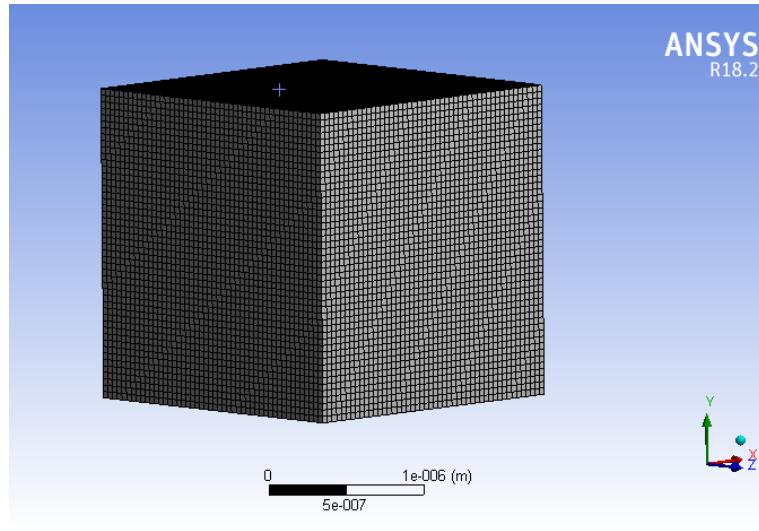


Figura 3.18: Modelo simple, PVDF puro.

Luego de corroborar que los resultados son aproximadamente iguales entre el modelo analítico y el computacional, se verifica que la malla para el modelo de PVDF – ZnO converge a una única solución. Esto, se realiza considerando cuatro zonas de interés (figura 3.19) en las que se calculan los esfuerzos de Von Mises y los esfuerzos normales, y se compara el promedio de los resultados de la misma zona, con el promedio de los resultados de un modelo con un tamaño de malla de un 10% menor al anterior, para así calcular la diferencia entre cada caso. Si el error porcentual de los resultados es menor a un 5%, se considera que la malla converge a un único valor. La siguiente ecuación, se utiliza para calcular el error porcentual:

$$\%error = \frac{V_a - V_e}{V_e} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Donde V_a es el valor aproximado, es decir, de la malla de mayor tamaño, mientras que V_e es el valor exacto o el valor de la malla más pequeña. Los tamaños de malla considerados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.5: Tamaños de malla considerados en la validación.

Malla	Tamaño [m]
5	4.17813E-08
4	3.76032E-08
3	3.38429E-08
2	3.04586E-08
1	2.74127E-08

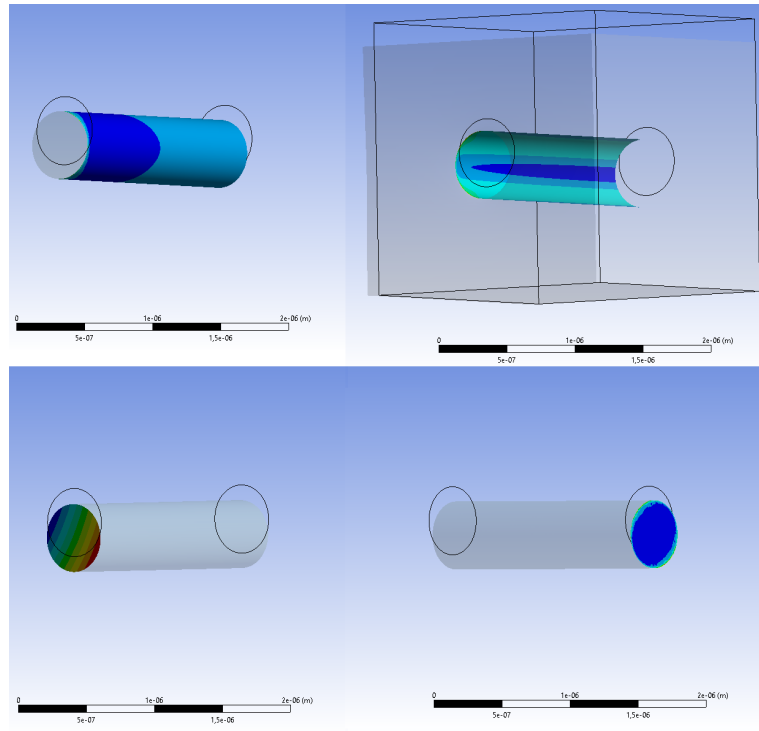


Figura 3.19: Zonas de interés para la validación de la malla.

3.2.4. Elaboración del modelo mecánico 3D con geometría hexagonal de ZnO

Para el modelo de ZnO hexagonal, se definen las dimensiones como se muestra a continuación:

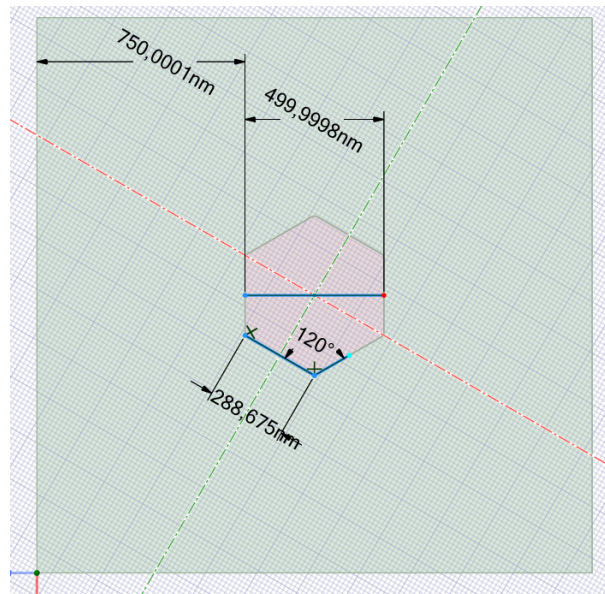


Figura 3.20: Dimensiones consideradas para modelo hexagonal.

Se considera un redondeo en las esquinas de radio 20 [nm] para evitar una concentración de esfuerzos en dichos bordes.

Tanto el esfuerzo externo, las condiciones de borde, la condición de contacto y las soluciones requeridas se mantienen iguales al modelo cilíndrico. Finalmente se consideran dos posiciones en donde se aplica el esfuerzo para considerar la asimetría del ZnO hexagonal, tal como se observa en la figura 3.21.

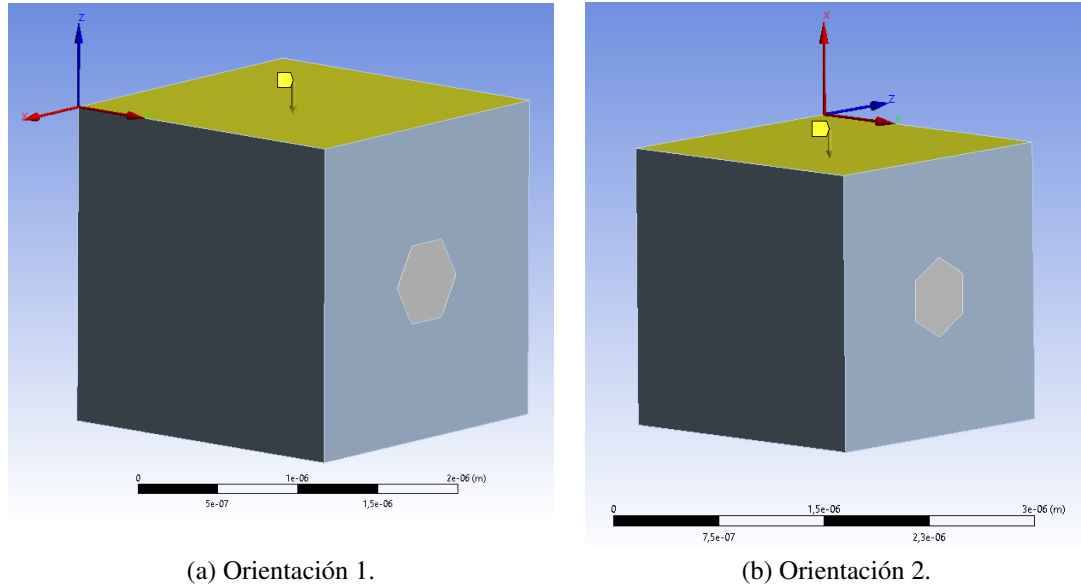


Figura 3.21: Orientaciones con respecto al esfuerzo aplicado consideradas para el modelo de PVDF con ZnO hexagonal.

3.2.5. Fabricación del modelo piezoeléctrico 2D de PVDF

Para la fabricación del modelo piezoeléctrico se utiliza el software MATLAB – MathWorks. En este entorno de trabajo, se elabora un código que sea capaz de calcular las ecuaciones diferenciales parciales (EDPs) mostradas en la ecuación 2.13, utilizando el método de elementos finitos que proporciona la herramienta PDE Toolbox de Matlab.

El primer paso es crear el modelo PDE, para el cual se consideran tres ecuaciones, las primeras dos modelan la elasticidad lineal del sólido en las direcciones x e y , mientras que la tercera ecuación modela el comportamiento electrostático.

Luego, se crea una geometría sobre la cual se desarrolla el análisis en elementos finitos. Esta geometría considera las mismas dimensiones utilizadas para el modelo mecánico, es decir, su longitud es de $2 \times 2 [\mu\text{m}]$. Además, considera una capa superior e inferior para separar el polo positivo y negativo del nanogenerador, tal como se observa en la siguiente figura:

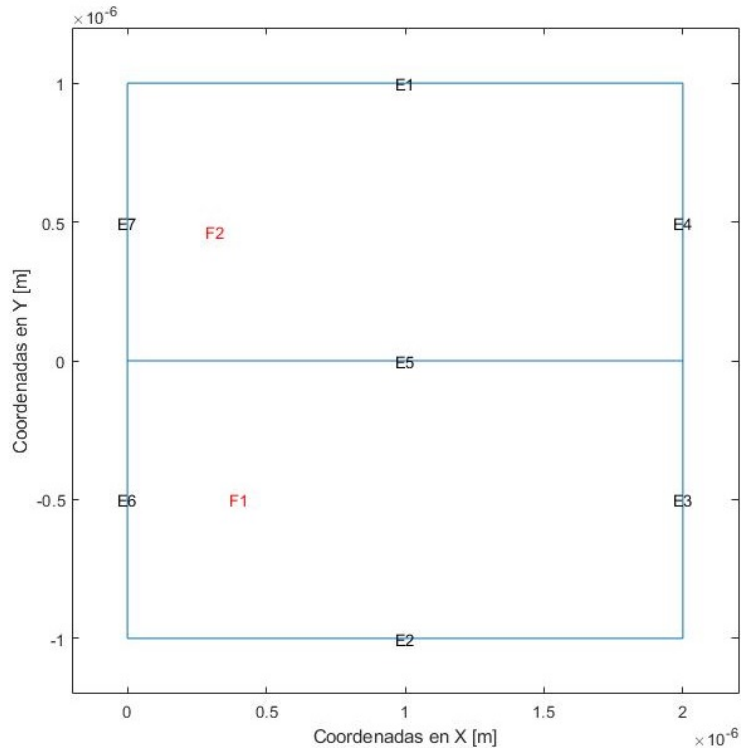


Figura 3.22: Geometría modelo piezoeléctrico de PVDF.

A continuación, se ingresan las propiedades mecánicas y piezoeléctricas del PVDF que se resumen en la tabla 3.4 y se elabora la matriz de coeficientes de dimensión $4N^2$, con N el número de ecuaciones que posee el modelo, tal como requiere la herramienta PDE toolbox y la función `specifyCoefficients` de Matlab [43].

Con esto, se especifican las condiciones de borde de las ecuaciones mecánicas y electrostática del modelo. Estas condiciones son las siguientes:

- Se aplica un voltaje externo nulo en la parte superior e inferior del cuerpo.
- Se aplica una condición tipo rodillo en la parte inferior del cuerpo, es decir, se fija en cero el desplazamiento en el eje Y, mientras que se deja libre el desplazamiento en X.
- Se impone un desplazamiento de $5.87 \text{ E-}11$ [m] en la dirección del eje Y en la parte superior del cuerpo.

Cabe señalar que el desplazamiento impuesto es el mismo que se utiliza en el modelo mecánico. Por último, se crea la malla, se genera la solución del modelo y se grafican los resultados [44]. El tamaño de malla máximo utilizado para la simulación es de $3\text{E-}8$ [m].

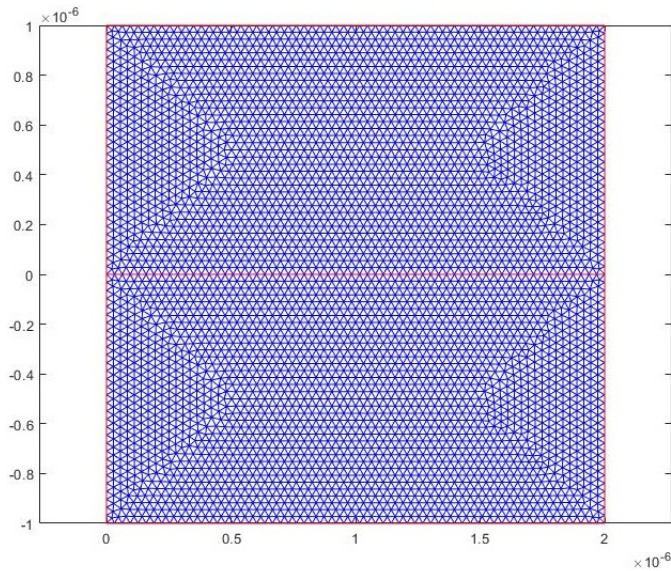


Figura 3.23: Malla modelo piezoeléctrico de PVDF.

El código completo utilizado para la simulación se encuentra disponible en el anexo E.

3.2.6. Validación de simulación piezoeléctrica 2D de PVDF

Para la validación del modelo piezoeléctrico, se utiliza la geometría con ZnO circunferencial, de manera análoga a la simulación mecánica. Para realizar el análisis de malla, se añade las siguientes líneas de código a la simulación:

Código 3.1: Líneas de código para validación de la malla.

```

1 x= msh.Nodes(1,:);
2 y= msh.Nodes(2,:);
3
4 idx0= find(x==0); % corresponding indices
5 rsx0= rs(idx0,3); % corresponding results
6 meanx0= mean(rsx0) % media corresponding results

```

El código anterior, se repite para las siguientes coordenadas:

- $X1 = 2 \cdot 10^{-6}$.
- $Y0 = -1 \cdot 10^{-6}$.

De la misma manera, se modifica el código para obtener los resultados en otras posiciones, evitando caer en el error de punto flotante:

Código 3.2: Líneas de código para validación de la malla.

```

1 idy1=find(abs(y-(-5E-07))<1*10^-8); % corresponding indices
2 rsy1=rs(idy1,3); % corresponding results
3 meany1= mean(rsy1) % media corresponding results

```

Considerando además, las posiciones:

- $Y_2 = 0$.
- $Y_3 = 5 \cdot 10^{-7}$.

Esto permite identificar los índices correspondientes a las posiciones de los elementos de la malla con las mismas coordenadas X o Y. Luego, se toma el voltaje correspondiente a esos elementos identificados para añadirlos a un vector y finalmente, obtener el promedio del voltaje producido en estas zonas del nanogenerador. Este promedio se compara con los valores obtenidos en las mismas zonas, utilizando mallas un 10% más pequeñas que la anterior, hasta que el error obtenido sea menor a un 5%. Los tamaños de malla utilizados para la validación se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.6: Tamaños de malla considerados en la validación.

Malla	Tamaño [m]
5	4.3923 E-08
4	3.993 E-08
3	3.63 E-08
2	3.3 E-08
1	3 E-08

En el anexo F se encuentra disponible el detalle del código utilizado para esta simulación.

3.2.7. Elaboración del modelo 2D del compuesto de PVDF y ZnO con geometría circunferencial y hexagonal

Para el modelo de ZnO con geometría circunferencial se considera una circunferencia de 500 [nm] de diámetro ubicada en el centro de la matriz de PVDF de 4 [μm^2] como se observa en la figura 3.24.

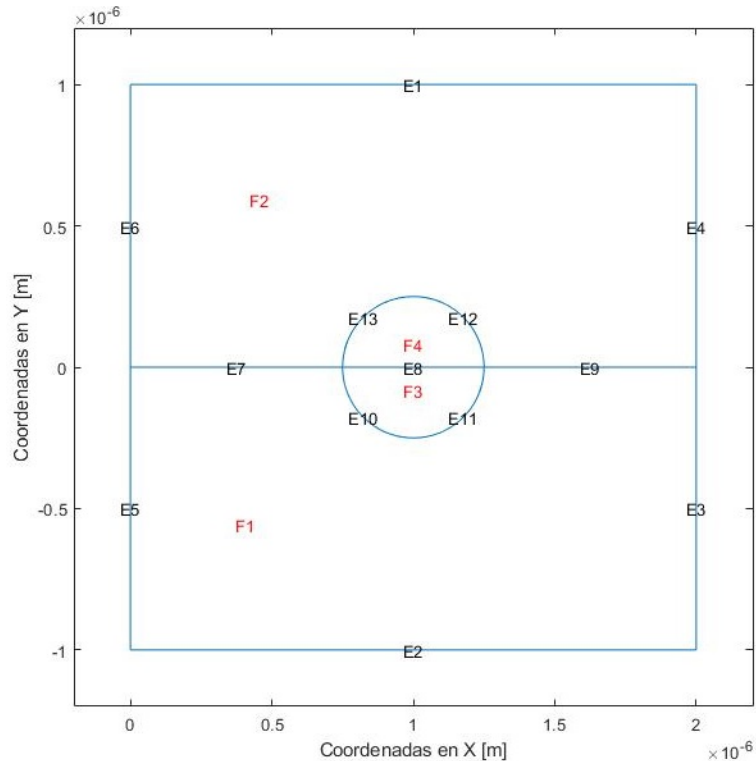


Figura 3.24: Geometría modelo piezoeléctrico de PVDF con ZnO circunferencial.

Luego, se añaden las propiedades del ZnO correspondientes tal como en el caso anterior y se definen cuatro coeficientes en vez de dos, como se muestra a continuación:

Código 3.3: Definición de coeficientes modelo piezoeléctrico PVDF - ZnO.

```

1 specifyCoefficients(model,"m",0,"d",0,"c",ctopp,"a",0,"f",f,"Face",2);
2 specifyCoefficients(model,"m",0,"d",0,"c",cbotp,"a",0,"f",f,"Face",1);
3 specifyCoefficients(model,"m",0,"d",0,"c",cbotz,"a",0,"f",f,"Face",4);
4 specifyCoefficients(model,"m",0,"d",0,"c",ctopz,"a",0,"f",f,"Face",3); %Specify coefficients.

```

Las condiciones de borde y el tamaño de malla se mantienen igual que en el caso anterior.

Además, se consideran dos geometrías adicionales para evaluar el comportamiento del nanogenerador con ZnO de morfología hexagonal como se muestra en las figuras 3.25 y 3.26.

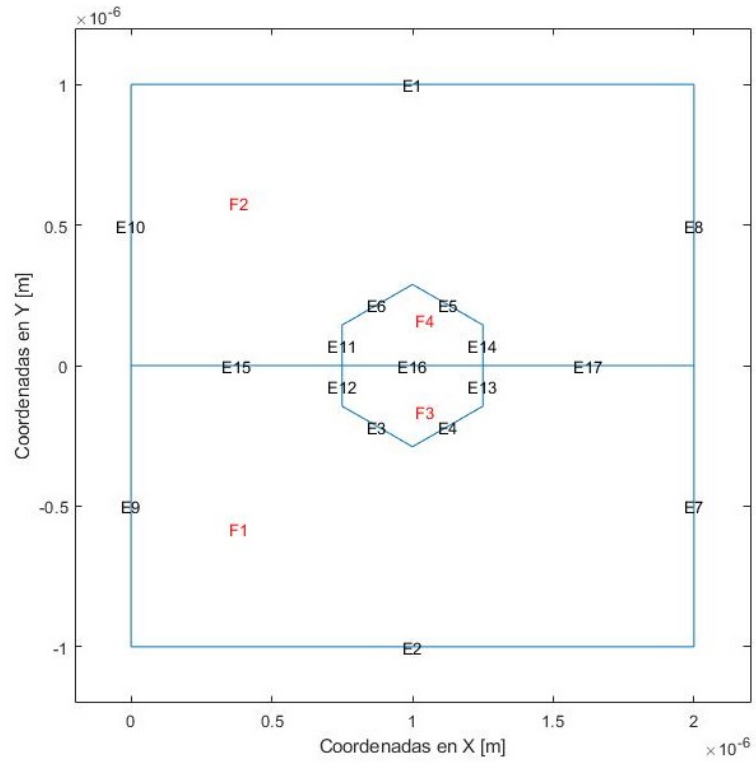


Figura 3.25: Geometría modelo piezoeléctrico de PVDF con ZnO hexagonal, orientación 1.

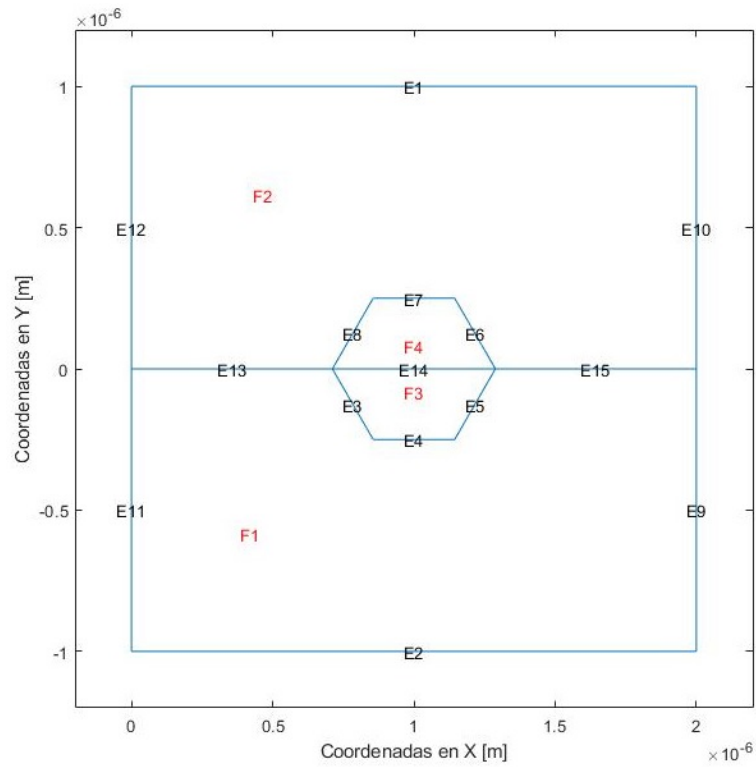


Figura 3.26: Geometría modelo piezoeléctrico de PVDF con ZnO hexagonal, orientación 2.

Capítulo 4

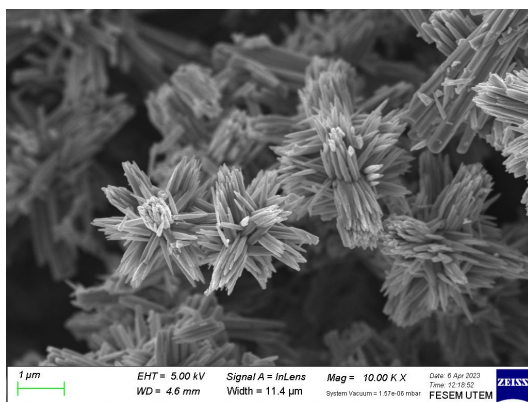
Resultados

4.1. Caracterización microscópica y estructural

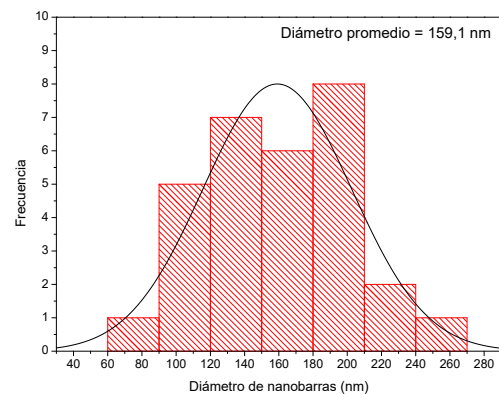
A continuación, se presentan los resultados de la caracterización microscópica y estructural de los distintos materiales utilizados para la fabricación de los nanogeneradores:

4.1.1. Polvos de ZnO

En las imágenes 4.1, 4.2 y 4.3 se observa la morfología y el histograma del diámetro de las nanobarras de los distintos polvos de ZnO, bajo una escala de 1 [μm]:

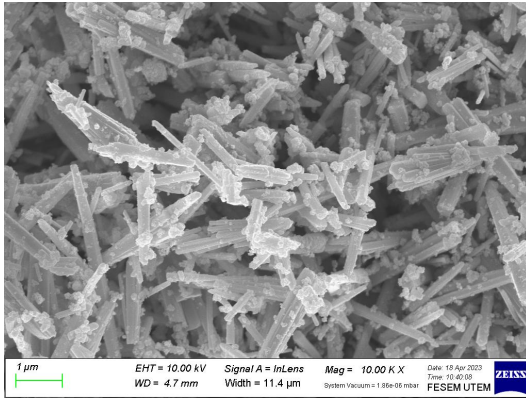


(a) Microestructura obtenida con SEM, ZnO sin Y.

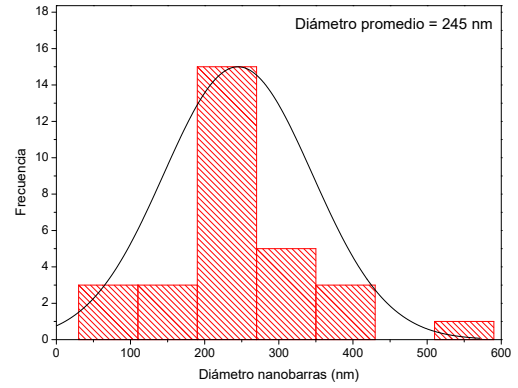


(b) Histograma del diámetro de las partículas.

Figura 4.1: Morfología de los polvos de ZnO.

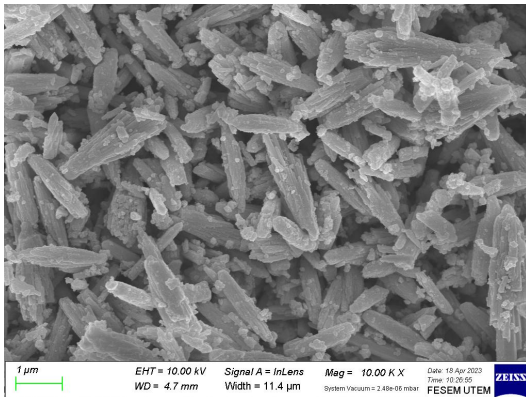


(a) Microestructura obtenida con SEM, ZnO con 5% en peso de Y.

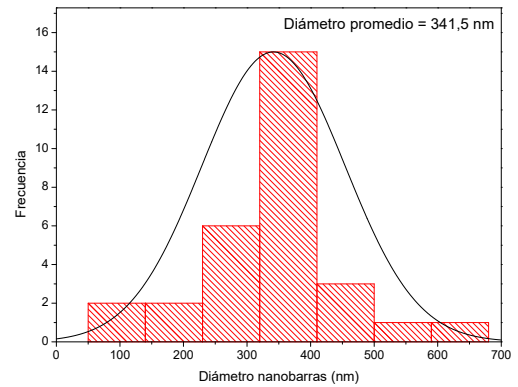


(b) Histograma del diámetro de las partículas.

Figura 4.2: Morfología de los polvos de ZnO con 5% en peso de Y.



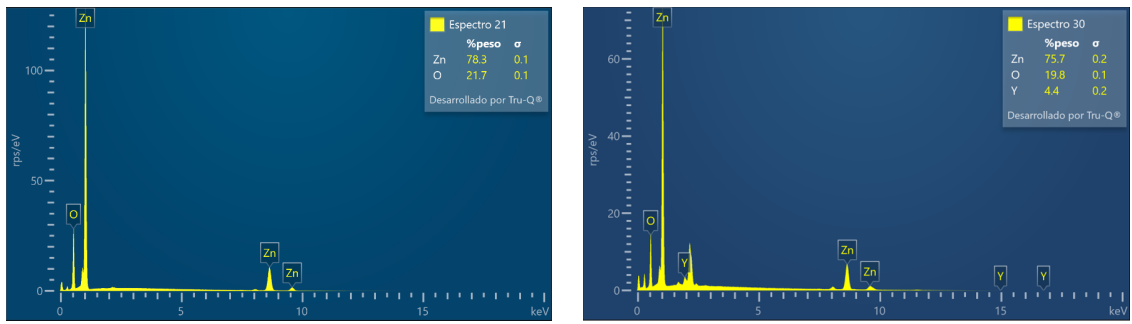
(a) Microestructura obtenida con SEM, ZnO con 10% en peso de Y.



(b) Histograma del diámetro de las partículas.

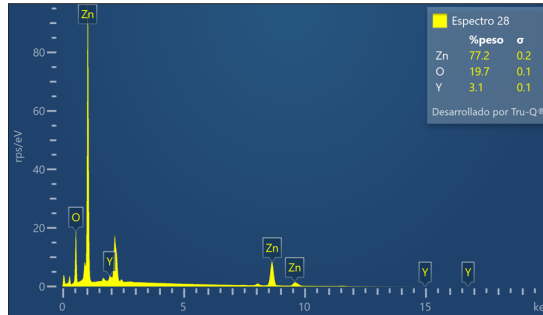
Figura 4.3: Morfología de los polvos de ZnO con 10% en peso de Y.

Así mismo, los gráficos de la figura 4.4 muestran la composición química obtenida de cada uno de los polvos sintetizados, a partir de una espectroscopia de energía dispersada (EDS):



(a) ZnO sin Y.

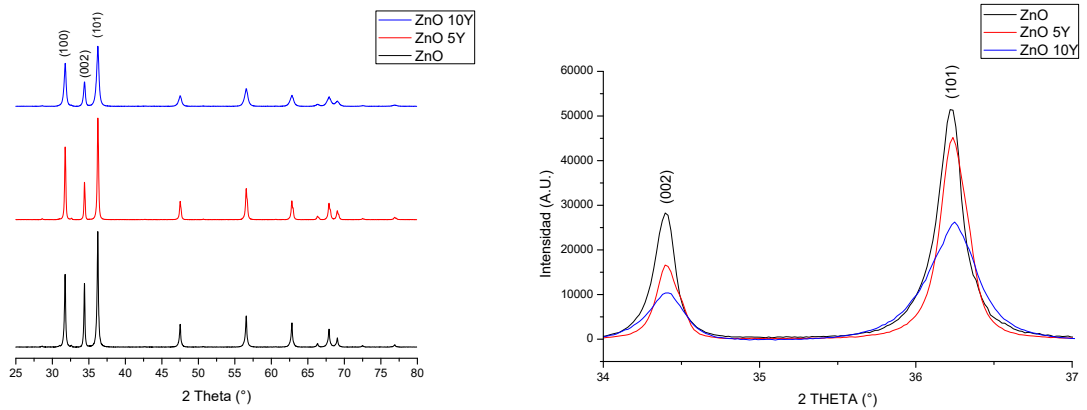
(b) ZnO con 5% en peso de Y.



(c) ZnO con 10% en peso de Y.

Figura 4.4: Composición química de los polvos de ZnO, vía EDS.

En cuanto al análisis XRD, los gráficos 4.5.a y 4.5.b muestran los resultados obtenidos en cada uno de los polvos, comparando los peaks de intensidad y sus respectivos ángulos de incidencia:



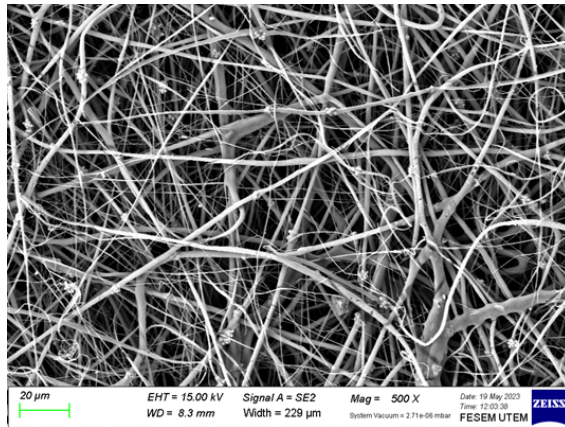
(a) Ángulos peaks de patrones XRD.

(b) Intensidad peaks de patrones XRD.

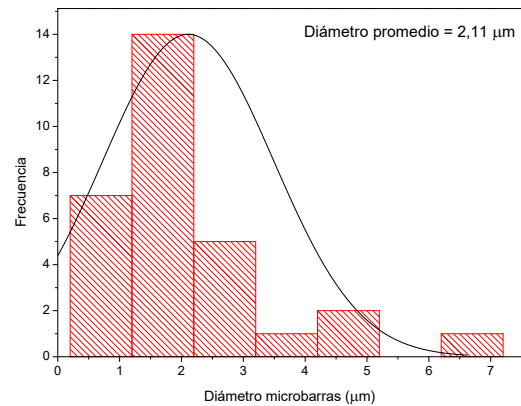
Figura 4.5: Comparación de patrones de XRD de polvos de ZnO con distintos porcentajes en peso de Y.

4.1.2. Compuestos de PVDF y polvos de ZnO vía electrohilado

Las imágenes de las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 muestran la microestructura obtenida de los compuestos de PVDF y un 10% en peso de los distintos polvos de ZnO sintetizados con el método de electrohilado, a una escala de 20 μm :

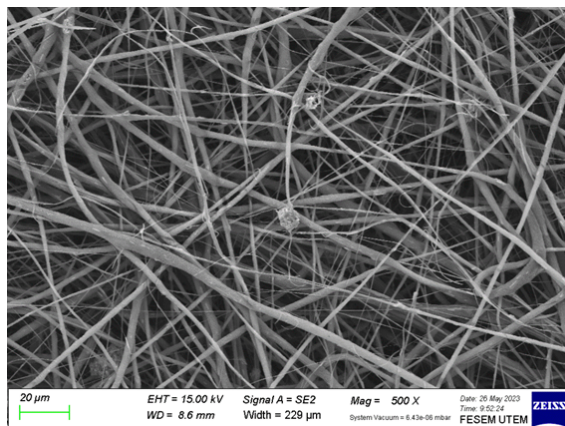


(a) Microestructura obtenida con SEM, PVDF y ZnO sin Y.

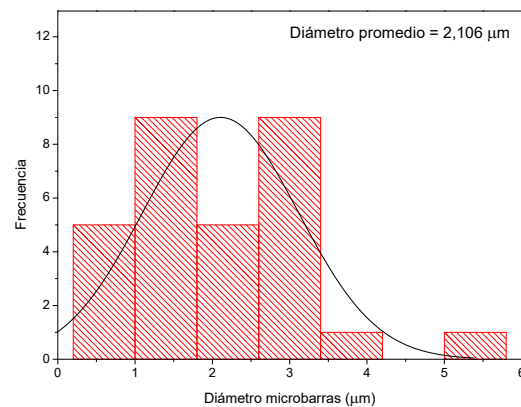


(b) Histograma del diámetro de las fibras.

Figura 4.6: Morfología obtenida con SEM, de las nanofibras de PVDF y ZnO sin Y.

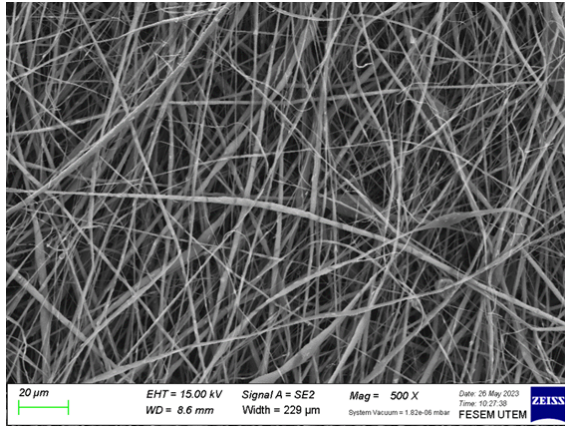


(a) Microestructura obtenida con SEM, PVDF y ZnO con 5% en peso de Y.

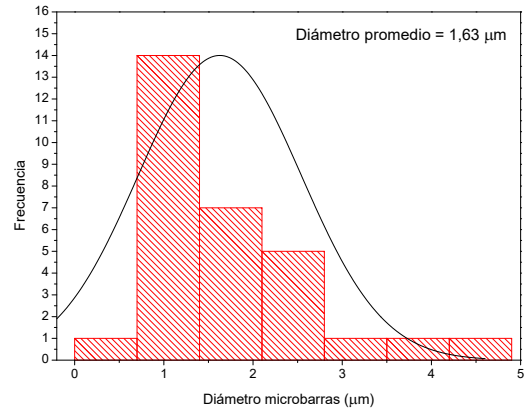


(b) Histograma del diámetro de las fibras.

Figura 4.7: Morfología obtenida con SEM, de las nanofibras de PVDF y ZnO con 5% en peso de Y.



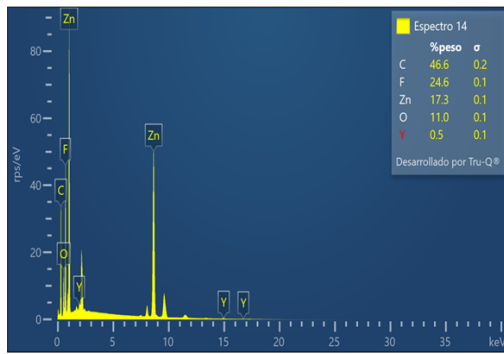
(a) Microestructura obtenida con SEM, PVDF y ZnO con 10% en peso de Y.



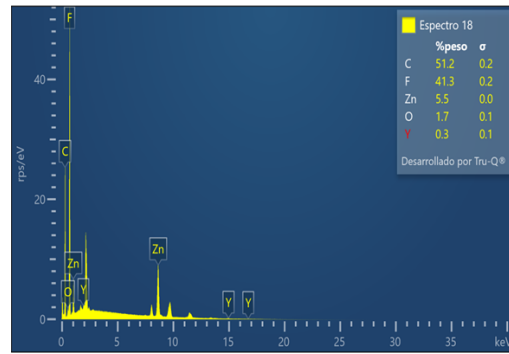
(b) Histograma del diámetro de las fibras.

Figura 4.8: Morfología obtenida con SEM, de las nanofibras de PVDF y ZnO con 10% en peso de Y.

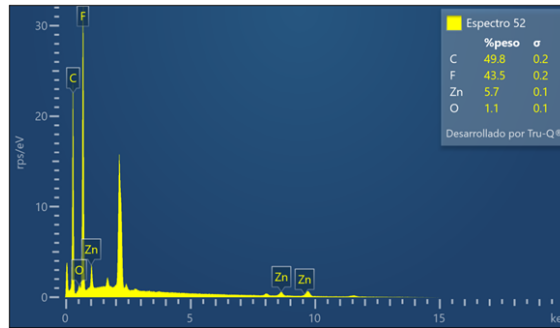
La composición química obtenida de los compuestos fabricados por electrohilado se muestran en la figura 4.9:



(a) Compuesto de PVDF - ZnO con 10% en peso de Y.



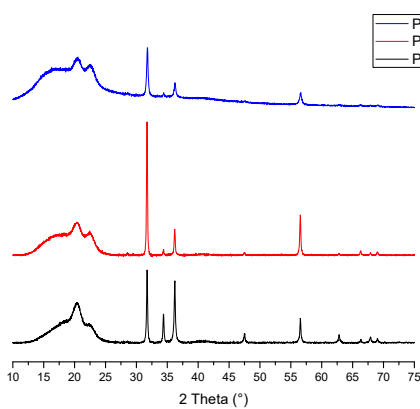
(b) Compuesto de PVDF - ZnO con 5% en peso de Y.



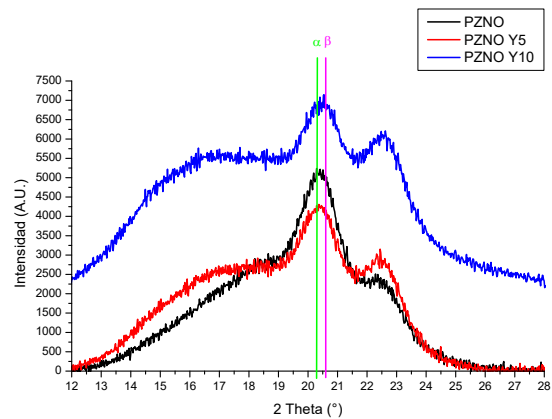
(c) Compuesto de PVDF - ZnO sin Y.

Figura 4.9: Composición química de las nanofibras de PVDF y polvos de ZnO, vía EDS.

Los gráficos 4.10.a y 4.10.b muestran los patrones XRD obtenidos de las nanofibras de PVDF y los distintos polvos de ZnO fabricados vía electrohilado:



(a) Ángulos peaks de patrones XRD.



(b) Intensidad peaks de patrones XRD de PVDF.

Figura 4.10: Comparación de patrones de XRD de compuestos de PVDF y polvos de ZnO con distintos porcentajes en peso de Y, fabricados mediante electrohilado.

4.1.3. Compuestos de PVDF y polvos de ZnO vía fundición de solución

Los gráficos 4.11.a y 4.11.b muestran el patrón de difracción de rayos X obtenido de los compuestos de PVDF y polvos de ZnO para determinar el comportamiento estructural del material.

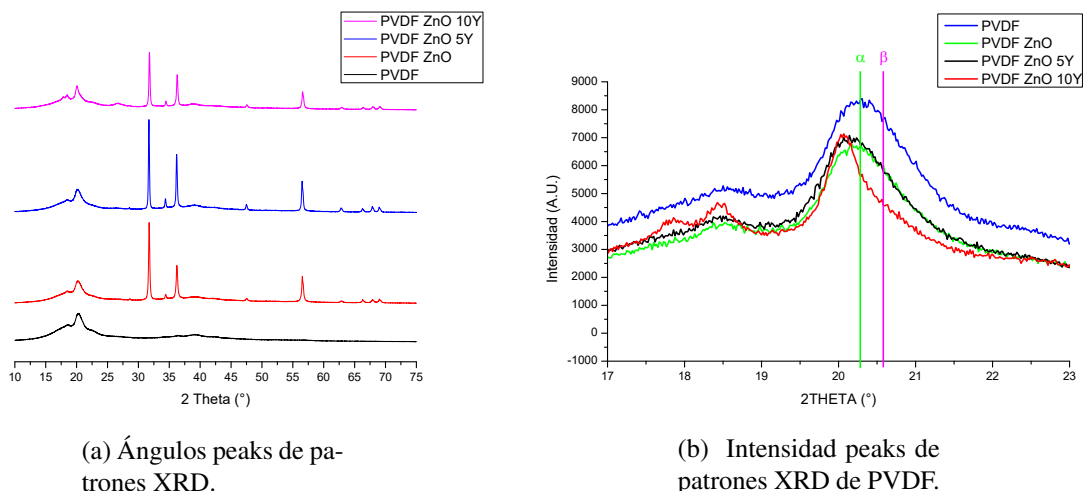


Figura 4.11: Comparación de patrones de XRD de compuestos de PVDF y polvos de ZnO con distintos porcentajes de dopaje de Y, fabricados mediante ruta química.

Finalmente, las tablas 4.1 y 4.2 comparan los peaks de intensidad de los ángulos $20,3^\circ$ y $20,6^\circ$ de los compuesto fabricados vía electrohilado y fundición de solución, para tener una apreciación más clara de cómo varía la estructura cristalina:

Tabla 4.1: Comparación de los peaks de intensidad correspondientes a las fases α y β de los compuestos sintetizados por fundición de solución.

Plano cristalino	(110)/(200)	(110)
Fase	beta	alpha
Angulos	20.6	20.3
-	Intensidad (A.U.)	Intensidad (A.U.)
PVDF	7720	8398
PVDF - ZnO	5752	6636
PVDF 5Y	5722	6815
PVDF 10Y	4567	5690

Tabla 4.2: Comparación de los peaks de intensidad correspondientes a las fases α y β de los compuestos sintetizados por electrohilado.

Plano cristalino	(110)/(200)	(110)
fase	beta	alpha
-	Intensidad (A.U.)	Intensidad (A.U.)
angulos	20.6	20.3
PVDF - ZnO	5054	5235
PVDF 5Y	4070	4277
PVDF 10Y	6928	6723

4.2. Caracterización mecánica de los compuestos

El ensayo utilizado para realizar la caracterización mecánica depende del compuesto que se analice. En particular, se utilizan dos equipos principales, una máquina de ensayos mecánicos para los compuestos desarrollados por el método de fundición de solución y un AFM para los compuestos fabricados con el método de electrohilado.

4.2.1. Ensayos de tracción

La figura 4.12 muestra el promedio de los cuatro ensayos realizados para obtener las curvas de esfuerzo versus deformación de cada una de las muestras:

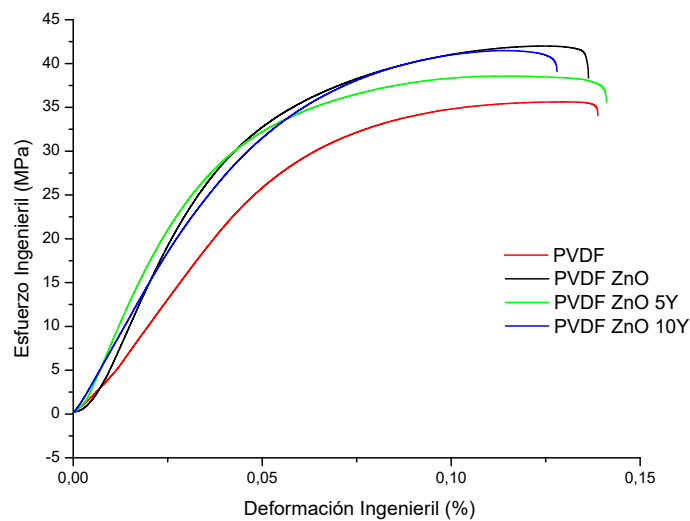


Figura 4.12: Curvas esfuerzo versus deformación promedio de cada muestra.

Las dimensiones de las muestras estudiadas y los parámetros del ensayo se presentan en la sección 3.1.6 de metodología. Si se considera únicamente la región elástica tomando en cuenta el 2% de deformación, se obtienen las siguientes curvas:

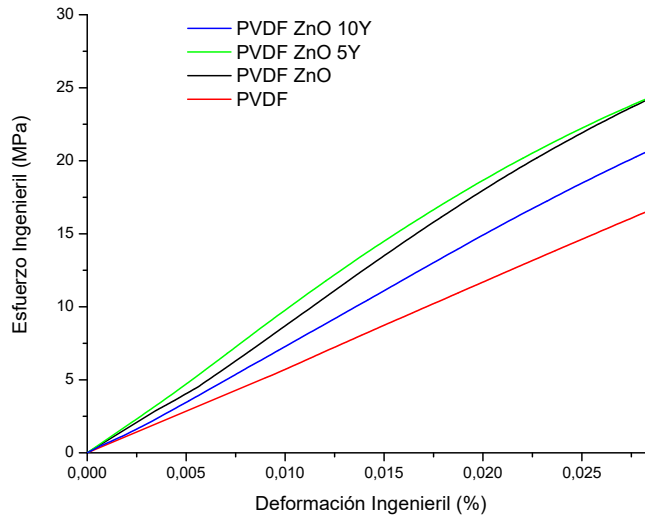


Figura 4.13: Curvas esfuerzo versus deformación promedio de cada muestra, zona elástica con 2% de deformación.

Con estos resultados, se calcula la pendiente de cada curva para obtener el módulo de Young correspondiente de cada muestra. Estos valores del módulo de elasticidad se pueden apreciar gráficamente en la figura 4.14, donde se muestra además la desviación estándar entre las cuatro mediciones:

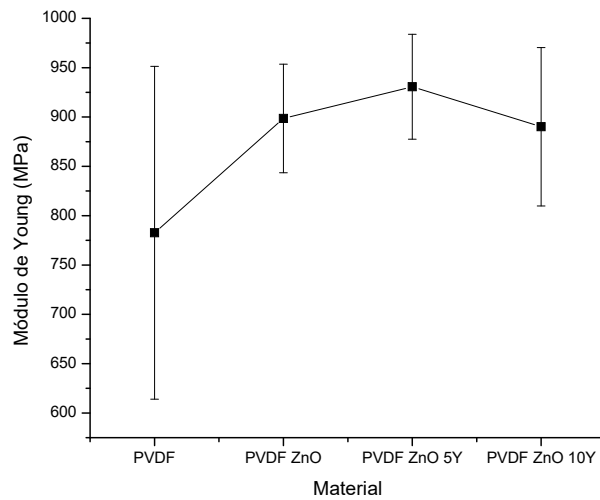
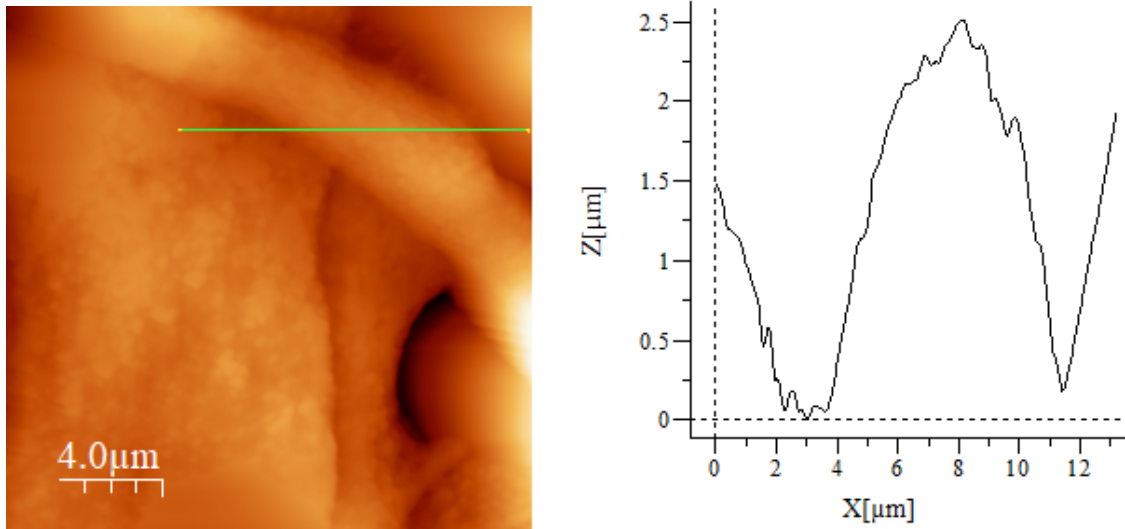


Figura 4.14: Comparación de los módulos de Young de las cuatro muestras.

4.2.2. Microscopía de fuerza atómica

4.2.2.1. PVDF

La figura 4.15 muestra los resultados obtenidos del análisis topográfico realizado en la muestra de PVDF:



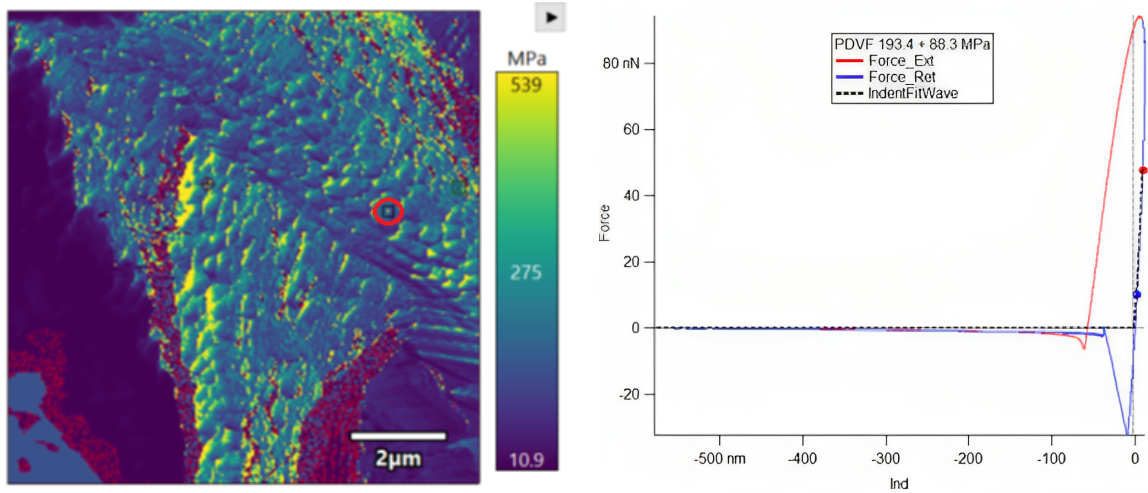
(a) Imagen representativa AFM de la topografía de las fibras.

(b) Perfil de rugosidad de la muestra.

Figura 4.15: Resultados del estudio topográfico realizado en AFM sobre la muestra de PVDF.

En el anexo A.1.a se muestra la representación derivativa de la topografía de la muestra, donde se puede apreciar con mayor definición la superficie medida.

La figura 4.16 presenta los resultados obtenidos vía AFM del módulo de Young de las fibras de PVDF:



(a) Imagen AFM de la distribución del módulo de Young de las fibras.

(b) Curva de fuerza versus indentación (zona círculo rojo).

Figura 4.16: Resultados del análisis AFM del módulo de Young de las fibras de PVDF.

En el anexo B.1 se puede observar las imágenes AFM del mapeo del trabajo y la fuerza máxima obtenidas de las fibras de PVDF.

4.2.2.2. PVDF - ZnO

La figura 4.17 muestra la imagen AFM de la topografía las fibras de PVDF - ZnO:

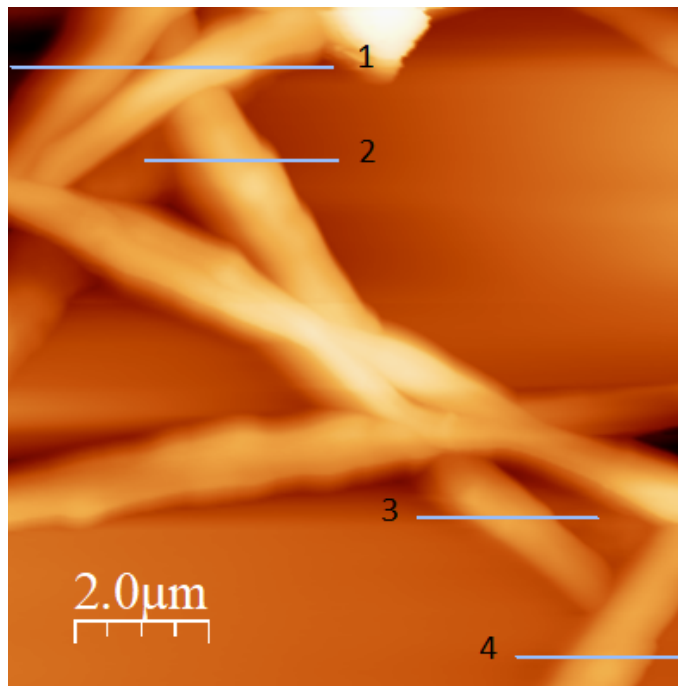
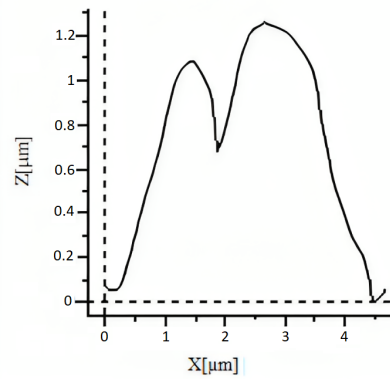
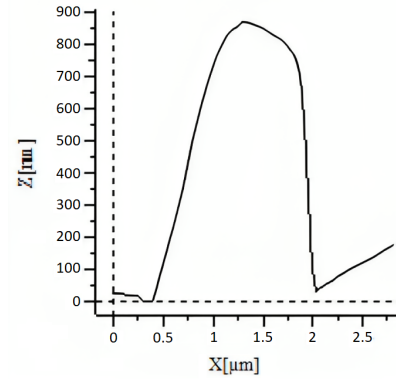


Figura 4.17: Imagen AFM de la topografía las fibras de PVDF - ZnO

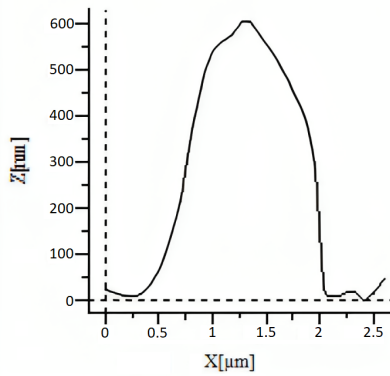
El perfil de rugosidad topográfico de cada una de las mediciones se muestra en la figura 4.18:



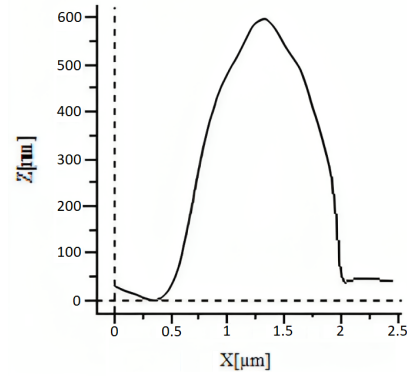
(a) Medición 1.



(b) Medición 2.



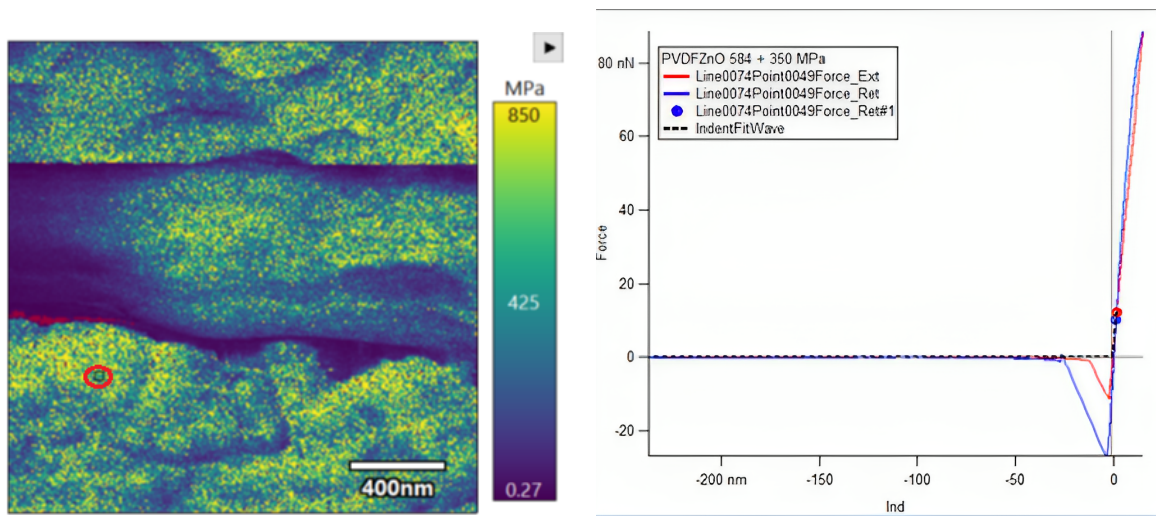
(c) Medición 3.



(d) Medición 4.

Figura 4.18: Perfiles de rugosidad de la muestra.

Los resultados del módulo de Young se muestran en la figura 4.19:



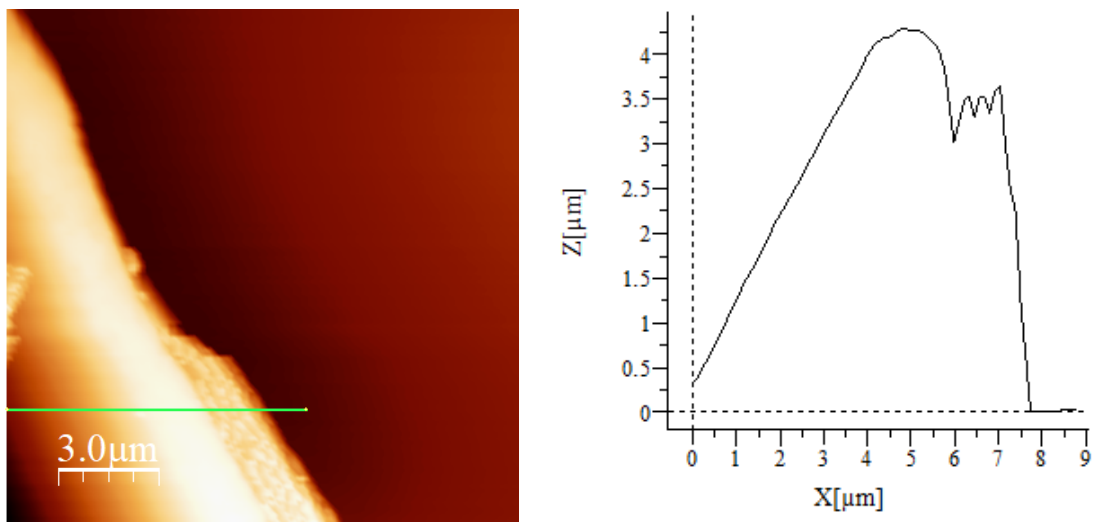
(a) Imagen AFM de la distribución del módulo de Young de las fibras.

(b) Curva de fuerza versus indentación (zona círculo rojo).

Figura 4.19: Resultados del análisis AFM del módulo de Young de las fibras de PVDF - ZnO.

4.2.2.3. PVDF - ZnO con 5% de Y

La figura 4.20 muestra los resultados del análisis topográfico realizado a la muestra de PVDF - ZnO con 5% de Y:

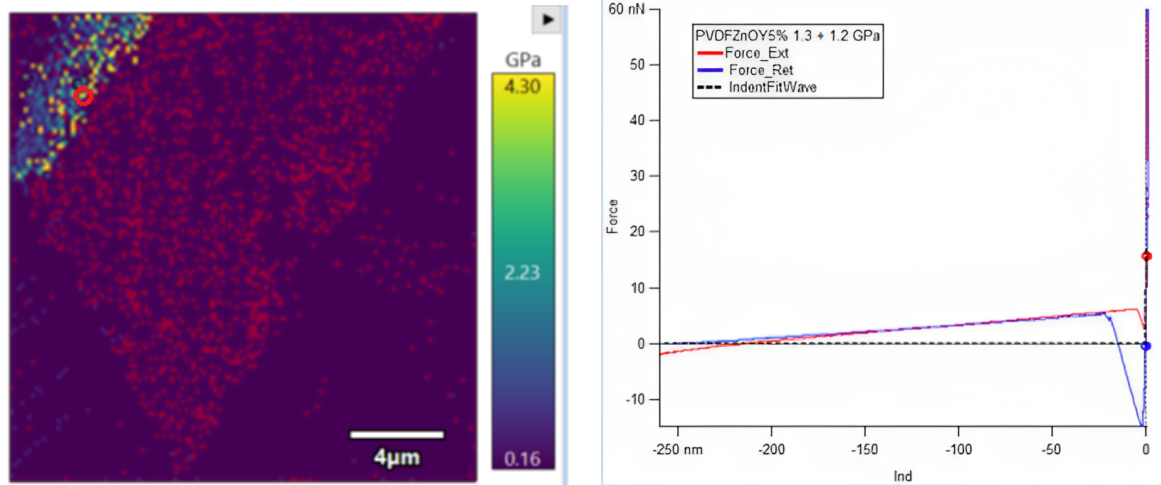


(a) Imagen representativa AFM de la topografía de las fibras.

(b) Perfil de rugosidad de la muestra.

Figura 4.20: Resultados del estudio topográfico realizado en AFM sobre la muestra de PVDF -ZnO con 5% de Y.

Los resultados del módulo de Young se muestran en la figura 4.21:



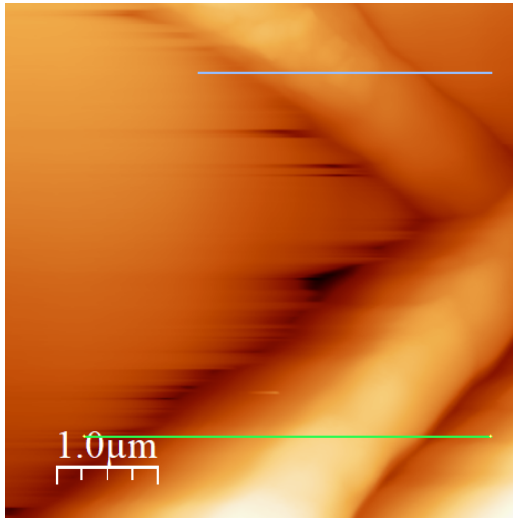
(a) Imagen AFM de la distribución del módulo de Young de las fibras.

(b) Curva de fuerza versus indentación (zona círculo rojo).

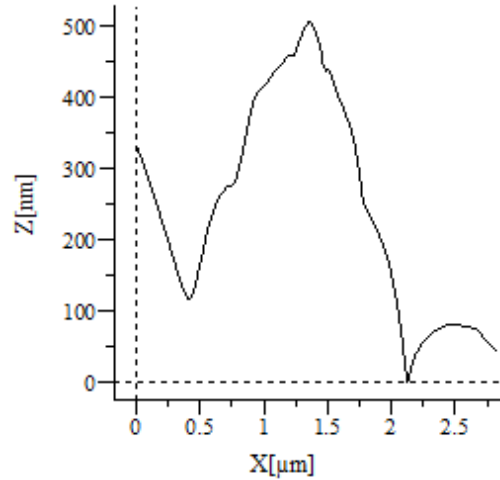
Figura 4.21: Resultados del análisis AFM del módulo de Young de las fibras de PVDF - ZnO con 5% de Y.

4.2.2.4. PVDF - ZnO con 10% de Y

La figura 4.22 muestra los resultados del análisis topográfico realizado a la muestra de PVDF – ZnO con 10% de Y:



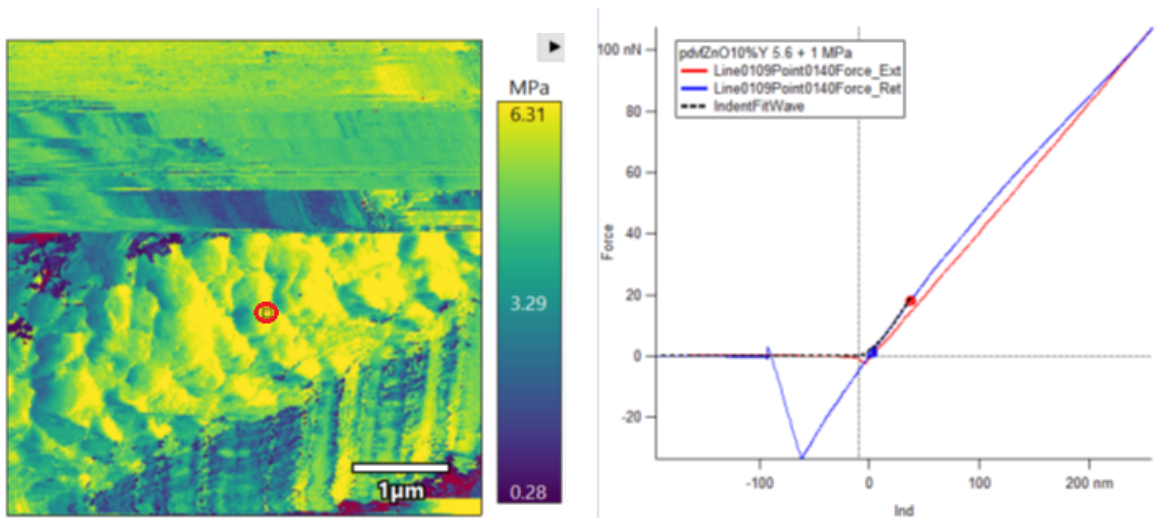
(a) Imagen representativa AFM de la topografía de las fibras.



(b) Perfil de rugosidad de la muestra (línea celeste).

Figura 4.22: Resultados del estudio topográfico realizado en AFM sobre la muestra de PVDF -ZnO con 10% de Y.

Los resultados del módulo de Young se muestran en la figura 4.23:



(a) Imagen AFM de la distribución del módulo de Young de las fibras.

(b) Curva de fuerza versus indentación (zona círculo rojo).

Figura 4.23: Resultados del análisis AFM del módulo de Young de las fibras de PVDF - ZnO con 10% de Y.

4.3. Caracterización eléctrica de los nanogeneradores

A continuación, se presentan los resultados de medir la respuesta eléctrica de salida de los nanogeneradores (expresado en el voltaje de salida), para los dispositivos que utilizan el compuesto dieléctrico fabricado con el método de electrohilado y fundición de solución.

4.3.1. Nanogeneradores fabricados a partir de compuesto de electrohilado

La figura 4.24 muestra la comparación de la respuesta eléctrica de salida medida en ambos lados de cada nanogenerador, cuando se aplica la carga en el centro del dispositivo.

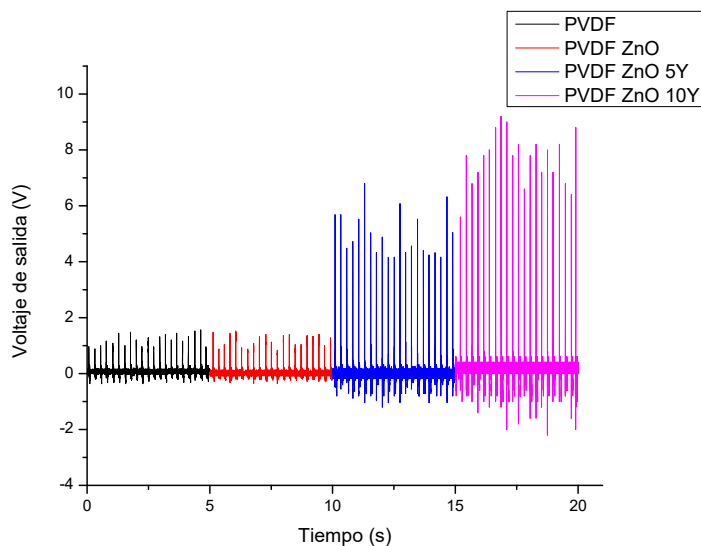


Figura 4.24: Voltaje de salida de nanogeneradores fabricados vía electrohilado.

En el anexo C se encuentran disponibles los gráficos de la respuesta eléctrica de cada nanogenerador, cuando se aplica la carga sobre los cuatro cuadrantes considerados para las mediciones.

4.3.2. Nanogeneradores fabricados a partir de compuesto de fundición de solución

La figura 4.25 muestra la comparación de la respuesta eléctrica de salida medida en ambas caras de cada nanogenerador, cuando se aplica la carga en el centro del dispositivo.

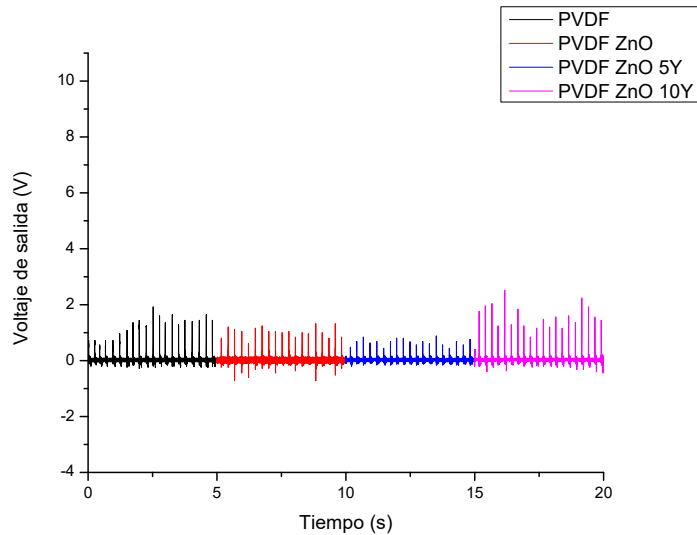


Figura 4.25: Voltaje de salida de nanogeneradores fabricados vía fundición de solución.

En el anexo D se encuentran disponibles los gráficos de la respuesta eléctrica de cada nanogenerador, cuando se aplica la carga sobre los cuatro cuadrantes considerados para las mediciones.

4.4. Simulación numérica de esfuerzos mecánicos

4.4.1. Validación

La figura 4.26 muestra el resultado de la simulación mecánica obtenido en el caso de la matriz de PVDF sin inclusiones, donde se considera el desplazamiento impuesto de 0,128 [nm].

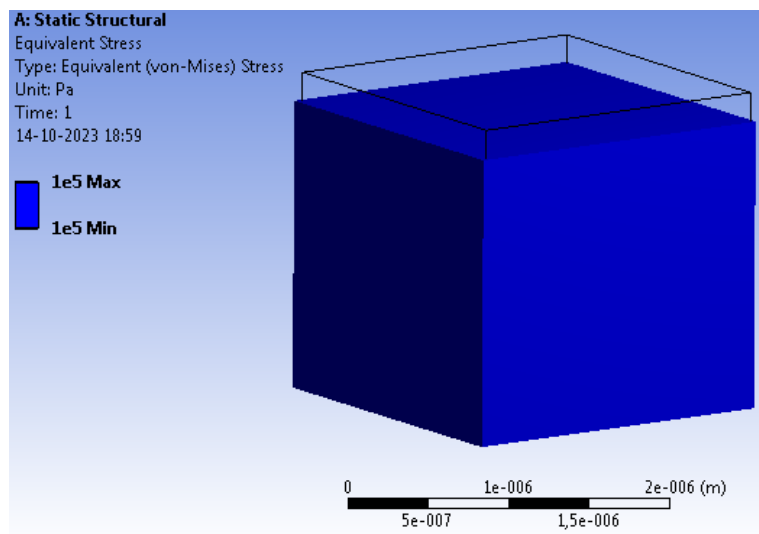


Figura 4.26: Resultados de simulación mecánica para PVDF sin inclusiones.

Así mismo, se calcula el error porcentual del modelo de PVDF con geometría cilíndrica de

ZnO para las 4 secciones consideradas, tanto para los esfuerzos de Von Mises como los esfuerzos normales (tablas 4.3 y 4.4).

Tabla 4.3: Error porcentual, esfuerzos de Von Mises.

tamaño	cilindro interno	cilindro externo	cara interna	cara externa
5	22.525 %	2.047 %	427.102 %	9.009 %
4	0.009 %	0.014 %	0.013 %	4.160 %
3	0.063 %	0.044 %	0.027 %	1.645 %
2	0.001 %	0.008 %	0.193 %	1.269 %
1	-	-	-	-

Tabla 4.4: Error porcentual, esfuerzos normales.

tamaño	cilindro interno	cilindro externo	cara interna	cara externa
5	133.997 %	18.899 %	4610.509 %	13.787 %
4	1.184 %	1.922 %	0.360 %	5.971 %
3	0.313 %	0.397 %	0.192 %	2.990 %
2	0.399 %	0.632 %	0.191 %	2.051 %
1	-	-	-	-

Los tamaños considerados son los mostrados en la tabla 3.5. Se observa que el error porcentual es menor a un 5 %.

4.4.2. ZnO cilíndrico

Las figuras 4.27 y 4.28 muestran la distribución de esfuerzos de Von Mises y normales respectivamente, obtenida con el modelo de ZnO circunferencial.

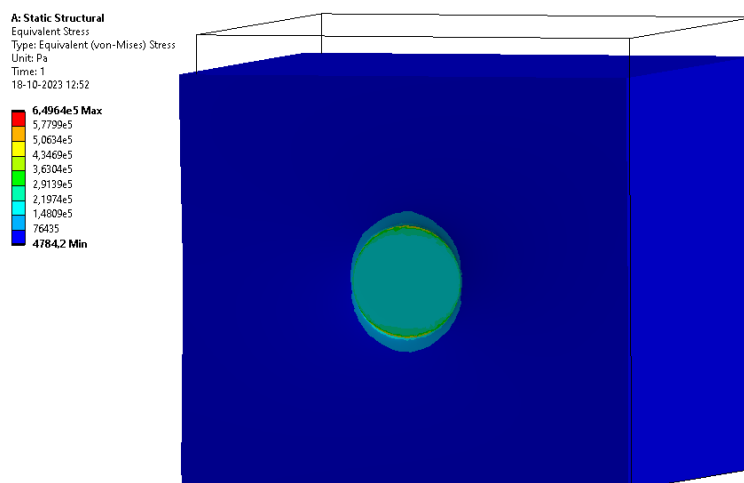


Figura 4.27: Distribución de esfuerzos de Von Mises de PVDF con ZnO de morfología circunferencial.

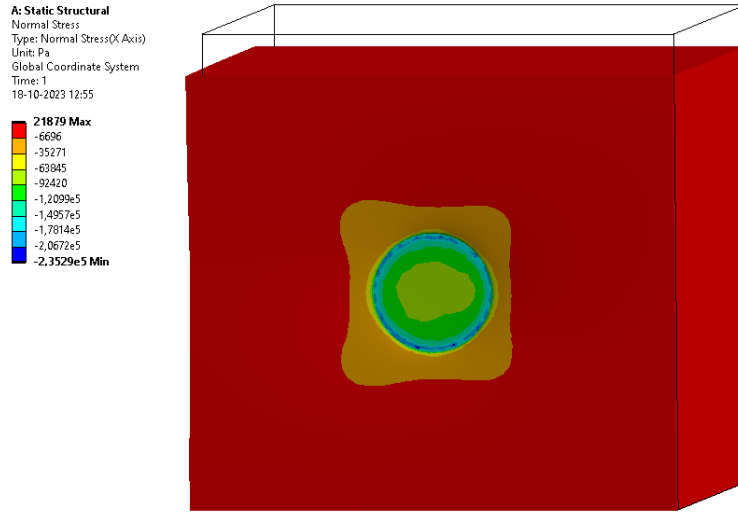


Figura 4.28: Distribución de esfuerzos normales de PVDF con ZnO de morfología circunferencial.

4.4.3. ZnO hexagonal

Las figuras 4.29 y 4.30 muestran la distribución de esfuerzos de Von Mises y normales respectivamente, de una de las orientaciones consideradas para el modelo de ZnO hexagonal (Ver figura 3.21):

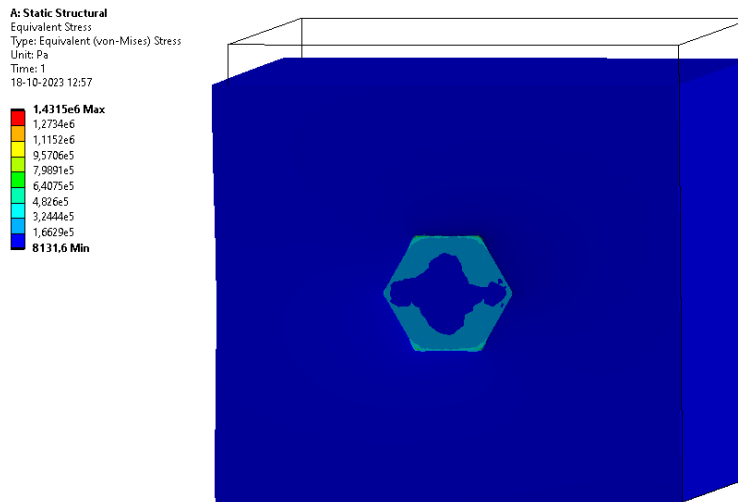


Figura 4.29: Distribución de esfuerzos de Von Mises de PVDF con ZnO de morfología hexagonal, orientación 1.

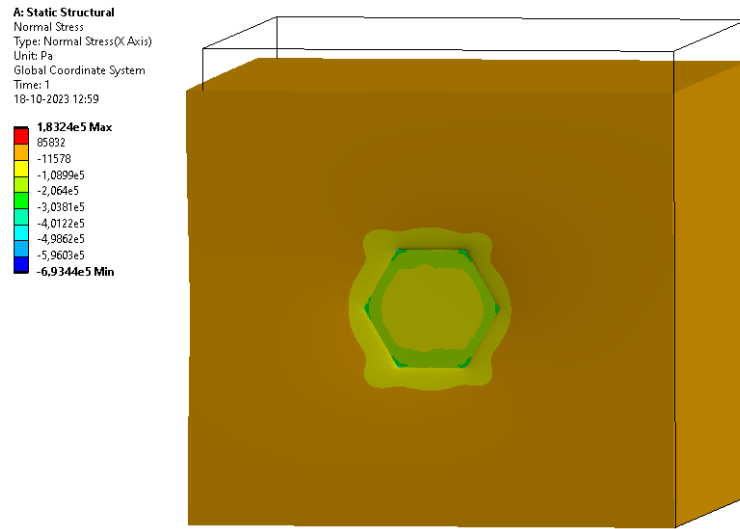


Figura 4.30: Distribución de esfuerzos normales de PVDF con ZnO de morfología hexagonal, orientación 1.

Así mismo, las figuras figuras 4.31 y 4.32 muestran los resultados obtenidos considerando la segunda orientación:

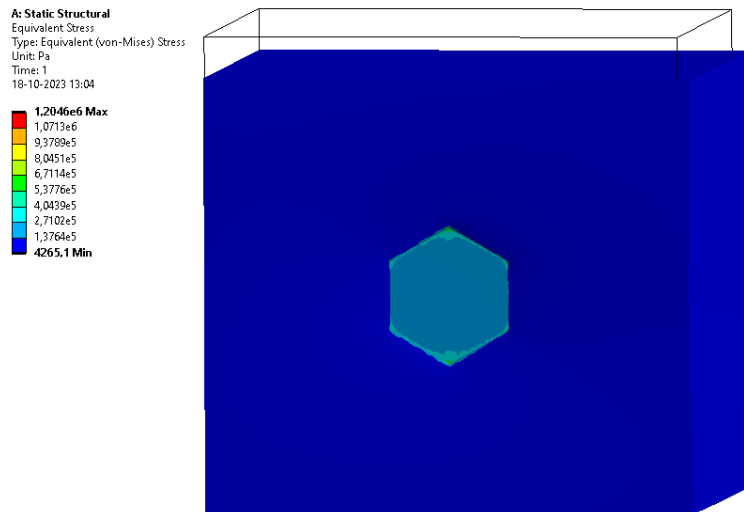


Figura 4.31: Distribución de esfuerzos de Von Mises de PVDF con ZnO de morfología hexagonal, orientación 2.

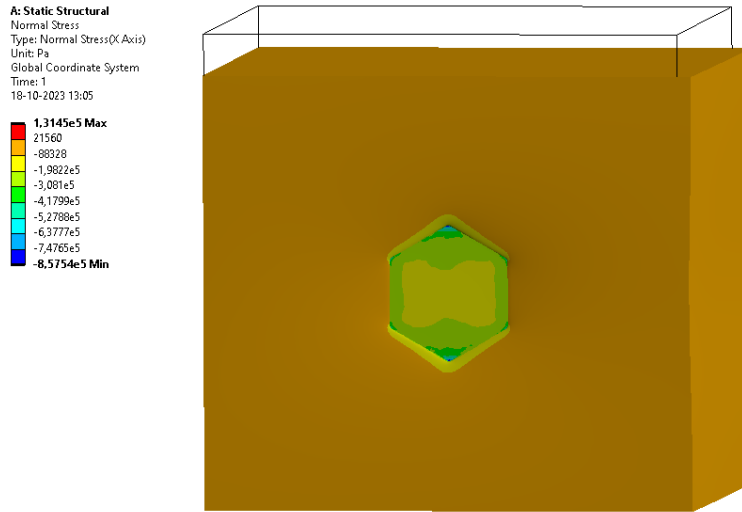


Figura 4.32: Distribución de esfuerzos normales de PVDF con ZnO de morfología hexagonal, orientación 2.

4.5. Simulación numérica piezoeléctrica

4.5.1. Validación

La tabla 4.5 muestra el error porcentual obtenido al refinar la malla para las distintas zonas consideradas.

Tabla 4.5: Error porcentual, voltaje de salida.

Size(10^{-8} m)	4.3923	3.993	3.63	3.3
X0	10.1 %	0.0 %	0.0 %	1.4 %
X1	10.1 %	0.0 %	0.0 %	1.4 %
Y0	4.3 %	0.0 %	0.0 %	1.2 %
Y1	9.0 %	0.0 %	0.0 %	1.5 %
Y2	41.2 %	5.9 %	5.9 %	5.9 %
Y3	9.0 %	1.5 %	0.0 %	1.5 %

Las coordenadas consideradas en cada caso son las presentadas en la sección de metodología.

4.5.2. PVDF puro

La figura 4.33 muestra el desplazamiento en la dirección del eje X e Y, obtenidos de la simulación piezoeléctrica con el modelo de PVDF puro:

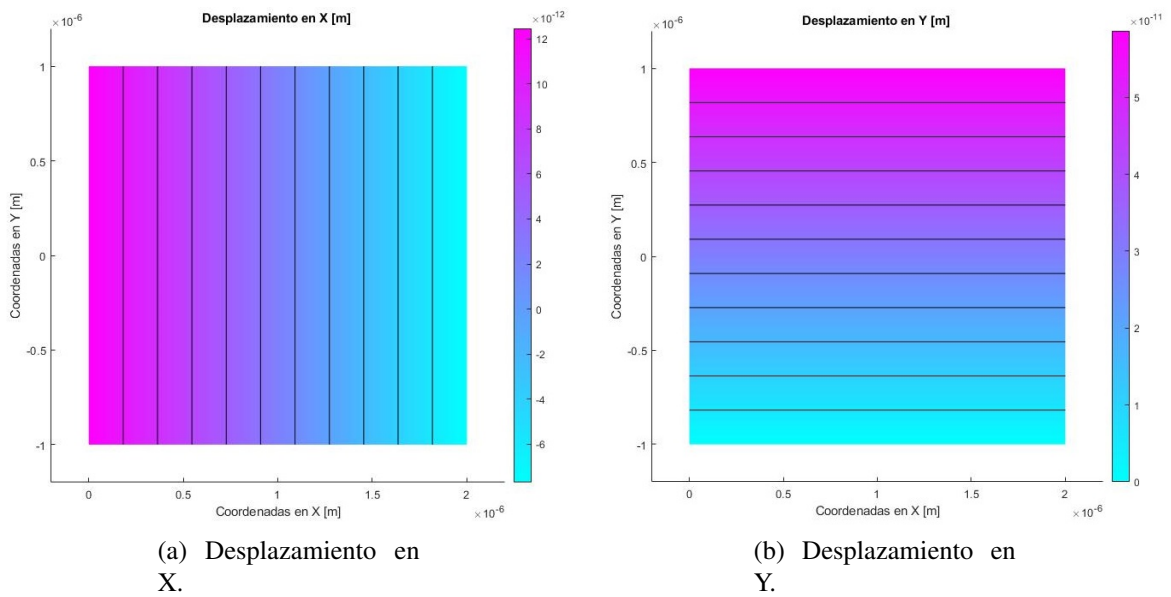


Figura 4.33: Distribución de desplazamientos en las direcciones X e Y, PVDF puro.

La figura 4.34 muestra la respuesta eléctrica obtenida con este modelo:

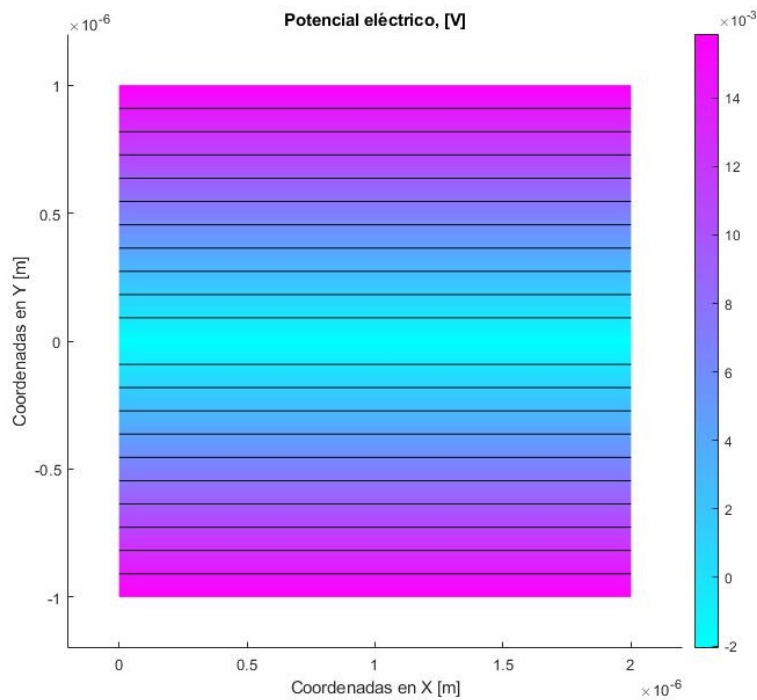


Figura 4.34: Distribución de voltaje modelo PVDF puro.

4.5.3. ZnO circunferencial

La figura 4.35 muestra la respuesta eléctrica obtenida con este modelo:

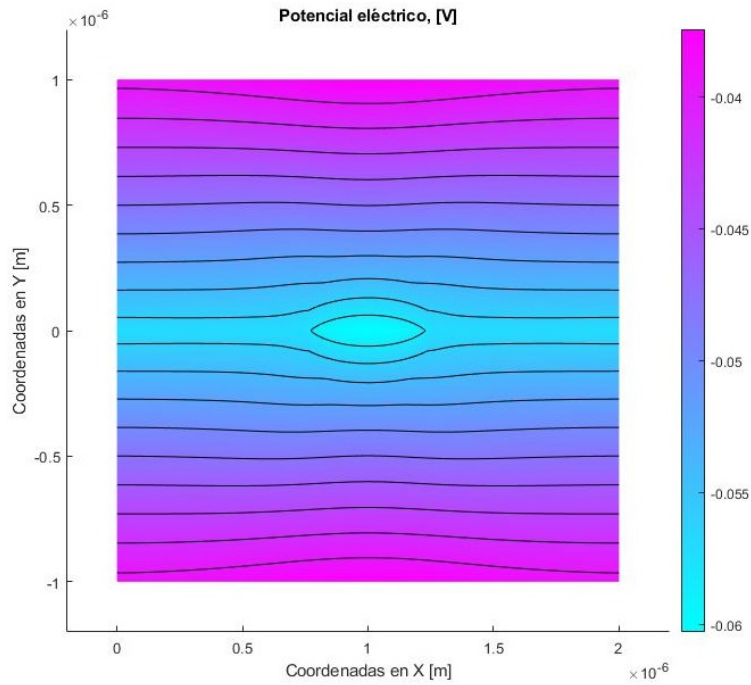
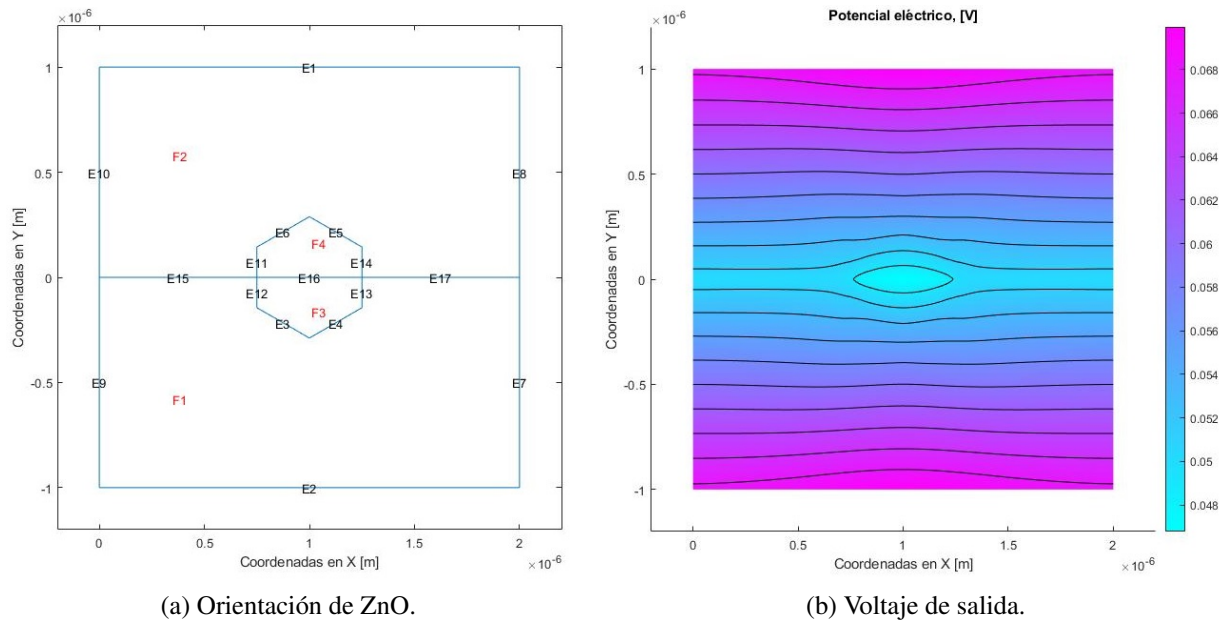


Figura 4.35: Distribución de voltaje de PVDF con ZnO de morfología circunferencial.

4.5.4. ZnO hexagonal

La figura 4.36 muestra la respuesta eléctrica obtenida para el caso de ZnO con morfología hexagonal, bajo la primera orientación. Se muestra nuevamente la geometría utilizada como referencia:



(a) Orientación de ZnO.

(b) Voltaje de salida.

Figura 4.36: Distribución de voltaje de PVDF con ZnO de morfología hexagonal, orientación 1.

Así mismo, se muestra la respuesta eléctrica obtenida con el ZnO hexagonal, usando la segunda orientación propuesta:

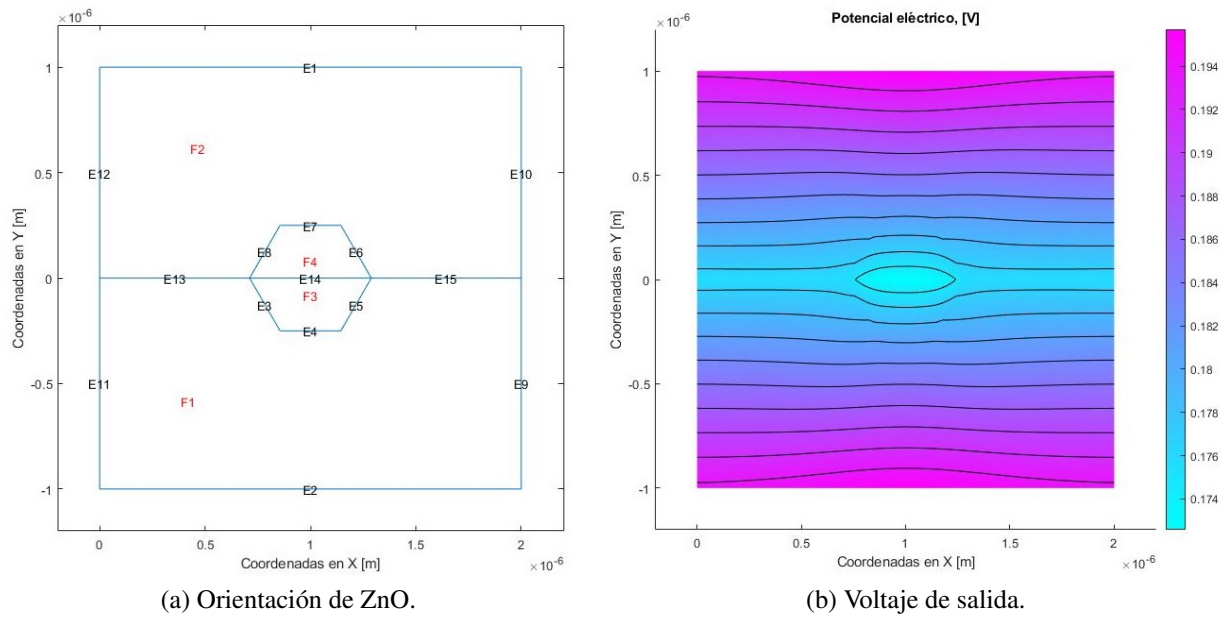


Figura 4.37: Distribución de voltaje de PVDF con ZnO de morfología hexagonal, orientación 2.

El desplazamiento en las direcciones X e Y de ambos modelos hexagonales así como el circunferencial se encuentra disponible en el anexo G.

Capítulo 5

Análisis y Discusión de Resultados

5.1. Caracterización estructural

La micrografía SEM de los nanocristales de ZnO puro se muestran en la figura 4.1.a. Se observa una estructura de varilla hexagonal terminada en punta aglomeradas en forma de árbol. Esta estructura hexagonal también es reportada en el trabajo de Nidhi Sinha et. al., donde se utilizan otros compuestos precursores para la síntesis de los polvos de ZnO ($ZnCl_2$, $NaOH$, $YCl_3 \cdot 6H_2O$ y C_2H_5OH) [10].

La figura 4.1.b muestra una distribución estadística del diámetro de las nanopartículas de ZnO puro, donde se puede inferir que el diámetro de las nanopartículas varía en torno a los 159 [nm]. Sin embargo, al dopar al ZnO con Y, se observa un cambio importante en la morfología de los polvos sintetizados, como se aprecia en las figuras 4.2.a y 4.3.a que muestran la micrografía SEM de las nanopartículas de ZnO dopado con Y en un 5% y 10% en peso, respectivamente. En estas imágenes se puede observar a las nanopartículas de Y incrustadas a lo largo de las nanobarras de ZnO las cuales mantienen su estructura hexagonal con un aumento del diámetro de las varillas. Dicho aumento se puede corroborar al observar la distribución estadística del diámetro de las nanobarras en la figura 4.2.b para el caso del ZnO dopado en un 5% de Y, y la figura 4.3.b en el caso de un 10% de dopaje, donde se puede inferir que el diámetro de los polvos dopados a un 5% varía en torno a los 245 [nm], mientras que el diámetro de los polvos dopados en un 10% varía entorno a los 341 [nm], lo que equivale a un aumento del 54% y 114% para los dopajes de 5% y 10%, respectivamente. Además, se observa un aplanamiento en la forma de las aglomeraciones de las varillas, donde ya no se observa la estructura en forma de árbol que se aprecia en el caso del ZnO puro.

Este aumento en el diámetro de las nanobarras de ZnO al ser dopadas con Y que se observa en los resultados descritos, se puede deber a que la inclusión de partículas de Y en la matriz de ZnO que posee un radio atómico superior a los otros dos elementos ($Y = 180$ [pm], $Zn = 139$ [pm] y $O = 60$ [pm]) conlleva a una expansión en la red cristalina del cerámico que disminuye la densidad de los planos que forman el cristal, aumentando así el volumen que ocupa el material y consecuentemente, el diámetro de las varillas.

Los resultados de la dispersión de energía de rayos X (EDS) para los distintos polvos de ZnO sintetizados, se presentan en la figura 4.4. Aquí, se determina la composición química presente en cada material, donde se confirma la presencia de Cinc (Zn), Oxígeno (O) e Itrio (Y), según corresponda.

Los patrones de XRD de los distintos polvos de ZnO se comparan en la figura 4.5. En particular, en la figura 4.5.a se puede observar que todos los peaks de intensidad de los patrones XRD en los tres tipos de polvos sintetizados coinciden con el patrón XRD estándar del ZnO en la fase Wurtzita hexagonal según se muestra en el patrón standard JCPDS card No. 36-1451 [31]. Además, no se observaron peaks adicionales en los resultados de los polvos con dopantes, lo que sugiere la ausencia de óxidos de Y u otros compuestos. Por otra parte, la figura 4.5.b muestra una imagen ampliada de los peaks de los patrones XRD, donde se observa una disminución en la intensidad de los planos cristalinos y un ensanchamiento de estos peaks de difracción a medida que se aumenta el porcentaje en peso de Y en la matriz de ZnO. Esto indica que la inclusión de Y como dopante en el ZnO se realizó de manera exitosa, tal como reporta Nidhi Sinha et. al. en su trabajo [10]. Considerando además, que los resultados EDS de los polvos de ZnO dopados en un 5 % y 10 % de Y no mostraron otro elemento presente en el material, se refuerza la hipótesis de que los iones de Y se incorporaron en la matriz satisfactoriamente.

Con respecto a la micrografía SEM de las nanofibras compuestas de PVDF y polvos de ZnO fabricadas por el método de electrohilado, la figura 4.6.a muestra el caso de las fibras de PVDF reforzadas con ZnO sin dopaje, con diferentes diámetros y orientadas de manera aleatoria. Además, se observan pequeñas aglomeraciones de material distribuidas a lo largo de las nanofibras, lo que podría tratarse de las inclusiones de ZnO dentro del PVDF. Al comparar estos resultados con los observados en las nanofibras de PVDF y ZnO dopado con 5 % y 10 % de Y (figuras 4.7.a y 4.8.a) se observa una menor cantidad de aglomeraciones y una mayor homogeneidad entre las nanofibras en comparación con el compuesto de PVDF – ZnO sin dopaje.

La figura 4.6.b muestra la distribución estadística del diámetro de las fibras de PVDF – ZnO, en donde se puede inferir que el diámetro varía en torno a 2,11 [μm]. En cambio, las figuras 4.7.b y 4.8.b que muestran la distribución estadística del diámetro de las fibras para los compuestos de PVDF dopado en un con 5 % y 10 % de Y, respectivamente, presentan una tendencia a la disminución del diámetro promedio de las fibras, con un valor de 2,06 [μm] cuando se dopa en un 5 % de Y, y 1,63 [μm] cuando se dopa en un 10 %, siendo más evidente dicha disminución en este último caso (10 % de dopaje de Y), llegando a ser un 23 % menor al diámetro de las nanofibras de PVDF – ZnO sin dopaje. Esta disminución del diámetro es similar a la reportada por M. Kumar y P. Kumari en su trabajo, en donde utiliza ZnO y TiO_2 para reforzar las nanofibras del copolímero P(VDF – TrFE) [27].

Analizando estos resultados, la disminución del diámetro medio de las fibras y la apariencia más homogénea que presentan las nanofibras reforzadas con ZnO dopado con 5 % y 10 % de Y, se puede deber a que el aumento en la cantidad de Y presente en el material favorece la conductividad de la solución y por lo tanto disminuye la viscosidad de la solución cuando es sintetizada por el método

de electrohilado. Sin embargo, dado que solo se cuenta con tres muestras diferentes para comparar, no es posible obtener un resultado concluyente, por lo que se debe verificar esta correlación entre la cantidad de Y presente en las nanofibras de PVDF – ZnO y el diámetro medio resultante, analizando más muestras con diferentes proporciones.

La figura 4.9 muestra los resultados EDS obtenidos para la composición química de las nanofibras con los diferentes porcentajes de dopaje de Y. Con esta caracterización, se confirma la presencia de Cinc (Zn), Oxígeno (O), Carbono (C), Flúor (F) e Itrio (Y) según corresponda, donde el Zn y el O (e Y como dopante) están asociados al compuesto inorgánico, mientras que el C y el F corresponden a los elementos característicos del PVDF.

Los patrones XRD de las nanofibras de PVDF y polvos de ZnO se muestran en la figura 4.10. En particular, la figura 4.10.a compara los ángulos donde se ubican los peaks de intensidad en los patrones XRD de cada compuesto sintetizado. Los peaks ubicados aproximadamente en los ángulos 32° , 34° y 36° corresponden a los peaks de difracción del ZnO dopado con las diferentes proporciones de Y. Por otro lado, el peak elevado ubicado en los $20,6^\circ$ (ver figura 4.10.b) corresponde al plano cristalino de la fase β (planos (110) / (200)), mientras que el peak ubicado a la izquierda del plano cristalino β aproximadamente en el ángulo $20,3^\circ$ corresponde a la fase α (plano (110)), tal como lo reporta Juan Yi et. al. en su trabajo donde utiliza diferentes proporciones de ZnO dopado en un 5 mol % (sin variar la cantidad de dopante) y cuyo diagrama presentado se puede observar en la figura 2.9 [14].

Lo mismo ocurre para la figura 4.11.a donde se comparan los resultados obtenidos del análisis XRD para los compuesto sintetizados mediante la ruta química, mientras que la imagen 4.11.b muestra una sección ampliada de los patrones XRD, correspondiente a los ángulos donde se encuentran los peaks de intensidad de las fases α y β del PVDF.

Estos resultados del análisis XRD de las muestras de electrohilado se comparan en la tabla 4.2, donde se observa que la diferencia entre los peaks de intensidad de los patrones XRD de las fases α y β es cercano a 200 [A.U.], siendo mayor la intensidad de la fase β para el caso del PVDF – ZnO con 10% de Y, lo que indica que hay una cantidad similar de ambas fases presentes en el material y un contenido mayor de la fase cristalina β en el PVDF – ZnO con 10% de Y. Por el contrario, la tabla 4.1 muestra que en los compuestos fabricados por fundición de solución, la intensidad en el ángulo correspondiente a la fase α es siempre mayor que en la fase β , con una diferencia cercana a 1000 [A.U.], lo que indica que en estos compuestos de PVDF siempre predomina el contenido de fase α sobre la fase β . Además, se observa que la diferencia aumenta a medida que se añade más material a la matriz de PVDF, siendo la diferencia mayor el caso de PVDF – ZnO con 10% de Y.

5.2. Caracterización mecánica

La figura 4.12 muestra los resultados de los ensayos de tracción realizados a los cuatro compuestos sintetizados por el método de fundición de solución. Cada curva representa el promedio de los resultados obtenidos entre los cuatro ensayos realizados para cada uno de los compuestos. Se observa un comportamiento muy similar entre todas las muestras, siendo el PVDF – ZnO dopado con un 5% de Y el material que presenta el mayor porcentaje de elongación. También se observa que el PVDF – ZnO y el PVDF – ZnO con 10% de Y presentan los mayores esfuerzos máximos registrados, siendo el PVDF – ZnO el que muestra un porcentaje de elongación mayor entre ambos.

La figura 4.13 compara la región elástica de las cuatro muestras analizadas aplicando la corrección lineal en esta zona según lo indicado en la norma ASTM D638-14 [33]. Aquí, se puede apreciar la diferencia entre las pendientes de cada curva, siendo el PVDF puro el material que presenta la menor pendiente. La figura 4.14 muestra los módulos de Young promedio obtenidos a partir de esta región elástica, junto a la desviación estándar que presenta cada una de las mediciones, donde se observa que el PVDF presenta el menor módulo elástico (782,67 [MPa]) y la mayor desviación estándar en los resultados (168,69 [MPa]) que indica una menor homogeneidad entre las muestras fabricadas. Por otro lado, la muestra de PVDF - ZnO con 5% de Y presenta el módulo de Young más alto (930,67 [MPa]) y la menor desviación en los resultados obtenidos (53,19 [MPa]).

Los resultados de los ensayos de tracción y en particular, el aumento en el módulo de Young cuando se agrega ZnO dopado con Y a la matriz de PVDF, se explica debido a que este material refuerza la estructura del PVDF al ser un material más rígido en comparación con el polímero, evitando que la matriz de PVDF se deforme con facilidad y aumentando el esfuerzo máximo que soporta antes de la fractura. En cambio, cuando se dopa el ZnO con 10% de Y, aumenta la cantidad de Y presente en el material, lo que incrementa el diámetro medio de las nanobarras de ZnO, tal como se observa en la caracterización estructural del material, lo que podría llevar a una mayor distorsión en la red cristalina del PVDF, provocando que aumente la cantidad de defectos o dislocaciones en la red, causando que disminuya el módulo de elasticidad del compuesto.

Con respecto a las nanofibras fabricadas con el método de electrohilado, la figura 4.15 muestra los resultados de la topografía obtenidos con AFM para la muestra de PVDF puro. La figura 4.15.a muestra la imagen de una nanofibra de PVDF, donde la línea verde indica en donde se realiza la medición, mientras que la figura 4.15.b muestra los valores obtenidos, siendo el eje Y del gráfico la distancia en Z medida por el cantiléver y el eje X el desplazamiento que el cantiléver realiza durante la medición. Aquí, se observa que la altura máxima medida es de alrededor de 2,5 [μm], que es similar al diámetro de la nanofibra según los resultados obtenidos por SEM para el caso del PVDF - ZnO (ver figura 4.6).

Así mismo, las figuras 4.17 y 4.18 muestran los resultados de la topografía AFM de las nanofibras de PVDF – ZnO y las figuras 4.20 y 4.22 la topografía de las nanofibras de PVDF – ZnO con 5% y 10% de Y, respectivamente. En estas imágenes se observa una disminución en la altura

obtenida, a excepción del caso del PVDF – ZnO con 5 % de Y, en el que se obtiene un diámetro de aproximadamente 4,3 [μm]. En los otros dos casos, los diámetros disminuyen hasta los 600 [nm] para el PVDF – ZnO y 500 [nm] para el caso del PVDF – ZnO con 10 % de Y, lo que mantiene la hipótesis de los resultados obtenidos por microscopia SEM en relación a la disminución del diámetro medio a medida que se aumenta la cantidad de dopante.

En cuanto al módulo de Young de las nanofibras, la figura 4.16 muestra los resultados obtenidos por AFM del módulo elástico de PVDF puro. En particular, la figura 4.16.a muestra un mapeo del valor del módulo Young en las distintas zonas del material, donde se observa una variación que va entre los 10,9 [MPa] y 539 [MPa]. Así mismo, la figura 4.16.b muestra los valores del módulo elástico para una zona más pequeña encerrada en rojo (figura 4.16.a) donde se registra un promedio del módulo de Young de $193,4 \pm 88,3$ [MPa]. Este valor aumenta a medida que se añade ZnO y ZnO dopado con 5 % de Y, tal como se observa en las figuras 4.19 y 4.21, respectivamente. En el caso del PVDF – ZnO la figura 4.19.a muestra valores que van desde los 0,27 [MPa] hasta los 850 [MPa], mientras que en la zona encerrada en rojo se registra un valor promedio del módulo de Young de 584 ± 350 [MPa], y para el PVDF - ZnO con 5 % de Y, la figura 4.21.a muestra valores que van desde los 0,16 hasta los 4,3 [GPa], mientras que la figura 4.21.b presenta un valor promedio del módulo de Young en la zona indicada de $1,3 \pm 1,2$ [GPa].

Al analizar los resultados anteriores, se desprende que este aumento en el módulo de Young del material, al igual que en el caso anterior, se puede deber a que la inclusión del material más resistente refuerza a la matriz de PVDF lo que aumenta el rango elástico del material. Por otro lado, al comparar estos resultados con los obtenidos con las muestras sintetizadas por el método de fundición de solución, se observa que estos valores aumentan mucho más en comparación; en el caso de las muestras sintetizadas por la ruta química, el módulo elástico del PVDF – ZnO y el PVDF – ZnO con 5 % de Y aumentan un 15 % y 19 % comparados con el PVDF, respectivamente y el valor máximo del módulo de elasticidad obtenido es de 930,67 [MPa] (PVDF – ZnO con 5 % de Y); mientras que las fibras de PVDF – ZnO y PVDF – ZnO con 5 % de Y aumentan en promedio su módulo de Young un 203 % y un 6636 % comparados con el PVDF, respectivamente y el valor máximo obtenido es de 1,3 [GPa] (PVDF – ZnO con 5 % de Y). Esta diferencia, especialmente en los valores máximos del módulo de elasticidad, posiblemente se deba a que el método de electrohilado permite orientar a las partículas dentro de la red cristalina para crear el momento dipolar que permite la formación de la fase beta, lo que a su vez, refuerza aún más a la matriz de PVDF al disminuir la distorsión interna que se genera en la red debido a la inclusión del ZnO, tal como lo reporta Juan Yi et. al. en su estudio [14].

Finalmente, la figura 4.23.a muestra una disminución drástica en la distribución del módulo de Young a lo largo de la muestra, con valores que van desde los 0,28 a 6,31 [MPa], mientras que la figura 4.23.b muestra el mismo comportamiento en la zona estudiada, con un valor promedio del módulo de Young de $5,6 \pm 1$ [MPa]. Al tratarse de valores muy por debajo del obtenido para el PVDF puro (193,4 [MPa]), es claro que se trata de un error ocurrido durante la medición o a

un defecto en la matriz de las fibras, como una concentración inadecuada de material o alguna impureza presente, por lo que se sugiere repetir esta medición en otra zona del compuesto para obtener un resultado más confiable.

5.3. Caracterización eléctrica

La respuesta piezoeléctrica de salida de los nanogeneradores fabricados a partir de las distintas nanofibras sintetizadas por el método de electrohilado se muestra en la figura 4.24. La tensión de salida peak to peak es de 1,92 [V], 1,88 [V], 8 [V] y 11,4 [V] para los nanogeneradores fabricados a partir de PVDF, PVDF – ZnO, PVDF – ZnO con 5% de Y y PVDF – ZnO con 10% de Y, respectivamente. Se observa que el voltaje piezoeléctrico es aproximadamente 4,2 veces más grande cuando se añade a la matriz de PVDF el ZnO dopado con 5% de Y y aproximadamente 5,9 veces más grande cuando se añade ZnO dopado con 10% de Y.

Para identificar las causas de la mejora en el rendimiento piezoeléctrico, se comparan estos resultados con la respuesta piezoeléctrica de nanogeneradores fabricados a partir de compuestos dieléctricos sintetizados con el método de fundición de solución, utilizando las mismas proporciones de ZnO e Y sobre la matriz de PVDF. Estos resultados se muestran en la figura 4.25, donde se observa que los valores del voltaje de salida peak to peak varían entre 2,2 [V], 2,04 [V], 1,08 [V] y 2,96 [V] para los nanogeneradores fabricados a partir de PVDF, PVDF - ZnO, PVDF – ZnO con 5% de Y y PVDF – ZnO con 10% de Y, respectivamente. Se observa en particular, que en el caso del ZnO dopado con 10% de Y, la respuesta de salida aumenta 3,85 veces cuando se utilizan las nanofibras sintetizadas por electrohilado para fabricar los nanogeneradores, en comparación con el caso en el que se utiliza el compuesto sintetizado por fundición de solución.

El motivo principal del aumento en el desempeño del rendimiento piezoeléctrico de los nanogeneradores fabricados por las nanofibras de electrohilado en comparación con los que utilizan los compuestos sintetizados por fundición de solución, se debe a que la cantidad de fase β es mayor en las nanofibras, tal como quedó en evidencia en el análisis XRD, lo que genera un nivel de polarización mayor y por tanto, una mayor respuesta eléctrica de salida. Cabe destacar que este resultado ha sido reportado en múltiples trabajos anteriores [27], [14].

Adicionalmente, se mide la respuesta piezoeléctrica de los nanogeneradores aplicando la presión en distintas zonas del dispositivo, con el fin de determinar la homogeneidad en la respuesta de salida, como se observa en los anexos C y D. En particular, en los resultados del anexo C se observa una clara disminución en la respuesta piezoeléctrica de los nanogeneradores fabricados vía electrohilado, cuando se aplica la presión en una u otra cara, independiente de donde se aplique la carga, siendo el voltaje máximo peak to peak medido en la cara opuesta de 3,16 [V] para el PVDF – ZnO con 5% de Y (cuadrante 3) y 2,4 [V] para el PVDF – ZnO con 10% de Y (cuadrante 4), lo que implica una disminución en la respuesta de salida de un 60,5% y un 78,9%, respectivamente. Además, se observa que la respuesta de salida en el caso del PVDF – ZnO sin dopaje aumenta de 1,88 [V] a 2,8 [V] cuando se aplica la carga en el cuadrante 2 de la cara A en vez de en el centro

del nanogenerador.

En el anexo D se observa que la respuesta piezoeléctrica de los nanogeneradores fabricados con los compuesto dieléctricos de fundición de solución puede aumentar hasta 2,44 [V] (cuadrante 2, cara B), 2,16 [V] (cuadrante 2, cara A) y 3,16 [V] (cuadrante 1, cara A) para el PVDF, PVDF – ZnO con 5% de Y y PVDF – ZnO con 10% de Y, respectivamente, si se aplica la carga en la zona adecuada.

De los resultados anteriores, se deduce que esta diferencia en la respuesta eléctrica de salida de los nanogeneradores dependiendo del lugar en donde se aplique la carga, se puede deber a defectos o imperfecciones en la unión entre los electrodos y la capa dieléctrica intermedia, como pliegues o rugosidades que se forman en la capa de aluminio, O a una distribución no uniforme del material dieléctrico, lo que produce zonas en donde la carga no se transmite correctamente.

5.4. Simulaciones numéricas

El modelo de PVDF puro de la simulación mecánica muestra un esfuerzo de Von Mises uniforme de $1 \cdot 10^5$ [Pa], para un desplazamiento aplicado de 0,128 [nm], lo que es igual al resultado obtenido a través del cálculo analítico. Además, en las tablas 4.3 y 4.4, se muestra el análisis de convergencia realizado a la malla, donde se aprecia que el error máximo obtenido al refinar la malla es de 2,05 %, por lo que se considera que la malla es lo suficientemente convergente.

Los resultados del esfuerzo de Von Mises obtenidos para el modelo de ZnO cilíndrico muestran una distribución uniforme del esfuerzo en la matriz de PVDF con un valor cercano a $4,8 \cdot 10^3$ [Pa], siendo dos ordenes de magnitud menor que el obtenido para el caso de PVDF puro. Sin embargo, se observa una concentración de esfuerzos ubicada en la región de intersección entre la matriz de PVDF y el ZnO, especialmente en las zonas superior e inferior del ZnO que siguen la dirección de la deformación aplicada, llegando a un valor máximo de $6,5 \cdot 10^5$ [Pa], que no supera el esfuerzo de fluencia del PVDF (50 [MPa] aproximadamente), por lo que no se genera deformación plástica.

La distribución de esfuerzos normales presenta un comportamiento similar al descrito anteriormente, donde se tiene un esfuerzo máximo de $2,3 \cdot 10^5$ [Pa]. Los valores negativos mostrados se deben a los esfuerzos de acción y reacción presentes en la zona de intersección del material.

Para el modelo de ZnO hexagonal las figuras 4.29 y 4.31 muestran la distribución de esfuerzos de Von Mises para las dos orientaciones estudiadas, donde se observa el mismo comportamiento en la distribución de esfuerzos que se observa en el modelo cilíndrico, pero con una concentración de esfuerzos mayor que en el caso anterior, siendo los esfuerzos máximos de 1,4 [MPa] y 1,2 [MPa] para las orientaciones 1 y 2, respectivamente. Estos máximos se ubican en las esquinas que dan en la dirección en la que se aplica la deformación, y se deben a que al tener dimensiones más pequeñas que el resto del modelo se comportan como concentradores de esfuerzos. Sin embargo, estos esfuerzos siguen sin ser mayores que el esfuerzo de fluencia del PVDF, por lo que, considerando el desplazamiento externo aplicado, el material se encuentra dentro del rango de deformación elás-

tica. Por último, en las figuras 4.30 y 4.32 se observa que el esfuerzo normal mantiene la misma distribución anterior, con un aumento en los esfuerzos máximos registrados ($6,9 \cdot 10^5$ [Pa] y $8,6 \cdot 10^5$ [Pa] para las orientaciones 1 y 2, respectivamente).

Con respecto a la simulación piezoeléctrica, la tabla 4.5 presenta los resultados obtenidos en la validación de la malla, donde se observa que el error porcentual máximo es de 5,9% para la zona Y2. Sin embargo, como el error promedio es de 2,15%, se considera la malla lo suficientemente convergente.

La figura 4.33 muestra el desplazamiento obtenido en las direcciones X e Y, donde se observa que en ambos casos el desplazamiento es uniforme a lo largo de la matriz, como se espera de un modelo simétrico en ambas direcciones. Este comportamiento se repite en los otros modelos, como se puede apreciar en el anexo G.

La figura 4.34 muestra la distribución de voltaje obtenido para el caso del modelo de PVDF puro, donde se observa que los valores máximos del voltaje se encuentran en los extremos superior e inferior de la matriz con un valor de $14 \cdot 10^{-3}$ [V] y un valor de voltaje en el centro cercano a cero. En cambio, la figura 4.35 presenta la distribución de voltaje para el caso del modelo con ZnO circunferencial, donde se observa que el voltaje en los extremos superior e inferior de la matriz aumenta a 0,04 [V], mientras que el voltaje en el centro de la matriz deja de ser cero y toma un valor negativo de -0,06 [V]. Por otro lado, los modelos con ZnO hexagonal presentan una distribución de voltaje similar, pero con un cambio en el valor del voltaje tal como se muestra en las figuras 4.36 y 4.37 para las orientaciones 1 y 2, respectivamente. En el caso del modelo de ZnO hexagonal bajo la primera orientación, se observa un voltaje máximo en los extremos de 0,068 [V] y en el centro toma un valor positivo de 0,048 [V], mientras que cuando se considera la segunda orientación para el ZnO hexagonal, el voltaje máximo es de 0,194 [V] y en el centro es de 0,174 [V].

Al examinar estos resultados se desprende que, independientemente del modelo que se utilice, el añadir ZnO a la matriz de PVDF aumenta la respuesta piezoeléctrica de salida. Además, en el caso de los modelos hexagonales, se observa un aumento en el voltaje de salida cuando se utiliza la segunda orientación en vez de la primera, lo que sugiere que la respuesta piezoeléctrica depende de la orientación del material que se utilice como refuerzo, lo que puede deberse a que para desarrollar el modelo se consideran las propiedades piezoeléctricas como anisotrópicas, por lo que se incluyen los coeficientes piezoeléctricos d_{31} y d_{33} , lo que provoca que la respuesta eléctrica del ZnO hexagonal (no 100% simétrico) dependa de la orientación en donde se aplique la deformación. Este resultado es importante, ya que indica que podría existir una orientación óptima para los materiales que se utilicen para reforzar un material dieléctrico y así mejorar el rendimiento eléctrico de los nanogeneradores.

Capítulo 6

Trabajo futuro

Dado el enfoque integral que se propone en la presente investigación, existen múltiples formas de continuar este trabajo para profundizar y caracterizar más en detalle el comportamiento del material dieléctrico y los nanogeneradores. Un punto interesante, es identificar la cantidad óptima de ZnO como material de refuerzo y de Y como dopante que entreguen el mejor rendimiento eléctrico, ya que en este estudio se fija la cantidad de ZnO en la matriz de PVDF en un 10 % en peso y en el trabajo realizado por Yi Song [14], se fija la cantidad de Y como dopante del ZnO en un 5 % molar, por lo que un enfoque conjunto proporcionaría información relevante. Además, se puede expandir el alcance de esta investigación, estudiando otras características relevantes como las propiedades térmicas y el comportamiento del nanogenerador en respuesta a cargas cíclicas; o como varía el rendimiento mecánico y eléctrico del nanogenerador al añadir un segundo material a la matriz de PVDF que haya presentado un buen rendimiento piezoeléctrico al ser añadido a una matriz polimérica según lo reportado en la bibliografía, como por ejemplo, dióxido de titanio (TiO₂), litio (Li) o neodimio (Nd).

Por otro lado, en las simulaciones numéricas se puede ampliar el alcance, considerando cargas cíclicas para los esfuerzos mecánicos, analizando más orientaciones del ZnO dentro de la matriz de PVDF al considerar un modelo en 3D e identificando la posición del ZnO que genere el voltaje de salida más elevado o considerado un modelo de recolector de energía mecánica piezoeléctrico que integre los componentes electrónicos necesarios para aprovechar la energía recolectada, como por ejemplo, resistencias, rectificadores, capacitancias o baterías, realizando así un estudio que se oriente más a una aplicación real.

El propósito de estas investigaciones consiste en examinar las diversas opciones de materiales disponibles para la producción de nanogeneradores piezoeléctricos, y así determinar la alternativa más idónea para distintas aplicaciones. En este contexto, cualquier estudio orientado a ampliar el conocimiento existente y a identificar nuevas variables pertinentes para posicionar a los nanogeneradores de energía como una opción viable a gran escala se torna relevante y constituye una contribución significativa para el avance científico y el futuro tecnológico.

Capítulo 7

Conclusiones

Se logra cumplir con el objetivo general planteado en el presente trabajo, de caracterizar el comportamiento mecánico y estructural de nanocompuestos poliméricos dieléctricos con diferentes proporciones y métodos de fabricación y estudiar la respuesta eléctrica.

El análisis SEM de los polvos de ZnO muestra un aumento en el diámetro medio de las nanopartículas al incorporar Y en 5% y 10% en peso, lo que sugiere que se genera una distorsión en la red cristalina del ZnO debido a estas inclusiones.

Los resultados XRD muestran un aumento en el contenido de la fase β presente en el PVDF cuando se sintetizan los nanocompuestos a partir del método de electrohilado.

Los ensayos de tracción en los compuestos sintetizados por el método de fundición de solución y el análisis AFM para las nanofibras sintetizadas vía electrohilado, sugieren un aumento en el módulo de Young cuando se refuerza la matriz ZnO dopado con 0%, 5% y 10% en peso de Y. El máximo valor del módulo de Young medido corresponde a las nanofibras de PVDF – ZnO con 5% en peso de Y, con $E = 4,3$ [GPa].

Se obtiene un voltaje de salida máximo de 11,4 [V] con el nanogenerador basado en las nanofibras de PVDF – ZnO con 10% en peso de Y al aplicarle presión manual (tapping), debido al aumento en el contenido de fase β presente en el material.

Dados los resultados obtenidos en la caracterización mecánica y eléctrica, se infiere que las nanofibras sintetizadas por el método de electrohilado presentan un mayor rendimiento mecánico y eléctrico en comparación con los nanocompuestos fabricados por fundición de solución.

La simulación mecánica muestra un comportamiento homogéneo en la distribución de esfuerzos, siendo el modelo de ZnO hexagonal aquel que presenta los esfuerzos máximos debido a que las esquinas del ZnO actúan como concentradores de esfuerzos.

Los resultados de la simulación piezoeléctrica muestran un aumento en el voltaje de salida cuando se añade ZnO a la matriz de PVDF. El valor máximo del voltaje de salida se obtiene con el modelo de ZnO hexagonal en la segunda orientación con un valor de 0,194 [V].

Los resultados de la simulación piezoeléctrica con el modelo de ZnO hexagonal sugieren una dependencia del voltaje de salida con la orientación de ZnO dentro de la matriz de PVDF.

Este estudio caracteriza el compuesto de PVDF y ZnO dopado con Y de forma íntegra y abordando los aspectos fundamentales para identificar el rendimiento de este compuesto dieléctrico para la fabricación de nanogeneradores. Con esto, se busca ampliar el conocimiento existente para contribuir en la búsqueda de transformar a los nanogeneradores de energía mecánica en una opción viable para aplicaciones a gran escala.

Bibliografía

- [1] Song, Y., Mukasa, D., Zhang, H., & Gao, W. (2021). Self-Powered Wearable Biosensors. *Accounts of Materials Research*, 2(3), 184–197.
- [2] Wu, P., Chen, P., Xu, C., Wang, Q., Zhang, F., Yang, K., ... Luo, Z. (2022). Ultrasound-driven in vivo electrical stimulation based on biodegradable piezoelectric nanogenerators for enhancing and monitoring the nerve tissue repair. *Nano Energy*, 102.
- [3] SXu, Q., Wen, J., & Qin, Y. (2021, August 1). Development and outlook of high output piezoelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 86. Elsevier Ltd.
- [4] Yue, R., Ramaraj, S. G., Liu, H., Elamaran, D., Elamaran, V., Gupta, V., ... Liu, X. (2022, October 15). A review of flexible lead-free piezoelectric energy harvester. *Journal of Alloys and Compounds*, 918. Elsevier Ltd.
- [5] Aepuru, R., & Panda, H. S. (2016). Electric-Potential-Driven Pressure-Sensing Observation in New Hollow Radial ZnO and Their Heterostructure with Carbon. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(9), 4813–4823.
- [6] Tichý, J., Erhart, J., Kittinger, E., & Přívratká, J. (2010). Fundamentals of piezoelectric sensorics: Mechanical, dielectric, and thermodynamical properties of piezoelectric materials. *Fundamentals of Piezoelectric Sensorics: Mechanical, Dielectric, and Thermodynamical Properties of Piezoelectric Materials* (pp. 1–207). Springer Berlin Heidelberg.
- [7] Kaur, S., Sandhu, M., & Kaur, J. (2016). Dielectric Theory and Its Properties. *International Journal of Emerging Technologies in Engineering Research (IJETER)*, 4(3), 145–150.
- [8] *Mechanics of Materials*. 2011. Por Ferdinand P. Beer .^{et al}. 6^a ed. McGraw-Hill Science Engineering Math. 757p.
- [9] Hwang, Woo-Seok, and Hyun Chul Park. "Finite Element Modeling of Piezoelectric Sensors and Actuators..^AIAA Journal 31, no.5 (May 1993): 930-937.
- [10] Sinha, N., Goel, S., Joseph, A. J., Yadav, H., Batra, K., Gupta, M. K., & Kumar, B. (2018). Y-doped ZnO nanosheets: Gigantic piezoelectric response for an ultra-sensitive flexible piezoelectric nanogenerator. *Ceramics International*, 44(7), 8582–8590.
- [11] Eleazar Gándara Martínez. (2015). Síntesis y Caracterización de Heteroestructuras de Películas Delgadas de ZnO: Al/ZnS. Tesis para obtener la maestría en ciencias de la ingeniería mecánica con especialidad en materiales. Mexico. Universidad Autónoma de Nuevo León Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. 86p.

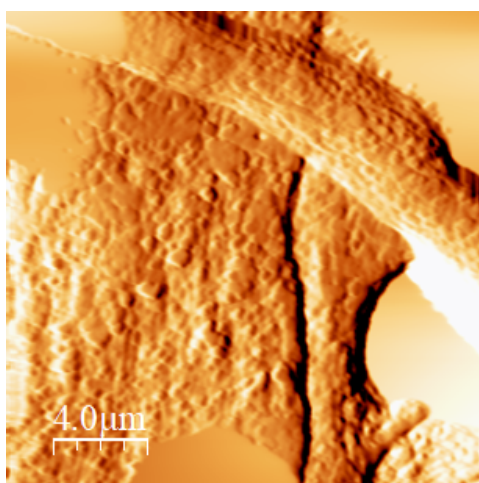
- [12] Parangusan, H., Ponnamma, D., & Al Ali Almaadeed, M. (2017). Flexible tri-layer piezoelectric nanogenerator based on PVDF-HFP/Ni-doped ZnO nanocomposites. *RSC Advances*, 7(79), 50156–50165.
- [13] Parangusan, H., Ponnamma, D., & Al-Maadeed, M. A. A. (2018). Stretchable Electrospun PVDF-HFP/Co-ZnO Nanofibers as Piezoelectric Nanogenerators. *Scientific Reports*, 8(1).
- [14] Yi, J., Song, Y., Cao, Z., Li, C., & Xiong, C. (2021). Gram-scale Y-doped ZnO and PVDF electrospun film for piezoelectric nanogenerators. *Composites Science and Technology*, 215.
- [15] Cheng, L. C., Brahma, S., Huang, J. L., & Liu, C. P. (2022). Enhanced piezoelectric coefficient and the piezoelectric nanogenerator output performance in Y-doped ZnO thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 146.
- [16] Das, R., Pattanayak, A. J., & Swain, S. K. (2018). Polymer nanocomposites for sensor devices. In *Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications: A volume in Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering* (pp. 206–216). University of Ottawa Press.
- [17] Bhattacharya, M., & Seong, W. J. (2012). Carbon Nanotube-Based Materials-Preparation, Biocompatibility, and Applications in Dentistry. In *Nanobiomaterials in Clinical Dentistry* (pp. 37–67). Elsevier Inc.
- [18] Long, Y. Z., Yan, X., Wang, X. X., Zhang, J., & Yu, M. (2019). Electrospinning: The Setup and Procedure. *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*, 21–52.
- [19] Nayak, R., Padhye, R., & Arnold, L. (2017). Melt-electrospinning of nanofibers. In *Electrospun Nanofibers* (pp. 11–40). Elsevier Inc.
- [20] Singh, A. K. (2016). Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles. In *Engineered Nanoparticles* (pp. 125–170). Elsevier.
- [21] Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2016). *Ciencia e ingeniería de materiales. Materials & Design* (Vol. 12, p. 1000).
- [22] Raja, P. B., Munusamy, K. R., Perumal, V., & Ibrahim, M. N. M. (2021). Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation. In *Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications* (pp. 57–83). Elsevier.
- [23] Sinha Ray, S. (2013). Techniques for characterizing the structure and properties of polymer nanocomposites. In *Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites* (pp. 74–88). Elsevier.
- [24] Saba, N., Jawaid, M., & Sultan, M. T. H. (2018). An overview of mechanical and physical testing of composite materials. In *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* (pp. 1–12). Elsevier.
- [25] American Society for Testing and Materials. (2018). ASTM D882-18: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM International. www.Astm.Org, (August), 1–12.
- [26] Veeralingam, S., & Badhulika, S. (2021, January 18). Bi2S3/PVDF/Ppy-Based Freestanding,

- Wearable, Transient Nanomembrane for Ultrasensitive Pressure, Strain, and Temperature Sensing. ACS Applied Bio Materials. American Chemical Society.
- [27] Kumar, M., & Kumari, P. (2023). Design and fabrication of self-powered flexible P(VDF-TrFE)/ZnO/TiO₂ fiber mats as nanogenerator for wearable applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 160.
- [28] Mishra, N., Krishna, B., Singh, R., & Das, K. (2017). Evaluation of Effective Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Properties of SU8/ZnO Nanocomposite for Vertically Integrated Nanogenerators Using Finite Element Method. *Journal of Nanomaterials*, 2017.
- [29] Jalili, M. A., Khosroshahi, Z., Kheirabadi, N. R., Karimzadeh, F., & Enayati, M. H. (2021). Green triboelectric nanogenerator based on waste polymers for electrophoretic deposition of titania nanoparticles. *Nano Energy*, 90.
- [30] Shanmugaratnam, S., Yogenthiran, E., Koodali, R., Ravirajan, P., Velauthapillai, D., & Shivatharsiny, Y. (2021). Recent progress and approaches on transition metal chalcogenides for hydrogen production. *Energies*, 14(24).
- [31] Chauhan, Jyotsna. (2019). Synthesis and Characterization Zinc , Nickel AND silver with different doping.
- [32] Patricia Norambuena. (2019). Efecto de nanopartículas de CuO/MFe₂O₄ (M: Co, Fe y Cu) en las propiedades mecánicas de películas de PVA/(CuO/MFe₂O₄). Memoria para optar al título de ingeniera civil mecánica. Santiago de Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y matemáticas, Departamento de Ingeniería Mecánica. 62p.
- [33] ASTM-D638-14. (2014). Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM Standards, 1–15.
- [34] Merck, 182702 - Sigma-Aldrich, Poly(vinylidene fluoride) [en línea] <<https://www.sigmaaldrich.com/CL/es/product/aldrich/182702>> [consulta: 23 septiembre 2023].
- [35] Fan, Z., & Lu, J. G. (2005). Zinc oxide nanostructures: Synthesis and properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(10), 1561–1573.
- [36] MatWeb, Overview of materials for Polyvinylidene fluoride (PVDF), Molded/Extruded [en línea] <<https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=a011f8ccf4b448a19246773a32085094&ckck=1>> [consulta: 23 septiembre 2023]
- [37] De Jong, M., Chen, W., Angsten, T., Jain, A., Notestine, R., Gamst, A., ... Asta, M. (2015). Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds. *Scientific Data*, 2.
- [38] S. Purushothaman, M. Tronco, B. Kottathodi, I. Royaud, M. Ponçot, N. Kalarikkal, S. Thomas, D. Rouxel. (2023). A review on electrospun PVDF-based nanocomposites: Recent trends and developments in energy harvesting and sensing applications. *Polymer*, Volume 283, 126179.
- [39] Fu, J. Y., Liu, P. Y., Cheng, J., Bhalla, A. S., & Guo, R. (2007). Optical measurement of the converse piezoelectric d₃₃ coefficients of bulk and microtubular zinc oxide crystals. *Applied Physics Letters*, 90(21).

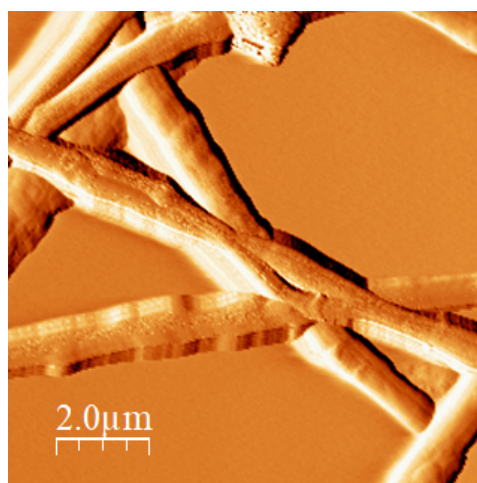
- [40] Abu Ali, T., Pilz, J., Schäffner, P., Kratzer, M., Teichert, C., Stadlober, B., & Coclite, A. M. (2020). Piezoelectric Properties of Zinc Oxide Thin Films Grown by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 217(21).
- [41] Arshad, A. N., Wahid, M. H. M., Rusop, M., Majid, W. H. A., Subban, R. H. Y., & Rozana, M. D. (2019). Dielectric and structural properties of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) filled with magnesium oxide nanofillers. *Journal of Nanomaterials*, 2019.
- [42] Mayberry, Grant and Harikumar, Parameswar. (2022). Dielectric Properties of Nanostructured ZnO Using Impedance Spectroscopy. APS March Meeting Abstracts, T00.292.
- [43] MathWorks, c Coefficient for specifyCoefficients [en línea] <<https://www.mathworks.com/help/pde/ug/c-coefficient-for-systems-for-specifycoefficients.html#bu5xabm-1>> [consulta: 25 octubre 2023].
- [44] MathWorks, Deflection of Piezoelectric Actuator [en línea] <<https://www.mathworks.com/help/pde/ug/deflection-of-a-piezoelectric-actuator.html>> [consulta: 25 octubre 2023].

Anexos

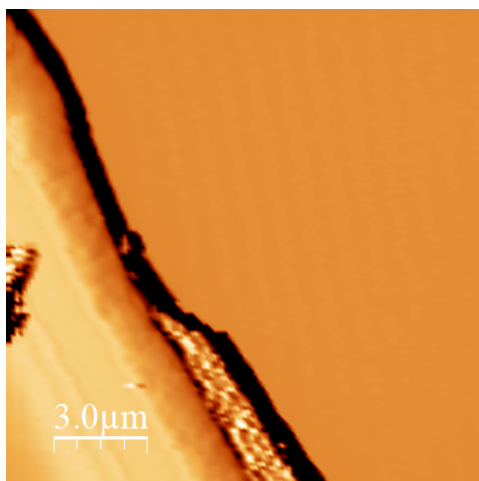
Anexo A. Imagen representativa AFM derivativa de la topografía de las fibras



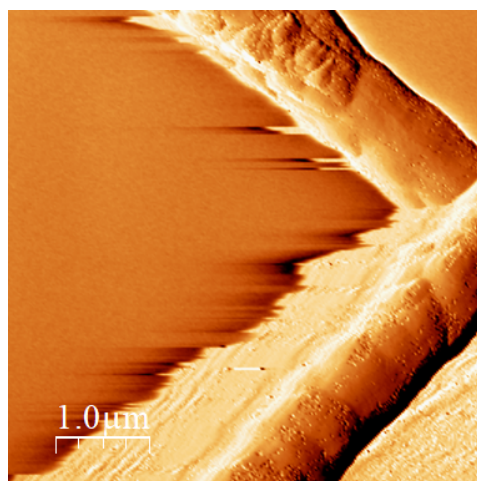
(a) Fibras de PVDF.



(b) Fibras de PVDF - ZnO.



(c) Fibras de PVDF - ZnO con 5% de Y.



(d) Fibras de PVDF - ZnO con 10% de Y.

Figura A.1: Imagen representativa AFM derivativa de la topografía de las fibras.

Anexo B. Imágenes AFM del trabajo y la fuerza máxima de las diferentes fibras

B.1. Fibras de PVDF

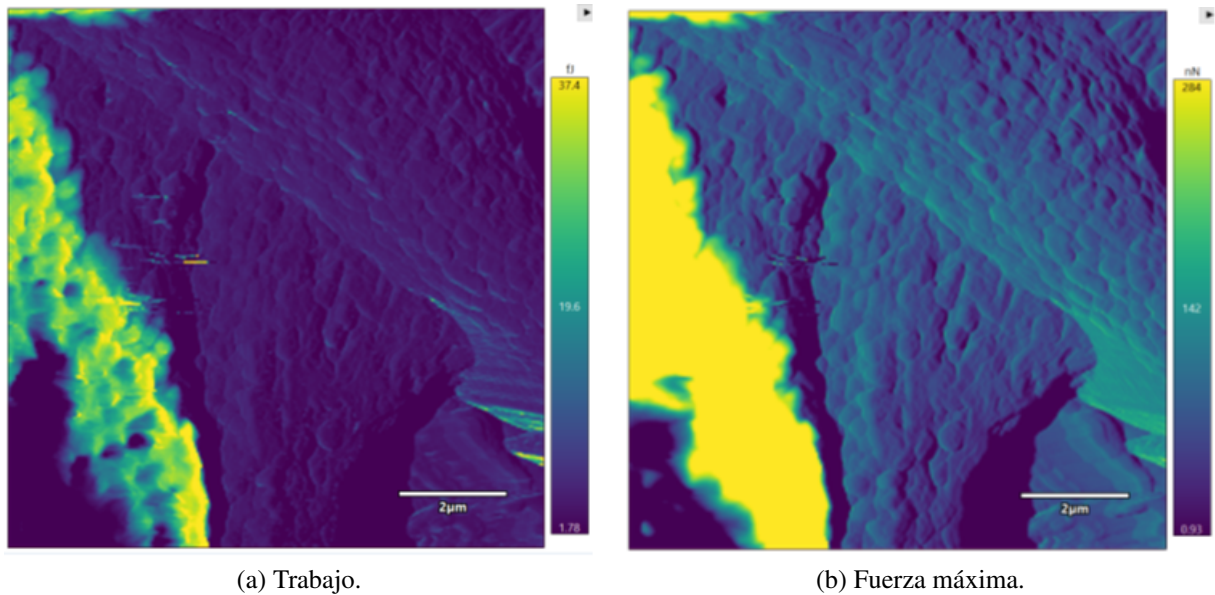


Figura B.1: Imágenes AFM del trabajo y la fuerza máxima de las fibras de PVDF.

B.2. Fibras de PVDF - ZnO

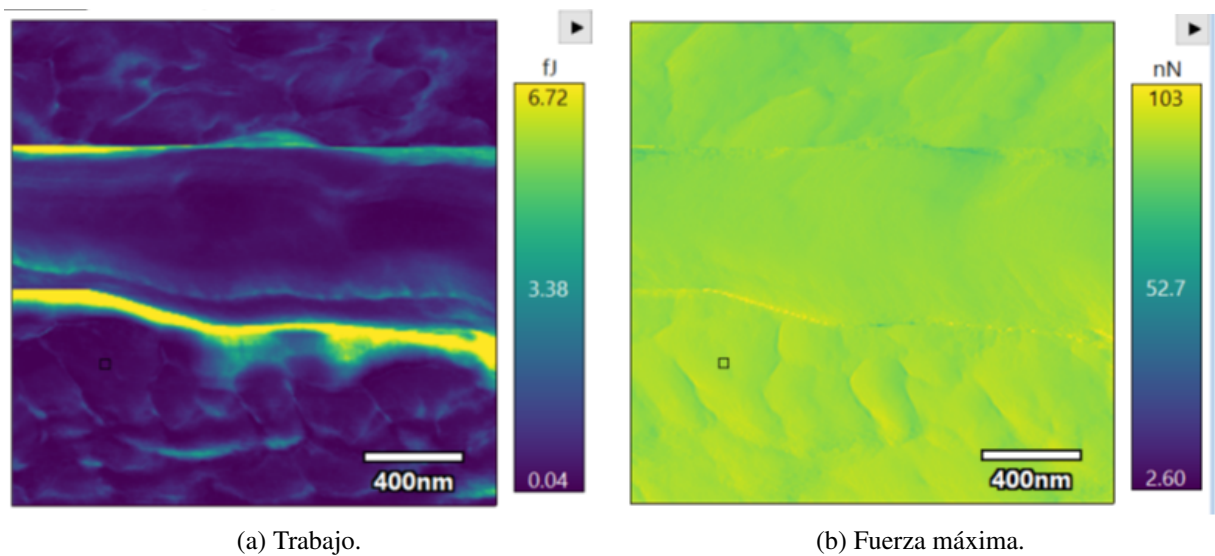


Figura B.2: Imágenes AFM del trabajo y la fuerza máxima de las fibras de PVDF - ZnO.

B.3. Fibras de PVDF - ZnO con 5% de Y

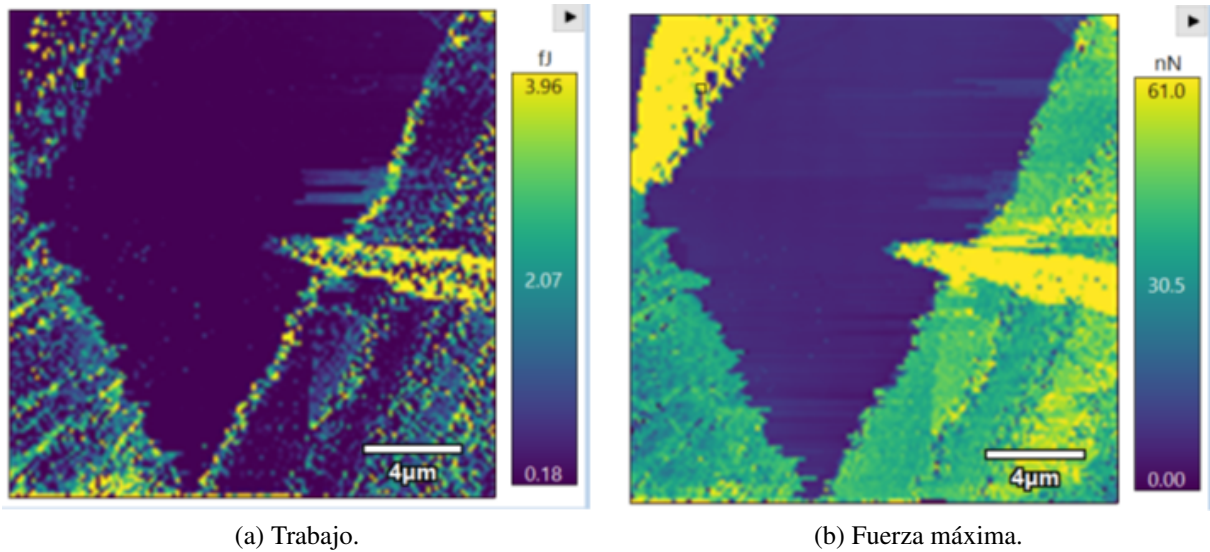


Figura B.3: Imágenes AFM del trabajo y la fuerza máxima de las fibras de PVDF - ZnO con 5% de Y.

B.4. Fibras de PVDF - ZnO con 10% de Y

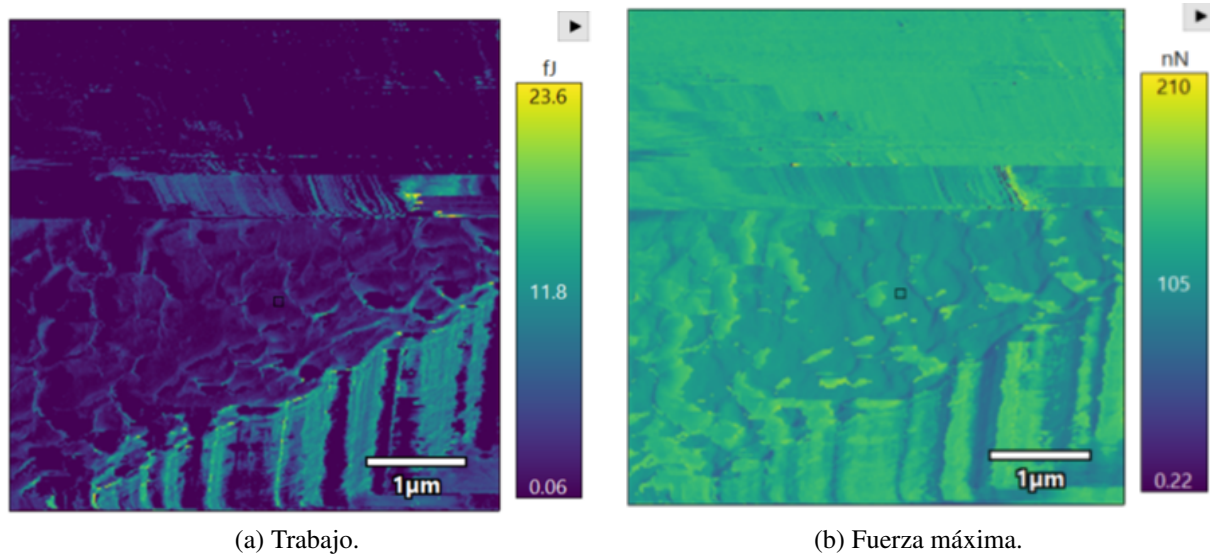
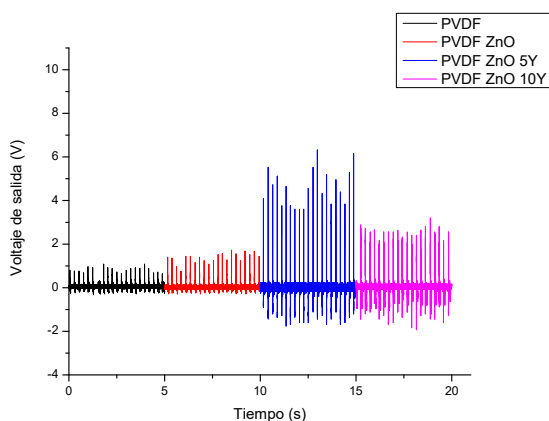


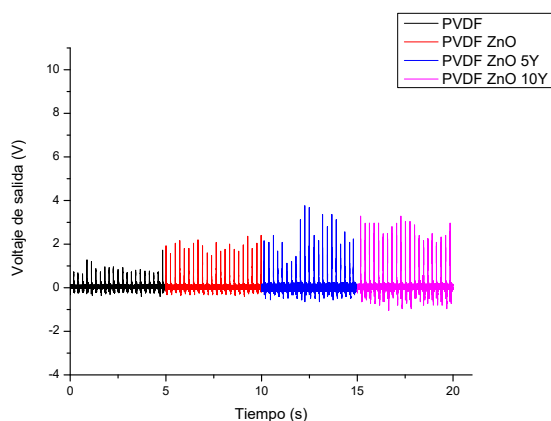
Figura B.4: Imágenes AFM del trabajo y la fuerza máxima de las fibras de PVDF - ZnO con 10% de Y.

Anexo C. Voltaje de salida por cuadrante de nanogeneradores fabricados a partir del método de electrohilado

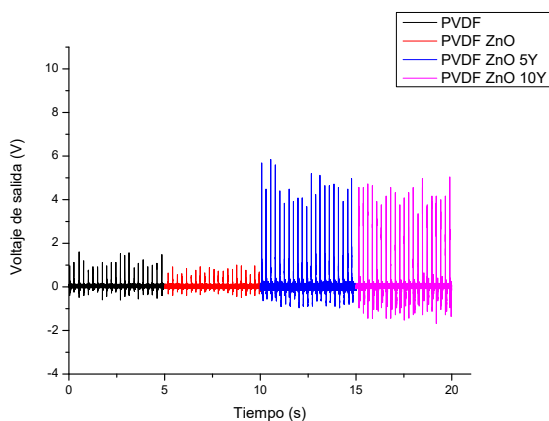
C.1. Cuadrantes cara A



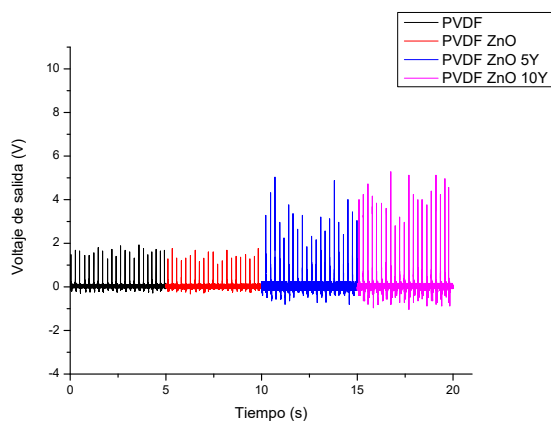
(a) Cuadrante 1.



(b) Cuadrante 2.



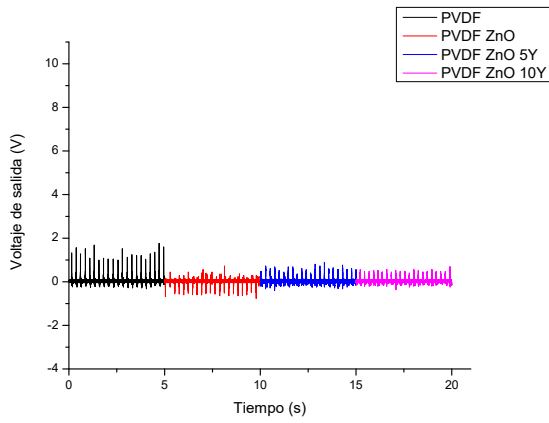
(c) Cuadrante 3.



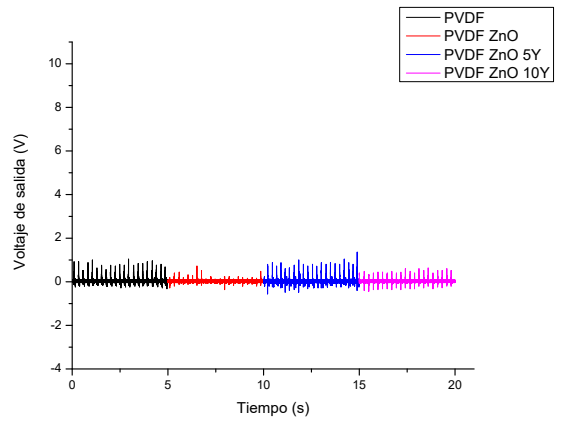
(d) Cuadrante 4.

Figura C.1: Voltaje de salida por cuadrante de nanogeneradores vía electrohilado.

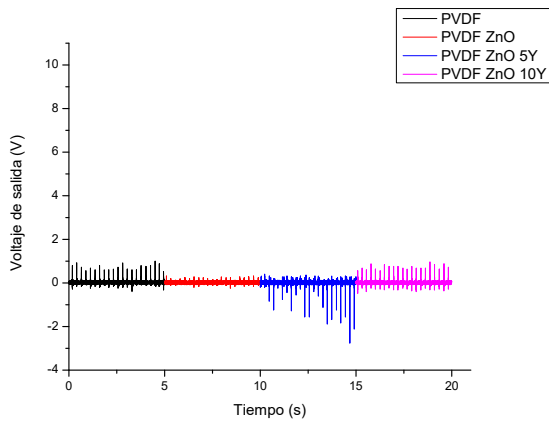
C.2. Cuadrantes cara B



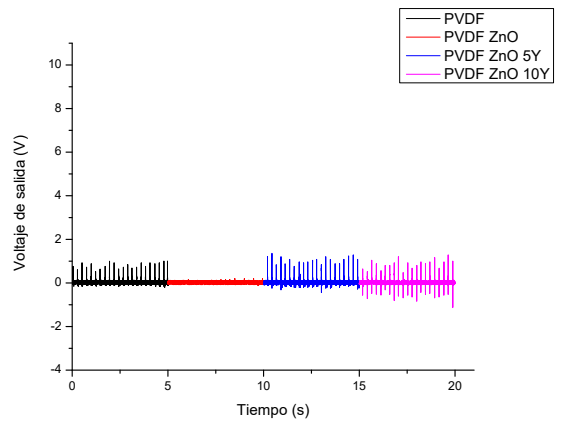
(a) Cuadrante 1.



(b) Cuadrante 2.



(c) Cuadrante 3.

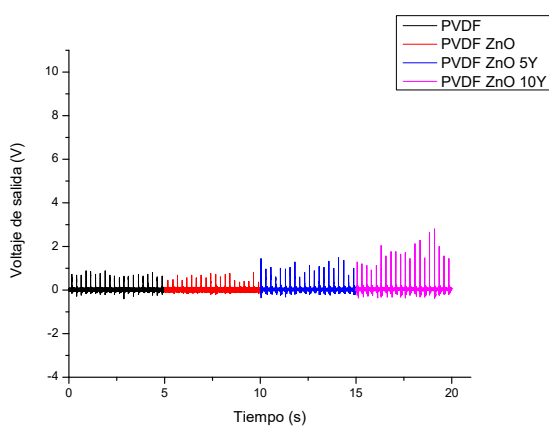


(d) Cuadrante 4.

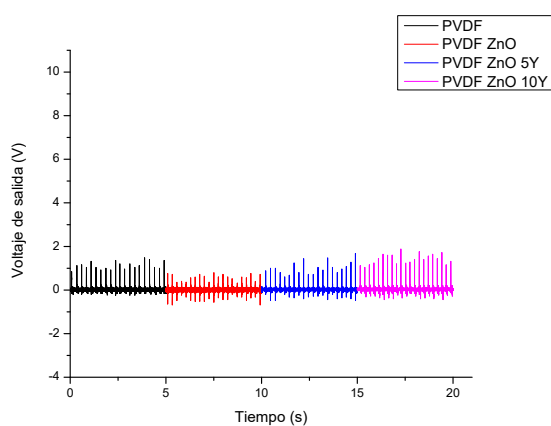
Figura C.2: Voltaje de salida por cuadrante de nanogeneradores vía electrohilado.

Anexo D. Voltaje de salida por cuadrante de nanogeneradores fabricados a partir del método de fundición de solución

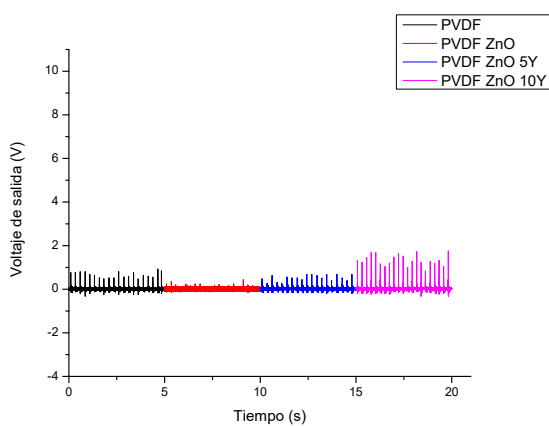
D.1. Cuadrantes cara A



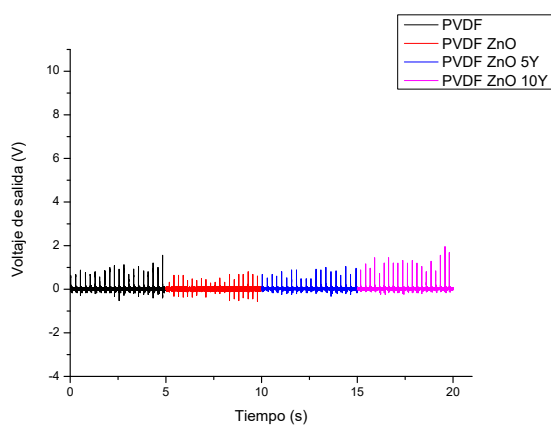
(a) Cuadrante 1.



(b) Cuadrante 2.



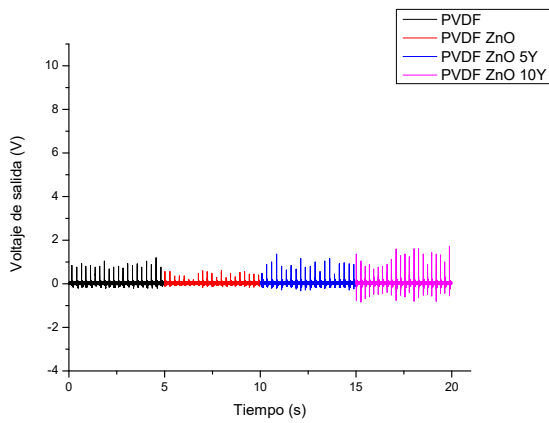
(c) Cuadrante 3.



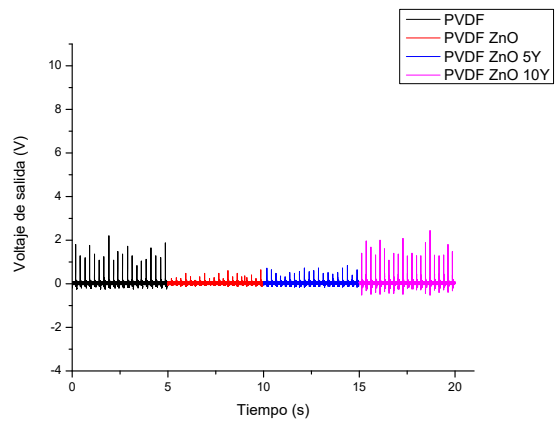
(d) Cuadrante 4.

Figura D.1: Voltaje de salida por cuadrante de nanogeneradores vía fundición de solución.

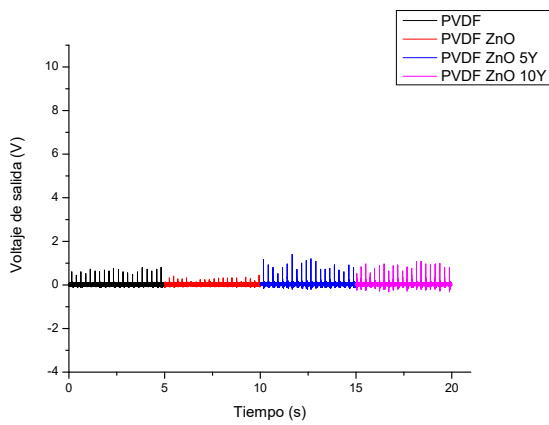
D.2. Cuadrantes cara B



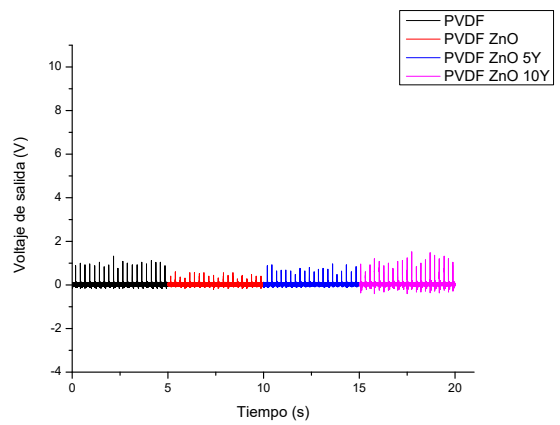
(a) Cuadrante 1.



(b) Cuadrante 2.



(c) Cuadrante 3.



(d) Cuadrante 4.

Figura D.2: Voltaje de salida por cuadrante de nanogeneradores vía fundición de solución.

Anexo E. Código de simulación piezoeléctrica de PVDF

Código E.1: Modelo PVDF sin ZnO.

```
1 model = createpde(3);
2
3 L = 2e-6; % Beam length in meters
4 H = 2e-6; % Overall height of the beam
5 H2 = H/2; % Height of each layer in meters
6
7 topLayer = [3 4 0 L L 0 0 0 H2 H2];
8 bottomLayer = [3 4 0 L L 0 -H2 -H2 0 0];
9 gdm = [topLayer;bottomLayer]';
10 g = decsg(gdm,'R1+R2',['R1','R2']);
11
12 geometryFromEdges(model,g);
13
14 figure
15 pdegplot(model,"EdgeLabels","on","FaceLabels","on")
16 xlabel("Coordenadas en X [m]")
17 ylabel("Coordenadas en Y [m]")
18 axis([-1*L,1.1*L,-2*H2,2*H2])
19 axis square
20
21 E = 1.56e9; % Elastic modulus, N/m^2
22 NU = 0.35; % Poisson's ratio
23 G = 5.7778e8; % Shear modulus, N/m^2
24 %d31 = 0;
25 %d33 = 0;
26 d31 = 2.2e-11; % Piezoelectric strain coefficients, C/N
27 d33 = -3.4e-11;
28
29 relPermittivity = 10; % relative electrical permittivity of the material at constant stress
30
31 permittivityFreeSpace = 8.854187817620e-12; % F/m (electrical permittivity of vacuum.)
32 C11 = E/(1 - NU^2);
33 C12 = NU*C11;
34 c2d = [C11 C12 0; C12 C11 0; 0 0 G];
35 pzeD = [0 d31; 0 d33; 0 0];
36
37 pzeE = c2d*pzeD;
38 D_const_stress = [relPermittivity 0;
39                   0 relPermittivity]*permittivityFreeSpace; %piezoelectric stress coefficients.
40
```

```

41 D_const_strain = D_const_stress - pzeD'*pzeE; %Dielectric matrix from constant stress to
    ↪ constant strain.
42
43 cond_scaling = 1e5; %Scaling constant for electrical parameters
44
45 c11 = [c2d(1,1) c2d(1,3) c2d(3,1) c2d(3,3)];
46 c12 = [c2d(1,3) c2d(1,2); c2d(3,3) c2d(2,3)];
47 c21 = c12';
48
49 c22 = [c2d(3,3) c2d(2,3) c2d(3,2) c2d(2,2)];
50 c13 = [pzeE(1,1) pzeE(1,2); pzeE(3,1) pzeE(3,2)];
51 c31 = cond_scaling*c13';
52 c23 = [pzeE(3,1) pzeE(3,2); pzeE(2,1) pzeE(2,2)];
53 c32 = cond_scaling*c23';
54
55 c33 = cond_scaling*[D_const_strain(1,1)
56                    D_const_strain(2,1)
57                    D_const_strain(1,2)
58                    D_const_strain(2,2)];
59 ctop = [c11(:); c21(:); -c31(:);
60         c12(:); c22(:); -c32(:);
61         -c13(:); -c23(:); -c33(:)];
62 cbot = [c11(:); c21(:); c31(:);
63         c12(:); c22(:); c32(:);
64         c13(:); c23(:); -c33(:)]; %36 coefficients
65
66 f = [0 0 0]'; %Current source
67
68 specifyCoefficients(model,"m",0,"d",0,"c",ctop,"a",0,"f",f,"Face",2);
69 specifyCoefficients(model,"m",0,"d",0,"c",cbot,"a",0,"f",f,"Face",1); %Specify coefficients.
70
71 %Boundary Conditions
72 voltTop = applyBoundaryCondition(model,"mixed","Edge",1,"u",0,"EquationIndex",3); %
    ↪ Voltage top of the beam.
73
74 voltBot = applyBoundaryCondition(model,"mixed","Edge",2,"u",0,"EquationIndex",3); %
    ↪ Voltage bottom of the beam.
75
76 clampBot = applyBoundaryCondition(model,"mixed","Edge",2,"u",0,"EquationIndex",2); %
    ↪ clamped y-displacements.
77
78 DisplacementTop = applyBoundaryCondition(model,"mixed","Edge",1,"u",5.86627E-11,"
    ↪ EquationIndex",2); %Strain top of the beam.
79
80 %Finite Element and Analytical Solutions

```

```

81 msh = generateMesh(model,"Hmax",3E-08);
82 %pdeplot(model)
83 result = solvepde(model) %Generate a mesh and solve the model.
84
85 rs = result.NodalSolution; %Access the solution at the nodal locations. 1st column is x-
    ↪ deflection. 2nd column is y-deflection. 3rd column is electrical potential.
86
87 %Plot the deflection components and the electrical potential.
88 varsToPlot = char('Desplazamiento en X [m]', ...
89                 'Desplazamiento en Y [m]', ...
90                 'Potencial eléctrico, [V]');
91 for i = 1:size(varsToPlot,1)
92     figure;
93     pdeplot(model,"XYData",rs(:,i),"Contour","on")
94     title(varsToPlot(i,:))
95     % scale the axes to make it easier to view the contours
96     axis([0, L, -2*H2, 2*H2])
97     xlabel("Coordenadas en X [m]")
98     ylabel("Coordenadas en Y [m]")
99     axis square
100 end

```

Anexo F. Código de simulación piezoeléctrica de PVDF y ZnO circunferencial

Código F.1: Modelo PVDF con ZnO circunferencial.

```
1
2 model = createpde(3);
3
4 L = 2e-6; % Beam length in meters
5 H = 2e-6; % Overall height of the beam
6 H2 = H/2; % Height of each layer in meters
7 C = 5e-7 /2; % Ratio of ZnO
8
9 topLayer = [3 4 0 L L 0 0 0 H2 H2];
10 bottomLayer = [3 4 0 L L 0 -H2 -H2 0 0];
11 circleRegion = [1 H2 0 C 0 0 0 0 0 0];
12
13 gdm = [topLayer;bottomLayer;circleRegion]';
14 g = decsg(gdm,'R1+R2+C1',['R1','R2','C1']');
15
16 geometryFromEdges(model, g);
17
18 figure
19 pdegplot(model, 'EdgeLabels', 'on', 'FaceLabels', 'on')
20 xlabel('Coordenadas en X [m]')
21 ylabel('Coordenadas en Y [m]')
22 axis([-1*L, 1.1*L, -2*H2, 2*H2])
23 axis square
24 %Propiedades del PVDF
25 Ep = 1.56e9; % Elastic modulus PVDF, N/m^2
26 NUp = 0.35; % Poisson's ratio PVDF
27 Gp = 5.7778e8; % Shear modulus PVDF, N/m^2
28 d31p = 2.2e-11; % Piezoelectric strain coefficients PVDF, C/N
29 d33p = -3.4e-11;
30 %Propiedades del ZnO
31 Ez = 1.1104e11; % Elastic modulus ZnO, N/m^2
32 NUz = 0.36; % Poisson's ratio ZnO
33 Gz = 4.0824e10; % Shear modulus ZnO, N/m^2
34 d31z = -5.43e-12; % Piezoelectric strain coefficients ZnO, C/N
35 d33z = 16.98e-12;
36 %Permitividad relativa de cada material
37 relPermittivityp = 10; % relative electrical permittivity of the PVDF material at constant
    ↪ stress
38 relPermittivityz = 4; % relative electrical permittivity of the ZnO material at constant stress
```

```

39
40 permittivityFreeSpace = 8.854187817620e-12; % F/m (electrical permittivity of vacuum.)
41
42 %Definicion de los coeficientes de estres piezoelectricos de cada material
43 %PVDF
44 C11p = Ep/(1 - NUp^2); %Modulo de corte
45 C12p = NUp*C11p;
46 %C12p = 0;
47 c2dp = [C11p C12p 0; C12p C11p 0; 0 0 Gp];
48 %c2dp = [C11p C12p 0; C12p C11p 0; 0 0 0];
49 pzeDp = [0 d31p; 0 d33p; 0 0];
50
51 pzeEp = c2dp*pzeDp;
52 D_const_stressp = [relPermittivityp 0;
53                    0 relPermittivityp]*permittivityFreeSpace; %piezoelectric stress coefficients.
54
55 D_const_strainp = D_const_stressp - pzeDp'*pzeEp; %Dielectric matrix from constant
56   ↪ stress to constant strain.
57 %ZnO
58 C11z = Ez/(1 - NUz^2); %Modulo de corte
59 C12z = NUz*C11z;
60 %C12z = 0;
61 c2dz = [C11z C12z 0; C12z C11z 0; 0 0 Gz];
62 %c2dz = [C11z C12z 0; C12z C11z 0; 0 0 0];
63 pzeDz = [0 d31z; 0 d33z; 0 0];
64
65 pzeEz = c2dz*pzeDz;
66 D_const_stressz = [relPermittivityz 0;
67                    0 relPermittivityz]*permittivityFreeSpace; %piezoelectric stress coefficients.
68
69 D_const_strainz = D_const_stressz - pzeDz'*pzeEz; %Dielectric matrix from constant
70   ↪ stress to constant strain.
71
72 cond_scaling = 1e5; %Scaling constant for electrical parameters
73 %PVDF
74 c11p = [c2dp(1,1) c2dp(1,3) c2dp(3,1) c2dp(3,3)];
75 c12p = [c2dp(1,3) c2dp(1,2); c2dp(3,3) c2dp(2,3)];
76 c21p = c12p';
77
78 c22p = [c2dp(3,3) c2dp(2,3) c2dp(3,2) c2dp(2,2)];
79 c13p = [pzeEp(1,1) pzeEp(1,2); pzeEp(3,1) pzeEp(3,2)];
80 c31p = cond_scaling*c13p';
81 c23p = [pzeEp(3,1) pzeEp(3,2); pzeEp(2,1) pzeEp(2,2)];
82 c32p = cond_scaling*c23p';

```

```

82 c33p = cond_scaling*[D_const_strainp(1,1)
83     D_const_strainp(2,1)
84     D_const_strainp(1,2)
85     D_const_strainp(2,2)];
86 ctopp = [c11p(:); c21p(:); -c31p(:);
87     c12p(:); c22p(:); -c32p(:);
88     -c13p(:); -c23p(:); -c33p(:)];
89 cbotp = [c11p(:); c21p(:); c31p(:);
90     c12p(:); c22p(:); c32p(:);
91     c13p(:); c23p(:); -c33p(:)]; %36 coefficients
92 %ZnO
93 c11z = [c2dz(1,1) c2dz(1,3) c2dz(3,1) c2dz(3,3)];
94 c12z = [c2dz(1,3) c2dz(1,2); c2dz(3,3) c2dz(2,3)];
95 c21z = c12z';
96
97 c22z = [c2dz(3,3) c2dz(2,3) c2dz(3,2) c2dz(2,2)];
98 c13z = [pzeEz(1,1) pzeEz(1,2); pzeEz(3,1) pzeEz(3,2)];
99 c31z = cond_scaling*c13z';
100 c23z = [pzeEz(3,1) pzeEz(3,2); pzeEz(2,1) pzeEz(2,2)];
101 c32z = cond_scaling*c23z';
102
103 c33z = cond_scaling*[D_const_strainz(1,1)
104     D_const_strainz(2,1)
105     D_const_strainz(1,2)
106     D_const_strainz(2,2)];
107 ctopz = [c11z(:); c21z(:); -c31z(:);
108     c12z(:); c22z(:); -c32z(:);
109     -c13z(:); -c23z(:); -c33z(:)];
110 cbotz = [c11z(:); c21z(:); c31z(:);
111     c12z(:); c22z(:); c32z(:);
112     c13z(:); c23z(:); -c33z(:)]; %36 coefficients
113
114 f = [0 0 0]'; %Current source
115
116 specifyCoefficients(model,"m",0,"d",0,"c",ctopp,"a",0,"f",f,"Face",2);
117 specifyCoefficients(model,"m",0,"d",0,"c",cbotp,"a",0,"f",f,"Face",1);
118 specifyCoefficients(model,"m",0,"d",0,"c",cbotz,"a",0,"f",f,"Face",4);
119 specifyCoefficients(model,"m",0,"d",0,"c",ctopz,"a",0,"f",f,"Face",3); %Specify coefficients.
120
121 %Boundary Conditions
122 voltTop = applyBoundaryCondition(model,"mixed","Edge",1,"u",0,"EquationIndex",3); %
    ↪ Voltage top of the beam.
123
124 voltBot = applyBoundaryCondition(model,"mixed","Edge",2,"u",0,"EquationIndex",3); %
    ↪ Voltage bottom of the beam.

```

```

125
126 clampBot = applyBoundaryCondition(model,"mixed","Edge",2,"u",0,"EquationIndex",2); %
    ↪ clamped y-displacements.
127
128 StrainTop = applyBoundaryCondition(model,"mixed","Edge",1,"u",5.86627E-11,"
    ↪ EquationIndex",2); %Strain top of the beam.
129
130 %Finite Element and Analytical Solutions
131 msh = generateMesh(model,"Hmax",3e-8);
132 pdeplot(model)
133 result = solvepde(model) %Generate a mesh and solve the model.
134
135 rs = result.NodalSolution; %Access the solution at the nodal locations. 1st column is x-
    ↪ deflection. 2nd column is y-deflection. 3rd column is electrical potential.
136
137 feTipDeflection = min(rs(:,2));
138 fprintf("Finite element tip deflection is: %12.4e\n",feTipDeflection); %Find minimum y-
    ↪ deflection.
139
140 tipDeflection = -3*d31p*100*L^2/(8*H2^2);
141 fprintf("Analytical tip deflection is: %12.4e\n",tipDeflection); %Analytical solution.
142
143 %Plot the deflection components and the electrical potential.
144 varsToPlot = char('Desplazamiento en X [m]', ...
145                 'Desplazamiento en Y [m]', ...
146                 'Potencial eléctrico, [V]');
147 for i = 1:size(varsToPlot,1)
148     figure;
149     pdeplot(model,"XYData",rs(:,i),"Contour","on")
150     title(varsToPlot(i,:))
151     % scale the axes to make it easier to view the contours
152     axis([0, L, -2*H2, 2*H2])
153     xlabel("Coordenadas en X [m]")
154     ylabel("Coordenadas en Y [m]")
155     axis square
156 end
157
158 x= msh.Nodes(1,:);
159 y= msh.Nodes(2,:);
160
161 idx0= find(x==0); % corresponding indices
162 rsx0= rs(idx0,3); % corresponding results
163 meanx0= mean(rsx0) % media corresponding results
164
165 idx1=find(x==2*10^-6); % corresponding indices

```

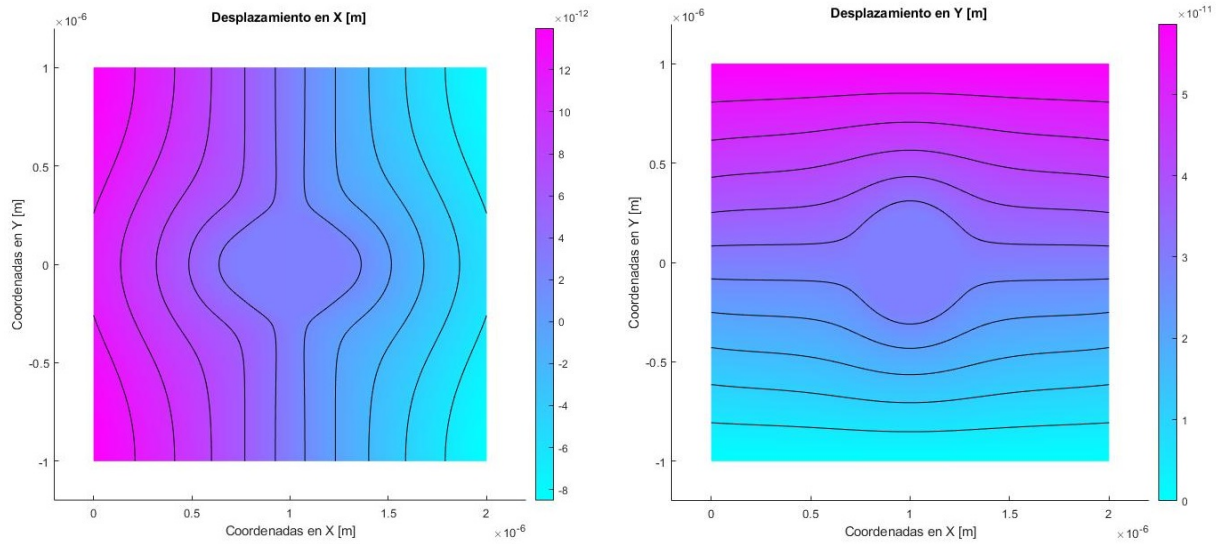
```

166 rsx1=rs(idy1,3); % corresponding results
167 meanx1= mean(rsx1) % media corresponding results
168
169 idy0= find(y==-1*10^-6); % corresponding indices
170 rsy0= rs(idy0,3); % corresponding results
171 meany0= mean(rsy0) % media corresponding results
172
173 idy1=find(abs(y-(-5E-07))<1*10^-8); % corresponding indices
174 rsy1=rs(idy1,3); % corresponding results
175 meany1= mean(rsy1) % media corresponding results
176
177 idy2=find(y==0); % corresponding indices
178 rsy2=rs(idy2,3); % corresponding results
179 meany2= mean(rsy2) % media corresponding results
180
181 idy3=find(abs(y-5*10^-7)<1*10^-8); % corresponding indices
182 rsy3=rs(idy3,3); % corresponding results
183 meany3= mean(rsy3) % media corresponding results

```


Anexo G. Desplazamiento X e Y, modelos ZnO circunferencial y hexagonales

G.1. ZnO circunferencial

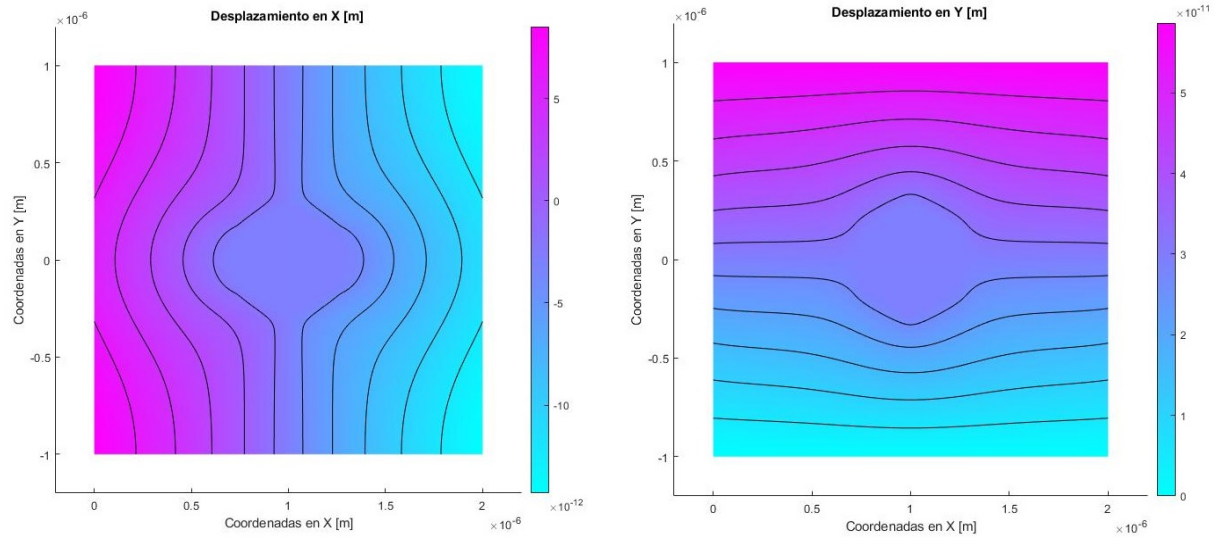


(a) Desplazamiento en X.

(b) Desplazamiento en Y.

Figura G.1: Distribución de desplazamientos en X e Y, ZnO circunferencial.

G.2. ZnO hexagonal, Orientación 1



(a) Desplazamiento en X.

(b) Desplazamiento en Y.

Figura G.2: Distribución de desplazamientos en X e Y, ZnO hexagonal, orientación 1.

G.3. ZnO hexagonal, Orientación 2

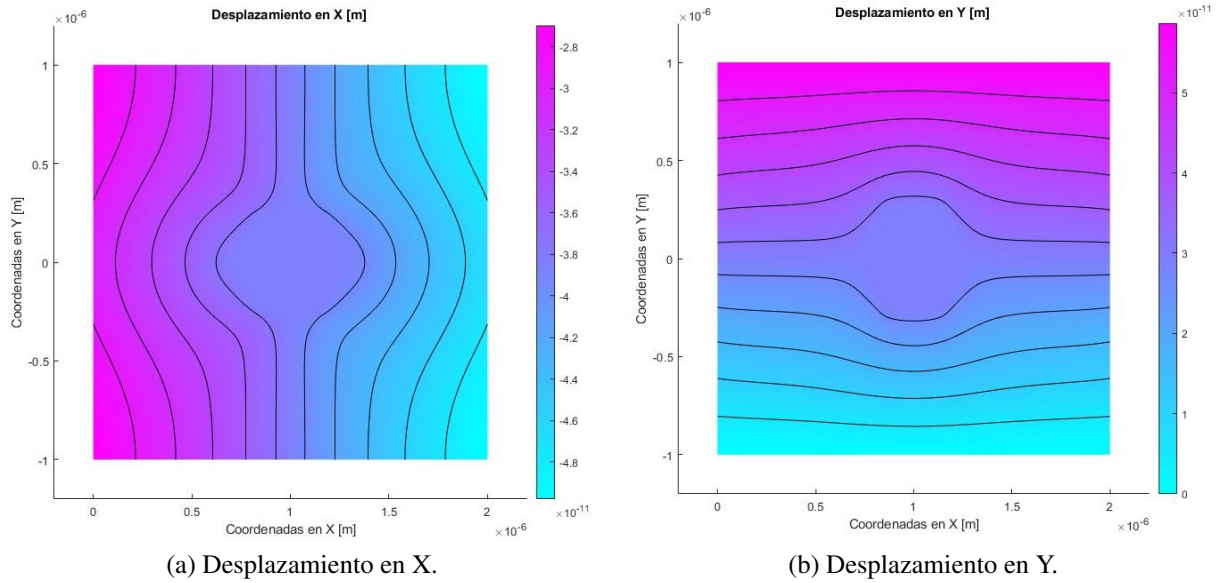


Figura G.3: Distribución de desplazamientos en X e Y, ZnO hexagonal, orientación 2.

Anexo H. Certificado de participación en las XXI Jornadas de Mecánica Computacional



Figura H.1: Certificado de participación XXI Jornadas de Mecánica Computacional.

Actualmente, se encuentra en proceso la redacción de un artículo destinado a ser publicado en una revista científica.