



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
UNIDAD ZACATENCO

INGENIERÍA EN COMUNICACIONES Y ELECTRÓNICA

MICROGENERADOR DE ENERGÍA A PARTIR DE MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO EN COMUNICACIONES Y ELECTRÓNICA

PRESENTA:

PANCICH GUZMÁN ALAN JESÚS

ASESORES: ING. GERARDO SUÁREZ

DR. JACOBO MUNGUÍA CERVANTES



MÉXICO, DF

2016

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
UNIDAD PROFESIONAL "ADOLFO LÓPEZ MATEOS"

TEMA DE TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO EN COMUNICACIONES Y ELECTRÓNICA
POR LA OPCIÓN DE TITULACIÓN TESIS Y EXAMEN ORAL INDIVIDUAL
DEBERA (N) DESARROLLAR C. ALAN JESUS PANCICH GUZMAN

"MICROGENERADOR DE ENERGÍA A PARTIR DE MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS"

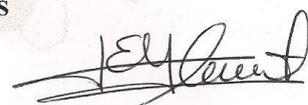
FABRICAR Y CARACTERIZAR UNA FUENTE DE GENERACIÓN DE ENERGÍA A PARTIR DE PELICULAS A BASE DE MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS.

- ❖ FABRICAR PELICULAS PIEZOELÉCTRICAS A PARTIR DEL POLÍMERO DE VINILIDENO (PVDF) Y PVDF CON NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE ZINC (ZnO)
- ❖ CARACTERIZAR ESTRUCTURALMENTE LAS PELICULAS FABRICADAS A PARTIR DE MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS
- ❖ FABRICACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS GENERADORES DE ENERGÍA A PARTIR DE LAS PELICULAS DE PVDF Y PVDF CON NANOPARTICULAS DE ZnO DEPOSITADAS SOBRE SUBSTRATOS DE TEXTIL DE POLIÉSTER
- ❖ CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS DISPOSITIVOS GENERADORES DE ENERGÍA
- ❖ PROPONER Y SIMULAR UN CIRCUITO ELÉCTRICO PARA ALMACENAR LA ENERGÍA GENERADA A PARTIR DE LOS MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS, CON COMPONENTES COMERCIALES
- ❖ PROBAR EL FUNCIONAMIENTO DEL CIRCUITO ALMACENADOR DE ENERGÍA PROPUESTO, ACOPLADO AL GENERADOR DE ENERGÍA PIEZOELÉCTRICO

CIUDAD DE MÉXICO, A 26 DE JUNIO DE 2016.

ASESORES


ING. GERARDO SUÁREZ


ING. JACOBO MUNGUÍA CERVANTES


ING. PATRICIA LORENA RAMÍREZ RÁNGEL
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN
COMUNICACIONES Y ELECTRÓNICA



Agradecimientos

El presente trabajo de tesis va dedicado primeramente a mis padres María Trinidad Guzmán Ramírez y Mario Pancich Olivares por darme la vida y ser los impulsores de este sueño que hoy inicia como una meta más en mi vida, por su apoyo incondicional, sus consejos, su honradez, sus ejemplos de trabajo como excelentes padres que son, por depositar su confianza y perseverancia en mi, por no dejarme caer en esos momentos de desesperanza y enseñarme el camino correcto, por brindarme los bienes necesarios en todo momento de mi vida para seguir adelante mi camino en esos tiempos difíciles y sin duda alguna el amor de ustedes ha conseguido que yo haya logrado alcanzar esta meta, me enorgullece tener unos padres como ustedes.

A mis hermanas Gloria e Ivon por ser mi ejemplo a seguir, por el cariño que siempre me brindaron y demostraron.

A mis hermanos Mario y Omar por esas innumerables experiencias que hemos compartido a lo largo de todo este tiempo.

A mi cuñado Oscar Fonseca Sánchez por esas palabras de motivación que me ayudaron a realizar con éxito ésta meta en mi vida.

A mi novia Mariana Gómez Quintana por ser lo mejor que me ha pasado en la vida, por el apoyo moral y emocional que siempre me demostraste, por compartir tu conocimiento para realizar tareas, proyectos, trabajos, etc., pero sobre todo por el amor brindado día a día de una manera excepcional.

A mis asesores Jacobo Munguía Cervantes y Gerardo Suárez por las facilidades que me brindaron y los consejos compartidos de gran enseñanza.

También agradezco el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y al Instituto Politécnico Nacional (IPN) a través de la Secretaría de Investigación y Posgrados (SIP) para el desarrollo de la presente tesis por medio de los proyectos de investigación: “Fabricación y optimización de dispositivos y circuitos electrónicos flexibles para el estudio de su fiabilidad bajo diversas formas de estrés mecánico y eléctrico”, con clave 240103 y “Sensores de presión poliméricos con transducción capacitiva” con número de registro 1703.

*Paciencia, persistencia y sudor son la combinación imbatible para conseguir el éxito.
Napoleon Hill*

ÍNDICE GENERAL

Objetivo general	i
Objetivo específico	i
Justificación	ii
Introducción	iii
Antecedentes	iv

Capítulo I Materiales piezoeléctricos como fuentes de corriente alterna

1.1 Introducción	1
1.2 Materiales piezoeléctricos	1
1.3 Efecto piezoeléctrico	2
1.4 Polímero piezoeléctrico PVDF	3
1.4.1 Propiedades del PVDF	5
1.4.2 Fase β en el PVDF	6
1.4.3 Aplicaciones piezoeléctricas de PVDF	7
1.5 Partículas de Óxido de Zinc (ZnO)	9
1.5.1 Propiedades del ZnO	9
1.5.2 Aplicaciones piezoeléctricas con ZnO	10

Capítulo II Cosechadores de energía

2.1 Introducción a los cosechadores de energía	13
2.2 Tipos de cosechadores de energía	14
2.2.1 Tecnologías utilizadas según el tipo de energía	15
2.2.1.1 Conversión y almacenamiento de energía mecánica (piezoeléctricos)	15
2.2.1.2 Conversión y almacenamiento de energía solar	19
2.2.1.3 Conversión y almacenamiento de energía bioquímica	19
2.3 Ventajas y desventajas de los cosechadores de energía	20
2.4 Aplicaciones de los cosechadores de energía	21

Capítulo III Fabricación y caracterización estructural de películas de PVDF

3.1	Introducción	23
3.2	Depósito de películas de PVDF	23
3.2.1	Proceso de preparación de la mezcla del PVDF	23
3.2.2	Descripción del proceso depósito de capas de PVDF	25
3.3	Caracterización estructural de películas de PVDF por difracción de rayos X	26
3.3.1	Descripción de la técnica	26
3.3.2	Estudio de películas de PVDF en función de la temperatura	27
3.3.3	Estudio de películas de PVDF con nanopartículas de ZnO	29
3.4	Caracterización de películas de PVDF por espectroscopia Raman.	30
3.4.1	Descripción de la técnica	30
3.4.2	Estudio de películas de PVDF en función de la temperatura	30
3.4.3	Estudio de películas de PVDF con nanopartículas de ZnO	31

Capítulo IV Fabricación y caracterización del dispositivo generador de energía

4.1	Introducción	33
4.2	Substrato flexible a base de poliéster	33
4.3	Descripción de la Fabricación del dispositivo	34
4.3.1	Depósito de películas de PVDF sobre textil	34
4.3.2	Contactos metálicos	35
4.3.2.1	Descripción de la técnica de pulverización catódica	35
4.3.2.2	Descripción del dispositivo generador de energía	36
4.4	Resultados de mediciones eléctricas	37

Capítulo V Conclusiones y perspectivas

5.1	Conclusiones	44
5.2	Perspectivas	45
	Referencias bibliográficas	46

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. DOMINIO DE DIPOLOS ELÉCTRICOS (A) PIEZOELÉCTRICO SIN POLARIZAR, (B) PIEZOELÉCTRICO DURANTE LA POLARIZACIÓN, (C) PIEZOELÉCTRICO DESPUÉS DE LA POLARIZACIÓN. [5].....	3
FIGURA 2. ESTRUCTURA INTERNA REGULAR DEL PVDF; (C) ÁTOMOS DE CARBONO, (F) ÁTOMOS DE FLUOR, (H) ÁTOMOS DE HIDRÓGENO. [10].....	4
FIGURA 3. ESTRUCTURA INTERNA CON GRUPOS DE DEFECTO DEL PVDF; (C) ÁTOMOS DE CARBONO, (F) ÁTOMOS DE FLUOR, (H) ÁTOMOS DE HIDRÓGENO. [10]	4
FIGURA 4. ESTRUCTURA MOLECULAR DEL PVDF; A) FASE A, NO-POLAR. B) FASE B, POLAR. [14].....	6
FIGURA 5. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL SISTEMA DE MEDICIÓN DEL POTENCIAL PIEZOELÉCTRICO EN LOS DISPOSITIVOS PVDF-SiO ₂ . [13].....	8
FIGURA 6. PROTOTIPO PARA EL COSECHAMIENTO DE ENERGÍA, CON SUS CIRCUITOS DE ACONDICIONAMIENTO DE SEÑAL. REALIZADO CON UNA PLACA FLEXIBLE DE PZT UNA DE PVDF EN UN ZAPATO DEPORTIVO. [15]	9
FIGURA 7. ILUSTRACIÓN EN LA PARTE SUPERIOR LA CELDA SOLAR Y EN LA INFERIOR EL NANOGENERADOR, AMBOS EN EL MISMO SUSTRATO. [18].....	11
FIGURA 8. ESQUEMA DEL MÉTODO DE MEDICIÓN [19]	12
FIGURA 9. RESPUESTA EN mV DEL EFECTO PIEZOELÉCTRICO A CINCO IMPULSOS MECÁNICOS DE LA PELÍCULA DE ZnO DEPOSITADA SOBRE SILICIO. [19].....	12
FIGURA 10. MODELO DE UNA ESTRUCTURA PIEZOELÉCTRICA JUNTO CON UN SISTEMA GENERADOR DE ENERGÍA. [23]	17
FIGURA 11. POTENCIA NORMALIZADA ÓPTIMA PARA DIFERENTES MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS. [23].....	17
FIGURA 12. VOLTAJE NORMALIZADO PARA DIFERENTES MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS. [23].....	18
FIGURA 13. MODELO DEL CIRCUITO EQUIVALENTE DEL GENERADOR DE ENERGÍA ELÉCTRICA. [24].....	18
FIGURA 14. SÍNTESIS DE PVDF, A) MEZCLA DE PVDF CON DIMETILFORMAMIDA (DMF), B) AGITACIÓN DE MEZCLA SOBRE PLACA DE CALENTAMIENTO A 60 °C.	24
FIGURA 15. EQUIPOS PARA EL DEPÓSITO DE CAPAS DE PVDF, A) SISTEMA DE RECUBRIMIENTO POR ROTACIÓN (SPINNER), B) PLACA DE CALENTAMIENTO A 50 °C.	26
FIGURA 16 . ESPECTRO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE PELÍCULAS DE PVDF A PARTIR DE SÍNTESIS REALIZADA A DIFERENTES TEMPERATURAS EN UN RANGO DE 60 °C A 160 °C.	28
FIGURA 17. ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE PELÍCULAS DE PVDF Y PVDF CON NANOPARTÍCULAS DE ZnO.	29
FIGURA 18. ESPECTROS RAMAN DE PELÍCULAS DE PVDF A PARTIR DE SÍNTESIS REALIZADA A DIFERENTES TEMPERATURAS EN UN RANGO DE 60 °C A 160 °C.	31
FIGURA 19. ESPECTROS RAMAN DE PELÍCULAS DE PVDF CON NANOPARTÍCULAS DE ZnO.	32
FIGURA 20. SUSTRATO TEXTIL FIJADO A LA PLACA DE VIDRIO.	34
FIGURA 21. SUSTRATO TEXTIL COLOCADO EN EL CHUCK (PARTE INTERNA DEL EQUIPO DE RECUBRIMIENTO POR ROTACIÓN).	34
FIGURA 22 . EQUIPO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING) INSTALADO EN EL CNMN.	35
FIGURA 23. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL DISPOSITIVO GENERADOR DE ENERGÍA A PARTIR DE PVDF/TEXTIL	36
FIGURA 24. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL DISPOSITIVO GENERADOR DE ENERGÍA A PARTIR DEL TEXTIL CON UNA PELÍCULA PVDF CON NANOPARTÍCULAS DE ZnO.	36
FIGURA 25. ESQUEMA DE CONEXIÓN DEL DISPOSITIVO A UN OSCILOSCOPIO PARA LA DETECCIÓN DE ENERGÍA. 37	

FIGURA 26. PULSOS DE VOLTAJE GENERADOS POR LA DEFORMACIÓN DEL POLÍMERO PVDF QUE RECUBRE AL TEXTIL DE POLIÉSTER.....	37
FIGURA27. PULSOS DE VOLTAJE GENERADOS POR LA DEFORMACIÓN DEL POLÍMERO PVDF CON NANOPARTÍCULAS DE ZNO QUE RECUBRE AL TEXTIL DE POLIÉSTER.	38
FIGURA28. CIRCUITO EQUIVALENTE RECTIFICADOR Y DE ALMACENAMIENTO DE CARGA.....	39
FIGURA29. SIMULACIÓN DEL CIRCUITO RECTIFICADOR EN PSpICE ORCAD.....	40
FIGURA30. GRAFICAS QUE MUESTRAN LA SEÑAL DE ENTRADA DE LA FUENTE (V(ENT)) Y LA SEÑAL A LA SALIDA EN LA QUE SE ESTA CARGANDO EL CAPACITOR (V(SAL)).....	40
FIGURA31. CIRCUITO COSECHADOR DE ENERGÍA.....	41
FIGURA32. RESPUESTA DE SALIDA DEL CIRCUITO COSECHADOR DE ENERGÍA.	41
FIGURA33. EQUIPOS PARA LA MEDICIÓN ELÉCTRICA DE LA PELÍCULA DE PVDF. (A) MEDICIÓN CON EL OSCILOSCOPIO. (B) CONEXIÓN DE LA PELÍCULA DE PVDF CON EL CIRCUITO COSECHADOR DE ENERGÍA. (C) MEDICIÓN CON LA FUENTE KEITHLEY.	42
FIGURA34. MEDICIONES ELÉCTRICAS DEL CIRCUITO COSECHADOR A) VOLTAJE DE ENTRADA GENERADO POR EL PVDF (LÍNEA AMARILLA) Y VOLTAJE ALMACENADO EN EL CAPACITOR (LÍNEA AZUL) B) ALMACENAMIENTO DE VOLTAJE EN EL CAPACITOR.....	43

Objetivo general:

Fabricar y caracterizar una fuente de generación de energía a partir de películas a base de materiales piezoeléctricos.

Objetivos específicos:

- Fabricar películas piezoeléctricas a partir del polímero polifluoruro de vinilideno (PVDF) y de PVDF con nanopartículas de Óxido de Zinc (ZnO).
- Caracterizar estructuralmente las películas fabricadas a partir de materiales piezoeléctricos.
- Fabricación de los dispositivos generadores de energía a partir de las películas de PVDF y PVDF con nanopartículas de ZnO depositadas sobre sustratos de textil de poliéster.
- Caracterización eléctrica de los dispositivos generadores de energía.
- Proponer y simular un circuito eléctrico para almacenar la energía generada a partir de los materiales piezoeléctricos, con componentes comerciales.
- Probar el funcionamiento del circuito almacenador de energía propuesto, acoplado al generador de energía piezoeléctrico.

Justificación

Actualmente una parte importante de la demanda del consumo de energía es la que exigen los dispositivos electrónicos portátiles, debido a la duración de su funcionamiento ocasionado por las actividades que se realizan con estos dispositivos. Esto se traduce en una mayor demanda de energía en el país y por lo tanto un mayor consumo de combustibles fósiles (carbón, gas y petróleo), sin dejar de mencionar las emisiones de gases efecto invernadero y las graves consecuencias del cambio climático provenientes del uso de este tipo de energéticos.

El presente trabajo de tesis propone fabricar una fuente de energía a partir de materiales piezoeléctricos flexibles, en particular del polímero de polifluoruro de vinilideno (PVDF). Para contribuir a mitigar los efectos provocados por el uso de energéticos fósiles. Así mismo, se propone almacenar la energía generada a partir de este polímero mediante un circuito cosechador de energía,

En particular este trabajo de tesis se enfoca en la fabricación de un dispositivo generador de energía a bajas frecuencias a partir de materiales piezoeléctricos, con la finalidad de implementar dicho dispositivo en la industria textil para aprovechar los movimientos del cuerpo humano en áreas específicas. El PVDF presenta ventajas tales como la flexibilidad, de manera que es fácilmente deformable convirtiendo eficientemente la tensión mecánica en una carga eléctrica sin necesidad de emplear una fuente de alimentación externa.

Introducción

Desde el descubrimiento de la energía eléctrica el hombre ha continuado en la búsqueda de distintas formas de generación, ya que día con día la demanda de energía va en incremento y sobre todo en la actualidad con los avances tecnológicos, la energía aún es mayormente demandada debido a los aparatos electrónicos que utilizamos diariamente.

A pesar de que existen diversas maneras de generación de energía, aún dependemos mucho de los combustibles fósiles para producirla y ello conlleva a la contaminación del planeta. Sin embargo, pese a que en los últimos años las energías renovables se han desarrollado considerablemente, energías alternas han emergido para la producción de energía eléctrica.

Las energías alternativas son fuentes de energía poco comunes y que no necesariamente se obtienen a partir de fuentes naturales como el aire, agua y radiación solar, pero que suplen a las fuentes energéticas actuales, considerándolas como fuentes de energía que no implican la quema de combustibles fósiles.

Una energía alternativa que ha surgido en los últimos años es la generada a partir de materiales piezoeléctricos cerámicos naturales como el cuarzo y cerámicos sintéticos como el Titanio de Bario (BaTiO_3) y el titanato zirconato de plomo (PZT). Sin embargo la desventaja que presentan estos materiales, es que requieren de técnicas complejas de depósito además de que son materiales rígidos que no pueden doblarse ya que se fracturan mecánicamente.

El presente trabajo de tesis propone fabricar una fuente de generación de energía a partir de películas poliméricas de polifluoruro de vinilideno (PVDF), depositadas a partir del sistema de recubrimiento por centrifugado (Spinner) sobre sustratos flexibles (Textiles). Pensando en la energía que se desperdicia día a día en cada uno de nuestros movimientos implementado así, una manera de recuperar esta energía y transformarla en electricidad.

El presente trabajo se divide en 5 capítulos. En el capítulo I se presentan los conceptos relacionados con la propiedad piezoeléctrica de los materiales que están involucrados con la generación de energía, así como también el estado del arte de los trabajos relacionados con el tema. Por otra parte, el capítulo II menciona el estado del arte de los cosechadores de energía. Posteriormente en el capítulo III se explica el proceso de fabricación de las películas de PVDF y se muestra la caracterización estructural del polímero para asegurar que se alcanza la fase β , la cual indica la existencia de la propiedad piezoeléctrica en el material. El capítulo IV menciona la fabricación del dispositivo generador de energía y de la misma manera presenta los resultados de la caracterización eléctrica realizada sobre los dispositivos. En este mismo capítulo se presenta la simulación y medición eléctrica del circuito almacenador de energía empleado en este trabajo de tesis. Finalmente, en el capítulo V se exhiben las conclusiones y perspectivas del presente trabajo.

Antecedentes

Desde que se descubrió el fenómeno de piezoelectricidad en 1880 por los hermanos Pierre y Jacques Curie, se han derivado gran cantidad de estudios, experimentos, trabajos, investigaciones, aplicaciones a partir de materiales piezoeléctricos, entre los cuales destacan los siguientes [1]:

- 1900; Primer estudio del cuarzo en laboratorio con el proceso hidrotermal.
- 1910; Primer filtro oscilador de cristal de cuarzo.
- 1920; Resonador de cuarzo utilizado para la estabilización y el control de frecuencia.
Primer control de estación de radio que usó cristales.
Primer reloj controlado por cristal de cuarzo.
- 1930; Se realizó el primer circuito equivalente incorporando puertos para transductores mecánicos.
- 1940; La primera aplicación comercial fue en detectores ultrasónicos para submarinos durante la primera guerra mundial.
Científicos descubren que el titanato de bario (cerámico) puede utilizarse como material piezoeléctrico en presencia de un campo eléctrico.
- 1950; Primer micro balanza desarrollada de cristal de cuarzo.
- 1960; Desarrollo del filtro de cristal monolítico.
Aplicación de la tecnología microelectrónica que permite el procesamiento por lotes.
- 1970; Se estudiaron mediciones eléctricas de los parámetros del cristal utilizando puentes.
- 1980; Se realizó el primer microprocesador compensado con oscilador de cristal.
- 1990; Se desarrollaron sensores ambientales con alta estabilidad.
- 2000s Primer resonador de película de cristal delgada.

En la actualidad se puede observar que el descubrimiento de las propiedades piezoeléctricas abrió las puertas a nuevos caminos en diversas áreas como; la industria química, medicina, textil, electrónica, automotriz, entre otras, donde su principal uso es como sensor debido al efecto piezoeléctrico que presenta, puesto que dicho efecto exhibido por materiales naturales tales como el cuarzo, la turmalina, la sal de Rochelle son muy pequeños, por lo tanto se han desarrollado materiales con características mejoradas, por ejemplo los materiales piezo-polímeros como el PVDF y los piezo-cerámicos como BaTiO₃ y PZT.

CAPÍTULO I MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS COMO FUENTES DE ENERGÍA ALTERNA

1.1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo consiste en centrar la información básica que involucra al material piezoeléctrico con el propósito de guiarla a nuestro objetivo.

Daremos a conocer los diferentes tipos de materiales piezoeléctricos y sobre todo nos enfocaremos en la composición del polifluoruro de vinilideno (PVDF), así como también mencionaremos las propiedades que posee el polímero. La fase beta (β) es la fase cristalina que nos indicará la propiedad piezoeléctrica.

Se exhibe también las aplicaciones del PVDF y se muestra en este capítulo las propiedades y aplicaciones de las nanopartículas de Óxido de Zinc (ZnO) y que este material será encapsulado con PVDF para mejorar la propiedad piezoeléctrica del polímero.

1.2 MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS

Los materiales cristalinos son aquellos que sus átomos se encuentran ordenados de forma periódica y los materiales amorfos, son descritos por átomos que se encuentran desordenados en gran escala.

Por otro lado, la composición de un material indica la constitución química del mismo, mientras que la estructura de un material significa una descripción del arreglo atómico. Es importante ver el desarrollo de los materiales con la síntesis (indica la manera de fabricar los materiales a partir de elementos naturales o hechos por el hombre) y el procesamiento (indica el modo en que se conforman los materiales en componentes útiles) de los métodos de fabricación correspondientes.

Las propiedades de los materiales no sólo dependen de su composición, sino también de la forma (síntesis y procesamiento) de cómo se fabrican y lo más importante de su estructura

interna. También dependen de otros factores como la temperatura, nivel y tipo de esfuerzo aplicado, rapidez de deformación, oxidación, corrosión entre otros factores ambientales [2].

Los materiales piezoeléctricos pueden ser naturales como cuarzo, turmalina, sal de rochelle o bien sintéticos como el PZT, ZnO, BaTiO₃ o PVDF, los cuales no poseen un centro de simetría. [3,4].

Cuando los materiales piezoeléctricos sufren una deformación en su estructura interna, se comenzarán a descubrir formas o cambios que modifican las propiedades del material, generando un reagrupamiento momentáneo en sus iones, dando a lugar a dipolos eléctricos, que se orientan generando una diferencia de potencial entre las superficies del cristal, o dicho de otra forma se generan cargas de signos opuestos en los extremos de cada superficie, lo que resulta en la generación de un campo eléctrico [3].

Por lo tanto, se puede resumir que un piezoeléctrico es un transductor, es decir, un dispositivo capaz de transformar energía mecánica en energía eléctrica, ya que al ser sometido a un esfuerzo mecánico, genera una diferencia de potencial. [6]

Los materiales piezoeléctricos más utilizados son los cerámicos policristalinos, así como también los polímeros. Estos materiales presentan carácter piezoeléctrico después de haber sido sometidos a una deformación. La cerámica piezoeléctrica más empleada se denomina titanato zirconato de plomo (PZT). El polímero piezoeléctrico más desarrollado es PVDF ya que es uno de los materiales poliméricos sintéticos que presenta una mejor respuesta de la propiedad piezoeléctrica.

Los materiales cerámicos piezoeléctricos tienen la propiedad de ser rígidos y dúctiles, por lo que son buenos candidatos para emplearlos como actuadores, debido a su gran módulo de elasticidad, lo cual facilita el acoplamiento mecánico con la estructura. En cambio, los polímeros piezoeléctricos tienen una mejor eficiencia empleados en sensores, debido a que presenta una rigidez mínima a la estructura dada por su flexibilidad y además son de fácil fabricación [7].

1.3 EFECTO PIEZOELÉCTRICO

La piezoelectricidad fue descubierta en 1880 por Jacques y Pierre Curie. Los hermanos Curie descubrieron que cuando se aplicaba una presión a ciertos cristales como la turmalina, el cuarzo, el topacio y la sal Rochelle, aparecía una carga eléctrica y su voltaje era proporcional a la presión aplicada. [4]

La razón del comportamiento del dipolo eléctrico es la separación entre los iones de carga positivo-negativo. Una región de dipolos eléctricos con orientación similar es llamada dominio. A los grupos de dipolos con orientación paralela se les llama dominio de Weiss, dicho dominio está orientado aleatoriamente en el grueso del material piezoeléctrico de forma natural (ver figura 1(a)). Sin embargo, si el material es sometido a un tratamiento de polarización, es decir bajo altos valores de voltaje por arriba de algunas decenas de kilo Volts (kV), los iones de carga tanto positivo como negativo se alinean (ver figura 1(b)), de tal manera que cuando dicho tratamiento finalice los iones quedaran casi alineados, como se muestra en la figura 1(c), garantizando la existencia de la propiedad piezoeléctrica [4].

Si el esfuerzo de compresión se aplica al material piezoeléctrico, éste desarrolla una tensión eléctrica proporcional a la fuerza aplicada (efecto piezoeléctrico directo). De manera inversa, si al material piezoeléctrico se le aplica en un campo eléctrico, la forma del cristal cambia levemente (efecto piezoeléctrico opuesto); dicho efecto es un fenómeno en el cual la tensión mecánica se convierte en carga eléctrica y viceversa.

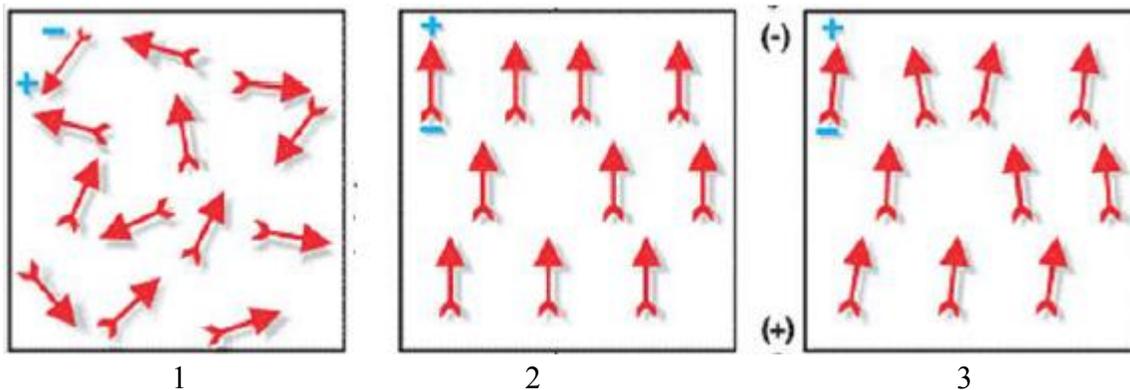


Figura 1. Dominio de dipolos eléctricos (1) piezoeléctrico sin polarizar, (2) piezoeléctrico durante la polarización, (3) piezoeléctrico después de la polarización. [5]

1.4 POLÍMERO PIEZOELÉCTRICO PVDF

El polímero PVDF es uno de los materiales piezoeléctricos más ampliamente utilizados en la familia de fluoropolímero, ya que la notable plasticidad de estas macromoléculas, su elasticidad y resistencia mecánica, junto con su alta resistividad eléctrica y su falta de reactividad ante ácidos y bases han ido multiplicando de manera continua su demanda industrial [8].

Su propiedad piezoeléctrica fue descubierta en 1969 [9]. Es el piezopolímero más ampliamente utilizado y citado en los dispositivos electromecánicos, esto es porque tiene el mayor coeficiente piezoeléctrico, 20-28 pC/N, en comparación con otros polímeros. El PVDF es un polímero semicristalino que se sintetiza mediante la adición y polimerización del $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$, la mayoría de las cadenas tiene una estructura regular que se alterna en grupos como se muestra en la figura 2.

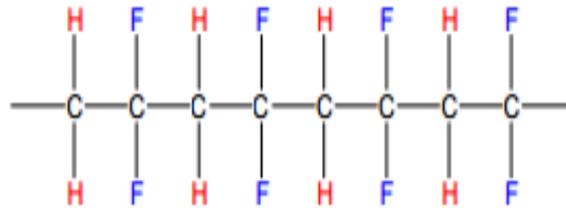


Figura 2. Estructura interna regular del PVDF; (C) átomos de Carbono, (F) átomos de Fluor, (H) átomos de Hidrógeno. [10]

Sin embargo la polimerización no es completamente uniforme, por lo que el polímero contiene ocasionalmente unidades de monómero inversa, de cabeza a cabeza y de cola a cola, como se muestra en la figura 3, [10].

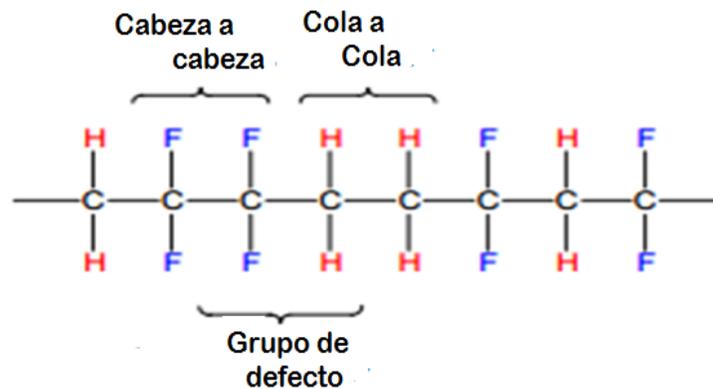


Figura 3. Estructura interna con grupos de defecto del PVDF; (C) átomos de Carbono, (F) átomos de Fluor, (H) átomos de Hidrógeno. [10]

En condiciones típicas de polimerización, la cantidad de grupos de defecto está en el rango de 3.5% al 6%, dicha cantidad es importante, ya que tiene una influencia sobre la estructura cristalina del material y se cree que influye de manera considerable sobre las propiedad piezoeléctrica [10].

Es por eso que hay diferentes métodos de síntesis que han sido desarrollados para mejorar la orientación del cristal tal como la adición de trifluoroetileno (TrFE) ó nanotubos de carbono [10,11].

1.4.1 Propiedades del PVDF

En 1969, la fuerte piezoelectricidad del PVDF fue observado en Hawai. El coeficiente piezoeléctrico de películas delgadas del material puede ser hasta de 6.7 pC/N (picocoulomb sobre newton), 10 veces mayor que la observada en cualquier otro polímero [9].

El PVDF tiene que tener la fase piezoeléctrica adecuada, que se obtiene a partir de la obtención de la fase β , con la cual se forman dipolos y a su vez estos dipolos deben de ser sometidos a un tratamiento que polarice completamente el polímero y garantizar una propiedad piezoeléctrica óptima.

El grado de cristalinidad del PVDF varía y se encuentra habitualmente en torno a un 50%, aunque pueden alcanzarse cristalinidades del orden del 70-75% dependiendo del tratamiento térmico de la muestra estudiada. Este polímero presenta propiedades polares debido a la gran diferencia de electronegatividad existente entre los átomos de Fluor y los de Carbono [10].

Estas características lo hacen especialmente útil en aplicaciones como sensor y en baterías. El PVDF se ha convertido en un polímero de gran importancia debido a las propiedades que presenta, entre las cuales, es destacado por tener una alta constante dieléctrica, elevada resistencia mecánica, excelente aislante térmico, no es tóxico, resistente químicamente a gran cantidad de disolventes, ácidos y bases. Posee una excelente estabilidad térmica y genera poca cantidad de humo cuando se encuentra en ambientes con fuego. [11]

El PVDF cuenta con diversas fases cristales, las cuales van a depender de la conformación de la cadena a partir de isómeros trans (*T*) o gauche (*G*), por ejemplo la fase alfa “ α ” está constituida por una mezcla de isómeros *TGTGTG* (ver figura 4(a)), la fase beta “ β ” se describe por tener únicamente isómeros *TTTTTT* y la fase gamma “ γ ” tiene también una mezcla de isómeros *TTTGTG* pero que en su mayoría son isómeros trans.

Las diferencias entre ellas surgen de las diferentes conformaciones adoptadas por las cadenas moleculares a lo largo de procesos de síntesis de las mismas. Las fases α y β son las estructuras generalmente predominantes en la formación del polímero PVDF [12].

1.4.2 FASE BETA EN EL PVDF

El PVDF es un termoplástico semicristalino en el que a temperatura ambiente, coexisten tanto la fase α como la β , siendo esta última, responsable de las características piezoeléctricas en el PVDF, debido a la orientación de los átomos en su estructura molecular, por lo que es importante crecer esta fase en el polímero [13].

La fase β está formada de un arreglo de isómeros “*Trans*” *TTTTTT* a lo largo de la cadena del polímero (ver figura 4(b)). La conformación de las fases cristalinas dentro del PVDF dependerá de las condiciones de preparación de la mezcla entre el PVDF y el momento dipolar del solvente, la temperatura de fusión, la temperatura de solución, la temperatura de secado, el método de fundición, que se extiende de películas delgadas y condiciones de recocido [13,14].

La fase β en películas delgadas de PVDF ha sido obtenida por recubrimiento y centrifugación de PVDF / DMF solución con adición de $Mg(NO_3) \cdot 2.6 H_2O$, con un secado a $100^\circ C$ [14],

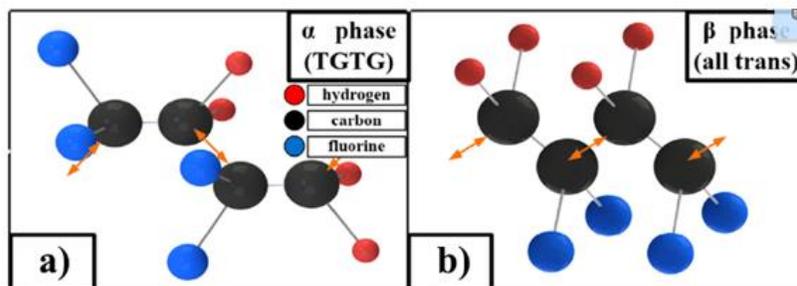


Figura 4. Estructura molecular del PVDF; a) Fase α , No-polar. b) Fase β , Polar. [14]

El solvente juega un papel importante para determinar la fase cristalina que aparecerá en el polímero: entre más polar sea el solvente, más polar será la fase cristalina del material. La

velocidad de evaporación también es un factor que influye en la determinación de la fase del polímero: entre más lenta sea la velocidad de evaporación del solvente, el resultado de la cristalinidad del polímero será en fase β , mientras que más rápida sea la velocidad de evaporación del solvente el resultado será la fase α , ejemplo de un solvente intermedio resultara en una mezcla de ambas fases en el polímero [14].

Generalmente las películas del PVDF cuentan con dipolos semi-orientados de tal manera que son los causantes de la propiedad piezoeléctrica para alinear los dipolos en una sola dirección.

1.4.3 APLICACIONES PIEZOELÉCTRICAS DE PVDF

El PVDF actualmente es conocido por sus propiedades piezoeléctricas, siendo las principales aplicaciones tecnológicas de este polímero como películas para sensores de presión y sensores táctiles en el campo de la medicina. Sin embargo un problema importante que surge en el proceso de preparación de películas es la formación de microcavidades, que es la separación entre esferulitas generadas en su superficie, las cuales generan cambios en sus propiedades tanto eléctricas como mecánicas. Dicha formación hace que las películas tengan una apariencia opaca, además de presentar una alta porosidad, por lo que son más propensas a la ruptura.

Por su parte *Arenas et al.* [13], para mejorar las propiedades piezoeléctricas del PVDF, propuso incluir nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) con la finalidad de emplearlas en aplicaciones dentro de la tecnología MEMS.

Arenas et al. observaron que al incrementar la concentración de las nanopartículas de SiO_2 , la fase β del material incremento hasta 7.6 veces su valor. Las dimensiones de los dispositivos piezoeléctricos y la metodología de fabricación presentados en este trabajo permiten que sean aplicadas para producir sensores MEMS [13].

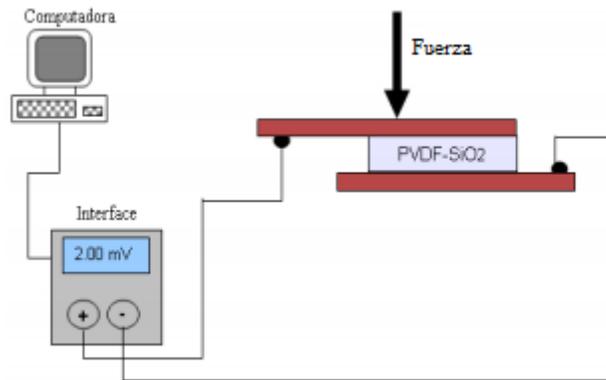


Figura 5. Diagrama esquemático del sistema de medición del potencial piezoeléctrico en los dispositivos PVDF-SiO₂. [13]

Para aprovechar las propiedades piezoeléctricas que posee el PVDF, uno de los caminos más prometedores es el de generar energía a partir de los movimientos del cuerpo, en el momento de realizar actividades cotidianas, como por ejemplo el caminar.

En el Instituto Tecnológico de Massachussets (MIT) se han desarrollado transductores en forma de placas delgadas incorporadas en la suela de un zapato, en su primer prototipo se obtuvo un promedio de 250 mW durante una caminata, posteriormente este dispositivo fue mejorado ya que una parte de la estructura del dispositivo fue colocada en el área cercana a los dedos del pie colocando dos placas de PZT, en el área del talón se colocaron dos capas de PVDF, por lo cual el prototipo no fue estorboso mientras se caminaba y el promedio de potencia cosechada fue de 8.3 mW en el talón y 1.3 mW en los dedos del pie durante una caminata normal [15].

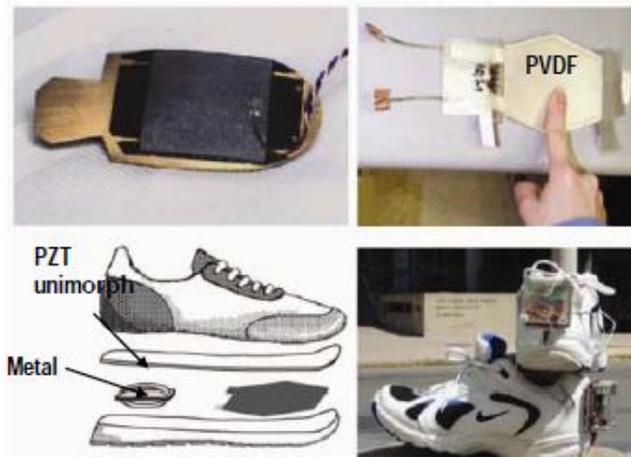


Figura 6. Prototipo para el cosechamiento de energía, con sus circuitos de acondicionamiento de señal. Realizado con una placa flexible de PZT una de PVDF en un zapato deportivo. [15]

1.5 PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC (ZNO)

El ZnO es un compuesto químico que se considera como semiconductor y se puede encontrar de manera natural en un mineral llamado zincita, dicho material ha atraído mucha atención recientemente debido a su bajo costo y también a que se puede obtener con técnicas sencillas de fabricación.

1.5.1 PROPIEDADES DEL ZNO

Dicho compuesto presenta una estructura tipo Wurtzita con alta resistividad y fuertes propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas de gran utilidad en actuadores, sensores piezoeléctricos, biosensores y nanogeneradores. Esto hace que el ZnO puro, o con otros óxidos como dopantes, sea un material de interés para la industria electrónica en la fabricación dispositivos electrónicos.

Las excelentes propiedades del ZnO incluyen ancho de banda directo (3.37 eV) y alta ganancia óptica de 300 cm^{-1} a temperatura ambiente, alta velocidad de saturación ($3.2 \times 10^7 \text{ cm/s}$), tensión de ruptura alta, y una energía de excitón de 60 meV [15].

Hablando en una escala del orden de nanómetros (nm) las nanopartículas tienen al menos una de sus dimensiones en el rango de 0,1 a 100 nm y se pueden construir por la unión de átomos individuales o por la subdivisión de materiales volumétricos.

La importancia del uso de las nanopartículas está relacionada con los avances en las áreas de la ciencia de materiales, biotecnología, electrónica, medio ambiente, tecnología informática, medicina, química.

En las últimas décadas la síntesis de nanomateriales o materiales nanoestructurados ha sido de un interés creciente debido a sus aplicaciones en dispositivos de escala nanométrica. El ZnO presenta la más amplia variedad en morfologías posibles para un material y sus propiedades ópticas y eléctricas dependen sensiblemente de la morfología y del tamaño.

Dichas estructuras tienen la ventaja de contar con una alta relación superficie-volumen y ésta propiedad tiene gran influencia sobre los procesos electrónicos [16]. Estas propiedades únicas de las nanoestructuras atrajo la atención de posibles aplicaciones en, óptica, magnetismo, almacenamiento de energía y catálisis.

1.5.2 APLICACIONES PIEZOELÉCTRICAS CON ZNO

Actualmente el ZnO tiene diversos usos como los ya mencionados anteriormente debido a las propiedades que posee, sin embargo una aplicación de suma importancia en la que se usa éste compuesto son los nanogeneradores, puesto que existen generadores a escala nanométrica capaces de convertir en electricidad la energía mecánica procedente de vibraciones, corrientes de líquidos, incluso a partir del movimiento del cuerpo.

Actualmente, algunos grupos de investigación han combinado un nanogenerador con una celda solar para crear un dispositivo integrado capaz de cosechar energía solar y mecánica. Es el primer dispositivo híbrido a nanoescala capaz de cosechar dos tipos de energía, esto es particularmente importante, dado que uno es activo a la luz, mientras el otro puede trabajar en la oscuridad. Puede usarse, por ejemplo, para que los sensores de un aeroplano capten energía tanto del sol como de las vibraciones del motor.

Los nanogeneradores suelen utilizar nanohilos piezoeléctricos, estructuras de ZnO del tamaño de un capilar que en respuesta a tensiones mecánicas adquieren una polarización eléctrica, apareciendo una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie [17].

La estructura del dispositivo desarrollado consiste en nanohilos de óxido de zinc sobre un sustrato de silicio. La capa superior consiste en una delgada película que es la celda solar en la que se encuentran incrustados los nanohilos de ZnO. En la base del silicio existe un polímero rugoso también cubierto con nanohilos de ZnO dispuestos como una dentadura. Cuando el dispositivo se expone a vibraciones, el rozamiento de esos dientes produce un potencial eléctrico. El prototipo puede producir 0.6 voltios de energía solar y 10 milivoltios de piezoeléctrica [18].

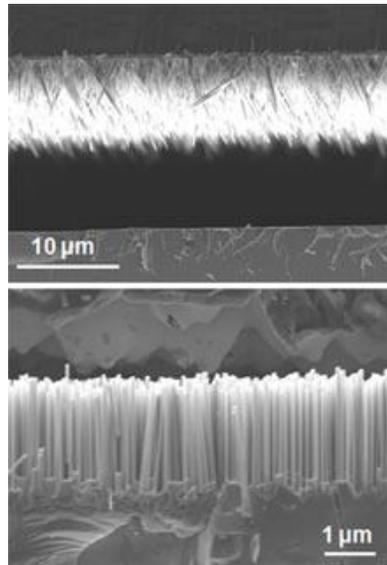


Figura 7. Ilustra en la parte superior la celda solar y en la inferior el nanogenerador, ambos en el mismo sustrato.[18]

Otra aplicación es descrita por *Alcántara et al.* [19], Donde se deposita una película de ZnO sobre un sustrato de silicio tipo N, orientación (100) de resistividad de 6 Ω - cm. Esta técnica de depósito consiste en la atomización neumática de un aerosol con un líquido precursor sobre una superficie caliente, donde se convierte en óxido. Existe la certeza de que se trata de efecto piezoeléctrico a partir de la película de ZnO, debido a que el silicio por sí solo no presenta este efecto. En la figura 8 se muestra el dispositivo ensamblado para la comprobación del efecto piezoeléctrico.

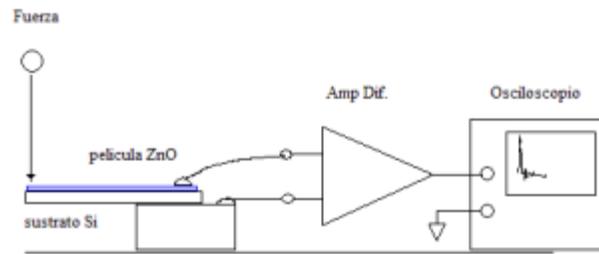


Figura 8. Esquema del método de medición [19]

El voltaje que se obtuvo a partir de estas películas de ZnO fue de 140mV, respuesta obtenida debido al esfuerzo mecánico aplicado por medio de un balín. La gráfica de la figura 9 muestra la respuesta del comportamiento típico de la oscilación transitoria del trampolín después de haber sido excitado al impulso; la fuerza aplicada siempre fue la misma, cinco veces [19].

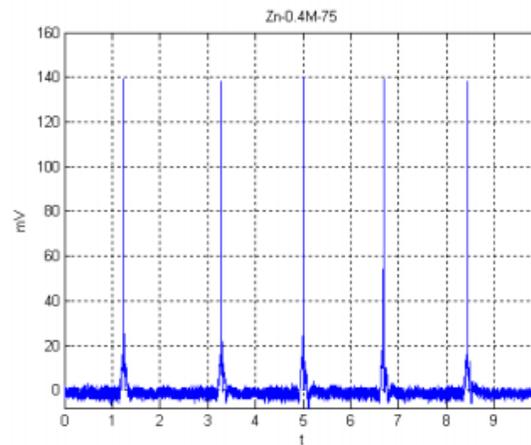


Figura 9. Respuesta en mV del efecto piezoeléctrico a cinco impulsos mecánicos de la película de ZnO depositada sobre silicio.[19]

CAPÍTULO II COSECHADORES DE ENERGÍA

2.1 INTRODUCCIÓN A LOS COSECHADORES DE ENERGÍA

La energía está disponible en muchas formas, como la energía térmica, lumínica, eólica y mecánica. Sin embargo muchas de estas fuentes naturales de energía han sido estudiadas recientemente para generar, capturar y aprovechar la mayor cantidad de energía para realizar algún trabajo útil. Pero también existen otras fuentes de alimentación que consideraremos como alternas, tal es el caso de los materiales piezoeléctricos, que aprovechan las vibraciones generadas, ya sea por el medio ambiente o bien por el movimiento del ser humano que es lo que analizaremos en este trabajo de investigación.

La extracción de energía a partir de fuentes ambientales es generalmente conocida como la recolección de energía, o de cosecha de energía que adicionalmente puede ser utilizada como una fuente alterna para complementar la fuente de poder primaria. Este enfoque ha atraído recientemente un gran interés tanto dentro de la comunidad académica y la industria, como potencial de una fuente inagotable para los dispositivos de baja potencia. Las fuentes de energía disponibles para la cosecha son esencialmente en cuatro formas: la luz, la radio-frecuencia (RF), gradientes térmicos y el movimiento de los seres vivos. Siendo la energía solar la solución más comercial establecida para la recolección de energía.

Actualmente un inconveniente importante para la mayoría de los dispositivos electrónicos portátiles es la duración de la batería, por lo que la recolección de energía está limitada principalmente por la viabilidad de cosecha que usa cada fuente, y depende de cuatro factores: el consumo de energía típico del dispositivo; el patrón de uso; el tamaño del dispositivo; y el movimiento al que es sometido (para la cosecha de movimiento específicamente). [20]

Como fuentes comunes para la cosecha de energía tenemos las siguientes: [21]

- Energía mecánica: de fuentes tales como vibración, tensión y presión mecánica.
- Energía térmica: energía residual de hornos, calentadores y fuentes de fricción.
- Energía lumínica: capturada de la luz solar o de la luz interior de edificios a través de foto-sensores, foto diodos, o paneles solares.

- Energía electromagnética: de inductores, bobinas o transformadores, RF (radiofrecuencia).
- Energía natural: del entorno tales como viento, flujos de agua, corrientes oceánicas y solares.
- Cuerpo humano: una combinación de energía térmica y mecánica naturalmente generada por bio-organismos o a través de acciones como caminar o sentarse.
- Otras Energías: de fuentes química y biológicas.

La cosecha de energía de fuentes naturales para implementarse en diversas aplicaciones, y sobre todo cuando tales fuentes son prácticamente inagotables, está siendo cada vez más una alternativa atractiva comparándola con los inconvenientes de contactos eléctricos o con baterías muy costosas. Esta fuente de energía es básicamente gratis cuando está diseñada e instalada apropiadamente, de tal forma que la cosecha de energía es el proceso de capturar cantidades minúsculas de energía de una o más fuentes naturales, acumulándola y guardándola para su uso posterior. [20]. Por lo tanto los cosechadores de energía son dispositivos que en forma efectiva y eficiente, acumulan, almacenan, acondicionan y administran dicha energía y la suministran de tal forma que puede ser utilizada para realizar una tarea útil.

2.2 TIPOS DE COSECHADORES DE ENERGÍA

Hoy en día con la creciente amenaza de la contaminación, el calentamiento global y las diversas crisis energéticas causadas por la dependencia de combustibles fósiles no renovables, la búsqueda de fuentes de energía alternativas, limpias y renovables es un reto para la sustentabilidad y el cuidado de los ecosistemas así como el desarrollo de la civilización humana.

Además de los recursos energéticos que impulsan la sociedad humana de hoy, tales como el petróleo, el carbón, energía hidráulica, el gas natural, y las centrales nucleares, un foco de investigación y desarrollo activo es la exploración de los recursos energéticos alternativos, que se clasifican principalmente como los siguientes tipos de cosechadores de energía:

- Cosechadores de energía mecánicos (piezoeléctricos)
- Cosechadores de energía solares
- Cosechadores de energía termoeléctricos
- Cosechadores de energía bioquímicos

Los cuales a continuación se explicarán. Aunque hay potencial para el uso de estas fuentes alternativas para el suministro de energía, la energía que puede ser recolectada es todavía utilizada, principalmente para aplicaciones de alimentación de pequeños productores.

Es importante reiterar que todas estas fuentes de energía son virtualmente ilimitadas y esencialmente gratis, siempre y cuando estas puedan ser capturadas en o cerca de donde esta el sistema que las va a utilizar.

2.2.1 *TECNOLOGÍAS UTILIZADAS SEGÚN EL TIPO DE ENERGÍA*

En la actualidad, la alimentación de los dispositivos electrónicos portátiles todavía se basa en baterías recargables que necesitan de una fuente de energía no renovable como alimentación, la cantidad que se requiere de baterías aumenta en proporción con el aumento del número y la densidad de dispositivos electrónicos móviles, lo cual genera cierta preocupación sobre la contaminación y afectación al medio ambiente. Para reducir el uso excesivo de dichas fuentes e incluso lo que se busca en un plazo a corto tiempo es sustituir completamente las baterías en algunos casos, para ello se han realizado estudios en el desarrollo de tecnologías para la cosecha de energía ya que es de vital importancia para la alimentación de un futuro funcional.

Existe una variedad de fuentes disponibles para la cosecha de energía por tecnologías MEMS y NEMS de forma natural, tales como el viento, la corriente de agua, energía solar, energía mecánica (vibraciones de máquinas, de motores, del cuerpo humano), energía térmica (calentamiento de dispositivos electrónicos) y la bioquímica que es la energía generada durante los procesos fisiológicos y metabólicos a ciertas reacciones químicas. [22]

2.2.1.1 *CONVERSIÓN Y ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA MECÁNICA (PIEZOELÉCTRICOS)*

El efecto piezoeléctrico es el fenómeno que poseen ciertos materiales cristalinos el cual produce un campo eléctrico en su superficie al ser deformado por una tensión mecánica, y por el contrario un campo eléctrico aplicado produce una tensión mecánica. El primero es

utilizado en microgeneradores, cuando se aplica una fuerza externa, el trabajo mecánico realizado de forma elástica se almacena en energía.

Los materiales piezoeléctricos con altos coeficientes de acoplamiento electromecánicos son generalmente los cerámicos, como el PZT y también algunos polímeros como el PVDF. En específico los materiales cerámicos no toleran altos niveles de deformación. Por otro lado el PVDF presenta propiedades mecánicas que hacen un buen material artificial que presenta piezoelectricidad, además de estabilidad y biocompatibilidad que permiten su aplicación en detección, actuación y la cosecha de energía. [21]. Debido a que dicho material al ser estirado mecánicamente y polarizado eléctricamente se puede obtener la fase β que garantiza el efecto piezoeléctrico, además de la densidad de potencia y la eficiencia de conversión de energía a una escala de micro y nano metros, es una manera viable, sustentable y confiable para la alimentación de pequeños dispositivos electrónicos.

Algunos componentes claves que se deben considerar para la recolección de energía son los siguientes: [20]

- Generalmente requiere una fuente de energía como vibración, calor, luz o flujo de aire, así como otros tres componentes electrónicos clave, que incluyen:
- Un convertidor de energía, como un elemento piezoeléctrico, que pueda transformar la energía capturada en forma eléctrica.
- Un módulo cosechador de energía que capture, almacene y administre la potencia para los aparatos que la utilizaran.
- Una aplicación final

Como parte de los cosechadores piezoeléctricos en la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez se realizó un modelado analítico de un micro generador de potencia basado en tecnología MEMS y materiales piezoeléctricos.

En el modelo se comparan tres materiales piezoeléctricos: PZT (Titanato Zirconato de Plomo), BaTiO₃ (Titanato de Bario) y ZnO (Óxido de Zinc) con el propósito de obtener los parámetros de diseño más eficientes en dichos dispositivos.

El modelado se realizó con un sistema masa-resorte- amortiguador-piezo junto con un sistema almacenador de energía. Los resultados comparativos de la simulación numérica mostraron que el PZT es el material que más potencia generada presentó en comparación con los otros dos materiales, y que el ZnO es el que más voltaje genera siendo una ventaja para aplicaciones donde se requiera operar con más voltaje que corriente.

La figura 10 muestra el diagrama que se utilizó para dicho modelado, en la que se puede observar que para almacenar la energía generada por el material piezoeléctrico se implementa una etapa de regulación, misma que requiere una fuente de alimentación externa para su correcto funcionamiento.

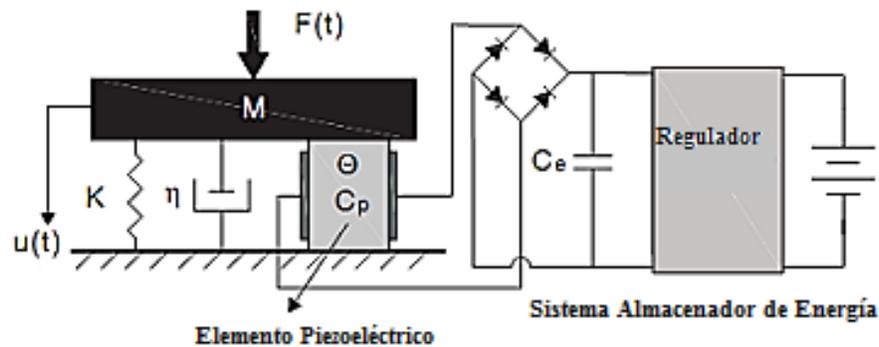


Figura 10. Modelo de una estructura piezoeléctrica junto con un sistema generador de energía.[23]

La figura 11 y la figura 12 muestran los resultados obtenidos al deformar cada material piezoeléctrico, mostrando en las gráficas la potencia y el voltaje respectivamente generados por cada uno de los materiales ya mencionados. [23]

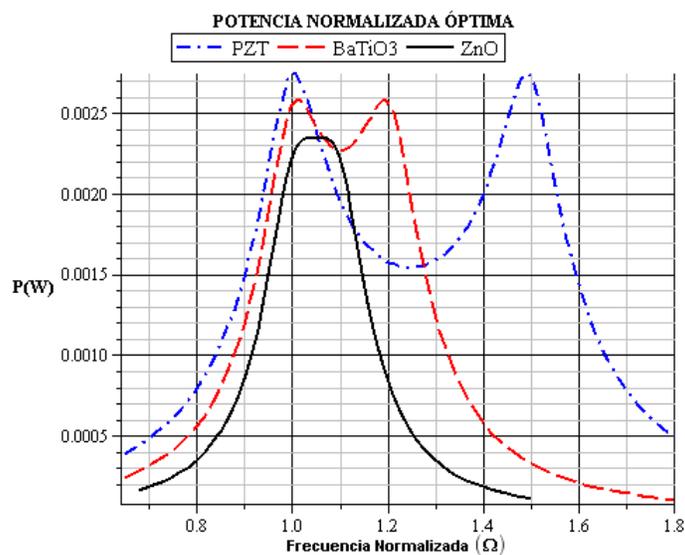


Figura 11. Potencia normalizada óptima para diferentes materiales piezoeléctricos.[23]

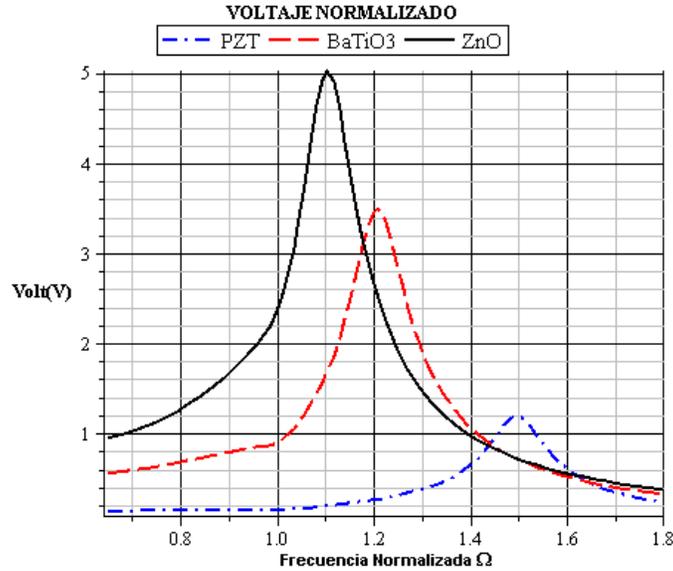


Figura 12. Voltaje normalizado para diferentes materiales piezoeléctricos.[23]

Por otra parte, en relación a este tema en el Instituto Tecnológico de Massachusetts se realizó un microgenerador de energía piezoeléctrico para la recolección de energía, el cual consiste en una delgada película de Titanato Zirconato de Plomo, la cual está diseñada para resonar a frecuencias vibratorias específicas a partir de una fuente de energía vibracional del medio ambiente, creando con ella energía eléctrica a través del efecto piezoeléctrico.

Para ello se utilizó un dispositivo mostrado en la figura 13, el cual está conformado por un circuito rectificador y un condensador necesario para el almacenamiento eléctrico, en conjunto con la fuente de corriente alterna que para este caso se representa como el material piezoeléctrico. El circuito de rectificación consta de 4 diodos Schottky 1N5711 y un condensador de 10 nF.

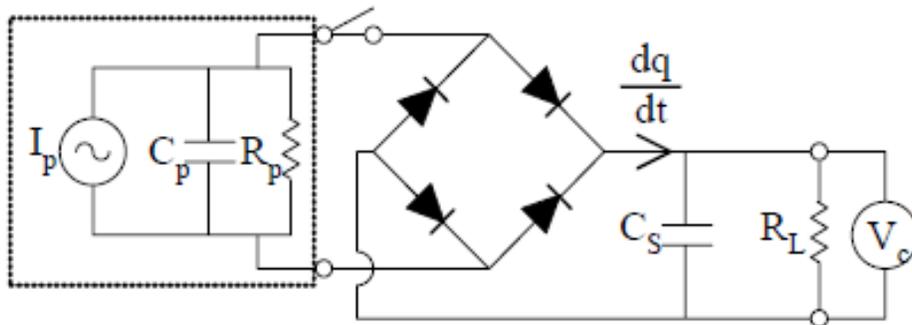


Figura 13. Modelo del circuito equivalente del generador de energía eléctrica. [24]

Obteniendo como resultados la generación de energía de 1.01 mW, en consecuencia este dispositivo a frecuencia más baja tiene más capacidad para conseguir una mayor potencia de salida. [24]

2.2.1.2 CONVERSIÓN Y ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA SOLAR

La energía solar es la fuente de energía renovable más abundante y explotable que existe, es generada por la radiación de la luz del sol y consumida por la sociedad humana a nivel mundial. Para ello se utilizan materiales semiconductores que exhiben un efecto que puede ser utilizado para convertir la radiación solar en electricidad a través de un proceso fotovoltaico.

La tecnología fotovoltaica ha ido creciendo y en rápida expansión, dicha tecnología sólo representa el 0.1% de la generación de electricidad globalmente. Prácticamente todos los dispositivos fotovoltaicos, o celdas solares, incorporan una unión PN, tales uniones se producen en varias posibles configuraciones. Una eficiencia de conversión de 42,3% se logró mediante la combinación de celdas multiunión. Sin embargo, la alta eficiencia de celdas multiunión se compensa con el aumento de su complejidad y coste de fabricación.[22]

El dominio de la tecnología fotovoltaica históricamente por dispositivos de unión de estado sólido ahora está siendo desafiado por la aparición de una nueva generación de dicha tecnología, por ejemplo, en materiales nanoestructurados en los cuales intervienen los polímeros. Estas tecnologías ofrecen la posibilidad de convertir la energía solar en electricidad a bajo costo.

2.2.1.3 CONVERSIÓN Y ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA BIOQUÍMICA

Una celda de combustible es un eliminador de energía que electroquímicamente convierte la energía química de un combustible, tal como el hidrógeno o metanol, en electricidad a través de una reacción química con un agente oxidante, tal como el oxígeno o aire.

En contraste con baterías, que almacenan químicamente energía eléctrica, las pilas de combustible extraen energía química a partir de reactivos y convierten energía química que extraen en electricidad siempre que los reactivos están disponibles. Aunque es una tecnología que se encuentra en numerosas aplicaciones prácticas, sobre todo en tamaño micrométrico, la tecnología de pila de combustible convencional tiene varias desventajas

inherentes, tales como los materiales utilizados, el coste de fabricación, y las restricciones de tamaño.

Una celda de biocombustible es simplemente una pila de combustible que utiliza sustancias biológicas enzimáticas, en lugar de metales preciosos, para catalizar el ánodo y / o reacciones catódicas. Convencionalmente se han clasificado en dos categorías: las celdas de combustible microbianas (MFC) si las enzimas catalíticas implicadas están en las células vivas, y enzimáticas si las enzimas catalíticas implicadas se encuentran fuera de las células vivas.

En comparación con los sistemas de celdas de combustible convencionales, las MFC emplean microbios vivos para catalizar eficazmente la degradación de sustratos orgánicos a través del metabolismo en virtud de condiciones suaves. Por lo tanto, los materiales utilizados en los MFC son principalmente abundantes, no tóxicos, y relativamente baratos. Recientemente, nuevas plataformas, como la microfluídica, han sido introducidas en el desarrollo de nuevos MFC. También se ha demostrado que las MFC pueden ser utilizadas para generar la cosecha de energía renovable para sensores autoalimentados en la vigilancia del medio ambiente y posiblemente en aplicaciones biomédicas. [22]

2.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS COSECHADORES DE ENERGÍA

El consumo de energía y el modo de operación de micro y nano dispositivos como cosechadores de energía presentan ventajas operativas, tales como pequeñas constantes de tiempo eléctricos/térmicos, mayor sensibilidad/receptividad y alta complejidad integrada con respecto a sus homólogos convencionales. Con mención a lo anterior una característica clave es el funcionamiento a baja potencia, con valores en el intervalo de μV a mV .

Sin embargo debido a que en gran mayoría estos dispositivos transmiten la energía generada a través de un cable de alimentación tradicional, que en general es más grande que el dispositivo, en ocasiones genera ciertos inconvenientes como puede ser la atenuación de la señal a transmitir, lo cual genera pérdidas considerables en la transmisión de energía ya que estamos hablando del orden de mV , por tal motivo para la mayoría de aplicaciones, la digitalización de la señal detectada es un proceso crítico durante el cual, el acondicionamiento de señal puede resultar un tanto complejo.[22]

El dilema es, sin embargo, que el tamaño en miniatura de estas fuentes de energía pueden limitar en gran parte de su vida y la eficiencia. Pero por otro lado es una ventaja de suma importancia ya que en algunas aplicaciones el tamaño del dispositivo es indispensable para

cuestiones de acondicionamiento y acoplamiento, según al lugar donde tenga que ser colocado dicho dispositivo con fines estratégicos para su óptimo funcionamiento.

El diseño y la desarrollo de estrategias de recolección de energía adecuados para la fabricación miniaturizada es, fundamental para el cumplimiento del potencial y promesas de micro / nanotecnología, sin dejar de lado que los procesos de fabricación pueden resultar en la mayoría de los casos muy costosos, pero con la ventaja que la fabricación y producción se puede hacer de manera masiva.

2.4 APLICACIONES DE LOS COSECHADORES DE ENERGÍA

Existen diversas aplicaciones de los cosechadores de energía utilizando distintas fuentes para su funcionamiento, por ejemplo las celdas solares orgánicas, que se obtienen como resultado a la creciente necesidad de fuentes de energía renovables a un bajo costo, consiste en dispositivos fotovoltaicos basados en un polímero orgánico. La capacidad de manipular químicamente la conductividad eléctrica a través del dopaje molecular de polímeros junto con el desarrollo de técnicas de procesamiento fáciles y baratas, ha impulsado significativamente la aplicación del polímero a base de celdas solares para la recolección de energía.

Sin embargo, todavía hay problemas asociados con las celdas solares orgánicas, como la baja eficiencia de conversión, la vulnerabilidad a las variaciones en humedad / temperatura, y la inestabilidad en el rendimiento del dispositivo.

Actualmente ha habido una necesidad creciente que sea sustentable para alimentar dispositivos en aplicaciones biomédicas de manera inalámbrica, preferentemente sin la incorporación de baterías y que sean de tamaño micro o nanométrico. Un enfoque viable es cosechar simultáneamente energía a partir de múltiples fuentes, por ejemplo la energía mecánica y la bioquímica debido al movimiento del cuerpo, estiramiento muscular y los procesos metabólicos. Este dispositivo híbrido consiste en una nanofibra de PVDF piezoeléctrica para cosechar energía mecánica, por ejemplo la respiración y el flujo sanguíneo, integrado con una enzimática flexible para la cosecha de la energía bioquímica de los procesos químicos entre la glucosa y O₂ en biofluido.

Dicho dispositivo consiste en una celda solar y un nanogenerador, la celda solar está iluminada por la luz solar desde la parte superior. La cosecha se hace de forma simultánea entre la energía solar y la energía mecánica.

También existen las celdas híbridas para la recolección de energía solar y térmica, en las cuales durante el proceso de conversión fotovoltaica en celdas solares, una gran proporción de la energía perdida se convierte en calor, la cual conduce a un aumento de la temperatura en las celdas solares, por otra parte los fotones incidentes con longitudes de onda más largas que no pueden participar en la conversión, también se pueden convertir en calor. De tal manera que la energía solar se convierte primero en electricidad y el calor inducido durante este proceso se transmite entonces a la celda termoeléctrica para la posterior conversión de energía termoeléctrica en electricidad.[22]

CAPÍTULO III FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DE PVDF

3.1 INTRODUCCIÓN

La metodología empleada para el desarrollo de este trabajo consiste primeramente en la preparación de la mezcla de PVDF a partir del polímero en polvo en combinación con el diluyente dimetilformamida (DMF). Esta mezcla se empleó para la fabricación de películas de PVDF por medio del equipo de recubrimiento por rotación (*Spinner*), dichas películas de PVDF se emplearon para realizar un análisis estructural e identificar la fase piezoeléctrica del polímero.

Estas películas posteriormente se utilizaron en la fabricación de los dispositivos generadores de energía, objeto del presente trabajo. El análisis estructural de las películas de PVDF se realizó por medio de las técnicas de rayos-X y Raman, con la finalidad de optimizar los parámetros de fabricación de las películas y además de obtener la fase beta (β), la cual es la fase que caracteriza a este material por su piezoelectricidad.

3.2 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE PVDF

3.2.1 PROCESO DE PREPARACIÓN DE LA MEZCLA DEL PVDF

El PVDF en polvo se diluyó en dimetilformamida (DMF) (ver figura 10 (a)), ya que este diluyente es uno de los solventes polares más utilizados, ya que contribuye a la formación de la fase piezoeléctrica del material polimérico. La dilución del PVDF se logra con la agitación de la mezcla durante un tiempo y temperatura específicos.

Inicialmente, se realizó la síntesis de PVDF bajo parámetros reportados previamente en la literatura [13]. En este trabajo se realizó un estudio variando la temperatura de preparación de la mezcla de PVDF para optimizar la obtención de la fase β del material polimérico.

El estudio en función de la temperatura de preparación de la mezcla se realizó con una concentración de PVDF del 9 % a partir del peso total de la mezcla de 7.75 g, en un rango de 60 a 160 °C con un intervalo de 20 °C. Esta mezcla se dejó en agitación magnética sobre una placa de calentamiento, como se muestra en la figura 14 (b), durante 30 minutos.



(a)



(b)

Figura 14. Síntesis de PVDF, a) Mezcla de PVDF con Dimetilformamida (DMF), b) Agitación de mezcla sobre placa de calentamiento a 60 °C.

Finalmente, como una alternativa derivada de este trabajo y con la finalidad de mejorar la propiedad piezoeléctrica del polímero, se realizó la síntesis de PVDF incorporando nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) ya que este material es piezoeléctrico. La concentración de las nanopartículas de óxido de zinc fue de 4.1 % de la mezcla total. Esta mezcla se dejó agitando durante 30 minutos a una temperatura de 140 °C.

3.2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DEPÓSITO DE CAPAS DE PVDF

Una vez obtenida la mezcla del PVDF se procedió a la fabricación de películas, este depósito se realiza vertiendo sobre sustratos de vidrio la mezcla de PVDF-DMF por medio de la técnica de recubrimiento por rotación (Spinner), ver figura 15 (a), bajo las siguientes condiciones:

- i) Se deposita la mezcla de manera estática sobre el sustrato previamente colocado en el soporte de muestras (Chuck) del equipo de recubrimiento por rotación.
- ii) En una primera etapa, se hizo girar el Chuck a una revolución de 500 rpm durante 10 segundos con una rampa de 100 rpm/s.
- iii) Posteriormente, se gira el Chuck a 800 rpm durante 30 segundos para obtener el espesor deseado de las películas de PVDF, a aproximadamente de 50 μm .

Seguido del depósito de las películas de PVDF se realiza un tratamiento de secado térmico con ayuda de una placa de calentamiento (ver figura 15(b)) a una temperatura de 50°C durante 24 horas, cubierta con una caja Petri, de acuerdo a las indicaciones establecidas en la referencia [13].

Un equipo de recubrimiento por rotación y una placa de calentamiento son suficientes para el depósito de películas de PVDF, lo que se traduce en un costo económico de fabricación de una fuente de generación de energía.



(a)



(b)

Figura 15. Equipos para el depósito de capas de PVDF, a) sistema de recubrimiento por rotación (spinner), b) Placa de calentamiento a 50 °C.

3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DE PVDF POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.3.1 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

La técnica de difracción de rayos-X se describe por la difracción de la luz incidente (Rayos-X) al interactuar con un material sólido. La luz incidente es dispersada en múltiples direcciones a un ángulo θ , provocando un patrón de difracciones debido a la interferencia entre los fotones (electrones). La dirección y ángulo de dispersión de la luz depende de la distancia entre los planos cristalográficos del material, en otras palabras, es el resultado de la periodicidad de la red cristalina. En resumen, la difracción es un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos organizados periódicamente en una red, los

cuales dispersan a los rayos-X [25]. La intensidad de los rayos X difractados se mide en función del ángulo de difracción, θ .

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización elemental para diversos estudios como:

- Identificación de fases cristalinas.
- Análisis químicos
- Medición de estrés y/o deformación.
- Determinar la orientación de un cristal.
- El estudio de equilibrio de fases y la medición del tamaño de partícula.

El estudio de fases es el que se aplica para analizar las películas de PVDF, con la finalidad de identificar la fase β del material polimérico, de acuerdo al ángulo en el que se encuentre los espectros, resultantes de dicho estudio.

3.3.2 ESTUDIO DE PELÍCULAS DE PVDF EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

Inicialmente se realizó un estudio de difracción de rayos X sobre películas de PVDF a depositadas a partir de la mezcla de PVDF a diferentes temperaturas de preparación, en un rango de 60 a 160 °C con un intervalo de 20 °C. La figura 16 muestra los espectros de difracción de rayos X que describen el comportamiento de cada película

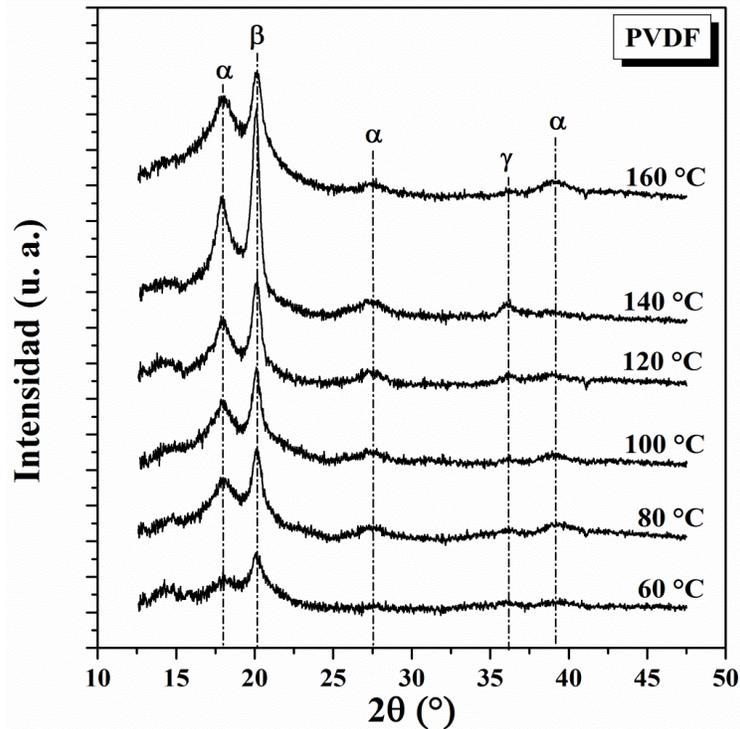


Figura 16 Espectro de difracción de rayos X de películas de PVDF a partir de síntesis realizada a diferentes temperaturas en un rango de 60 °C a 160 °C.

Los espectros de Rayos-X muestran 5 picos de difracción obtenidos a partir de las películas de PVDF. Los picos de difracción que se observan, se encuentran en un ángulo 2θ de 17.8, 20.2, 27.21, 36.4 y 39.2. Para determinar a qué fase cristalina corresponde cada pico de difracción, se compararon los valores obtenidos con aquellos reportados en la literatura [13, 26-32].

Se determinó que el pico de difracción en el ángulo $2\theta = 17.8$ corresponde a la fase cristalina “ α ” en el plano (100), así mismo los ángulos $2\theta = 27.2$ y $2\theta = 39.2$ corresponde a la misma fase cristalina en los planos (021) y (002), respectivamente. Por otro lado el ángulo $2\theta = 20.2$ corresponde a la fase cristalina “ β ” en una combinación de planos (110) y (200) y por último el ángulo $2\theta = 36.4$ corresponden a las fases “ γ ” en el plano (200).

Por lo tanto, de acuerdo al análisis realizado sobre las películas de PVDF, se observa que la fase cristalina β es predominante en cada una de las películas, además se observa que la intensidad de este pico de difracción incrementa con respecto al aumento de la temperatura de preparación de la mezcla de PVDF, donde se aprecia una máxima intensidad del pico de

la fase β a 140 °C ya que a 160 °C, la intensidad del pico de la fase α aumenta haciéndose comparativa con la intensidad del pico de difracción de la fase β , traduciéndose en una transformación de transiciones *TTTTT* a *TGTGTG*.

Finalmente a partir de este análisis se seleccionó la temperatura de 140 °C para la fabricación del dispositivo generador de energía, con la finalidad de asegurar la obtención de la propiedad piezoeléctrica del material.

3.3.3 ESTUDIO DE PELÍCULAS DE PVDF CON NANOPARTÍCULAS DE ZnO

La figura 17 muestra una comparación de espectros de difracción de Rayos X obtenidos para una película de PVDF y una película de PVDF con nanopartículas de óxido de Zinc (ZnO). En el espectro de la película de PVDF (símbolos solidos), se observan los picos de difracción relacionados a la fase α y la fase β en $2\theta = 20.2$ y $2\theta = 18.5$, respectivamente. El espectro de PVDF con nanopartículas de ZnO (símbolos huecos) muestra, además de los picos relacionados con las fases cristalinas del PVDF, picos de difracción relacionados a las nanopartículas de ZnO en $2\theta = 31.9$, 34.6 , 36.5 y 47.8 los cuales corresponde a los planos (100), (002), (101) y (102), respectivamente [33-35].

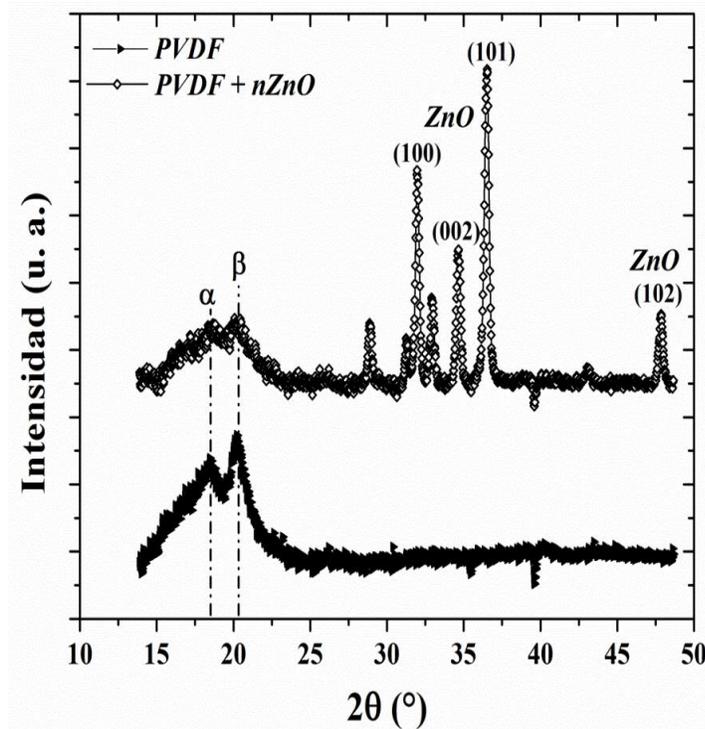


Figura 17. Espectros de difracción de rayos X de películas de PVDF y PVDF con nanopartículas de ZnO.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE PVDF POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.

3.4.1 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

La técnica de espectroscopia Raman, consiste, así como en el caso de la difracción de rayos-X, en la interacción de la luz-materia. En este caso la luz incidente es dispersada debido al movimiento de los átomos que conforman el material, denominados “modos de vibración”, los cuales se observan en picos de frecuencia (números de onda) en cm^{-1} . El efecto Raman se produce al hacer incidir un haz de luz, generalmente un láser, con longitudes de onda en el visible hacia el ultravioleta, sobre la muestra de análisis, una porción muy pequeña de la luz es absorbida por el material y sufre ligeros cambios de frecuencia debido a los enlaces químicos o moléculas presentes en el material. La luz incidente pasa a través de un lente óptico y a su vez la luz dispersada regresa a través del mismo lente, por eso que se conoce como *back-scattering*, la luz dispersada es enviada a un monocromador (dispositivo óptico que permite seleccionar y transmitir una banda de longitudes de onda). Finalmente, la cantidad de luz dispersada con cada cambio de frecuencia se analiza por medio de un fotomultiplicador (detector óptico de vacío)

Por medio de la técnica de espectroscopia Raman se obtiene información de la muestra como:

- Composición química
- Estructura y orientación
- Tensión mecánica
- Estado, puede ser la temperatura, la tensión, o bien, la fase.

En esencia, permite al usuario obtener valiosa información relativa a la forma molecular. A menudo se utiliza para entender la orientación macromolecular en entramados cristalinos, cristales líquidos o muestras de polímeros [25,36].

3.4.2 ESTUDIO DE PELÍCULAS DE PVDF EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

En la figura 18 se observan espectros Raman que describen el comportamiento de las película de PVDF depositadas a partir de la mezcla de PVDF a diferentes temperaturas de preparación.

Los espectros Raman muestran diversos picos relacionados a los modos de vibración de las diferentes fases cristalinas del polímero PVDF. Los picos a 510 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 840 cm^{-1} y 1275 cm^{-1} , corresponden a la fase β , un pico a 812 cm^{-1} , muy cercano a β , corresponde a la fase γ y el pico a 1445 cm^{-1} corresponde a la fase α de acuerdo a lo reportado en la literatura [37-41].

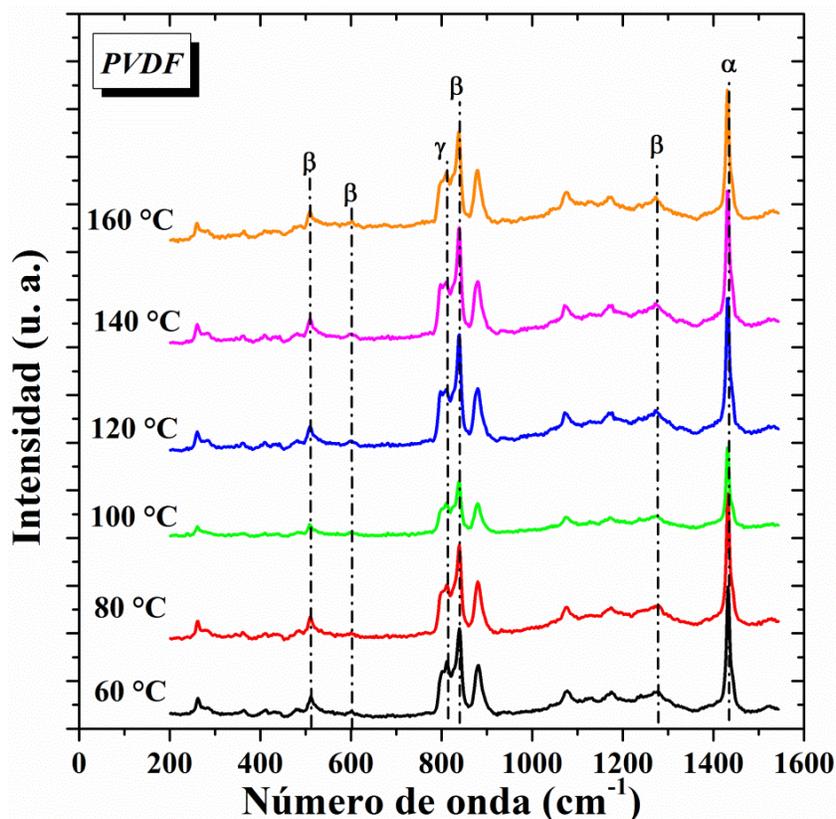


Figura 18. Espectros Raman de películas de PVDF a partir de síntesis realizada a diferentes temperaturas en un rango de 60 °C a 160 °C .

3.4.3 ESTUDIO DE PELÍCULAS DE PVDF CON NANOPARTÍCULAS DE ZnO

La figura 19 muestra un comparativo de espectros Raman obtenidos para una película de PVDF y una película de PVDF con nanopartículas de óxido de Zinc (ZnO). En el espectro de la película de PVDF (línea sólida en negro), se observan los picos Raman relacionados de las fases α (1445 cm^{-1}), β (840 cm^{-1} y 1275 cm^{-1}) y γ (812 cm^{-1}). El espectro de PVDF con nanopartículas de ZnO (línea sólida en rojo) muestra, además de los picos de las fases, α , β y γ , picos Raman relacionados a las nanopartículas de ZnO a 331 cm^{-1} , 383 cm^{-1} y 438 cm^{-1} de acuerdo a lo reportado en la literatura [42- 44].

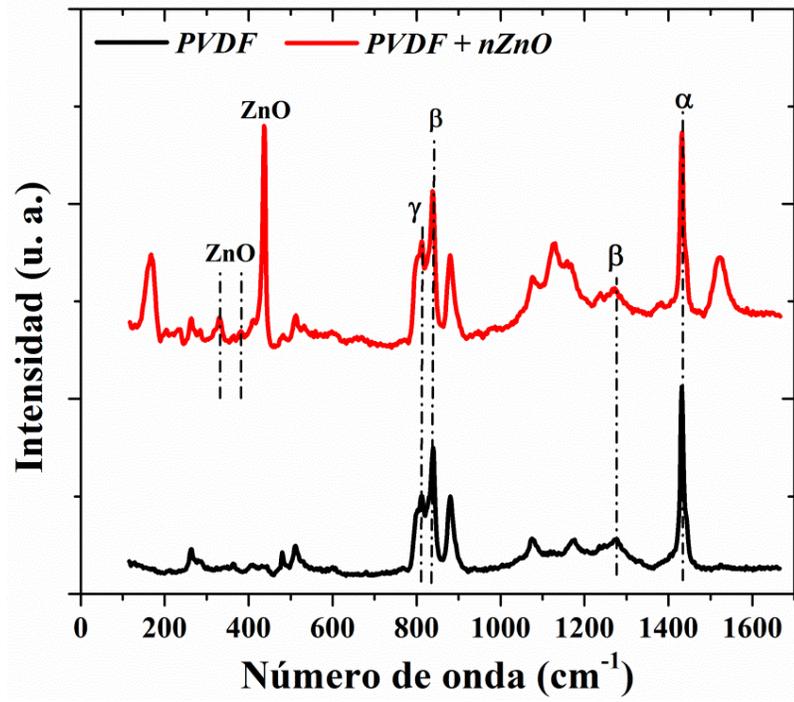


Figura 19. Espectros Raman de películas de PVDF con nanopartículas de ZnO.

CAPITULO IV FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO GENERADOR DE ENERGÍA.

4.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describe el proceso de fabricación de los dispositivos empleados como fuentes de generación de energía, obtenidos a partir del depósito de películas de PVDF sobre un sustrato flexible y compatible con el polímero. Así como también se muestran los resultados de la caracterización eléctrica a partir de la deformación del polímero PVDF y otro con el polímero PVDF con nano partículas de ZnO, finalmente exhibe la caracterización eléctrica de un circuito cosechador de energía acoplado a una u otra fuente de energía.

4.2 SUBSTRATO FLEXIBLE A BASE DE POLIÉSTER

El poliéster por naturaleza produce una carga eléctrica estática, esta propiedad electrostática es considerable en este material con respecto a la mayoría de las fibras textiles. Por su parte, las películas de polifluoruro de vinilideno (PVDF) son también electrostáticas, razón por la cual se decidió utilizar poliéster como sustrato para el depósito de dichas películas.

El poliéster al igual que el PVDF es también termoplástico, por lo que es resistente a la temperatura y se termo fija en las operaciones de acabado a temperaturas que pueden llegar hasta los 220°C, ventaja que presenta para ser empleado en los procesos de fabricación que requieren de temperaturas por debajo de los 220 °C. Otra razón de utilizar al poliéster es porque este textil es resistente a los ataques químicos ya que los procesos de fabricación del dispositivo generador de energía, implican el uso de reactivos químicos. La razón principal de depositar las películas de PVDF sobre un textil, es debido a la aplicación final que se le quiere dar a este dispositivo, que es el empleo en la industria del vestido en áreas específicas para aprovechar los movimientos del cuerpo.

4.3 DESCRIPCIÓN DE LA FABRICACIÓN DEL DISPOSITIVO

4.3.1 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE PVDF SOBRE TEXTIL

La fabricación del dispositivo generador de energía, se comenzó con el depósito de películas de PVDF sobre textiles de poliéster, empleados como sustrato flexibles, por medio del sistema de recubrimiento por rotación. El proceso consistió en fijar el textil sobre una placa de vidrio (ver figuras 20 y 21), posteriormente se realizó el depósito de la película de PVDF a partir del proceso descrito en la sección 3.2 del capítulo 3 del presente trabajo.



Figura 20. Sustrato textil fijado a la placa de vidrio.

La figura 21 muestra la estructura de vidrio con el textil montada en el sujetador de muestras (Chuck) del sistema de recubrimiento por rotación.



Figura 21. Sustrato textil colocado en el Chuck (parte interna del equipo de recubrimiento por rotación).

4.3.2 CONTACTOS METÁLICOS

Después del depósito de las películas de PVDF sobre el textil de poliéster se procedió al depósito de contactos metálicos de cobre de 500 nm de espesor, por medio de la técnica de pulverización catódica, con la finalidad de realizar la caracterización eléctrica del dispositivo. El equipo utilizado para este objetivo se observa en la figura 22.



Figura 22 . *Equipo de pulverización catódica (Sputtering) instalado en el Centro Nacional de Micro y Nanotecnología (CNMN).*

4.3.2.1 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA

La pulverización catódica (o por su designación en inglés: *Sputtering*) es un proceso físico en el que se produce la vaporización de átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de éste por iones energéticos [45] . Este es un proceso físico muy

utilizado en la formación de películas delgadas de diversos materiales, dieléctricos, semiconductores, metales, etc.

4.3.2.2 DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO GENERADOR DE ENERGÍA

La figura 23 muestra el diagrama esquemático de la estructura final del dispositivo empleado para la generación de energía. El dispositivo consiste en un textil de poliéster recubierto con una capa de PVDF, sobre el cual se depositaron dos capas de cobre (Cu) empleadas como contactos para realizar mediciones eléctricas.



Figura 23. Diagrama esquemático del dispositivo generador de energía a partir de PVDF/Textil.

En la figura 24 se observa el esquema del dispositivo generador de energía basado en un textil de poliéster recubierto con una película de PVDF con nanopartículas de ZnO seguido del depósito de dos contactos metálicos de cobre empleadas como contactos para realizar mediciones eléctricas.



Figura 24. Diagrama esquemático del dispositivo generador de energía a partir del textil con una película PVDF con nanopartículas de ZnO.

4.4 RESULTADOS DE MEDICIONES ELÉCTRICAS

Para la captación de energía a partir de los dispositivos fabricados, se utilizó un osciloscopio. Las terminales del osciloscopio se conectaron al dispositivo a través de los contactos metálicos de cobre. Posteriormente se aplicó una presión externa sobre el dispositivo, en el centro de la superficie, de aproximadamente de 300 Pa; como se observa en la figura 25.

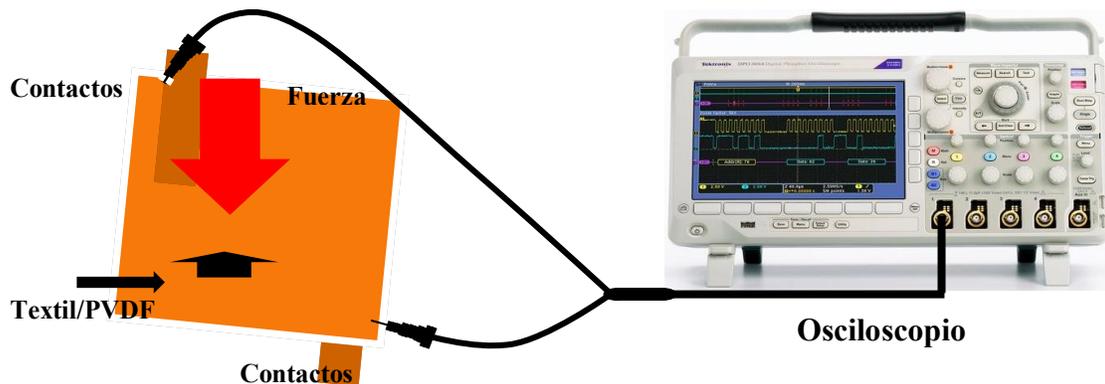


Figura 25. Esquema de conexión del dispositivo a un osciloscopio para la detección de energía.

Inicialmente se realizaron pruebas eléctricas sobre el dispositivo fabricado con textil de poliéster recubierto con una capa de polifluoruro de vinilideno (PVDF) como se muestra en las figura 26.

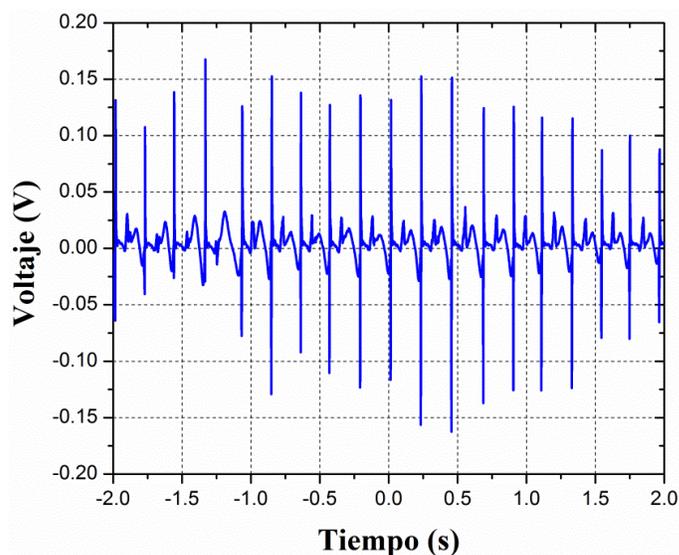


Figura 26. Pulsos de voltaje generados por la deformación del polímero PVDF que recubre al textil de poliéster.

En esta muestra se observaron señales eléctricas de salida por medio de pulsos de voltaje entre 100 mV y 150 mV, debido a la deformación del material piezoeléctrico (PVDF), con una frecuencia aproximada de 4 Hz. Comportamientos similares de voltaje han sido reportados previamente en la literatura [47,48].

La figura 27 representa la señal eléctrica de salida de los dispositivos fabricados con textil de poliéster recubierto con una capa de polifluoruro de vinilideno (PVDF) y nanopartículas de ZnO.

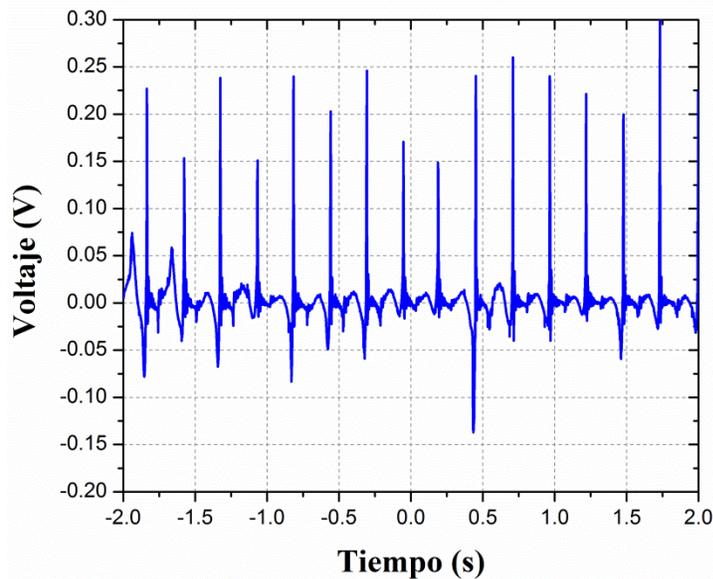


Figura 27. Pulsos de voltaje generados por la deformación del polímero PVDF con nanopartículas de ZnO que recubre al textil de poliéster.

Los dispositivos generadores de energía a partir de textiles inteligentes con nanopartículas de ZnO presentan pulsos de voltaje entre 250 mV y 300 mV debido a la deformación del material, con una frecuencia aproximadamente de 4 Hz. El voltaje generado por esta última muestra es más grande que el rango de voltaje generado por los dispositivos con textiles recubiertos únicamente de capas de PVDF, esto puede ser resultado de la incorporación de las nanopartículas de ZnO, debido a que se tiene más materia piezoeléctrica.

Después de medir la carga eléctrica que generan los dispositivos fabricados, se implementó un circuito elaborado con componentes comerciales a través de diodos y capacitores.

Dicho circuito rectificador, se realizó con el fin de convertir el voltaje de salida que generan los dispositivos fabricados a corriente directa, con la finalidad de que sea conectada una carga (dispositivo electrónico común de baja potencia) para ser alimentado.

En la figura 28, se muestra un circuito cosechador de energía propuesto utilizado en el presente trabajo de tesis, con la finalidad de probar el funcionamiento adecuado al generar pulsos de voltaje a partir de las muestras de PVDF y PVDF con nanopartículas de ZnO.

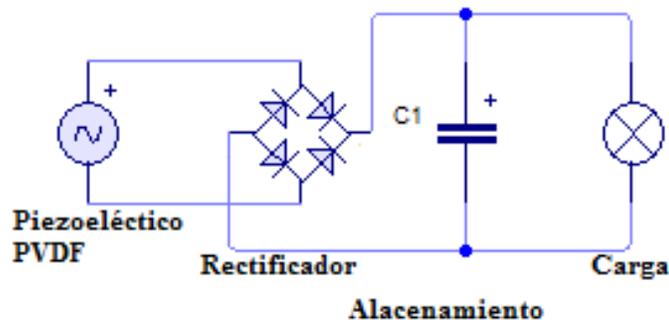


Figura 28. Circuito equivalente rectificador y de almacenamiento de carga.

El circuito consiste de un puente rectificador de onda completa compuesto por 4 diodos de Germanio de conmutación rápida (1N914) con la finalidad de convertir el voltaje de CA que genera el PVDF al deformarse, en voltaje de CD y por un capacitor electrolítico de 470 μF conectado a la salida del puente rectificador para el almacenamiento de energía eléctrica generado por el PVDF. Este circuito se seleccionó ya que no requiere de una fuente externa de alimentación.

Se seleccionaron diodos de Germanio específicamente porque, en comparación con la mayoría de componentes discretos, tienen la caída de voltaje directo más pequeño (aproximadamente 0.13 V), por lo que es factible que opere el diodo de Germanio con el voltaje generado por el polímero PVDF. Además de otras características como velocidad de conmutación rápida de 4ns máxima, alta conductancia y es usado en aplicaciones que incluyen detectores de señales pequeñas, posee un encapsulado DO-35 fabricado herméticamente sellado de vidrio con plomo y en su interior contiene Germanio [49].

La figura 29 muestra el arreglo del circuito cosechador de energía para ser simulado en PSPICE ORCAD, en el cual los valores de los dispositivos fueron propuestos con el fin de que sean ilustrativos.

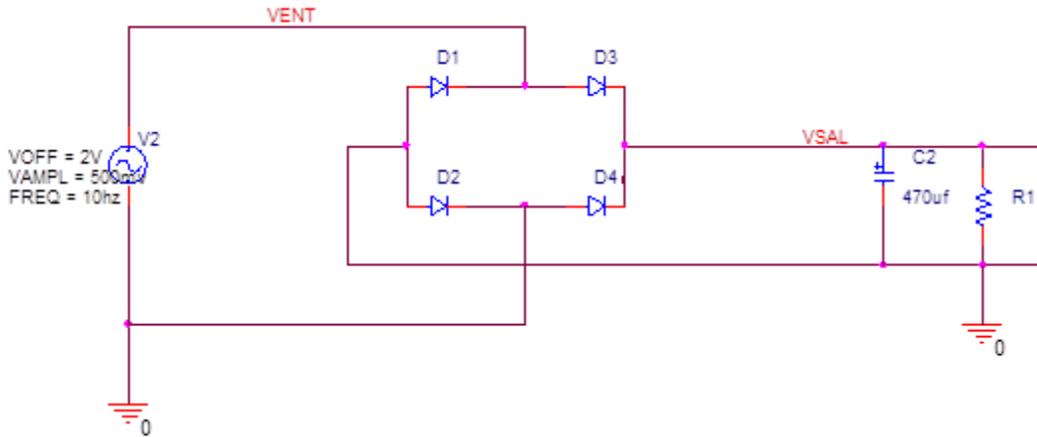


Figura 29. Simulación del circuito rectificador en Pspice Orcad.

La figura 30 muestra la simulación del circuito cosechador de energía donde cabe resaltar que en este caso el dispositivo piezoeléctrico fue reemplazado en la simulación como un fuente de corriente alterna, con una frecuencia de 10 Hz, ya que la señal senoidal producida es lo más parecido a la señal original de pulsos que el dispositivo piezoeléctrico entrega a su salida, como se muestra en las figura 26. En esta grafica se observa como el almacenamiento de energía por parte de capacitor a partir de los pulsos de voltaje generados por la fuente de CA simulando el comportamiento de las películas a base de materiales piezoeléctricos.

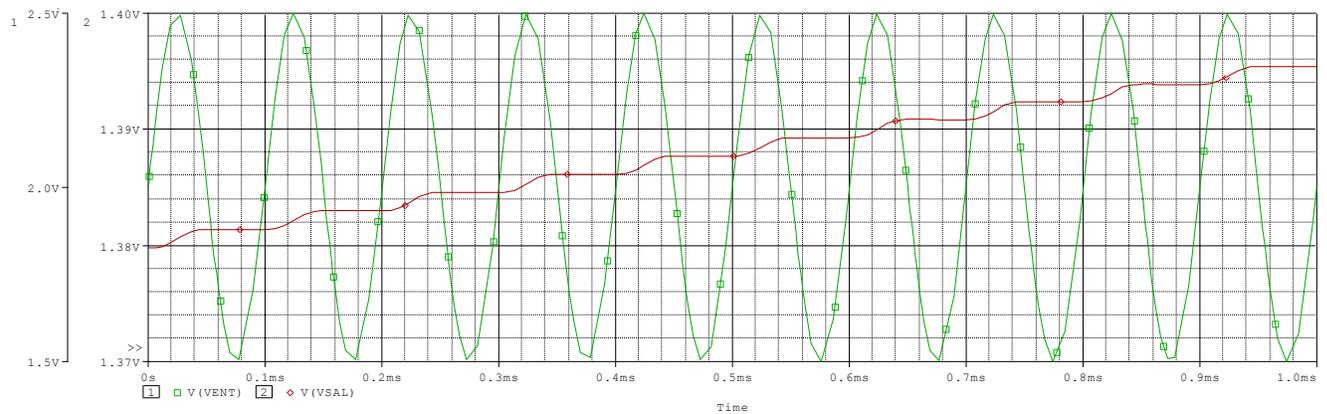


Figura 30. Gráficas que muestran la señal de entrada de la fuente ($V(ent)$) y la señal a la salida en la que se esta cargando el capacitor ($v(sal)$).

Posterior a la simulación, se realizó el ensamble del circuito cosechador de energía sobre un circuito impreso, como se muestra en la figura 31. Una vez construido el circuito cosechador, se realizaron mediciones eléctricas para probar la funcionalidad del circuito, utilizando un generador de señales para simular la generación de energía del PVDF.



Figura 31. Circuito cosechador de energía.

La figura 32 muestra la respuesta de salida del circuito cosechador. La señal senoidal (línea sólida roja) es el voltaje de entrada en el circuito, con una amplitud en promedio de 700 mV, a un frecuencia de 50 Hz. A la salida se observa como rectifica y almacena el circuito cosechador.

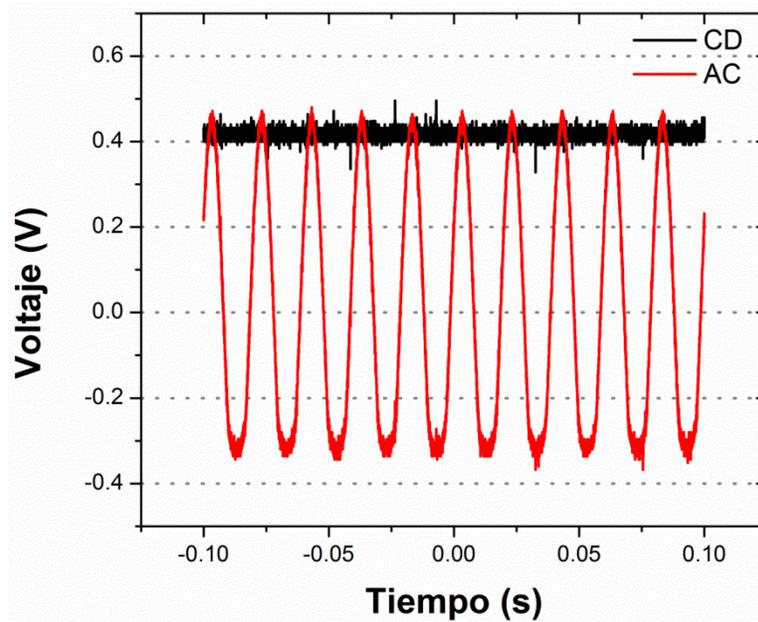
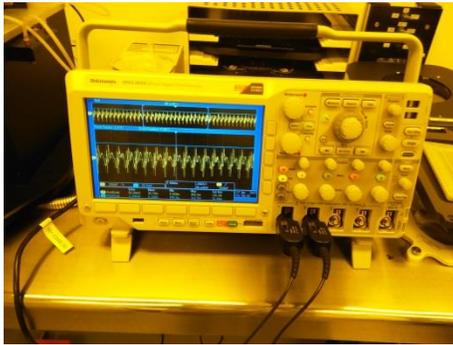
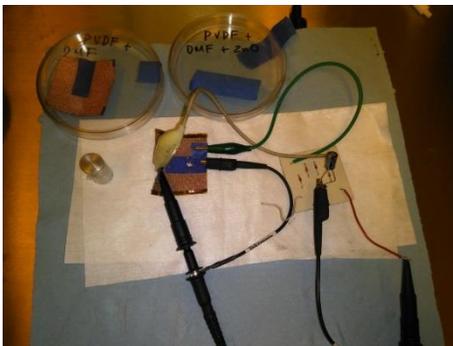


Figura 32. Respuesta de salida del circuito cosechador de energía.

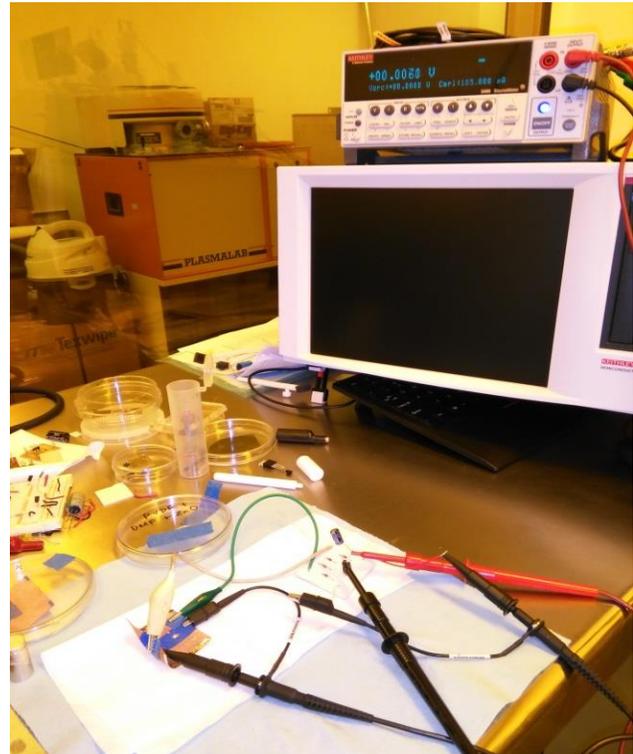
Una vez que se probó el funcionamiento del circuito, se procedió a conectar el dispositivo generador de energía a la entrada del circuito, conectando la entrada y salida de voltaje a un osciloscopio con la finalidad de monitorear ambas señales. En la figura 33 se observa el circuito completo para realizar las mediciones eléctricas.



(a) *Medición con el osciloscopio.*



(b) *Conexión de la película de PVDF con el circuito cosechador de energía.*



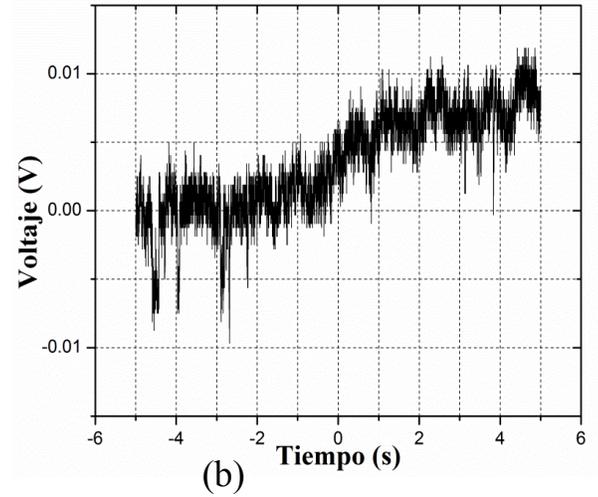
(c) *Medición con la fuente Keithley.*

Figura 33. *Equipos para la medición eléctrica de la película de PVDF. (a) Medición con el osciloscopio. (b) Conexión de la película de PVDF con el circuito cosechador de energía. (c) Medición con la fuente Keithley.*

En la figura 34 se observa la señal de entrada del circuito, línea amarilla de la figura 34(a), proveniente del dispositivo generador de energía, la línea azul de la figura 34(a) indica la señal de salida del circuito, en otras palabras, representa al capacitor cargado completamente. Fue posible observar como el capacitor se fue cargando conforme se generaban los pulsos de voltaje provenientes de la deformación del PVDF, esto se observa en la figura 34(b).



(a)



(b)

Figura 34. Mediciones eléctricas del circuito cosechador a) voltaje de entrada generado por el PVDF (línea amarilla) y voltaje almacenado en el capacitor (línea azul) b) almacenamiento de voltaje en el capacitor.

CAPÍTULO V CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSIONES

Mediante el trabajo realizado se obtuvieron los prototipos de los dispositivos propuestos en el objetivo general del proyecto, y a continuación se describe el resultado para los objetivos específicos.

- La preparación y el depósito de las capas de PVDF son procesos realmente sencillos, que requieren de equipos convencionales de fabricación, lo cual abarata los costos de manufactura de películas de PVDF.
- La caracterización estructural por rayos X realizada sobre las películas de PVDF en función de la temperatura de mezclado, mostraron la presencia de la fase beta “ β ” alrededor de un ángulo de difracción de 20° , sin embargo, destaca un pico con mayor intensidad y bien definido a 140°C , por lo cual estimamos que es la temperatura óptima para la fabricación de los dispositivos generadores de energía.
- La incorporación de nanopartículas de ZnO en las películas de PVDF estimaba optimizar la fase β del polímero PVDF, sin embargo, la comparación de los espectros de rayos X de las películas de PVDF y de PVDF con nanopartículas de ZnO, no reflejaron dicha hipótesis, por el contrario la intensidad de los picos que describen la fase β se redujo, no obstante los picos de difracción que describe la presencia de las nanopartículas de ZnO, son muy claros, de esta manera asegura la presencia de un material piezoeléctrico extra, lo que se traduciría en una contribución a la respuesta en la señal eléctrica.
- La caracterización por espectroscopia Raman de las películas de PVDF a diferentes temperaturas, demostró que el material está orientado mayormente a la fase β y por minoría a la fase α y γ ; lo cual favorece a la optimización en el efecto piezoeléctrico. Al realizar el estudio comparativo entre películas de PVDF y de PVDF con nanopartículas de ZnO por espectroscopia Raman, se observaron las tres fases α , β y γ en ambas películas; sin embargo la película que contiene nanopartículas exhibe otros picos pertenecientes al ZnO, lo cual asegura la obtención de más material piezoeléctrico y una posible mejora en el efecto piezoeléctrico.

- El sustrato textil del poliéster es compatible al polímero de PVDF, principalmente porque ambos son flexibles y termoplásticos. Además de que se utilizaron estos sustratos textiles debido a que la aplicación final que se le quiere dar al dispositivo generador de energía, es su empleo en la industria del vestido en áreas específicas para aprovechar los movimientos del cuerpo.
- Se depositaron contactos metálicos de cobre de 500 nm de espesor por medio de la técnica de pulverización catódica para la realización de las mediciones eléctricas de los dispositivos generadores de energía.
- Las mediciones eléctricas realizadas sobre los dispositivos generadores de energía, mostrando picos de voltaje generados en un rango de 100 mV y 150 mV para la películas de PVDF y pulsos de voltaje de 250 mV y 300 mV a partir de películas de PVDF con nanopartículas de ZnO, con una frecuencia aproximada de 4 Hz en ambos casos.
- El trabajo realizado comprobó la posibilidad de fabricar una fuente de generación de energía alternativa y además la posibilidad de almacenar la energía generada a través de un circuito cosechador a partir de componentes electrónicos comerciales.

5.2 PERSPECTIVAS

- Los objetivos logrados en este trabajo de tesis, permitirá cumplir con la aplicación de almacenar energía aprovechando los movimientos del cuerpo. La continuación de este trabajo es integrar en un circuito sub-micrométrico y superficial, la etapa de generación con la etapa de almacenamiento de energía mediante un circuito completamente flexible a partir de materiales poliméricos, asegurando de esta manera la posibilidad de localizarlo en áreas específicas dentro de la industria del vestido donde se pueda deformar el PVDF de manera eficiente para generar energía.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Walter Heywang, Karl Lubitz, Wolfram Wersin, PIEZOELECTRICITY EVOLUTION AND FUTURE OF A TECHNOLOGY, Germany. Springer
- [2] Donald R. Askeland, CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES, 4ta edición, University of Missouri-Rolla, Emiritus, 2003, Thomson.
- [3] <http://es.scribd.com/doc/243751915/ENERGIA-PIEZOELECTRICA-pdf>
- [4] Miguel Cúpich Rodríguez, Fernando J. Elizondo Garza, ACTUADORES PIEZOELÉCTRICOS, Vol. III, N° 6, 2000.
- [5] Carolina Nohemí Salgado, Alejandra Lugo Rangel, ENERGÍA ELÉCTRICA PRODUCIDA POR DISPOSITIVOS PIEZOELÉCTRICOS, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.
- [6] Dave Change, INTRODUCTION TO PIEZOELECTRIC SENSORS, 2012.
- [7] MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS, Boletín N° 3, Fundación Española para La Ciencia y la Tecnología (FECYT), España, 2010.
- [8] Wen Hui Duan 1, Quan Wang 2, and Ser Tong Quek 3, APPLICATIONS OF PIEZOELECTRIC MATERIALS IN STRUCTURAL HEALTH MONITORING AND REPAIR, Australia 1, Canadá 2, Singapore 3 , 2010.
- [9] <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/08/polifluoruro-de-vinilideno-pvdf.html>
- [10] Tim R. Dargaville, Mathias C. Celina, Julie M. Elliott, Pavel M. Chaplya, Gary D. Jones, Daniel M. Mowery, Roger A. Assink, Roger L. Clough, Jeffrey W. Martin, CHARACTERIZATION, PERFORMANCE AND OPTIMIZATION OF PVDF AS A PIEZOELECTRIC FILM FOR ADVANCED SPACE MIRROR CONCEPTS, California, 2005.

- [11] Hyungoo Lee, Rodrigo Cooper, Ke Wang, Hong Liang, NANO-SCALE CHARACTERIZATION OF A PIEZOELECTRIC POLYMER (POLYVINYLIDENE DIFLUORIDE, PVDF), USA, Texas, 2008.
- [12] Carlos Montero Escribano, NUEVOS MATERIALES NANOCOMPUESTOS DE PVDF Y NANOPARTICULAS DE TITANATO DE BARIO, España, 2012.
- [13] Arenas Concepción, Rangel Domingo, M Castaño Victor, Loa Erika, Vega Marina, SENSORES PIEZOELÉCTRICOS DE FLUORURO DE POLIVINILIDENO MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE SILICE PARA APLICACIONES EN MEMS, SUPERFICIES Y VACÍO, 2010, 23 (3), 20-25.
- [14] S.Satapathy, P. K. Gupta, Santosh Pawar, K. B. R. Varma, CRYSTALLIZATION OF β -PHASE PVDF FILMS USING DIMETHYL SULFOXIDE (DMSO) SOLVENT AND A SUITABLE ANNEALING CONDIOTION, India
- [15] Roberto Carlos Ambrosio Lázaro, DESARROLLO DE MICRO-GENERADORES DE POTENCIA BASADOS EN COSECHADORES DE ENERGÍA MEMS Y MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS: UNA FUENTE DE ENERGÍA ALTERNATIVA PARA DISPOSITIVOS PORTÁTILES, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.
- [16] E. J. Andrade Campo, H. Aristizabal, J. E. Rodríguez-Páez, SÍNTESIS DEL ZnO CON MORFOLOGÍA ACICULAR POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA (MPC) Y SU USO COO REFUERZO DE ELASTÓMEROS, Colombia, 2006.
- [17] C. Bojorge, H. Cánepa, G. Cuellar Murillo, E. Heredia, N. Walsøe de Reca, FORMACIÓN DE NANOHILOS DE ZnO A TRAVÉS DE UN MÉTODO DE DOS ETAPAS UTILIZANDO DISTINTAS SOLUCIONES PRECURSORAS.
- [18] Xudong Wang, DISPOSITIVO HÍBRIDO SOLAR-PIEZOELÉCTRIC Technology Review, EUA.

- [19] Salvador Alcántara I., B Susana Soto C., Antonio Ortega J., PELÍCULAS DE ZnO PIEZOELÉCTRICAS DEPOSITADAS POR SPRAY PIROLISIS, 2008
- [20] Paul D. Mitcheson, ENERGY HARVESTING FROM HUMAN AND MACHINE MOTION FOR WIRELESS ELECTRONIC DEVICES, Vol. 96. No. 9. 2008.
- [21] <http://ex-sheffield.org/soloparaingenierosnet/2014/02/15/cosecha-de-energia/>
- [22] Zhong Lin Wang, Wenzhuo Wu, NANOTECHNOLOGY-ENABLED ENERGY HARVESTING SELF POWERED MICRO-/NANOSYSTEMS, 2012.
- [23] Rincon Jara R. I., Ambrosio R., Jimenez A., Torres R., MODELADO ANALÍTICO DE UN CIRCUITO MICRO GENERADOR DE POTENCIA BASADO EN TECNOLOGÍA MEMS Y MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS, *Cd. Juárez, Chihuahua, México, 24 de mayo de 2012.*
- [24] R. Sood,, B. Jeon, Jeong S., G. Kim., PIEZOELECTRIC MICRO POWER GENERATOR FOR ENERGY HARVESTING, Massachusetts Institute of Technology Cambridge.
- [25] Marc J. Madou, MICROFABRICATION AND NANOTECHNOLOGY, Tercera edición, Boca Raton, Londres y Nueva York, CRC Press, Vol. 1, 2011, 641.
- [26] R. P.Vijayakumar, V. Khakhar Devang, Misra Ashok, STUDIES ON α TO β PHASE TRANSFORMATIONS IN MECHANICALLY DEFORMED PDVF FILMS, *Applied Polymer*, 2010, 117 (6), 3491-3497.
- [27] Yu Shansheng, Zheng Weitao, Yu Wenxue, Zhang Yujie, Jiang Qing, Zhao Zhudi, FORMATION MECHANISM OF β -PHASE IN PVDF/CNT COMPOSITE PREPARED BY THE SONICATION METHOD, *MACROMOLECULES*, 2009, 42 (22), 8870-8874.
- [28] V. Ostaševičius, I. Milašauskaitė, R. Daukševičius, V. Baltrušaitis, V. Grigaliūnas, I. Prosyčevs, EXPERIMENTAL CHARACTERIZATION OF MATERIAL STRUCTURE OF PIEZOELECTRIC PVDF POLYMER, *Mechanika*, 2010, 86 (6), 78.

- [29] Dinesh Singh Rana, D. K. Chaturvedi, J. K. Quamara, Morphology, CRYSTALLINE STRUCTURE AND CHEMICAL PROPERTIES OF 100 MeV AG-ION BEAM IRRADIATED POLYVINYLIDENE FLUORIDE (PVDF) THIN FILM, Optoelectronics and advanced materials, 2009,11 (5), 705 – 712.
- [30] S. Satapathy, Santosh Pawar, P. K. Gupta, K. B. R. Varma, EFFECT OF ANNEALING ON PHASE TRANSITION IN POLY(VINYLIDENE FLUORIDE) FILMS PREPARED USING POLAR SOLVENT, Bulletin of Materials Science, 2011, 34 (4), 727-733.
- [31] J. Jones, L. Zhu, N. Tolk, R. Mu, INVESTIGATION OF FERROELECTRIC PROPERTIES AND STRUCTURAL RELAXATION DYNAMICS OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE THIN FILM VIA SECOND HARMONIC GENERATION, 2013, 103 (7), 072901.
- [32] Gwang Ho Kim, Soon Man Hong, Yongsok Seo, PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF POLY(VINYLIDENE FLUORIDE) AND CARBON NANOTUBE BLENDS: β -PHASE DEVELOPMENT, 2009, 11 (44),10506-10512.
- [33] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, Ramin Yousefi, X-RAY ANALYSIS OF ZnO NANOPARTICLES BY WILLIAMSON-HALL AND SIZE-STRAIN PLOT METHODS, Solid State Science, 2011, 13 (1), 251-256
- [34] Harish Kumar Yadav, Vinay Gupta, K. Sreenivas, S.P. Singh, B. Sundarakannan, R.S. Katiyar, LOW FREQUENCY RAMAN SCATTERING FROM ACOUSTIC PHONONS CONFINED IN ZnO NANOPARTICLES, Physical Review Letters, 2006, 97, 085502.
- [35] J.B. Wang, G. J. Huang, X. L. Zhong, L.Z. Sun, Y. C. Zhou, E. H. Liu, RAMAN SCATTERING AND HIGH TEMPERATURE FERROMAGNETISM OF MN-DOPED ZnO NANOPARTICLES, Applied Physics Letters, 2006, 88, 252502.
- [36] Munguía Cervantes Jacobo, ETUDE PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COUCHES NANOMETRIQUES DE Si CONTRAINT, Lyon, Francia, Institut National des Sciences Appliquées, Institut des Nanotechnologies de Lyon, 2008, 149.

- [37] S. Lanceros-Méndez, J. F. Mano, A. M. Costa, V. H. Schmidt, FTIR AND DSC STUDIES OF MECHANICALLY DEFORMED β -PVDF FILMS, *Macromolecular Science, Part B Physics*, 2001, 40 (3&4), 517-527.
- [38] V. Ostaševičiu, I. Milašauskaitė, R. Daukševičius, V. Baltrušaitis, V. Grigaliūnas, I. Prosyčėvas, EXPERIMENTAL CHARACTERIZATION OF MATERIAL STRUCTURE OF PIEZOELECTRIC PVDF POLYMER, *Mechanika*, 2010, 86 (6), 78.
- [39] R. P. Vijayakumar, V. Khakhar Devang, Misra Ashok, STUDIES ON α TO β PHASE TRANSFORMATIONS IN MECHANICALLY DEFORMED PVDF FILMS, *Wiley*, 2010, 117 (6), 3491- 3497.
- [40] Dipankar Mandal, Karsten Henkel, Dieter Schmeißer, THE ELECTROACTIVE β -PHASE FORMATION IN POLY(VINYLDENE FLUORIDE) BY GOLD NANOPARTICLES DOPING, *Materials Letters*, 2012, 73, 223- 125.
- [41] P. Nallasamy, S. Mohan, VIBRATIONAL SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF FORM II POLY(VINYLDENE FLUORIDE), *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 2005, 43 (11), 821 827.
- [42] D. Yang Richard, S. Tripathy, Yuntao Li, Hung-Jue Sue, PHOTOLUMINESCENCE AND MICRORAMAN SACATTERING IN ZnO NANOPARTICLES: THE INFLUENCE OF ACETATE ADSORPTION, *Chemical Physics Letters*, 2005, 411(1-3), 150-154.
- [43] S. Musića, Đ. Dragčevića, S. Popovićb, M. Ivanda, PRECIPITATION OF ZnO PARTICLES AND THEIR PROPERTIES, *Materials Letters*, 2005, 59(19-20), 2388-2393
- [44] R.Y. Sato-Berrú, A. Vázquez-Olmos, A. L. Fernández-Osorio, Sotres-Martínez, MICRORAMAN INVETIGATION OF TRANSITION-METAL-DOPED ZnO NANOPARTICLES, *Jornal of Raman Spectroscopy*, 2007, 38 (9), 1073-1076
- [45] Van Son Nguyen, Laurent Badie, Emmanuel Lamouroux, Brice Vincent, Fabrice Domingues Dos Santos, Maëlen Aufray, Yves Fort, Didier Rouxel, NANOCOMPOSITE PIEZOELECTRIC FILMS OF P(VDF-TrFE)/LiNbO₃, *Applied Polymer Science*, 2012, 129 (1), 391-396.

- [46] Rainer Behrisch, Wolfgang Eckstein, SPUTTERING BY PARTICLE BOMBARDMENT, Berlin, Springer, 1981, 507.
- [47] Kwi-Il Park , Minbaek Lee , Ying Liu , San Moon , Geon-Tae Hwang , Guang Zhu, Ji Eun Kim, Sang Ouk Kim, Do Kyung Kim, Zhong Lin Wang, Keon Jae Lee, FLEXIBLE NANOCOMPOSITE GENERATOR MADE OF BaTiO₃ NANOPARTICLES AND GRAPHITIC CARBONS, Advanced Materials, 2012, 24 (22), 2999-3004.
- [48] Yi Qi, Michael C. McAlpine, NANOTECHNOLOGY-ENABLED FLEXIBLE AND BIOCOMPATIBLE ENERGY HARVESTING, Energy & Environmental Science, 2010, 3(9), 1275-1285.
- [49] http://pdf.datasheetcatalog.net/datasheet/philips/1N914_3.pdf