



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

**COMPÓSITOS PIEZO/TRIBOELÉCTRICOS DE NANOFIBRAS DE CELULOSA
OXIDADA CON TEMPO CON NANOPARTÍCULAS PARA RECOLECCIÓN DE
ENERGÍA BIOMECÁNICA**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

IVÁN GABRIEL MUÑOZ REYES

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO

PROFESOR CO-GUÍA:
FRANCK QUERO

COMISIÓN:
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por Proyecto FONDECYT REGULAR N°1200093

SANTIAGO DE CHILE
2024

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE: INGENIERO CIVIL QUÍMICO.
POR: IVÁN GABRIEL MUÑOZ REYES.
FECHA: 2024.
PROF. GUÍA: HUMBERTO PALZA CORDERO.**

COMPÓSITOS PIEZO/TRIBOELÉCTRICOS DE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA CON TEMPO CON NANOPARTÍCULAS PARA RECOLECCIÓN DE ENERGÍA BIOMECÁNICA

La recolección de energía biomecánica se presenta como una alternativa sustentable a las baterías electroquímicas. Los mecanismos piezoeléctricos y triboeléctricos se caracterizan por ser simples, versátiles y pequeños por lo que son ideales para la miniaturización de los dispositivos. Flexibilidad, biocompatibilidad y comodidad son características que se buscan en los materiales y la celulosa aparece como un candidato ideal para la elaboración de nanogeneradores (NGs) dada sus propiedades piezo y triboeléctricas. Mediante la adición de partículas piezoeléctricas como ZnO y MoS_2 y partículas conductoras como el TrGO a una matriz de nanofibra de celulosa TEMPO TOCN, junto con la aplicación de tratamientos térmicos se busca mejorar los coeficientes piezoeléctricos d_{33} y constantes dieléctricas de los compósitos con la finalidad de que los NGs generen mayores voltajes de salida. Como objetivos se tiene analizar el efecto de usar distintas concentraciones de cada aditivo, tratamientos térmicos, morfologías y frecuencias en las propiedades de los compósitos y los NGs. También se busca separar los efectos piezoeléctricos de los triboeléctricos.

Se sintetiza TOCN mediante el procedimiento seguido por Isogai y partículas de ZnO mediante un método solvotermal, se exfolian partículas de MoS_2 en medio ácido con asistencia de quitosano y se adquieren partículas de TrGO. Se caracterizan las partículas y compósitos mediante SEM, FTIR, XRD y TGA, respectivamente. Posteriormente se preparan films mediante un método de *solvent casting* y aerogeles por medio de liofilización. Se fabrican NGs y son recubiertos con PDMS. Estímulos de toques de dedo y generados a partir de un dispositivo de fuerza externa son aplicados a los NGs, obteniendo voltajes y corrientes de salida.

Se obtienen mayores valores de d_{33} al adicionar partículas piezoeléctricas en bajas concentraciones, con 2% de ZnO el film compuesto alcanza 0.83 pC/N y con 2% de MoS_2 1 pC/N, superando los 0.4 pC/N del film de TOCN puro. En general tratamientos térmicos implican una disminución del coeficiente. Incorporación de partículas de ZnO hasta 30% en los films y de 40% en los aerogeles permiten obtener mayores constantes dieléctricas que el film de TOCN puro ($\epsilon=3.7$), con valores de $\epsilon=11.0$ y $\epsilon=12.0$, respectivamente. En caso de MoS_2 no hay efectos significativos en los valores de las constantes dieléctricas con su adición. Concentraciones de 1% de TrGO en films y 2% de TrGO en aerogeles muestran un aumento en las constantes dieléctricas alcanzando valores de $\epsilon=6.1$ y $\epsilon=15.8$, respectivamente. Se determina que los NGs fabricados generan mayores voltajes y potencias a frecuencias bajas. Los NGs destacados consisten en un compuesto en formato de aerogel tratado a 100°C que tiene una concentración de 40% en peso de ZnO, que genera un voltaje de 9.7 V y una potencia de 2.2 μ W. Un aerogel compuesto tratado a 60°C con 2% en peso de MoS_2 que genera 7.23 V y 1.23 μ W y, un film tratado a 60°C con 2% de TrGO genera 11.1 V y 1.23 μ W. Se identifica una mayor contribución triboeléctrica en los sistemas elaborados, en donde en general los compósitos con mayores constantes dieléctricas generan los mayores voltajes y potencias.

*“Sin compromiso nunca empezarás, pero aún más importante, sin consistencia nunca
terminarás”
Denzel Washington.*

Agradecimiento

Mi aventura empezó el 2014, era un joven tímido, aún con muchas dudas sobre el futuro. Mi camino no ha sido fácil, pero siempre tuve la voluntad y el compromiso de ser un profesional. Hoy ya me encuentro en la última etapa de este proceso y siento que no pudo ser de mejor forma, a pesar de las dificultades. Agradezco a la vida por sus desafíos y llevarme por este camino que me ha permitido aprender y crecer como nunca imaginé. Agradezco a mi familia por siempre apoyarme y creer en mí, en momentos en que sólo quería rendirme. Por ellos seguí y seguiré adelante. Gracias a mis amigos y amigas que hice durante este periodo universitario y con los que compartí momentos únicos. Gracias al profesor Humberto Palza por su amabilidad al recibirme por primera vez en su oficina y permitirme trabajar con él como su estudiante memorista y guiarme durante este proceso. Al profesor Franck Quero por su cordialidad y tiempo para reunirnos semanalmente, le agradezco un montón. Gracias a mis compañeros del laboratorio: Jorge M, Francisco, Francesca, María Alejandra, Cristóbal S, Nicolás, Felipe y Vanessa por sus consejos y ayuda. A los demás chicos y chicas del laboratorio también extendiendo el agradecimiento por su buena energía. A los encargados del laboratorio Juan y Gloria que me ayudaron con las caracterizaciones y siempre me recibieron con la mejor de las voluntades. A César y Débora que me brindaron su ayuda con la síntesis TEMPO. Gracias a los que ya no están y que siempre llevo en mi corazón. Finalmente quiero agradecerme a mí por no decaer y darme la oportunidad de expandir mi mundo y mis conocimientos. Esta memoria es un poco como yo, se ha adaptado y madurado con el tiempo y finalmente encuentra un sentido.

Tabla de contenido

Capítulo 1 Introducción	1
1.1. Recolección de energía.....	1
1.2. Mecanismo piezoeléctrico	4
1.2.1. Efecto piezoeléctrico	4
1.2.2. Modos de operación	5
1.2.3. Materiales piezoeléctricos	5
1.2.3.1 Polímeros piezoeléctricos	6
1.2.4. Nanogeneradores piezoeléctricos	8
1.3. Mecanismo triboeléctrico	9
1.3.1. Fundamentos de la triboelectricidad	9
1.3.2. Modos de operación	11
1.3.3 Materiales triboeléctricos	11
1.3.4 Nanogeneradores triboeléctricos	12
1.4 Nanogeneradores híbridos.....	13
1.5 Separación del efecto piezo y triboeléctrico.....	15
1.6 Celulosa.....	17
1.6.1 Piezoelectricidad en la celulosa	19
1.6.1.1 Tratamiento térmico.....	20
1.6.1.2 Aditivos	22
1.6.1.2.1 Óxido de zinc	22
1.6.1.2.2 Disulfuro de molibdeno.....	24
1.6.1.2.3 Óxido de grafeno	27
1.6.2 Triboelectricidad en la celulosa	29
1.6.3 Nanogeneradores híbridos de celulosa.....	31
1.6.4 Nanogeneradores en base a celulosa.....	33
1.7 Objetivos	34
1.7.1 Objetivo general	34
1.7.2 Objetivos específicos.....	34
Capítulo 2 Metodología	35
2.1. Materiales y equipos	35
2.2. Síntesis de nanofibras de celulosa TEMPO	36
2.3. Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc.....	37
2.4. Exfoliación de disulfuro de molibdeno.....	37
2.5. Caracterización de nanopartículas	38

2.5.1 Piezocatálisis de azul de metileno	38
2.6. Preparación de films y aerogeles	38
2.7. Caracterización de compósitos	39
2.8. Elaboración de nanogeneradores y mediciones	40
Capítulo 3	42
Resultados y Discusiones	42
3.1. Preparación y caracterización de nanopartículas	42
3.2. Caracterización y propiedades de los compósitos	49
3.2.1 Coeficiente piezoeléctrico d_{33}	56
3.2.2 Constante dieléctrica	58
3.2.3 Conductividad	62
3.3. Propiedades de los nanogeneradores	64
3.3.1 Voltajes de salida	64
3.3.2 Relaciones entre propiedades y el voltaje	68
3.3.2.1 Voltaje vs d_{33}	68
3.3.2.2 Voltaje vs constante dieléctrica	73
3.3.3 Corriente y potencia	78
3.3.3.1 Potencia vs Voltaje	79
3.3.4 Contribución piezoeléctrica y triboeléctrica	81
Capítulo 4 Conclusiones	83
Bibliografía	85
Anexos	91
Anexo A: Serie triboeléctrica	91
Anexo B: Método de titulación de conductividad	92
Anexo C: Piezocatálisis CNC	92
Anexo D: Coeficiente piezoeléctrico de CNC	93
Anexo E: Voltajes-corrientes y potencias	94

Índice de tablas

Tabla 1: Comparación entre distintas fuentes de energía ambientales [1].	1
Tabla 2: Serie triboeléctrica [15].	12
Tabla 3: <i>PENGs</i> , <i>TENGs</i> y <i>HNGs</i> con celulosa en su estructura.	33
Tabla 4: Número de capas para <i>MoS2 bulk</i> y exfoliado.	47
Tabla 5: Espesor y porosidad de films y aerogeles.	49

Índice de figuras

Figura 1: Consumo energético de dispositivos eléctricos y energía biomecánica disponible [1]	2
Figura 2: Transductor electromagnético [1].	2
Figura 3: Mecanismo electrostático[2]	3
Figura 4: Transductor piezoeléctrico[1].....	3
Figura 5: Transductor triboeléctrico [1].	3
Figura 6: Efecto piezoeléctrico. a) Efecto directo. b) Efecto inverso [3].	4
Figura 7: Modos de operación 33 y 31 [3].....	5
Figura 8: Estructura de perovskita no centrosimétrica [6].	6
Figura 9: Proceso de <i>annealing</i> en polímeros piezoeléctricos [4].	7
Figura 10: Voltajes de salida de compuesto PVDF/ZnO [5].	7
Figura 11: Voltaje de salida de compuesto PVDF-TrFE/MWNCT [5].	8
Figura 12: Configuración <i>sándwich</i> de un <i>PENG</i> [8].....	8
Figura 13: Mecanismo de un <i>PENG</i> [10].	9
Figura 14: Ilustración esquemática del fenómeno triboeléctrico [11]......	10
Figura 15: Modos de operación de un <i>TENG</i> [12].....	11
Figura 16: Estructura básica de un <i>TENG</i> [16].	12
Figura 17: Mecanismo de un <i>TENG</i> [17].	13
Figura 18: Mecanismo de funcionamiento de un <i>HNG</i> de tres electrodos [18].....	14
Figura 19: Mecanismo de funcionamiento de un <i>HNG</i> de dos electrodos [18].....	15
Figura 20: Fricción interfacial entre un polímero piezoeléctrico(amarillo) y un polímero aislante(naranja). Sistema presentado tiene estructura de <i>sándwich</i> y en verde se representan los electrodos [19].....	16
Figura 21: Deslizamiento interfacial entre rellenos rígidos y matriz polimérica [19].....	16
Figura 22: Electrificación por contacto por cargas en técnica de medición [19].	16
Figura 23: Fricción producto del contacto y separación del estímulo [19].	17
Figura 24: Esquema de configuración ideal para eliminar efectos de cargas estáticas[19].	17
Figura 25: Molécula de celulosa [20].	18
Figura 26: Representación esquemática de nanocelulosas obtenidas de fibras de celulosa [21].	18
Figura 27: Modelo esquemático de oxidación del C6 de celulosa por TEMPO [24].	19
Figura 28: Estructura cristalina de celulosa $I\beta$ monoclinica[5].....	20
Figura 29: Razón de descomposición de RhB [25].	21
Figura 30: (A) Efecto de tratamiento térmico en cristalinidad de la celulosa. (B) Variación de la constante piezoeléctrica d_{31} con el índice de cristalinidad [26].	21
Figura 31: Difractogramas de rayos X e índices de cristalinidad para films de <i>TOCN</i> sin tratamiento y tratados térmicamente a 100°C, 150°C y 200°C [27].	22
Figura 32: ZnO con estructura de wurtzita [28].	22
Figura 33: <i>PENGs</i> de madera/ZnO. A) Estructura del dispositivo. B) Voltajes de salida. C) Corrientes de salida. D) Voltaje generado al caminar [29].	23
Figura 34: Recolección de energía con compuesto de celulosa/ZnO. A) Film de celulosa recubierta con nanocapa de ZnO. B) Voltajes y corrientes generados [30].	24
Figura 35: Representación 3D del <i>MoS2</i> [32].....	24
Figura 36: <i>PENG</i> de films de <i>TOCN/MoS2</i> . A) Esquema de estructura del nanogenerador. B) Apariencia del nanogenerador. C) Voltaje generado. D) Corriente generada [38].	26
Figura 37: <i>PENGs</i> de aerogeles de <i>TOCN/MoS2</i> . A) Estructura del nanogenerador. B) Voltajes generados. C) Corrientes generadas. D) <i>PENG</i> montado en zapatilla deportiva. E) Voltajes generados	

al caminar y correr [39].	27
Figura 38: Estructuras de grafeno, GO y óxido de grafeno térmicamente reducido(TrGO) [42].	27
Figura 39: Conductividad de RGO en función de la temperatura de tratamiento [44].	28
Figura 40: Films de PVDF-TrFE/GO para recolección de energía. A) Capacitancia en función de la frecuencia para distintas concentraciones de GO. B) Voltajes de salida del generador [45].	28
Figura 41: Sección de serie triboeléctrica [15].	29
Figura 42: TENG de TOCN/FEP. A) Estructura. B) Voltajes generados para films de distintas áreas. C) Voltaje y D) Corriente generados en tablero de fibra [46].	29
Figura 43: TENG de CNF/PDMS. A) Diagrama esquemático de estructura del sistema. B) Voltaje, corriente y potencia [48].	30
Figura 44: TENG de CCF/rGO. A) Ilustración esquemática de preparación de TENG. B) Voltajes y C) Corrientes generadas por TENG con diferentes áreas [49].	31
Figura 45: Nanogenerador poroso de TOCN/PDMS. A) Diagrama esquemático del NG. B) Voltajes y corrientes generadas por el dispositivo bajo compresión [50].	31
Figura 46: HNG de Y-ZnO MF/PDMS-celulosa. A) Estructura del nanogenerador. B) Voltajes y corrientes para modos piezo, tribo e híbrido. C) Modos de operación. D) Voltaje y corriente generado mediante <i>finger tapping</i> [51].	32
Figura 47: Diagrama de síntesis de TOCN.	37
Figura 48: Esquema de preparación de films y aerogeles.	39
Figura 49: Esquema de medición de coeficiente piezoeléctrico y propiedades eléctricas.	40
Figura 50: A) Diagrama de estructura del nanogenerador. B) Apariencia del nanogenerador. C) Vista transversal del NG.	41
Figura 51: Medición de voltajes y corrientes en nanogenerador estimulado a través de <i>finger tapping</i> y dispositivo de fuerza externa.	41
Figura 52: Curva de titulación conductimétrica de TOCN.	42
Figura 53: Espectro XRD para celulosa pura y TOCN.	43
Figura 54: Espectro FTIR para celulosa pura y TOCN.	43
Figura 55: Imagen TEM de TOCN.	44
Figura 56: Espectro de absorbancia UV-Vis del azul de metileno para a) sin catalizador, b) con TOCN y c) con TOCN tratada a 300°C.	45
Figura 57: XRD de varillas de ZnO.	45
Figura 58: Imagen SEM de varillas de ZnO.	46
Figura 59: Absorbancia UV-VIS para partículas de MoS ₂ bulk y exfoliadas.	46
Figura 60: XRD para partículas de MoS ₂ bulk y exfoliadas.	47
Figura 61: Imagen SEM de partículas exfoliadas de MoS ₂ .	48
Figura 62: XRD de partículas de TrGO.	48
Figura 63: Imagen SEM de partículas de TrGO.	49
Figura 64: Imagen SEM de sección transversal de un film de TOCN.	50
Figura 65: Imágenes SEM de aerogel de TOCN a)superficie externa y b)sección.	50
Figura 66: Imágenes SEM de film con 30% de ZnO. a) Superficie externa. b) Zoom de superficie externa y c) Sección transversal.	51
Figura 67: Imágenes SEM para film con 2% de MoS ₂ , a) superficie externa y b) sección transversal.	52
Figura 68: Imágenes SEM para aerogel con 2% de MoS ₂ , a) superficie externa y b) sección transversal.	52
Figura 69: Imágenes SEM para film con 2% de TrGO, a) superficie externa y b)sección transversal.	53
Figura 70: Imágenes SEM de un aerogel con 5% de TrGO, a) superficie externa y b) sección transversal.	53
Figura 71: Espectros FTIR para compósitos con a) ZnO, b) MoS ₂ y c) TrGO.	54
Figura 72:Espectros XRD para a) films y b) aerogeles compuestos.	55
Figura 73: TGA de films de TOCN y compósitos con TrGO y ZnO.	55
Figura 74: Coeficientes piezoeléctricos d_{33} para compósitos TOCN/ZnO, a)films y b) aerogeles.	57
Figura 75: Coeficientes piezoeléctricos d_{33} para compósitos TOCN/MoS ₂ , a)films y b) aerogeles.	57

Figura 76: : Coeficientes piezoeléctricos d_{33} para compósitos TOCN/TrGO, a)films y b) aerogeles.	58
Figura 77: Constante dieléctrica en función de la frecuencia para films compósitos de TOCN/ZnO tratados térmicamente, (a,b,c,d,e) corresponden a 0%,2%,10%,30% y 40% de ZnO respectivamente.	59
Figura 78: Constante dieléctrica en función de la frecuencia para aerogeles compósitos de TOCN/ZnO tratados térmicamente, (a,b) corresponden a 0% y 40% de ZnO respectivamente.	60
Figura 79: Constante dieléctrica en función de la frecuencia para films compósitos de TOCN/ MoS_2 tratados térmicamente, (a,b) corresponden a 0% y 2% de MoS_2 respectivamente.	60
Figura 80: Constante dieléctrica en función de la frecuencia para aerogeles compósitos de TOCN/ MoS_2 tratados térmicamente, (a,b) corresponden a 0% y 2% de MoS_2 respectivamente.	61
Figura 81: Constante dieléctrica en función de la frecuencia para films compósitos de TOCN/TrGO tratados térmicamente, (a,b,c y d) corresponden a 0% y 1% 2% y 5% de TrGO respectivamente.	61
Figura 82: Constante dieléctrica en función de la frecuencia para aerogeles compósitos de TOCN/TrGO tratados térmicamente, (a,b,c y c) corresponden a 0% 2% y 5% de TrGO respectivamente.	62
Figura 83: Conductividad en función de la frecuencia para films compósitos de TOCN/TrGO tratados térmicamente, (a,b,y c) corresponden a 1% 2% y 5% de TrGO respectivamente.	63
Figura 84: Conductividad en función de la frecuencia para aerogeles compósitos de TOCN/TrGO tratados térmicamente, (a y b) corresponden a 2% y 5% de TrGO respectivamente.	63
Figura 85: Voltajes generados mediante finger tapping y DFE* para films con 0%,2%,10%,30% y 40% de ZnO(a,b,c,d,e)	64
Figura 86: Voltajes generados mediante finger tapping y DFE* para aerogeles con a) 0% y b) 40% de ZnO.	65
Figura 87: Voltajes generados mediante finger tapping y DFE* para films con a) 0%, b) 2%.....	65
Figura 88: Voltajes generados mediante finger tapping y DFE* para aerogeles con a) 0%, b) 2% y c) 5% de MoS_2	65
Figura 89 Voltajes generados mediante finger tapping y DFE* para films con a) 0%, b) 1% c) 2% y 5% de TrGO.	66
Figura 90: Voltajes generados mediante finger tapping y DFE* para aerogeles con a) 0%, b) 2% y c) 5% de TrGO.	67
Figura 91: Señales generadas para un aerogel de 2% de TrGO mediante a) finger tapping y b)DFE* .	67
Figura 92: Voltaje vs d_{33} efecto de morfología de compósitos con ZnO.	68
Figura 93: Voltaje vs d_{33} efecto de tratamiento térmico en compósitos con ZnO.	69
Figura 94: Voltaje vs d_{33} efecto de concentración de ZnO.....	69
Figura 95: Voltaje vs d_{33} efecto de morfología de compósitos con MoS_2	70
Figura 96: Voltaje vs d_{33} efecto de tratamiento térmico en compósitos con MoS_2	71
Figura 97: Voltaje vs d_{33} efecto de concentración de MoS_2	71
Figura 98: Voltaje vs d_{33} efecto de morfología de compósitos con TrGO.	72
Figura 99: Voltaje vs d_{33} efecto de tratamiento térmico en compósitos con TrGO.	72
Figura 100: Voltaje vs d_{33} efecto de concentración de MoS_2	73
Figura 101: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de morfología de compósitos con ZnO.	73
Figura 102: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de tratamiento térmico en compósitos con ZnO.	74
Figura 103: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de concentración de ZnO.	74
Figura 104: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de morfología de compósitos con MoS_2	75
Figura 105: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de tratamiento térmico en compósitos con MoS_2 . ..	75
Figura 106: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de concentración de MoS_2	76
Figura 107: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de morfología de compósitos con TrGO.	76
Figura 108: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de tratamiento térmico en compósitos con TrGO... ..	77
Figura 109: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de concentración de TrGO.....	77
Figura 110: Voltajes, corrientes y potencias para aerogel con 40% de ZnO tratado a 100°C estimulado mediante a) finger tapping y b) DFE*	78

Figura 111: Voltajes, corrientes y potencias para aerogel con 2% de MoS_2 tratado a 60°C estimulado mediante a) finger tapping y b) DFE*	78
Figura 112: Voltajes, corrientes y potencias para film con 2% de TrGO tratado a 60°C estimulado mediante a) finger tapping y b) DFE*	79
Figura 113: Potencia vs Voltaje para compósitos con ZnO	80
Figura 114: Potencia vs Voltaje para compósitos con MoS_2	80
Figura 115: Potencia vs Voltaje para compósitos con TrGO, efecto de la morfología.	81
Figura 116: Comparación de voltajes para sistemas con PDMS y sin PDMS.	82
Figura 117: Señales generadas para sistema a) con PDMS y b) sin PDMS	82
Figura 118: Serie triboeléctrica [15].	91
Figura 119: Curva de titulación de conductividad de muestra de celulosa oxidada [61].	92
Figura 120: Curva de absorbancia UV- Visible para azul de metileno con presencia de CNC	92
Figura 121: Efecto de tratamiento térmico en coeficiente piezoeléctrico de CNC.	93

Capítulo 1

Introducción

1.1. Recolección de energía

Hoy en día los dispositivos portátiles (integrados en la ropa o directamente en el cuerpo), como celulares, relojes inteligentes, sensores e implantes médicos se han vuelto parte importante de la vida diaria. La mayoría de estos dispositivos presentan limitaciones en sus aplicaciones al ser alimentados a través de baterías electroquímicas que se caracterizan por ser rígidas y pesadas, requerir de recarga y reemplazo constante producto de acotada capacidad de energía, y por presentar componentes tóxicos que afectan al medio ambiente. En la línea de obtención de energía a partir de fuentes renovables, la recolección de energía disponible del ambiente como vibraciones mecánicas, movimiento del cuerpo, luz, calor, entre otras surge como una alternativa innovadora que podría reemplazar las baterías electroquímicas convencionales en el futuro [1].

Dentro de las fuentes de energía ambientales se encuentra la energía solar que puede ser recolectada mediante el efecto fotovoltaico, la energía térmica que se transforma en electricidad mediante el efecto Seebeck, la energía de radiofrecuencia que consiste en ondas de radio, cuya energía cinética puede transformarse en electricidad y la energía biomecánica que se genera por el movimiento del cuerpo humano. En la Tabla 1 se presenta una comparación entre las diferentes fuentes de energía [1]:

Tabla 1: Comparación entre distintas fuentes de energía ambientales [1].

Características	Solar	Térmica	Radiofrecuencia	Biomecánica
Potencia	18 μ W	22 μ W	1.1 μ W	1 μ W-7W
Ventaja	Huella ecológica baja	Silenciosa y consistente	Presente todo el tiempo	Gran fuente de energía
Desventaja	Exposición mitad del día	Energía limitada	Fuente de energía limitada	Interferencia con el humano

La energía biomecánica destaca por generar más energía y por ende es muy prometedora para la obtención de energía eléctrica. El cuerpo humano almacena una gran cantidad de energía, por ejemplo, la grasa corporal almacena 390 MJ de energía, equivalente a la energía almacenada en una batería de 1000 kg. Durante una caminata típica la energía biomecánica disponible es cercana a los 100 W, suficiente para alimentar dispositivos electrónicos que requieren menos de 1 W para su funcionamiento. Dentro de estos dispositivos, se encuentran los dispositivos inteligentes que conectan al usuario con el internet y procesan datos como los celulares, que requieren energía en el rango de 10-1000 mW. También están los dispositivos de bajo consumo energético como sensores y marcapasos que requieren desde unos pocos μW hasta menos de 10 mW de energía para funcionar. En la Figura 1 puede observarse el consumo de energía de algunos dispositivos y su comparación con la energía biomecánica [1].

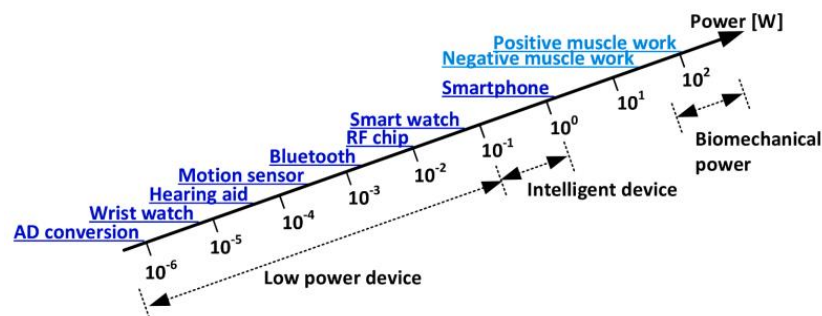


Figura 1: Consumo energético de dispositivos eléctricos y energía biomecánica disponible [1]

Las fuentes de excitación mecánica en el cuerpo humano pueden ser movimiento de partes del cuerpo o movimiento inducido en la ropa permitiendo recolectar energía y usar dispositivos localmente. Para transformar esta energía en electricidad existen distintos mecanismos de conversión (transductores), entre los que se encuentra el electromagnético, el electrostático, el piezoeléctrico y el triboeléctrico [1].

El mecanismo electromagnético se basa en la ley de Faraday de inducción electromagnética, en donde a partir de un movimiento mecánico se provoca una variación del flujo magnético y se induce un voltaje eléctrico en una bobina, como se muestra en la Figura 2. Sistemas que funcionan con este mecanismo se caracterizan por generar altas cantidades de energía (desde los $61 \mu\text{W}$ hasta 5.6 W), son baratos y duraderos, pero grandes y pesados, lo que dificulta su uso en el cuerpo humano [1].

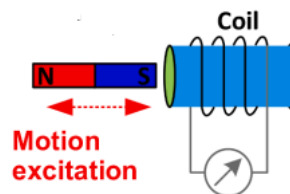


Figura 2: Transductor electromagnético [1].

El mecanismo electrostático se basa en la variación de la capacitancia como resultado de separación de electrodos lo que conlleva a la generación de un voltaje (Figura 3). Este método es adecuado para bajas frecuencias, es barato, pero requiere de una fuente externa de energía y genera bajas potencias (0.4 mW) [1].

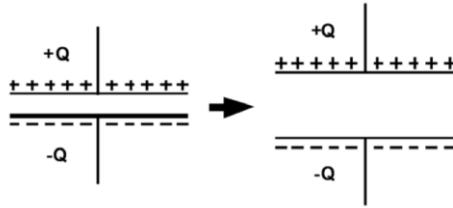


Figura 3: Mecanismo electrostático[2]

El mecanismo piezoeléctrico permite crear cargas eléctricas en respuesta de un esfuerzo mecánico (Figura 4). Recolectores de energía piezoeléctricos se caracterizan por tener una estructura simple, ser livianos, pero generan baja energía (10nW- 14mW) [1].

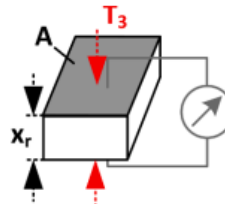


Figura 4: Transductor piezoeléctrico[1]

Finalmente, en el mecanismo triboeléctrico un material se carga eléctricamente después de ponerse en contacto con un material diferente a través de fricción (Figura 5). Dispositivos son pequeños y livianos, pero generan baja potencia (0.1 mW) [1].

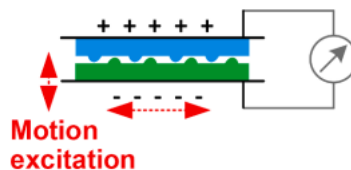


Figura 5: Transductor triboeléctrico [1].

El desarrollo de dispositivos portátiles avanza hacia la era del internet de las cosas *IoT* (“*internet of things*”) y muestra tendencia hacia la miniaturización, comodidad y bajo consumo energético, en donde destacan los sistemas piezoeléctricos y triboeléctricos por su tamaño y versatilidad. Un gran número de nanogeneradores piezoeléctricos *PENGs* (“*piezoelectric nanogenerators*”) y nanogeneradores triboeléctricos *TENGs* (“*triboelectric nanogenerators*”) se han desarrollado, con propiedades ideales para recolección de energía biomecánica.

1.2. Mecanismo piezoeléctrico

La transducción de energía mecánica a electricidad mediante mecanismos piezoeléctricos se basa en la polarización intrínseca de los materiales y no requiere de una fuente de voltaje externa, de un campo magnético o de contacto con otro material como en el caso de los mecanismos electrostáticos, electromagnéticos y triboeléctricos, respectivamente. Los generadores piezoeléctricos son duraderos, seguros, sensibles a tensiones y resistentes a factores ambientales como la humedad. Son fabricados en pequeñas dimensiones por lo que son fácilmente integrados en sistemas electromecánicos de recolección de energía biomecánica a partir de actividades físicas como pisadas, toques de dedo, entre otros, para alimentar dispositivos electrónicos como luces LED, relojes de pulsera, celulares y dispositivos biomédicos implantables [3]. Antecedentes relacionados con los fundamentos de la piezoelectricidad, materiales y nanogeneradores piezoeléctricos son detallados en esta sección.

1.2.1. Efecto piezoeléctrico

Existen dos tipos de efectos piezoeléctricos, el efecto directo y el efecto inverso. El efecto directo se presenta cuando materiales piezoeléctricos son expuestos a una tensión mecánica y se genera un desplazamiento asimétrico de cargas o iones en el material. En base a este efecto se fabrican sensores y transductores piezoeléctricos. Por otro lado, el efecto inverso necesita de la aplicación de un potencial eléctrico externo para generar una deformación en el material. Este efecto es utilizado para la fabricación de actuadores. Ambos efectos son reversibles y se muestran en la Figura 6 [3].

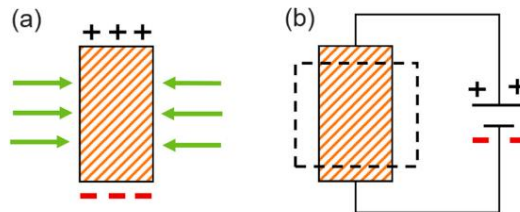


Figura 6: Efecto piezoeléctrico. a) Efecto directo. b) Efecto inverso [3].

Ambos efectos son descritos matemáticamente a través de ecuaciones constitutivas. La expresión reducida de estas ecuaciones se presenta a continuación:

$$D_i = d_{ij}T_j + \varepsilon_{ik}E_k \text{ (Efecto directo) (1)}$$

$$S_j = s_{jl}T_l + d_{ji}E_i \text{ (Efecto inverso) (2)}$$

Donde D es el vector(1x3) de desplazamiento eléctrico, d es la matriz(3x6 o 6x3) de coeficientes piezoeléctricos, T representa un vector de esfuerzo(1x6), ε es una matriz(3x3) de permitividad dieléctrica, E es el vector(1x3) de campo eléctrico, S es el vector(1x6) deformación y s es la matriz(6x6) de cumplimiento elástico del material [4].

1.2.2. Modos de operación

El coeficiente d_{ij} es el más usado para comparar propiedades piezoeléctricas de los materiales y representa la capacidad de un material de generar carga eléctrica en respuesta a una fuerza mecánica aplicada en una dirección específica. Dependiendo de las componentes de d_{ij} se presentan distintos modos de operación, por ejemplo cuando $j=1,2$ o 3 se tienen modos normales y acoplan un campo eléctrico a una deformación normal de tensión o compresión. Cuando $j=4,5$ o 6 se denominan modos cortantes [4]. Las configuraciones más comunes corresponden al modo 33 y al modo 31. En el modo 33 el esfuerzo aplicado y el voltaje generado están en la misma dirección, en cambio en el modo 31 el esfuerzo se aplica en la dirección axial del material y el voltaje se obtiene en la dirección perpendicular como se observa en la Figura 7 [3]. Las unidades del coeficiente piezoeléctrico para el efecto directo son $\frac{C}{N}$.

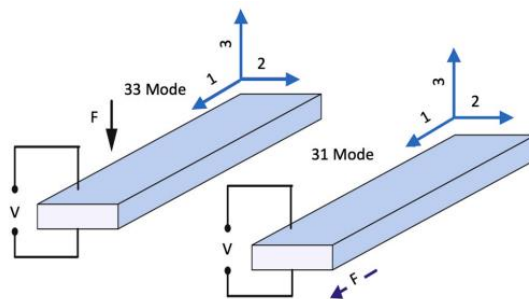


Figura 7: Modos de operación 33 y 31 [3].

Para calcular los voltajes de circuito abierto V_{OC} de un material piezoeléctrico se cuenta con la siguiente expresión [3]:

$$V_{OC} = \frac{d_{ij}}{\epsilon_r \epsilon_0} \sigma_{ij} g_e (3)$$

En donde σ_{ij} es el esfuerzo aplicado, d_{ij} es el coeficiente piezoeléctrico, g_e es la distancia entre los electrodos, ϵ_r es la constante dieléctrica relativa y ϵ_0 es la permitividad del vacío [3].

1.2.3. Materiales piezoeléctricos

La piezoelectricidad se presenta en materiales cuya estructura cristalina no tiene un centro de simetría y sistemas con estructura de perovskita son comúnmente investigados (Figura 8). Los materiales piezoeléctricos se clasifican en inorgánicos o piezocerámicos, orgánicos o polímeros y materiales compuestos [3].

Los materiales inorgánicos presentan estructura cristalina específica y se caracterizan por sus elevados coeficientes piezoeléctricos y dieléctricos, junto con una alta tasa de conversión de energía, sin embargo, son frágiles lo que limita sus aplicaciones. Dentro de este grupo destaca el PZT con valores de d_{33} entre 300 y $1000 \frac{pC}{N}$ y el BT con $d_{33} = 460 \frac{pC}{N}$ [3].

Los polímeros piezoeléctricos son flexibles, durables y de fácil procesamiento y

presentan una baja permitividad (favorable para alcanzar mayores voltajes de circuito abierto según la ecuación 3), pero bajas constantes piezoeléctricas por lo que en general los voltajes alcanzados son bajos. Dentro de este grupo destaca el fluoruro de polivinilideno (PVDF) con un $d_{33} \approx 10-34 \frac{pC}{N}$ y el ácido poliláctico (PLA) con un $d_{14} \approx 12 \frac{pm}{V}$ [5].

Finalmente se encuentran los materiales compuestos en los que se dispersan nanopartículas inorgánicas en una matriz polimérica, superando la fragilidad de los materiales cerámicos y las deficientes propiedades piezoeléctricas de los polímeros. Se han reportado compuestos de PZT/PVDF que muestran una flexibilidad similar a PVDF con un mayor coeficiente piezoeléctrico que el PVDF [3].

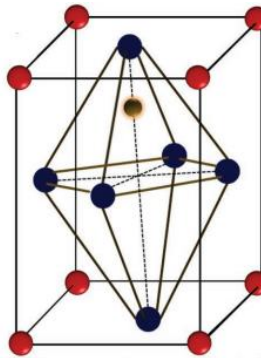


Figura 8: Estructura de perovskita no centrosimétrica [6].

Dentro de los materiales piezoeléctricos los polímeros han generado un gran interés para el desarrollo de la electrónica flexible, cubriendo requerimientos de comodidad y compatibilidad con el cuerpo humano.

1.2.3.1 Polímeros piezoeléctricos

Los polímeros semicristalinos consisten en una red de largas cadenas con regiones cristalinas y amorfas y aún no se tiene claridad del rol de ambas zonas en el comportamiento piezoeléctrico. Existen diferentes modelos y teorías que asocian la piezoelectricidad a la cristalinidad del material, por ejemplo, modelos computacionales sugieren que sólo las regiones cristalinas son responsables de los efectos piezoeléctricos ya que consideran cambios en la red de las celdas unitarias. Otros modelos como el modelo dimensional asumen que los dipolos son rígidos y fijos, por lo que la deformación del material se debe principalmente a la fracción amorfa presente. Es muy probable que contribuciones de componentes amorfos y cristalinos sean diferentes para cada sistema polimérico, por lo que investigaciones se siguen desarrollando al respecto [4].

A pesar de que mecanismos piezoeléctricos son diferentes en polímeros semicristalinos y amorfos, todos comparten características en común. En primer lugar, todos los polímeros piezoeléctricos presentan dipolos moleculares permanentes en las cadenas poliméricas. Estos dipolos moleculares pueden ser reorientados y alineados bajo ciertas condiciones y la alineación puede ser sostenida una vez que se logra. Finalmente, los polímeros pueden resistir grandes deformaciones mecánicas

[5]. Además, el requerimiento de no centrosimetría todavía es relevante en este tipo de materiales por lo que se busca generar anisotropía dentro del material a través de diferentes métodos entre los que se encuentra el *annealing*, el *drawing* y el *poling* [4].

El *annealing* o recocido es un método común para mejorar propiedades electromecánicas de algunos polímeros piezoeléctricos. Con este método se busca incrementar la fracción cristalina en el polímero sometiéndolo a temperaturas que pueden ir entre los 80°C y los 140°C por minutos u horas dependiendo de sus dimensiones físicas y composición (Figura 9) [4].

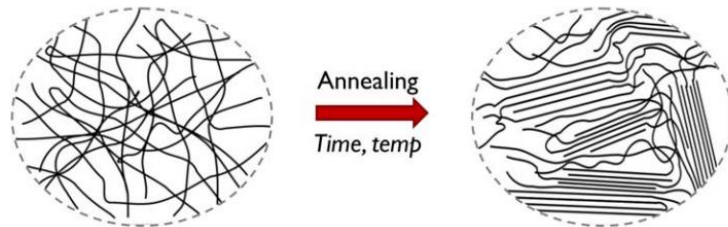


Figura 9: Proceso de *annealing* en polímeros piezoeléctricos [4].

El *drawing* consiste en el estiramiento del material, con el fin de alinear cadenas poliméricas creando un gran grado de anisotropía. El *poling* implica la aplicación de un campo eléctrico con el propósito de alinear los dipolos dentro del material y así mejorar la respuesta piezoeléctrica [4].

Además de los procesamientos descritos, otra estrategia para potenciar el rendimiento piezoeléctrico de los polímeros consiste en el diseño de nanocompuestos, en el que se agregan aditivos que interactúan con la matriz polimérica y pueden cambiar configuración de cadena, orientar dipolos moleculares y/o modificar estructura cristalina. Además, los aditivos incorporados afectan las propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompuestos como por ejemplo sus constantes dieléctricas [5].

Estos aditivos pueden ser de tres tipos: piezoeléctricos, no piezoeléctricos y polímeros. Los aditivos piezoeléctricos incrementan respuesta piezoeléctrica del nanocompuesto al presentar constantes piezoeléctricas más altas que la matriz, también pueden contribuir en elevar el grado de cristalinidad del material. Dentro de este grupo destaca el óxido de zinc (ZnO), que ha sido incorporado en nanofibras de PVDF mejorando voltajes de salida del material compuesto, como se aprecia en la Figura 10 [5].

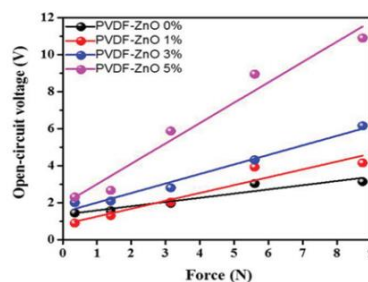


Figura 10: Voltajes de salida de compuesto PVDF/ZnO [5].

Los aditivos no piezoeléctricos son nanomateriales eléctricamente conductores

como nanotubos de carbono o grafeno que crean una red conductora que reduce la resistencia interna del material consiguiendo una mejor transferencia de carga. Las concentraciones de estos tipos de aditivos tienden a ser bajas ya que si son elevadas pueden evitar la cristalización, afectando la respuesta piezoeléctrica. Por ejemplo, se han adicionado nanorellenos conductores para aumentar el contenido de la fase β en el PVDF, lo que tiene una mejora en su rendimiento piezoeléctrico, así se han elaborado compósitos de fluoruro de polivinilideno-trifluoroetileno (PVDF-TrFE) con nanotubos de carbono(MWNCT) en donde a bajas concentraciones del aditivo conductor se alcanza un óptimo en la salida de voltaje, como se observa en la Figura 11 [5].

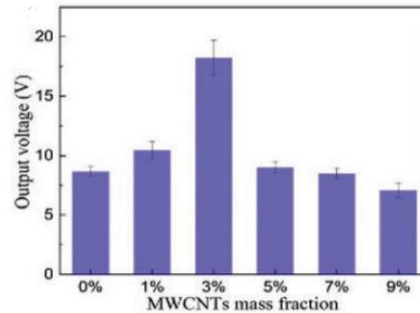


Figura 11: Voltaje de salida de compósito PVDF-TrFE/MWNCT [5].

Finalmente incorporando un segundo polímero ha demostrado mejorar las propiedades piezoeléctricas y mecánicas. Por ejemplo, polidimetilsiloxano(PDMS) se ha agregado a PVDF para conseguir mayor elasticidad [5].

Las buenas propiedades mecánicas y piezoeléctricas conseguidas con los nanocompósitos poliméricos ha motivado la fabricación de *PENGs*.

1.2.4. Nanogeneradores piezoeléctricos

Los nanogeneradores piezoeléctricos o *PENGs* son una alternativa sustentable para convertir la energía mecánica disponible en el cuerpo en energía eléctrica. A través del efecto piezoeléctrico una polarización de cargas es generada ante una deformación mecánica. La estructura de *sándwich* electrodo/piezoeléctrico/electrodo es la configuración básica de un *PENG* (Figura 12) [7].

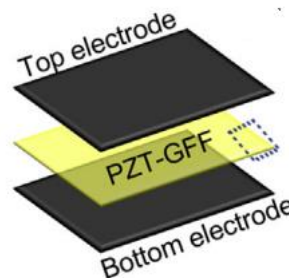


Figura 12: Configuración *sándwich* de un *PENG* [8].

El mecanismo de funcionamiento de un *PENG* se observa en la Figura 13. En el

estado inicial no hay un potencial piezoeléctrico entre ambos electrodos y por lo tanto no se observa una señal eléctrica debido a la ausencia de un estímulo mecánico. Posteriormente cuando se aplica una fuerza externa sobre el sistema, se crea un momento dipolar a lo largo de la dirección del esfuerzo, generando un potencial eléctrico entre los electrodos lo que resulta en un flujo de electrones. Al retirar la fuerza el sistema comprimido se libera, resultando en un flujo de corriente en la dirección opuesta [9].

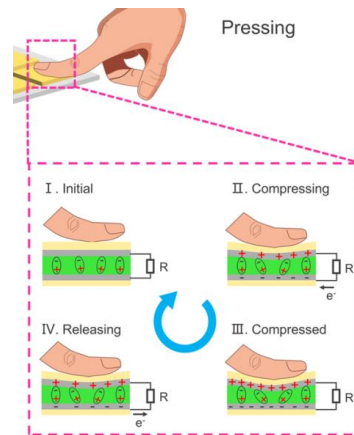


Figura 13: Mecanismo de un PENG [10].

Mejorar el desempeño del nanogenerador es un punto crítico y los investigadores han estudiado diferentes morfologías para los materiales piezoeléctricos, desarrollándolos en forma de films y aerogeles. También se han modificado los electrodos con el fin de obtener alta conductividad eléctrica, flexibilidad y resistencia ante esfuerzos mecánicos.

1.3. Mecanismo triboeléctrico

El mecanismo triboeléctrico se basa en la combinación de dos efectos: la triboelectrificación por contacto y la inducción electrostática. El primero aparece cuando dos materiales triboeléctricos diferentes se ponen en contacto, generando cargas polarizadas estáticas en sus superficies y el segundo, producto de la separación mecánica, conduce la transformación de energía mecánica a electricidad a través de un cambio en el potencial eléctrico [11]. Los generadores triboeléctricos se caracterizan por tener un diseño simple e innovador y ser livianos y compactos lo que los transforma en una alternativa con un gran potencial para ser usados en dispositivos electrónicos [12]. En esta sección se profundizará en los fundamentos de la triboelectricidad, los distintos modos de operación de un sistema triboeléctrico y la variedad de materiales triboeléctricos con los que se pueden elaborar nanogeneradores triboeléctricos o *TENGs*.

1.3.1. Fundamentos de la triboelectricidad

El modelo físico fundamental para comprender el mecanismo triboeléctrico se sustenta en la corriente de desplazamiento de Maxwell J_D que se define como sigue:

$$J_D = \frac{\partial D}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P_s}{\partial t} \quad (4)$$

Con D el desplazamiento eléctrico, ε la permitividad del medio, E el campo eléctrico y P_s es la polarización generada por efectos piezoeléctricos y/o triboeléctricos [11].

En la Figura 14 se representa el fenómeno triboeléctrico en el caso en que las superficies de dos materiales se someten a contacto y separación. En primera instancia las superficies dieléctricas se cargan opuestamente debido a electrificación por contacto con una densidad de carga superficial $\pm\sigma_{tribo}$. Estas cargas triboeléctricas generan un campo electrostático que mueve los electrones libres a través de una carga externa y los transfiere entre los electrodos. Las cargas acumuladas en los electrodos $\pm\sigma_{tr}$ son una función de la distancia de separación entre las superficies z [11]. De esta forma la expresión de corriente de desplazamiento de Maxwell se simplifica a:

$$J_D = \frac{\partial \sigma_{tr}(z,t)}{\partial t} \quad (5)$$

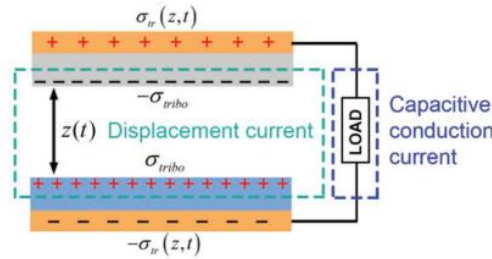


Figura 14: Ilustración esquemática del fenómeno triboeléctrico [11].

Un modelo que describe bien este fenómeno es el modelo capacitivo, en donde el sistema se puede ver como un capacitor con capacitancia variable, producto de la separación de las superficies de los materiales triboeléctricos y la corriente y el voltaje de salida se expresan como [11]:

$$I = A \frac{\partial \sigma_{tr}}{\partial t} \quad (6)$$

$$V = -\frac{Q}{C(z)} + V_{OC}(z) \quad (7)$$

Donde I es la corriente, A es el área de los electrodos, σ_{tr} es la densidad de carga superficial triboeléctrica, V es el voltaje de salida, Q es la carga eléctrica, C es la capacitancia del sistema y V_{OC} es el voltaje de circuito abierto. En este punto cabe destacar la diferencia entre V y V_{OC} . El voltaje de salida corresponde al voltaje que presenta el sistema cuando se encuentra conectado a una carga externa y por ende una corriente circula a través de éste. En cambio, el voltaje de circuito abierto es el voltaje máximo que se alcanza en ausencia de carga externa y por consiguiente de corriente [13].

Como se observa en la ecuación 6 la densidad de carga triboeléctrica σ_{tr} juega un

rol importante en los sistemas triboeléctricos y depende directamente de la constante dieléctrica, como se muestra en la siguiente ecuación [14]:

$$\sigma_{tr} = 2\varepsilon_0\varepsilon_r\left(\frac{\phi_M - \phi_D}{d}\right) \quad (8)$$

Con ε_0 la constante dieléctrica del vacío, ε_r la constante dieléctrica relativa, ϕ_M y ϕ_D funciones de trabajo del electrodo y el dieléctrico y d el espesor. La ecuación 8 sugiere que valores más altos de constante dieléctrica en polímeros triboeléctricos mejorará el rendimiento de un *TENG*.

1.3.2. Modos de operación

Dependiendo de la dirección del cambio de polarización y la configuración de los electrodos existen cuatro modos de operación de un generador triboeléctrico: el modo contacto-separación vertical, el modo de deslizamiento lateral, el modo de electrodo único y el modo de capa triboeléctrica independiente (Figura 15) [11]. En el modo de contacto-separación vertical se realiza un movimiento perpendicular relativo a la interfase de las superficies, generando un cambio de potencial en los electrodos y un flujo de corriente externa. En el modo de deslizamiento lateral, el movimiento se realiza en una dirección paralela a la interfase. En el modo de electrodo único, se considera a la tierra como electrodo de referencia. Finalmente, en el modo de capa independiente, se utilizan dos electrodos simétricos y se induce un voltaje por el movimiento de un material por sobre los electrodos [11].

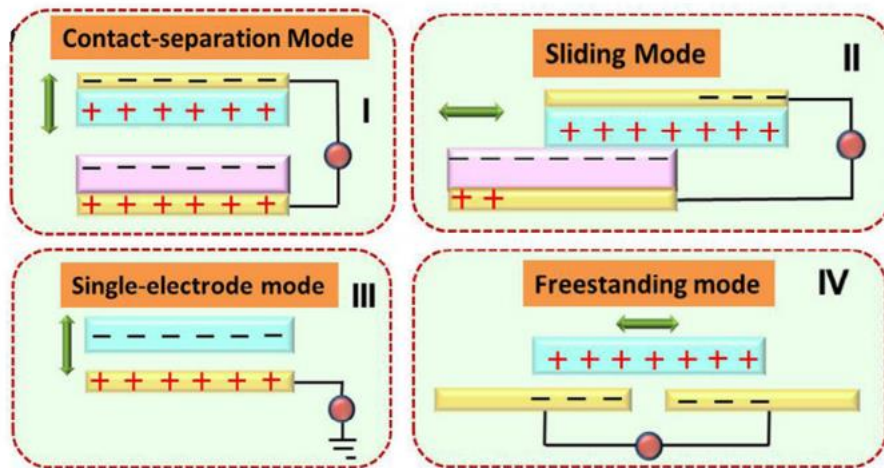


Figura 15: Modos de operación de un *TENG* [12].

1.3.3 Materiales triboeléctricos

Para crear un sistema triboeléctrico es necesario que los materiales a utilizar tengan un comportamiento diferente en la ganancia o pérdida de electrones. Para cuantificar la triboelectrificación de los materiales se ha elaborado una serie triboeléctrica que ordena los materiales según la densidad de carga triboeléctrica (*TECD*) que generan en sus superficies. En la tabla 2 se muestra la serie triboeléctrica de algunos

materiales (en Anexo A se puede revisar una tabla más detallada), en donde aquellos que presentan una *TECD* menor tienden a ceder electrones y aquellos que tienen una *TECD* mayor tienden a aceptar electrones [15].

Tabla 2: Serie triboeléctrica [15].

Material	TECD $\frac{\mu C}{m^2}$
Acetal	-143.33
Celulosa	-133.30
Cloruro de polivinilo(PVC)	-117.53
Poliestireno(PS)	-103.48
Polidimetilsiloxano(PDMS)	-102.05
Film de poliimida(Kapton)	-92.88
Fluoruro de polivinilideno(PVDF)	-87.35
Silicona	-47.30

Si bien la serie triboeléctrica orienta la selección de materiales a utilizar para la elaboración de nanogeneradores triboeléctricos para recolección de energía biomecánica, se deben considerar otros aspectos como disponibilidad, costos, biocompatibilidad y flexibilidad.

1.3.4 Nanogeneradores triboeléctricos

Los nanogeneradores triboeléctricos o *TENGs* se caracterizan por presentar salidas de alto voltaje y baja corriente, ideales para dispositivos de bajo requerimiento energético. Además, por sus pequeñas dimensiones y peso pueden ser utilizados para recolectar energía biomecánica de baja frecuencia [11]. El modo de operación más utilizado es el de contacto- separación vertical y el sistema triboeléctrico más simple presenta una configuración electrodo/dieléctrico1/espaciador/dieléctrico2/electrodo como se observa en la Figura 16.

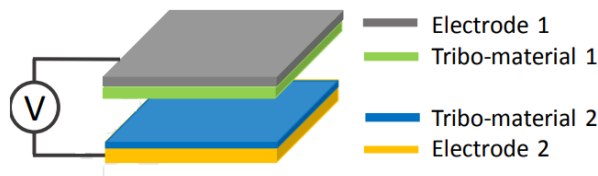


Figura 16: Estructura básica de un *TENG* [16].

El principio de funcionamiento de un *TENG* se muestra en la Figura 17. En un inicio se adhieren electrodos superiores e inferiores a dos materiales dieléctricos y a su vez estos electrodos se conectan a una carga externa. Posteriormente los dos materiales

triboeléctricos se ponen en contacto y cargas triboeléctricas se inducen en sus superficies. Cuando se libera la fuerza, las superficies cargadas se separan y se genera una diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos que conduce una corriente a través de la carga externa. Finalmente, nuevamente se aplica una fuerza externa que acerca los materiales y cambia la diferencia de potencial entre los electrodos, generando una corriente que fluirá en dirección opuesta. Repitiendo este ciclo de operación se puede obtener una salida de corriente alterna [11].

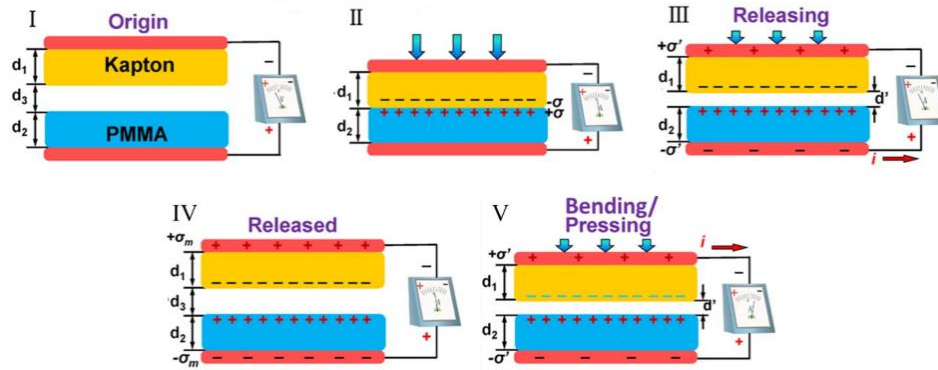


Figura 17: Mecanismo de un TENG [17].

La triboelectricidad es un fenómeno superficial y para que un TENG tenga un mejor desempeño, es relevante mejorar la densidad de carga triboeléctrica que puedan generar los materiales. Una estrategia se basa en la funcionalización química de la superficie de un material para potenciar su capacidad de capturar carga, por ejemplo, introduciendo un grupo amino $-NH_2$. Otra estrategia consiste en mejorar el área de contacto efectiva entre los materiales y esto se puede conseguir introduciendo micro/nano estructuras a su superficie. También, debido a que en el fenómeno triboeléctrico participa la inducción electrostática, el uso de materiales con mayores constantes dieléctricas mejoraría el rendimiento de un TENG, lo que se sustenta en la ecuación 8 revisada previamente [11].

Debido a que los TENGs y PENGs generan potencias y corrientes bajas, se ha estudiado la integración de ambos mecanismos en un único sistema híbrido, obteniéndose nanogeneradores híbridos (HNGs) que muestran mejores resultados que los sistemas por separado.

1.4 Nanogeneradores híbridos

Una alternativa para generar mejores salidas eléctricas en un nanogenerador es fabricar sistemas híbridos que combinan los efectos piezoeléctricos y triboeléctricos, logrando un mejor rendimiento de densidad de carga. Además de obtener mejores desempeños, los HNGs se caracterizan por ser livianos, de estructura simple, flexibles, biocompatibles y resistentes a la humedad y polvo, demostrando un gran potencial para recolección de energía [9].

La estructura de un HNG puede ser de módulos de tres o dos electrodos. En el caso de tres electrodos se usan dos electrodos (superior e inferior) y un electrodo que separa las capas piezoeléctricas y triboeléctricas. Primero, en el proceso de acercamiento y

contacto entre la capa triboeléctrica y el electrodo intermedio, producto de la inducción electrostática las cargas del electrodo superior son atraídas por el electrodo separador, generando una corriente triboeléctrica. Posteriormente, debido a la compresión aplicada, se generan cargas piezoeléctricas y producto de la inducción electrostática las cargas negativas del electrodo separador son transferidas al electrodo inferior, generando una corriente piezoeléctrica. Luego, una vez que se libera la presión sobre el sistema, las cargas piezoeléctricas son transferidas en dirección opuesta. Finalmente, a medida que se separa la capa triboeléctrica del electrodo intermedio, la inducción electrostática disminuye y las cargas que previamente habían sido atraídas por electrodo separador, regresan al electrodo superior, lo que produce una corriente en dirección opuesta [18]. El mecanismo de funcionamiento de este tipo de nanogenerador se muestra en la Figura 18.

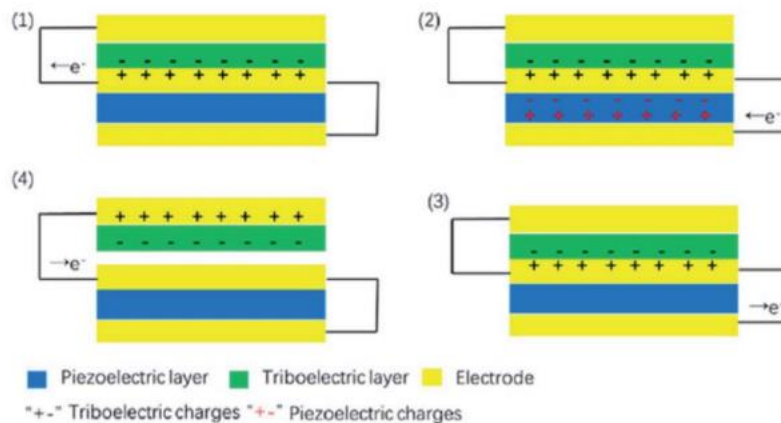


Figura 18: Mecanismo de funcionamiento de un *HNG* de tres electrodos [18].

En el caso de un *HNG* con dos electrodos se usa una capa funcional intercalada entre dos electrodos y un espaciador es usualmente requerido entre uno de los electrodos y el material activo. El mecanismo de funcionamiento se observa en la Figura 19 y se puede dividir en cuatro etapas. Primero, mediante la aplicación de una fuerza, el electrodo superior se mueve hacia la capa piezoeléctrica hasta entrar en contacto y durante este proceso la inducción electrostática aumenta por lo que cargas positivas se mueven del electrodo inferior al superior, generando una corriente triboeléctrica en la dirección opuesta. Posteriormente, a medida que la presión sobre el material aumenta, cargas piezoeléctricas se forman dentro de la capa piezoeléctrica debido al efecto piezoeléctrico. Producto de la inducción electrostática de las cargas piezoeléctricas, cargas negativas fluyen desde el electrodo superior al inferior, generando una corriente en ese sentido. Luego al liberar la presión sobre el dispositivo, las cargas piezoeléctricas desaparecen y para lograr el balance electrostático, las cargas generadas por el efecto piezoeléctrico se mueven a su posición original, lo que genera una corriente piezoeléctrica en la dirección opuesta a la corriente generada previamente. Finalmente, a medida que se separa el electrodo superior de la capa piezoeléctrica, la inducción electrostática disminuye y cargas positivas fluyen del electrodo superior al inferior, lo que genera una corriente triboeléctrica en el sentido contrario [18].

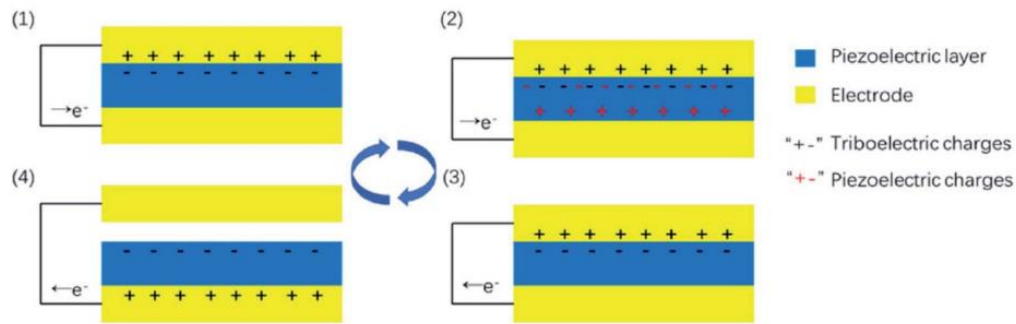


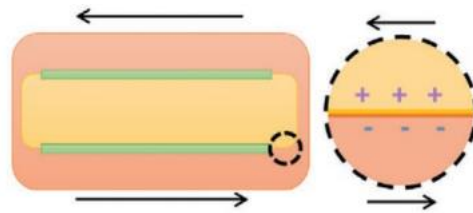
Figura 19: Mecanismo de funcionamiento de un *HNG* de dos electrodos [18].

Para mejorar el desempeño de un *HNG* hay factores clave vinculados con las características de los materiales y el diseño. Una forma consiste en realizar una selección adecuada del par de materiales triboeléctricos a utilizar, en donde la serie triboeléctrica juega un rol en el diseño de estos sistemas. También se pueden mejorar las propiedades piezoeléctricas y dieléctricas con la incorporación de micro/nano aditivos. La modificación superficial es otra alternativa con el fin de potenciar el área de contacto de los materiales y así aumentar la densidad de carga superficial que se puede generar. Finalmente, diseños estructurales innovadores pueden ayudar a sintonizar los efectos piezoeléctricos y triboeléctricos obteniendo un dispositivo con respuestas sobresalientes [9].

1.5 Separación del efecto piezo y triboeléctrico.

La aparición de señales triboeléctricas en *PENGs* basados en polímeros piezoeléctricos es muy común producto del diseño del dispositivo y el método de testeo empleado y debido a la dificultad de separar ambos fenómenos, la mayoría de las investigaciones omiten este suceso, por lo que el desempeño de los nanogeneradores sólo se asocia al efecto piezoeléctrico. En este capítulo se presentan las principales causas de la presencia simultánea de ambos efectos y una posible solución que permitiría determinar el proceso que rige la generación de energía.

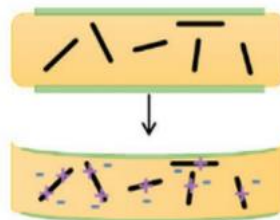
La formación de cargas superficiales producto del contacto y separación de dos materiales o por efecto de la fricción se denomina electrificación por contacto y es el principal fenómeno que causa la aparición de señales no piezoeléctricas en *PENGs*. Este fenómeno puede apreciarse en cuatro casos particulares, relacionados con el diseño del nanogenerador y con el método de estimulación. El primer caso (Figura 20) se asocia a la fricción entre interfases polímero-polímero presente en polímeros piezoeléctricos que son recubiertos con un polímero aislante como PDMS. El deslizamiento interfacial entre polímeros con distinta densidad de carga triboeléctrica (TECD) en *PENGs* es análogo al modo deslizante de un *TENG* y genera salidas asociadas a la fricción [19].



Interfacial Shear Friction

Figura 20: Fricción interfacial entre un polímero piezoeléctrico(amarillo) y un polímero aislante(naranja). Sistema presentado tiene estructura de *sándwich* y en verde se representan los electrodos [19].

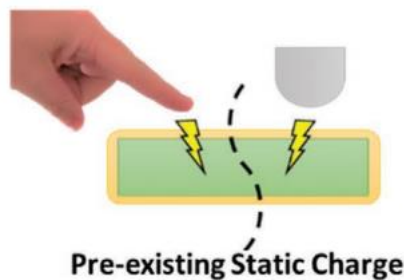
La electrificación por contacto también se presenta cuando el polímero piezoeléctrico cuenta con rellenos rígidos en su estructura. El deslizamiento interfacial entre la matriz y el aditivo genera cargas eléctricas localizadas como se muestra en la Figura 21.



Nanofiller Slip

Figura 21: Deslizamiento interfacial entre rellenos rígidos y matriz polimérica [19].

La inducción electrostática de cargas estáticas preexistentes en mecanismos de testeo como un dedo humano, guante de goma o dispositivo de fuerza externa es el tercer caso de electrificación por contacto (Figura 22) y a menudo implican salidas piezoeléctricas exageradas.



Pre-existing Static Charge

Figura 22: Electrificación por contacto por cargas en técnica de medición [19].

Finalmente, cuando la aplicación de la fuerza implica una separación entre el estímulo y el dispositivo (Figura 23), la variación en la distancia entre ambas superficies induce cargas estáticas producto de la fricción por contacto, lo que genera voltajes y corrientes más elevados. Este fenómeno es análogo al modo de contacto-separación de un *TENG*.

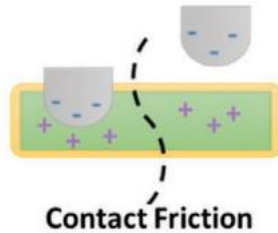


Figura 23: Fricción producto del contacto y separación del estímulo [19].

Para mejorar el análisis de *PENGs* y eliminar las cargas superficiales generadas por la electrificación por contacto, Andris Šutka y colaboradores proponen que el sistema piezoeléctrico en formato de sándwich y encapsulado con un polímero dieléctrico, debe ser recubierto con un material conductor flexible y conectado a tierra, previniendo así la fricción interfacial entre el mecanismo de testeo y el polímero. La configuración propuesta se presenta en la Figura 24:

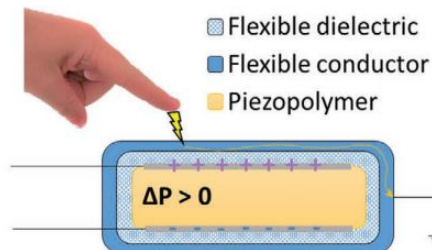


Figura 24: Esquema de configuración ideal para eliminar efectos de cargas estáticas[19].

1.6 Celulosa

Los materiales en base a celulosa se caracterizan por ser renovables, biodegradables, biocompatibles y de bajo costo, lo que la convierte en un polímero con variadas aplicaciones y el foco de la recolección de energía se ha desarrollado en los últimos años. Producto de su cristalización y abundantes grupos hidroxilos, la celulosa genera un gran número de dipolos y presenta una fuerte capacidad donadora de electrones, lo que la dota de propiedades piezoeléctricas y triboeléctricas, respectivamente. De esta manera, a partir de celulosa se han desarrollado *PENGs*, *TENGs* y *HNGs* [20].

La celulosa es un polisacárido de cadena lineal, formada por monómeros de glucosa unidos por enlace beta-1,4 glucosídico (Figura 25). Cada monómero contiene tres grupos hidroxilo, que forman puentes de hidrógeno y permiten que moléculas formen estructuras cristalinas ordenadas. Los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo tiene electrones solitarios, haciendo que la celulosa tenga un efecto donador de electrones alto [20].

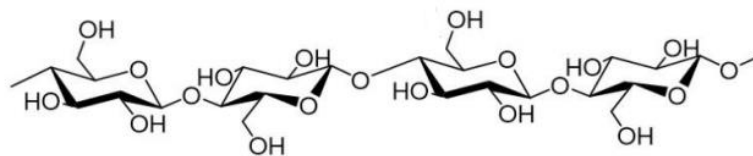


Figura 25: Molécula de celulosa [20].

La celulosa natural presenta baja solubilidad y no se puede procesar como los polímeros tradicionales, conduciendo a dificultades de procesamiento y limitando sus posibles aplicaciones. Es por eso que se han desarrollado nuevos tipos de nanocelulosas mediante métodos mecánicos, químicos y biológicos [20]. En la Figura 26 se representa la obtención de nanocelulosas a partir de fibras de celulosa. Se observa que estas fibras presentan regiones cristalinas y amorfas y a partir de procesamientos se pueden obtener nanocristales de celulosa (*CNC*) y nanofibras de celulosa (*CNF*) que se diferencian en sus relaciones de aspecto, en donde todas las dimensiones de los nanocristales están en escala nanométrica y en las nanofibras el diámetro es nanométrico, pero el largo es micrométrico [21]. Los nanocristales de celulosa se pueden obtener por hidrólisis ácida, en donde se destruye directamente las zonas amorfas de la celulosa y se consigue una cristalización completa. También se han desarrollado métodos más sustentables para su síntesis como el uso de líquidos iónicos. Por otro lado, para sintetizar nanofibras de celulosa, el sistema TEMPO es el más representativo en donde se utiliza un oxidante selectivo para oxidar el grupo hidroxilo del carbono 6 (C6) de la celulosa [20].

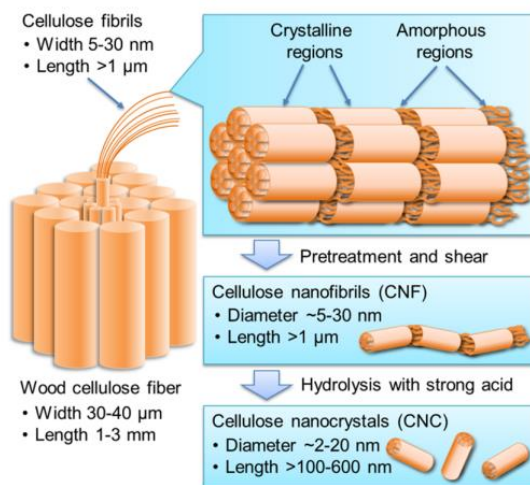


Figura 26: Representación esquemática de nanocelulosas obtenidas de fibras de celulosa [21].

La síntesis de nanocristales de celulosa a través de hidrólisis ácida presenta como desventaja que el uso de ácidos concentrados como ácido sulfúrico, ácido hidrociorhídrico o ácido brómico vuelve al procedimiento tóxico y la separación de nanopartículas en solución ácida es tediosa y requiere de reactores resistentes a la corrosión. Ante esto, se han buscado formas más eficientes y amigables con el medio ambiente para obtener *CNCs* y el uso de líquidos iónicos se posiciona como una alternativa sustentable. Los líquidos iónicos son sales orgánicas que interactúan con las cadenas de la celulosa, dividiendo el enlace glicosídico entre dos unidades de glucosas,

provocando su disolución. Posteriormente se recuperan los nanocristales por procesos de precipitación o extracción, separando los líquidos iónicos, los cuales pueden ser reciclados [22]. En una investigación se abordó la producción de CNCs a partir de celulosa comercial y celulosa procedente de cáscara de maíz usando líquidos iónicos próticos como disolventes y catalizadores, logrando rendimientos de hasta 70% y en comparación con la hidrólisis ácida convencional los nanocristales presentaron mejores propiedades térmicas [23].

Isogai Akira y colaboradores emplearon un método de oxidación con 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo(TEMPO), un radical nitroxilo estable, soluble en agua y disponible comercialmente, en donde se forman selectivamente cantidades significativas de grupos carboxilato en C6 de la celulosa (Figura 27) obteniendo nanofibras de celulosa oxidada con TEMPO (*TOCN*). En este método se disuelve TEMPO y NaBr en una solución de celulosa y la oxidación empieza con la adición de NaClO. La reacción de oxidación se lleva a cabo entre un pH de 10 y 11 y se monitorea agregando NaOH para controlarlo. Posteriormente, se obtiene celulosa oxidada con TEMPO a través de una filtración. Las suspensiones de celulosa/agua se dispersan mediante un homogeneizador, obteniendo una dispersión de nanofibras de celulosa oxidadas con TEMPO. Las *TOCN* son solubles en agua, mantienen la cristalinidad original de la celulosa natural que es alrededor de un 74% y forman films transparentes y flexibles con resistencias a la tracción de 200 a 300 MPa y módulos elásticos entre 6 y 7 GPa. Sin embargo, las *TOCN* muestran menor estabilidad térmica que la celulosa natural y se comienzan a degradar cerca de los 200°C [24].

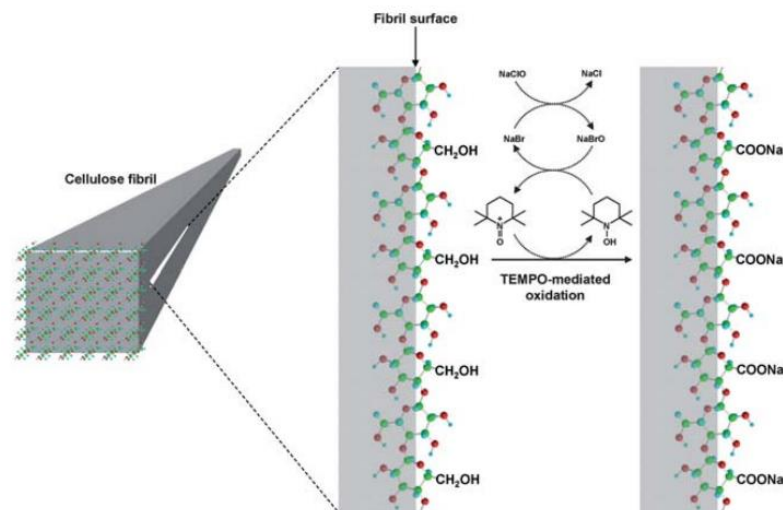


Figura 27: Modelo esquemático de oxidación del C6 de celulosa por TEMPO [24].

1.6.1 Piezoelectricidad en la celulosa

La celulosa presenta cuatro estructuras cristalinas: celulosa I, II, III y IV. Usualmente la celulosa natural tiene estructura cristalina de tipo I y presenta dos polimorfos, el tipo triclinico I_{α} y el monoclinico I_{β} (Figura 28) con estructuras no centrosimétricas y por lo tanto con propiedades piezoeléctricas [20].

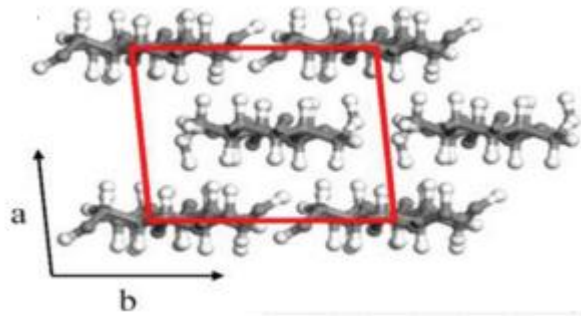


Figura 28: Estructura cristalina de celulosa I_{β} monoclinica[5].

El fenómeno de polarización es relevante para entender la piezoelectricidad de la celulosa y existen tres tipos de polarización que son usados en general para explicar su efecto piezoeléctrico. En primer lugar, se encuentra la polarización electrónica en la que se genera un desplazamiento del centro de carga de las nubes de electrones y núcleos con carga positiva en respuesta de un campo externo. También está la polarización iónica en donde se genera un movimiento de cationes y aniones en direcciones opuestas a lo largo de un campo aplicado. Finalmente está la polarización del tipo orientación-dipolo que aparece debido a la presencia de dipolos permanentes en el material [17]. Teorías apuntan a este último tipo de polarización y se cree que un momento dipolar neto formado por grupos hidroxilo en un orden no centrosimétrico puede ser el origen de la piezoelectricidad en la celulosa en donde se ha reportado que el coeficiente piezoeléctrico d_{33} de la celulosa natural es de sólo $0.4 \frac{pC}{N}$, por lo que en los últimos años el trabajo se ha centrado en la investigación de la mejora de sus propiedades piezoeléctricas a través de técnicas de procesamiento como tratamiento térmico y adición de aditivos a matriz de celulosa [20].

1.6.1.1 Tratamiento térmico

Para variar la fracción cristalina en la celulosa y/o introducir defectos en su estructura que disminuyan la simetría, se han realizado tratamientos térmicos, que a su vez tienen un efecto en las propiedades piezoeléctricas del polímero. En lo que sigue se mostrarán algunas investigaciones en las que se ha utilizado este método.

En un trabajo se estudió la descomposición del colorante Rodamina B (RhB) mediante piezocatálisis usando como catalizador nanocristales de celulosa (CNC) y nanocristales de celulosa tratados térmicamente a $300^{\circ}C$. La piezocatálisis es un fenómeno que se produce cuando un material piezoeléctrico es sometido a vibración mediante ultrasonido, lo que libera cargas al medio que forman radicales superóxido ($\bullet O_2^-$) e hidroxilo ($\bullet OH^-$). Estos radicales interactúan con el colorante o materia orgánica y lo degradan. Se obtuvo una mejora en el desempeño piezo-catalítico con el uso de los nanocristales tratados térmicamente, logrando razones de descomposición del tinte de 96.65% que superan las 34.58% de los nanocristales sin tratamiento como se observa en la Figura 29. La mejora se atribuye a la introducción de vacancias de oxígeno que destruyen la simetría en la estructura de los CNC lo que incrementa la polaridad y por lo tanto mejora su respuesta piezoeléctrica [25].

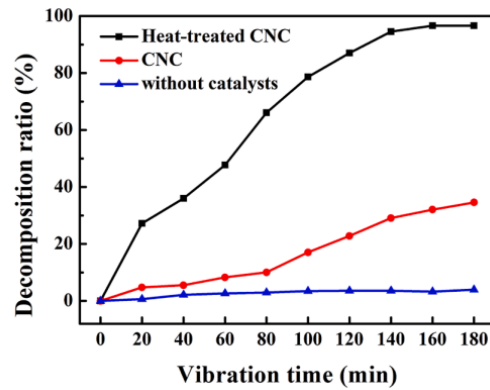


Figura 29: Razón de descomposición de RhB [25].

En otra investigación se estudió el efecto del tratamiento térmico sobre la estructura y piezoelectricidad de papel electroactivo de celulosa. Se obtuvo con un tratamiento a 60°C por dos horas un coeficiente piezoeléctrico $d_{31} = 11.85 \frac{pC}{N}$ que es casi diez veces el valor del coeficiente del material no tratado térmicamente. Se encontró que, al aumentar la temperatura hasta cerca de 85°C, aumentaban los índices de cristalinidad (CI) estimados mediante difracción de rayos (XRD) e infrarrojo (IR), para luego disminuir y este efecto también se encontró en la constante piezoeléctrica. De esta forma, en esta investigación se pudo correlacionar la piezoelectricidad y la cristalinidad de la celulosa, en donde al aumentar el índice de cristalinidad se mejora la piezoelectricidad del material como se observa en la Figura 30 [26].

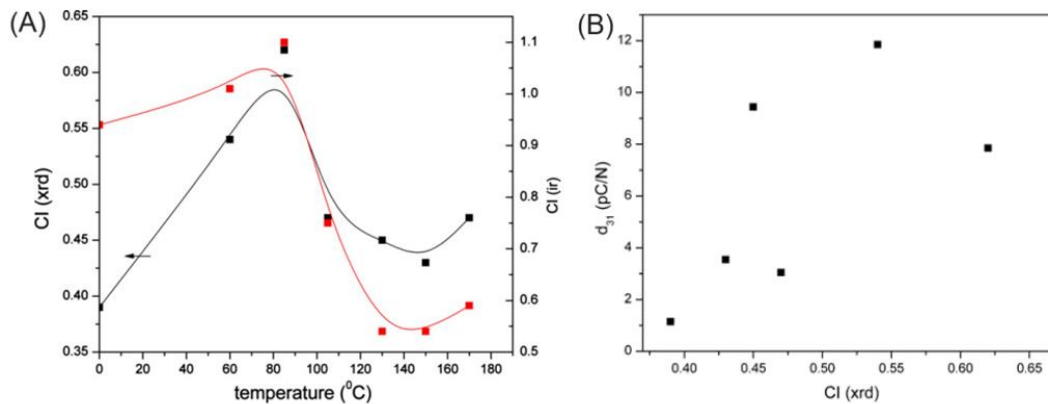


Figura 30: (A) Efecto de tratamiento térmico en cristalinidad de la celulosa. (B) Variación de la constante piezoeléctrica d_{31} con el índice de cristalinidad [26].

Adicionalmente en otro estudio se analizó el efecto de tratar térmicamente films de nanofibras de celulosa oxidada con TEMPO (TOCM) en el grado de cristalinidad del material. Se realizaron tratamientos térmicos a 100°C, 150°C y 200°C a los films durante tres horas y en todos los casos se determinó un decrecimiento de los índices de cristalinidad como se aprecia en la Figura 31 [27]. Si bien no se estudió el efecto en propiedades piezoeléctricas, la variación en la cristalinidad puede entregar indicios de lo que sucedería con los valores de los coeficientes piezoeléctricos.

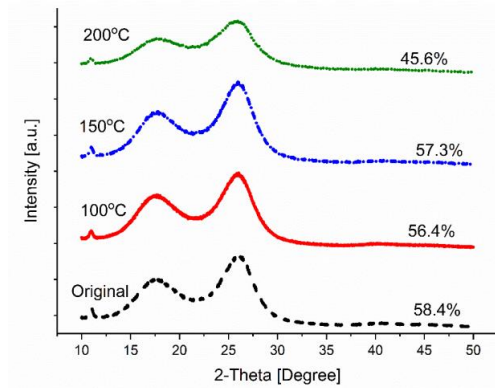


Figura 31: Difractogramas de rayos X e índices de cristalinidad para films de *TOCN* sin tratamiento y tratados térmicamente a 100°C, 150°C y 200°C [27].

1.6.1.2 Aditivos

Adicionando partículas a una matriz de nanocelulosa se pueden formar compósitos con propiedades piezoeléctricas mejoradas. Estas partículas pueden ser piezoeléctricas como el óxido de zinc (ZnO) y el disulfuro de molibdeno (MoS_2) o no piezoeléctricas, pero con características conductoras como el óxido de grafeno (GO).

1.6.1.2.1 Óxido de zinc

ZnO es un material semiconductor con una brecha energética amplia (3.4 eV). Se puede encontrar en tres tipos de estructuras cristalinas: wurtzita, blenda de zinc y sal de rochelle. En particular la simetría de la wurtzita es termodinámicamente estable bajo condiciones ambientales y tiene una estructura hexagonal que consiste en numerosos planos alternados de iones de O_2^- y Zn^{2+} coordinados en un tetraedro como se muestra en la Figura 32. La coordinación tetraédrica brinda al ZnO de una estructura no centrosimétrica que es responsable de la generación de piroelectricidad y piezoelectricidad. Debido a su estructura se generan cargas superficiales opuestas que producen un momento dipolar normal y una polarización espontánea a lo largo del eje c del cristal [28].

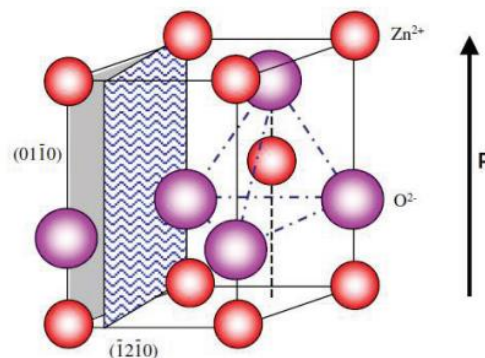


Figura 32: ZnO con estructura de wurtzita [28].

La síntesis de nanoestructuras de ZnO se puede realizar mediante dos técnicas denominadas síntesis en fase vapor y síntesis en fase de solución. La síntesis en fase vapor en general se lleva a cabo en cámaras cerradas a altas temperaturas (500°C a 2000°C). En esta técnica se genera el vapor del material deseado por evaporación o reducción química para luego depositarlo en un sustrato sólido. Por otro lado, la síntesis

en fase de solución es un método económico ya que permite la obtención de nanopartículas de ZnO a bajas temperaturas ($< 200^{\circ}\text{C}$) y el proceso se efectúa en solución acuosa u orgánica usando agentes alcalinos como NaOH o hexametilentetramina y sales de Zn^{2+} ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , etc) [28].

Nanopartículas de óxido de zinc se han transformado en la primera opción de los investigadores para aplicaciones biomédicas por su biocompatibilidad, biodegradabilidad y bioseguridad. También tiene un profundo impacto en la nanoelectrónica, con aplicaciones en biosensores y nanogeneradores por su piezoelectricidad intrínseca [28]. A continuación, se muestran algunos trabajos en donde se han fabricado compósitos de celulosa y ZnO.

Se han desarrollado *PENGs* mediante crecimiento de nanopartículas de ZnO de diferentes estructuras en la madera (Figura 33). Los nanogeneradores se elaboraron en formato de sándwich y fueron recubiertos con PDMS. En el estudio, las nanoestructuras con razón de aspecto más elevadas (*nanowires* y *nanorods*) lograron los voltajes y corrientes más elevados alcanzando 1.4 V y 11 nA al someterse a una fuerza de 8 N. Finalmente los *PENGs* se montaron en suelas de zapatos para estudiar la respuesta al caminar, generando voltajes entre 1 y 4 V [29].

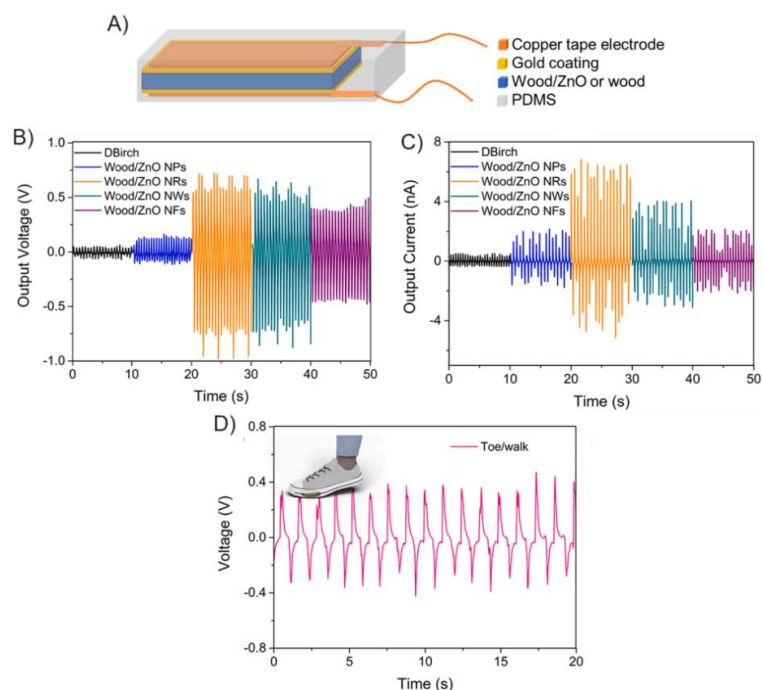


Figura 33: *PENGs* de madera/ZnO. A) Estructura del dispositivo. B) Voltajes de salida. C) Corrientes de salida. D) Voltaje generado al caminar [29].

También se ha estudiado el comportamiento electromecánico de un film de celulosa regenerada de pulpa de algodón recubierto con nanopartículas de ZnO y su aplicación como recolector de energía a partir de vibración (Figura 34). Se obtienen voltajes de pico a pico de 908 mV y corriente de 3.21 μA . Se concluyó que la incorporación de ZnO a la celulosa implicó la inducción de más cargas ante esfuerzo mecánico lo que resultó en mayores salidas piezoeléctricas [30].

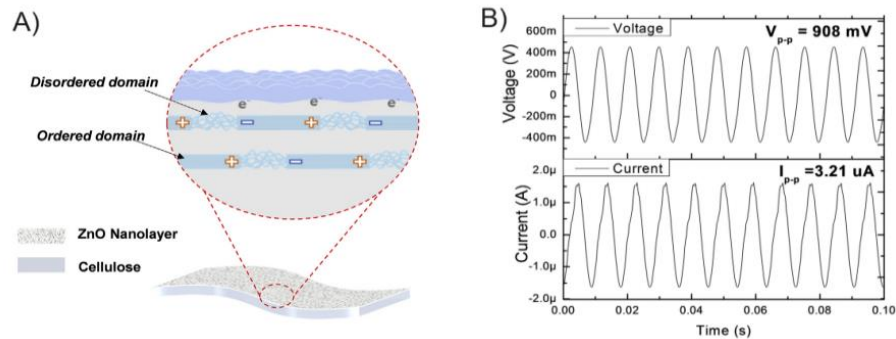


Figura 34: Recolección de energía con compuesto de celulosa/ZnO. A) Film de celulosa recubierta con nanocapa de ZnO. B) Voltajes y corrientes generados [30].

1.6.1.2.2 Disulfuro de molibdeno

El MoS_2 pertenece al grupo de dicalcogenuros de metales de transición (*TMD*) que se describen por la fórmula química general MX_2 , donde M representa los metales de transición (especies catiónicas) de los grupos IV- VII y X representa los átomos de calcógeno (especie aniónica) [31].

El MoS_2 existe en diferentes estructuras cristalinas dentro de las cuales se tienen la 1T (tetraédrica), 2H (hexagonal) y la 3R (romboédrica). La más estable es la 2H que se presenta en la Figura 35, formada por capas apiladas verticalmente de azufre y molibdeno en forma de sándwich, en donde átomos de S y Mo se unen por fuertes enlaces covalentes y las capas se mantienen unidas por débiles interacciones de Van der Waals, lo que permite su separación en láminas 2D de MoS_2 , que se caracterizan por tener una gran área superficial, alta resistencia mecánica y alta resistencia eléctrica siendo utilizadas en una amplia gama de aplicaciones como catálisis y almacenamiento de energía. Últimamente el MoS_2 ha llamado mucho la atención por sus propiedades de recolección de energía [32].

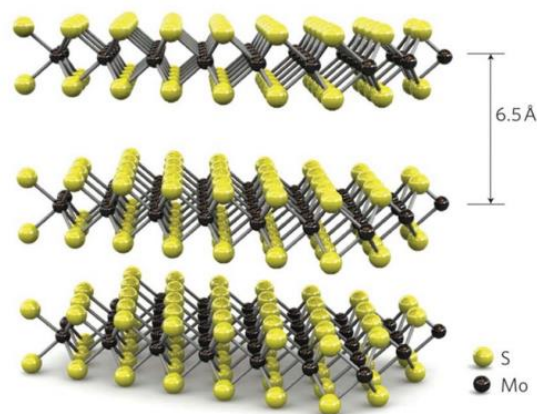


Figura 35: Representación 3D del MoS_2 [32].

Existen tres métodos de obtención de monocapas de MoS_2 : exfoliación mecánica, exfoliación química y exfoliación líquida. En la exfoliación mecánica, las capas de MoS_2 son separadas mediante la aplicación de fuerzas. Una forma de obtener monocapas es utilizando cinta adhesiva, pegando al bulk de MoS_2 y posteriormente retirando la cinta logrando la separación de las capas producto de las débiles fuerzas de Van der Waals presentes. Otra forma es utilizar bolas de acero que golpean el bulk, reduciendo su tamaño [33]. La exfoliación química se logra intercalando iones litio entre las capas del bulk de MoS_2 . Estos iones al interactuar con agua producen hidrógeno gas entre las capas que se expande y las separa logrando monocapas [34]. En la exfoliación líquida el MoS_2 en forma de bulk, se introduce en un recipiente que contiene un solvente que puede ser agua, N- Metil-2-pirolidona(NMP) o dimetilformamida(DMF). Posteriormente la solución es sonicada y centrifugada produciendo monocapas de MoS_2 en un medio acuoso. Este método es barato y se logran monocapas de buena calidad [33].

En una investigación se plantea la exfoliación líquida de disulfuro de molibdeno utilizando quitosano disuelto en agua y ácido acético como solvente. El quitosano tiene la capacidad de protonarse en un material policatiónico en un medio ácido, lo que genera una fuerte interacción con las capas de MoS_2 exfoliadas por sonicación, inhibiendo su unión. Como resultado se obtuvieron partículas con pocas capas y tamaños entre 100 nm y 1 μ m y la dispersión de MoS_2 es estable en medio ácido[35]. Otro estudio también realizó exfoliación líquida de partículas de MoS_2 mediante sonicación en presencia de quitosano. En primer lugar, se disuelve el polvo de quitosano en solución acuosa de ácido acético mediante agitación mecánica. Posteriormente se agregan partículas de MoS_2 y solución es agitada mecánicamente. Luego la dispersión es sonicada para separar las capas de MoS_2 . Después se realiza un proceso de centrifugado para separar las partículas no exfoliadas y el precipitado es dispersado en etanol por medio de sonicación. Finalmente la dispersión se deja decantar y se seca para obtener las partículas de MoS_2 exfoliadas. Como resultado se consiguen partículas de MoS_2 exfoliadas de 7 capas [36].

Se ha demostrado que las láminas 2D de MoS_2 con un número impar de capas presentan piezoelectricidad. Alcanzando un coeficiente piezoeléctrico máximo de 0.457 C/m² con 5 capas, por lo que las nanoláminas de MoS_2 pueden ser utilizadas como rellenos piezoeléctricos en otros materiales y así potenciar esta propiedad [37]. A continuación se presentan algunos trabajos que utilizan MoS_2 para la recolección de energía.

En un estudio se prepararon films piezoeléctricos nanocompuestos de nanofibras de celulosa oxidada con TEMPO (TOCN) y MoS_2 en diferentes concentraciones en peso, mediante dispersión acuosa(Figura 36). Para preparar los films se agregaron las nanoláminas de MoS_2 exfoliado en la dispersión de TOCN y se mezclaron magnéticamente para luego someterse a sonicación. Luego la mezcla se colocó en un horno de secado en vacío para remover las burbujas. Finalmente, la dispersión se vierte en una placa Petri y se seca en un horno a 40°C, obteniendo los films. Se elaboró un nanogenerador que presenta estructura de *sándwich* con electrodos de aluminio en superficies superior e inferior del film de 1.5 cm x 3 cm que fue polarizado a 50 MV/m durante 3 horas. Finalmente, el dispositivo fue recubierto con poliimida para prevenir cargas ambientales. Como resultado se logró que con un contenido de 4% de MoS_2 en peso, la constante piezoeléctrica d_{33} alcanzó un valor de 31 $\frac{pC}{N}$ y se generaron voltajes de salida de 4.1 V y una corriente de 0.21 μ A mediante un dispositivo de fuerza externa [38].

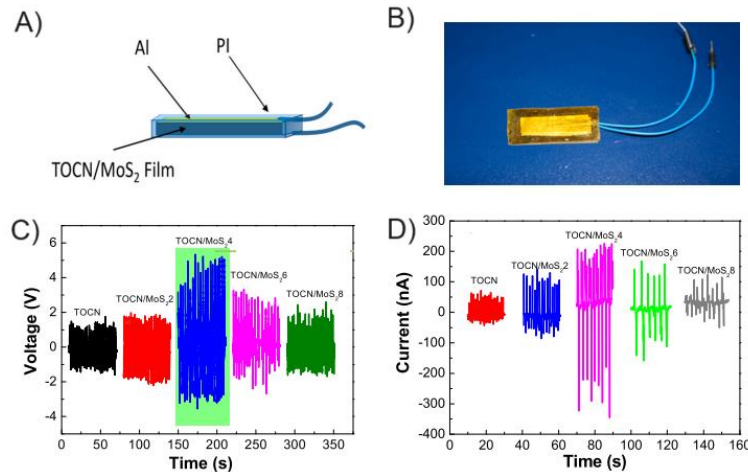


Figura 36: *PENG* de films de $TOCN/MoS_2$. A) Esquema de estructura del nanogenerador. B) Apariencia del nanogenerador. C) Voltaje generado. D) Corriente generada [38].

En otro estudio se desarrollaron films de aerogel piezoeléctricos basados en $TOCN$ y nanoláminas de MoS_2 (Figura 37). Para producir los aerogeles en primer lugar se mezcla mediante ultrasonido una dispersión de $TOCN$ con nanopartículas de MoS_2 con diferentes concentraciones en masa. Posteriormente la dispersión obtenida se mezcla en un agitador magnético y se concentra en un evaporador rotatorio. Luego se vierte en un molde circular y se seca en una estufa de vacío para eliminar las burbujas. El molde obtenido se somete a una atmósfera de HCl produciendo hidrogeles. Después los hidrogeles se lavan con agua desionizada, etanol y terc-butanol y se liofilizan por 48 horas para obtener aerogeles que se someten a presión para conseguir films. En films de aerogel circulares de 3cm de diámetro se depositaron capas de aluminio sobre sus superficies y se polarizaron en un campo eléctrico de 20 MV/m durante 3 horas. Finalmente, el dispositivo se cubrió con PDMS para protegerlo. El *PENG* con 6% en peso de MoS_2 exhibió el mejor rendimiento generando un voltaje de circuito abierto de 42 V y una corriente de cortocircuito de 1.1 μA bajo una fuerza externa de 50 N a 1Hz. El *PENG* se colocó en la suela de una zapatilla deportiva y se generaron voltajes de 5 V Y 12 V cuando una persona de 70 kg camina y corre [39].

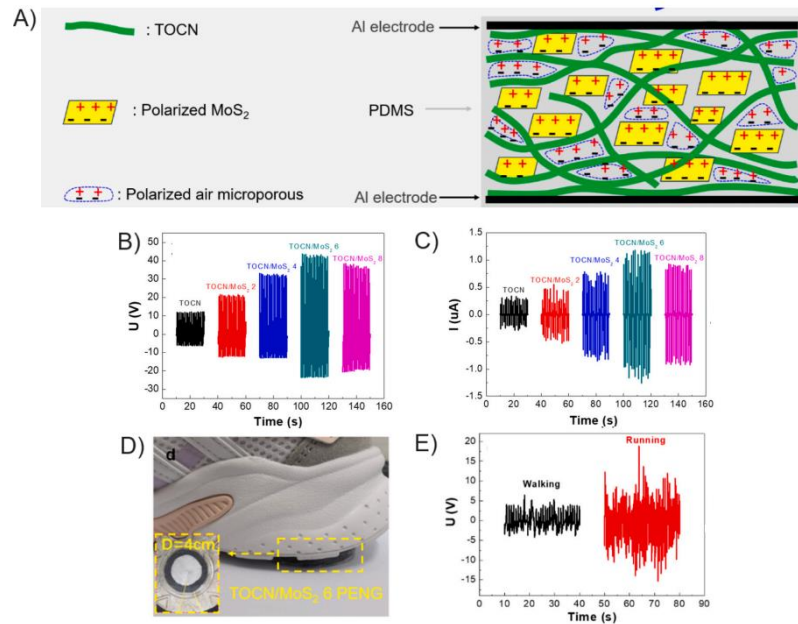


Figura 37: *PENGs* de aerogeles de *TOCN/MoS₂*. A) Estructura del nanogenerador. B) Voltajes generados. C) Corrientes generadas. D) *PENG* montado en zapatilla deportiva. E) Voltajes generados al caminar y correr [39].

1.6.1.2.3 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) se caracteriza por su rico contenido de oxígeno en grupos hidroxilo (–OH), carboxilo (C–O) y grupos funcionales epoxi (C–O–C). De forma similar al grafeno, posee excelentes características físico-químicas, como una gran superficie, alta resistencia mecánica y fácil funcionalización química, que permiten su aplicación en una amplia variedad de campos. Es fácil de procesar debido a su naturaleza hidrófila que lo hace soluble y fácil de dispersar. Dependiendo del método de reducción se puede obtener rGO químico, rGO electroquímico o térmico [40]. El óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO) se obtiene mediante un choque térmico del GO a altas temperaturas bajo atmósferas inertes como Ar o N_2 . Este proceso elimina parcialmente los grupos funcionales oxigenados y como resultado exfolia al GO, aumentando su área superficial. Se obtiene TrGO con una conductividad que se encuentra entre 10^3 y $10^4 \frac{S}{m}$ [41]. En la Figura 38 se presentan las estructuras de grafeno, GO y TrGO.

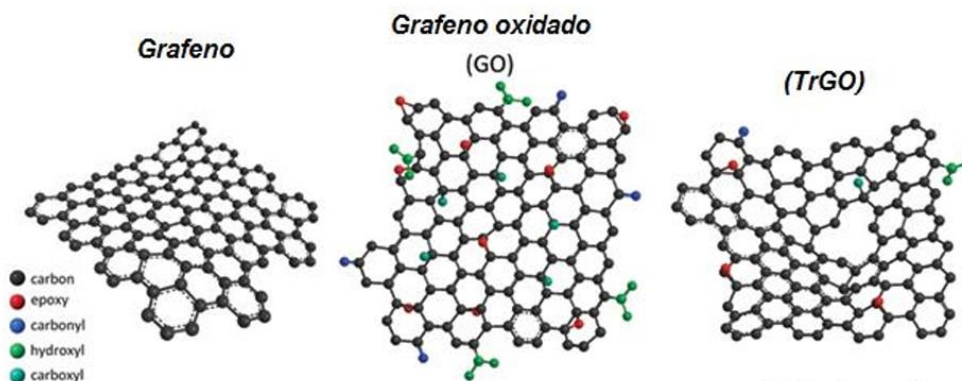


Figura 38: Estructuras de grafeno, GO y óxido de grafeno térmicamente reducido (TrGO) [42].

Al reducir GO se obtiene óxido de grafeno reducido(rGO) que presenta una conductividad mayor que el GO, producto de la restauración de los carbonos sp^2 , por ejemplo en un estudio se redujo GO térmicamente a 350°C y se obtuvo rGO con una mejora de un 152% en su conductividad [43]. En otra investigación se estudiaron las propiedades eléctricas del óxido de grafeno térmicamente reducido y en particular la conductividad aumenta con la temperatura de tratamiento de GO, como se observa en la Figura 39 [44].

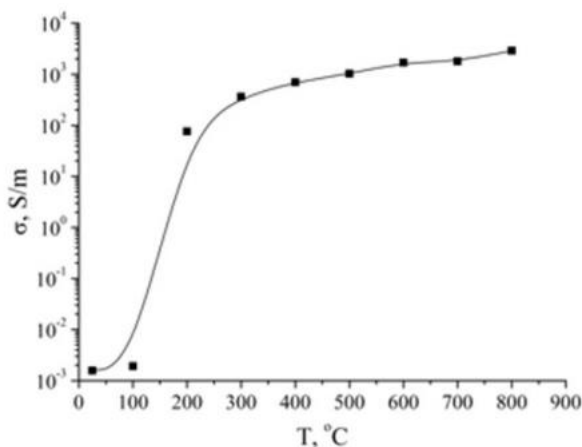


Figura 39: Conductividad de RGO en función de la temperatura de tratamiento [44].

Los nanomateriales en base a carbono como el GO y el TrGO, se pueden agregar en la matriz polimérica de un *PENG* para mejorar el rendimiento eléctrico del dispositivo, debido a que actúan como aditivos conductores que contribuyen a la eficiencia de polarización del material y la inducción de dipolos y cargas. Esto puede promover la formación de redes conductoras que facilitan la migración de electrones y proporciona una mayor transferencia de carga. En general se requieren umbrales de percolación pequeños para aumentar el rendimiento del dispositivo, más allá de este umbral se tendrá un efecto negativo en el rendimiento eléctrico [40]. En un estudio Wang Yunqiu y colaboradores prepararon films ultrafinos transparentes de PVDF-TrFE/GO, en donde la adición de GO mejoró las propiedades eléctricas del compuesto(Figura 40). Con un 0.1% de GO, la constante dieléctrica es casi tres veces mayor que el film de PVDF-TrFE y el generador eléctrico basado en el film de PVDF-TrFE/GO mostró voltajes de salida de 49 mV bajo una presión de 3.06 KpA [45].

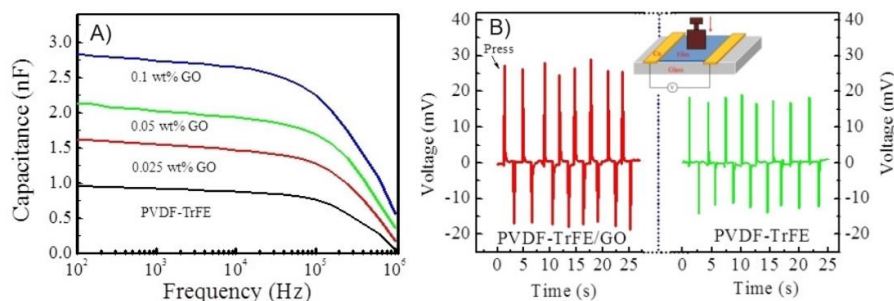


Figura 40: Films de PVDF-TrFE/GO para recolección de energía. A) Capacitancia en función de la frecuencia para distintas concentraciones de GO. B) Voltajes de salida del generador [45].

1.6.2 Triboelectricidad en la celulosa

Como se reportó en el capítulo de mecanismo triboeléctrico, cuanto mayor sea la diferencia en la serie triboeléctrica de dos materiales, mayor será la carga triboeléctrica que se genere cuando entren en contacto. En particular la celulosa se encuentra en una secuencia triboeléctrica muy alta por su tendencia a perder electrones, superando a la mayoría de polímeros comunes como se aprecia en la Figura 41, lo que la hace muy adecuada para ser usada como un material triboeléctrico positivo [20].

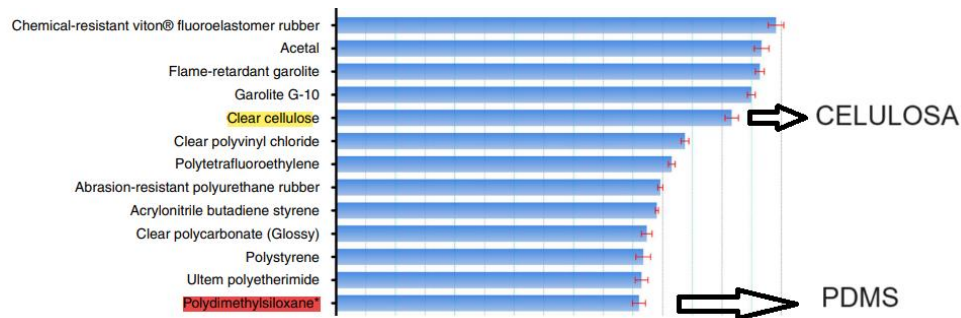


Figura 41: Sección de serie triboeléctrica [15].

Debido al prometedor potencial triboeléctrico presente en la celulosa, se han elaborado variados *TENGs* en base a este polímero para recolección de energía. Uno de ellos es el que se reporta por Yao Chunhua y asociados que desarrollaron un dispositivo usando como material triboeléctrico positivo nanofibras de celulosa *TOCN* y etileno propileno fluorado (FEP) como su contraparte negativa (Figura 42). La estructura del *TENG* es la básica de contacto- separación con un separador entre ambos materiales. *TOCN* y FEP se colocan en el centro de un sustrato de ITO/PET y los electrodos se conectan a un circuito externo a través de cintas de cobre. Se fabricaron films de *TOCN/FEP* de diferentes áreas y se encontró que a mayores áreas de contacto se obtienen mayores voltajes y corrientes en donde los máximos voltajes y corrientes fueron de 32.8 V y 35 μA , respectivamente para un área de 40cm^2 . Adicionalmente el *TENG* se integró a un tablero de fibras de cartón recicladas y se generaron voltajes de hasta 30V y corrientes de 90 μA cuando se somete al paso de una persona [46].

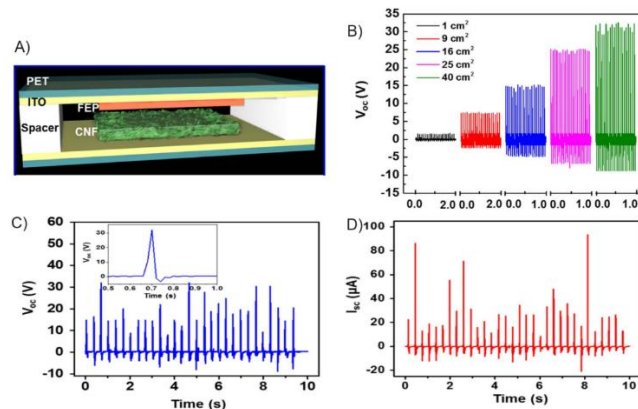


Figura 42: *TENG* de *TOCN/FEP*. A) Estructura. B) Voltajes generados para films de distintas áreas. C) Voltaje y D) Corriente generados en tablero de fibra [46].

Por otro lado, los materiales triboeléctricos negativos suelen presentar grupos

funcionales que aceptan electrones y dentro de los más usados están el PTFE, PDMS y PI [20]. El PDMS es un elastómero de silicona que es hidrofóbico por la presencia de grupos CH_3 , es químicamente inerte, térmicamente estable, biocompatible y no tóxico por lo que ha sido ampliamente usado como biomaterial en catéteres y aislamiento para marcapasos. Puede actuar como aislante térmico y eléctrico y presenta un comportamiento hiperelástico que le permite resistir grandes deformaciones antes de romperse, por lo que ha sido utilizado en la protección de componentes electrónicos ante factores ambientales y mecánicos. El PDMS comercial consiste de un monómero y un agente de curado, que se combinan. Posteriormente la mezcla se desgasifica en un desecador para evitar la formación de microburbujas. Luego la solución de PDMS se vierte sobre un molde y es curado en un horno [47]. Producto de sus buenas propiedades aislantes y su posición en la serie triboeléctrica, el PDMS es un material que ha sido usado para protección y aislamiento de los nanogeneradores y en la creación de *TENGs* en base a celulosa.

Zheng y colaboradores desarrollaron *TENGs* en modo contacto-separación compuestos por aerogel de nanofibra de celulosa *CNF* y PDMS poroso (Figura 43). Los aerogeles se prepararon mediante liofilización con el método de hielo-acetona con porosidad de 84% y se presionaron a 1 MPa para obtener films porosos. Por otro lado, se prepararon films de *CNF* por método de casting para comparar su desempeño con su contraparte porosa. Se demostró que la porosidad el material mejoró el rendimiento del *TENG* lo que se tradujo en mayores voltajes y corrientes generados por el dispositivo, logrando voltajes de 22.3 V, corrientes de 2.2 μA y densidad de potencia de 0.25 $\frac{W}{m^2}$ [48].

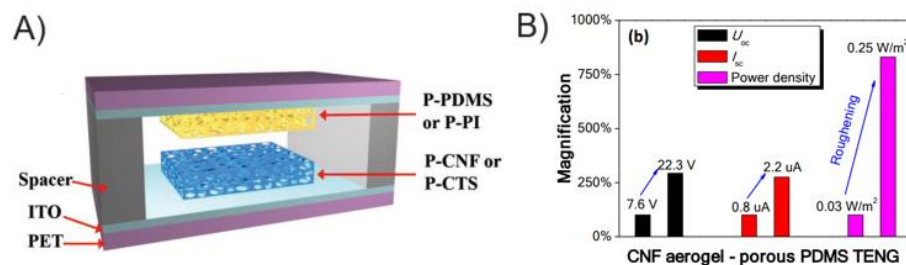


Figura 43: *TENG* de CNF/PDMS. A) Diagrama esquemático de estructura del sistema. B) Voltaje, corriente y potencia [48].

En otra investigación, se elaboró un *TENG* de un solo electrodo, basado en un tejido de celulosa carbonizada CCF con óxido de grafeno reducido rGO para recolección de energía biomecánica (Figura 44). En primer lugar, el algodón de celulosa es recubierto con partículas de GO. Posteriormente, el material se carboniza y se obtiene un compuesto con rGO en su superficie, que presenta buena conductividad y flexibilidad y se recubre con PDMS. La tela de CCF/rGO actúa como material triboeléctrico positivo y el PDMS como un triboeléctrico negativo. En un inicio se transfieren cargas desde la tela al PDMS. Luego, se crea una diferencia de potencial eléctrico cuando ambos materiales se separan y las cargas eléctricas negativas en el PDMS, inducen cargas positivas en la tela de celulosa, lo que genera un movimiento de electrones desde la tela a la tierra. Cuando la tela y el PDMS se ponen en contacto nuevamente, se inducen cargas positivas en la tela, lo que genera un movimiento de electrones desde la tierra a la tela, hasta que ambos materiales se tocan por completo generando una salida eléctrica alterna. Se analizaron *TENGs* con áreas de contacto de 0.5 cm^2 , 1 cm^2 y 1.5 cm^2 y se obtuvo un incremento en

los voltajes y corrientes generadas al aumentar el área, alcanzando voltajes de 17.8 V y 83 nA bajo una fuerza de 5 N [49].

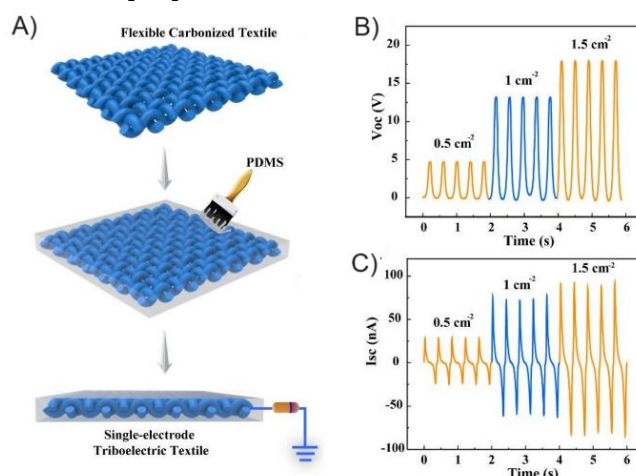


Figura 44: *TENG* de CCF/rGO. A) Ilustración esquemática de preparación de *TENG*. B) Voltajes y C) Corrientes generadas por *TENG* con diferentes áreas [49].

Finalmente, en la línea de nanogeneradores en base a celulosa y PDMS, Zheng Qifeng y colaboradores, desarrollaron un *PENG*, en base a films de aerogel de nanofibras de celulosa y PDMS *TOCN/PDMS* (Figura 45). Los films de aerogel de celulosa se prepararon mediante liofilización con previo congelamiento a -78°C . Luego los aerogeles se recubrieron con PDMS y el material de *TOCN/PDMS* se intercaló entre dos películas delgadas de PDMS, seguido de dos láminas de aluminio. Bajo un esfuerzo periódico de 0.05 MPa a una frecuencia de 10 Hz el dispositivo fue capaz de generar un voltaje de circuito abierto de 60.2 V y una corriente de cortocircuito de 10.1 μA [50]. Si bien este nanogenerador fue reportado como un *PENG*, el uso de celulosa y PDMS implicaría contribuciones triboeléctricas en el sistema.

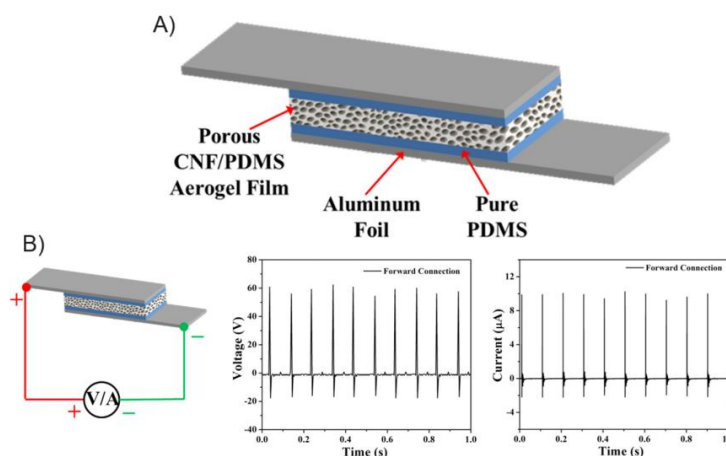


Figura 45: Nanogenerador poroso de *TOCN/PDMS*. A) Diagrama esquemático del NG. B) Voltajes y corrientes generadas por el dispositivo bajo compresión [50].

1.6.3 Nanogeneradores híbridos de celulosa.

Nanogeneradores piezo/triboeléctricos en base a celulosa también se han desarrollado y han demostrado tener mejores rendimientos. En una investigación se desarrolló un nanogenerador híbrido de microfiores de ZnO dopadas con itrio cubierto con PDMS y

papel de celulosa (Y-ZnO MF/PDMS-celulosa) que se presenta en la Figura 46. El *HNG* presenta configuración de dos electrodos con un separador, en donde la componente piezoeléctrica viene dada por las microestructuras de ZnO y la componente triboeléctrica por el contacto- separación entre el papel de celulosa y el PDMS. Cuando Y-ZnO MF/PDMS y papel de celulosa están separados no hay cargas en las superficies triboeléctricas. Luego al aplicar una fuerza de compresión sobre el dispositivo, las superficies se ponen en contacto y empieza la transferencia de cargas, que provoca que la celulosa se cargue positivamente y Y-ZnO MF/PDMS se cargue negativamente por triboelectrificación. También se observa el fenómeno piezoeléctrico ya que en Y-ZnO MFs bajo fuerza de compresión, se generan dipolos eléctricos adicionales debido al desplazamiento de centros de carga. Posteriormente, se remueve la fuerza y electrones se mueven desde el PDMS a la celulosa, lo que crea una diferencia de potencial eléctrico. Cuando las tribocapas se separan se alcanza un equilibrio electrostático en donde no se genera corriente. Finalmente, la fuerza de compresión se aplica nuevamente y ambas capas se acercan, resultando en un flujo de electrones desde el electrodo superior al inferior. El sistema se hizo funcionar en tres modos diferentes: piezoeléctrico, triboeléctrico e híbrido que generaron $15 \text{ V}/1\mu\text{A}$, $75\text{V}/\approx 5 \mu\text{A}$ y $250 \text{ V}/\approx 10 \mu\text{A}$ respectivamente. En el modo piezoeléctrico el sistema se somete a compresión y las superficies siempre se mantienen en contacto, en el modo triboeléctrico las superficies se mueven una respecto a la otra hasta entrar en contacto, pero sin presionar para evitar la generación de cargas piezoeléctricas. Finalmente, en el modo híbrido se combina tanto la separación de las superficies y la compresión del sistema para generar tanto cargas piezoeléctricas como triboeléctricas. El *HNG* fue sometido a *finger tapping*, generando voltajes y corrientes de $\approx 60\text{V}$ y $\approx 4 \mu\text{A}$ [51].

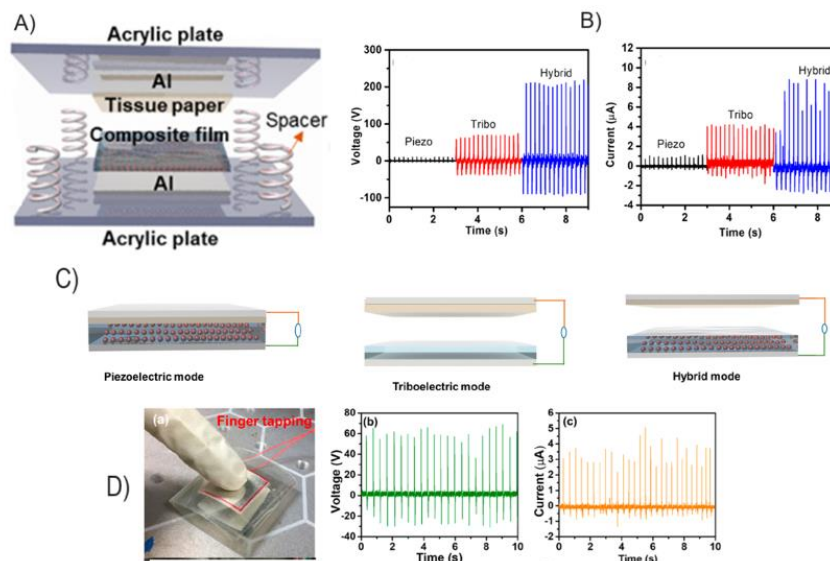


Figura 46: *HNG* de Y-ZnO MF/PDMS-celulosa. A) Estructura del nanogenerador. B) Voltajes y corrientes para modos piezo, tribo e híbrido. C) Modos de operación. D) Voltaje y corriente generado mediante *finger tapping* [51].

En esta memoria se implementará el modo piezoeléctrico, pero considerando los efectos inherentes de fricción que conllevan una generación triboeléctrica, por lo que el sistema puede considerarse híbrido.

1.6.4 Nanogeneradores en base a celulosa

En la Tabla 3 se muestra un resumen de los *PENGs*, *TENGs* y *HNGs* presentados, en los que se ha utilizado celulosa en su elaboración.

Tabla 3: *PENGs*, *TENGs* y *HNGs* con celulosa en su estructura.

Componentes	Tipo de celulosa	Tipo de NG	V/I	Dimensiones	F/f	Pooling	Ref
Celulosa/ZnO	Film	<i>PENG</i>	908mV/3.21 μ A	1x4 cm ²	14.2 N	No	[30]
TOCN/MoS ₂	Film	<i>PENG</i>	4.1V/0.21 μ A	1.5x3 cm ²	-	Si	[38]
TOCN/MoS ₂	Aerogel	<i>PENG</i>	42V/1.1 μ A	D=3 cm	50 N/1 Hz	Si	[39]
TOCN/PDMS	Aerogel	<i>PENG</i>	60V/10.1 μ A	1x2 cm	10 Hz	No	[50]
TOCN/FEP	Film	<i>TENG</i>	32.8V/35 μ A	40 cm ²	10 Hz	-	[46]
CNF/PDMS	Aerogel	<i>TENG</i>	22.3V/2.2 μ A	1x2 cm ²	6 N/20 Hz	-	[48]
CCF/rGO	Tela	<i>TENG</i>	17.8 V/83 nA	1.5 cm ²	5 N/2.5 Hz	-	[49]
Y-ZnOMF/PDMS-celulosa	Papel	<i>HNG</i>	247 V/7 μ A	2x2 cm ²	5 N/5Hz	No	[51]

Como ha sido revisado, la celulosa presenta propiedades piezoeléctricas y triboeléctricas que han permitido la fabricación de *PENGs*, *TENGs* y *HNGs* en base a este polímero natural en formatos de films, aerogeles, entre otros. Los principales desafíos en el uso de celulosa en sistemas de recolección de energía se centran en la mejora de sus propiedades a través de procesamientos o la síntesis de compósitos. Un procesamiento simple consiste en someter al material a un tratamiento térmico, lo que puede producir efectos en su cristalinidad y por lo tanto en su efecto piezoeléctrico. Aditivos piezoeléctricos como el ZnO y el MoS₂ y conductores como el TrGO se posicionan como candidatos prometedores para ser incorporados en la matriz de celulosa y mejorar los rendimientos de los nanogeneradores en recolección de energía biomecánica. Ante la gran variedad de sistemas y configuraciones el reto en el ámbito de recolección de energía es lograr la estandarización de los tests y así conseguir una evaluación precisa y comparación justa de los desempeños conseguidos.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo general

Elaborar nanogeneradores híbridos piezo/triboeléctricos en formato de films y aerogeles de compósitos de nanofibras de celulosa oxidada con TEMPO (*TOCN*) con partículas de óxido de zinc (ZnO), disulfuro de molibdeno (MoS_2) y óxido de grafeno térmicamente reducido (TrGO) para recolección de energía biomecánica.

1.7.2 Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de utilizar distintas concentraciones de ZnO , MoS_2 y TrGO en matriz de *TOCN*, en constante piezoeléctrica d_{33} , constante dieléctrica y voltaje de salida de nanogeneradores en base a films y aerogeles.
- Estudiar el efecto de realizar tratamientos térmicos a compósitos de films y aerogeles, para cada concentración de nanopartículas, en propiedades eléctricas y piezoeléctricas.
- Analizar el efecto de aplicar distintos estímulos con frecuencias características a nanogeneradores, en voltajes de salida.
- Investigar comportamiento de corriente y potencia en nanogeneradores.
- Identificar y cuantificar contribución piezoeléctrica y triboeléctrica en nanogeneradores híbridos.

Capítulo 2

Metodología

2.1. Materiales y equipos

Con respecto a los materiales utilizados, para síntesis de nanofibras de celulosa se utiliza celulosa de eucalipto (humedad de 78%); bromuro de sodio (Merck, seco purísimo); TEMPO (Sigma Aldrich, 98%); agua destilada (suministrada por el laboratorio de caracterización la FCFM- Universidad de Chile); solución de hipoclorito de sodio (Sigma Aldrich, concentración de 4.00-4.99%) e hidróxido de sodio (0.5 M). Para obtención de nanopartículas de ZnO, se usa agua desionizada (suministrada por laboratorio de Polímeros de la FCFM-Universidad de Chile); nitrato de zinc hexahidratado(Sigma-Aldrich, grado reactivo,98%) y hexametilentetramina (thermo scientific, polvo cristalino, >99%). Para obtención de partículas exfoliadas de disulfuro de molibdeno se requirió ácido acético glacial (Merck,100% de concentración, densidad de 1.05 g/ml); quitosano(Sigma Aldrich, peso molecular medio, soluble en ácido acuoso diluido); polvo de disulfuro de molibdeno (IV)(Sigma Aldrich, tamaño de partículas menor a 2 μ m, 99% de pureza,densidad de 5.06 g/mL a 25°C) y etanol grado técnico(99.9% de pureza y densidad de 0.79 g/mL). Se adquirieron partículas de TrGO reducidas a 600°C del laboratorio de polímeros de la FCFM- Universidad de Chile y nanocristales de celulosa obtenidos mediante líquidos iónicos otorgados por el laboratorio de cinética de la facultad de química y farmacia de la Pontificia Universidad Católica de Chile. Se usó azul de metileno(Sigma-Aldrich) para estudio de piezocatálisis. En elaboración de nanogeneradores se utilizó cinta de cobre y pigmento de resina Smooth-on Ecoflex.

En relación a los equipos empleados, para síntesis de TOCN, se registran las masas de muestras en una balanza analítica Kern ALJ120-4; para preparación de soluciones se utiliza un agitador magnético VELP Scientifica; un medidor de laboratorio PHS-25CW para medir pH y conductividad; bomba para hacer vacío; mezclador IKA ULTRA-TURRAX T18 y sonicador BRANSON Digital para homogenizar dispersiones. En síntesis, de otros materiales y compósitos se usó un horno para mantener temperaturas de reacción; sonicador de baño TRANSSONIC 700/H para homogenización y degradación de compuestos; una centrífuga Hanil Supra 22K para separación de partículas; un sonicador de cañón Sonics Materials VC-505 para desaglomeración y placa calefactora para evaporación de solventes. En elaboración de films se necesitó una estufa y para

aerogeles un congelador Biobase-86°C; un liofilizador Christ Alpha 1-2LDplus y una prensa. Para tratamientos térmicos se utiliza una mufla. Para medición de propiedades de los compósitos se usa un medidor de d_{33} Sinocera YE2730A y un medidor LCR digital portátil Keysight U1733C. Finalmente, para estimular nanogeneradores a mayores frecuencias se utiliza un dispositivo de fuerza externa que consiste en un masajeador muscular Fascial Gun de 6 velocidades y para medición de voltajes se usa un osciloscopio Rigol DS1202Z-E y para corrientes un multímetro portátil Keysight.

En cuanto a caracterización, la espectroscopía UV-Vis se realizó en un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution-220, el análisis FTIR en el espectrofotómetro Nicolet Is10, la difracción de rayos X en un difractómetro X Bruker D8 Advance, la microscopía electrónica de barrido en un microscopio FEI QuantaTM FEG SEM y TEM en un microscopio electrónico Libra 120 de Zeiss y el análisis termogravimétrico TGA en el equipo TG 209 F1 Libra.

2.2. Síntesis de nanofibras de celulosa TEMPO

Para la síntesis de nanofibras de celulosa oxidadas con TEMPO (TOCN), se sigue un procedimiento basado en el método desarrollado por Isogai reportado previamente. En 372 ml de agua destilada, se mezclan 4 g de celulosa seca, 0.4 g de NaBr y 0.064 g de TEMPO. Posteriormente se agregan 30 mL de hipoclorito de sodio a la mezcla para iniciar la reacción de oxidación. La reacción debe mantenerse en un pH de 10 y se controla con adición de hidróxido de sodio 0.5 M. La oxidación de la celulosa forma una dispersión de fibras en medio acuoso. Luego se realiza una homogenización, en donde mediante un ultra turrax se mezcla la dispersión a 15000 rpm por 4 minutos para reducir el tamaño de las fibras a niveles micrométricos. Posteriormente, se efectúan tres ciclos de filtración en vacío y lavado con agua destilada para recuperar microfibras de TEMPO- celulosa en solución, usando filtros de 12 a 15 μ m, obteniendo una solución de 400 mL de TEMPO-celulosa. Después se realiza una serie de diluciones de la solución, usando 30 ml de solución y 20 ml de agua destilada para conseguir una concentración aproximada de 0.5%p/v de TEMPO-celulosa. Muestras diluidas son sonicadas en un sonicador de cañón durante 15 minutos a una potencia de 40% lo que permite obtener nanofibras de celulosa TEMPO en solución. Finalmente se efectúan tres ciclos de filtración en vacío y lavado con filtros de 7-12 μ m, en donde se recupera una dispersión de TOCN. En la Figura 47 se muestra un diagrama con el procedimiento.

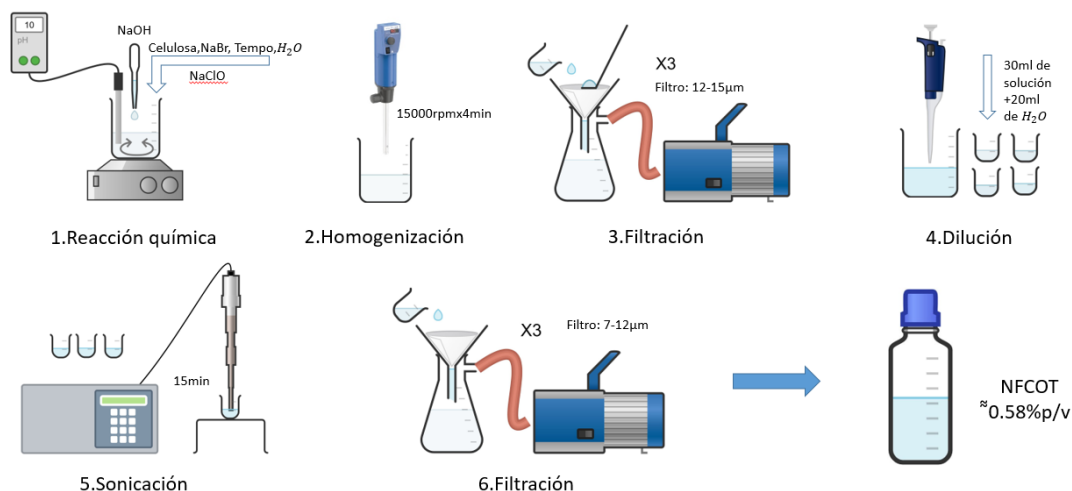


Figura 47: Diagrama de síntesis de TOCN.

2.3. Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc

La síntesis de nanopartículas de óxido de zinc se realiza mediante el método hidrotermal y se basa en el estudio realizado por Chandraiahgari y colaboradores [52]. En primer lugar, se disuelven 2.38 g de nitrato de zinc y 1.12 g de hexametilentetramina en 300 ml y 100 ml de agua desionizada respectivamente y se mantienen en agitación. La solución de hexametilentetramina se agrega a solución de nitrato de zinc mediante goteo y una vez terminado este proceso, se agita la solución resultante por 30 minutos. La mezcla se precalienta en un horno a 90°C por 4.5 horas, en donde la reacción forma un precipitado blanco en el fondo del vaso de vidrio. Se agregan 200 mL de agua desionizada al recipiente con el precipitado y se sonica en un sonicador de baño por 5 minutos para separar el sedimento del vaso. Posteriormente, el sedimento se dispersa en agua desionizada y se centrifuga por 10 minutos a 8000 rpm. Luego, dispersión se deja secando en un horno a 80°C por 24 horas y se obtiene un polvo blanco. Finalmente, el producto es calcinado en una mufla a 400°C por 2 horas y se obtienen nanobarras de ZnO con forma de arroz.

2.4. Exfoliación de disulfuro de molibdeno

Para obtener nanopartículas exfoliadas de MoS_2 se sigue un procedimiento basado en la metodología desarrollada por Jorge Maureira que se reportó antes. Polvo de quitosano (666 mg) se disuelve en solución acuosa de ácido acético 1% con agitación mecánica y a temperatura ambiente durante 2 horas. Luego se añaden 2 gramos de partículas de MoS_2 y la mezcla se agita por 2 horas. La dispersión se sonica en un sonicador Vibra Cell de la marca Sonics con una amplitud de onda del 40% durante 4 horas (ciclos de 5 segundos encendido y 5 segundos apagado). Después la dispersión se centrifuga a 2500 rpm durante 15 minutos y el sobrenadante se centrifuga a 8000 rpm durante 20 minutos. El precipitado se dispersa en etanol y se somete a sonicación por una hora (ciclos de 5 segundos encendido y 5 segundos apagado). La dispersión se deja decantar por un día y posteriormente se seca a 80°C en una placa calefactora, obteniendo nanopartículas de MoS_2 exfoliadas.

2.5. Caracterización de nanopartículas

Para *TOCN* se realiza una titulación de conductividad eléctrica para determinar el contenido de carboxilato presente, siguiendo metodología presentada por Zhuang [53]. Se mezclan 0.1 g de muestra seca de *TOCN* con 20 mL de agua y 2 mL de NaCl mediante agitación hasta obtener una suspensión bien dispersa. Luego se añade HCl 0.1 M a la mezcla para fijar el valor del pH en el rango de 2.5 a 3. Se agrega solución valorante de NaOH 0.04M hasta que la mezcla alcance un pH de 11. Finalmente, el contenido de carboxilato de las muestras se determina a partir de curvas de conductividad y pH. Mayores detalles del método se pueden revisar en Anexo B. Se lleva a cabo una caracterización FTIR y XRD en celulosa pura y *TOCN* (film), usando muestras de 10mg. Para análisis TEM, se usó un volumen de 10 μ l de suspensión de *TOCN* que tenía un contenido de sólidos del 0,62 % p/v.

Para analizar partículas de MoS_2 en formato de *bulk* y exfoliadas, se efectúa una espectrofotoscopia UV-VIS, para la cual 5mg de las partículas fueron dispersadas en 10 ml de etanol por medio de sonicación en baño por 15 minutos. La caracterización fue llevada a cabo sobre 3 mL extraídos de ambas dispersiones. También se efectuaron pruebas de difracción de rayos X(XRD) sobre partículas de ZnO, MoS_2 (bulk y exoliado) y TrGO empleando 10 mg de cada una en formato de polvo.

2.5.1 Piezocatálisis de azul de metileno

Para realizar un estudio preliminar del comportamiento piezoeléctrico de nanopartículas de celulosa, se efectúa un experimento de piezocatálisis de azul de metileno. Una solución de azul de metileno de 5mg/L se forma agregando 1mg de azul de metileno a 200 mL de agua destilada. Luego de 1 hora de agitación mecánica bajo condiciones de oscuridad, se toma una muestra de 3 mL que consiste en el blanco del experimento. Posteriormente, se adicionan 50 mg de nanocristales de celulosa *CNC* o nanofibras de celulosa TEMPO *TOCN* a 50 mL de solución de azul de metileno (en agitación) y se extraen 3 mL de la solución cada 1 hora y se depositan en tubos falcón. Cada muestra se centrifuga a 8000 rpm por 10 minutos y se miden curvas de absorbancia en el espectrofotómetro para estudiar el equilibrio de adsorción y desorción. Una vez alcanzado el equilibrio, solución restante de azul de metileno es sometida a un baño de ultrasonido para estudiar piezo-catálisis y se extraen 3 ml de muestra cada 20-30 minutos. El catalizador residual en la suspensión es removido por centrifugación (8000 rpm por 10 minutos). Finalmente se mide la absorbancia del azul de metileno en el espectrofotómetro.

2.6. Preparación de films y aerogeles

En 80 ml de dispersión de *TOCN* se adicionan nanopartículas en diferentes concentraciones en peso, de ZnO(2%,10%,30% Y 40%), MoS_2 (2%) o TrGO(1%,2% y 5%) y se mezclan por medio de agitación magnética a 1000 rpm por 2 horas para dispersar partículas. Luego, la mezcla se sonica por 2 horas (40% de potencia y pulsos de 1 segundo de encendido y 2 apagado) para garantizar mezcla completa y homogénea. Para preparación de films, después la mezcla se somete a vacío por 3 horas en un desecador, con ayuda de una bomba, con el objetivo de eliminar burbujas. Se sigue metodología de *solvent casting* y el solvente se evapora a 40°C por 15 horas en una

estufa para finalmente obtener films densos.

En el caso de los aerogeles, luego de la etapa de sonicado, el contenido es distribuido equitativamente en 4 vasos de precipitado de 50 mL y se someten a vacío en desecador por 3 horas. Posterior al vacío, la dispersión es llevada a -80°C en un congelador y luego liofilizada por 48 horas para obtener finalmente aerogeles. Finalmente, en una prensa, se aplica una presión de 50 bar sobre los aerogeles y se obtienen films porosos. El procedimiento se resume en el diagrama de la Figura 48.

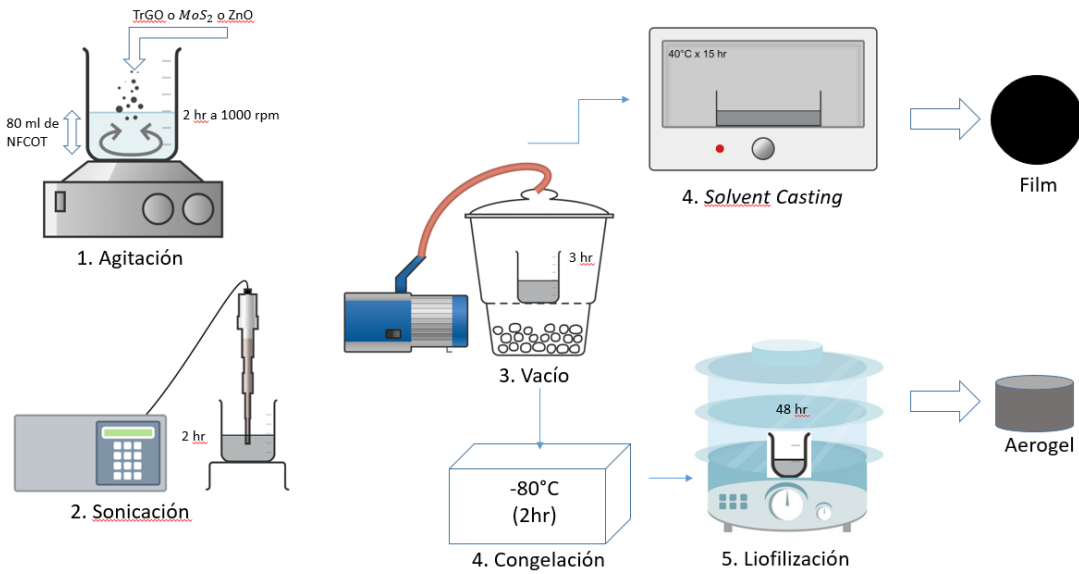


Figura 48: Esquema de preparación de films y aerogeles.

2.7. Caracterización de compósitos

Para estudiar composición, cristalinidad, morfología y estabilidad térmica de los compósitos se realizan análisis FTIR, XRD, SEM y TGA. Para análisis FTIR y XRD se cortan muestras de films y aerogeles de 1cmx1cm. Para SEM se usan muestras de 0.5cmx1cm. TGA se realiza bajo atmósfera de aire con 10 mg de muestra, con temperatura inicial de 20°C y final de 800°C con tasa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A los films y aerogeles compuestos, se les realiza un tratamiento térmico. Para ello se cortaron muestras de 2cmx2cm y se les efectúa el tratamiento a 60°C , 100°C y 150°C en una mufla. Luego, la porosidad de films y aerogeles se estimó a partir de la densidad de los compósitos y la densidad de la celulosa ($1460 \text{ kg}/\text{m}^3$), para lo cual se midieron sus espesores mediante un micrómetro y la densidad se calculó por medio de la masa de las muestras y su volumen (espesor x área) [54]. La porosidad se estimó usando la siguiente fórmula:

$$\text{Porosidad} = 1 - \frac{\rho_{\text{film/aerogel}}(g)}{\rho_{\text{celulosa}}}$$

Propiedades piezoeléctricas y eléctricas de los compósitos fueron medidas. El coeficiente piezoeléctrico d_{33} se midió para cada muestra utilizando el medidor Sinocera YE2730A, aplicando una fuerza de $25.3 \cdot 10^{-3} \text{ N}$. Luego en ambas caras de las muestras se fijan cintas de cobre de 1.5 cmx1.1cmx 5cm para que actúen como electrodos. Usando un

medidor LCR se miden capacitancias, impedancias y resistencias. En la Figura 49 se muestra un esquema del procedimiento.



Figura 49: Esquema de medición de coeficiente piezoeléctrico y propiedades eléctricas.

Se calcula la constante dieléctrica a partir de la capacitancia de acuerdo a la siguiente expresión:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} (10)$$

Donde C es la capacitancia, ϵ_0 es la permitividad del vacío (8.85×10^{-12}), ϵ_r es la permitividad o constante dieléctrica del material, A es el área superficial del contacto metálico (electrodos) y d es el espesor del material dieléctrico [55].

La conductividad de los compósitos se calcula a partir de la resistividad volumétrica, que se deriva de la siguiente ecuación:

$$\rho_v = \frac{A}{d} R_v (11) [56]$$

Con ρ_v la resistividad volumétrica, A es el área efectiva de los electrodos, R_v es la resistencia volumétrica y d es el espesor promedio de la muestra. La conductividad volumétrica corresponde al recíproco de la resistividad volumétrica [56].

2.8. Elaboración de nanogeneradores y mediciones

Al incorporar electrodos de cobre sobre ambas superficies del material dieléctrico, se crea un *PENG* con configuración de sándwich. Los electrodos son conectados al osciloscopio y el sistema se estimula mediante toques de dedo (*finger tapping*) con una frecuencia de 1.3 Hz y una fuerza promedio de 1.91 N.

Con el objetivo de proteger el sistema e incorporar una componente triboeléctrica, se mezclan las partes A y B del Ecoflex en proporción 1:1 mediante agitación manual para garantizar una distribución homogénea de los componentes. Luego, los nanogeneradores

son recubiertos en ambas superficies con Ecoflex y se aplica vacío por 5 minutos en un desecador para eliminar las burbujas. Finalmente, en una estufa se deja curando la mezcla a 75°C por 1 hora. Se obtiene un nanogenerador con la estructura que se aprecia en la Figura 50:



Figura 50: A) Diagrama de estructura del nanogenerador. B) Apariencia del nanogenerador. C) Vista transversal del NG.

Luego el sistema se conecta a un osciloscopio y a un multímetro para registrar los voltajes y corrientes generadas ante estímulos de *finger tapping* (1.3Hz, 1.91N) y del dispositivo de fuerza externa (35Hz, 2.03N), como se esquematiza en la Figura 51.

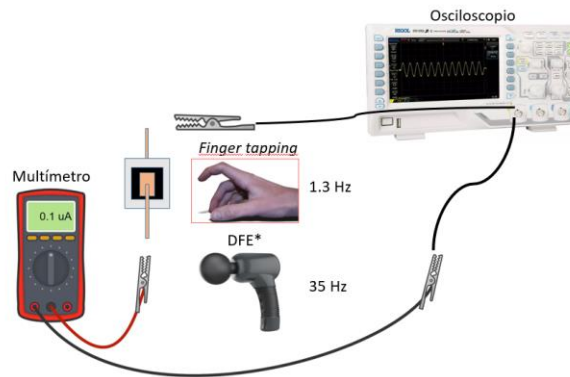


Figura 51: Medición de voltajes y corrientes en nanogenerador estimulado a través de *finger tapping* y dispositivo de fuerza externa.

La potencia se calcula a partir de los voltajes y corrientes medidos a partir de la expresión 12 [57].

$$P = VI(12) [57]$$

Capítulo 3

Resultados y Discusiones

3.1. Preparación y caracterización de nanopartículas

A partir de la curva de titulación conductimétrica presentada en la Figura 52 se determina que el contenido de carboxilato en *TOCN* es de 0.68 mmol/g (en Anexo B se presentan detalles del cálculo). La forma de la curva indica que en un principio existe una alta conductividad en la solución producto de una mayor concentración de iones H^+ , posteriormente se alcanza una zona en que la conductividad se mantiene relativamente constante producto de la neutralización del ácido con la adición de $NaOH$, para posteriormente nuevamente aumentar por el exceso de iones OH^- . La presencia de estos grupos indica que se realizó una oxidación efectiva de los grupos hidroxilo de los C6 de la celulosa, permitiendo que se disperse en agua. Es importante destacar que los grupos carboxilato son más polares que los hidroxilo, por lo que se espera que la celulosa mejore su capacidad de generar cargas en presencia de un estímulo externo.

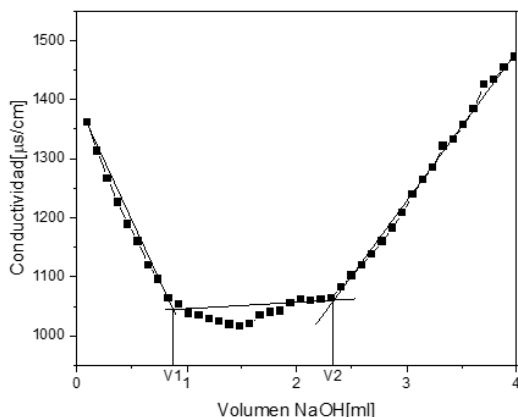


Figura 52: Curva de titulación conductimétrica de *TOCN*.

En la Figura 53 se observa mediante técnica de difracción de rayos X, que la estructura cristalina de la celulosa pura (tipo I), se mantiene sin variación luego de la oxidación. Esto indica que los grupos carboxilato formados están presentes sólo en la superficie de las microfibrillas de celulosa.

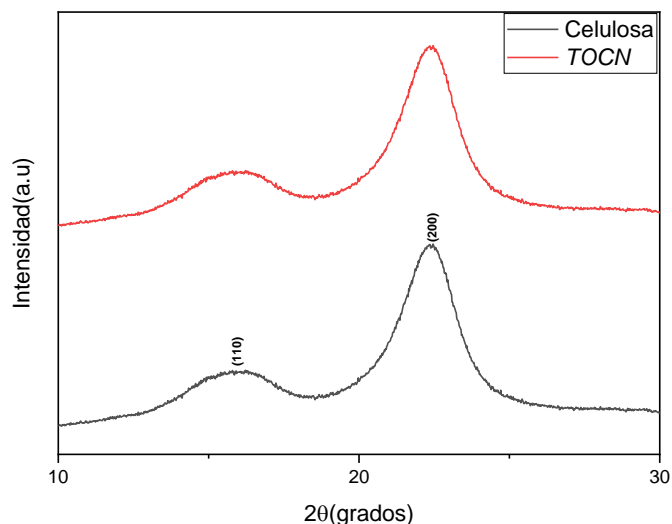


Figura 53: Espectro XRD para celulosa pura y *TOCN*.

La caracterización FTIR de la Figura 54 muestra que tanto la celulosa pura y *TOCN* presentan bandas relacionadas a los grupos OH y a enlaces C-H a 3330 cm^{-1} y 2912 cm^{-1} respectivamente. El peak de absorción en 1605 cm^{-1} que aparece en *TOCN* corresponde a un peak de vibración de estiramiento de enlaces C=O, indicando que grupos carboxilo se formaron después de la oxidación de la celulosa por TEMPO.

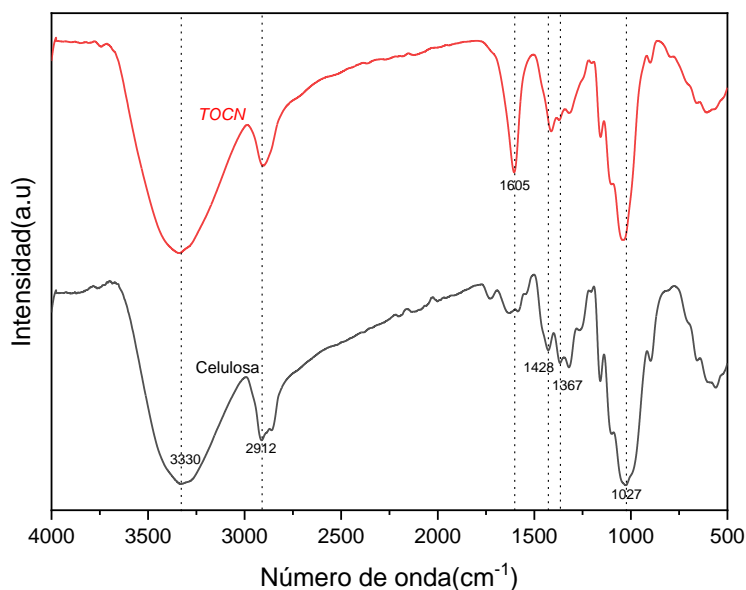


Figura 54: Espectro FTIR para celulosa pura y *TOCN*.

La observación TEM de las nanofibras de celulosa TEMPO(Figura 55) muestra en su mayoría zonas con nanofibras individuales y pequeñas regiones de agregación. La longitud de las nanofibras obtenidas es de unos pocos micrómetros y el ancho es cercano a los 3 nm, logrando una alta relación de aspecto. La presencia de grupos carboxilato en las superficies de las nanofibras, promueve su individualización por repulsión electrostática con nanofibras vecinas.

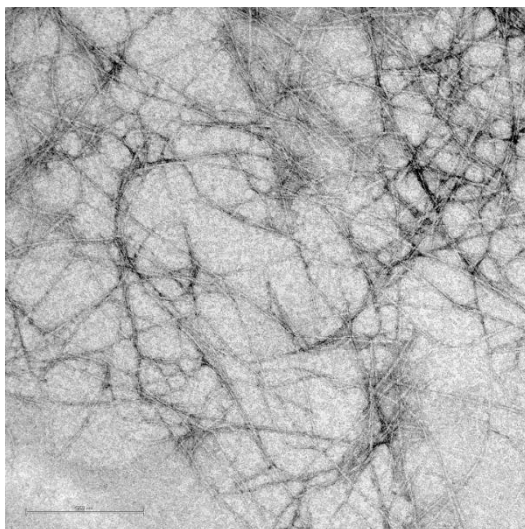


Figura 55: Imagen TEM de TOCN.

Se estudia el efecto de someter una solución de 5ppm de azul de metileno a sonicación y se aprecia en la Figura 56 (a) que la curva de absorbancia UV-Vis no presenta cambio, indicando que no existe degradación del tinte. En la Figura 56 (b) se muestra el efecto de incorporar *TOCN* a solución de azul de metileno y posterior a agitación y sonicación se aprecia una gran disminución en curvas de absorbancia indicando la presencia de interacciones moleculares entre ambos compuestos. No puede identificarse un efecto piezocatalítico, ya que tanto para agitación y sonicación de la solución las curvas de absorbancia disminuyen en igual magnitud. Se demuestra que las nanofibras de celulosa son un buen material adsorbente del colorante y domina el fenómeno de adsorción por sobre el piezocatalítico, producto de la afinidad catiónica que muestran las especies presentes. Adicionalmente se explora el efecto de usar *TOCN* tratada térmicamente a 300°C pero se aprecia en la Figura 56(c) nuevamente que el efecto de adsorción es el predominante. El pico característico de absorbancia del azul de metileno(661nm) [58] se desplaza hacia longitudes de onda mayores, lo que se puede asociar a que el tratamiento térmico efectuado varía la interacción del adsorbente con el tinte producto a cambios en su estructura. En Anexo C se encuentra la curva de absorbancia de azul de metileno cuando se utiliza como catalizador nanocristales de celulosa.

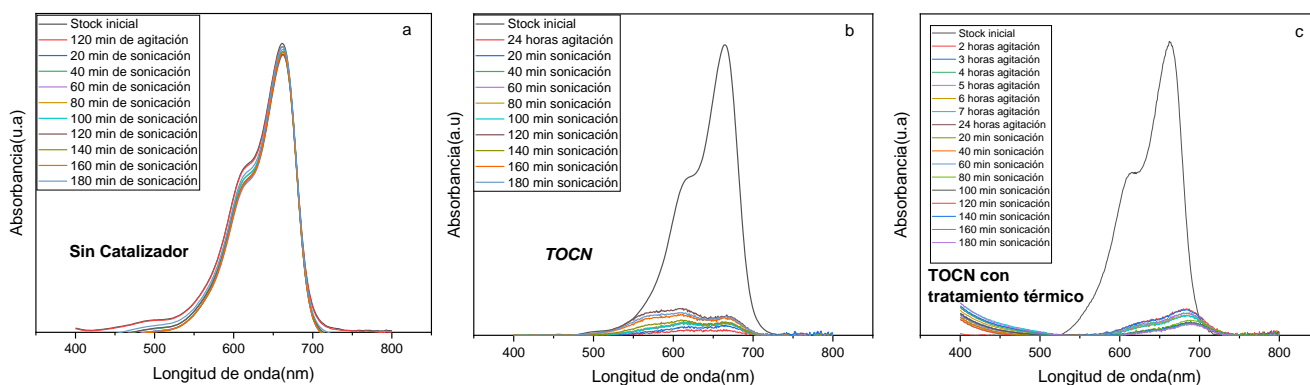


Figura 56: Espectro de absorbancia UV-Vis del azul de metileno para a) sin catalizador, b) con TOCN y c) con TOCN tratada a 300°C.

La difracción de rayos X de las varillas de ZnO (Figura 57) muestra picos en los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202) que se asocian a la estructura hexagonal del cristal de wurtzita. Los picos que se aprecian son pronunciados y estrechos indicando que el material presenta una buena cristalinidad. Las ausencias de otros picos asociados a impurezas muestran que el material tiene un alto grado de pureza.

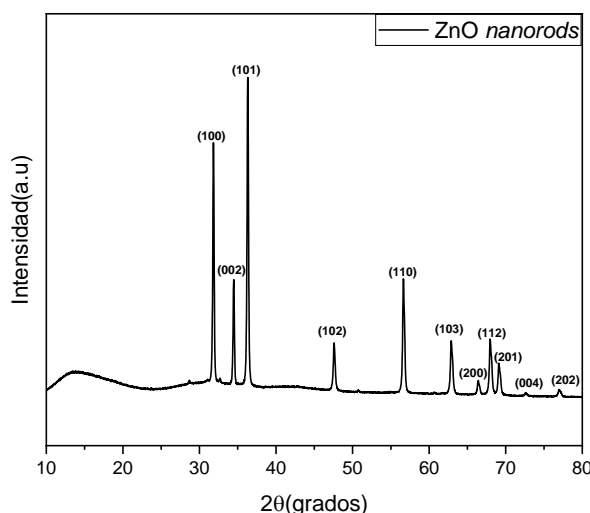


Figura 57: XRD de varillas de ZnO.

Una imagen SEM de las nanovarillas de ZnO se aprecia en la Figura 58. Se identifican varillas con estructuras en forma de arroz, con diámetros que se encuentran entre 1 y 3 μm y largos entre 2 y 15 μm . La forma bien definida de su estructura indica que la nucleación generó un crecimiento completo de las varillas de ZnO. Se observa orientación aleatoria de las estructuras que puede deberse a que la nucleación no fue homogénea en todas las zonas implicando múltiples puntos de crecimiento. Se aprecian regiones de aglomeración producto de interacciones moleculares entre las partículas.

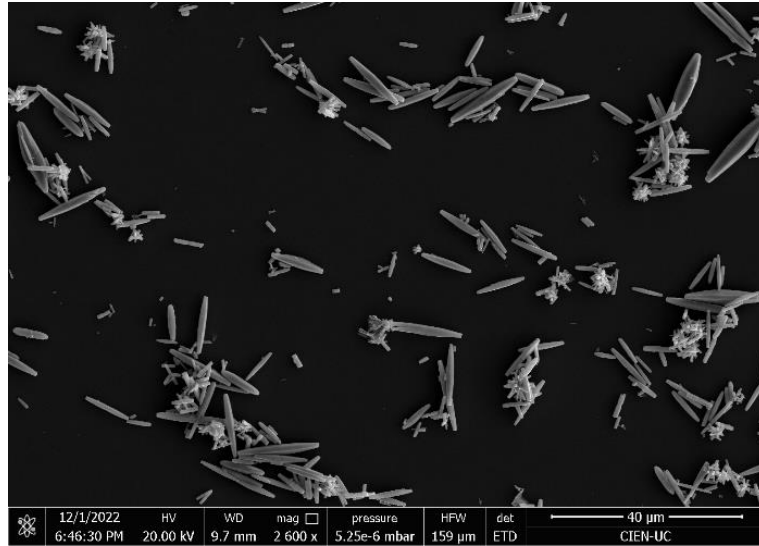


Figura 58: Imagen SEM de varillas de ZnO.

Espectros de absorbancia para partículas de MoS_2 se presentan en la Figura 59. Para MoS_2 en formato de bulk los picos principales se encuentran alrededor de 630 y 700 nm y luego del proceso de exfoliación mediante quitosano los picos se trasladan a longitudes de onda menores (622 y 682 nm respectivamente) indicando que las partículas sufren una reducción en el número de capas.

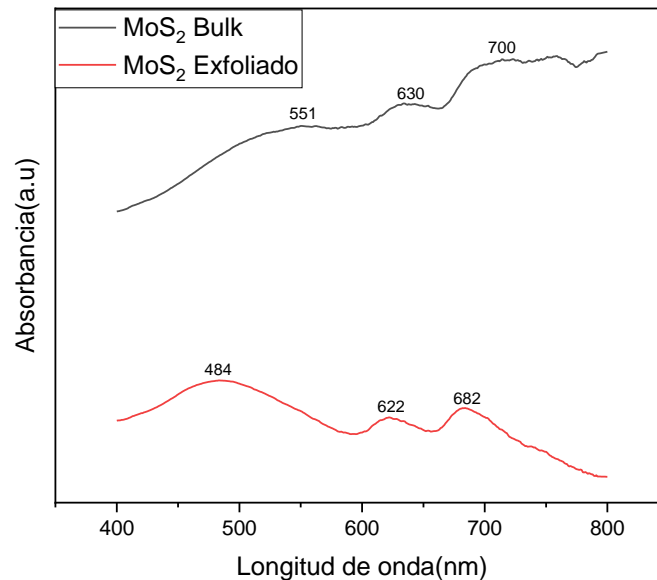


Figura 59: Absorbancia UV-VIS para partículas de MoS_2 bulk y exfoliadas.

La Figura 60 muestra la difracción de rayos X de partículas de MoS_2 que presenta picos característicos en los planos (002), (100), (103), (105) y (110), en donde la intensidad del pico de difracción para el plano (002) es un parámetro que permite evaluar el grado de exfoliación de las partículas. La partículas de MoS_2 exfoliadas muestran una disminución en la intensidad del pico (002) en comparación a partículas en formato *bulk*, esto indica una reducción en el número de capas, confirmando el proceso de exfoliación.

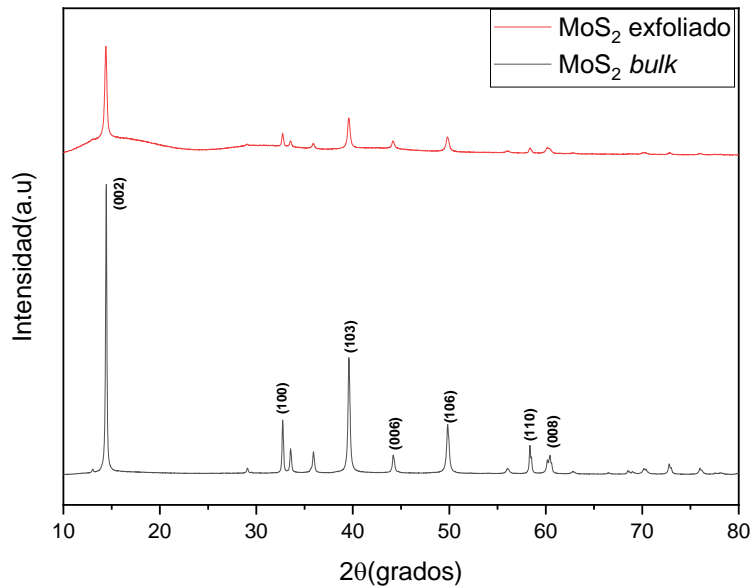


Figura 60: XRD para partículas de MoS_2 bulk y exfoliadas.

Se estimó el número de capas a través de la ecuación de Scherrer[36]:

$$D_{002} = \frac{K_{002} \lambda}{B_{002} \cos \theta} \quad (13)$$

Donde D_{002} es el tamaño del cristalito para el pico (002) K_{002} es el factor de forma (0.75 para MoS_2), λ es la longitud de onda de radiación XRD (0.154 nm), θ es el ángulo de difracción (14.5°) y B_{002} es el ancho del pico (002). Se asume una distancia entre capas de 0.62 nm permitiendo obtener el número de capas para MoS_2 bulk y exfoliado que se presentan en la Tabla 4:

Tabla 4: Número de capas para MoS_2 bulk y exfoliado.

Formato partículas de MoS_2	N° de capas
<i>Bulk</i>	40
Exfoliado	16

A partir de este resultado se puede corroborar la disminución en el número de capas y a pesar de que el número de capas obtenido para partículas exfoliadas es par, no se puede concluir sobre sus implicancias en la piezoelectricidad del material por los errores derivados de la estimación.

En la Figura 61 se muestra una imagen SEM de partículas de MoS_2 exfoliadas y se aprecia

la formación de estructuras con apariencia de nanohojas bidimensionales que se apilan entre ellas por interacciones de Van der Waals.

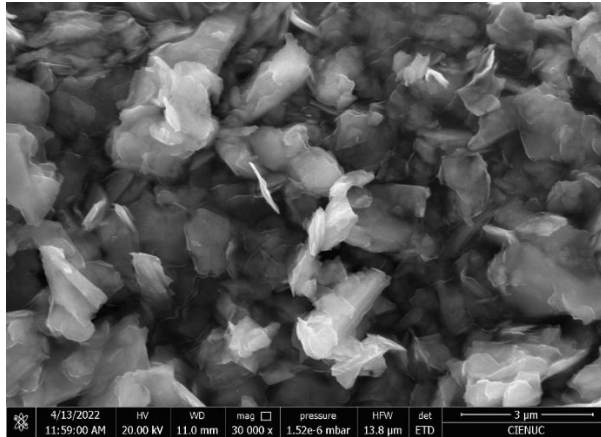


Figura 61: Imagen SEM de partículas exfoliadas de MoS_2

Para partículas de TrGO se presenta el espectro de difracción de rayos X en la Figura 62. Se observa el pico característico (001) del GO exfoliado y una tenue aparición del pico (002) lo que indica pérdida de grupos oxigenados producto de la reducción térmica.

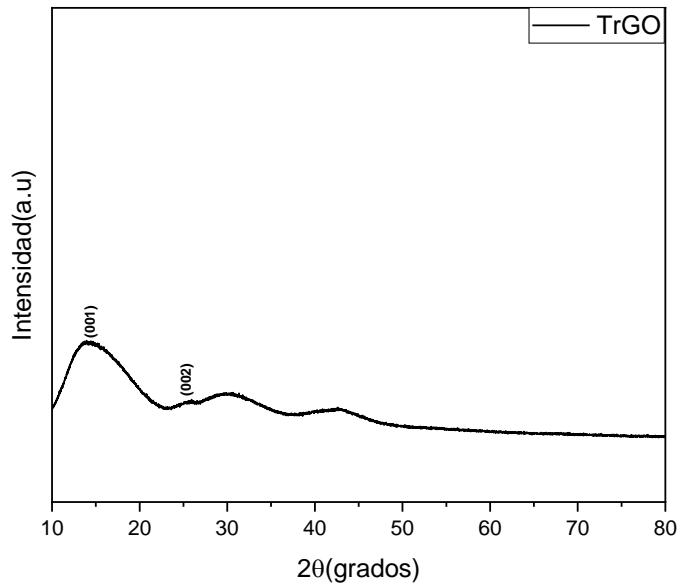


Figura 62: XRD de partículas de TrGO.

En la Figura 63 se muestra una imagen SEM de las partículas de TrGO en donde las capas del material forman una estructura porosa. Además, se aprecia la estructura hexagonal de los poros del grafeno producto de la reducción.

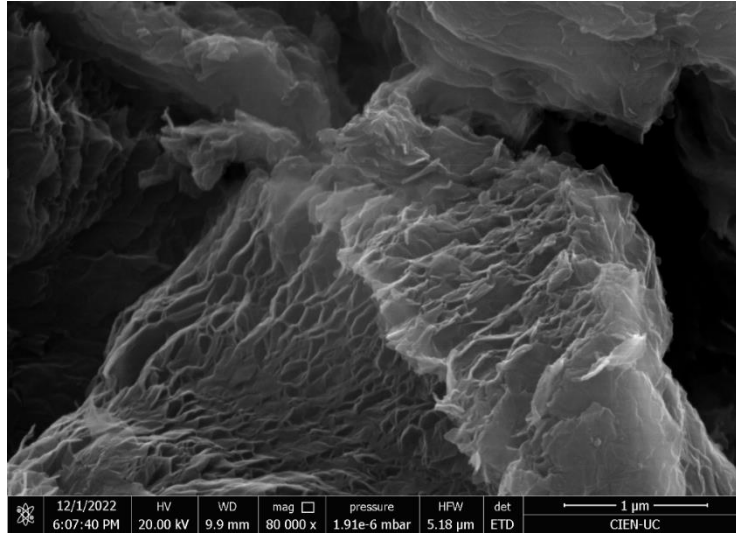


Figura 63: Imagen SEM de partículas de TrGO.

3.2. Caracterización y propiedades de los compósitos

En la tabla 5 se muestran los espesores y porosidades de los distintos compósitos elaborados. Se observa que los films presentan menor espesor y porosidad que los aerogeles. La variación presente en los espesores de los films puede atribuirse a que en el proceso de *solvent casting* la evaporación del solvente no ocurre de forma uniforme en toda la superficie. Además, cada aditivo presenta diferentes propiedades y pueden precipitar acumulándose en el fondo del recipiente por lo que se obtienen films con composición irregular. Para todos los compósitos se logra un aumento de la porosidad a casi el doble en los aerogeles en donde la mayor porosidad se alcanza en aerogeles con TrGO. Esto puede atribuirse a la estructura porosa de las partículas. Se destaca que la elaboración de aerogeles muestra bajas desviaciones en porosidad, indicando que el método seguido es consistente y garantiza uniformidad en el material.

Tabla 5: Espesor y porosidad de films y aerogeles.

Morfología	Espesor promedio[μm]	Porosidad promedio[%]
Films TOCN	63.8	16.2
Aerogeles TOCN	165.3	39.7
Films compósitos ZnO	82.1	15.1
Aerogeles compósitos ZnO	159.4	29.1
Films compósitos MoS_2	59.5	17.6
Aerogeles compósitos MoS_2	180.4	39.8
Films compósitos TrGO	89.1	17.2
Aerogeles compósitos TrGO	187.7	40.6

Para estudiar la morfología de los compósitos se realizó un análisis SEM de algunos films y aerogeles elaborados. En la Figura 64 puede observarse la sección transversal de un film de *TOCN* que presenta una apariencia uniforme y compacta, lo que sugiere que las nanofibras TEMPO están distribuidas homogéneamente dentro del film y están empaquetadas permitiendo la formación de un film denso.

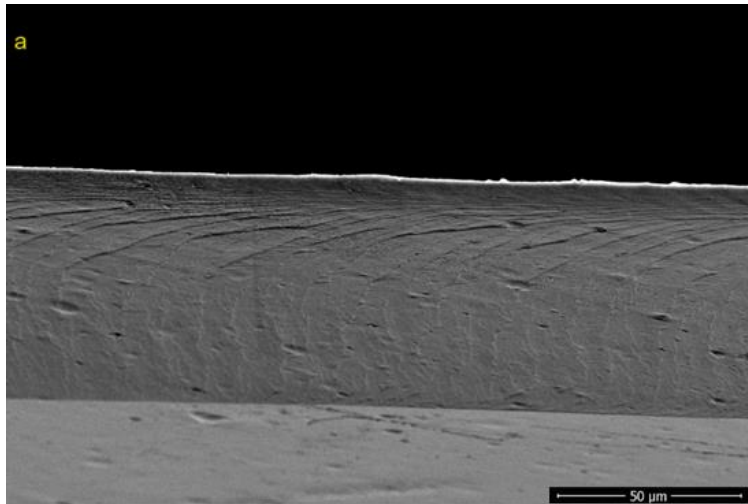


Figura 64: Imagen SEM de sección transversal de un film de *TOCN* .

En la Figura 65 se presentan imágenes SEM de la superficie y sección transversal de un aerogel de *TOCN*. En la Figura 65a se observa una superficie con nanofibras de celulosa entrelazadas y zonas de espacio vacío que se asocian a los poros. Producto del prensado de los aerogeles para obtener los films se consigue un gran empaquetamiento de las fibras como se aprecia en la figura 65b.

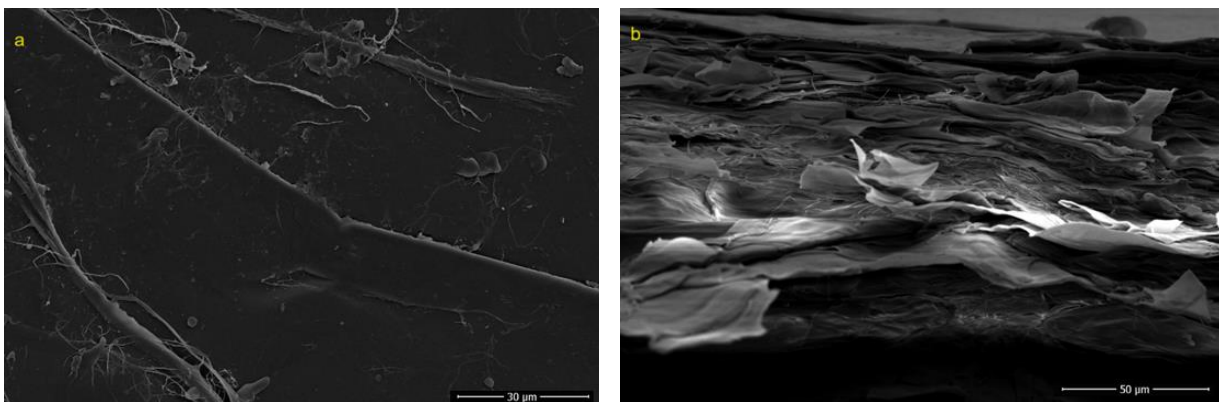


Figura 65: Imágenes SEM de aerogel de *TOCN* a)superficie externa y b)sección transversal.

Se caracteriza la morfología de films de 30% en peso de ZnO (Figura 66). En la Figura 66a se observan claramente nanofibras de celulosa entrelazadas lo que sugiere una estructura de gran cohesión. También se identifican las partículas de ZnO con estructura de arroz entre las nanofibras (Figura 66b) con longitudes cercanas a los 15 μm y diámetros de 2-3 μm. En la

sección transversal del film en la Figura 66c se nota que las partículas de ZnO se encuentran en su mayoría en la superficie externa del material y no en su sección interna, esto puede deberse a que, en el proceso de evaporación de la dispersión, estas partículas al ser más densas se depositan en la parte inferior del recipiente y se adhieren sólo a la superficie externa de las nanofibras manteniendo las propiedades internas del film sin variación.

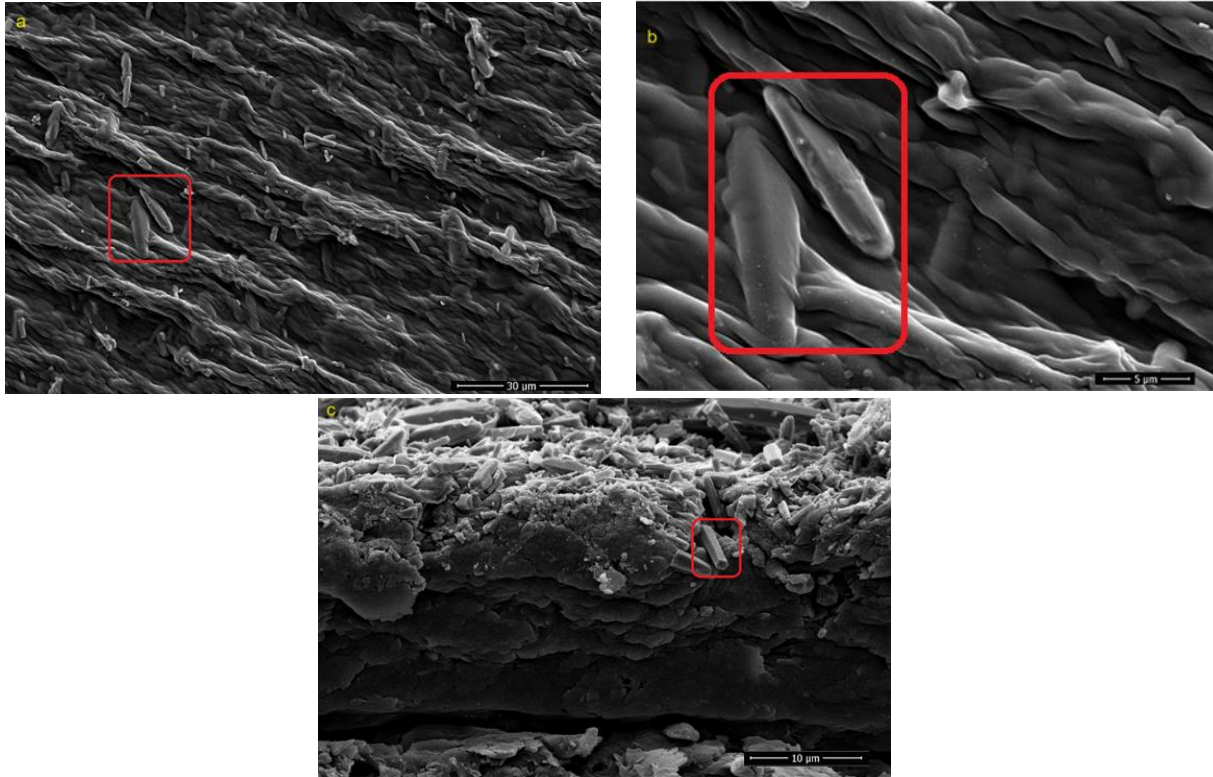


Figura 66: Imágenes SEM de film con 30% de ZnO. a) Superficie externa. b) Zoom de superficie externa y c) Sección transversal.

Para films con 2% de MoS_2 las imágenes SEM(Figura 67a) revelan que en la superficie se presentan zonas con aglomeraciones de partículas de MoS_2 que se puede deber a una distribución no uniforme de éstas en la matriz y a interacciones de Van der Waals entre las partículas tendiendo a agruparse. En relación a la sección transversal del film en la figura 67b se observa una estructura de nanocapas compuesta de nanofibras orientadas en el plano uniforme y compacta. No se visualizan en la sección interna partículas de MoS_2 producto de la gran cohesión existente entre las nanofibras de celulosa.

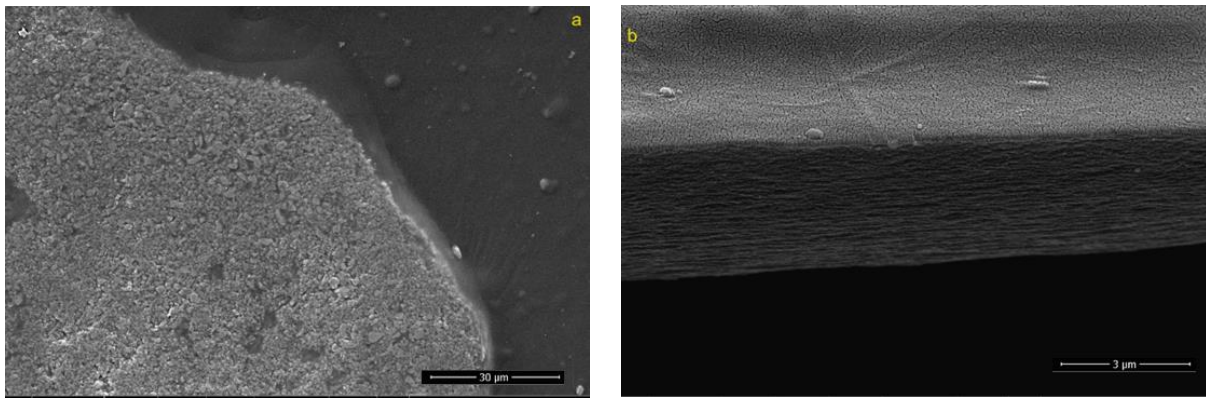


Figura 67: Imágenes SEM para film con 2% de MoS_2 , a) superficie externa y b) sección transversal.

En el caso de aerogeles con 2% de MoS_2 las imágenes SEM (Figura 68) muestran que en la superficie externa se presentan nanofibras de celulosa entrecruzadas que brinda cierto orden a la estructura del aerogel. Partículas de MoS_2 se encuentran adheridas a nanofibras lo que indica afinidad superficial entre ambos componentes. En relación a la sección transversal se nota que el prensado provoca una compactación de la estructura, pero no se logran visualizar partículas de MoS_2 , lo que puede deberse a que las nanocapas de MoS_2 presentan una mayor energía superficial que hacen que las nanofibras se adhieran y cubran su superficie.

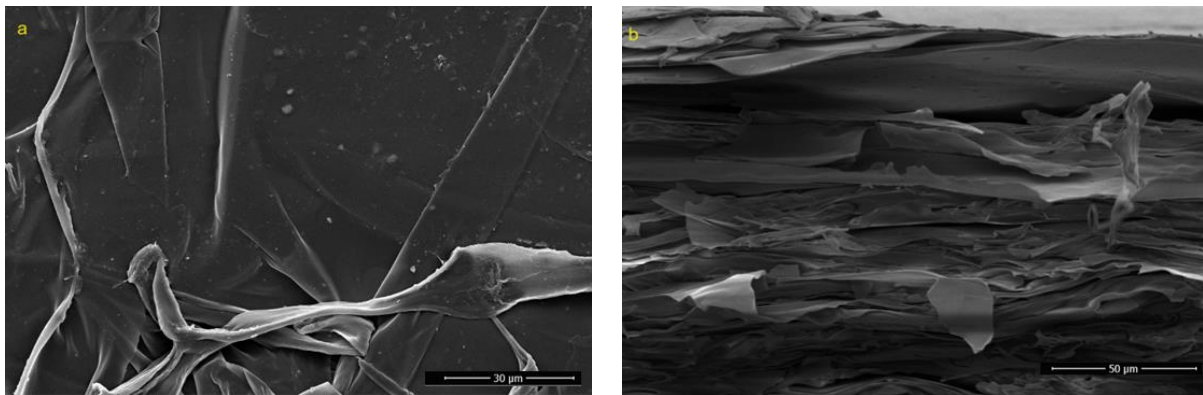


Figura 68: Imágenes SEM para aerogel con 2% de MoS_2 , a) superficie externa y b) sección transversal.

Para films con 2% de TrGO se observa en la figura 69a que la superficie externa presenta gránulos o aglomeraciones que sugieren que la distribución de las partículas no fue homogénea. No se logran apreciar las nanofibras de celulosa producto a que las partículas de TrGO se acumularon sobre la superficie del film. Con respecto a la sección transversal en la figura 69b se nota una estructura estratificada de capas superpuestas de nanofibras de celulosa generadas durante el proceso de evaporación de la dispersión.

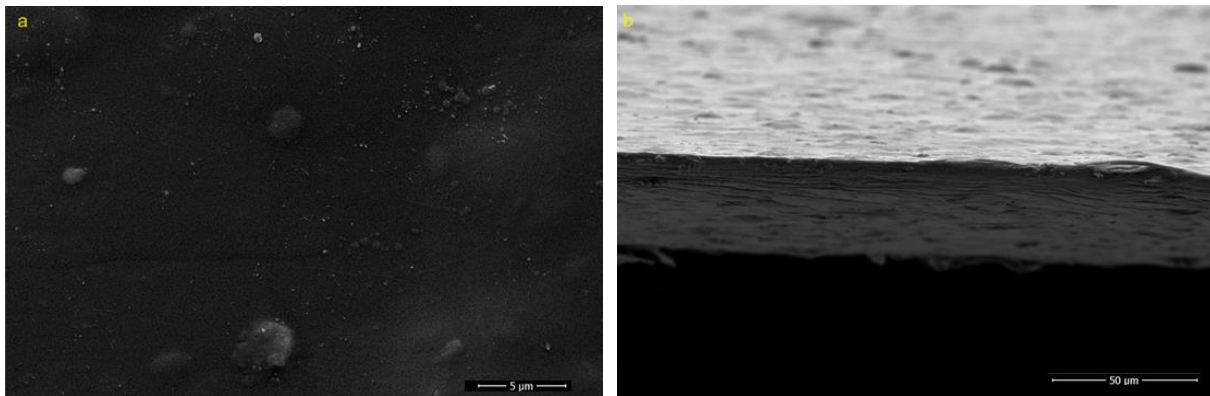


Figura 69: Imágenes SEM para film con 2% de TrGO, a) superficie externa y b) sección transversal.

Finalmente, el análisis SEM de un aerogel con 5% de TrGO revela en la Figura 70a que la superficie externa presenta nanofibras entrecruzadas, lo que entrega indicios de la estructura tridimensional del aerogel. Se presentan zonas con aglomeración de partículas y otras con partículas aisladas indicando variaciones en la homogenización de la dispersión. Nuevamente se aprecia que la sección transversal corresponde a un apilamiento de capas de nanofibras, formada por el prensado.

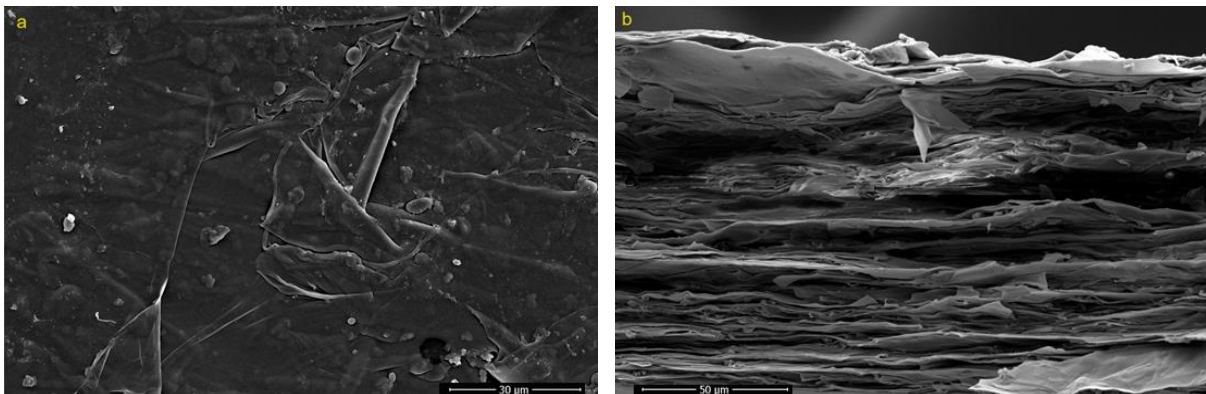


Figura 70: Imágenes SEM de un aerogel con 5% de TrGO, a) superficie externa y b) sección transversal.

La figura 71 muestra los espectros FTIR para films compósitos de ZnO, MoS_2 y TrGO. En todos los espectros se observa que aparecen los picos característicos de las nanofibras de celulosa: el pico a 3300 cm^{-1} correspondiente a $-OH$, el pico cercano a los 2900 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento de enlaces $-CH_3$ y $-CH_2-$ y el pico a 1600 cm^{-1} característico de grupos carboxilo formados por la oxidación con TEMPO. La conservación de estos picos luego de incorporar aditivos indica que estos tienen gran compatibilidad química con la matriz de celulosa. Se destaca la aparición de picos cercanos a 3700 cm^{-1} en compósitos de 10%, 30% y 40% de ZnO que pueden asociarse a un corrimiento del pico característico de 3450 cm^{-1} del ZnO, indicando una mayor polaridad o interacción más fuerte de los grupos $-OH$.

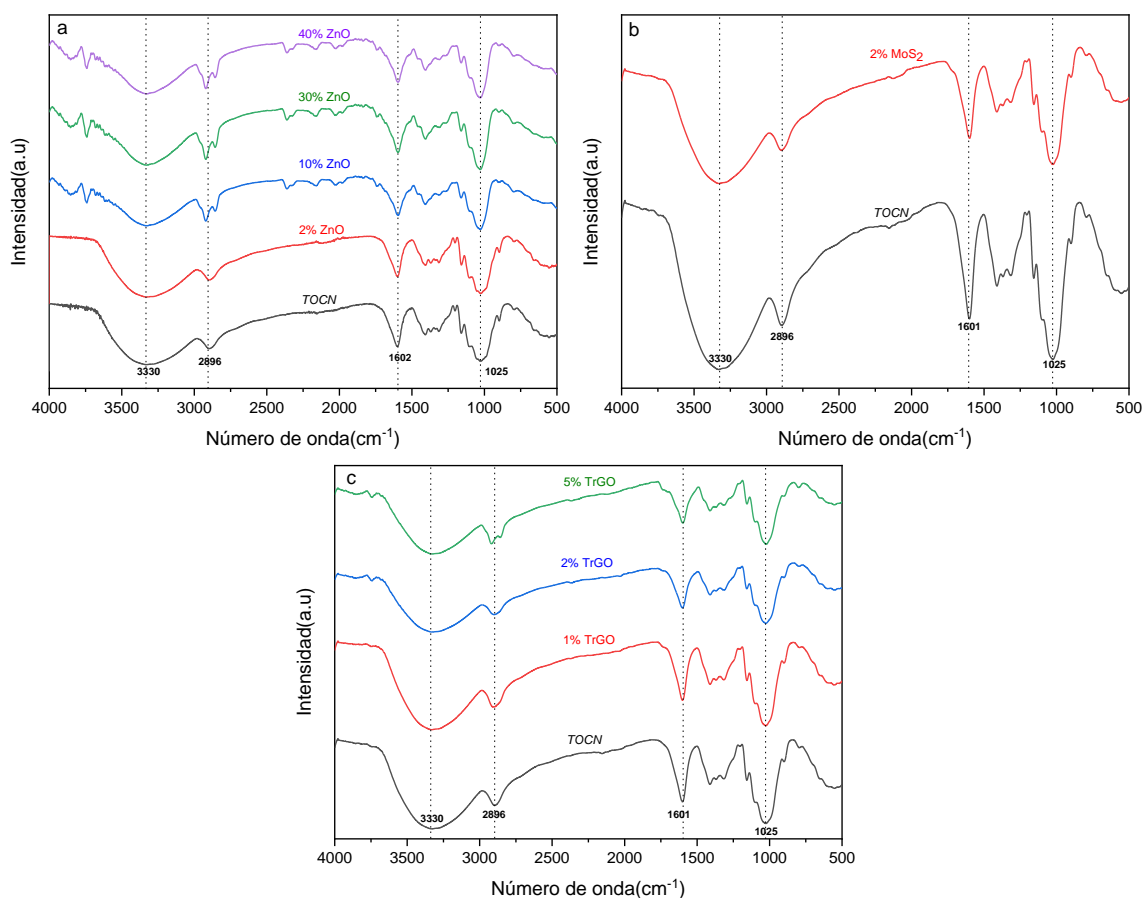


Figura 71: Espectros FTIR para compósitos con a) ZnO, b) MoS_2 y c) TrGO.

En la figura 72 se muestran los espectros XRD para films y aerogeles compuestos. En la figura 72a se observan los picos de los planos cristalinos (110) y (200) de la celulosa I, lo que indica que la oxidación con TEMPO no varió la estructura cristalina de la celulosa nativa. Adicionalmente, se mantiene sin variación significativa el espectro del film de *TOCN* tratado a 100°C, por lo que el tratamiento térmico a esa temperatura no tiene efectos en la cristalinidad del material. Este mismo comportamiento se aprecia para films con 2% en peso de TrGO que al ser tratados a 60°C y 100°C mantienen su estructura cristalina. Para el film con 2% en peso de MoS_2 se exhibe el pico característico de difracción a 14.4° que corresponde al plano cristalino(002). Para el film con 30% en peso de ZnO se presentan picos característicos en los planos (100), (101) y (110). En la figura 72b se observa que los tratamientos térmicos a 60°C para aerogeles compuestos con 5% de TrGO y 2% de MoS_2 no tienen un efecto en la estructura cristalina.

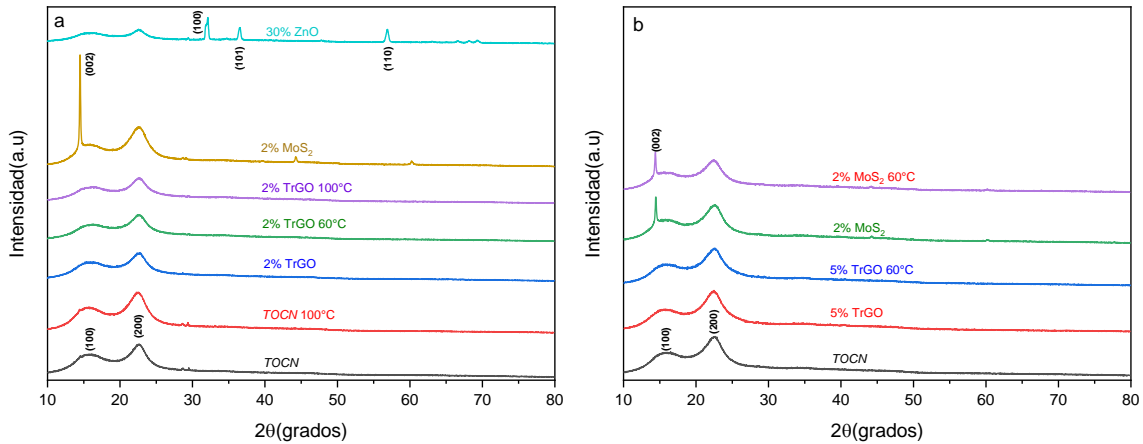


Figura 72: Espectros XRD para a) films y b) aerogeles compuestos.

El análisis termogravimétrico se muestra en la Figura 73 y se observa que debido a que el principal componente de los compósitos es *TOCN*, curvas con diferentes composiciones de TrGO y ZnO son similares a la curva de *TOCN* puro. Se aprecian tres zonas del proceso de descomposición térmica, una entre 50°C y 100°C en donde la masa de los films se reduce principalmente a la evaporación de agua, otra entre 200°C y 300°C en la que ocurre la mayor pérdida de masa principalmente a que la celulosa se descompone en pequeñas moléculas. Sobre 300°C las unidades de glucosa se vuelven inestables y se oxidan, lo que conlleva a la degradación del anillo de glucosa en la celulosa. Se observa una mayor estabilidad térmica en los compósitos con ZnO, por sobre los 500°C.

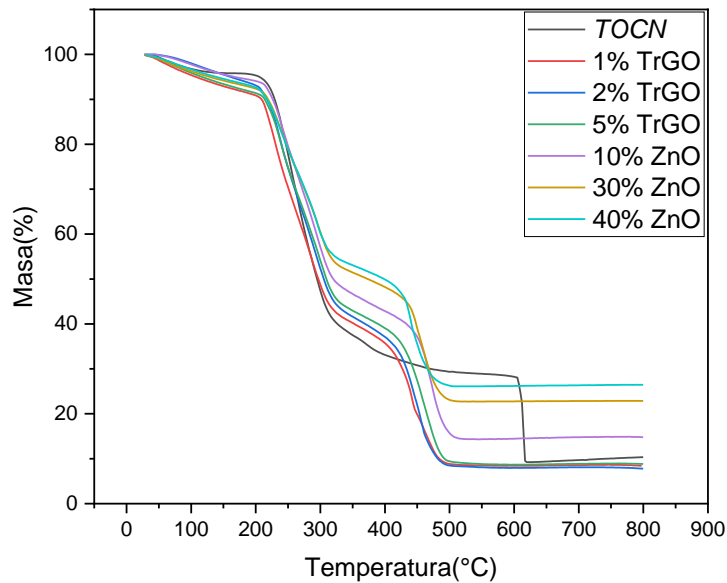


Figura 73: TGA de films de *TOCN* y compósitos con TrGO y ZnO.

3.2.1 Coeficiente piezoeléctrico d_{33}

Como se revisó previamente el coeficiente piezoeléctrico d_{33} es una propiedad importante para entender el fenómeno piezo ya que describe la capacidad de generar carga a partir de un esfuerzo mecánico. En la figura 74a se observa que el d_{33} del film de *TOCN* puro tiene un valor promedio de 0.4 pC/N que es el mismo valor de la celulosa nativa reportada en la literatura [17] y puede deberse a la conservación de la estructura cristalina de la celulosa I. Sin embargo, se mantiene bajo en comparación a films de *TOCN* puro reportados que alcanzan valores de 12 pC/N [38]. Este menor valor del coeficiente puede deberse a que la fuente de celulosa utilizada es diferente y/o las condiciones de preparación de las nanofibras son distintas que conllevan a un contenido de carboxilato distinto. Para films y aerogeles elaborados con ZnO, MoS_2 y TrGO se analiza el efecto de la composición y del tratamiento térmico en los valores del coeficiente piezoeléctrico d_{33} de los materiales. En la figura 74a se muestran los valores de d_{33} para films de *TOCN/ZnO* y se observa un aumento del coeficiente a casi el doble con una concentración del 2% en peso de ZnO (0.83pC/N) en comparación al valor del d_{33} del film de *TOCN* puro (0.4 pC/N). Esto muestra que la incorporación de microvarillas de ZnO mejora la propiedad piezoeléctrica del film, en donde las partículas de ZnO actúan como nuevos centros de polarización. Sin embargo, al aumentar la concentración de ZnO a un 30% en peso se nota un decaimiento en el d_{33} que puede deberse a la aglomeración de partículas en la matriz que provoca una menor interacción entre los componentes. También como se reportó previamente, las partículas de ZnO se disponían principalmente en la superficie de la matriz de celulosa lo que puede reducir la capacidad del material de generar una respuesta piezoeléctrica uniforme y ésta es más bien localizada. En la Figura 74b se nota que el aerogel de *TOCN* puro, muestra mayores valores de d_{33} (1 pC/N), lo que puede deberse a la estructura porosa de la estructura que aumenta el área de contacto entre las partículas de ZnO y la matriz, mejorando las interacciones y la transferencia de carga. También se observa un decaimiento en los valores de los coeficientes al aumentar la concentración, que puede explicarse por la posible aglomeración de aditivo. En general tanto para films como aerogeles se nota que el tratamiento térmico tiene como efecto la reducción del coeficiente piezoeléctrico. Una posible explicación deriva de que, al aplicar temperatura a los compósitos, aumenta el orden y compactación en su estructura [27] y se pierde la anisotropía que se desea en un material piezoeléctrico. Las variaciones en los coeficientes piezoeléctricos para cada compósito se producen por falta de homogeneidad a nivel de composición y orientación de las partículas, generándose zonas con más polarización que otras. Compósitos de celulosa regenerada/ZnO reportados en la literatura han alcanzado valores de d_{33} cercanos a 27 pC/N [59], superando ampliamente los valores alcanzados en esta memoria y factores de origen de la celulosa, composición y procedimientos empleados pueden explicar este suceso. En Anexo D puede observarse el comportamiento de los nanocristales de celulosa *CNC* que alcanzan un coeficiente piezoeléctrico de 1.5 pC/N y que disminuye con la aplicación de un tratamiento térmico, posiblemente debido a la pérdida de regiones cristalinas.

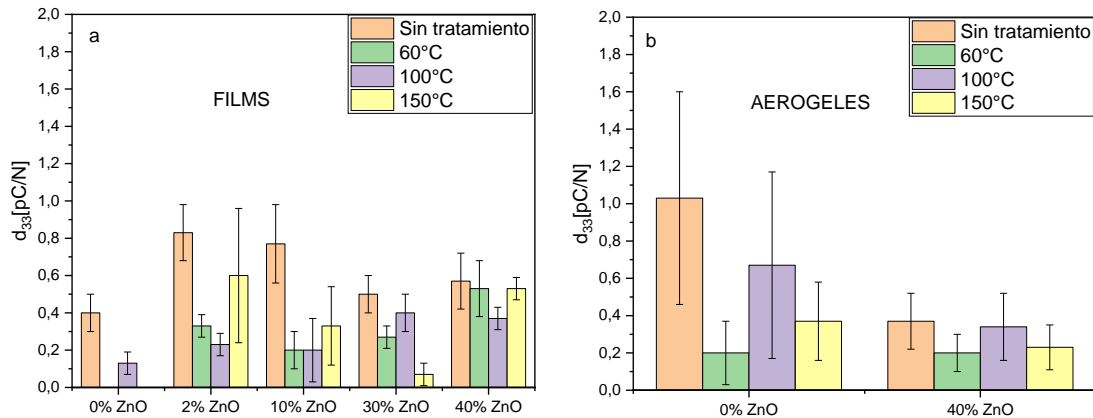


Figura 74: Coeficientes piezoeléctricos d_{33} para compósitos TOCN/ZnO, a)films y b) aerogeles.

Incorporar un 2% de partículas exfoliadas de MoS_2 muestra un efecto positivo en la respuesta piezoeléctrica de films como se aprecia en la figura 75a lo que sugiere que la adición de nanoláminas de MoS_2 introducen más interfaces de polarización en el material, logrando aumentar el coeficiente piezoeléctrico en aproximadamente un 153%. El tratamiento térmico implica una disminución de los valores de d_{33} y se puede deber a que a pesar de que la estructura cristalina del material se mantiene, se pueden generar cambios en la distribución de las partículas piezoeléctricas en la matriz alterando su orientación y la capacidad de responder a tensiones mecánicas. En el caso de los aerogeles (Figura 75b) tanto la incorporación de partículas de MoS_2 como el tratamiento térmico implican una disminución de los coeficientes piezoeléctricos que se puede deber a la falta de interacción eficiente entre el aditivo y la matriz. Valores de d_{33} reportados en literatura muestran que compósitos de TOCN/ MoS_2 alcanzan valores cercanos a 30 pC/N[38] y estos valores tan elevados pueden explicarse por el efecto del *poling* efectuado en esa investigación.

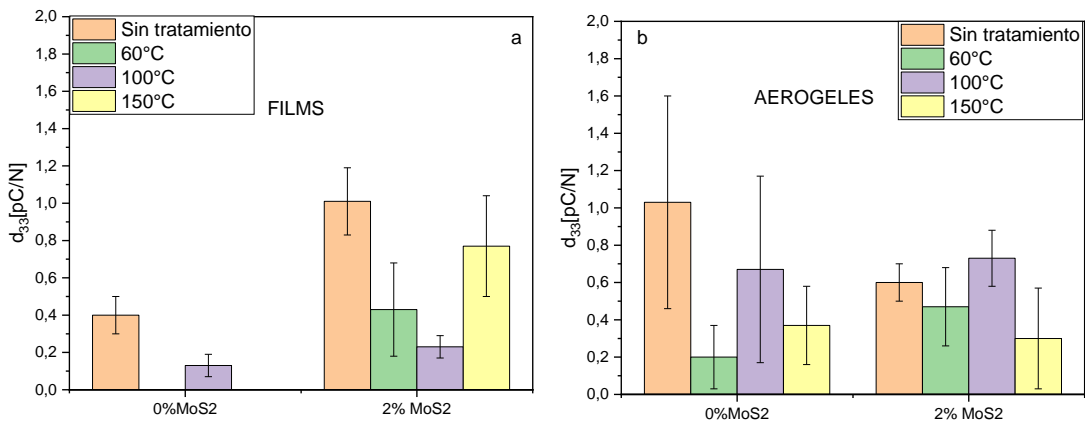


Figura 75: Coeficientes piezoeléctricos d_{33} para compósitos TOCN/ MoS_2 , a)films y b) aerogeles.

En compósitos TOCN/TrGO en formato de film (Figura 76a) el coeficiente piezoeléctrico disminuye para concentraciones de 1% y 2% en peso de TrGO, pero aumenta a 0.5 pC/N con un 5% de TrGO. Este leve aumento puede deberse a una mejora en la transferencia de carga producto de la mayor incorporación de un aditivo conductor. Tratamientos térmicos a 60°C destacan para 1% y 5% de TrGO, en este último se consigue un aumento considerable del coeficiente piezoeléctrico, alcanzando los 1.6 pC/N que puede deberse a una mejora en la interacción entre el aditivo y la matriz a esta temperatura. Para aerogeles se nota en la Figura 76b mayores coeficientes piezoeléctricos para compósitos sin tratamiento, en comparación a los films, demostrando una mejor interacción entre los componentes, sin embargo los compósitos son más sensibles al tratamiento térmico y se observa un decaimiento en los valores de d_{33} .

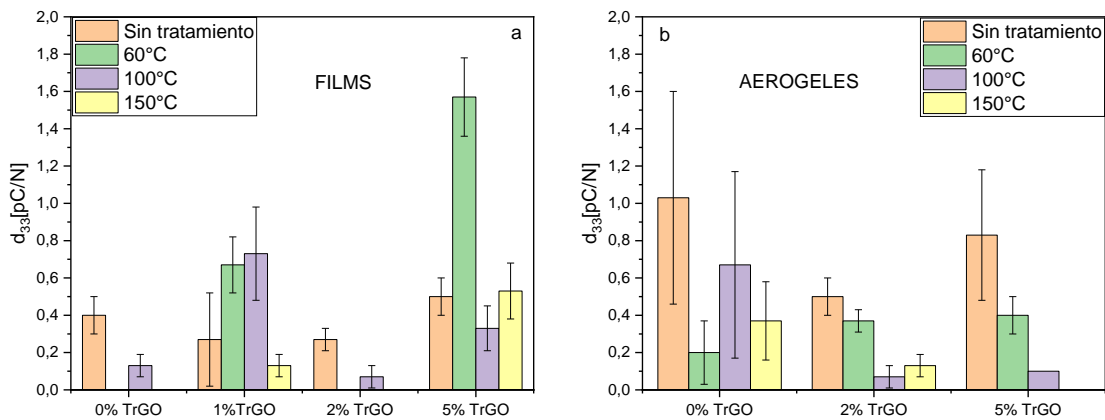


Figura 76: : Coeficientes piezoeléctricos d_{33} para compósitos TOCN/TrGO, a)films y b) aerogeles.

3.2.2 Constante dieléctrica

La constante dieléctrica es una propiedad importante para los sistemas piezoeléctricos y triboeléctricos ya que indica la capacidad de un material de polarizarse. Como se revisó anteriormente, constantes dieléctricas menores mejoran los voltajes de salida en sistemas piezoeléctricos y en general en sistemas dominados por el efecto triboeléctrico se requieren mayores constantes dieléctricas. A continuación, se revisan los valores de las constantes dieléctricas de los distintos films y aerogeles elaborados.

En films compuestos de TOCN/ZnO (Figura 77) se observa un aumento de la constante dieléctrica al aumentar la composición de ZnO hasta un 30% en peso, pasando de un valor de 3.7 a un valor de 10.4. Este aumento se puede asociar a la diferencia de conductividades entre la matriz dieléctrica y el ZnO que es un material semiconductor y la introducción de interfaces de polarización, lo que genera un mayor espacio de carga en el material. En 40% de ZnO la constante dieléctrica decae posiblemente a la aglomeración de partículas en la matriz, lo que reduce las interacciones entre el aditivo y las nanofibras de celulosa. El valor de la constante dieléctrica reportado en literatura para un film de TOCN es de 7[38] y la diferencia con el

presentado en esta memoria, radica en las dimensiones físicas del film. Para las distintas concentraciones de ZnO, el tratamiento térmico genera efectos diferentes en las constantes dieléctricas de los compósitos producto de variación en distribución de partículas.

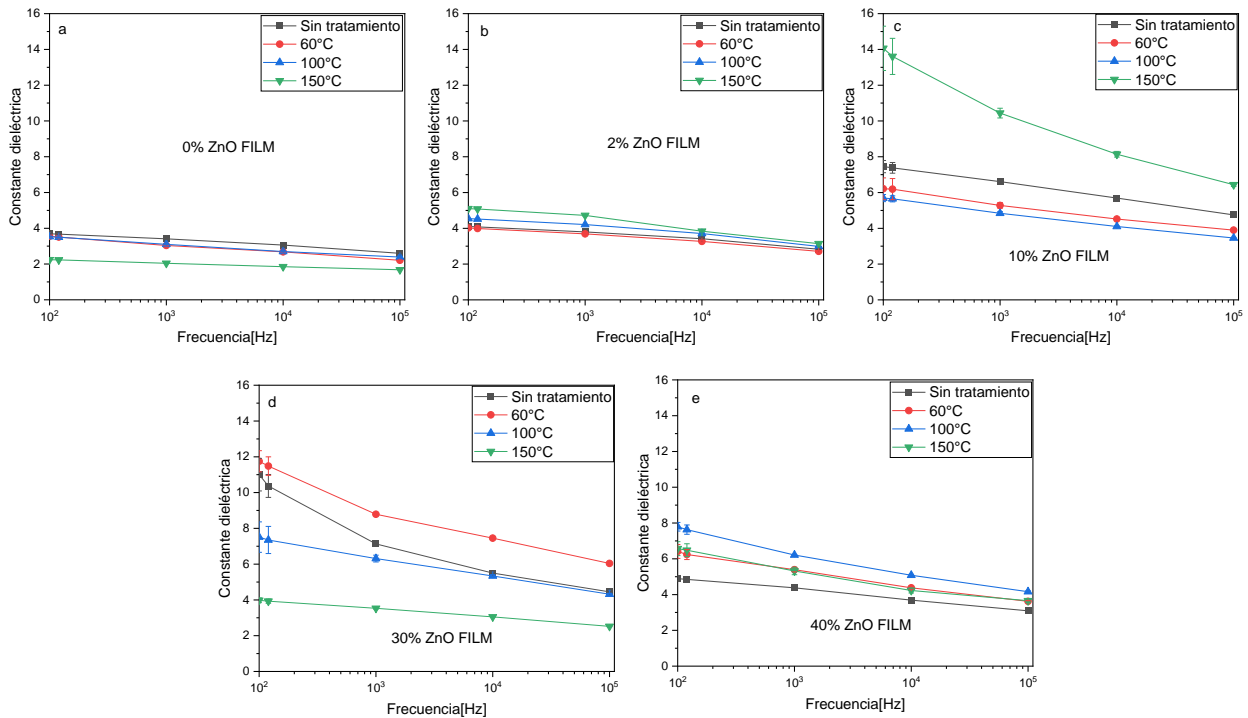


Figura 77: Constante dieléctrica en función de la frecuencia para films compósitos de TOCN/ZnO tratados térmicamente, (a,b,c,d,e) corresponden a 0%,2%,10%,30% y 40% de ZnO respectivamente.

El comportamiento de la constante dieléctrica para aerogeles compuestos de TOCN/ZnO se presenta en la Figura 78, en donde tanto para el aerogel de TOCN puro y para el aerogel con 40% de ZnO las constantes dieléctricas son superiores a las de los films, alcanzando valores de 11.05 para el primer caso y 12 para el segundo. Esto se debe a la mayor porosidad de los aerogeles en donde los poros se llenan de aire ($\epsilon = 1$ [60]) que se polariza y contribuye al aumento de la constante dieléctrica del material. Se aprecia también que a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico la constante dieléctrica de los compósitos disminuye, lo que se puede deber a la eliminación de humedad y la contracción de los poros que conlleva a una reducción del espacio de aire y por lo tanto a una menor polarización.

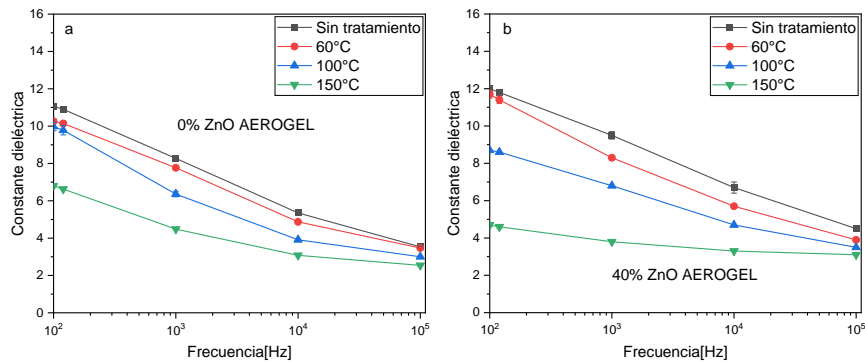


Figura 78: Constante dieléctrica en función de la frecuencia para aerogeles compósitos de TOCN/ZnO tratados térmicamente, (a,b) corresponden a 0% y 40% de ZnO respectivamente.

Para el caso de compósitos de TOCN/ MoS_2 en formato de films(Figura 79) para una concentración de 2% no se presentan variaciones considerables en la constante dieléctrica, lo que puede deberse a formación de zonas con aglomeraciones de partículas como se revisaron en las imágenes SEM previas, reduciendo su contribución a la constante dieléctrica del material. El efecto del tratamiento térmico tampoco es significativo. Valores de constantes dieléctricas reportadas en literatura para compósitos de TOCN/ MoS_2 con 2% son cercanos a 8[38]. Nuevamente estos valores son más elevados que los obtenidos y pueden deberse a las dimensiones del film y/o la dispersión de las partículas.

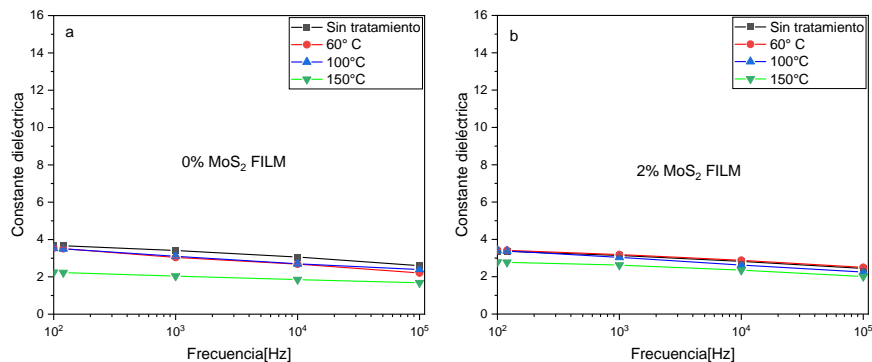


Figura 79: Constante dieléctrica en función de la frecuencia para films compósitos de TOCN/ MoS_2 tratados térmicamente, (a,b) corresponden a 0% y 2% de MoS_2 respectivamente.

De la misma forma que en los aerogeles con ZnO, en la Figura 80 puede observarse que las constantes dieléctricas de los aerogeles con 2% de MoS_2 son mayores que las de su contraparte en formato de film, producto de la porosidad y la polarización adicional del aire. También este aumento puede deberse a una mejor dispersión de las partículas en la estructura del aerogel lo que permite formar interfaces efectivas de polarización con la matriz de celulosa. También se observa que al aumentar la temperatura de tratamiento disminuye la constante dieléctrica por contracción de poros.

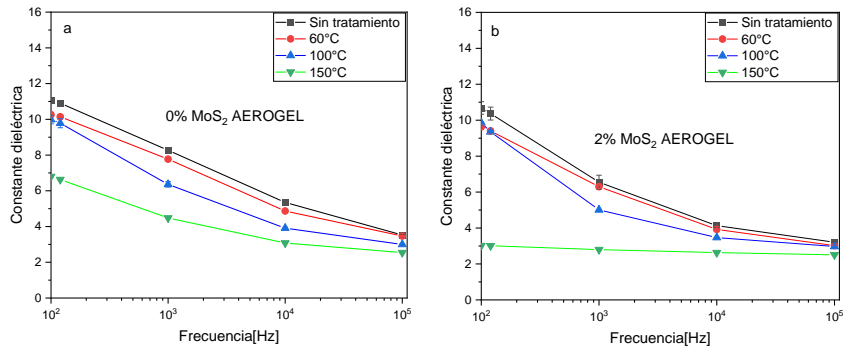


Figura 80: Constante dieléctrica en función de la frecuencia para aerogeles compósitos de TOCN/ MoS_2 tratados térmicamente, (a,b) corresponden a 0% y 2% de MoS_2 respectivamente.

En los films de TOCN/TrGO (Figura 81) se aprecia un aumento de la constante dieléctrica con la incorporación de 1% en peso de partículas de TrGO, ya que las partículas conductoras inducen una polarización dieléctrica en el material. Concentraciones más elevadas implican una disminución de la constante dieléctrica. Efectos positivos de los tratamientos térmicos se visualizan a partir de la incorporación de partículas en donde para el film con 1% de TrGO el tratamiento a 100°C, para el film de 2% de TrGO el tratamiento a 60°C y para el film con 5% todos los tratamientos térmicos, implicaron mayores constantes dieléctricas. Esto se puede deber a que los tratamientos térmicos generaron una mejoría en la dispersión de las partículas formando más interacción entre ellas y la matriz, lo que deriva en zonas efectivas de polarización que incrementan la constante dieléctrica. Otro motivo puede deberse a que los tratamientos térmicos aumentaron la conductividad eléctrica del material lo que deriva en mayores constantes dieléctricas.

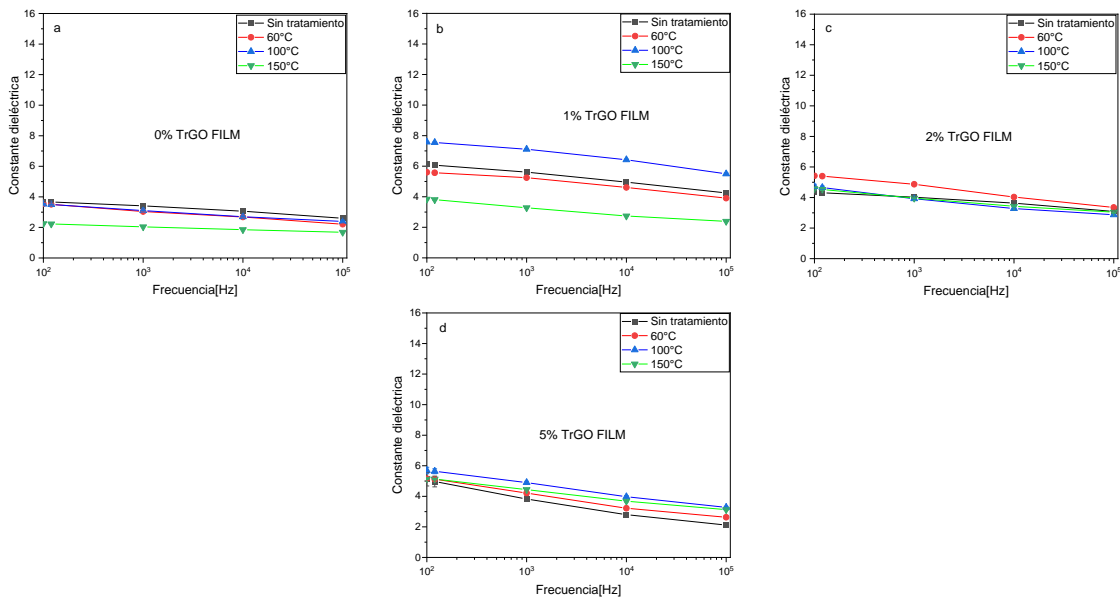


Figura 81: Constante dieléctrica en función de la frecuencia para films compósitos de TOCN/TrGO tratados térmicamente, (a,b,c y d) corresponden a 0% y 1% 2% y 5% de TrGO respectivamente.

En el caso de los aerogeles compósitos de *TOCN/TrGO* (Figura 82) nuevamente se observan mayores constantes dieléctricas producto de la porosidad. También se aprecia un aumento considerable de la constante dieléctrica en el aerogel con 2% de TrGO que puede deberse a la interacción efectiva entre las partículas conductoras y la matriz que induce áreas de polarización adicionales. Sin embargo, al aumentar la concentración a 5% de TrGO la constante dieléctrica disminuye. Todos los tratamientos térmicos implicaron una disminución de la constante dieléctrica en el caso del aerogel con 2% de TrGO que puede deberse al aumento de resistencia en el material que genera una menor conductividad. Caso contrario ocurre para el aerogel con 5% de TrGO que mediante tratamientos a 60°C y 100°C ve un aumento de la constante dieléctrica, lo que tiene relación con un aumento en la conductividad del material.

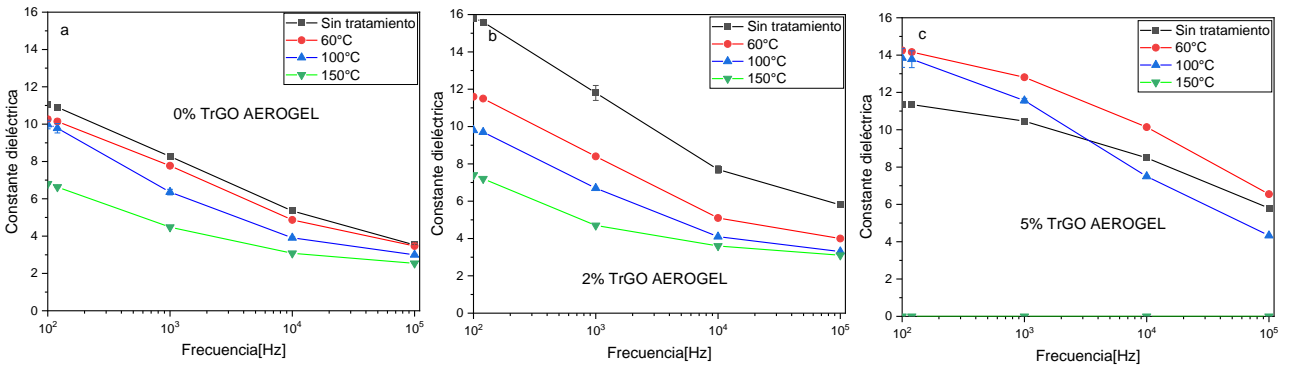


Figura 82: Constante dieléctrica en función de la frecuencia para aerogeles compósitos de *TOCN/TrGO* tratados térmicamente, (a,b,c y c) corresponden a 0% 2% y 5% de TrGO respectivamente.

Cabe destacar que la constante dieléctrica disminuye con el aumento de la frecuencia en los compósitos elaborados por el fenómeno de relajación dieléctrica en donde los dipolos del material no tienen tiempo para alinearse con el campo eléctrico cambiante, lo que genera una menor polarización y por lo tanto una menor constante dieléctrica [58].

3.2.3 Conductividad

Como se revisó previamente el uso de aditivos conductores forman red conductora en matriz polimérica que mejora la transferencia de carga, por lo que es relevante estudiar el comportamiento de la conductividad en compósitos de *TOCN/TrGO*.

Para films con TrGO se corrobora en la figura 83 el aumento en la conductividad con tratamientos térmicos de 100°C para 1% de TrGO, 60°C para 2% de TrGO y todos los tratamientos para 5% de TrGO, que derivaron en mayores constantes dieléctricas. También se observa que en términos de composición la mayor conductividad se consigue con 1% de TrGO, para posteriormente descender con mayores concentraciones.

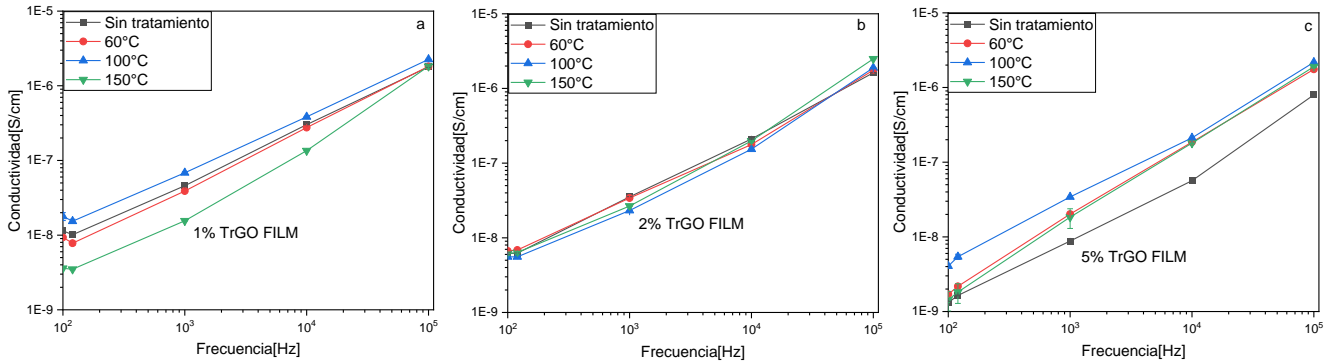


Figura 83: Conductividad en función de la frecuencia para films compósitos de TOCN/TrGO tratados térmicamente, (a,b,y c) corresponden a 1% 2% y 5% de TrGO respectivamente.

En el caso de los aerogeles con TrGO (Figura 84) se aprecia una disminución en la conductividad con la aplicación del tratamiento térmico a todas las temperaturas con 2% de concentración, lo que confirma la disminución de la constante dieléctrica revisada anteriormente. Lo contrario se aprecia para el aerogel con 5% de TrGO que con los tratamientos térmicos aumenta su conductividad y corrobora el aumento de la constante dieléctrica que se expuso en la sección previa.

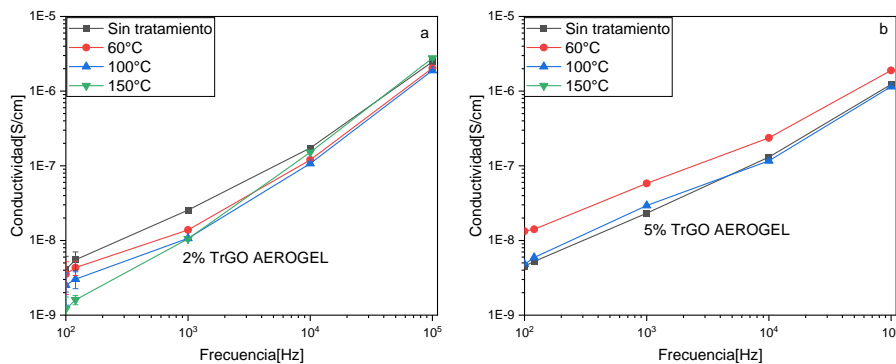


Figura 84: Conductividad en función de la frecuencia para aerogeles compósitos de TOCN/TrGO tratados térmicamente, (a y b) corresponden a 2% y 5% de TrGO respectivamente

3.3. Propiedades de los nanogeneradores

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para voltajes, corrientes y potencias generadas para los distintos compósitos elaborados.

3.3.1 Voltajes de salida

Se observa en la Figura 85 que el film de TOCN puro no muestra mayores variaciones en los voltajes generados al efectuar un tratamiento térmico, lo que puede relacionarse con el comportamiento de la constante dieléctrica que también prácticamente no tiene cambios. Para los films compuestos de TOCN/ZnO, se observa que el aumentar la concentración del aditivo no tiene un efecto considerable en la generación de voltaje mediante *finger tapping*. Los tratamientos térmicos tampoco inducen variaciones significativas, salvo el caso de 30% de ZnO, que con un tratamiento a 150°C, consigue aumentar el voltaje generado de 3.1 V en el caso sin tratamiento a 5 V y en el caso de 40% de ZnO con un tratamiento de 60°C que consigue pasar de 6.2 V a 8.3 V. Se observa que al utilizar el dispositivo de fuerza externa (DFE*) los voltajes generados caen abruptamente y no superan los 2 V, esto puede deberse a que el nanogenerador no alcanza a polarizarse eficientemente ante estímulos constantes en un corto periodo de tiempo, lo que reduce su respuesta.

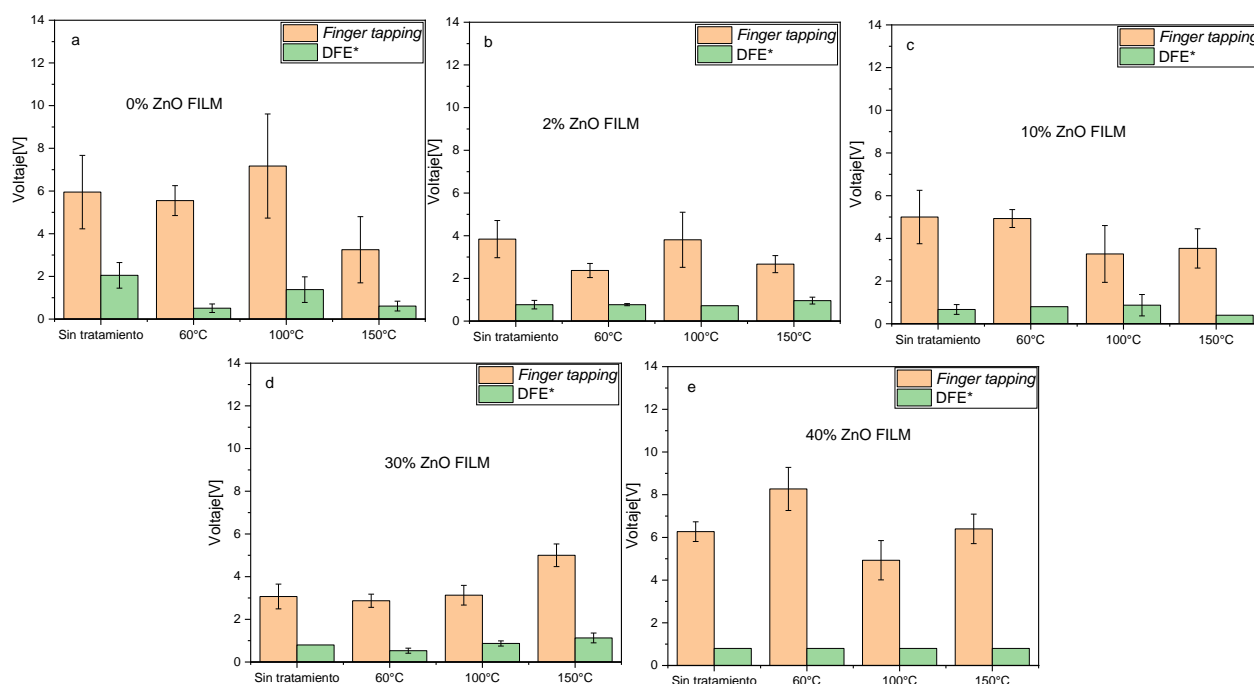


Figura 85: Voltajes generados mediante finger tapping y DFE* para films con 0%,2%,10%,30% y 40% de ZnO(a,b,c,d,e)

Para los aerogeles con ZnO (Figura 86), se nota que los voltajes generados por el aerogel de TOCN puro genera menos voltaje que su contraparte en formato de film, pero las respuestas son más estables y se mantienen sin variación ante tratamiento térmico. Para una concentración de 40% de ZnO se produce un aumento de voltaje a 6.9 V que se potencia aún más mediante

los tratamientos térmicos, alcanzando para 60°C, 100°C y 150°C voltajes de 8.1 V, 9.7 V y 9.9 V en promedio. A altas frecuencias los voltajes disminuyen.

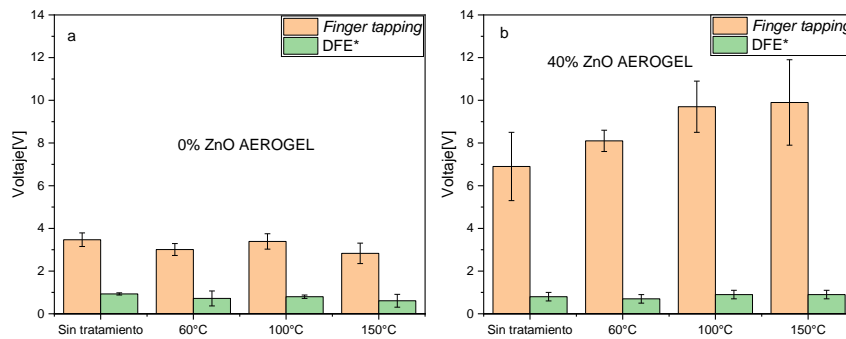


Figura 86: Voltajes generados mediante finger tapping y DFE* para aerogeles con a) 0% y b) 40% de ZnO

Como se observa en la Figura 87, los compósitos con MoS_2 en formato de films muestran una disminución en el voltaje generado al aumentar la concentración a un 2% y no se nota un efecto significativo del tratamiento térmico de los films en los voltajes generados.

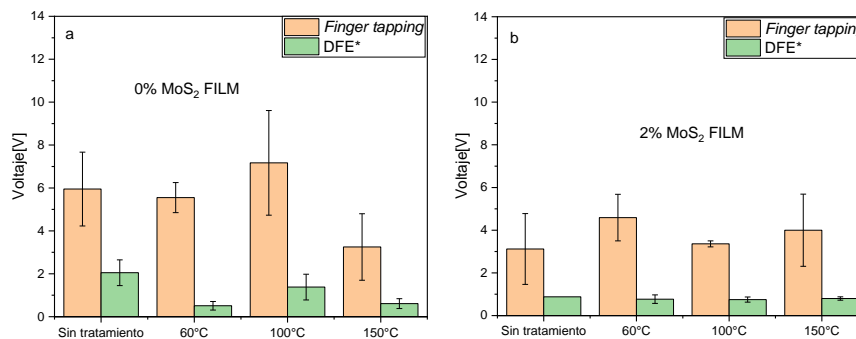


Figura 87: Voltajes generados mediante finger tapping y DFE* para films con a) 0%, b) 2%

En relación a los aerogeles con MoS_2 de la Figura 88 se nota que se logra un aumento en el voltaje generado con una concentración del 2% de aditivo, pasando de 3.47 V del aerogel de TOCN a 5.44 V. El tratamiento térmico de 60°C potencia aún más este valor alcanzando los 7.23V.

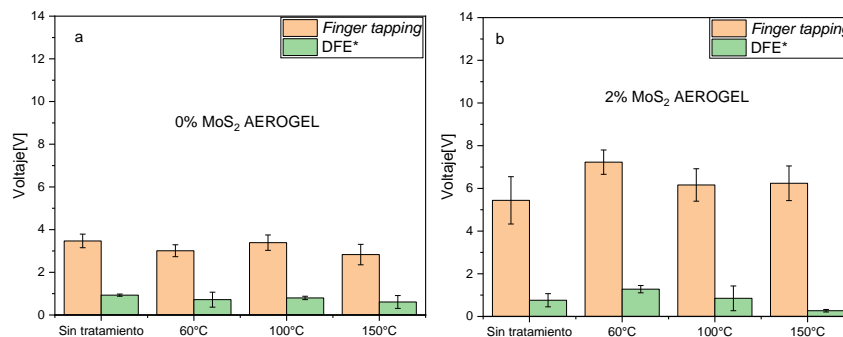


Figura 88: Voltajes generados mediante finger tapping y DFE* para aerogeles con a) 0%, b) 2% y c) 5% de MoS_2 .

Los voltajes de los compósitos de *TOCN/TrGO* en forma de films presentados en la Figura 89 muestran que con una concentración de 2% de TrGO se consigue un aumento del voltaje en comparación con el film de celulosa, mientras con una concentración de 1% y 5% los voltajes son menores, esto sugiere que la concentración óptima de TrGO que se puede adicionar a la matriz de *TOCN* es de 2% en peso. Se destaca el film de 1% de TrGO con un tratamiento térmico de 150°C que consigue aumentar el voltaje del film sin tratamiento de 4.16 V a 9.07 V. Un tratamiento térmico a 60°C permite aumentar aún más el voltaje del film de 2% de aditivo alcanzando un voltaje de 11.1 V.

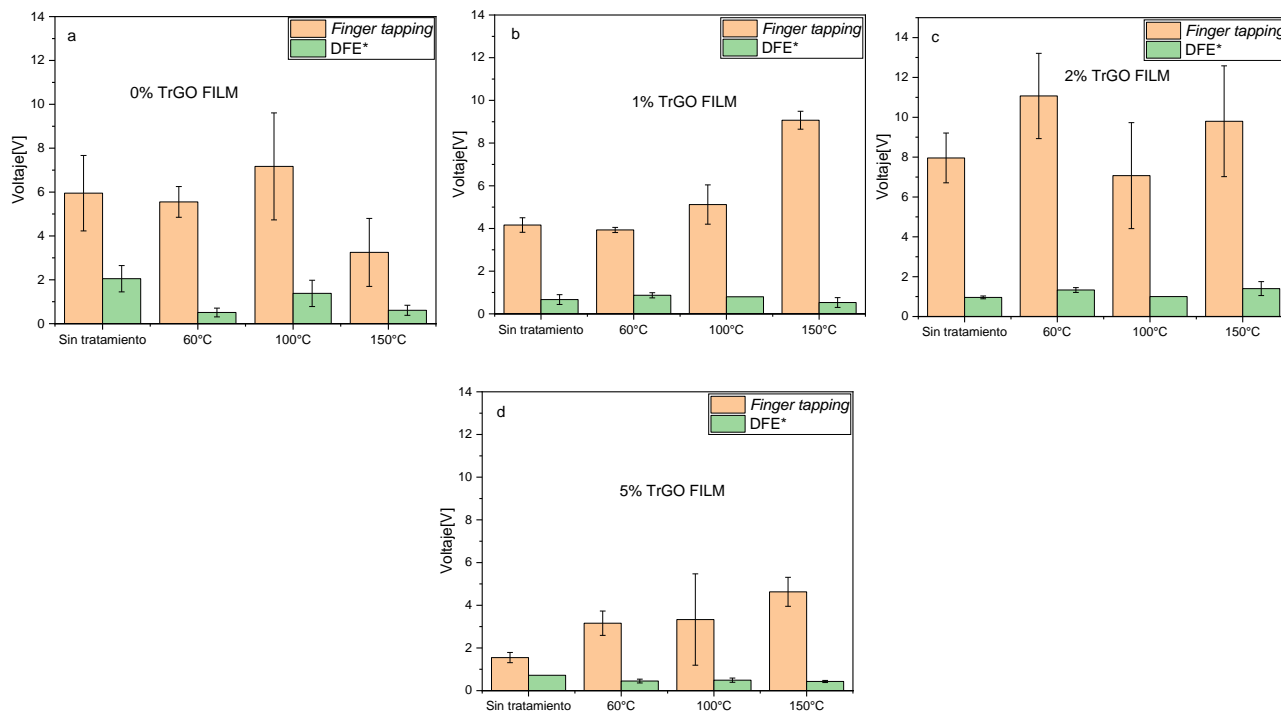


Figura 89 Voltajes generados mediante finger tapping y DFE* para films con a) 0%, b) 1% c) 2% y 5% de TrGO.

Con respecto a los aerogeles de *TOCN/TrGO* se observa en la Figura 90 el efecto de adicionar partículas de TrGO a la matriz de nanocelulosa, donde para una concentración del 2% de TrGO se logra un voltaje de 9.1 V que supone un aumento de un 146% en relación al aerogel de 0% de TrGO. Al aumentar concentración a 5%, el voltaje disminuye. También en el caso de los aerogeles la concentración de 2% de TrGO se posiciona como la óptima. Efectos de tratamientos térmicos no producen un incremento del voltaje a excepción del aerogel de 5% de TrGO con tratamiento a 60°C.

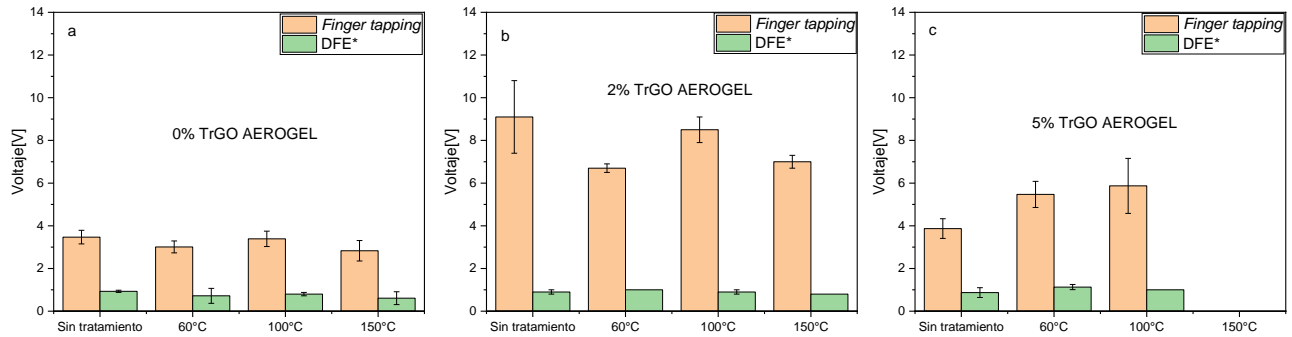


Figura 90: Voltajes generados mediante finger tapping y DFE* para aerogeles con a) 0%, b) 2% y c) 5% de TrGO.

Cabe destacar que el efecto de disminución en los voltajes generados a mayores frecuencias de estímulo fue algo transversal para todos los compósitos elaborados, por lo que la explicación del fenómeno se extiende para cada caso. Además, incorporar partículas tanto de ZnO, MoS_2 y TrGO en los aerogeles tiene un efecto positivo en los voltajes generados lo que puede deberse a la incorporación de nuevas zonas de polarización.

Finalmente se presentan en la Figura 91 las formas de las señales obtenidas mediante *finger tapping* y el dispositivo de fuerza externa. Cuando se aplica una compresión sobre el nanogenerador se genera una diferencia de potencial que alcanza su mayor valor cuando la fuerza se libera, esto debido por una parte al mecanismo piezoeléctrico en donde el compósito se polariza a nivel interno y al mecanismo triboeléctrico donde el contacto entre la matriz de celulosa y el PDMS genera cargas triboeléctricas, que una vez liberada la tensión pueden ser conducidas por la diferencia de potencial entre los electrodos. Esta diferencia de potencial es mucho menor en el caso del estímulo de mayor frecuencia como se aprecia en la Figura 91b.

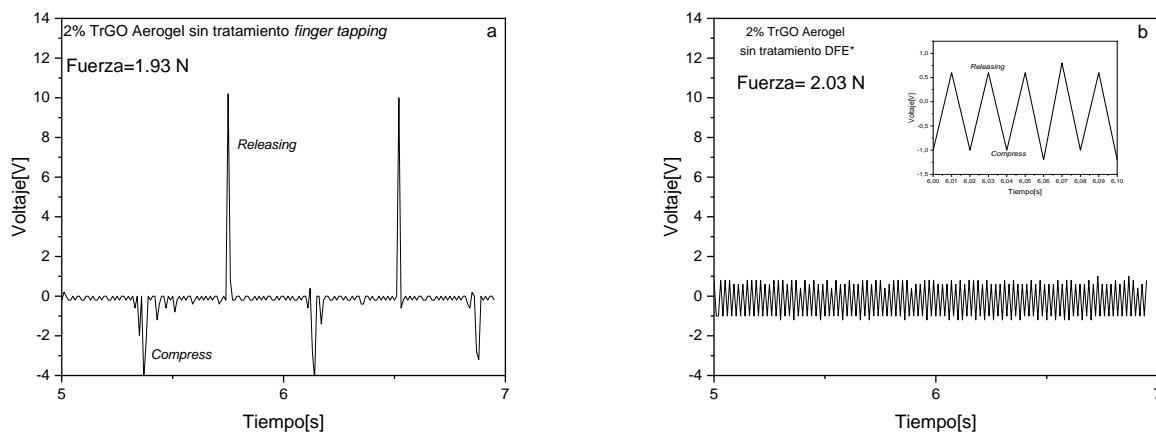


Figura 91: Señales generadas para un aerogel de 2% de TrGO mediante a) *finger tapping* y b) DFE*

3.3.2 Relaciones entre propiedades y el voltaje

Con el objetivo de identificar relaciones entre las propiedades estudiadas y el voltaje, se elaboran una serie de gráficas para los compósitos según el tipo de aditivo que se utiliza para analizar los efectos de morfología, tratamiento térmico y concentración y se compara con respecto a un blanco que corresponde al film de *TOCN* puro. Se identifica en una zona sombreada los compósitos con mejores voltajes.

3.3.2.1 Voltaje vs d_{33}

En la Figura 92 se puede observar una zona alrededor de los 4 V en que existe una gran densidad de films. Si se analizan d_{33} superiores al blanco, se nota que la mayoría presenta menores voltajes por lo que el efecto piezoeléctrico no es predominante. Los aerogeles con 40% de ZnO muestran mayores voltajes, pero a la vez menores coeficientes piezoeléctricos que el film de *TOCN*, lo que sugiere que la generación se debe principalmente al fenómeno triboeléctrico.

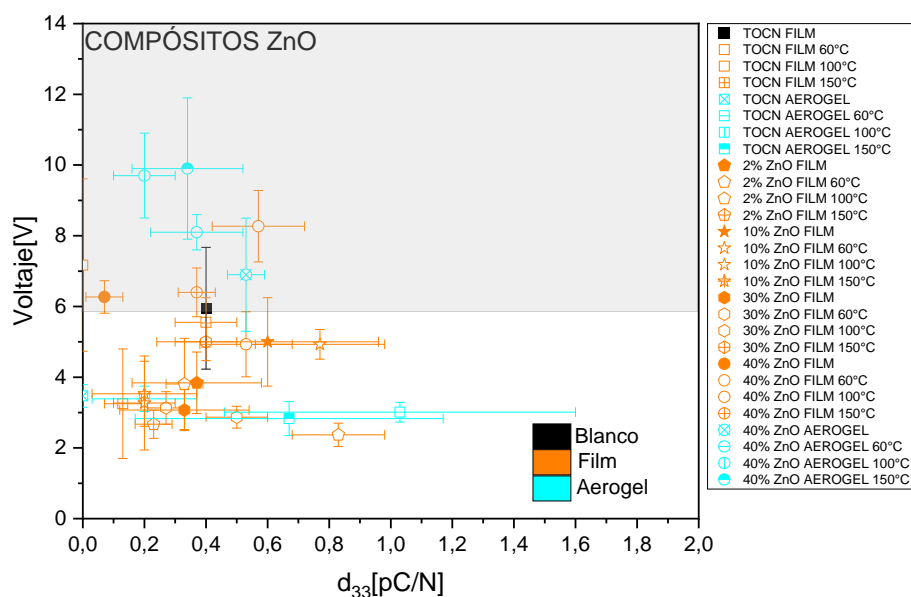


Figura 92: Voltaje vs d_{33} efecto de morfología de compósitos con ZnO.

En la Figura 93 se observa que en general los tratamientos térmicos tienden a mantener o disminuir los voltajes generados y los tratamientos a 60°C a aumentar los valores de d_{33} . Excepciones se encuentran sobre el blanco, donde destaca el tratamiento a 100°C y 150°C de los aerogeles con 40% de ZnO.

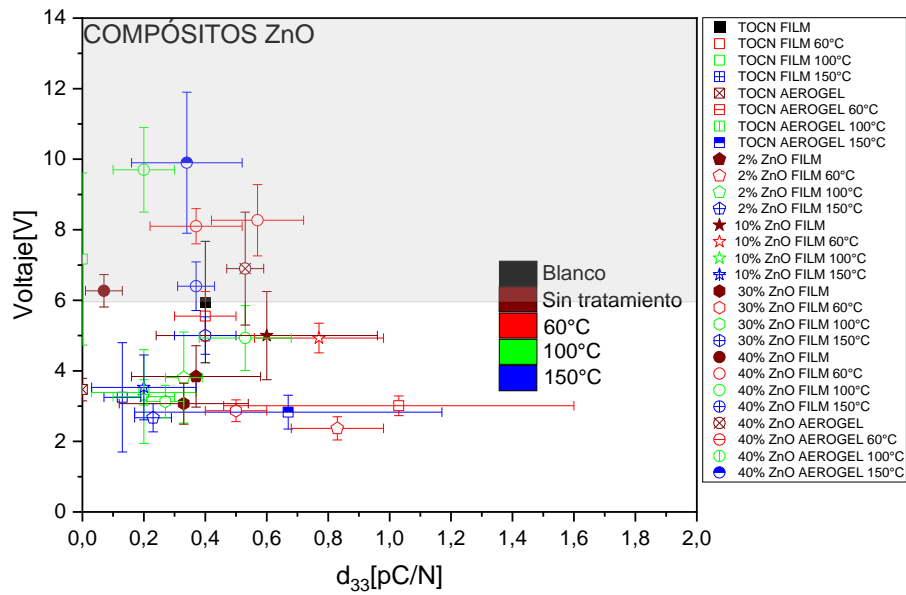


Figura 93: Voltaje vs d_{33} efecto de tratamiento térmico en compósitos con ZnO.

En la Figura 94 se aprecia que los mayores voltajes se consiguen con concentraciones de 40% de ZnO en la matriz. Concentraciones de 0% y 2% generan los voltajes más bajos. En términos de concentración el efecto en el d_{33} no sigue una tendencia definida. Los valores del coeficiente piezoeléctrico tienden a mantenerse entre 0.2 y 0.6 pC/N.

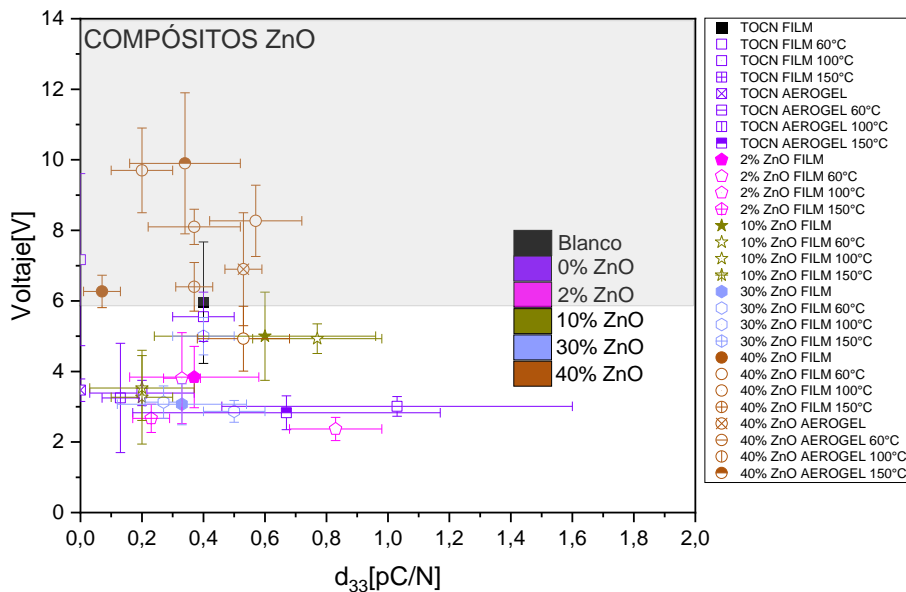


Figura 94: Voltaje vs d_{33} efecto de concentración de ZnO.

El comportamiento del voltaje en relación al d_{33} en compósitos con MoS_2 se muestra a continuación. En la Figura 95 se nota que los aerogeles en general presentan mayores coeficientes piezoeléctricos que los films. Los mayores voltajes se generan con morfologías de aerogel. Al moverse en el d_{33} hasta un valor cercano los 0.6 pC/N, los compósitos presentan en general mayores voltajes por lo que existe un menor efecto triboeléctrico. Superando los 0.6 pC/N mayores coeficientes piezoeléctricos implican menores voltajes.

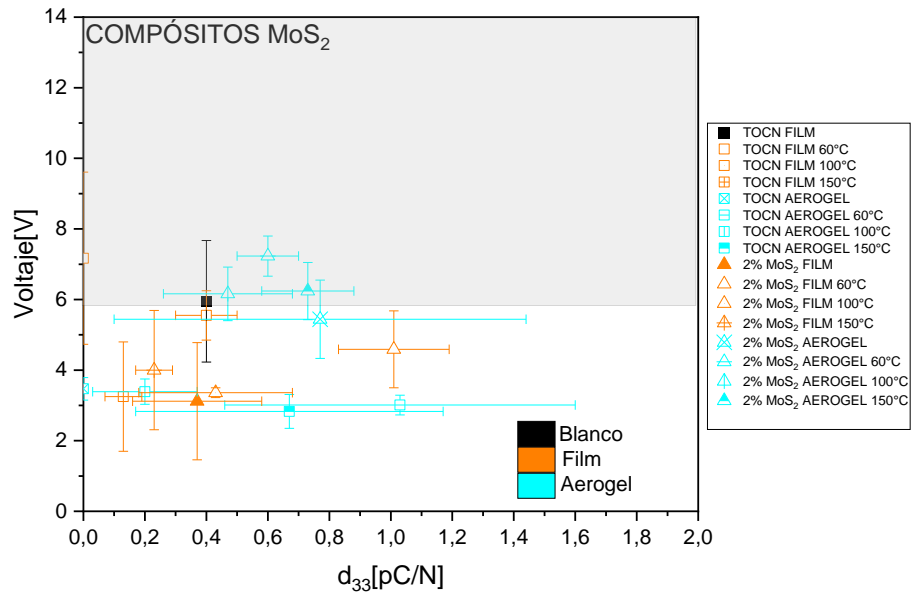


Figura 95: Voltaje vs d_{33} efecto de morfología de compósitos con MoS_2 .

En la Figura 96 se observa que el aerogel con 2% de MoS_2 con un tratamiento de 60°C logra el mayor voltaje. En general los tratamientos a 150°C implican una disminución en los voltajes generados. Tratamientos a 60°C permiten conseguir los mayores d_{33} .

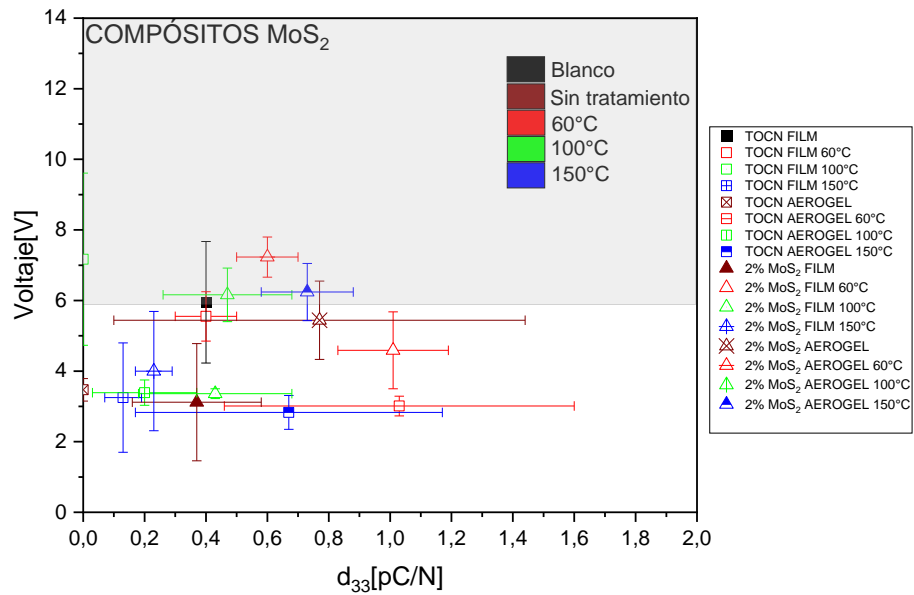


Figura 96: Voltaje vs d_{33} efecto de tratamiento térmico en compósitos con MoS_2 .

En la Figura 97 se nota que incorporar 2% de MoS_2 implica en general un aumento de los voltajes generados respecto a los compósitos sin la partícula. El mayor coeficiente piezoeléctrico se logra para aerogel sin aditivo.

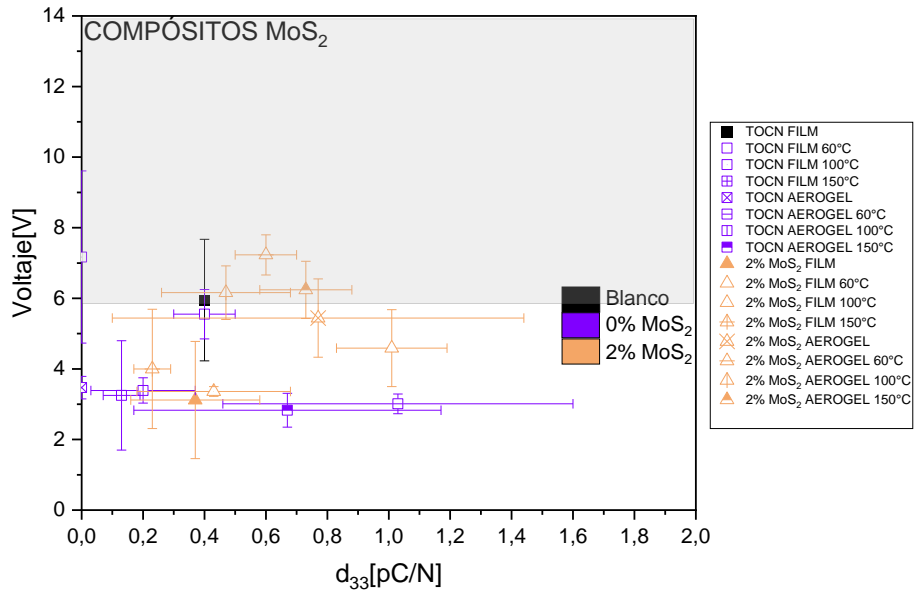


Figura 97: Voltaje vs d_{33} efecto de concentración de MoS_2 .

En el caso de los compósitos con TrGO se aprecia en la Figura 98 que los materiales con mayores voltajes que el blanco presentan menores coeficientes piezoeléctricos sugiriendo que el efecto piezoeléctrico no domina y la generación es en su mayoría es triboeléctrica. Destaca la generación de los films por sobre la de los aerogeles.

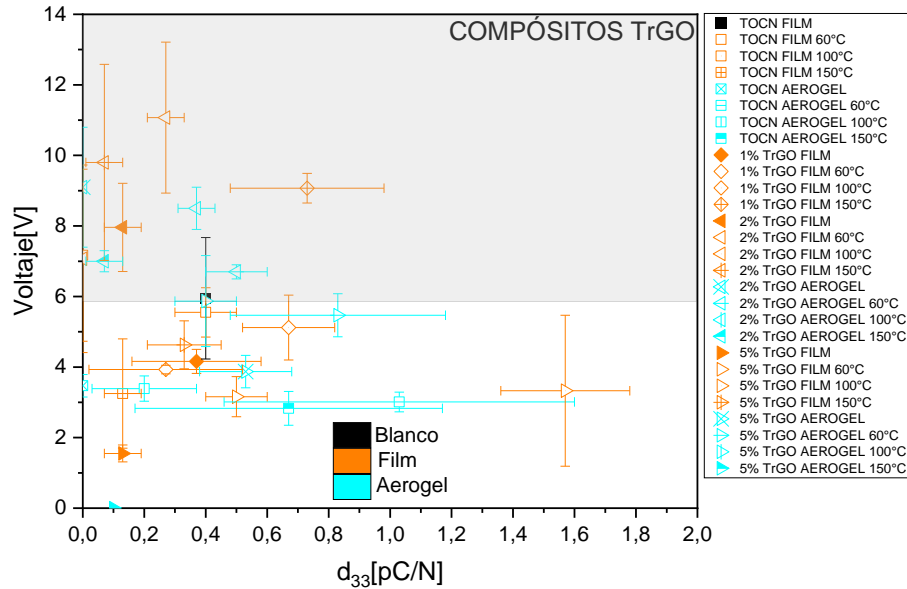


Figura 98: Voltaje vs d_{33} efecto de morfología de compósitos con TrGO.

En la Figura 99 se observa que tratamientos térmicos generaron mayores voltajes que el blanco y destaca el tratamiento a 60°C para el film con 2% de TrGO. Tratamientos térmicos en general implicaron un aumento del d_{33} .

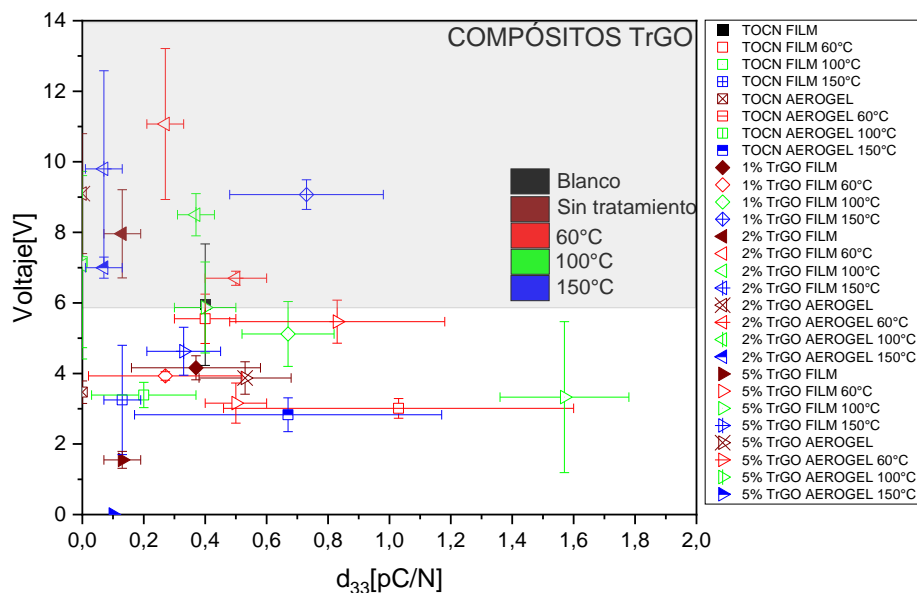


Figura 99: Voltaje vs d_{33} efecto de tratamiento térmico en compósitos con TrGO.

En términos de concentración de TrGO, se nota en la Figura 100 que los mayores voltajes se logran en compósitos con 2% de TrGO y los menores voltajes en materiales sin adición de TrGO.

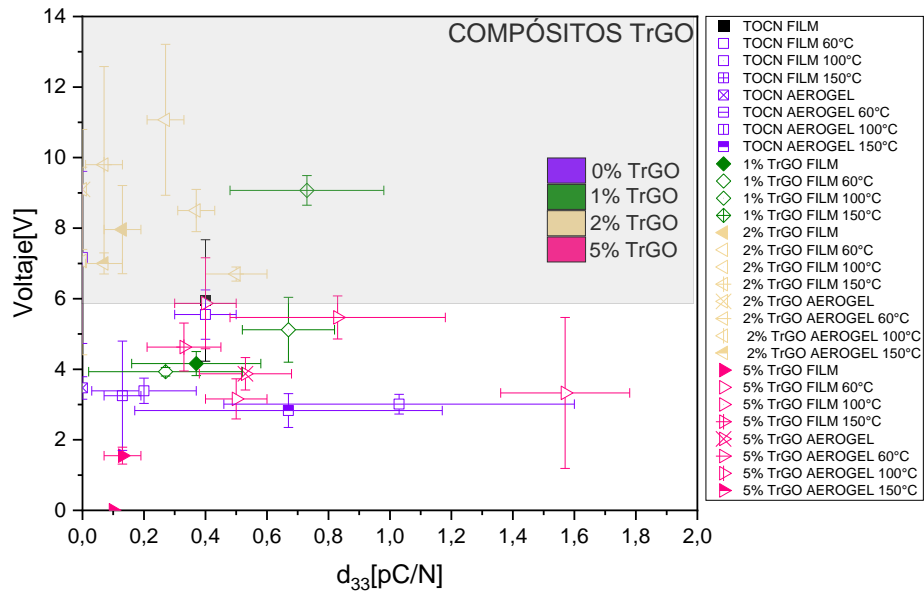


Figura 100: Voltaje vs d_{33} efecto de concentración de MoS_2 .

3.3.2.2 Voltaje vs constante dieléctrica

Los mayores voltajes generados en compósitos con ZnO son logrados por aerogeles que tienen constantes dieléctricas superiores a la mayoría de los films como se observa en la Figura 101.

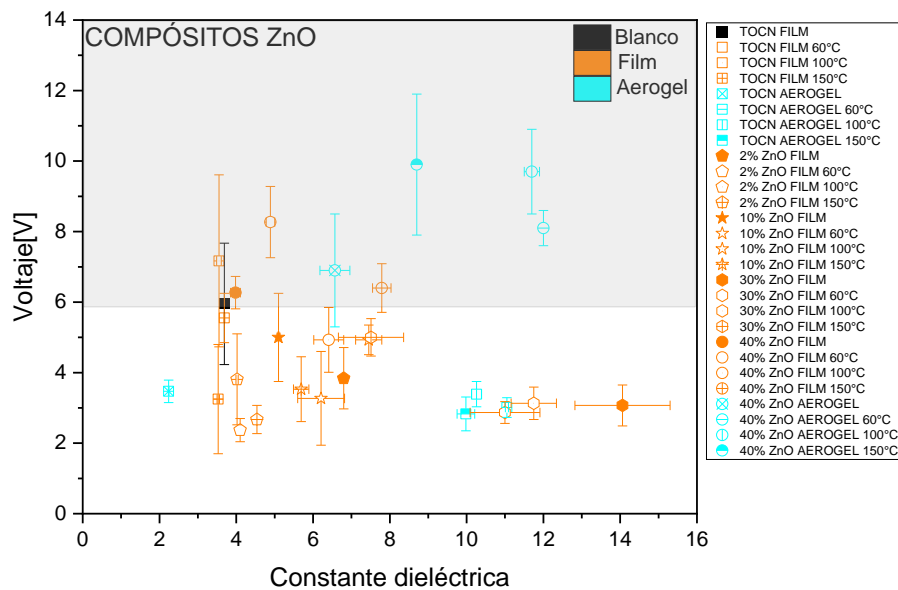


Figura 101: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de morfología de compósitos con ZnO.

En su mayoría compósitos con tratamientos térmicos superan el voltaje aproximado de 6V del blanco como se aprecia en la Figura 102.

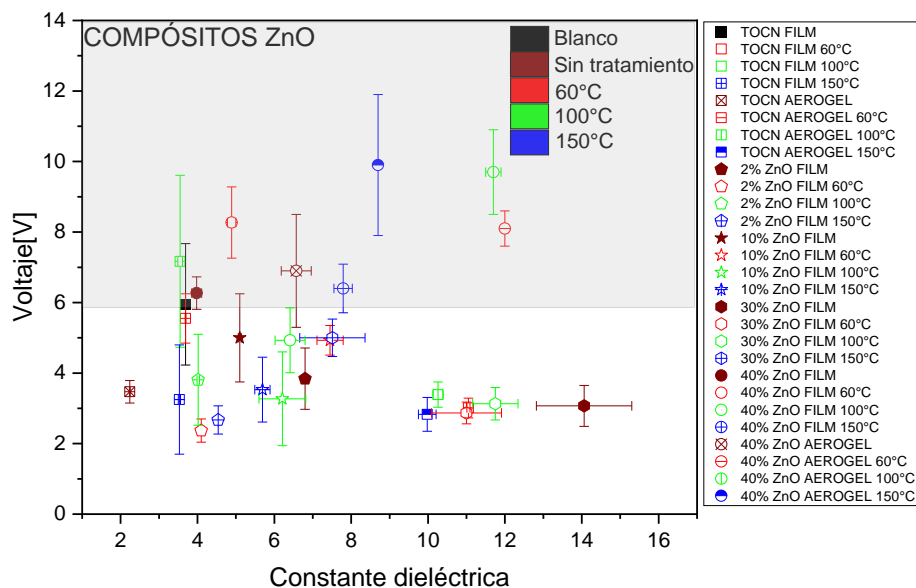


Figura 102: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de tratamiento térmico en compósitos con ZnO.

Compósitos con 40% de ZnO destacan por generar los voltajes más altos. Compósitos con 30% de ZnO presentan constantes dieléctricas elevadas, pero voltajes bajos como puede observarse en la Figura 103.

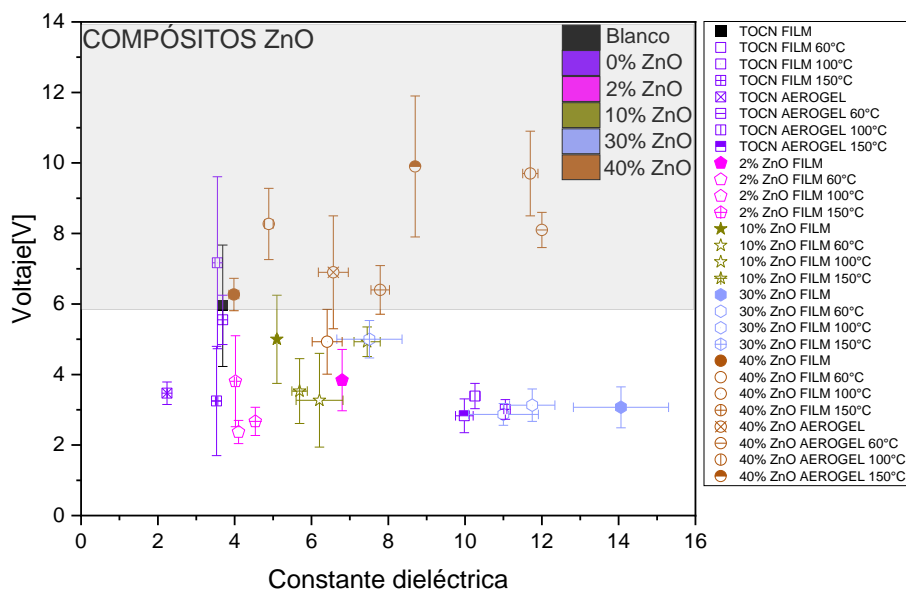


Figura 103: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de concentración de ZnO.

Las mayores constantes dieléctricas corresponden a aerogeles en compósitos con MoS_2 , pero el mayor voltaje conseguido corresponde a un film con constante dieléctrica baja como se aprecia en la Figura 104.

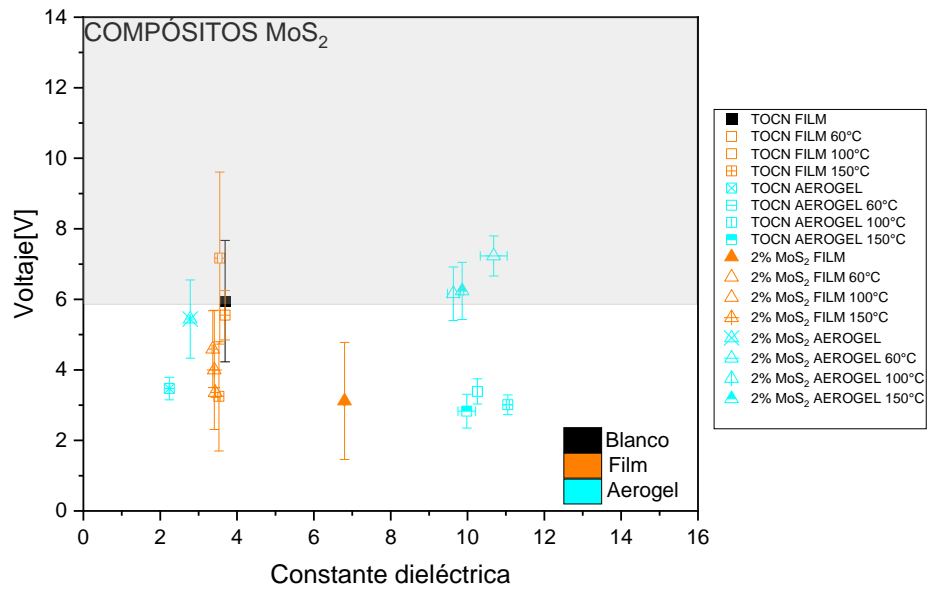


Figura 104: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de morfología de compósitos con MoS_2 .

En la Figura 105 se tiene que las mayores constantes dieléctricas se logran en compósitos sometidos a tratamientos térmicos y se destaca el tratamiento a 60°C con el que se logra superar un valor de 10 de constante dieléctrica.

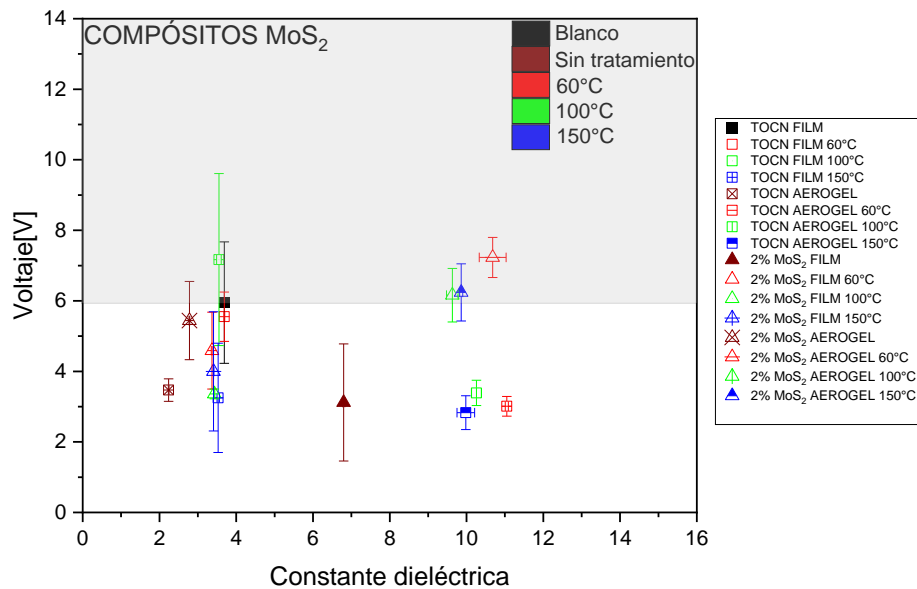


Figura 105: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de tratamiento térmico en compósitos con MoS_2 .

En relación a la concentración de MoS_2 en la matriz en la Figura 106 se observa que compósitos con 0% y 2% de aditivo alcanzan las mayores constantes dieléctricas, sin embargo para los primeros los voltajes son inferiores al blanco y para los segundos los voltajes al menos igualan al blanco.

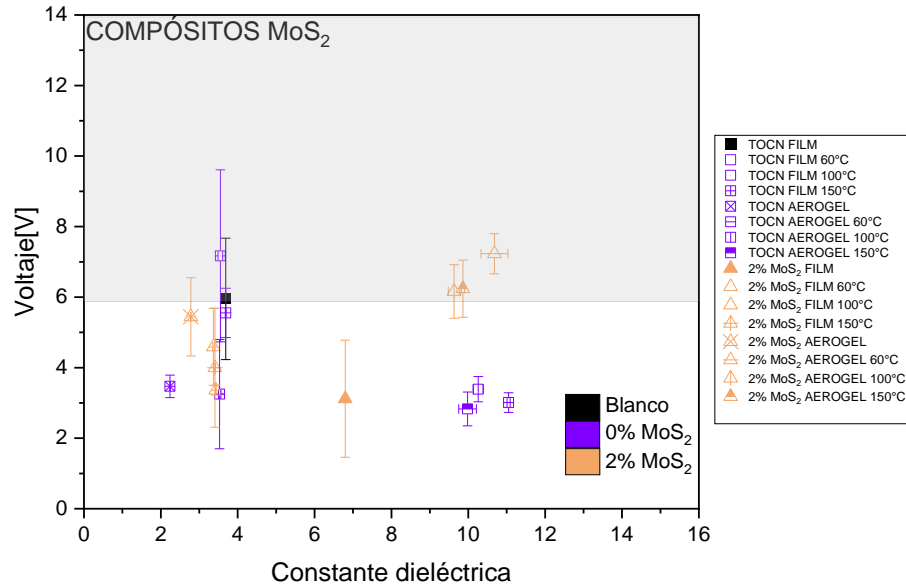


Figura 106: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de concentración de MoS_2 .

Para compósitos de TrGO se observa en la Figura 107 que en su mayoría los aerogeles tienen constantes dieléctricas mayores que los films, pero generan voltajes menores. Los films destacan por generar los voltajes más elevados como se nota en la sección sombreada.

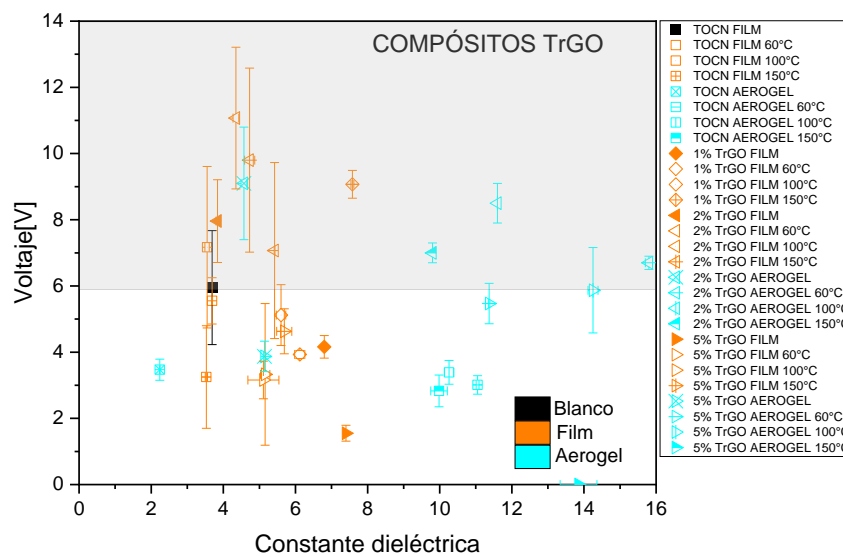


Figura 107: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de morfología de compósitos con TrGO.

Se aprecia en la Figura 108 que los tratamientos térmicos ayudan a obtener constantes dieléctricas más elevadas. Los voltajes más altos tienen constantes dieléctricas bajas, destaca el tratamiento a 60°C en film con 2% de TrGO.

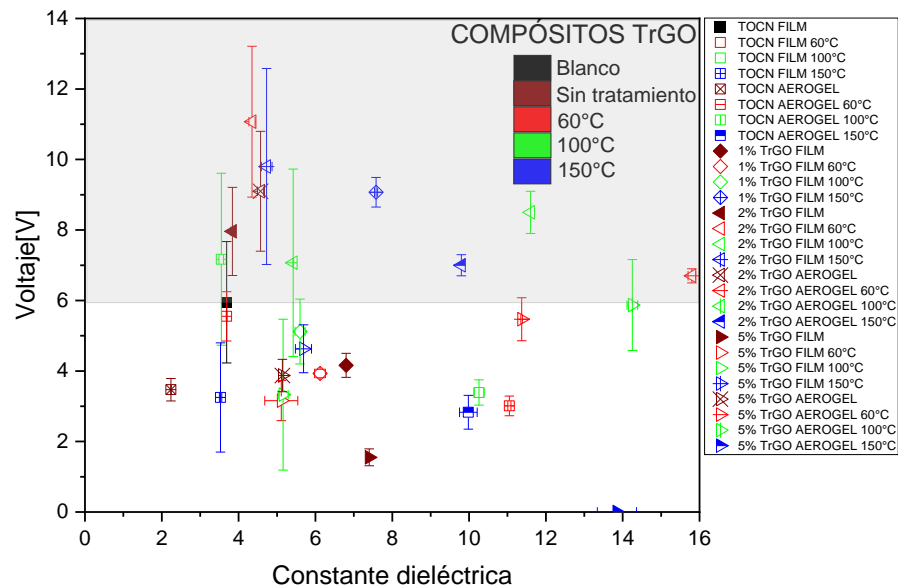


Figura 108: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de tratamiento térmico en compósitos con TrGO.

Se destaca de la Figura 109 que los compósitos con 2% de TrGO en su mayoría generan voltajes más elevados que el blanco.

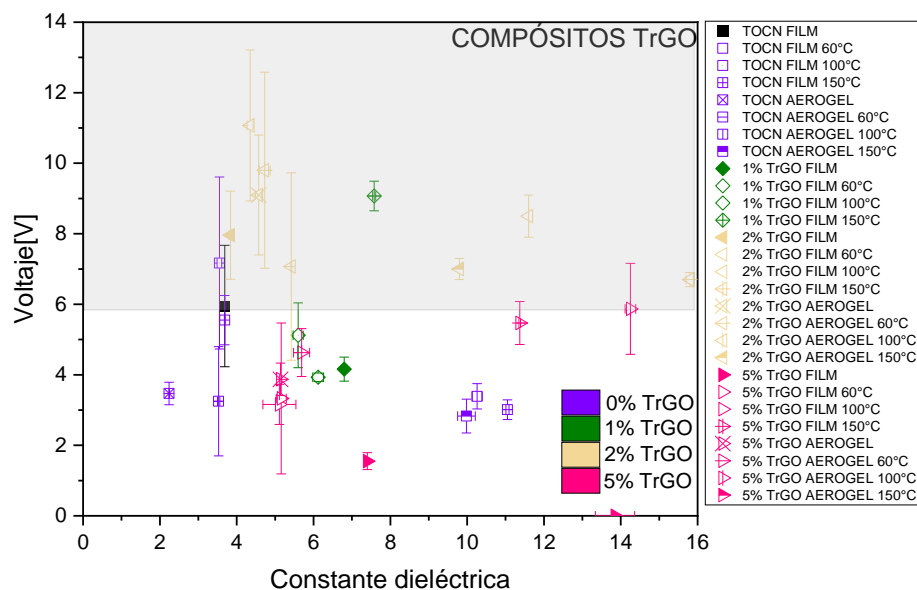


Figura 109: Voltaje vs constante dieléctrica efecto de concentración de TrGO.

3.3.3 Corriente y potencia

Se seleccionan los mejores exponentes de cada compuesto según el aditivo que se utiliza y se comparan los comportamientos de corriente y potencia de acuerdo al tipo de estímulo.

El mejor exponente para compósitos con ZnO es el aerogel con 40% de ZnO tratado térmicamente a 100°C y estimulado mediante *finger tapping* que genera un voltaje de 9.7 V, una corriente de 0.2 μA y una potencia de 2.2 μW como se observa en la Figura 110a. Su contraparte estimulada por el dispositivo de fuerza externa genera un voltaje de 0.9 V, una corriente de 0.4 μA y una potencia de 0.3 μW .

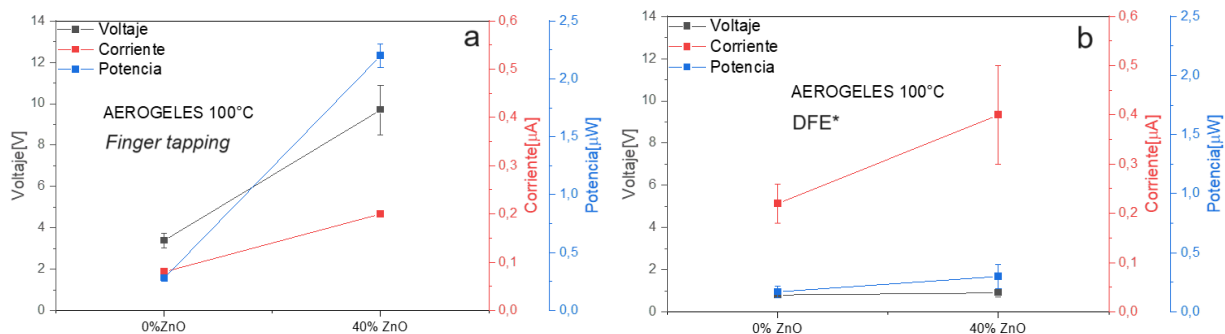


Figura 110: Voltajes, corrientes y potencias para aerogel con 40% de ZnO tratado a 100°C estimulado mediante a) *finger tapping* y b) DFE*

Para los compósitos con MoS_2 destaca el aerogel con 2% de MoS_2 tratado a 60°C, que mediante *finger tapping* logra un voltaje de 7.23 V, una corriente de 0.17 μA y una potencia de 1.23 μW como se observa en la Figura 111a. Al estimular con el DFE* este compuesto genera un voltaje de 1.28 V, una corriente de 0.27 μA y una potencia de 0.35 μW (Figura 111b).

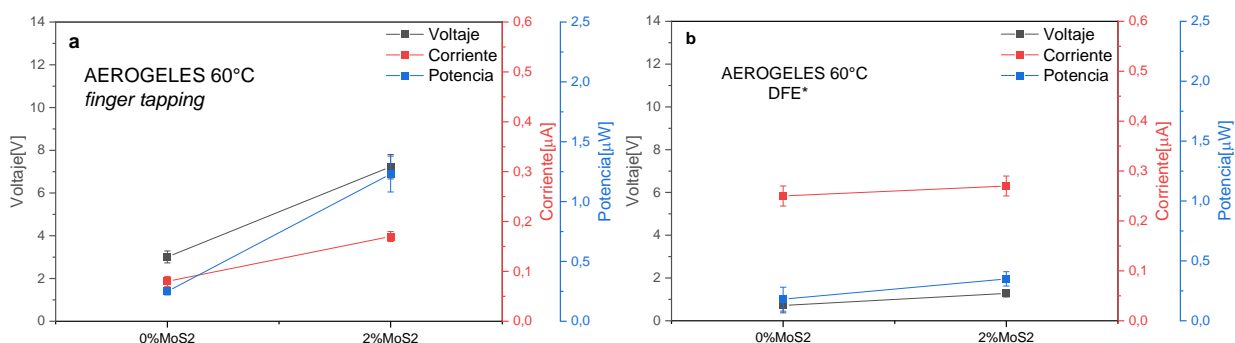


Figura 111: Voltajes, corrientes y potencias para aerogel con 2% de MoS_2 tratado a 60°C estimulado mediante a) *finger tapping* y b) DFE*

Finalmente, para compósitos con TrGO destaca el film con 2% de TrGO tratado a 60°C que alcanza un voltaje de 11.1 V, una corriente de 0.11 μA y una potencia de 1.23 μW cuando se estimula por medio de *finger tapping* como se aprecia en la Figura 112a. Al estimular con el DFE* el compuesto se genera un voltaje de 1.33 V, una corriente de 0.18 μA y una potencia de 0.24 μW (Figura 112b).

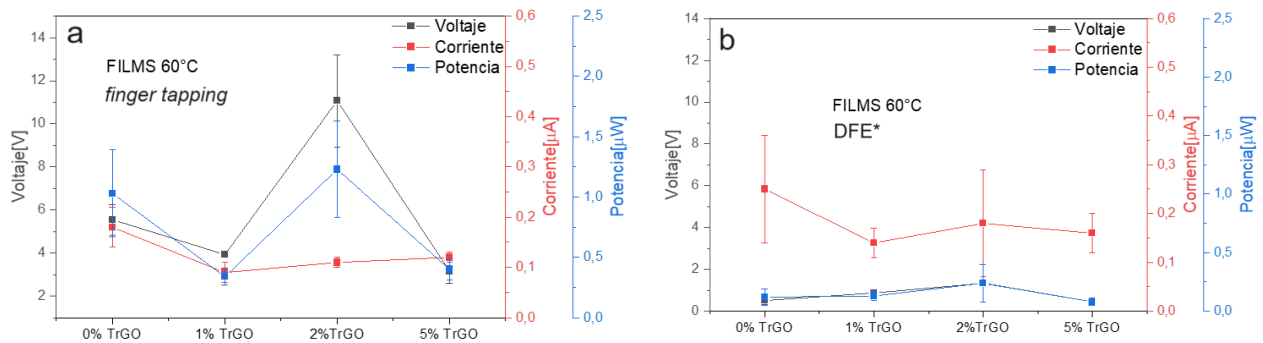


Figura 112: Voltajes, corrientes y potencias para film con 2% de TrGO tratado a 60°C estimulado mediante a) *finger tapping* y b) DFE*

En todos los compósitos analizados se observa que al aumentar la frecuencia del estímulo el voltaje disminuye, pero la corriente aumenta. El aumento de la corriente puede deberse a que se genera una mayor tasa de polarización que promueve que los electrones se muevan más rápido y no tengan tiempo de reorganizarse. Cabe destacar que estas polarizaciones son pequeñas producto de una menor diferencia de potencial, pero se generan más en un corto espacio de tiempo. Lo anterior puede explicarse analíticamente a través de las ecuaciones del modelo capacitivo del mecanismo triboeléctrico, ya que una mayor frecuencia implica una mayor densidad de carga triboeléctrica para el mismo intervalo de tiempo lo que conlleva a generar una mayor corriente (Ecuación 6). A su vez al generar más carga Q , el voltaje de salida disminuye (Ecuación 7). Si bien aumenta la corriente para el caso en que se usa el DFE*, la potencia es menor que en estímulos de *finger tapping* en donde el incremento de voltaje es mayor que la reducción de corriente. En Anexo E puede encontrarse los resultados asociados a los demás compósitos.

3.3.3.1 Potencia vs Voltaje

Se analiza el comportamiento de la potencia en relación al voltaje para los distintos compósitos de la misma forma que se hizo en la sección de relaciones de propiedades con el voltaje. La zona favorable corresponde a la región sombreada en la que se genera más voltaje y potencia que el blanco.

En la Figura 113 para compósitos con ZnO, se nota que los aerogeles generan mayores voltajes y potencias que los films en la región que presenta mejores propiedades que el blanco. También se aprecia una tendencia lineal en donde los compósitos con mayores voltajes generan mayores potencias. En relación al efecto del tratamiento térmico en los compósitos con ZnO se observa que en la región favorable se encuentran materiales que fueron sometidos a tratamientos térmicos. Destaca el tratamiento a 100°C y 150 °C con los que se consiguen las potencias y voltajes más elevadas. En términos de concentración de ZnO, destacan los compósitos con 40% de ZnO que tienen las potencias y voltajes más elevados.

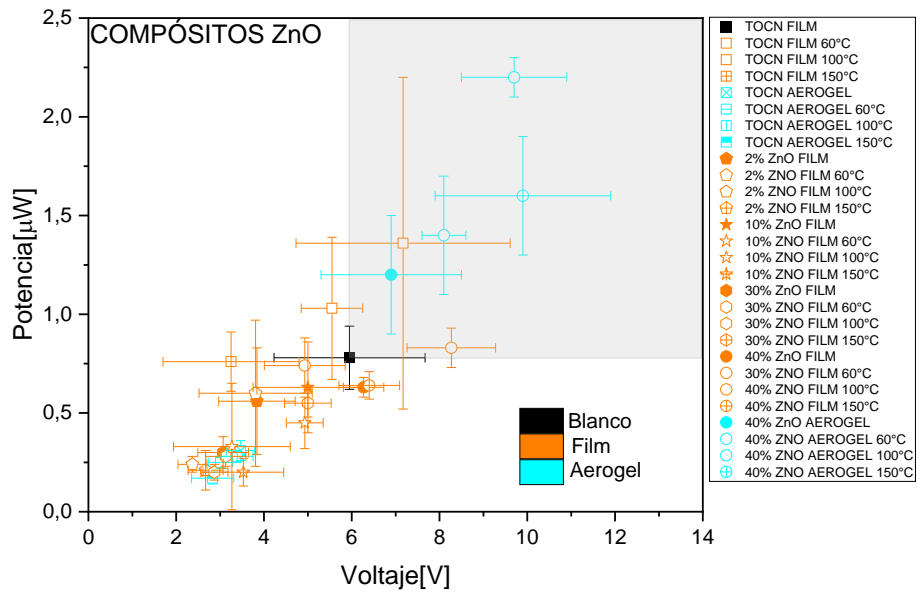


Figura 113: Potencia vs Voltaje para compósitos con ZnO.

En compósitos con MoS_2 en la Figura 114 se nota que en la zona favorable se encuentra un film y un aerogel. Sin embargo, el aerogel tiene una menor dispersión en sus valores de voltaje y potencia. También se observa la tendencia lineal entre el voltaje y la potencia de los compósitos. Tratamientos térmicos en general generan aumentos de potencia, pero no sobrepasan la potencia del blanco (0.78μ W) a excepción de los tratamientos a 60°C y 100°C de los compósitos ubicados en la zona favorable. La concentración de los compósitos de MoS_2 que consigue mejores propiedades es la de 2%

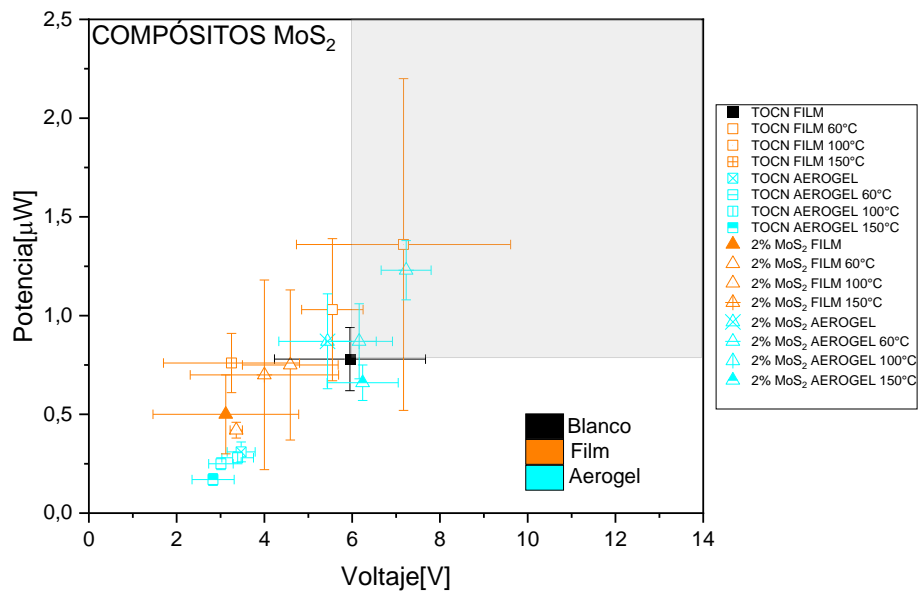


Figura 114: Potencia vs Voltaje para compósitos con MoS_2

Para compósitos con TrGO se tiene que tanto aerogeles como films se encuentran en la zona favorable y se mantiene tendencia lineal entre potencia y voltaje (Figura 115). Se puede desprender que un tratamiento térmico de 60°C permite la obtención del mayor voltaje y un tratamiento a 150°C la obtención de la mayor potencia. se desprende que la concentración más eficiente para conseguir potencias y voltajes mayores a las del blanco es la de 2% de TrGO.

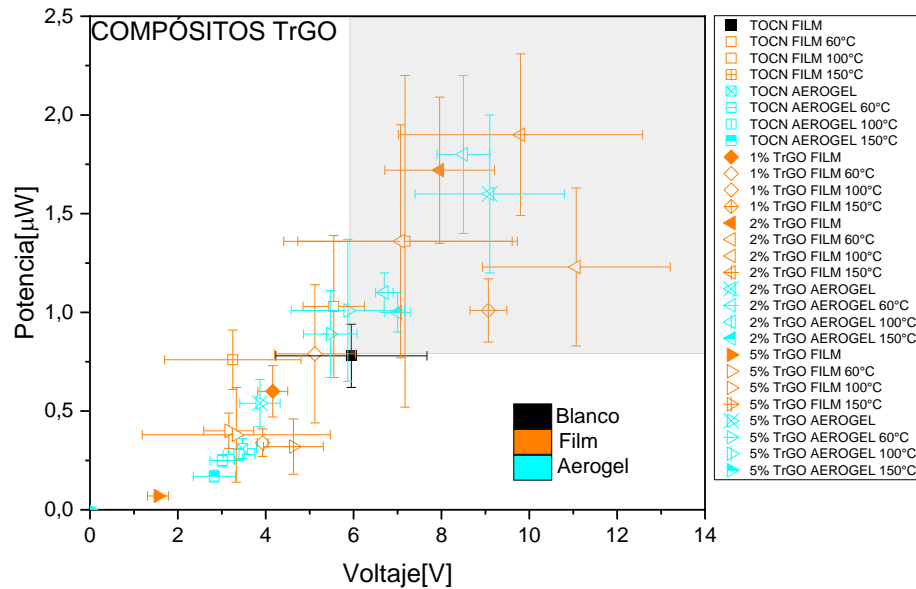


Figura 115: Potencia vs Voltaje para compósitos con TrGO, efecto de la morfología.

3.3.4 Contribución piezoeléctrica y triboeléctrica

Dado a que el nanogenerador elaborado presenta propiedad piezoeléctrica presente en el compósito y triboeléctrica dada por el contacto de materiales con afinidades diferentes (celulosa y PDMS) se estima el efecto individual de ambos fenómenos al estimular mediante *finger tapping* sistemas con PDMS y sistemas sin PDMS. Además de esta forma se elimina la fricción interfacial entre los polímeros. Los resultados se presentan en la Figura 116 y sugieren que el efecto triboeléctrico domina por sobre el piezoeléctrico. Esto es algo que ya se visualizaba en secciones anteriores en donde no existía relación directa entre el coeficiente piezoeléctrico y el voltaje generado. También que compósitos con mayores constantes dieléctricas en general generaban un mayor voltaje.

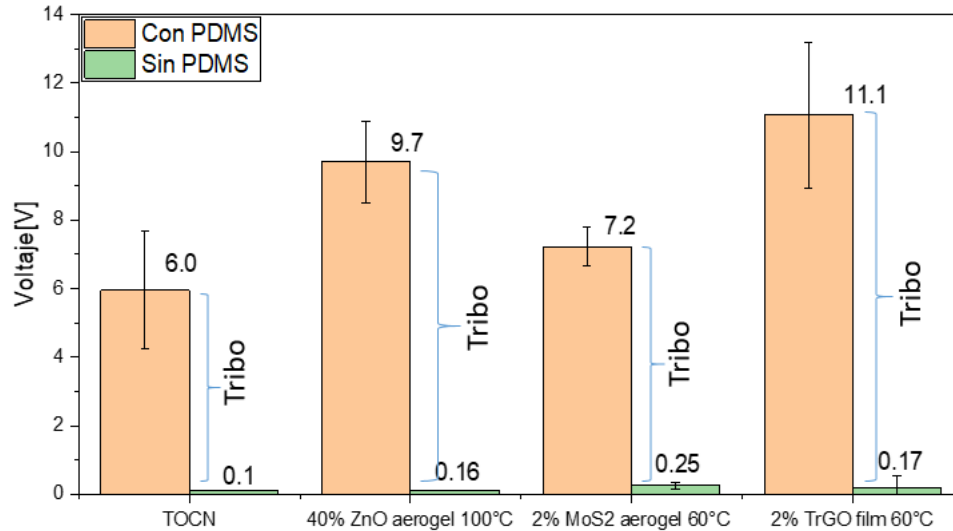


Figura 116: Comparación de voltajes para sistemas con PDMS y sin PDMS.

Finalmente se presentan en la Figura 117 las señales asociadas a un compuesto particular en donde para el sistema con PDMS, la señal presenta picos puntiagudos que son característicos del fenómeno triboeléctrico que se generan cuando se libera la fuerza sobre el material. En el caso sin PDMS se aprecian zonas en que no se aplica la fuerza y por ende no se genera una diferencia de potencial y zonas en que al aplicar la presión se genera un voltaje y es característico del fenómeno piezoeléctrico.

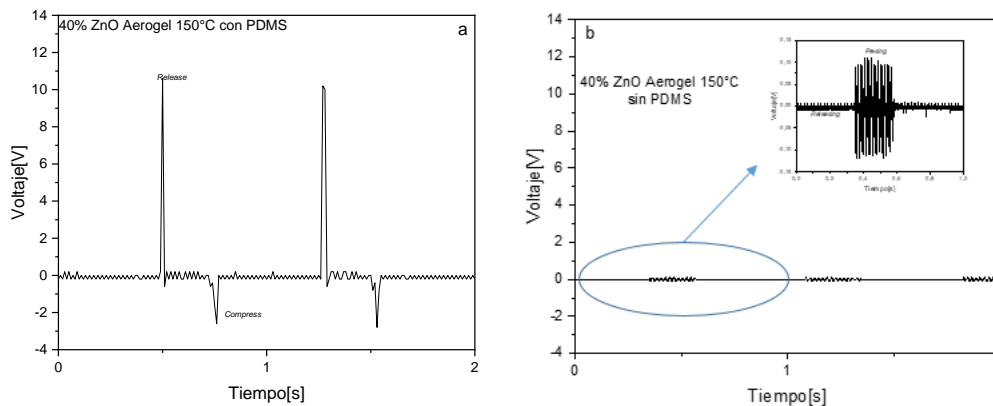


Figura 117: Señales generadas para sistema a) con PDMS y b) sin PDMS

Capítulo 4

Conclusiones

La adición de partículas piezoeléctricas como ZnO y MoS_2 y partículas conductoras como el TrGO a una matriz polimérica como la celulosa, junto con la aplicación de tratamientos térmicos a los compósitos, constituyen una estrategia que puede mejorar las respuestas piezoeléctricas y eléctricas de los nanogeneradores. La morfología del material también juega un rol en las propiedades físicas de los materiales. Variables de concentración, temperatura de tratamiento, porosidad y frecuencia han sido estudiadas y a partir de su interrelación se han logrado elaborar nanogeneradores con posible aplicación en recolección de energía biomecánica.

Se obtienen mayores valores de d_{33} al adicionar partículas piezoeléctricas en bajas concentraciones, con 2% de ZnO el film compósito alcanza 0.83 pC/N y con 2% de MoS_2 1 pC/N, superando los 0.4 pC/N del film de *TOCN* puro. En general tratamientos térmicos implican una disminución del coeficiente, a excepción del tratamiento térmico a 60°C del film con 5% de TrGO que permite obtener un coeficiente piezoeléctrico de 1.6 pC/N.

Incorporación de partículas de ZnO hasta 30% en los films y de 40% en los aerogeles permiten obtener mayores constantes dieléctricas que el film de *TOCN* puro ($\epsilon=3.7$), con valores de $\epsilon=11.0$ y $\epsilon=12.0$, respectivamente. En caso de MoS_2 no hay efectos significativos en los valores de las constantes dieléctricas con su adición. Concentraciones de 1% de TrGO en films y 2% de TrGO en aerogeles muestran un aumento en las constantes dieléctricas alcanzando valores de $\epsilon=6.1$ y $\epsilon=15.8$, respectivamente. Constantes dieléctricas mayores se obtienen en aerogeles. Tratamientos térmicos en films, permiten alcanzar mayores constantes dieléctricas en algunos casos particulares, en aerogeles en general los tratamientos térmicos implican una disminución de la propiedad.

Se determina que los nanogeneradores fabricados generan mayores voltajes y potencias a frecuencias bajas por lo que su uso es ideal en aplicaciones que involucren movimiento del cuerpo humano como toques de dedo, pisadas, etc. Dentro de los nanogeneradores destacados se encuentra un compósito en formato de aerogel tratado a 100°C que tiene una concentración de 40% en peso de ZnO, que consigue generar un voltaje de 9.7 V y una potencia de 2.2 μ W. Un aerogel compuesto tratado a 60°C con 2% en peso de MoS_2 que genera 7.23 V y 1.23 μ W. Finalmente, un film tratado a 60°C con 2% de TrGO genera 11.1 V y 1.23 μ W.

Se identifica una mayor contribución triboeléctrica en los sistemas elaborados, en donde en general los compósitos con mayores constantes dieléctricas generaban los mayores voltajes y potencias. Las estrategias futuras pueden centrarse en la mejora de las propiedades superficiales de los materiales, la incorporación de un espaciador entre los elementos triboeléctricos para aumentar la capacidad de polarización del nanogenerador y la producción de películas delgadas con espesores uniformes. Estudios de propiedades mecánicas de los

compósitos y de estabilidad de los nanogeneradores pueden complementar el análisis entregado en este informe. Para determinar finalmente si los nanogeneradores son aptos para alimentar dispositivos electrónicos como sensores se puede implementar un circuito eléctrico o pensar el mejor dispositivo como un sensor en sí mismo.

Como desafíos se presenta la necesidad de estandarizar una metodología que utilice las mismas frecuencias, áreas de contacto y fuerzas que permita realizar un estudio comparativo justo entre los diferentes nanogeneradores que se han elaborado alrededor del mundo.

Bibliografía

- [1] Liu, M., Qian, F., Mi, J., & Zuo, L. (2022). Biomechanical energy harvesting for wearable and mobile devices: State-of-the-art and future directions. *Applied Energy*, 321(119379), 119379. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119379>.
- [2] Mitcheson PD, Sterken T, He C, Kiziroglou M, Yeatman EM, Puers R. Electrostatic Microgenerators. *Measurement and Control*. 2008;41(4):114-119. doi:10.1177/002029400804100404.
- [3] Sezer, N., & Koç, M. (2021). A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting. *Nano Energy*, 80(105567), 105567. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105567>.
- [4] Smith, M., & Kar-Narayan, S. (2022). Piezoelectric polymers: theory, challenges and opportunities. *International Materials Reviews*, 67(1), 65–88. <https://doi.org/10.1080/09506608.2021.1915935>
- [5] Mirjalali, S., Mahdavi Varposhti, A., Abrishami, S., Bagherzadeh, R., Asadnia, M., Huang, S., Peng, S., Wang, C.-H., & Wu, S. (2023). A review on wearable electrospun polymeric piezoelectric sensors and energy harvesters. *Macromolecular Materials and Engineering*, 308(1), 2200442. <https://doi.org/10.1002/mame.202200442>.
- [6] Pandey, R., Vats, G., Yun, J., Bowen, C. R., Ho-Baillie, A. W. Y., Seidel, J., Butler, K. T., & Seok, S. I. (2019). Mutual insight on ferroelectrics and hybrid Halide perovskites: A platform for future multifunctional energy conversion. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 31(43), e1807376. <https://doi.org/10.1002/adma.201807376>
- [7] Zhang, W., You, L., Meng, X., Wang, B., & Lin, D. (2021). Recent advances on conducting polymers based nanogenerators for energy harvesting. *Micromachines*, 12(11), 1308. <https://doi.org/10.3390/mi12111308>
- [8] He, S., Dong, W., Guo, Y., Guan, L., Xiao, H., & Liu, H. (2019). Piezoelectric thin film on glass fiber fabric with structural hierarchy: An approach to high-performance, superflexible, cost-effective, and large-scale nanogenerators. *Nano Energy*, 59, 745–753. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.03.025>
- [9] Sriphan, S., & Vittayakorn, N. (2022). Hybrid piezoelectric-triboelectric nanogenerators for flexible electronics: Recent advances and perspectives. *Journal of Science Advanced Materials and Devices*, 7(3), 100461. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100461>
- [10] Chen, C., Zhao, S., Pan, C., Zi, Y., Wang, F., Yang, C., & Wang, Z. L. (2022). A method for quantitatively separating the piezoelectric component from the as-received “Piezoelectric”

signal. *Nature Communications*, 13(1), 1391. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29087-w>

[11] Wu, C., Wang, A. C., Ding, W., Guo, H., & Wang, Z. L. (2019). Triboelectric nanogenerator: A foundation of the energy for the New Era. *Advanced Energy Materials*, 9(1), 1802906. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802906>

[12] Zhu, J., Zhu, M., Shi, Q., Wen, F., Liu, L., Dong, B., Haroun, A., Yang, Y., Vachon, P., Guo, X., He, T., & Lee, C. (2020). Progress in TENG technology—A journey from energy harvesting to nanoenergy and nanosystem. *EcoMat*, 2(4). <https://doi.org/10.1002/eom2.12058>.

[13] Measurement of Open circuit voltage, Short circuit current, efficiency, Maximum power point and Fill factor for different solar radiation of a solar cell or module. (s/f).

[14] Hasan, S., Kouzani, A. Z., Adams, S., Long, J., & Mahmud, M. A. P. (2022). Comparative study on the contact-separation mode triboelectric nanogenerator. *Journal of Electrostatics*, 116(103685), 103685. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2022.103685>

[15] Zou, H., Zhang, Y., Guo, L., Wang, P., He, X., Dai, G., Zheng, H., Chen, C., Wang, A. C., Xu, C., & Wang, Z. L. (2019). Quantifying the triboelectric series. *Nature Communications*, 10(1), 1427. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09461-x>

[16] Pace, G., Ansaldo, A., Serri, M., Lauciello, S., & Bonaccorso, F. (2020). Electrode selection rules for enhancing the performance of triboelectric nanogenerators and the role of few-layers graphene. *Nano Energy*, 76(104989), 104989. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104989>

[17] Abitbol, T., Belaine, D., Beni, V., Brooke, R., Edberg, J., Hosseinaei, O., Håkansson, K., Mulla, Y., Sandberg, M., & Wang, X. (2022). Sensors and energy harvesting devices applicable on cellulose products – a literature survey. *En ChemRxiv*. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-x1t10>

[18] Zhang, J., He, Y., Boyer, C., Kalantar-Zadeh, K., Peng, S., Chu, D., & Wang, C. H. (2021). Recent developments of hybrid piezo-triboelectric nanogenerators for flexible sensors and energy harvesters. *Nanoscale Advances*, 3(19), 5465–5486. <https://doi.org/10.1039/d1na00501d>

[19] Šutka, A., Sherrell, P. C., Shepelin, N. A., Lapčinskis, L., Mālnieks, K., & Ellis, A. V. (2020). Measuring piezoelectric output—fact or friction? *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 32(32), e2002979. <https://doi.org/10.1002/adma.202002979>

[20] Song, Y., Shi, Z., Hu, G.-H., Xiong, C., Isogai, A., & Yang, Q. (2021). Recent advances in cellulose-based piezoelectric and triboelectric nanogenerators for energy harvesting: a review. *Journal of Materials Chemistry A, Materials for Energy and Sustainability*. <https://doi.org/10.1039/d0ta08642h>

[21] Rajala, S., Siponkoski, T., Sarlin, E., Mettänen, M., Vuoriluoto, M., Pammo, A., Juuti, J., Rojas, O. J., Franssila, S., & Tuukkanen, S. (2016). Cellulose nanofibril film as a piezoelectric

sensor material. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(24), 15607–15614. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03597>

[22] Man, Z., Muhammad, N., Sarwono, A., Bustam, M. A., Vignesh Kumar, M., & Rafiq, S. (2011). Preparation of cellulose nanocrystals using an ionic liquid. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(3), 726–731. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0323-3>

[23] Paredes, M. G., Mariño, M. A., Tapia, R. A., MacFarlane, D. R., Matuszek, K., Ruiz, D., Isaacs, M., & Pavez, P. (2022). Protic ionic liquids based on anionic clusters ([Hmim][$(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{SO}_4)$]) with ($x = 0, 1,$ and 2), to produce nanocellulose (CNC). *Journal of Molecular Liquids*, 367(120422), 120422. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120422>

[24] Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1), 71–85. <https://doi.org/10.1039/c0nr00583e>.

[25] Guan, J., Jia, Y., Chang, T., Ruan, L., Xu, T., Zhang, Z., Yuan, G., Wu, Z., & Zhu, G. (2022). Highly efficient piezo-catalysis of the heat-treated cellulose nanocrystal for dye decomposition driven by ultrasonic vibration. *Separation and Purification Technology*, 286(120450), 120450. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120450>.

[26] Mahadeva, S. K., Lee, S.-W., & Kim, J. (2008). Effect of heat treatment on the structure, piezoelectricity and actuation behavior of a cellulose electroactive-paper actuator. *Acta Materialia*, 56(8), 1868–1875. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.12.042>.

[27] Niskanen, I., Zhang, K., Liimatainen, H., Shibata, S., Hagen, N., Heikkilä, R., Yoda, H., & Otani, Y. (2021). Alteration of the optical and mechanical characteristics of cellulose nanofibre films under thermal treatment. *En Research Square*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-589761/v1>.

[28] Bagga, S., Akhtar, J., & Mishra, S. (2018). Synthesis and applications of ZnO nanowire: A review. *AIP Conference Proceedings*. <https://doi.org/10.1063/1.5047680>.

[29] Ram, F., Garemark, J., Li, Y., & Berglund, L. (2022). Scalable, efficient piezoelectric wood nanogenerators enabled by wood/ZnO nanocomposites. *Composites. Part A, Applied Science and Manufacturing*, 160(107057), 107057. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107057>

[30] Mun, S., Ko, H.-U., Zhai, L., Min, S.-K., Kim, H.-C., & Kim, J. (2016). Enhanced electromechanical behavior of cellulose film by zinc oxide nanocoating and its vibration energy harvesting. *Acta Materialia*, 114, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.021>

[31] Maulik, S., Basu, S., Kanakamedala, K., & Daniels-Race, T. (2019). A review of atomic scale characterization techniques of molybdenum disulfide (MoS_2). *Journal of Electronic Materials*, 48(6), 3451–3458. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07079-9>

[32] Wang, X., Xing, W., Feng, X., Song, L., & Hu, Y. (2017). MoS_2 /polymer nanocomposites: Preparation, properties, and applications. *Polymer reviews (Philadelphia, Pa.)*, 57(3), 440–466. <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1309662>

- [33] Dalila R, N., Md Arshad, M. K., Gopinath, S. C. B., Norhaimi, W. M. W., & Fathil, M. F. M. (2019). Current and future envision on developing biosensors aided by 2D molybdenum disulfide (MoS₂) productions. *Biosensors & Bioelectronics*, 132, 248–264. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.03.005>.
- [34] Ahmaruzzaman, M., & Gadore, V. (2021). MoS₂ based nanocomposites: An excellent material for energy and environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105836. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105836>.
- [35] Feng, X., Wang, X., Xing, W., Zhou, K., Song, L., & Hu, Y. (2014). Liquid-exfoliated MoS₂ by chitosan and enhanced mechanical and thermal properties of chitosan/MoS₂ composites. *Composites science and technology*, 93, 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.11.016>
- [36] Maureira, J., Olate-Moya, F., Bastías, R., Farias, S., Alvarez, R., Rosales-Cuello, N., & Palza, H. (2023). Multifunctional poly(3-hydroxybutyrate) composites with MoS₂ for food packaging applications. *European Polymer Journal*, 188(111914), 111914. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.111914>
- [37] Tan, D., Willatzen, M., & Wang, Z. L. (2019). Prediction of strong piezoelectricity in 3R-MoS₂ multilayer structures. *Nano Energy*, 56, 512–515. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.073>.
- [38] Wu, T., Song, Y., Shi, Z., Liu, D., Chen, S., Xiong, C., & Yang, Q. (2021). High-performance nanogenerators based on flexible cellulose nanofibril/MoS₂ nanosheet composite piezoelectric films for energy harvesting. *Nano Energy*, 80(105541), 105541. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105541>
- [39] Song, Y., Wu, T., Bao, J., Xu, M., Yang, Q., Zhu, L., Shi, Z., Hu, G.-H., & Xiong, C. (2022). Porous cellulose composite aerogel films with super piezoelectric properties for energy harvesting. *Carbohydrate Polymers*, 288(119407), 119407. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119407>
- [40] Gabris, M. A., & Ping, J. (2021). Carbon nanomaterial-based nanogenerators for harvesting energy from environment. *Nano Energy*, 90(106494), 106494. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106494>
- [41] Gutiérrez, A. A. D. (2017). Desarrollo de nanocompósitos a base de polipropileno y óxido de grafito reducido térmicamente y determinación de sus propiedades mecánicas y de barrera. Universidad de Chile.
- [42] Nayak, P. K. (Ed.). (2016). Recent advances in graphene research. InTech.
- [43] Mm, M., SA Abo El, E., My, H., Ms, M., & Mh, K. (2017). Thermally reduced graphene oxide: Synthesis, structural and electrical properties. *International Journal of Nanoparticles and Nanotechnology*, 3(1), 1–9. <https://doi.org/10.35840/2631-5084/5508>

- [44] Bocharov, G. S., Eletsii, A. V., & Mel'nikov, V. P. (2018). Electrical properties of thermally reduced graphene oxide. *Nanosistemy fizika himiâ matematika*, 98–101. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-1-98-101>
- [45] Wang, Y., Fang, M., Tian, B., Xiang, P., Zhong, N., Lin, H., Luo, C., Peng, H., & Duan, C.-G. (2017). Transparent PVDF-TrFE/graphene oxide ultrathin films with enhanced energy harvesting performance. *ChemistrySelect*, 2(26), 7951–7955. <https://doi.org/10.1002/slct.201701515>
- [46] Yao, C., Hernandez, A., Yu, Y., Cai, Z., & Wang, X. (2016). Triboelectric nanogenerators and power-boards from cellulose nanofibrils and recycled materials. *Nano Energy*, 30, 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.036>
- [47] Miranda, I., Souza, A., Sousa, P., Ribeiro, J., Castanheira, E. M. S., Lima, R., & Minas, G. (2021). Properties and applications of PDMS for biomedical engineering: A review. *Journal of Functional Biomaterials*, 13(1), 2. <https://doi.org/10.3390/jfb13010002>
- [48] Zheng, Q., Fang, L., Guo, H., Yang, K., Cai, Z., Meador, M. A. B., & Gong, S. (2018). Highly porous polymer aerogel film-based triboelectric nanogenerators. *Advanced Functional Materials*, 28(13), 1706365. <https://doi.org/10.1002/adfm.201706365>
- [49] Wu, R., Ma, L., Patil, A., Meng, Z., Liu, S., Hou, C., Zhang, Y., Yu, W., Guo, W., & Liu, X. Y. (2020). Graphene decorated carbonized cellulose fabric for physiological signal monitoring and energy harvesting. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, 8(25), 12665–12673. <https://doi.org/10.1039/d0ta02221g>
- [50] Zheng, Q., Zhang, H., Mi, H., Cai, Z., Ma, Z., & Gong, S. (2016). High-performance flexible piezoelectric nanogenerators consisting of porous cellulose nanofibril (CNF)/poly(dimethylsiloxane) (PDMS) aerogel films. *Nano Energy*, 26, 504–512. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.009>
- [51] Patnam, H., Graham, S. A., & Yu, J. S. (2021). Y-ZnO microflowers embedded polymeric composite films to enhance the electrical performance of piezo/Tribo hybrid nanogenerators for biomechanical energy harvesting and sensing applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(12), 4600–4610. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00025>
- [52] Chandraiahgari, C. R., De Bellis, G., Ballirano, P., Balijepalli, S. K., Kaciulis, S., Caneve, L., Sarto, F., & Sarto, M. S. (2015). Synthesis and characterization of ZnO nanorods with a narrow size distribution. *RSC advances*, 5(62), 49861–49870. <https://doi.org/10.1039/c5ra02631h>
- [53] Zhuang, C., Tao, F., & Cui, Y. (2017). Eco-friendly biorefractory films of gelatin and TEMPO-oxidized cellulose ester for food packaging application: Biorefractory films of gelatin and TEMPO-oxidized cellulose ester. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(10), 3384–3395. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8189>
- [54] Sehaqui, H., Zhou, Q., Ikkala, O., & Berglund, L. A. (2011). Strong and tough cellulose

nanopaper with high specific surface area and porosity. *Biomacromolecules*, 12(10), 3638–3644. <https://doi.org/10.1021/bm2008907>

[55] Radzuan, R., Salleh, M. K. M., Hamzah, M. K., Zulkefle, H., Sin, N. D. M., & Rusop, M. (2012). Development of thin film capacitors for power system applications by PVD technique. 2012 IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research.

[56] Jin, J., Lin, Y., Song, M., Gui, C., & Leesirisan, S. (2013). Enhancing the electrical conductivity of polymer composites. *European Polymer Journal*, 49(5), 1066–1072. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.014>

[57] Abbasipour, M., Khajavi, R., Yousefi, A. A., Yazdanshenas, M. E., Razaghian, F., & Akbarzadeh, A. (2019). Improving piezoelectric and pyroelectric properties of electrospun PVDF nanofibers using nanofillers for energy harvesting application. *Polymers for Advanced Technologies*, 30(2), 279–291. <https://doi.org/10.1002/pat.4463>

[58] Shakoor, S., & Nasar, A. (2016). Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66, 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.06.009>

[59] Song, X., Zou, H., Cao, S., Jiang, B., Li, M., Huang, L., Zhang, Y., & Yuan, Q. (2023). Flexible regenerated cellulose/ZnO based piezoelectric composites fabricated via an efficient one-pot method to load high-volume ZnO with assistance of crosslinking. *Chemical Engineering Journal* (Lausanne, Switzerland: 1996), 475(146184), 146184. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146184>

[60] Fitch, K. J. (2009). The measurement of dielectric constants. *BiblioLife*

[61] da Silva Perez, D., Montanari, S., & Vignon, M. R. (2003). TEMPO-mediated oxidation of cellulose III. *Biomacromolecules*, 4(5), 1417–1425. <https://doi.org/10.1021/bm034144s>

Anexos

Anexo A: Serie triboeléctrica

Table 1 Triboelectric series of materials and their triboelectric charge density (TECD)				
Materials	Abbr.	Average TECD ($\mu\text{C m}^{-2}$)	STDEV	α
Chemical-Resistant Viton® Fluoroelastomer Rubber		-148.20	2.63	-1.31
Acetal		-143.33	2.48	-1.27
Flame-retardant garolite		-142.76	1.49	-1.26
Garolite G-10		-139.89	1.31	-1.24
Clear cellulose		-133.30	2.28	-1.18
Clear polyvinyl chloride	PVC	-117.53	1.31	-1.04
Polytetrafluoroethylene	PTFE	-113.06	1.14	-1.00
Abrasion-resistant polyurethane rubber		-109.22	0.86	-0.97
Acrylonitrile butadiene styrene	ABS	-108.07	0.50	-0.96
Clear polycarbonate (Glossy)	PC	-104.63	1.79	-0.93
Polystyrene	PS	-103.48	2.48	-0.92
Ultem polyetherimide	PEI	-102.91	2.16	-0.91
Polydimethylsiloxane*	PDMS	-102.05	2.16	-0.90
Polyester fabric (Plain)		-101.48	1.49	-0.90
Easy-to-machine electrical-insulating garolite		-100.33	1.79	-0.89
Food-grade high-temperature silicone rubber		-94.03	0.99	-0.83
Polyimide film	Kapton	-92.88	2.58	-0.82
DuraLar polyester film	PET	-89.44	0.86	-0.79
Polyvinylidene fluoride	PVDF	-87.35	2.06	-0.77
Polyetheretherketone	PEEK	-76.25	1.99	-0.67
Polyethylene	PE	-71.20	1.71	-0.63
High-temperature silicone rubber		-69.95	0.50	-0.62
Wear-resistant garolite		-68.51	1.99	-0.61
Low-density polyethylene	LDPE	-67.94	1.49	-0.60
High impact polystyrene		-67.37	1.79	-0.60
High-density polyethylene	HDPE	-59.91	1.79	-0.53
Weather-resistant EPDM rubber		-53.61	0.99	-0.47
Leather strip (Smooth)		-52.75	1.31	-0.47
Oil-filled cast nylon 6		-49.59	0.99	-0.44
Clear cast acrylic	PMMA	-48.73	1.31	-0.43
Silicone		-47.30	1.49	-0.42
Abrasion-resistant SBR rubber		-40.13	1.31	-0.35
Flexible leather strip (Smooth)		-34.40	0.86	-0.30
Noryl polyphenyl ether		-31.82	0.86	-0.28
Poly(phenylene Sulfide)	PPS	-31.82	0.86	-0.28
Pigskin (Smooth)		-30.10	0.86	-0.27
Polypropylene	PP	-27.23	1.31	-0.24
Slippery nylon 66		-26.09	0.50	-0.23
Weather- and chemical-resistant santoprene rubber		-25.23	0.50	-0.22
Chemical- and steam-resistant aflas rubber		-22.65	1.31	-0.20
Polysulfone		-18.92	0.86	-0.17
Cast nylon 6		-18.35	0.99	-0.16
Copy paper		-18.35	0.50	-0.16
Chemical-resistant and low-temperature fluorosilicone rubber		-18.06	0.86	-0.16
Delrin® Acetal Resin		-14.91	0.50	-0.13
Wood (marine-grade plywood)		-14.05	0.99	-0.12
Wear-resistant slippery garolite		-11.47	0.50	-0.10
Super-stretchable and abrasion-resistant natural rubber		-10.61	0.50	-0.09
Oil-resistant buna-N rubber		2.49	0.23	0.02
Food-grade oil-resistant buna-N/vinyl rubber		2.95	0.13	0.03

Note: STDEV refers to the standard deviation. The α refers to the measured triboelectric charge density of tested materials over the absolute value of the measured triboelectric charge density of the reference material. The material marked with an asterisk "*" means it has strong adhesion with mercury, a small drop of mercury is observed when it is separated with mercury. The measured TECD

Figura 118: Serie triboeléctrica [15].

Anexo B: Método de titulación de conductividad

A partir de la curva de titulación se aplica la siguiente ecuación para determinar el contenido de carboxilato de la muestra:

$$\text{Contenido de carboxilato} \left(\frac{\text{nmol}}{\text{g}} \right) = \frac{1000(V_2 - V_1)c}{w} \quad (13)[53]$$

Con V_2 y V_1 los volúmenes de NaOH(L) de acuerdo a la Figura 119, c es la concentración de NaOH(mol/L⁻¹) y w es el peso de las muestras secas.

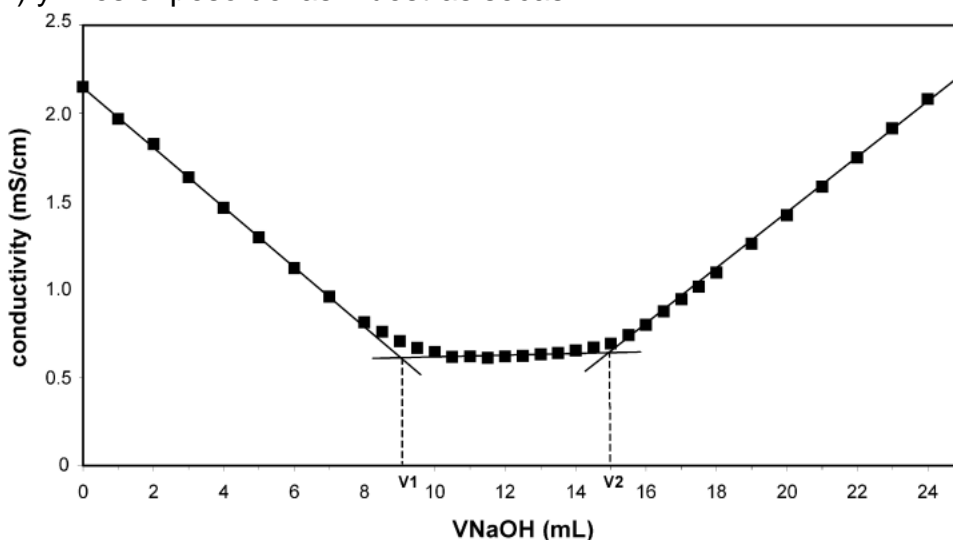


Figura 119: Curva de titulación de conductividad de muestra de celulosa oxidada [61].

Anexo C: Piezocatálisis CNC

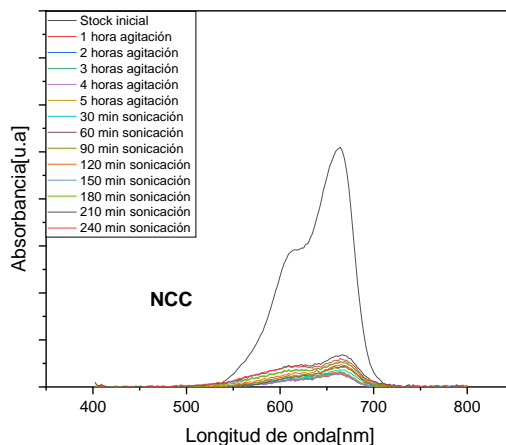


Figura 120: Curva de absorción UV- Visible para azul de metileno con presencia de CNC

Anexo D: Coeficiente piezoeléctrico de CNC

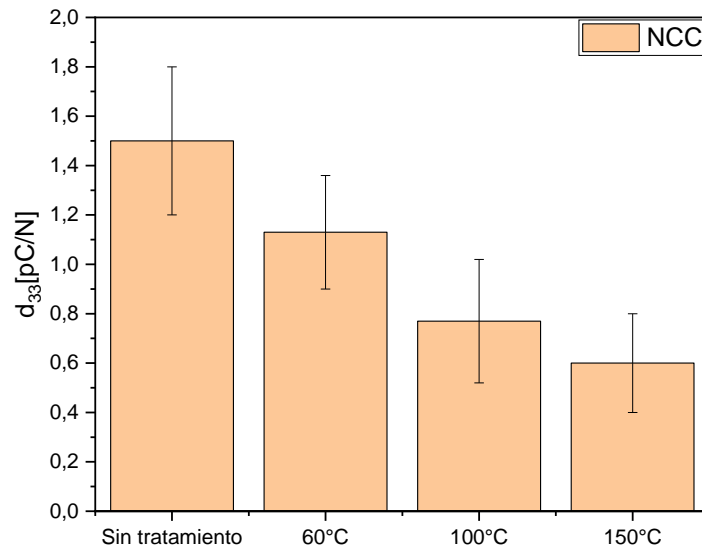


Figura 121: Efecto de tratamiento térmico en coeficiente piezoeléctrico de CNC.

Anexo E: Voltajes-corrientes y potencias

