



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIERREZ

REPORTE FINAL DE RESIDENCIA

“Microgeneradores de electricidad a base de nanorodillos de ZnO y rGO sobre sustratos flexible de PET.”

PRESENTADO POR:

JEAN CARLOS MORALES ORTIZ

CARRERA:

INGENIERÍA QUÍMICA

ASESORES:

Ing. Amín Rodríguez Meneses

Dr. Arxel De León Santillán

Dr. Carlos Gallardo Vega

REVISORES:

IQ. Roció Farrera Alcázar

Ing. Jorge Armando Gómez Salinas

AGRADECIMIENTOS

Gracias a todas las personas que de alguna forma estuvieron cerca de mi apoyándome a la realización de este proyecto.

Al Dr. Arxel de León y el Dr. Carlos Gallardo por la dirección, el apoyo y por orientarme de manera clara durante la realización de este proyecto.

Al Ing. Amín por asesorarme en la realización de este proyecto.

A mis padres Francisco Rafael e Irma, por los valores que me inculcaron, el amor y el apoyo que siempre me dieron, gracias por siempre alentarme a alcanzar mis metas.

A mis hermanos Rafael, Asisclo, Dalila y Olga. Gracias por todos los momentos de diversión que hemos pasados y estar conmigo en momentos difíciles.

A mi tío David y primo Rusty, por el apoyo, el cariño y hacerme saber que siempre puedo contar con ellos.

A Jessi, por su cariño, comprensión y compañía, por estar siempre conmigo y sacarme muchas sonrisas, gracias por ser mi mejor amiga.

Gracias a LANIAUTO por su apoyo para llevar a cabo el proyecto CONACYT-294030.

1 RESUMEN

En el presente trabajo se reporta las actividades en el proyecto que lleva por nombre Microgeneradores de electricidad a base de nanorodillos de ZnO y rGO sobre sustratos flexible de PET, estas son: síntesis y el estudio de nanoestructuras de óxido de zinc llamados nanorodillos y nanopartículas a partir de un metal noble como lo es la plata, posteriormente se realizó una funcionalización entre los nanorodillos y las nanopartículas, así estudiar que grupo interactuaba con los nanorodillos y la plata al llevar a cabo la funcionalización, también se realizó la síntesis y reducción de óxido de grafeno, todo esto para el desarrollo de un microgenerador de energía eléctrica. Las nanoestructuras de óxido de zinc (nanorodillos) se obtuvieron por medio de síntesis hidrotérmica, partiendo de una sal precursora como lo es el acetato de zinc mezclado de una acuosa. Las nanopartículas de plata se obtuvieron por medio de una síntesis coloidal vía química húmeda utilizando dos agentes reductores para entender el mecanismo de interacción entre nanopartículas y los agentes. La caracterización tanto de nanorodillos de ZnO, nanopartículas, así como la funcionalización entre estos dos, por medio de espectroscopia de UV-Vis y difracción de rayos X (DPX). Microscopia óptica, TEM (Microscopia electrónica de transmisión) para determinar un tamaño promedio de, nanorodillos, nanopartículas y funcionalizado. Mediante el análisis termo gravimétrico, se estudió las propiedades de degradación de los diferentes materiales usados para llevar a cabo la fabricación del dispositivo. Mediante la espectroscopia electrónica de rayos X (XPS) se obtuvo los componentes y los porcentajes de estos en las síntesis realizadas. Finalmente se llevaron a cabo la fabricación de las películas de cada uno de los materiales con los que estará conformado el microgenerador eléctrico mediante auto ensamblaje, para formar películas de estos materiales sobre un sustrato flexible de PET que a su vez tendrá una capa de óxido de indio y estaño sobre este.

INDICE	
AGRADECIMIENTOS.....	2
1 RESUMEN.....	1
Índice de ilustraciones	5
2 INTRODUCCION.....	8
3 DESCRIPCIÓN DE LA EMPRESA U ORGANIZACIÓN Y DEL PUESTO O ÁREA DEL TRABAJO EL ESTUDIANTE.....	9
3.1 Macrolocalización de la empresa.....	10
3.2 Micro localización de la empresa	11
4 PROBLEMAS A RESOLVER, PRIORIZÁNDOLOS	13
5 OBJETIVOS	14
5.1 Objetivo general	14
5.1.1 Objetivos específicos.....	14
6 JUSTIFICACIÓN.....	14
7 MARCO TEÓRICO	16
7.1 óxido de zinc.....	16
7.1.1 Óxido de zinc.....	16
7.1.2 Características.....	17
7.1.3 Propiedades químicas	17
7.1.4	17
7.1.5 Síntesis de nanoestructuras de ZnO.....	19
7.1.6 Métodos de síntesis.....	21
7.1.7 Morfología	24
7.1.8 crecimiento de las estructuras	25
7.1.9 Estructura cristalina, nucleación y crecimiento de los nanorodillos de ZnO	26
7.1.10 Aplicaciones del ZnO.....	29
7.2 Nanopartículas de plata (AgNPs).....	30
7.2.1 Nanopartículas	30
7.2.2 Clasificación de nanopartículas	31
7.2.3 Propiedades de las nanopartículas de plata	32
7.2.4 Métodos de síntesis.....	32
7.3 Grafeno	37
7.3.1 Propiedades y características de Grafeno	38
7.3.2 Métodos de obtención del grafeno.....	40
7.4 Óxido de grafeno.....	43

7.4.1	<i>Estructura de GO</i>	44
7.4.2	<i>Propiedades del GO</i>	44
7.4.3	<i>Métodos de obtención de GO</i>	45
7.4.4	<i>Aplicaciones de GO</i>	47
7.5	<i>Oxido de grafeno reducido (rGO)</i>	47
7.5.1	<i>Métodos de obtención del rGO</i>	48
7.5.2	<i>Aplicaciones del grafeno</i>	48
7.6	<i>Microgeneradores de energía</i>	48
7.6.1	<i>Microgenerador</i>	48
7.6.2	<i>Tipos de Microgeneradores de energía</i>	49
7.7	<i>Estado del arte</i>	57
7.7.1	<i>Estudio Experimental en Nanogenerator basado en ZnO Flexible usando el contacto de Schottky para la energía aplicaciones de cosecha</i>	59
7.7.2	<i>Microfibra de polipropileno piezoeléctrica mejorada con óxido de zinc para la recolección mecánica de energía en un nanogenerador</i>	60
8	PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS	61
8.1	<i>Reactivos y materiales</i>	61
8.1.1	<i>preparación de los nanorodillos de ZnO</i>	61
8.1.2	<i>Síntesis de nanorodillos vía solvotermal</i>	61
8.2	<i>Síntesis de nanopartículas plata</i>	62
8.2.1	<i>Síntesis vía reducción química</i>	62
8.3	<i>Funcionalización de los nanorodillos con las nanoparticulas</i>	63
8.4	<i>Síntesis de óxido de grafeno</i>	64
8.5	<i>Elaboración de películas por medio de autoensamblaje</i>	65
8.6	<i>Reducción del óxido de grafeno</i>	66
8.7	<i>Dispersión de sulfuro de molibdeno</i>	68
8.8	<i>Caracterización espectroscópica</i>	68
8.8.1	<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	68
8.9	<i>Caracterización estructural</i>	69
8.9.1	<i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	69
8.9.2	<i>Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS)</i>	70
8.10	<i>Caracterización morfológica</i>	70
8.11	<i>Caracterización termo gravimétrica</i>	72
8.11.1	<i>Análisis termo gravimétrico</i>	72
9	RESULTADOS	73
9.1	<i>Resultados y Discusión</i>	73

9.1.1	<i>Espectros de UV-Vis.....</i>	73
9.1.2	<i>Difracción de rayos X (DRX).....</i>	74
9.1.3	<i>Microscopia electrónica de barrido (TEM).....</i>	74
9.1.4	<i>Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS).....</i>	76
9.2	<i>Nanopartículas de plata</i>	77
9.2.1	<i>Absorbancia UV-Vis.....</i>	77
9.2.2	<i>Microscopia de barrido (TEM).....</i>	78
9.2.3	<i>Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS).....</i>	81
9.3	<i>Funcionalizado nanorodillos de ZnO-AgNPs1.....</i>	82
9.3.1	<i>Espectroscopia a UV-Vis</i>	82
9.3.2	<i>Microscopia electrónica de barrido (TEM).....</i>	84
9.3.3	<i>Distribución de tamaño en el funcionalizado</i>	87
9.3.4	<i>Mapeo</i>	88
9.3.5	<i>Análisis termo gravimétrico (TGA)</i>	89
9.3.6	<i>Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS).....</i>	91
9.3.7	<i>Reducción de GO a rGO</i>	95
10	<i>ACTIVIDADES SOCIALES REALIZADAS EN LA EMPRESA U ORGANIZACIÓN.....</i>	96
11	<i>Conclusiones.....</i>	97
12	<i>COMPETENCIAS DESARROLLADAS Y/O APLICADAS.....</i>	98
13	<i>BIBLIOGRAFÍAS.....</i>	99

Índice de ilustraciones

<i>Figura 4. 1 logo del CIQA</i>	<i>9</i>
<i>Figura 4. 2 Logo de la LANIAUTO.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 4. 3 Localización del estado de Chiapas en la republica mexicana.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 4. 4 Localización de saltillo en el estado de Coahuila.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 4. 5 Localización del CIQA en la ciudad de saltillo</i>	<i>12</i>
<i>Figura 7. 1 Estructuras cristalinas de ZnO: a) sal de roca cúbica, b) blenda de zinc cúbica y c) wurzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y negras representan átomos de Zn y las blancas O2.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 7. 2 Óxido de zinc en polvo</i>	<i>17</i>
<i>Figura 7. 3 Tipo de nanoestructuras que puede tener el ZnO</i>	<i>20</i>
<i>Figura 7. 4 Morfología de nanocompuestos de óxido de zinc, a) Estructura de nanocinturones, b) nanopartículas o nanocubos ZnO, c) nanoflores, d) nonorodillos o nanorods.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 7. 5 Morfologías de crecimiento de nanoestructuras de ZnO</i>	<i>26</i>
<i>Figura 7. 6 Vista expandida de la superficie del plano (0001) de un nanorodillos de ZnO</i>	<i>26</i>
<i>Figura 7. 7 Morfología obtenida mediante la incorporación de algunos adictivos</i>	<i>27</i>
<i>Figura 7. 8 Diagrama de estabilidad de fase para ZnO(s) a 25 °C. Las líneas punteadas representan el equilibrio entre las especies de Zinc y el ZnO(s).....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 7. 9 crecimiento del ZnO en sustancias alcalinas.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 7. 10 Diluciones de NPs de plata con diferentes radios.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 7. 11 Clasificación de nanopartículas según sus dimensiones.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 7. 12 Formación de AgNPs etapas nucleación, crecimiento y NP recubierta con estabilizante.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 7. 13 Síntesis verde de AgNPs</i>	<i>35</i>
<i>Figura 7. 14 Proceso de síntesis verde de nanoparticulas de plata.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 7. 15 Estructuras derivadas del grafeno.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 7. 16 Esquema de la aplicación de un microscopio de fuerza atómica sobre una lámina de grafeno.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 7. 17 Obtención de grafeno mediante creciente sobre SiC.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 7. 18 Esquema de las diferentes vías para obtener láminas de grafeno apartar de nanotubos de carbono. a) ruta química, b) intercalación –exfoliación c) método catalítico, d) método físico-químico, e) método eléctrico.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 7. 19 Estructural de GO modelo de Lerf-Klinoswski.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 7. 20 Modelo estructural de GO (derecha) y rGO (izquierda)</i>	<i>48</i>
<i>Figura 7. 21 Efecto piezoeléctrico directo e inverso.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 7. 22 Estructura cubica elemental de celda del PZT a) por encima de la temperatura de Curie b) por debajo de la temperatura de Curie.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 7. 23 Proceso de polarización: (a) antes de la polarización los dominios en forma aleatoria;(b) durante la polarización aplicando un gran campo eléctrico; (c) después de la polarización quitando el campo la polarización permanece.</i>	<i>52</i>

Figura 7. 24 Esquema de recolector de energía de vibración piezoeléctrico	53
Figura 7. 25 Esquema de la geometría y composición tipo viga	53
Figura 7. 26 Esquema de tipos de conexiones de la viga	54
Figura 7. 27 Esquema de un dispositivo tipo sándwich.....	55
Figura 7. 28 Comportamiento de un par de discos piezoeléctricos conectados en serie con la polaridad longitudinal invertida. Las flechas representan la dirección de la polarización de los discos piezoeléctricos y los signos + y – los electrodos	56
Figura 7. 29 Esquema de un dispositivo tipo pila.....	57
Figura 7. 30 Esquema de (a) una configuración por capas del cosechador piezoeléctrico a base de polímero flexible (izquierda) y foto de la muestra (derecha); (b) Configuración vibratoria combinada hecha en laboratorio y curva cíclica probador (1 — viga, 2 — muestra bajo prueba, 3 — detector de peso, 4 — timón doblando la viga, 5 — electromotor activando el timón); (c) configuración de muestra en condiciones de curvatura estática con un cierto radio de curvatura.....	58
Figura 7. 31 Diagrama esquemático del dispositivo nanogenerador basado en NR de ZnO (a) y Cosechadora de energía fabricada (b).....	59
Figura 7. 32 (a) Los esquemas y (b) el prototipo del sistema TENG basado en la estera no tejida de microfibras ZnO / PP, (c) la imagen del microscopio óptico de la microfibras PP recubierta con ZnO, (d) la vista superior y (e) la vista lateral de la ZnO microfibras recubierta de PP.	60
Figura 8. 1 Esquema de la síntesis de los nanorodillos de ZnO	62
Figura 8. 2 Esquema de la síntesis de nanopartículas de plata	63
Figura 8. 3 Esquema de la síntesis del funcionalizado nanorodillos-AgNPs	64
Figura 8. 4 Representación de la estructura del funcionalizado	64
Figura 8. 5 Esquema de la síntesis del grafeno.....	65
Figura 8. 6 esquema de la adición del GO a la capa de ITO por autoensamblaje	66
Figura 8. 7 Equema del proceso de formación de la capa y de la reducción del GO.....	67
Figura 8. 8 Películas elaboradas.....	67
Figura 8. 9 Esquema de la dispersión del MoS₂	68
Figura 8. 10 Equipo usado para caracterizar UV-VIS	69
Figura 8. 11 Equipo usado para caracterizar vía DRX.....	69
Figura 8. 12 Equipo usado para caracterizar vía XPS	70
Figura 8. 13 Equipo usado para caracterizar vía TEM Y STEM.....	71
Figura 9. 1 Espectro UV-Vis de nanorodillos de ZnO.....	73
Figura 9. 2 Difracción de Rayos X del ZnO	74
Figura 9. 3 Micrografías TEM nanorodillos de ZnO.....	75
Figura 9. 4 Distribución de tamaño de los nanorodillos de ZnO obtenidos por síntesis solvotermal.	75
Figura 9. 5 XPS nanorodillos de ZnO	76

Figura 9. 6 Espectro UV-Vis de AgNPs estabilizada con 4-aminofenol (arriba) y 4-aminotiofenol (abajo)	78
Figura 9. 7 Micrografía de nanoparticulas de plata con 4-aminofenol como agente estabilizante.....	79
Figura 9. 8 Distribución de tamaño de las AgNPs con 4-aminofenol como agente estabilizante	79
Figura 9. 9 Micrografía Micrografía de nanoparticulas de plata con.....	80
Figura 9. 10 Distribución de tamaño de las AgNPs con 4-aminotiofenol como agente estabilizante.....	81
Figura 9. 11 XPS AgNPs con 4 Aminofenol como pasivante.....	82
Figura 9. 12 UV-Vis comparación AgNPs, ZnO, AgNPs-ZnO con 4-aminofenol como agente estabilizante	83
Figura 9. 13 UV-Vis comparación AgNPs, ZnO, AgNPs-ZnO con 4-aminotiofenol como agente estabilizante	84
Figura 9. 14 Microscopia TEM nanorodillos-AgNPs con 4-aminofenol como estabilizante.....	84
Figura 9. 15 Microscopia HR-TEM aplicación del campo oscuro.....	85
Figura 9. 16 Microscopia TEM nanorodillos-AgNPs con 4-aminotiofenol como estabilizante.....	86
Figura 9. 17 microscopia HR-TEM.....	87
Figura 9. 18Distribuciones de longitud y diámetro de los nanorodillos de ZnO..	87
Figura 9. 19 Distribución de tamaño de AgNPs.....	88
Figura 9. 20 Mapeo del funcionalizado por microscopia electronica de transmision de barrido.....	89
Figura 9. 21 Analisis termo gravimetrico de los materiales usados para hacer el microgenerador	90
Figura 9. 22 Analisis termo gravimetrico de nanorodillos de ZnO y el funcionalizado.....	91
Figura 9. 23 XPS Funcionalizado ZnO-AgNPs con 4-aminofenol como agente estabilizante.....	92
Figura 9. 24 Espectro XPs alta resolución deconvulsionado correspondiente al carbono en el funcionalizado.....	93
Figura 9. 25 Espectro XPs alta resolución deconvulsionado correspondiente al oxígeno en el funcionalizado	94
Figura 9. 26 Espectro XPs alta resolución deconvulsionado correspondiente al zinc en el funcionalizado.....	94
Figura 9. 27 espectroscopia UV-Vis de GO a rGO	95

2 INTRODUCCION

Frente al cambio climático de hoy en día y en la búsqueda de satisfacer la demanda de una sociedad cada vez más exigente de energía, los dispositivos recolectores de energía basados en sistemas micro-electro-mecánicos (Microgeneradores); son una alternativa limpia y viable al uso de baterías convencionales, ya que eliminan el reemplazo y su recarga periódica, ofreciendo una gran versatilidad y un menor tamaño de estos dispositivos.

En la actualidad existen dispositivos de este tipo comercializados por algunas empresas, con aplicaciones muy variadas, aunque su utilización está, por lo general, más centrada en la experimentación y análisis de sus posibilidades. Por otro lado, el aumento de aparatos de bajo consumo, generalmente portátiles, se ha producido en gran medida gracias a su pequeño tamaño, peso, portabilidad y bajo coste entre otras características. Esto confiere un amplio abanico de posibilidades de integración para estos pequeños generadores.

Este proyecto se centra en el estudio de un microgenerador eléctrico para aplicaciones de bajo consumo, con la capacidad de aprovechar energías de diferente índole y transformarla en electricidad de muy baja potencia, generalmente del orden de micro vatios, a base nanorodillos de óxido de zinc como material piezoeléctrico debido a sus propiedades: la alta piezoelectricidad (26,7 pm/v), la transparencia óptica y la síntesis amigable mediante procesos químicos (vía hidrotermal). Los nanorodillos funcionalizados con nanopartículas de plata permiten aumentar la corriente eléctrica que se generara a partir de vibraciones mecánicas, usando el óxido de grafeno como material dieléctrico sobre un sustrato de PET que llevara una capa de ITO (óxido de indio y estaño).

3 DESCRIPCIÓN DE LA EMPRESA U ORGANIZACIÓN Y DEL PUESTO O ÁREA DEL TRABAJO EL ESTUDIANTE

El Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) es un organismo descentralizado, perteneciente al Sistema de Centros Públicos de Investigación del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología que tiene por objetivo realizar actividades de investigación científica básica y aplicada, desarrollo experimental, innovación tecnológica y formación especializada de capital humano de alto nivel en los campos de la química, los polímeros, los materiales avanzados, la biotecnología, el medio ambiente, los recursos naturales y demás disciplinas afines. ubicado en la ciudad de Saltillo, el CIQA se constituye como el centro más integrado y avanzado del país, que provee a diferentes sectores e industrias que utilizan plásticos, de especialistas, maestros y doctores altamente calificados, así como de investigación para generar conocimiento, desarrollo de nuevas tecnologías, y servicios de análisis y laboratorio.



Figura 3. 1 logo del CIQA.

Este proyecto fue parte de una investigación por parte del laboratorio nacional en innovación y desarrollo de materiales ligeros para la industria automotriz (LANIAUTO), el estudiante fue asignado en el área de materiales avanzados y desempeño sus funciones en el laboratorio de microbiología donde llevo a cabo su investigación



Figura 3. 2 Logo de la LANIAUTO.

3.1 Organigrama de la empresa

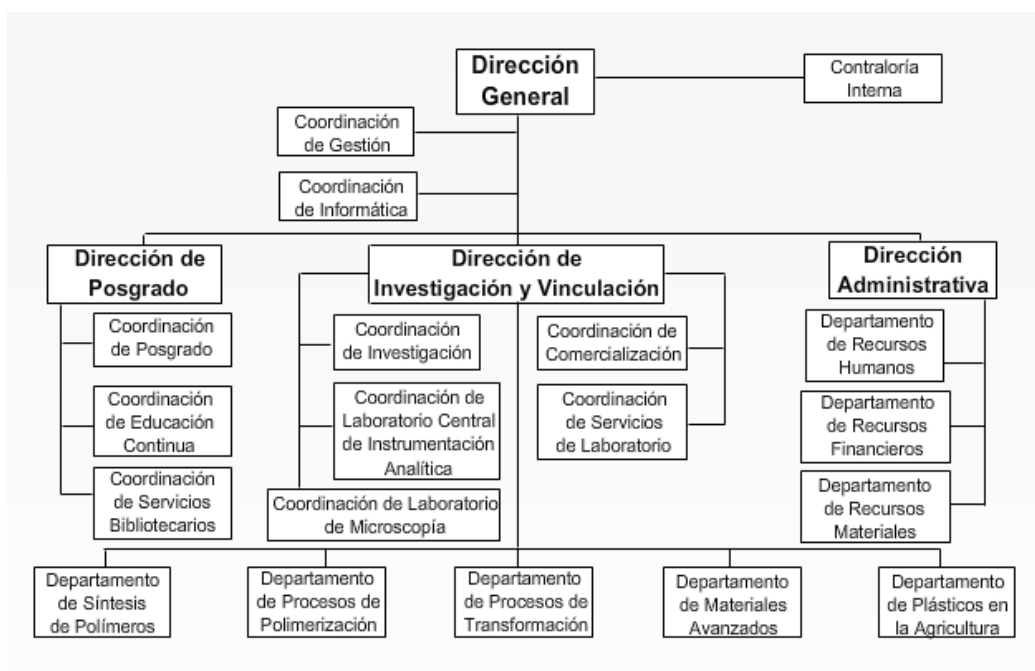


Figura 3. 3 Organigrama de CIQA.

3.2 Macro localización de la empresa

El centro de investigación de química aplicada se encuentra ubicado en el estado de Coahuila, México. A continuación, se le presenta la ubicación del estado de Coahuila en el territorio mexicano.



Figura 3. 4 Localización del estado de Chiapas en la republica mexicana.

Ubicación de la ciudad donde se encuentra el centro de investigación.



Figura 3. 5 Localización de saltillo en el estado de Coahuila.

3.3 Micro localización de la empresa

El centro de investigación de química aplicada (CIQA) se encuentra ubicado en Blvd. Enrique Reyna 140 Col. San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila CP 25294.

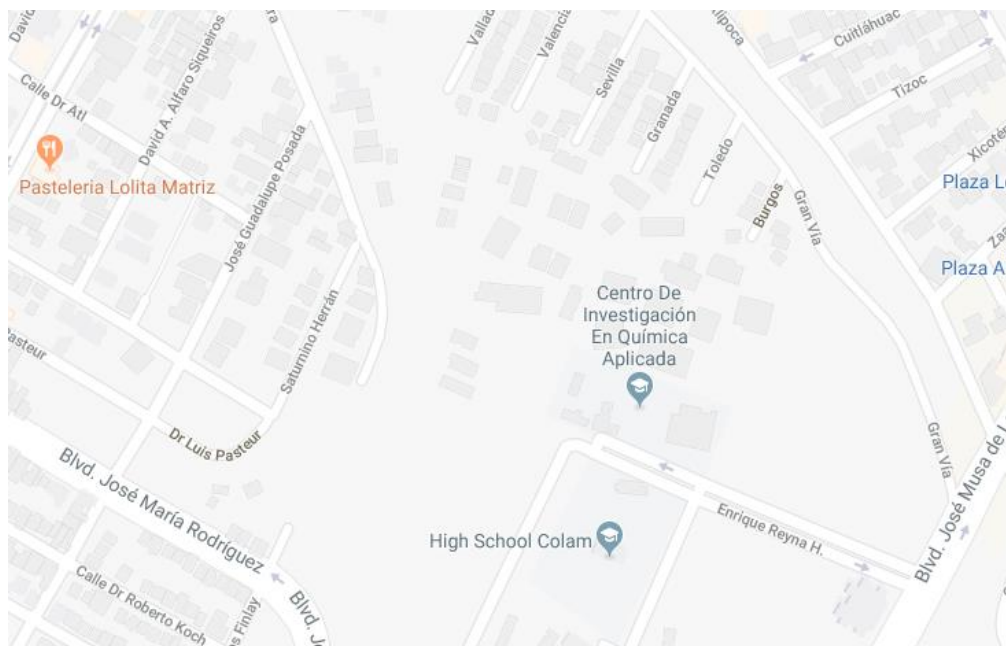


Figura 3. 6 Localización del CIQA en la ciudad de saltillo.

4 PROBLEMAS A RESOLVER, PRIORIZÁNDOSLOS

La alta demanda en el consumo energético al nivel global en dispositivos electrónicos.

El exceso de energía eléctrica obtenida mediante fuentes de energía no renovables es perjudicial para el medio ambiente.

El alto coste que se necesita para hacer trabajar a estos dispositivos en determinados lugares.

Las disponibilidades de la energía eléctrica obtenidas en plantas hidroeléctricas se ven afectados por sequias u otras condiciones climáticas.

La necesidad de obtener energías amigables con el ambiente en nuestros tiempos.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Desarrollar un microgenerador de corriente eléctrica utilizando como material dieléctrico óxido de grafeno reducido y como material piezoeléctrico a los nanorodillos de óxidos de metales de transición funcionalizados con nanopartículas de metales nobles que permitan el incremento de la corriente eléctrica generada.

5.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar nanorodillos de óxidos de Zinc vía hidrotermal.
- Funcionalización de los óxidos con metales nobles, nanopartículas de plata mediante interacción tiol y amina.
- Sintetizar óxido de grafeno y reducirlo.
- Llevar a cabo la fabricación de las placas para la construcción del dispositivo.

6 JUSTIFICACIÓN

Los dispositivos electrónicos portátiles son hoy en día una herramienta básica ya sea como medio de comunicación, trabajo o entretenimiento, esto ha llevado a una gran demanda energética, la mayor parte de estos dispositivos dependen de baterías que tiene un duración limitada y que deben recargarse cada cierto tiempo, el uso cada vez más constante de estos dispositivos ha derivado en varias problemáticas ya sea, por el consumo sobre elevado de energía eléctrica necesario para su recarga y el gran problema ambiental que esto conlleva, por ende en la actualidad se necesita de energía renovables y amigables con el medio ambiente. Los avances tecnológicos en nano y microtecnología han logrado la miniaturización de sistemas electrónicos móviles optimizando no solo su tamaño si no también el consumo de estos dispositivos.

Una de estas vías para generar electricidad de una forma limpia es la recolección de energía mediante vibraciones mecánicas, estas pueden provenir del medio ambiente, estos sistemas son llamados sistemas micro-electro-mecánicos. en los últimos años se han llevado a cabo la investigación en estos sistemas utilizando materiales piezoeléctricos nanoestructurados como el óxido de zinc, titanato de bismuto, titanato de bario, titanato zirconato de plomo, etc para aumentar y aprovechar sus propiedades piezoeléctricas.

En este proyecto se busca demostrar la factibilidad de usar un material piezoeléctrico como lo es el óxido de zinc nanoestructurado en forma de nanorodillos funcionalizado con nanopartículas de plata, para aumentar el voltaje que se genera, al implementarlo en un microgenerador piezoeléctrico, siendo capaz de generar energía limpia y sostenible para proteger el medio ambiente.

7 MARCO TEÓRICO

7.1 óxido de zinc

7.1.1 Óxido de zinc

El ZnO es un material semiconductor de la familia II-VI, con una banda prohibida de 3.37 eV y una gran banda de enlace de excitones de 60 meV a temperatura ambiente. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal (estructura tipo wurzita). En esta estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados, esto con el fin de compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa, formando de esta manera una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc. Sin embargo, existen otras 2 estructuras meta-estables cristalinas cúbicas del ZnO tipo sal de roca y blenda de zinc.¹

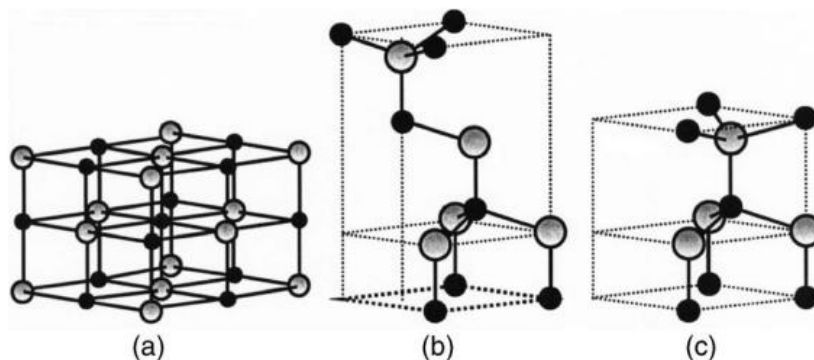


Figura 7. 1 Estructuras cristalinas de ZnO: a) sal de roca cúbica, b) blenda de zinc cúbica y c) wurzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y negras representan átomos de Zn y las blancas O2

7.1.2 Características

El óxido de zinc es un polvo blanco, sedoso, con una gran variedad de propiedades, posee una densidad de 5.60 gr/cm^3 y un peso molecular de $81. \text{g/mol}$. Sublima a $1,800 \text{ }^\circ\text{C}$. Es insoluble en agua y soluble en ciertas disoluciones de bases fuertes y acidas, características más importantes asociadas con el óxido de zinc son aquellas relacionadas con su composición química y sus propiedades físicas: Alta pureza, pequeño tamaño de partícula y elevada superficie específica. Para garantizar unas propiedades químico-físicas homologables a lo que se suele denominar un polvo cerámico, es preciso trabajar bajo una condición operativa determinada. ²



Figura 7. 2 Óxido de zinc en polvo

7.1.3 Propiedades químicas

El ZnO posee diferentes propiedades y características especiales que le permiten ser utilizado en una gran variedad de aplicaciones como es el caso de este material semiconductor, presenta propiedades una alta conductividad térmica, semiconductoras, luminiscentes electroluminiscentes y piezoeléctricas, a continuación, se describen de manera breve algunas de ellas.

7.1.3.1 Propiedades Térmicas

7.1.4

El óxido de zinc posee una alta conductividad térmica, alto punto de fusión y bajo coeficiente de dilatación. Sometido a un tratamiento térmico, se enriquece el zinc

puesto que el oxígeno se evapora del óxido antes que el zinc. Estos cambios en su composición química le permiten modificar sus propiedades.

7.1.4.1 Semiconductoras

En la industria de la electrónica se usan muchos los materiales cerámicos por sus propiedades semiconductoras ya sea por dopado o formación de vacancias en la red. Algunos de estos materiales son ZnO, TiO₂, Al₂O₃ y SiC. Estos materiales gracias a sus propiedades semiconductoras son usados en rectificadores, termistores (sensor de temperatura por resistencia) y varistores (Resistor Dependiente de Voltaje).²

7.1.4.2 Propiedades luminiscentes

El óxido de zinc es un material que presenta fluorescencia es decir al ser excitado con una energía mayor o igual a su banda prohibida puede emitir luz, esta luz es de color azul, por otro lado, la estructura del óxido de zinc modificado permite obtener compuestos fosforescentes que convierten la luz ultravioleta, los rayos X y los rayos catódicos de la televisión en luz de varios colores. Las nanoestructuras de ZnO pueden exhibir luminiscencia en el intervalo del azul, verde, amarillo y naranja-rojo. Por lo tanto, el uso del ZnO, tanto en tamaño nano y micrométrico, permite ser aplicado en una amplia gama de LEDs que pueden cubrir un amplio intervalo de la zona espectral visible. Este material es un candidato prometedor para la fabricación de fuentes de luz blanca.

7.1.4.3 Electroluminiscentes

Los estudios del óxido de zinc en el campo de la fosforescencia han revelado, un método de iluminación, la conversión directa de un campo eléctrico alterno en luz fosforescente, el método consiste en la emisión continua de luz fría por un material contenido entre dos electrodos sometidos a voltaje interno. Se emplea la electroluminiscencia en el desarrollo de muchos dispositivos eléctricos de televisión y amplificadores e intensificadores de luz.²

7.1.4.4 Propiedades piezoeléctricas

El ZnO posee importantes propiedades piezoeléctricas, que se refiere al efecto descrito por Jacques y Pierre Curie en el que cuando se aplica un estrés mecánico a un material, este genera energía eléctrica. También posee una propiedad piroeléctrica, siendo la capacidad de algunos materiales cristalinos para generar un corriente eléctrica en respuesta a un cambio de temperatura.²

7.1.5 Síntesis de nanoestructuras de ZnO

La síntesis del ZnO se lleva a cabo utilizando como precursor sales de Zn (acetato, nitrato o cloruro de Zn, entre otros) en combinación con una base (por ejemplo, hidróxido de sodio, potasio o amonio) en un medio acuoso o alcohólico (metanol, etanol o dioles), donde el proceso de formación del ZnO puede dividirse en 2 etapas, nucleación y crecimiento del cristal.²⁹

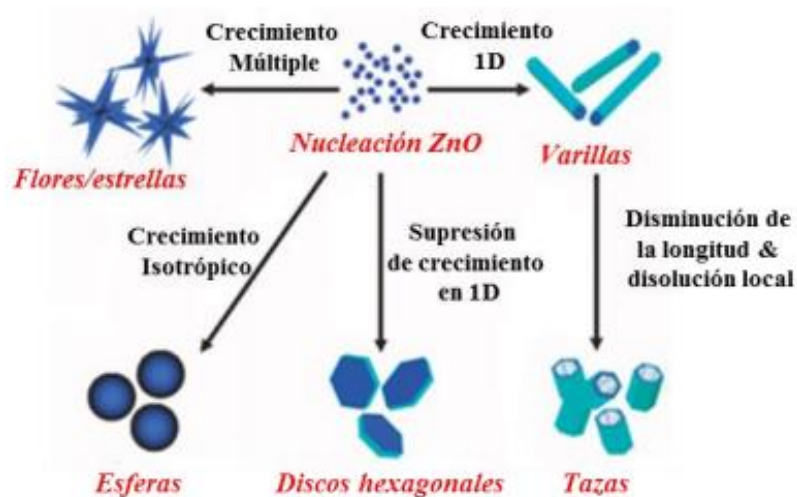


Figura 7. 3 Tipo de nanoestructuras que puede tener el ZnO

Los métodos de síntesis de diferentes nanoestructuras de óxido de zinc. En términos generales se puede clasificar de la siguiente manera:

7.1.5.1 Síntesis de fase en solución

En la síntesis de la fase en solución, el proceso de crecimiento se lleva a cabo en un líquido. Normalmente se utilizan soluciones acuosas y el proceso es entonces referido como proceso de crecimiento hidrotérmico. Algunos de los procesos de síntesis de fase en solución son

- Hidrato de acetato de zinc (ZAH) nano-coloidal derivado ruta sol-gel.⁵⁵
- ZAH en soluciones alcohólicas con hidróxido de sodio. (NaOH) o hidróxido de tetrametilamonio (TMAH).⁵⁶
- Plantilla de crecimiento asistido.⁵⁷
- Rocíe la pirólisis para el crecimiento de películas delgadas.⁵⁸
- Electroforesis.⁵⁹

7.1.5.2 Síntesis en fase gaseosa

La síntesis en fase gaseosa utiliza gases ambientes en cámaras cerradas. Normalmente la síntesis se realiza a altas temperaturas desde 500 hasta 1500°C. Algunos métodos de fase gaseosa comúnmente utilizados son:

- Transporte en fase vapor, que incluye vapor sólido. (VS) y crecimiento de vapor líquido sólido (VLS).⁶⁰
- Deposición física de vapor.⁶¹
- Deposición química de vapor.⁶²
- Deposición química de vapor de metal orgánico. (MOCVD).⁶³
- Oxidación térmica de Zn puro y condensación.⁶⁴
- Descomposición térmica asistida por microondas.⁶⁵

A continuación, se presentan algunas de los métodos más comunes de síntesis.

7.1.6 Métodos de síntesis

Se puede sintetizar las nanoestructuras de óxido de zinc por diferentes métodos, ya sea por disolución en fase gaseosa, método hidrotérmico, deposición química de vapor, evaporación térmica y ablación laser (PLD).

Existen diferentes métodos de síntesis para la obtención del ZnO, dentro de los cuales se encuentran el método químico, síntesis sol-gel, procesos de precipitación, técnicas solvo-térmicas con calentamiento hidrotérmico, calentamiento asistido con microondas y ultrasonido, obteniendo diferente tamaño (micro y nano-métrico) y diferente morfología, (esferas, varillas, placas hexagonales, flores, por mencionar algunas), las cuales dependen de las condiciones de reacción como lo son el medio de reacción, tipo, concentración, orden de adición de precursores, tiempo y temperatura de la reacción, así como del tipo de calentamiento utilizado.⁴

7.1.6.1 Síntesis por transporte de vapor-líquido-sólido

El método de síntesis por transporte de vapor es usado ampliamente debido a su simplicidad, bajo costo, alto rendimiento y baja aglomeración. Consiste en la evaporación del zinc metálico, su posterior oxidación, nucleación y crecimiento. Procesos que se llevan a cabo a altas temperaturas (mayores a 600°C).⁵ Este mecanismo fue propuesto por primera vez por Wagner en 1964 cuando llevaba a cabo estudios sobre el crecimiento de hilos de Si en presencia de partículas de Au, este mecanismo consiste en el crecimiento anisotrópico del cristal promovido por la presencia de una aleación líquida sobre una superficie sólida. La fase gaseosa está compuesta por las especies que van a formar la estructura del nanohilo. Así, Wagner empleó vapor de silicio que en contacto con la isla formaba una aleación semilíquida, cuya sobresaturación conducía al crecimiento de las nanoestructuras. Con este método se puede lograr obtener el crecimiento controlado de nanoestructuras unidimensionales de ZnO tales como nanohilos, nanocables, nanotubos etc. A temperaturas entre 700-1000 ° C. En este proceso partículas de Au, Cu, Ni y Sn son utilizados como catalizadores metálicos típicos. El control sobre la densidad y el tamaño de nanocables se puede obtener simplemente variando el espesor de la capa del catalizador compuesta por las nanopartículas.⁶⁶

7.1.6.2 Evaporación térmica

El polvo de zinc se agrega directamente en el reactor para la evaporación térmica y generar su oxidación. No se necesitan catalizadores en este proceso y la atmósfera del reactor no necesita ser controlada. La cantidad de polvo de zinc se calcula de acuerdo al volumen del reactor, cantidad que debe asegurar la insuficiencia de oxígeno en el reactor.³⁰

La supersaturación es el parámetro más importante a controlar en este método y puede ser regulado controlando la temperatura y la velocidad de reacción. En algunos experimentos reportados en la literatura, el proceso de calentamiento se divide en varias etapas contando básicamente con el precalentamiento, calentamiento a la temperatura de reacción y una etapa de preservación de calor en la temperatura de reacción.⁴

7.1.6.3 Plasma de microondas

Se coloca polvo de zinc en un tubo de cuarzo, se utilizan gases nobles como argón y oxígeno molecular y se introduce en un dispositivo de microondas generando un plasma estable alrededor del tubo. Se utiliza un horno horizontal para ayudar al sistema a llegar a la temperatura necesaria. Si se establece adecuadamente el contenido de la mezcla de gases utilizados durante el proceso de nucleación y crecimiento, se pueden obtener nanoestructuras como nanorodillos (nanoestructura de ZnO con una morfología parecida a un cilindro) sin la necesidad de añadir un catalizador a la reacción.³¹

7.1.6.4 Oxidación con atmósfera controlada

Este método se lleva a cabo por medio de la oxidación del polvo de ZnO a altas temperaturas. Se denomina de atmósfera controlada gracias a que las condiciones en que se lleva a cabo la oxidación para el compuesto inorgánico están bien definidas y no representan una importante variación entre lo reportado en la literatura. Para la oxidación del polvo de ZnO se puede utilizar vapor de agua para obtener nanoestructuras de un diámetro menor. Utilizando este método se pueden sintetizar un amplio número de nanoestructuras, entre ellas, tetrápodos, nanoalambres, nanoribbons, nanorodillos, entre otros.

Un paso clave para preparar las nanoestructuras de ZnO es controlar la velocidad de oxidación del zinc formando capas delgadas y homogéneas de ZnO en la superficie de partículas de zinc para prevenir que el vapor de zinc se esparza rápido y que el oxígeno molecular penetre las partículas.⁵

7.1.6.5 síntesis en fase líquida

Aún que los métodos de síntesis en fase gaseosa son muy usados para la síntesis de nanoestructuras de ZnO, estas poseen muchos inconvenientes en comparación con los métodos de síntesis en fase líquida. Los métodos en fase gaseosa requieren de una enorme cantidad de energía para convertir la fuente de Zn del estado sólido en iones libres Zn^{2+} en estado de vapor; mientras que, en el crecimiento en solución, la energía necesaria para disolver la sal de zinc y romper los enlaces de red es proporcionado por la energía de hidratación en agua a temperatura ambiente, la cual es muy baja. Típicamente, en el método de evaporación térmica, se requiere normalmente más de 1g de polvo de ZnO para la deposición sobre un área de 1 cm^2 de sustrato a altas temperaturas. En contraste, se necesita menos 100 mg de sal de zinc para crecer materiales nanoestructurados de ZnO sobre la misma área del sustrato usando electrodeposición. los métodos en fase líquida, tales como sol-gel, depósito en baño químico y el depósito electroquímico, son más simples, más seguros y más económicos. Que los de fase gaseosa.

7.1.6.6 Técnicas de caracterización

Por sus propiedades estructurales del ZnO se determinan mediante la difracción de los rayos X y espectroscopia Raman, en el estudio de sus propiedades ópticas se utilizan técnicas espectroscópicas como UV-Vis, fluorescencia. Para sus propiedades eléctricas magnitudes como resistividad y efecto Hall.² Mientras que para la determinación de la cristalización, tamaño y morfología se usa, el microscopio electrónico de transmisión (TEM), SEM microscopio electrónico de barrido, entre otros. si lo que se quiere es conocer la descomposición térmica del material se determina por medio de un análisis termo gravimétrico (TGA).⁴⁷

7.1.7 Morfología

Gracias a la estructura cristalina hexagonal como se muestra en la Figura 3.3, el óxido de zinc puede crecer dando lugar a diferentes morfologías. La diferencia

de cada una de las morfologías es la tasa de crecimiento de las diferentes caras de los planos cristalinos del ZnO. Entre las diferentes formas en las que se puede conseguir al sintetizar el ZnO se encuentran los nanocables, nanoestrellas, novovarillas, nanodiscos, nanotubos, nanotretapodos, nanotazas, nanocinturones, nanoanillos, etc.³³

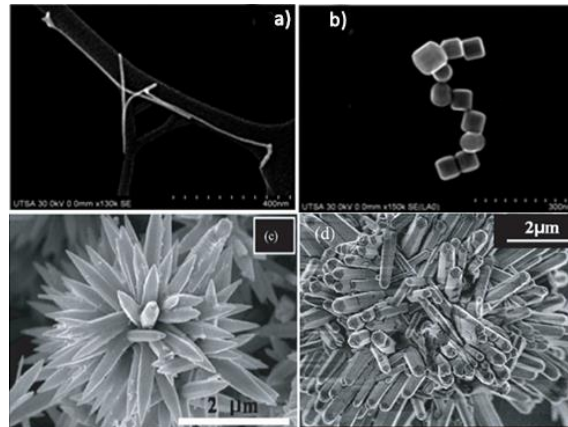


Figura 7. 4 Morfología de nanocompuestos de óxido de zinc, a) Estructura de nanocinturones, b) nanopartículas o nanocubos ZnO, c) nanoflores, d) nanorodillos o nanorods

7.1.8 crecimiento de las estructuras

El ZnO exhibe una variada gama de estructuras. Estas estructuras se pueden sintetizar ajustando las tasas de crecimiento a lo largo de tres direcciones de rápido crecimiento $\{2\bar{1}1\bar{0}\}$ ($\pm [\bar{1}2\bar{1}0]$, $\pm [2\bar{1}\bar{1}0]$, $\pm [\bar{1}\bar{1}20]$); $\{01\bar{1}0\}$ ($\pm [01\bar{1}0]$, $\pm [10\bar{1}0]$, $\pm [1\bar{1}00]$) y $\pm [0001]$. Las actividades relativas a la superficie de varias facetas de crecimiento bajo las condiciones dadas determinan la morfología superficial de la estructura crecida. Macroscópicamente, un cristal tiene diferentes parámetros cinéticos para diferentes planos de cristal, que son enfatizados bajo condiciones de crecimiento controlado. Así, después de un período inicial de nucleación e incubación, un cristalito comúnmente se desarrollará en un objeto tridimensional con caras cristalográficas bien definidas y de bajo índice. La figura 3.4 a), b) y d) muestra algunas morfologías de crecimiento típicas de 1D Nanoestructuras de ZnO. Estas estructuras tienden a maximizar el área de las facetas $\{2\bar{1}1\bar{0}\}$ y $\{01\bar{1}0\}$ debido a la menor energía. La morfología mostrada en la Figura 3.4 (b) está dominada por las superficies polares, que se pueden cultivar introduciendo defectos planares paralelos a las

superficies polares. Se pueden observar defectos y gemelos paralelos al plano (0001), pero las dislocaciones apenas se observan.⁴⁸

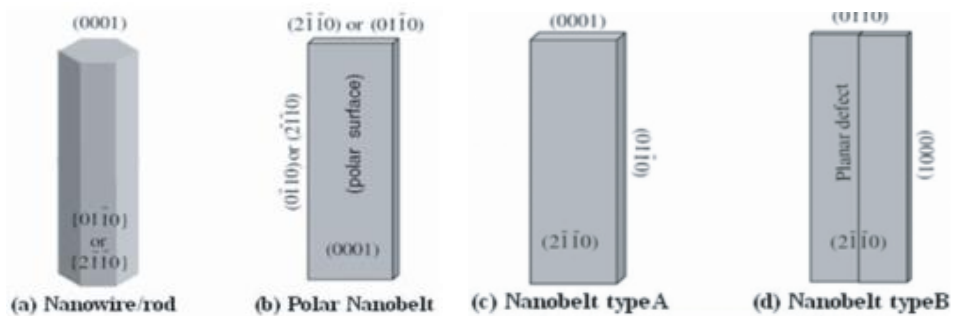


Figura 7. 5 Morfologías de crecimiento de nanoestructuras de ZnO

7.1.9 Esturcutura cristalina, nucleacion y crecimiento de los nanorodillos de ZnO

Los nanorodillos o nanorod de ZnO consiste de un plano no polar (**1000**) con simetria C_{6v} , tambien consiste de un plano polar basal de oxigeno (**0001**), y una cara polar superior (**0001**) que consiste en una estructura tetraedrica del zinc con un ligado OH terminal.⁴⁹

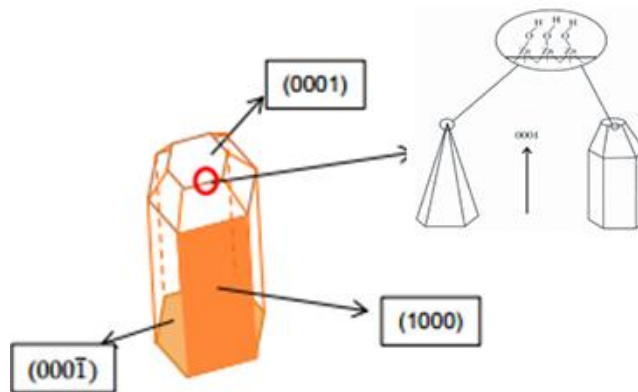


Figura 7. 6 Vista expandida de la superficie del plano (0001) de un nanorodillos de ZnO

La cara no polar (1000) de baja simetría es la más estable, mientras que las caras (0001) y (0001) son meta estables. Su velocidad de crecimiento en condiciones hidrotermicas son $V_{(0001)} > V_{(0001\bar{1})} > V_{(1000)}$. En estas condiciones la

morfología de los nanorodillos es hexagonal con la elongación del cristal en el eje C.⁵⁰

La nucleación en los nanorodillos es un factor muy importante debido a que sólo crecen en sustratos previamente recubiertos de ZnO. Siendo los sustratos recubiertos los que proveen de semillas de las cuales los nanorodillos aparecen como continuación del grano del sustrato. También es importante la incorporación de un aditivo para la nucleación ya que mediante ellos se modifican las características y se logra una morfología adecuada.⁴⁹

Aditivos	Morfología	Tamaño (nm)
Tributilamina	Rodillo	200-300
Trietilamina	Rodillo	100-300
Trietanolamina	Huesillo	100-300
Diisopropilamina	Rodillo	200-400
Fosfato de amonio	Rodillo	200-500
1, 6-hexadialol	Rodillo	300-700
Trietildietilol	Rodillo	100-300
Isopropilamina	Rodillo o similar a una hoja	----
Ciclohexilamina	En forma de hoja	300-500
N-butilamina	En forma de hoja	200-400
Cloruro de amonio	En forma de hoja	50-200
Hexametilentetramina	Copos nieve	20-50
Etilenglicol	Rodillos o Elipse	400-100
Etanolamina	Poliedro	50-200

Figura 7. 7 Morfología obtenida mediante la incorporación de algunos aditivos

El crecimiento homogéneo de nanorods o nanorodillos en solución acuosa fue reportado por primera vez en 1990 por A.Verges⁵¹, por hidrólisis de nitrato de zinc o cloruro de zinc en presencia de hexametilentetramina. Utilizando el mismo enfoque, Vayssieres manipuló, química y electrostáticamente la energía libre interfacial para crecer de forma heterogénea matrices de nanorodillos de ZnO sobre diversos sustratos sin plantillas o surfactantes. Las soluciones precursoras para el crecimiento de estos consisten generalmente en una sal de zinc, tal como acetato de zinc, nitrato de zinc, o cloruro de zinc, los cuales proporcionan los iones de zinc y una base tal como hidróxido de sodio NaOH, hidróxido de potasio KOH, amoníaco acuoso o Hexametilentetramina para controlar el pH y la solubilidad de zinc.⁵²

Se requiere de dos procesos para que se lleve a cabo el proceso de cristalización de los nanorodillos de ZnO en una solución saturada estos son la nucleación y el crecimiento cristalino de estos. En la etapa de crecimiento se requiere de una solución supersaturada. en la Figura 3.7 se puede ver el diagrama de estabilidad de fases entre varias especies acuosas de zinc y zinc sólido. En el diagrama se observa una pequeña región meta estable en la que se produce columnas de ZnO sin precipitación de otras especies de Zinc.⁵³

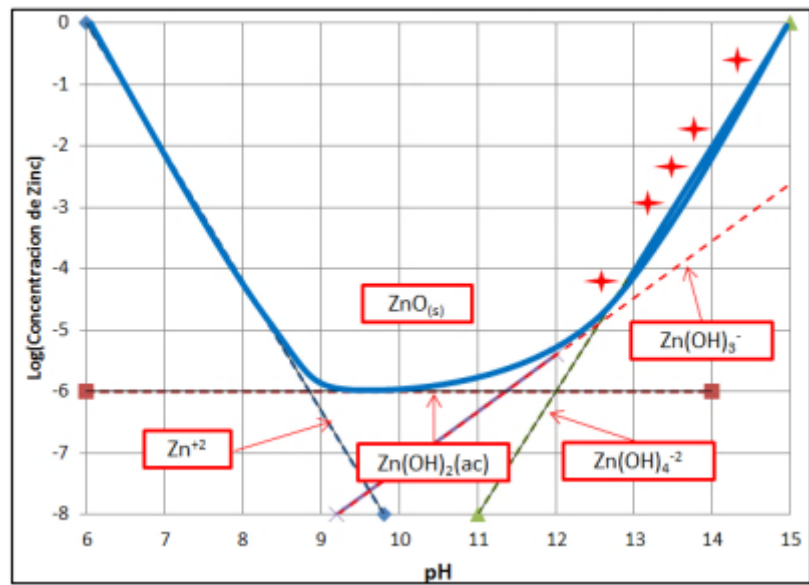


Figura 7. 8 Diagrama de estabilidad de fase para ZnO(s) a 25 °C. Las líneas punteadas representan el equilibrio entre las especies de Zinc y el ZnO(s)

La línea azul muestra condiciones que favorecen la precipitación de ZnO. El ZnO sólido se empieza a formar por encima del pH 9. Los puntos marcados con la X dentro de la región de ZnO sólido y la línea entre esos puntos podrían formar una porción de la curva de super saturación y la curva de equilibrio hay una región de metaestabilidad. Lo que hace que las soluciones dentro de esta región sean cinéticamente estables a temperatura ambiente haciendo por semanas, pero eventualmente precipitan si se calientan. Con esta técnica, el método de limpieza del sustrato no tiene un efecto notable en la uniformidad de los nanorodillos. El alto pH de la solución de Zn(NO₃)₂ y NaOH aparentemente es suficiente para preparar estos nuevos materiales de una manera reproducible.⁵³

Una solución alcalina es esencial para la formación de nanoestructuras de ZnO debido a que normalmente los iones metálicos divalentes no se hidrolizan en medios ácidos. Los compuestos alcalinos comúnmente usados son NaOH y KOH. En general, la solubilidad de ZnO en una solución alcalina aumenta con la concentración alcalina y la temperatura. Las principales reacciones implicadas en el crecimiento se ilustran en las ecuaciones siguiente.⁵⁴

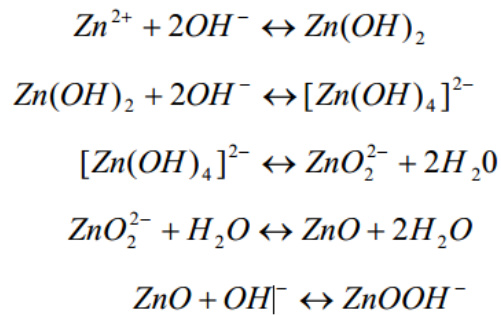


Figura 7. 9 crecimiento del ZnO en sustancias alcalinas

7.1.10 Aplicaciones del ZnO

La fabricación de películas delgadas de ZnO ha sido un campo activo de la ciencia por sus aplicaciones en sensores, transductores y catálisis. Una de las aplicaciones que ha ido mejorando y sigue en desarrollo es en celdas solares fotovoltaicas y celdas solares orgánicas. Tiene aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos tales como sensores piezoeléctricos, diodos emisores de luz ultravioleta/azul, transistores, pantallas de emisión de campo, celdas solares híbridas, etc.

En los últimos años el estudio de nanoestructuras de ZnO se ha convertido en una investigación de vanguardia en la nanociencia y nanotecnología, gracias a la optimización de los métodos de síntesis, se logró una reducción de tamaño en estas estructuras, mejorando sus propiedades mecánicas, químicas, ópticas y eléctricas.²

Una propiedad de las nanopartículas semiconductoras es la fotoluminiscencia capaz de absorber fotones para después emitirla en una longitud de onda

diferente. Esta propiedad se obtiene cuando las nanopartículas son expuestas a luz ultravioleta. La intensidad y el cambio en la longitud de onda de la luz irradiada sobre la partícula dan como resultado los espectros de absorción y emisión que constituyen una manifestación directa de los niveles de energía en los cuales los electrones se encuentran atrapados. Si la nanopartícula es muy pequeña se necesitará una energía más alta para que la transmisión electrónica se produzca. El regreso del electrón a su orbital producirá la emisión de un fotón con energía dentro del intervalo de luz visible, por lo que las soluciones irradiadas presentan diferentes colores muy intensos, por ejemplo, las nanopartículas de sulfuro de cadmio emiten en azul cuando son cercanas a dos nanómetros, y en naranja cuando son mayores a 5 nm.⁷

7.2 Nanopartículas de plata (AgNPs)

7.2.1 Nanopartículas

Una NP es una partícula con un tamaño de 1 a 100 nm. Estas pueden llegar a agruparse o mantenerse libres dependiendo de las fuerzas de interacción o repulsión que hay entre ellas. Las nanopartículas se han estudiado debido a sus propiedades como son: la relación superficie-volumen, es decir si el diámetro disminuye, el área superficial de la partícula aumenta, esto produce un aumento en las propiedades originales del material que no posee estando en masa. Las especies químicas de tamaño nanométrico es una de las áreas de trabajo más importante en investigación, debido a las nuevas variedades y aplicaciones potenciales que se pueden explotar.⁶

Nanopartículas metálicas:

Las nanopartículas de metales, de óxidos metálicos o de compuestos basados en metales muestran interesantes propiedades biológicas, ópticas, magnéticas, electrónicas y catalíticas que se relacionan con su tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura de la partícula. La característica de las NPs metálicas es que contienen un número determinado de electrones libres confinados en un

espacio muy pequeño. Si estos electrones reciben un haz de luz incidente induce una excitación colectiva de estos electrones libres, como consecuencia de la fuerte interacción con la luz incidente; se produce una oscilación coherente deslocalizada de los electrones confinados en la superficie de las nanopartículas metálicas, en la interfaz metal-dieléctrico o metal-semiconductor; la excitación electromagnética se llama polaritón del plasmón de superficie; el polaritón es una casi-partícula híbrida resultante del fuerte acoplamiento entre la luz y los electrones libres en la superficie de una NP. Para determinadas frecuencias de la energía incidente, se produce un acoplamiento entre las frecuencias de la onda incidente y de la oscilación del polaritón; este fenómeno se llama resonancia plasmónica de superficie y tiene la capacidad de absorber determinadas frecuencias de la luz incidente y de transmitir las frecuencias no absorbidas que se asocian a un determinado color.⁶



Figura 7. 10 Diluciones de NPs de plata con diferentes radios.

7.2.2 Clasificación de nanopartículas

NPs de dimensión cero: las tres dimensiones están en un régimen nanométrico, este grupo es correspondiente a las nanoesferas.

NPs de una dimensión: en este caso la nanopartícula tiene una longitud variable, solo conservando dos dimensiones en régimen de nanómetros, a este grupo corresponden los nanotubos y nanoalambres.

NPs de dos dimensiones: con áreas de tamaño no definido, mantienen un espesor entre el átomo y 100 nm, como son las nanoarcillas y el grafeno.

Materiales de tres dimensiones: sólidos tridimensionales formados por unidades nanométricas, como los materiales nanos estructurados, policristales, entre otros.

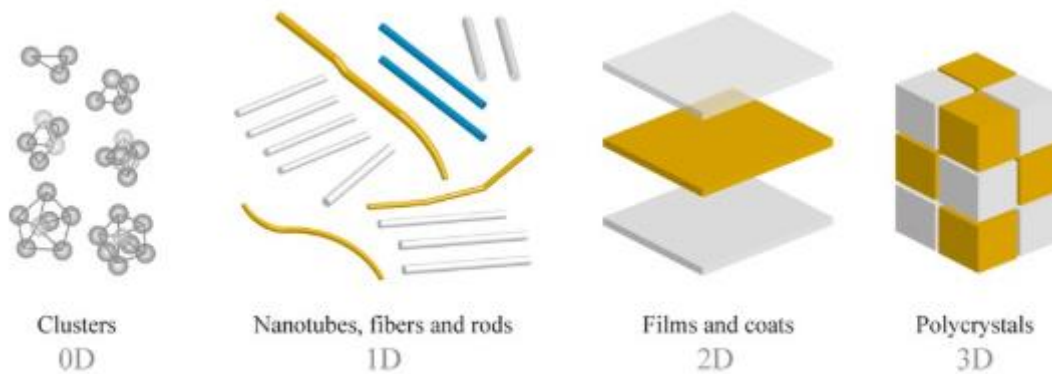


Figura 7. 11 Clasificación de nanopartículas según sus dimensiones

7.2.3 Propiedades de las nanopartículas de plata

Debido a su buena conductividad, estabilidad química, su actividad catalítica y por ser un agente antimicrobiano, la plata es muy estudiada hoy en día, las NPs de plata destacan por su versatilidad, estas son aplicadas en optoelectrónica y remediación ambiental, además son usadas como herramientas biomédicas, debido a las propiedades que posee como son: propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, estructurales y antimicrobianas.⁷

7.2.4 Métodos de síntesis

7.2.4.1 Métodos químicos:

Actualmente los métodos más utilizados para la obtención de nanopartículas metálicas (AgNPs) son los métodos químicos, de los cuales destacan la reducción química, el proceso sol-gel, microemulsión, deposición química de vapor y termólisis, estos son más fáciles si los comparamos con los métodos físicos, una ventaja de los métodos químicos es que permite la obtención de las NPs a gran escala y con un tamaño de partícula muy homogéneo.

Aun se siguen experimentando con la mayoría de los métodos químicos, para mejorar algunos inconvenientes que tienen, la estabilidad del crecimiento de las nanopartículas, la morfología que se obtienen, el crecimiento de los cristales y la distribución de tamaño de las AgNPs. La síntesis de AgNPs en disolución, precisa de métodos que permitan tener un control en de tamaño y forma de las nanopartículas, para que presenten propiedades determinadas. ⁷

Para llevar a cabo la síntesis se requieren los siguientes componentes, precursor metálico (nitrato de plata, cloruro de plata), un agente reductor (Borohidruros, Ascorbatos, cítricos y extracto de plantas (nopal, agave etc). y agente estabilizante suelen ser polímeros o surfactantes cargados (PVP, Almidón, APS, HDA, Glucosa, Aminas, Tioles.

Las etapas para dar lugar a la síntesis son: nucleación y crecimiento

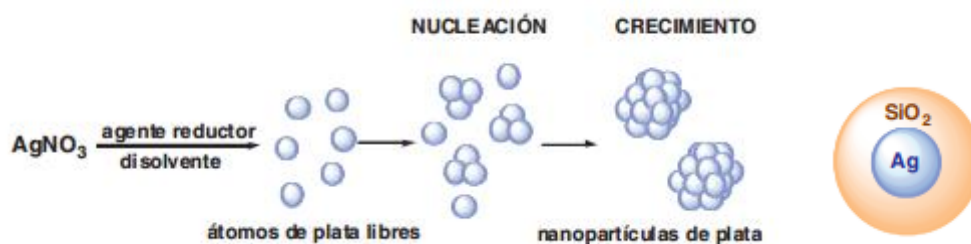


Figura 7. 12 Formación de AgNPs etapas nucleación, crecimiento y NP recubierta con estabilizante.

7.2.4.1.1 Reducción química:

Es utilizada para la obtención de coloides, tanto en disolventes ya sea orgánicos como acuosos, utilizando distintos tipos de agentes reductores, estabilizantes y medios. Este método permite trabajar a presión y temperatura ambiente.

Lo que se busca en este método es la reducción de los iones de Ag ya que los diámetros de las AgNPs resultantes son variables, dependiendo de la cantidad de iones Ag⁺ que formen los átomos de Ag y después, los átomos de Ag se aglomeran en clústeres que conforman las NPs.

La cantidad de agente reductor que se usara en la síntesis debe ser suficiente para estabilizar las AgNPs al momento en que ocurre la reacción, se debe de tener cuidado de no excederse como para aumentar la fuerza iónica en la disolución y promover la agregación. Para la obtención de AgNPs por el método de reducción química los precursores más utilizados son el nitrato de plata (AgNO_3) y el cloruro de plata (AgCl), como agentes reductores para la síntesis de AgNPs se encuentran: los agentes reductores fuertes como el borohidruro de sodio (NaBH_4) y el borohidruro de potasio (KBH_4). El uso de agentes reductores fuertes permite la formación NPs de menor tamaño, dado que la velocidad de reacción en la etapa de nucleación es mayor.⁷

7.2.4.1.2 Método Lee-Meisel

Se basa en una variación del método Turkevich para la obtención de NPs de oro, empleando el AgNO_3 en lugar de HAuCl_4 , y el citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) como agente reductor. Por este método se obtiene una distribución de tamaños amplia de NPs siendo polidispersas, el tamaño de varia de 20-600 nm y se obtiene formas poliédricas como placas.⁸

7.2.4.1.3 Método Creighton

Este método consiste en usar borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor, el método permite obtener tamaños de partícula de hasta 10 nm y con una distribución de tamaños estrecha (monodispersas)

Este método permite obtener altas concentraciones y generar suspensiones estables. Los estabilizantes que se pueden usar son polímeros de alto o bajo peso molecular, así como estabilizantes iónicos.⁸

7.2.4.1.4 Síntesis verde

La síntesis verde es una técnica alternativa de bioproducción de material nanoparticulado junto con material metálico (oro, plata, hierro y óxidos metálicos) se le dice así por ser respetuosa con el medio ambiente, ya que no se utilizan agentes químicos asociados que pueden llegar a ser tóxicos con el medio ambiente. Gracias a este método se ha logrado obtener tamaños de partículas de 5 nm, usando como agente reductor la β -D-glucosa o extracto de nopal y el almidón como estabilizador.⁷

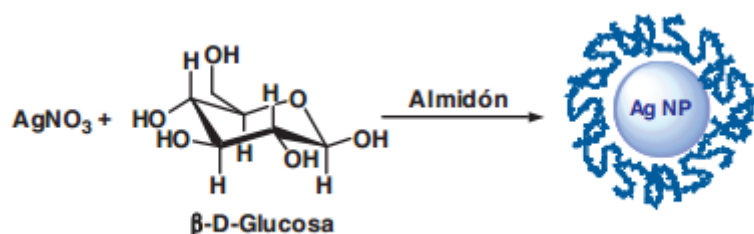


Figura 7. 13 Síntesis verde de AgNPs

La síntesis verde se basa en la reducción de metales mediante especies naturales con poder antioxidante. Durante la última década se ha demostrado que muchos sistemas biológicos pueden reemplazar los agentes químicos reductores incluyendo, plantas y algas, diatomeas, bacterias, levaduras, hongos, virus y células humanas. Los microorganismos son capaces de transformar los iones inorgánicos metálicos en nanopartículas de metal por medio de las capacidades reductoras de los metabolitos y de las proteínas de estos mismos.

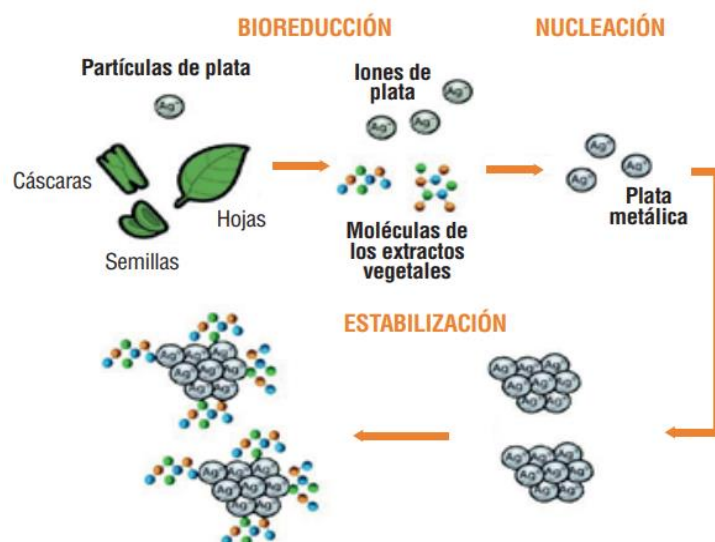


Figura 7. 14 *Proceso de síntesis verde de nanopartículas de plata*

La síntesis de las nanopartículas puede llevarse a cabo a nivel intra o extracelular, es así como las plantas son capaces de reducir los mismos iones inorgánicos en nanopartículas metálicas tanto en su superficie vegetal, como en ciertos tejidos.

7.2.4.2 Aplicaciones de las nanopartículas de plata

Se usan como electrodos en celdas de combustibles. Se han obtenidos electrodos de baterías con nanopartículas metálicas que operan a altas densidades de corriente con un ciclo de vida muy largo. Las nanopartículas metálicas son usados en los catalizadores en la conversión electroquímica de energía y en dispositivos de almacenamiento como celdas o baterías. También son usadas como catalizadores, en fármacos usando nanopartículas magnéticas que se llevan a los tejidos objetivos por medio de un campo magnético externo, también son usados en sensores electroquímicos y biosensores, gracias a sus propiedades como una mayor área superficial, actividad catalítica y una mejor transferencia de masa, aumentan la sensibilidad y selectividad por lo que se logran niveles de detección más altos. Otra aplicación se da en la electrónica, el método top-down es actualmente utilizado para producir dispositivos

microelectrónicos, consiste en la construcción del dispositivo o circuito mediante el ensamblaje de nanobloques preformados. Hay una serie de nanobloques interesantes como los nanocristales y nanocables metálicos (tanto magnéticos y no magnéticos), nanocristales y nanocables semiconductores y nanotubos de carbono.¹⁰

7.3 Grafeno

El grafeno es un nanomaterial, se puede obtener a partir de compuestos o elementos químicos como él: carbono puro, concretamente es una forma alotrópica del carbono, es decir, una forma en la que se representa el carbono, al igual que otras formas alotrópicas como el grafito y el diamante.

Este alótropo es una lámina bidimensional constituida por átomos con hibridación sp^2 , tienen una estructura parecida a un panal (hexágonos planos). según las capas que lo conformen puede ser clasificado en tres tipologías monocapa (1 capa), bicapa (2 capas), pocas capas (de 3 a 4 capas) y multicapa (entre 5 y 10 capas).¹¹

El grafeno es el precursor de muchas formas del carbono, es una unidad elemental básica en 2D para construir todos los demás materiales grafiticos de las demás dimensiones, si enrollamos las capas de los átomos de carbono en forma de forro de balón (estructura OD) obtenemos fullerenos, si los enrollamos cilíndricamente (estructura 2D) obtenemos nanotubos, si se superpone más de 10 capas tridimensionales (3D) se obtiene grafito.¹²

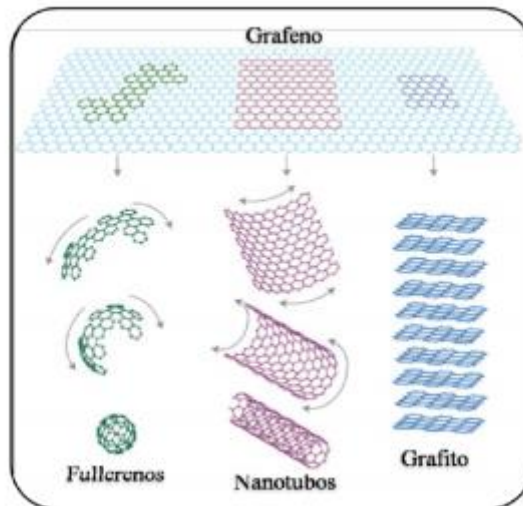


Figura 7. 15 Estructuras derivadas del grafeno

7.3.1 Propiedades y características de Grafeno

El grafeno es un material muy versátil con infinidad de aplicaciones en numerosos ámbitos, al ser sintetizado con ayuda de diferentes elementos dependiendo del elemento usado, el producto final tiene diferentes propiedades.¹³

7.3.1.1 Propiedades eléctricas y térmicas

Tiene una conductividad térmica de 500 W/mK, mayor a la del cobre, el diamante o la plata, por ende, le permite dispersar el calor y soportar fuertes corrientes eléctricas sin calentarse. Conduce la electricidad tan bien como el cobre, su conductividad eléctrica es de $0.9 \cdot 10^8 \text{ } (\Omega \cdot \text{m}^{-1})$.¹⁴

7.3.1.2 Propiedades mecánicas y elásticas

El grafeno es elástico, flexible y maleable. Su constante de elástica es muy grande, tanto que una lámina de grafeno puede estirarse 10 % de su tamaño normal de forma reversible. Su valor de módulo de Young del grafeno es 0.5 TPa, esto supone el doble que el del acero (0.21 TPa) o el silicio (0.19 TPa). Debido a esto el grafeno tiene una gran resistencia a la rotura sin deformarse.¹⁵

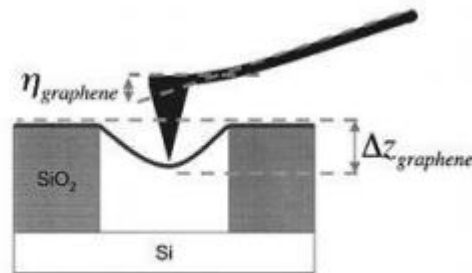


Figura 7. 16 Esquema de la aplicación de un microscopio de fuerza atómica sobre una lámina de grafeno.

7.3.1.3 Propiedades conductoras y semiconductoras de electricidad

A nivel cuántico, debido a su disposición espacial y al tipo de enlace entre carbonos que lo componen, los electrones que se desplazan sobre su superficie lo hacen a una velocidad muy rápida (300 veces menor que la de la luz, pero mayor que la de electrones de los metales), comportándose como partículas sin masa conocidas como fermiones de Dirac (al igual que los fotones y los fermiones), y la relación resultante entre la energía y su momento lineal. Al aumentar esta su velocidad y la eficiencia, el grafeno se calienta menos y necesita menos energía que los metales para realizar la misma tarea.¹⁶

7.3.1.4 Otras propiedades

Es ligero, transparente, tiene la capacidad de soportar la radiación iónica, evita la corrosión de otros materiales y la capacidad de reacción con otras sustancias.¹⁴

7.3.2 Métodos de obtención del grafeno

La producción de grafeno depende mucho del método que se utilice para sintetizarse, cuanto más puro se quiera obtener el grafeno, el proceso será más complicado, la cantidad obtenida será más pequeña y por ende de coste más caro. La principal forma para la obtención de grafeno es mediante a precursores como el grafito y nanotubos de carbono, esos están formados por láminas de grafeno estos métodos son conocidos como Top Down, los métodos para la síntesis del grafeno puede seguir dos estrategias distintas: Top Down (descendentes) y Bottom Up (ascendentes) este método se basa en la obtención de grafeno a partir de compuestos de carbono con cadena pequeña, entre la descendente encontramos métodos como la exfoliación mecanoquímica, la exfoliación electroquímica, la descomposición de nanotubos de carbono y la reducción de óxido de grafeno, mientras que en la ascendente se encuentra la Síntesis de deposición química de vapor y crecimiento epitaxial en carburo de silicio.

7.3.2.1 Deposición química en fase vapor (CVD):

Se usan en hidrocarburos sobre materiales de transición como, el níquel o el rutenio y láminas de metales (molibdeno, platino, cobre, etc.). Se expone el sustrato metálico a hidrocarburos produciendo una nucleación y crecimiento de láminas de grafeno al descomponerse los hidrocarburos en la superficie metálica. Mediante a este método se pueden obtener láminas monocapa de grafeno de una gran calidad estructural, el hecho de involucrar altas temperaturas y bajas presiones lo convierten en un método muy costoso y complejo. La presencia del sustrato metálico imposibilita el emplear al grafeno como componentes electrónicos sin una transferencia previa de estos nuevos sustratos aislante.¹⁷

7.3.2.2 Crecimiento epitaxial:

Se lleva a cabo en superficies eléctricamente aislantes, principalmente el carburo de silicio (SiC). El método se lleva a cabo sublimando térmicamente el silicio a temperaturas mayores a 1300 °C, a la vez que el carbono se reordena para así poder formarse una capa de grafeno. En este proceso se produce una lámina de gran calidad estructural. Aunque de nuevo la necesidad de trabajar en ultra vacío y la gran temperatura limita su aplicación si se quiere emplear a gran escala¹⁸

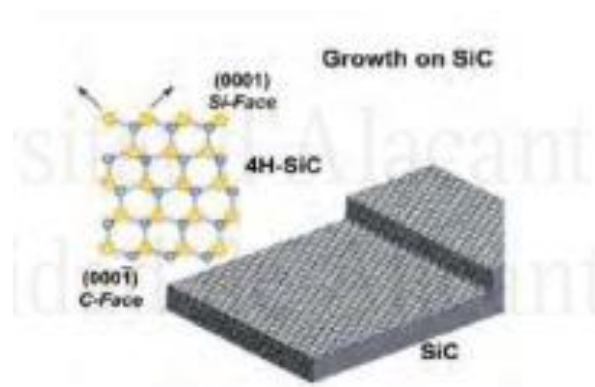


Figura 7. 17 Obtención de grafeno mediante crecimiento sobre SiC.

7.3.2.3 Exfoliación mecanoquímica

Se basa en el uso de energía mecánica se produce por medio de molinos para así aumentar el espacio entre láminas de grafeno presentes en el grafito y finalmente lograr una separación de lámina a lámina con ayuda de agentes químicos para facilitar la dispersión. La cantidad y calidad del material que se obtienen en este proceso varía en función a los tiempos en que se lleve a cabo la molienda y el agente que se usa. La principal desventaja en este método es que no se puede controlar fácilmente el número de láminas ni el tamaño del producto obtenido.²⁰

7.3.2.4 Exfoliación electroquímica

Lo que se quiere con este método es aumentar, el espacio interlaminar del grafito por medio de los gases y los iones producidos en el proceso. Este proceso tiene como ventaja el poder variar tanto los electrolitos utilizados como los tiempos de reacción y las cargas que se le aplica en dicha reacción. El resultado es un material con diferentes tamaños y un grado de separación entre láminas.

Este método no produce subproductos y no se usan reactivos tóxicos, el costo de producción no son altos si los compramos con otros métodos, por todas esas ventajas este método es una de los más usados para la obtención del grafeno. Una desventaja es que el rendimiento no es muy alto y las se obtienen láminas de muy pequeñas (de unos cuantos nanómetros).²¹

7.3.2.5 Descomposición de nanotubos de carbono

El método tiene como finalidad la obtención de cintas de grafeno sé que produce por medio de una descompresión de los nanotubos (nanoribbons). Existe diferentes formas de llevar a cabo este método se pueden utilizar corrientes eléctricas, nanopartículas o sustancias químicas, para cortar los nanotubos.

Con este método se puede controlar fácilmente el tamaño que se quiere de las láminas de grafeno utilizando a los nanotubos que tenga la longitud deseada. Otra ventaja es que el método tiene un rendimiento y calidad muy alta en el material que se obtiene. La desventaja es que el precursor más usado (nanotubos) es un material con un coste caro y haga que el método no sea rentable.²²

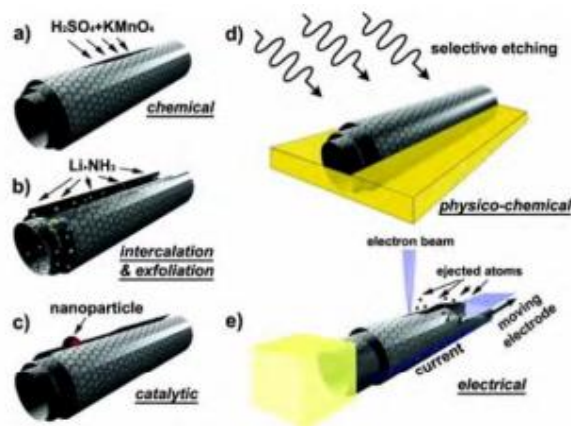


Figura 7. 18 Esquema de las diferentes vías para obtener láminas de grafeno apartar de nanotubos de carbono. a) ruta química, b) intercalación –exfoliación c) método catalítico, d) método físico-químico, e) método eléctrico.

7.3.2.6 Proceso químico de óxido de grafito:

Este método implica la oxidación y posterior exfoliación en fase líquida, obteniendo láminas de óxido de grafeno fuertemente oxidado que puede ser reducido para obtener dispersiones de grafeno. Su principal ventaja es que se llega a producir una gran cantidad de material en un medio acuoso. La desventaja radica en la baja calidad estructural de las láminas obtenidas.¹⁹

7.4 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) es una forma oxidada del grafeno. Sintetizado a través de oxidación y exfoliación del grafito. El GO comparte la misma estructura que el grafeno, pero incluye grupos funciones intercalados que contienen oxígeno. En 1975 se produjo por primera vez grafeno por tratamiento térmico de silicio y en el 2004 los científicos Andre Geim y Constántine Novolelov aislaron con ayudada de una cinta adhesiva láminas de grafeno esto detono el estudio y caracterización de este nuevo material, gracias a esto se dio un redescubrimiento del GO por su uso como fuente de grafeno de bajo costo.²³

7.4.1 Estructura de GO

En lo que respecta a su estructura no existe un consenso sobre la fórmula, tipo y distribución de sus grupos oxigenados. Ya que su estequiometría depende mucho del material gráfico del cual provenga al igual que las condiciones de reacción en el proceso de oxidación.

Existen varios modelos propuestos acerca de la estructura del GO, pero el modelo más aceptado fue el propuesto por Lerf-Klinoswski en 1998, por interpretar la naturaleza no estequiométrica y explicar la caracterización experimental. Este modelo tiene 2 regiones, regiones con anillos resonantes no oxidados que se encuentran aislado y regiones con contienen anillos hexagonales en el plano, con átomos de carbono con hibridación sp^3 , haciendo esto romper la red aromática resonante. Las zonas aromáticas, los grupos epoxi y los doble enlaces se unen en una red de carbono prácticamente plana, los que carbonos que se unen por medio de los hidroxilos tienen una configuración tetraédrica algo distorsionada, dando lugar a pequeñas arrugas en la lámina.²⁴

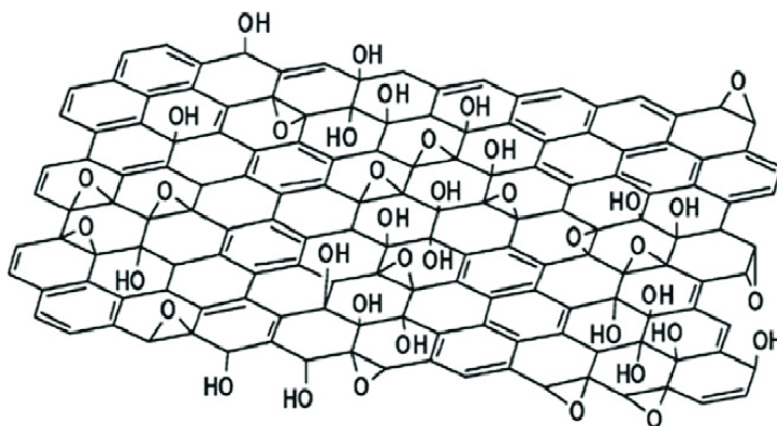


Figura 7. 19 Estructural de GO modelo de Lerf-Klinoswski

7.4.2 Propiedades del GO

El óxido de grafeno tiene la facilidad de dispersarse en agua y otros solventes orgánicos para formar coloideos acuosos estable (es un material hidrofílico), el GO puede ser usado en composites, ya que puede ser mezclado fácilmente con

polímeros y otros materiales. Es un material aislante posee una resistencia de $4 \times 10^{10} \Omega \text{ sq}^{-1}$, aunque su conductividad depende de sus propiedades químicas y estructurales, es fluorescente siendo empleado para crear biosensores fluorescentes utilizados en biomedicina para la detección de ADN y proteínas. El GO es un material inestable térmicamente pierde sus grupos funcionales a temperaturas cercanas a los 100°C , teniendo su mayor pérdida en 200°C .²⁵

El GO tiene un módulo de Young que varía entre 6 y 42 GPa mientras la fuerza intrínseca está entre 76 y 293 MPa.²⁶

7.4.3 Métodos de obtención de GO

7.4.3.1 Método de Brodie

Benjamín C. Brodie elaboró el GO por primera vez, mezclando Clorato de potasio (KClO_3), en una suspensión de grafito con ácido nítrico (HNO_3), por 4 días, manteniendo una temperatura de 60°C . Encontró cristales de grafito modificados compuestos de carbono, oxígeno e hidrógeno, el grado de oxidación podría ser incrementado al agregarse clorato de potasio a la solución. Una vez terminada la síntesis se obtuvo un producto ligeramente amarillo y con una relación de contenido de 2.19 átomos de carbono y 0.80 átomos de hidrógeno por cada átomo de oxígeno. Se notó que el producto se dispersaba en agua, haciendo que esa cualidad resaltara.²⁷

7.4.3.2 Método de Staudenmaier

El método de Brodie fue mejorado por Staudenmaier en 1989 al agregar ácido sulfúrico (H_2SO_4) para así aumentar la acidez de la mezcla, agregándolo en intervalos y durante la reacción clorato de potasio, se obtuvo la relación de 2:1 de átomos de carbono por átomos de oxígenos, sin embargo, el proceso presenta las desventajas de que se requiere un tiempo de reacción de una

semana aproximado y la formación de gas ClO_2 como subproducto además de ser fácilmente combustible en el aire. ²⁸

7.4.3.3 Método de Hummers

En 1950 Hummers desarrollo un proceso alterno para la obtención de GO, a condiciones de temperaturas bajas en un tiempo de 2 horas, este método se lleva a cabo mezclado permanganato de potasio (KMnO_4), con nitrato de sodio (NaNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) para poder oxidar el grafito. Era necesario eliminar algunos productos secundarios de la reacción debido a los iones de permanganato y sulfuro con una serie de lavados de H_2O_2 en ácido clorhídrico (HCl) y agua. Al final se obtuvo una relación de 47% de carbón, 28% de hidrogeno y 23% de oxígeno, mostrando una mejora con respecto a los métodos anteriores. Una de las ventajas del método son los tiempos de reacción puestos que son muy cortos y los subproductos menos tóxicos comparándolo con los métodos anteriores. Este método permite producir grafeno y oxido de grafeno.³²

7.4.3.4 Método de Marcano

En este método se aumenta la cantidad de permanganato de potasio y elimina el nitrato de sodio al sustituirlo por una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico (mezcla 9:1) y 6 gramos de permanganato por cada gramo de grafito, para lograr una oxidación total del grafito. Esta técnica no genera gases tóxicos como un subproducto, pero los reactivos usados son peligrosos por lo que requieren de manejo especial.³³

7.4.4 Aplicaciones de GO

Dado a las propiedades que tiene el GO se ha logrado aplicar en dispositivos electrónicos como: celdas solares, conductores transparentes, pantallas flexibles, sensores eléctricos, etc. Otra aplicación que se les ha dado es para la fabricación de equipos de conversión y almacenamiento de energía (pilas de litio, baterías litio-aire, supercapacitores). Sin embargo, en casi todas estas aplicaciones se necesita que el GO se reduzca. Pero también existen aplicaciones que en las que, si es necesario la presencia del GO como en el caso de la producción y almacenamientos de hidrógeno, la división de agua fotocatalítica y dispositivos sensores de gases.

Uno de los campos en los que más se ha experimentado con el GO es en la biotecnología, usándolo en biofuncionalización, interacción con proteínas, así como con el ADN e interacción con biomoléculas.³⁴

7.5 Oxido de grafeno reducido (rGO)

El óxido de grafeno se reduce dependiendo a la aplicación que se le quiera dar, esto es indispensable si se quiere aprovechar su conductividad, según el proceso que se use para reducir el GO, este puede tomar diferentes propiedades. En el proceso de reducción se eliminan los grupos oxigenados de forma selectiva dependiendo del proceso y mediante las condiciones que se utilicen.³⁵

Hay dos principales métodos para la reducción del GO estos son: métodos químicos por medio de sustancia químicas reductoras (hidratos de hidracina o borohidruro de sodio) y métodos térmicos, con el que se obtiene al final un producto que se aproxima al grafeno en diferentes grados estructurales lo que permite el transporte de electrones a grandes velocidades, así como en sus propiedades eléctricas, térmicas.²⁶

7.5.1 Métodos de obtención del rGO

7.5.2 Aplicaciones del grafeno

Por sus propiedades, el grafeno puede servir como material en la fabricación de aviones, satélites o automóviles haciéndolos más seguros. También son usados en ordenadores, teléfonos móviles y equipos de música, que se encuentran frecuentemente en nuestra vida cotidiana, además el grafeno es material idóneo para la fabricación de dispositivos electrónicos, supercapacitores, circuitos, celdas solares, como electrodo en baterías.¹³

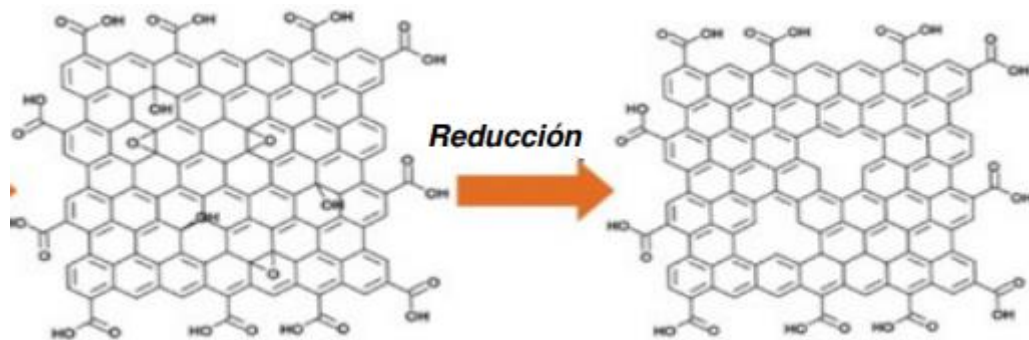


Figura 7. 20 Modelo estructural de GO (derecha) y rGO (izquierda)

7.6 Microgeneradores de energía

7.6.1 Microgenerador

Un microgenerador se refiere a un dispositivo capaz de obtener energía eléctrica, a partir de movimientos de la naturaleza, como puede ser el movimiento que genera una persona al caminar o al hacer algún otro movimiento, vibraciones mecánicas, estos dispositivos son capaces de generar electricidad en un rango que va desde los microvolts hasta los volts. Son muy usados en el campo de la electrónica, ya que dejan de lado los problemas, como el espacio ocupado, peso,

niveles de potencia, no poseen chips y son capaces de trabajar a niveles de incluso decenas de microvolts.³⁶

7.6.2 Tipos de Microgeneradores de energía

El campo de la energía mecánica (vibraciones), es actualmente uno de los más utilizados debido a que vivimos rodeados de este tipo de interacciones que generan una vibración, esto las convierte en una fuente totalmente renovable, gratuita, siendo una alternativa para alimentar pequeños dispositivos. Existen tres formas de conversión de esta energía, la piezoelectricidad, electromagnética y electrostática.

Por lo general las vibraciones mecánicas están repartidas por debajo de unos cientos de hertzios en el espectro de frecuencia, estos suelen llegar por debajo de los 200 Hertz en su primer máximo. Estos aspectos son de gran importancia ya que gracias a ellos el generador obtiene una frecuencia de resonancia y una máxima obtención de energía que se puede llegar en el sistema montado. Si el sistema produce una pérdida en el rendimiento global, este se verá obligado a cambiar los materiales con los que está constituido el dispositivo.

Las estimaciones de energía para los tres tipos de conversión son: $17.7\text{mJ}/\text{cm}^3$ en sistemas piezoeléctricos, $4\text{mJ}/\text{cm}^3$ en sistemas electrostático y electromagnéticos.

7.6.2.1 Sistemas piezoeléctricos

Un sistema piezoeléctrico es un dispositivo capaz de convertir la energía mecánica en energía eléctrica gracias a los materiales piezoeléctricos con los que está constituido. estos dispositivos son llamados transductores o sensores. La energía que el material necesita para producir electricidad puede provenir de vibraciones de las ondas sonoras, por medio del viento, la lluvia, movimiento humano, etc.³⁷

7.6.2.1.1 Materiales piezoeléctricos

Algunos materiales, como el cuarzo, el óxido de zinc, titanato de bario, titanato zirconato de plomo, la turmalina, el topacio, etc., poseen cualidades piezoeléctricas, que sometidos a una presión o esfuerzo mecánico estos presentan una macroscópica de polarización, esto hace que desarrollen cargas eléctricas en su superficie, este efecto es llamado efecto piezoeléctrico directo y fue descubierto por los hermanos Pierre y Jacques Curie en 1880. En este primer efecto los materiales actúan como un sensor; mientras que en el segundo llamado efecto inverso los materiales tienden a comportarse como un actuador.³⁸

39

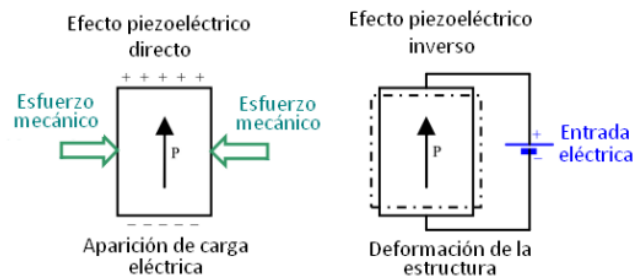
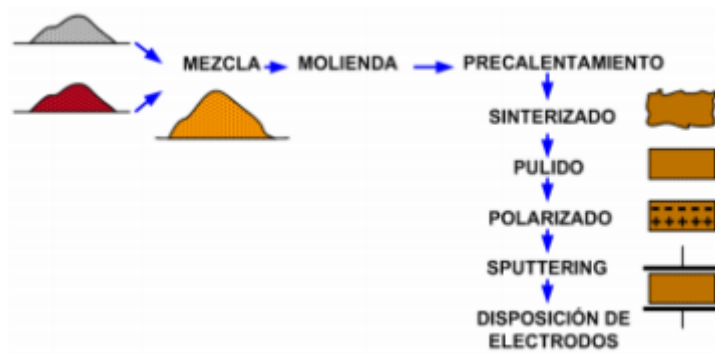


Figura 7. 21 Efecto piezoeléctrico directo e inverso.

Estos dos efectos los presentan todos los cristales ferroeléctricos, estos materiales ferroeléctricos muestran una magnetización espontánea y un efecto de histéresis en la relación entre magnetización y campo magnético. Este comportamiento se presenta a temperaturas por debajo de la de Curie, si estos exceden dicha temperatura el material pierde sus propiedades piezoeléctricas y muestra un comportamiento dieléctrico normal.⁴⁰

Una cerámica piezoeléctrica es una masa muy fina de óxidos metálicos mezclados en proporciones específicas, posteriormente estos polvos son mezclados con un aglomerante orgánico y el resultado es un dispuesto en forma de (discos, barras o placas). Como se resultado se da una formación de una estructura cristalina muy densa, la cual se enfría y se corta, finalmente los electrodos son aplicados en superficies adecuadas de la estructura, los

cerámicos más utilizados son PZT (Zirconato de titanato de plomo), ya que existen disponibles en muchas formas, tamaños y variedades según las proporciones de cada elemento que forma el piezoeléctrico, estos son usados como actuadores. Éstos tienen una fórmula general $A^{2+} + B^{1+} + O^{2-}$, donde A es un gran ión metálico divalente, como el bario o el plomo, y B denota un ión metálico tetravalente, como el titanio o el zirconio. Los materiales PZT son una masa de cristales muy pequeños que al exponerlos a temperaturas por encima de las de Curie estos exhiben una simetría cubica isotrópica siempre, estos pierden sus propiedades piezoeléctricas, mientras que, por debajo de la temperatura de Curie, estos cristales toman una simetría tetragonal (anisotropía).



donde los dos lados de cargas positivas y negativas no coincidan, formando dipolos que pueden ser revertidos si se quiere esto en función de la dirección del campo eléctrico que apliquemos.⁴¹

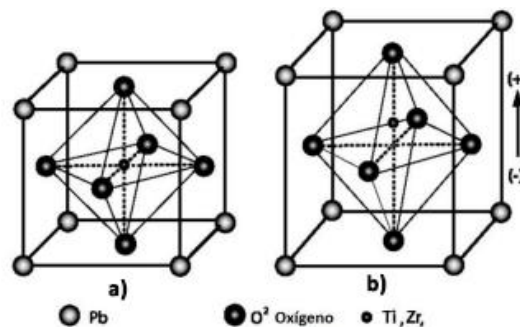


Figura 7. 22 Estructura cubica elemental de celda del PZT a) por encima de la temperatura de Curie b) por debajo de la temperatura de Curie.

Los dipolos adyacentes forman regiones con orientación similar es llamada dominio, los grupos dipolos con una orientación en paralelo se llama dominio de weiss. El dominio de weiss está orientada aleatoriamente en el grueso del material del PZT, antes de que el tratamiento de polarización sea efectuado. Para esto se le aplica un campo eléctrico al piezocerámico (calentado). Con esto el material se expande a lo largo del eje del campo y se contrae perpendicularmente a este eje. Los dipolos entonces se alinean y permanece si hasta su enfriamiento. El material tiene ahora una polarización permanente, la cual puede ser degradada si se exceden los límites mecánicos, térmicos y eléctricos del material. Como resultado hay una distorsión que causa un aumento en las dimensiones alineadas con el campo y una contracción en los ejes normales al campo.⁴²

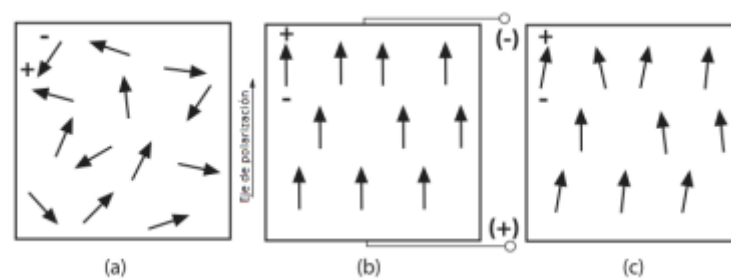


Figura 7. 23 Proceso de polarización: (a) antes de la polarización los dominios en forma aleatoria;(b) durante la polarización aplicando un gran campo eléctrico; (c) después de la polarización quitando el campo la polarización permanece.

1.1.1.1.1 Tipos de generadores piezoeléctricos

Existen tres tipos de Microgeneradores piezoeléctricos: los sistemas de viga en voladizo, que aprovecha la energía de vibración, los sistemas tipos sándwich estos mediante un sistema de presión que utilizan principalmente nanobastones y las láminas planas que funcionan por impacto. A continuación, se presentan las características de estos modelos.

7.6.2.2 Modelo tipo viga

Este modelo está conformado por una viga de material piezoeléctrico, formada por dos placas piezoeléctricas y una placa metálica entre estas, empotrada en un extremo, con una masa inercial atada en el otro, y con dos electrodos unidos a ella en la cara superior e inferior. ⁶⁷

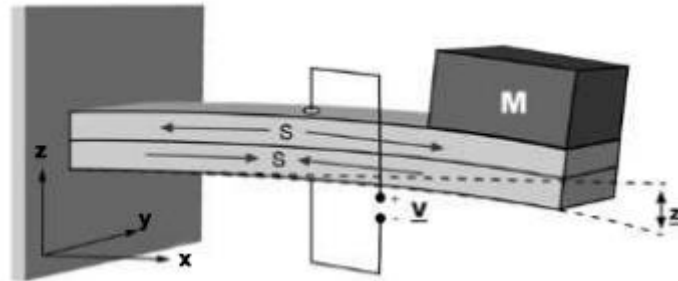


Figura 7. 24 Esquema de recolector de energía de vibración piezoeléctrico

“M” representa la masa inercial, “S” la deformación axial que sufre el material piezoeléctrico, “z” es el desplazamiento vertical respecto del punto de empotramiento y “V” el voltaje generado. Los ejes x, y, z.

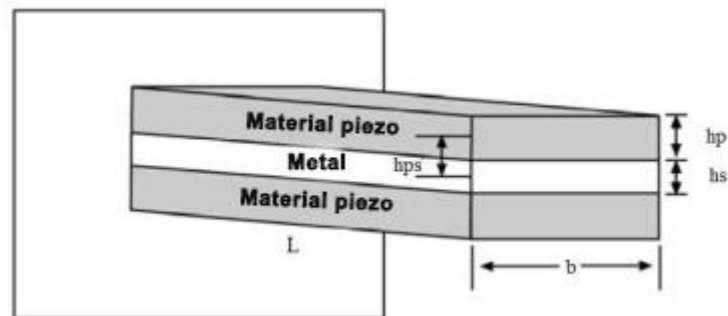


Figura 7. 25 Esquema de la geometría y composición tipo viga

La estructura de la viga está compuesta por una capa superior e inferior que son de material piezoeléctrico, en medio de estas se encuentra una capa de metal. L se refiere a lo largo de la capa, b a lo ancho y h al grosor de la capa. La altura de cada capa del piezoeléctrico es h_p y la del metal es h_s , además se muestra la distancia que hay entre el centro de la capa metálica y el centro de la capa de piezoeléctrica superior, denominada h_{ps} . Las vigas compuestas de esta manera

típicamente reciben el nombre de vigas bimorfas, que hace alusión a las dos capas de material piezoeléctrico que la componen. ⁶⁷

Las vigas utilizadas como recolectores de energía son diseñadas y construidas con espesores muy pequeños. Las deformaciones causadas en la viga mediante vibraciones al aplicarle una fuerza mecánica se consideran muy pequeñas y la estructura compuesta presentan un comportamiento elástico lineal. Se asume también que las tres capas que conforman la viga están perfectamente unidas, no habiendo espacios o grietas entre ellas, que puedan acumular esfuerzo y bajen el rendimiento de polarización. Los electrodos que cubren las dos partes piezoeléctricas de la viga se consideran despreciable y no constituyen al espesor total, además se asumen perfectamente conductores. El campo eléctrico que se genera en la viga se asume uniforme a lo largo de esta.

Existen dos tipos de conexiones que pueden existir entre las placas piezoeléctricas, estas son el paralelo y en serie. Cuando es en serie este las conexiones de las placas tienen vectores de polarización que apuntan asentidos opuestos. La conexión en serie los electrones fluyen desde uno de los electrodos hacia otros (atravesando la resistencia) y viceversa, como el movimiento oscilatorio hace cambiar la polaridad entre las placas estas generan un voltaje y una corriente alterna. Mientras que la conexión en paralelo los vectores apuntan a la misma dirección, en esta conexión los electrones fluyen des la capa metálica intermedia hacia los electrodos pasando por la resistencia y viceversa. El voltaje y la corriente que se obtiene sigue siendo alterno, pues el fenómeno oscilatorio obliga a las placas a cambiar de polarización. ⁶⁷

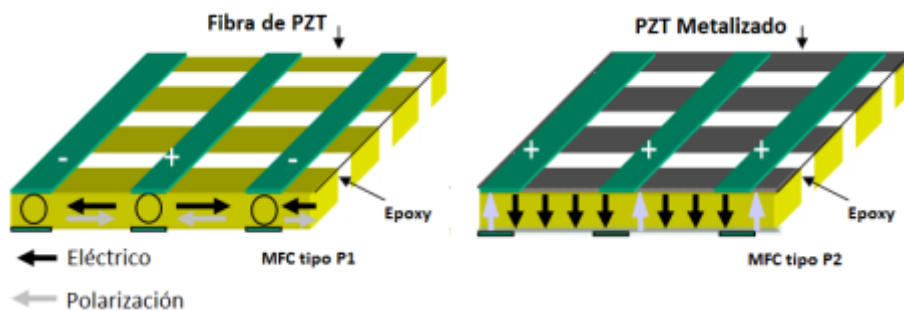


Figura 7. 26 Esquema de tipos de conexiones de la viga

7.6.2.3 Modelo tipo sándwich

El dispositivo consiste en colocar uno o varios elementos activos de naturaleza piezoeléctrica en medio de dos materiales metálicos. Este dispositivo está conformado por, una capa activa o fuente de vibración, generalmente, cerámica piezoeléctrica, una capa backing, que es la parte trasera del transductor, que se usa para evitar que las vibraciones se transmitan en un sentido que no es útil para la aplicación y una capa delantera que transmite las vibraciones hacia el medio de trabajo. ⁶⁸

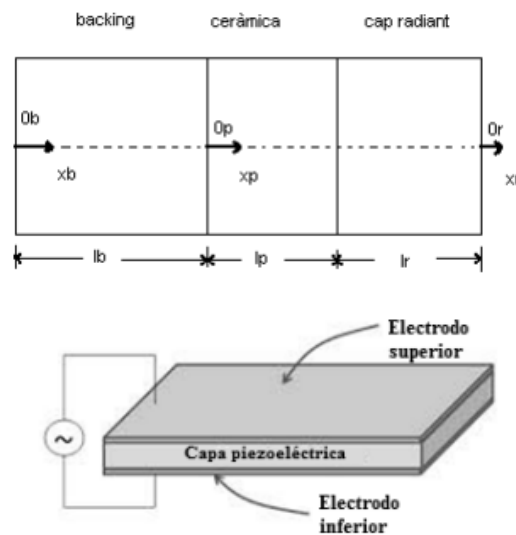


Figura 7. 27 Esquema de un dispositivo tipo sándwich

La forma usual de excitar el generador consiste en la aplicación de una señal de voltaje a un arreglo de pastillas cerámicas piezoeléctricas, generalmente en pares de discos longitudinalmente polarizados. Con esto se logra que la amplitud de vibración sea mayor y, por ende, también lo es la magnitud de la presión acústica radiada. Por simplicidad del diseño, es común la conexión en serie de los discos piezoeléctricos con la polaridad invertida. ⁶⁸

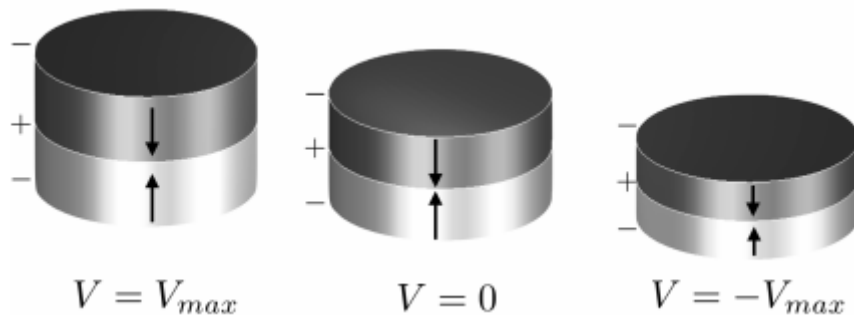


Figura 7. 28 Comportamiento de un par de discos piezoeléctricos conectados en serie con la polaridad longitudinal invertida. Las flechas representan la dirección de la polarización de los discos piezoeléctricos y los signos + y – los electrodos

Buscando mejorar el acoplamiento acústico entre los piezoeléctricos y los bloques metálicos y prevenir fallas por fatiga mecánica, se ha reportado la necesidad de aplicar una presión entre 89 y 97 MP para mantener unidas las masas metálicas con el arreglo piezoeléctrico. La forma más común de mantener unido el transductor es mediante el uso de un tornillo que atraviese cada uno de sus elementos por el centro, dado que esto representa menores problemas de manufactura y ensamblado que el uso de una brida para sujetar los componentes.⁶⁸

En la literatura se encuentra que las masas metálicas pueden estar hechas de distintos materiales. La masa frontal (FM), que posee la cara radiante, está hecha generalmente de aluminio o de aleaciones aluminio- cobre, titanio y acero, mientras que la masa posterior (BM), es fabricada normalmente en aluminio o acero. El motivo de esto, es que las masas metálicas tienen resistencias mecánicas mucho mayores que los materiales piezoeléctricos, y sirven de soporte para los grandes desplazamientos generados por estos.

7.6.2.4 Modelo tipo pila

Los Microgeneradores de tipo pila, están constituidos por discos superpuestos y una serie de láminas intercaladas que serán las responsables de introducir el campo eléctrico.

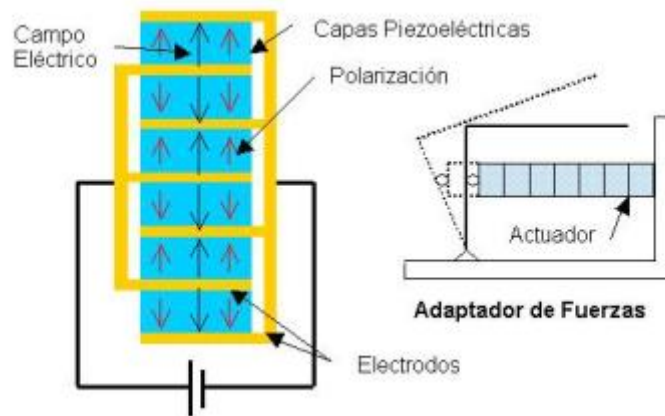


Figura 7. 29 Esquema de un dispositivo tipo pila

En la figura anterior se muestra un esquema de este tipo de dispositivo, donde se la presencia de las capas entre cada par de electrodos. Estos dispositivos pueden construirse alterando la orientación de la capa hecha de un material piezoeléctrico.

En los dispositivos tipo pila se desarrollan fuerzas elevadas y desplazamientos muy pequeños. Por lo tanto, suelen utilizarse en conjunto con mecanismos de adaptación, siendo los mismos sistemas de levas y palancas.⁶⁹

7.7 Estado del arte

En el 2017 Mariya Aleksandrova, Georgi Kolev y colaboradores realizaron la fabricación de un microgenerador piezoeléctrico. utilizando una película de óxido de zinc nanoramificado (ZnO) sobre una capa de (PEDOT:PSS) Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) presente en un sustrato flexible. El objetivo del estudio fue extraer Información sobre el comportamiento eléctrico del microgenerador a diferentes frecuencias, temperaturas, y posiciones, en relación con la nanoestructura de ZnO, así como examinar su respuesta piezoeléctrica. El microdispositivo fue estudiado en frecuencias que van desde 1 Hz a 1 MHz para temperaturas en el rango de -10 a 40 °C, tanto en una posición sin doblar, como en una Radio de posición de curvatura doblada a 12 mm. Se encontró que las nanoformaciones de ZnO no ordenadas Facilita el movimiento

de los dipolos, lo que conduce a bajas pérdidas dieléctricas de 10^{-3} y una mayor permitividad de $\epsilon_r \sim 15$, en comparación con valores típicamente conocidos. Las pérdidas aumentan con un pedido de magnitud a la flexión, pero aún se mantienen bajos. Las características dieléctricas indican que el rango de trabajo favorable del microgenerador está dentro de la región de frecuencia más baja, de 10 Hz a 10 kHz. Los resultados fueron confirmados por el voltaje de circuito abierto medido, que alcanza aproximadamente 1 V dentro de este rango, en comparación con 300 mV fuera del rango.⁷⁰

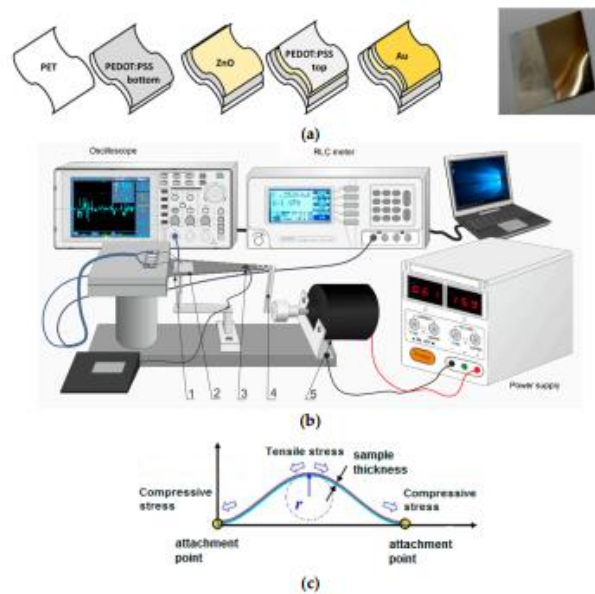


Figura 7. 30 Esquema de (a) una configuración por capas del cosechador piezoeléctrico a base de polímero flexible (izquierda) y foto de la muestra (derecha); (b) Configuración vibratoria combinada hecha en laboratorio y curva cíclica probador (1 — viga, 2 — muestra bajo prueba, 3 — detector de peso, 4 — timón doblando la viga, 5 — electromotor activando el timón); (c) configuración de muestra en condiciones de curvatura estática con un cierto radio de curvatura.

7.7.1 Estudio Experimental en Nanogenerator basado en ZnO Flexible usando el contacto de Schottky para la energía aplicaciones de cosecha

Otro trabajo desarrollo por Kirubaveni Savarimuthu, Govindaraj Rajamanickam y colaboradores en el 2017, presenta la síntesis e implementación de un nanogenerador base metal-aislante-semiconductor. El nanogenerador flexible (NG) es desarrollado por medio de nanorods ZnO alineados sobre ITO utilizando una baja temperatura por vía hidrotermal. La región de aislamiento de PMMA (Polimetilmetacrilato) está recubierta sobre Nanorods con plata (Ag) como electrodo superior para reducir el exterior. Efecto de cribado mejora la intensidad de la señal de salida. Las propiedades cristalinas y morfológicas de los nanorods. (NR) se estudiaron utilizando difracción de rayos X (DRX), emisión de campo Análisis de microscopía electrónica de barrido (FESEM), Fourier espectroscopia infrarroja de transformada (FTIR) y PL (Fotoluminiscencia). Las características de corriente-tensión ($I - V$) de los nanorods ZnO exhibieron un claro comportamiento rectificador, atribuido a la formación de un contacto Schottky entre ZnO y Ag contacto con un aislamiento de capa de PMMA. Después realizaron un estudio experimental para evaluar el funcionamiento del dispositivo. utilizando el método de excitación de la punta. El nanogenerador genera un circuito abierto de voltaje de 400 mV, corriente de circuito a través de óptimo La carga de 10 k Ω es de 30 μ A y da una densidad de potencia máxima de 9 μ Wcm⁻² a una fuerza de 0.5 N a 12 Hz. Además, la impedancia. El análisis se realiza para estimar la relación entre Efectos de cribado y constante de tiempo RC (TRC).⁷¹

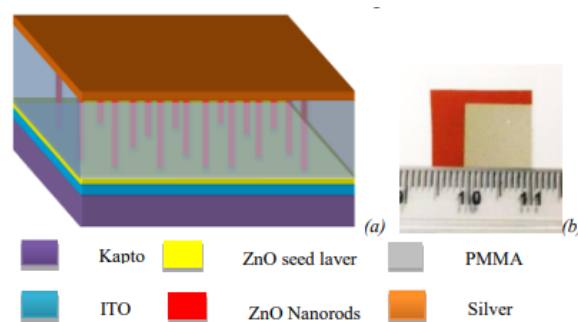


Figura 7. 31 Diagrama esquemático del dispositivo nanogenerador basado en NR de ZnO (a) y Cosechadora de energía fabricada (b)

7.7.2 Microfibra de polipropileno piezoeléctrica mejorada con óxido de zinc para la recolección mecánica de energía en un nanogenerador

Jianxiong Zhu, Yali Zhu y colaboradores en el 2018 utilizaron microfibras de polipropileno piezoeléctrico (PP) recubiertas con óxido de zinc (ZnO), esta película recubrió en microfibras de PP mediante pulverización con magnetrón para formar una estructura de compuesto de ZnO / PP. El nanogenerador Triboeléctrico (TENG) basado en película de microfibra ZnO / PP se diseñó cuidadosamente con dos tirantes opuestos en forma de arco. Los resultados de este estudio demostraron que la eficiencia de recolección de energía mecánica de TENG basada en microfibra piezoeléctrica PP se mejora en gran medida con el método de carga de corona de ZnO recubierto y alta tensión. Se encontró que, a medida que aumenta la distancia de desplazamiento para el electrodo a base de Carbono black (CB), esta conversión de energía mecánica-eléctrica genera una potencia eléctrica con 1m/s^2 alcanzaron 120 V , $3\text{ }\mu\text{A}$ y 49 nC , respectivamente. Además, se utilizó una prueba de golpeteo con los dedos para demostrar que la microfibra ZnO / PP TENG es capaz de encender ocho diodos emisores de luz.⁷²

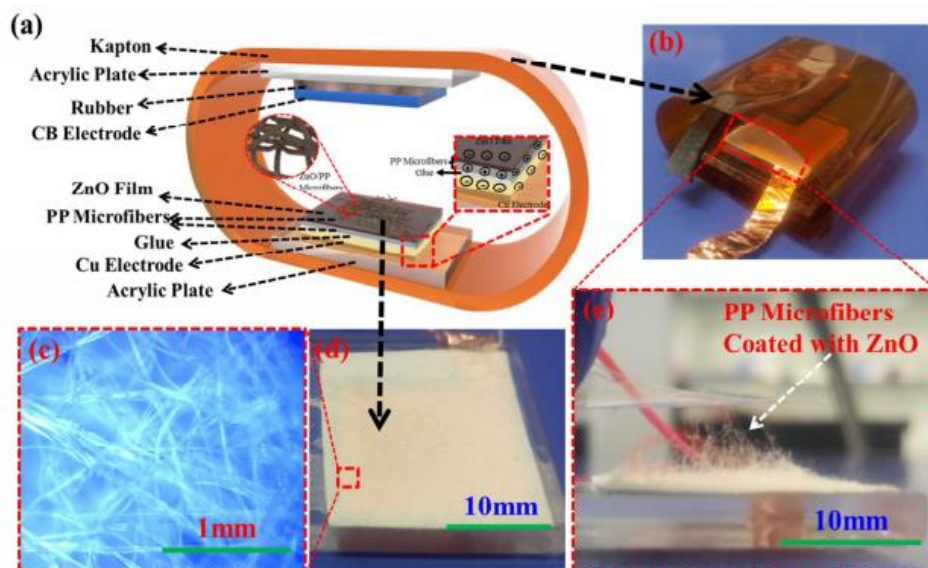


Figura 7. 32 (a) Los esquemas y (b) el prototipo del sistema TENG basado en la estera no tejida de microfibra ZnO / PP, (c) la imagen del microscopio óptico de la microfibra PP recubierta con ZnO, (d) la vista superior y (e) la vista lateral de la ZnO microfibra recubierta de PP.

8 PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS

8.1 Reactivos y materiales

EL etilenglicol (solvente 99.8%), Etanol (solvente 99.9%), Isopropanol (solvente 99.9%) fueron suministrado por la maraca J.T. Baker, el acetato de zinc dihidratado (98%), borohidruro de sodio (98%), 4-aminofenol (99%), sulfuro de molibdeno, fueron suministrado por la marca Sigma-Aldrich Chemical Company.

8.1.1 preparación de los nanorodillos de ZnO

Se realizó la obtención de los nanorodillos de ZnO por vía de síntesis solvotermal en autoclave para obtener la morfología y las propiedades óptimas para usarlo como materia piezoeléctrico, usando como sal precursora el acetato de zinc dihidratado ($C_4H_{10}O_6Zn$) diluido en una mezcla de etilenglicol ($C_2H_6O_2$) y agua como medio de reacción.

8.1.2 Síntesis de nanorodillos vía solvotermal

En una vial se disuelven 500 mg de acetato de zinc dihidratado en 10 mL etilenglicol y 3 mL de agua destilada a temperatura ambiente. Esta mezcla se coloca en agitación magnética durante 30 minutos hasta que el acetato de Zinc está totalmente disuelto en la mezcla de etilenglicol-agua, posteriormente la mezcla se vierte en un vaso de teflón y este a su vez se introduce en un reactor hidrotermal durante 8 horas a una temperatura de 150 °C. Una vez terminado la reacción se deja enfriar a temperatura ambiente. A continuación, se separa el precipitado (ZnO) del sobrenadante en el vaso de teflón, para esto se le agrega isopropanol al precipitado y se deja en baño de ultra sonido hasta que se redisperse completamente el precipitado en el solvente. A continuación, se centrifuga durante 25 min a 14000 rpm. Después se realizan 6 lavados en total 2 en agua, 3 en etanol y 1 en isopropanol. Finalmente se seca y caracteriza la muestra.

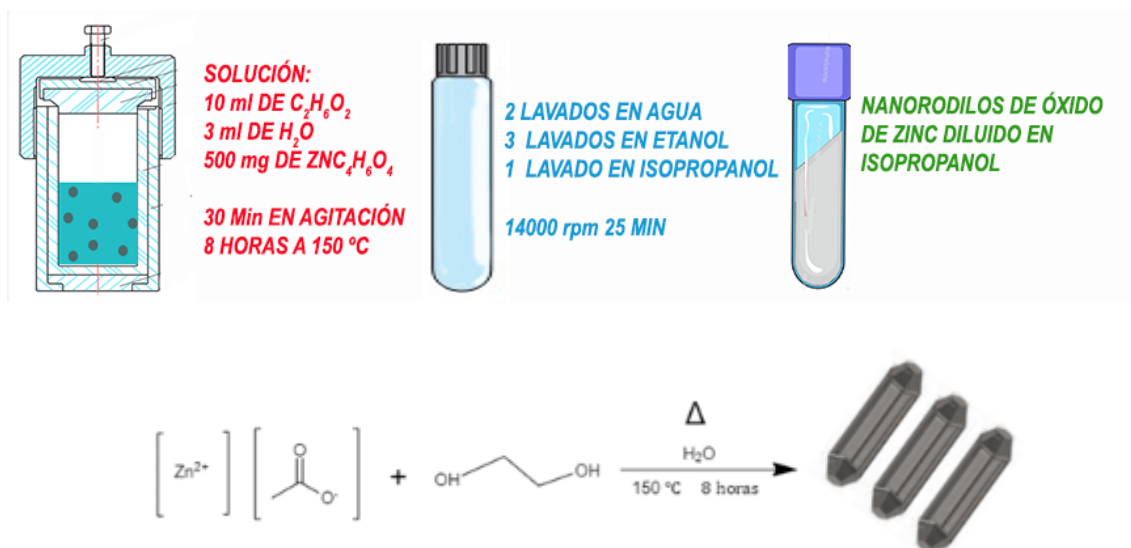


Figura 8. 1 Esquema de la síntesis de los nanorodillos de ZnO

8.2 Síntesis de nanopartículas plata

Se usó el método creighton⁸ para la obtención de las nanopartículas de aproximadamente entre 20-30 nm. Se utilizó el nitrato de plata como sal metálica, Boro Hidruro de sodio como agente reductor y el 4-aminofenol (C_6H_7NO) como pasivante o estabilizante.

8.2.1 Síntesis vía reducción química

Se preparan dos soluciones, la primera con 50 mg de nitrato de plata ($AgNO_3$) en 2.5 ml de agua destilada, la segunda con 50 mg de 4-aminofeol en 7.5 ml de isopropanol (C_3H_8O), las dos se vierte en un matraz de bola de 50 ml (la mezcla toma un color morado fuerte) y se deja en agitación magnética por 3 horas, la reducción se lleva a cabo utilizando una solución con 10 mg de boro hidruro de sodio en 2.5 ml de agua destilada y se le agrega gota por gota con una pipeta Pasteur posteriormente se deja en agitación mecánica otra hora.

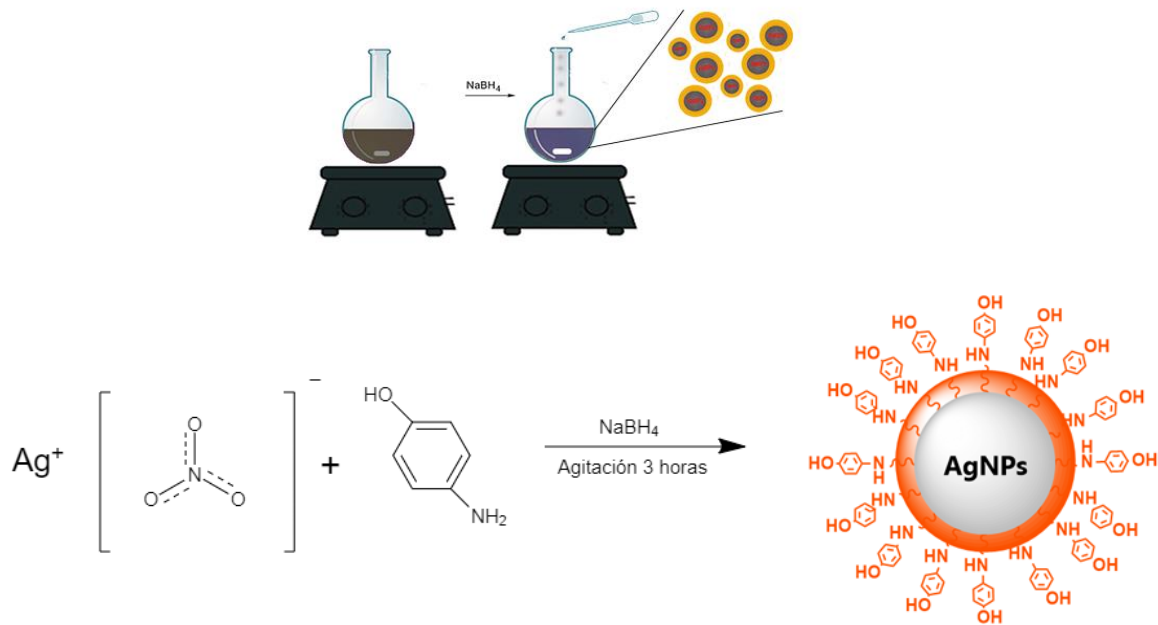


Figura 8. 2 Esquema de la síntesis de nanopartículas de plata

8.3 Funcionalización de los nanorodillos con las nanopartículas

Con las muestras de nanopartículas y nanorodillos secas por liofilización, se realizó la síntesis del funcionalizado mediante química húmeda, en una relación de 1 a 3.

Se toman 10 mg de nanorodillos de ZnO y se diluyen en 5 mL posteriormente se deja en un baño de ultrasonido durante 1 hora, al mismo tiempo en un matraz de bola de 50 mL se prepara una solución de 30 mg de AgNps en 5 ml de etanol, se deja en agitación magnética 1 hora, una vez pasada la hora se agregan los nanorodillos a la solución de nanopartículas con una pipeta Pasteur gota a gota lentamente y cuidado que no se de una separación de fases, la solución debe quedar totalmente homogénea, una vez terminado se deja en agitación 3 horas más.

Posteriormente se hacen 2 lavados en isopropanol el primero a 14000 rpm 25 min, el segundo a 3000 rpm 10 min, al final se obtuvieron 3 muestras, en la primera muestra se obtiene el funcionalizado, el segundo lavado se obtiene lo que no sedimenta en el primero y la tercera es el sobrenadante de la solución.



Figura 8. 3 Esquema de la síntesis del funcionalizado nanorodillos-AgNPs



Figura 8. 4 Representación de la estructura del funcionalizado

8.4 Síntesis de óxido de grafeno

En trabajos previos se realizó la síntesis del óxido de grafeno utilizando la siguiente metodología.

En un matraz de vidrio de 2 litros se agregaron 640 mL de ácido sulfúrico, 90 mL de ácido fosfórico, y 6 gramos de grafito aldrich, enseguida se deja en agitación mecánica y con ayuda de un baño de recirculación se disminuye la temperatura a 0°C, una vez alcanzada esta temperatura, se adicionan lentamente 36 gramos de permanganato de potasio.

Después de agregar completamente el permanganato, se deja reaccionar en agitación mecánica y con temperatura controlada a 60°C durante 4 horas.

Trascurridas las 4 horas de la reacción de oxidación, la solución se vierte poco a poco en un vaso de precipitado de 4 litros, el cual contiene 20 mL de peróxido

de hidrógeno y 200 mL de agua desionizada con hielo (esta solución se utilizó para eliminar el permanganato de potasio residual), finalmente la mezcla se deja reposar y posteriormente se decanta.

Enseguida se prepara una solución con ácido clorhídrico (200 mL), agua desionizada (200 mL) y etanol (200 mL); a esta solución se le agrega el sólido decantado de la reacción de oxidación, y a continuación se le hicieron varios lavados con agua desionizada hasta que la solución llega a un pH de 7, el material se seca con aire y se almacena para su caracterización y posterior uso.

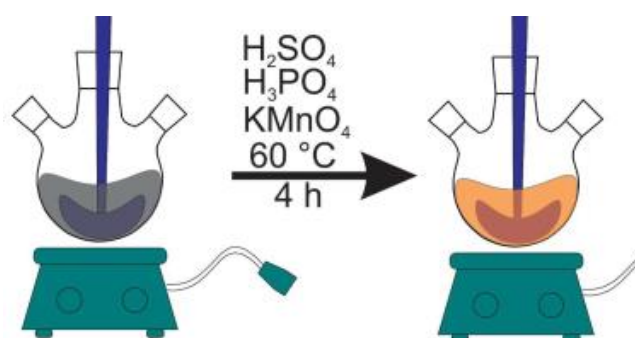


Figura 8. 5 Esquema de la síntesis del grafeno

8.5 Elaboración de películas por medio de autoensamblaje

Se fabrican películas a partir de 4 materiales: nanorodillos de ZnO, funcionalizado, óxido de Grafeno reducido y sulfuro de molibdeno, por medio de autoensamblaje en una celda de 3 mL, sobre sustratos de pet de 2.5 cm por 1.5 cm, recubierto con una capa de óxido de indio y estaño (ITO)

Se preparan 4 soluciones, la primera: 30 mg de GO disuelto en 3 ml de agua destilada, se deja en baño de ultrasonido 4 horas para dispersar el GO en el agua. La segunda: 30 mg de nanorodillos en 3 mL de isopropanol, se deja en agitación mecánica 24 horas. La tercera: 30 mg de funcionalizado en 3 mL de isopropanol, 24 horas en agitación mecánica. La cuarta: 30 mg de sulfuro de molibdeno en 3 mL de agua destilada, 1 hora en ultrasonido.

Con los sustratos de pet se hacen 2 lavados en etanol cada uno de 10 min en ultrasonido para limpiar de impurezas las láminas de pet, posteriormente se secan con aire y se sumergen en la celda con el material con el que se le quiere recubrir, se le da un tiempo

de residencia en la celda de 20 minutos, después de eso se sacan de la celda y se deja secar a temperatura ambiente 30 min, se debe procurar que el material recubra homogéneamente la lámina de pet, si no sucede esto se la da otra inmersión. En el caso de las películas que contienen 2 recubrimiento con diferente material se espera que seque el primero recubrimiento y luego se aplica el segundo de la misma forma. A continuación, se liofilizan 1 hora a 335 milibar para eliminar humedad de la lámina, después se calienta la lámina en el horno, el tiempo varía dependiendo de que material lleve si contiene GO son 5 horas, si la película es de otro material 1 hora.

8.6 Reducción del óxido de grafeno

En el caso de las láminas que contengan oxido de grafeno después de la inmersión, se calienta la lámina en el horno 5 horas a una temperatura de 100 °C, para que el grafeno se reduzca. se monitorea en el espectrofotómetro cada hora para ver el despeamiento en el espectro de absorción y observar cuando ya no hay cambios en el. Se realizan 18 películas en total

Películas	Material	Temperatura	Tiempo
8	GO	100 °C	5 HORA
2	GO + NANORODILLOS	100 °C	5 HORA
2	NANORODILLOS	80 °C	1 HORA
2	GO + FUNCIONALIZADO	100 °C	5 HORA
2	FUNCIONALIZADO	80 °C	1 HORA
2	SULFURO DE MOLIBDENO	80 °C	1 HORA

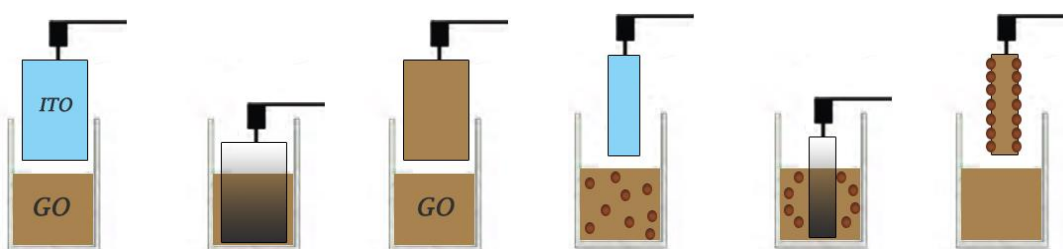


Figura 8. 6 esquema de la adición del GO a la capa de ITO por autoensamblaje

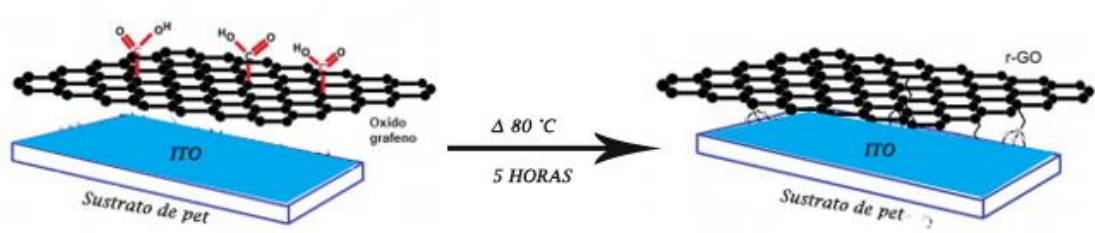


Figura 8. 7 Equema del proceso de formacion de la capa y de la reduccion del GO

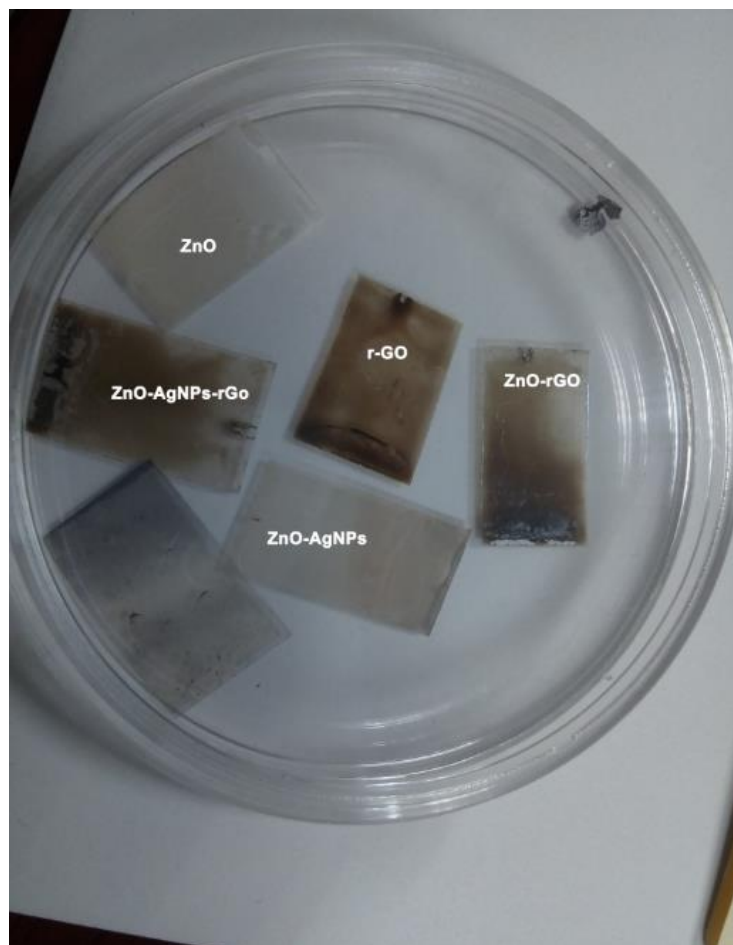


Figura 8. 8 Películas elaboradas.

8.7 Dispersión de sulfuro de molibdeno

En un vaso de precipitado de 250 mL se agrega 2 gramos de sulfuro de molibdeno y se diluye en 100 mL de isopropanol, se somete a sonicación por 3 horas a una amplitud de 30. Se deja en reposo un día para separar el sulfuro del isopropanol, se separa el precipitado del sobrenadante, se secan los dos y se caracterizan.

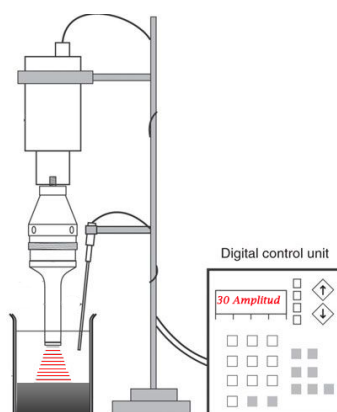


Figura 8. 9 Esquema de la dispersión del MoS₂

8.8 Caracterización espectroscópica

8.8.1 Espectroscopia UV-Vis

Se usó un equipo marca SHIMADZU modelo UV-2401PC. Para determinar la absorción de los nanorodillos, AgNPs y el funcionalizado nanorodillos de ZnO-AgNPs, y saber la morfología de ZnO, diámetros de nanoparticulas, presencia de nanoparticulas y nanorodillos en el funcionalizado por medio del plasmon. Una vez terminada la síntesis de nanorodillos, AgNPS, funcionalizado se corre la línea base en el espectro en isopropanol en celdas de cuarzo de 3.5 mL modelo UNC-S-90-309-1Q, después se agregan unas gotas de los productos

resultante de las síntesis en una celda, posteriormente realizar la medición de la absorción UV en un intervalo de 200-1000 nm.



Figura 8. 10 Equipo usado para caracterizar UV-VIS.

8.9 Caracterización estructural

8.9.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La determinación de patrones de difracción de los nanorodillos de ZnO se realizó mediante la difracción de Rayos X en un equipo de marca Bruker modelo D8 ADVANCE. En intervalo de 0 a 4000 counts y de 30 a 70 ° en 2θ .



Figura 8. 11 Equipo usado para caracterizar vía DRX.

8.9.2 Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS)

Se colocaron 100 μL de cada conjugado sobre un cubreobjetos de vidrio y se secaron bajo un flujo de nitrógeno a temperatura ambiente. Se usó un espectrómetro de fotoelectrones JEOL modelo JPS9200 con un haz monoenergético $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 eV) operado a 200 W, la presión de la cámara de vacío fue de 1.05×10^{-8} torr (1.4×10^{-6} Pa), las mediciones se corrigieron con la señal de carbono de 284.3 eV.



Figura 8. 12 Equipo usado para caracterizar vía XPS.

8.10 Caracterización morfológica

8.10.1.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El estudio de la morfología los nanorodillos de ZnO , AgNPs y el funcionalizado se realizaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en un

equipo marca FEI Company (Titan 300 KV). La preparación de las muestras consistió en colocar una cantidad (1 mg) de nanorodillos de ZnO, AgNPs y funcionalizado en un vial, estos se diluyeron en 5 mL de isopropanol, dicha mezclas se colocó en baño de ultrasonido durante 40 min. Los nanorodillos, nanoparticulas y funcionalizado fueron depositados en una rejilla Lacey Carbon Film 300 Mesh Copper, la rejilla se dejó secar, la rejilla fue observada a escalas de resolución de 20 nm, 10 nm, 5 nm y 2 nm. Con las micrografías obtenidas de les realizo una distribución de tamaños este se realizó con el programa ImageJ para la medición de la longitud y en diámetro de las nanorodillos de ZnO, AgNPs y funcionalizado.

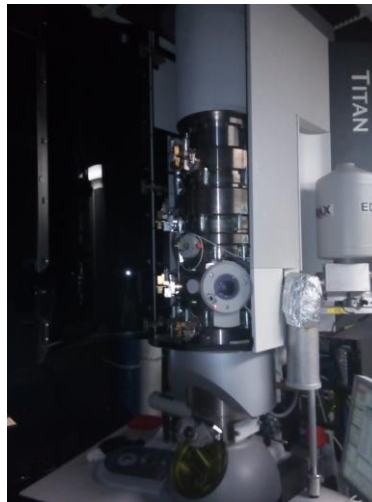


Figura 8. 13 Equipo usado para caracterizar vía TEM Y STEM.

8.11 Caracterización termo gravimétrica

8.11.1 Análisis termo gravimétrico

Se utilizó el análisis termo gravimétrico (TGA) para determinar la temperatura de transición vítrea tanto de los productos: nanorodillos, AgNPs, funcionalizado, como de los reactivos: sulfuro de molibdeno y 4-amino fenol, las mediciones se realizaron en un equipo TA Instruments modelo TGA Q500 con una rampa una atmosfera de nitrógeno (N₂) de 25 a 600°C. Para llevar a cabo la caracterización se tomó 10 mg de cada uno de las muestras.

9 RESULTADOS

9.1 Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan y discuten los siguientes resultados correspondientes a la caracterización de las nanorodillos de ZnO, AgNPs y su funcionalización.

9.1.1 Espectros de UV-Vis

En el estudio de las propiedades ópticas, el espectro de absorción de óxido de zinc muestra un pico máximo de absorción en 350 nm, este corresponde a la absorción del óxido de zinc, muestra un desplazamiento hipsocrómico, respecto del material en masa (400 nm) que es atribuido al tamaño nanométrico de los nanorodillos de ZnO.[1] [2] Los nanorodillos tienen una banda gap de 3.16 eV, esto les permite ser utilizados como material piezoeléctrico en los microgeneradores de electricidad.

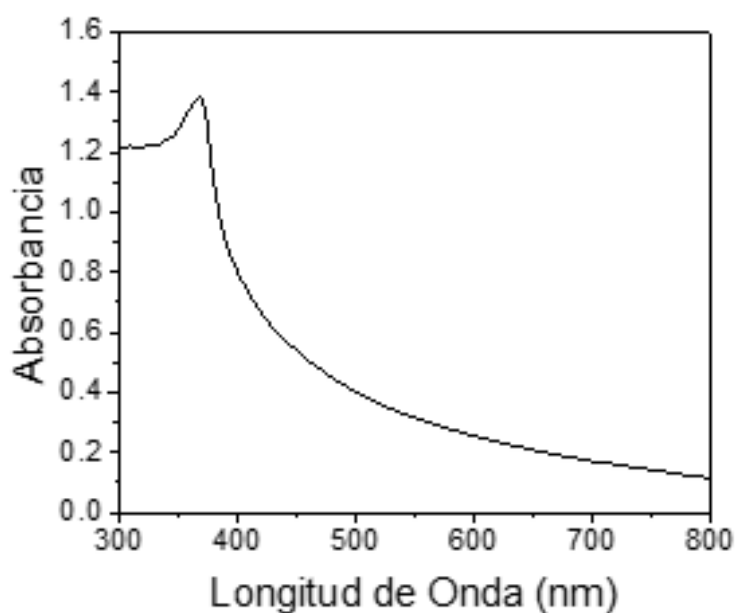


Figura 9. 1 Espectro UV-Vis de nanorodillos de ZnO.

9.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

En el análisis de difracción de rayos X se observan las reflexiones correspondientes con los planos cristalinos hkl de la estructura del material obtenido, estos son (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) presentes los ángulos 2θ de (31°), (34°), (36°), (47°), (56°), (62°), (66°), (67°), (69°) correspondientes al ZnO (JCPDS 36-145). Estas reflexiones son iguales a los patrones de la estructura cristalina hexagonal de tipo wurtzita del ZnO. Con esto se demuestra la conversión de la sal precursora (acetato de zinc) en óxido de zinc.

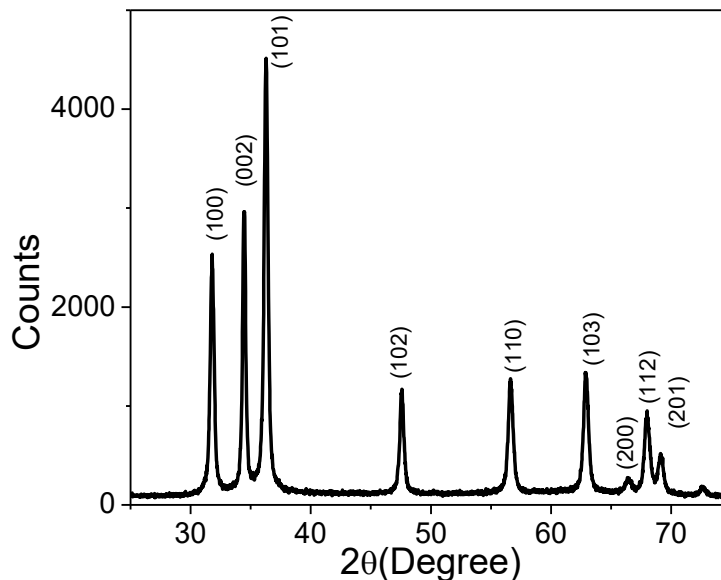


Figura 9. 2 Difracción de Rayos X del ZnO.

9.1.3 Microscopia electrónica de barrido (TEM)

En la Figura 9.4 se muestra el análisis morfológico realizado por TEM el cual indica que el óxido de zinc sintetizado posee una morfología de nanorodillos, esta estructura es muy importante ya que posee las propiedades eléctricas idóneas para ser usado como material piezoeléctrico en el microgenerador, esto corrobora los resultados obtenidos por Rayos X y UV-Vis. En la Figura 9.4 a) se observa un nanorodillo capturado con el microscopio con dimensiones de 4 428

nm de longitud y 123 nm de diámetro. Figura 9.4 b) aplicando el campo oscuro se puede ver que el nanorodillo está formado sólo de un material (ZnO). En la Figura 8.4 C) se muestran nanorodillos de diferentes dimensiones, la distribución de tamaños de los nanorodillos de ZnO (Figura 9.5), arroja una longitud promedio de 1 658 nm con una desviación estándar de $\pm 1 134$ nm y un diámetro promedio de 221 nm con una desviación estándar de ± 67 nm.

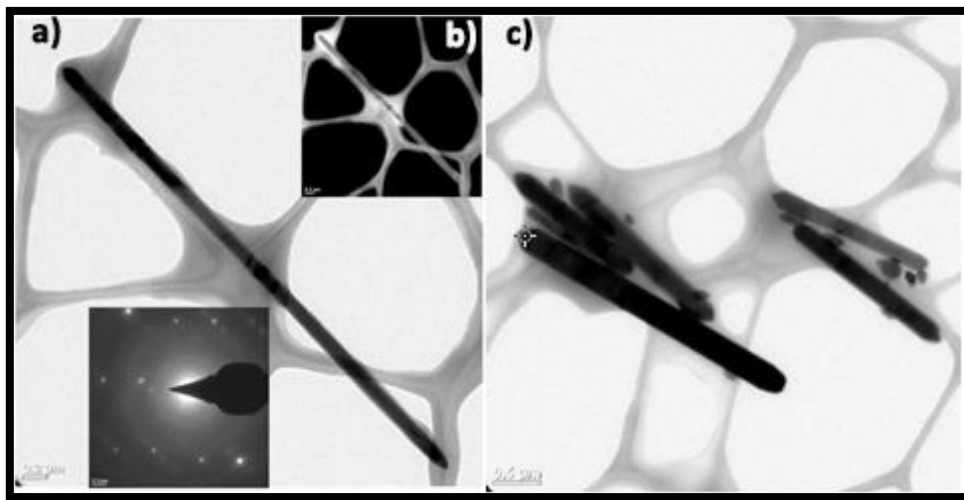


Figura 9. 3 Micrografías TEM nanorodillos de ZnO.

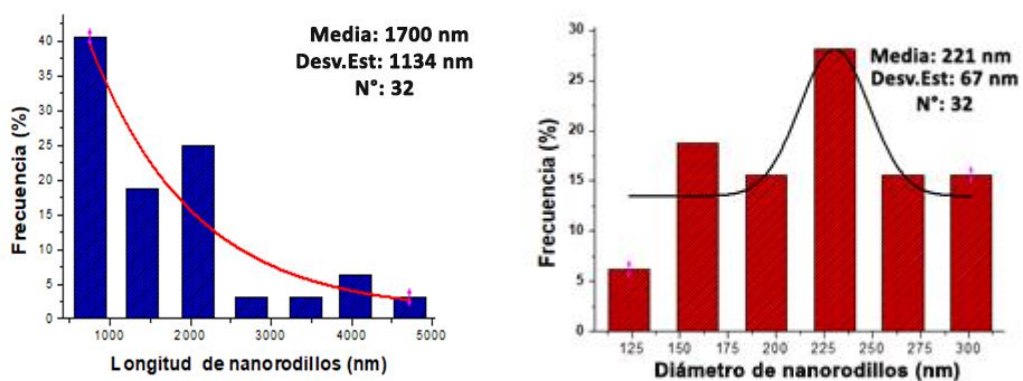


Figura 9. 4 Distribución de tamaño de los nanorodillos de ZnO obtenidos por síntesis solvotermal.

9.1.4 Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS)

En la figura 9.6 se muestra los elementos presentes resultante de la síntesis de los nanorodillos de ZnO, por medio de la espectroscopia electrónica de rayos X (XPS), en esta muestra caracterizada se encontró la presencia de 4 compuestos, siendo estos el zinc, carbono, oxígeno y nitrógeno, se obtuvo un porcentaje de oxígeno del 24.8% mientras que del zinc fue de un 18.5%, esto concuerda ya que el ZnO tiene una relación de 1 a 1, esto quiere decir 1 átomo de Zn por cada átomo de oxígeno. El carbono y el nitrógeno encontrados en la muestra puede provenir del ambiente, ya que el ZnO se obtuvo mediante una síntesis esta se asume que estuvo expuesto al ambiente.

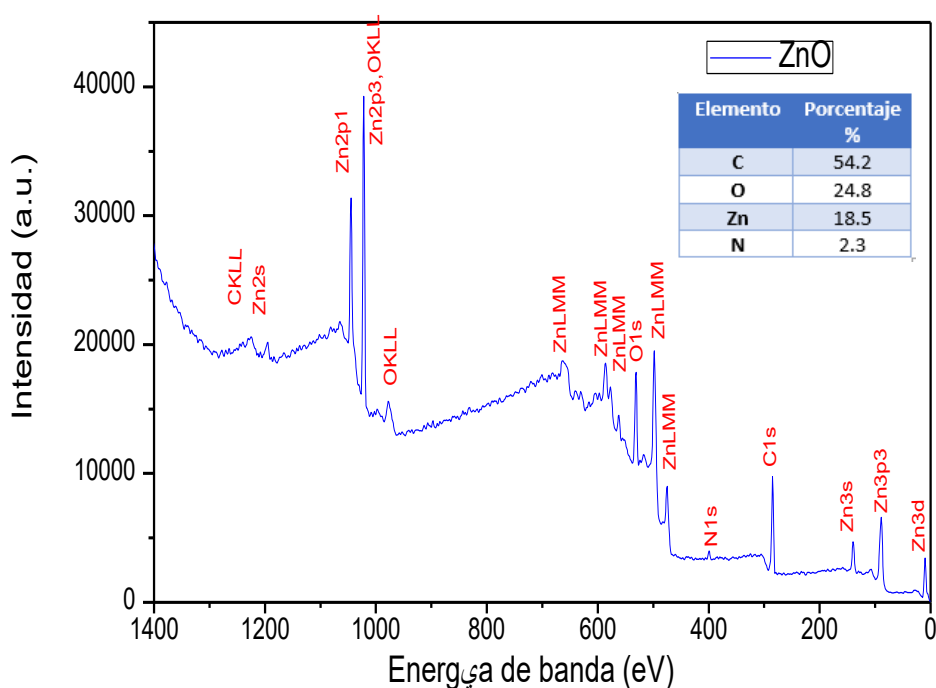
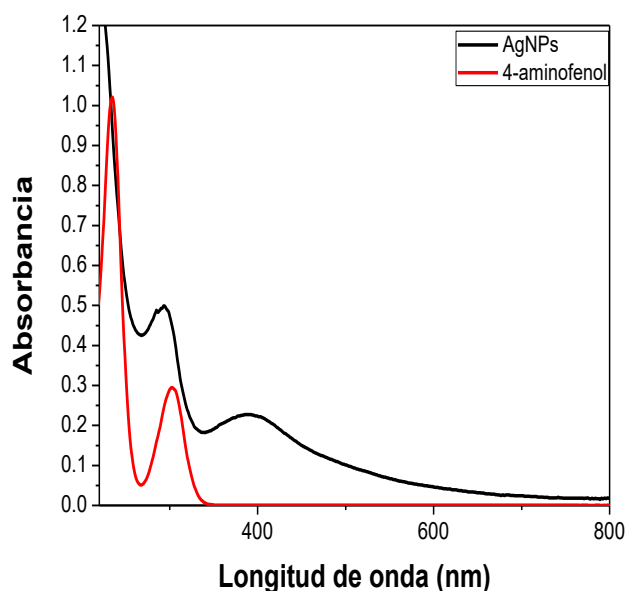


Figura 9. 5 XPS nanorodillos de ZnO.

9.2 Nanopartículas de plata

9.2.1 Absorbancia UV-Vis

Se evaluaron dos estabilizantes a la hora de llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas de plata, se hizo esto para ver cuál de estos dos interactuaba mejor con las partículas. A la hora de llevar a cabo la caracterización de UV-Vis como se observa en los espectros ambas muestran la presencia de nanopartículas de plata, en la gráfica en la que se usó el 4-aminofenol como agente estabilizante se puede ver una banda de absorción con un máximo en 394 nm, mientras que usando el 4-aminotiofenol como pasivante el pico máximo corresponde a la resonancia plasmónica de las nanopartículas de plata se obtiene en 400 nm esto concuerda con la formación de las nanopartículas de plata e indicarían un tamaño que va desde 10 a 20 nm. También se observa más clara la presencia de las nanopartículas de plata al usar el 4-aminofenol como pasivante o agente estabilizante.



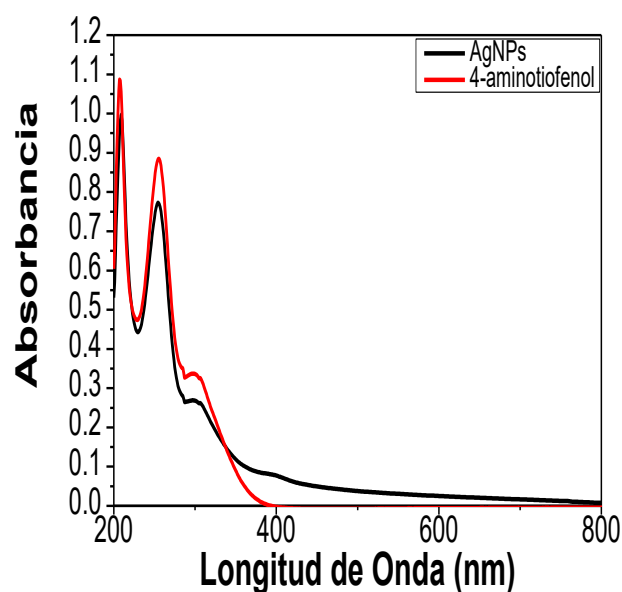


Figura 9. 6 Espectro UV-Vis de AgNPs estabilizada con 4-aminofenol (arriba) y 4-aminotiufenol (abajo).

9.2.2 Microscopia de barrido (TEM)

9.2.2.1 AgNPs con 4-aminofenol como pasivante

En la figura de abajo se puede observar varias microfografías tomadas vía TEM (microscopia electrónica de transmisión), en estas se aprecias una morfología esférica en las nanoparticulas de plata teniendo un tamaño promedio de 14.5 nm de diámetro con una desviación estándar de ± 6 nm, este tamaño concuerda con los resultados obtenidos en los espectros UV-Vis. Se puede apreciar también el recubrimiento del amino sobre las nanopartículas y como este las mantiene separadas unas de otras. Gracias a la morfología y el tamaño de las nanopartículas obtenidas podremos aprovechar las propiedades para usarlo como material dieléctrico en el microgenerador de energía a fabricar.

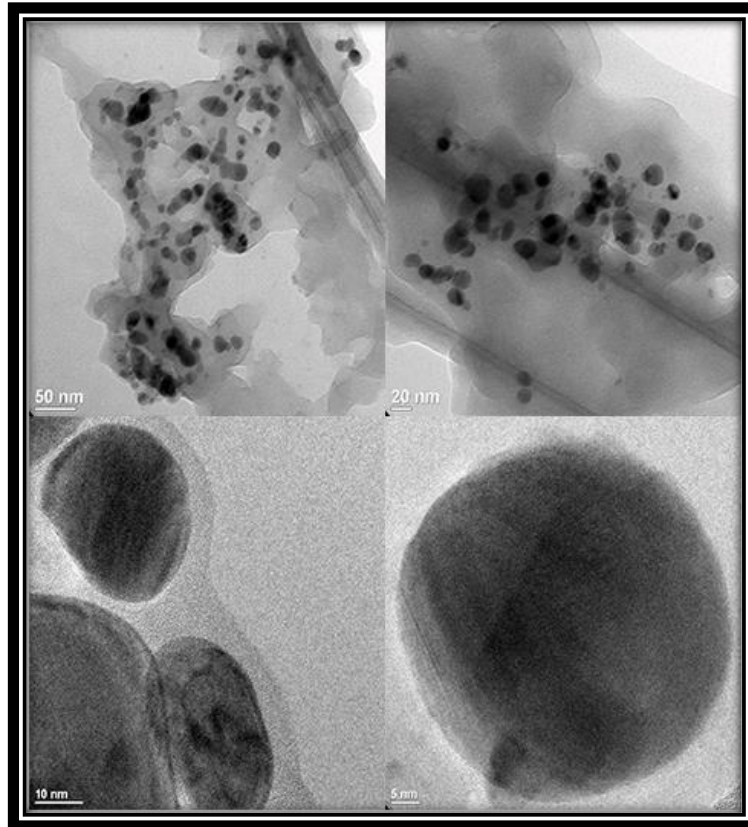


Figura 9. 7 Micrografía de nanoparticulas de plata con 4-aminofenol como agente estabilizante.

9.2.2.2 Distribución de tamaño

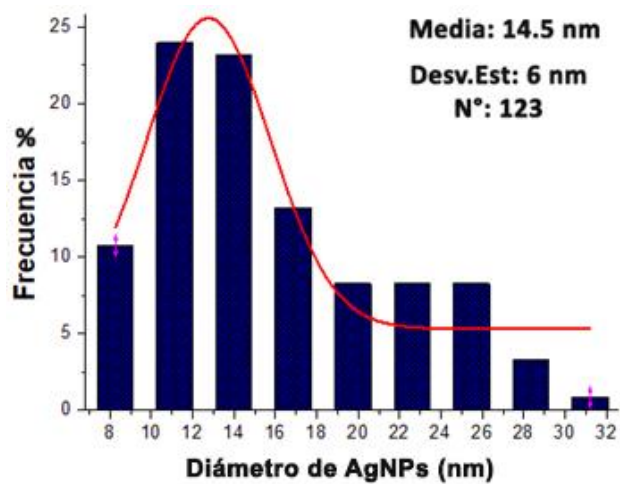


Figura 9. 8 Distribución de tamaño de las AgNPs con 4-aminofenol como agente estabilizante.

9.2.2.3 AgNPs pasivadas con 4-aminotiofenol.

En la Figura 9.10 se aprecia la imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión, en esta se observa una morfología cuasiesférica de las nanopartículas de plata y que tienen un tamaño promedio de 14.5 nm, con una desviación estándar de ± 4 nm como se muestra en la Figura 9.9, esto también concuerda con los resultados obtenidos en los espectros UV-Vis. En la en la imagen de alta resolución se aprecia las distancias interplanas correspondientes al plano (1,1,1) de la plata, esto nuevamente confirma la total reducción del nitrato de plata a Ag^0 .

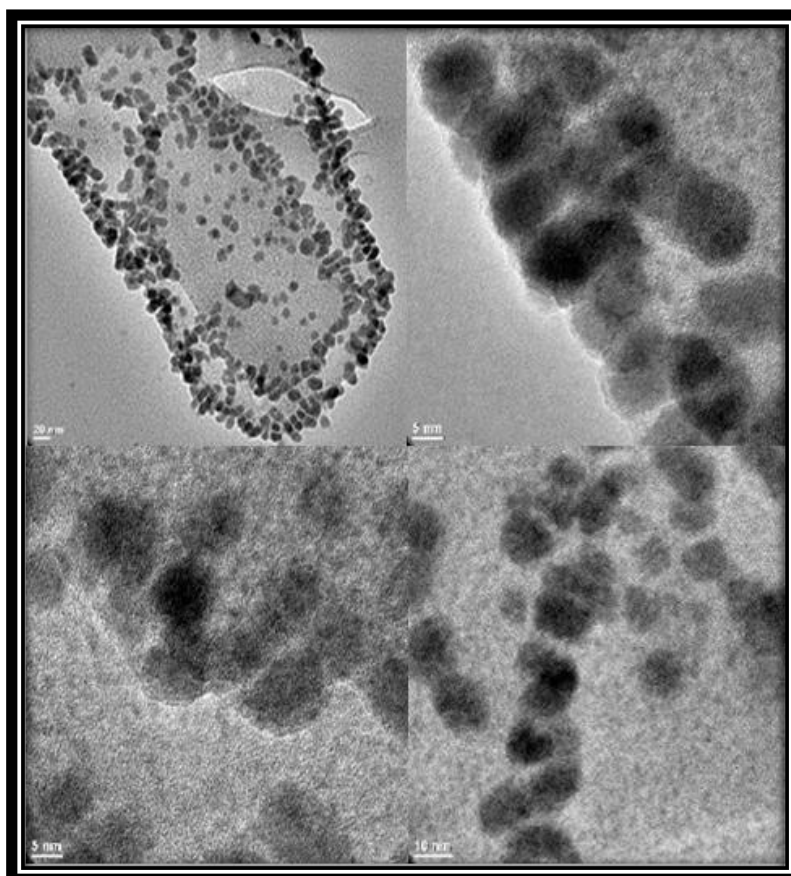


Figura 9. 9 Micrografia Micrografia de nanopartículas de plata con 4-aminotiofenol como agente estabilizante.

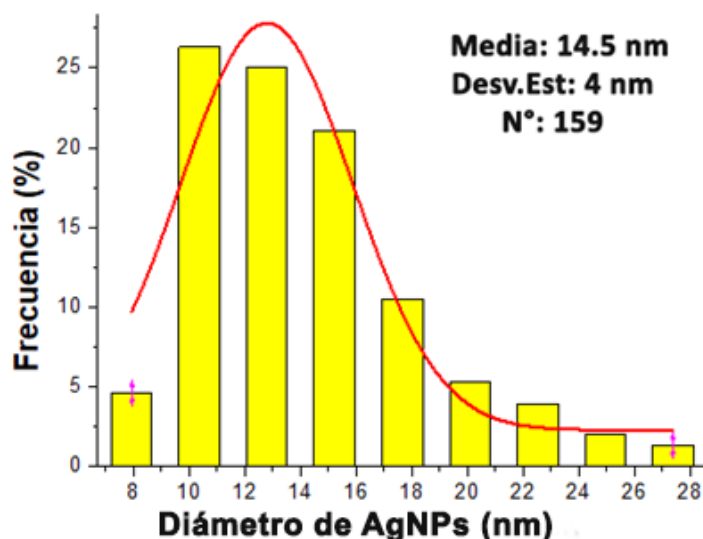


Figura 9. 10 Distribución de tamaño de las AgNPs con 4-aminotiofenol como agente estabilizante.

9.2.3 Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS)

El XPS en las nanopartículas de plata con 4-aminofenol como agente estabilizante o pasivante. Arrojo como resultado que muestra caracterizada está conformada por 4 elementos, estos son el carbono, oxígeno, nitrógeno y plata. El oxígeno y nitrógeno pueden provenir tanto de la amina usada como pasivante, así como también de la sal precursora el nitrato de plata, otra posibilidad es que sean del ambiente ya que al igual que los nanorodillos las nanopartículas se obtuvieron por medio de una síntesis expuesta al ambiente. El porcentaje de plata resultante de la muestra fue de un 1%, esto se puede deber a que al estar recubierta con la amina esta no deja que se tome una buena lectura por medio de la espectroscopia electrónica de rayos X, pero se puede confirmar la presencia de plata pura en la muestra.

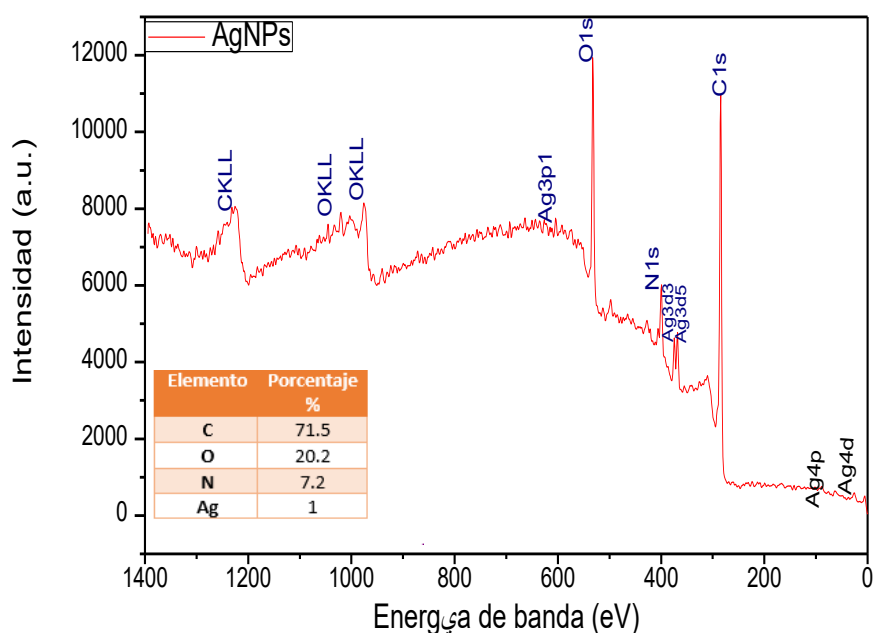


Figura 9. 11 XPS AgNPs con 4 Aminofenol como pasivante.

9.3 Funcionalizado nanorodillos de ZnO-AgNPs1

9.3.1 Espectroscopia a UV-Vis

En la Figura 9.13 se muestran los espectros de absorción de las nanopartículas de plata, los nanorodillos de ZnO y su funcionalizado, se puede ver la presencia de los nanorodillos con un pico máximo de absorbancia en 350 nm, los nanorodillos y las nanoparticulas absorben en la misma longitud de onda, no se puede percibir la presencia de AgNPs por lo que no podemos estar seguros de que se haya llevado a cabo la funcionalización de los dos, por lo que se recurrió al TEM para poder observar si las nanoparticulas se unieron a los nanorodillos y como interfiere el estabilizante que se usó en las nanoparticulas a la hora de llevar a cabo la funcionalización.

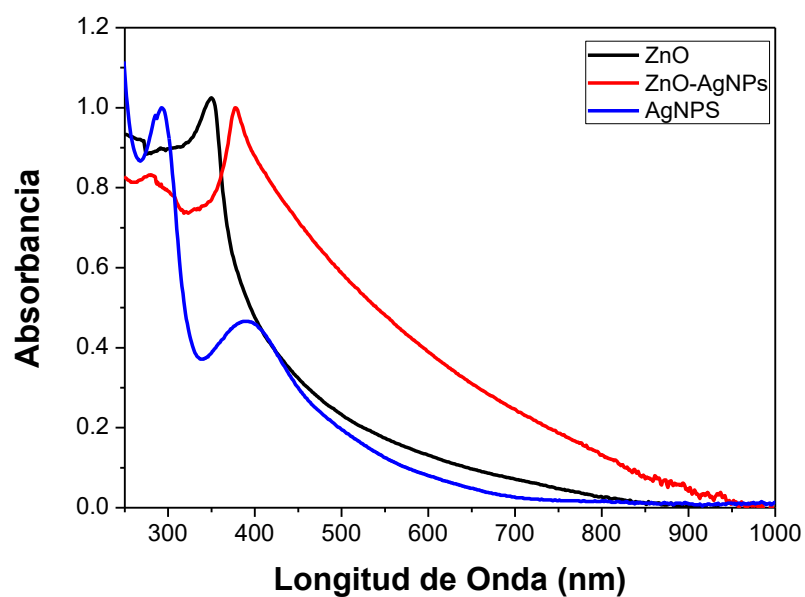


Figura 9. 12 UV-Vis comparación AgNPs, ZnO, AgNPs-ZnO con 4-aminofenol como agente estabilizante.

Por otro lado, se puede apreciar una diferencia en los nanorodillos de ZnO decorados con AgNPs tiol, se observa una banda alrededor de 500 nm esta podría deberse a la presencia de aglomerados de las nanopartículas de plata, ya que la estabilidad de las mismas fue menor que las nanoapartículas pasivadas con 4 aminofenol (2 semanas respecto a varios meses).

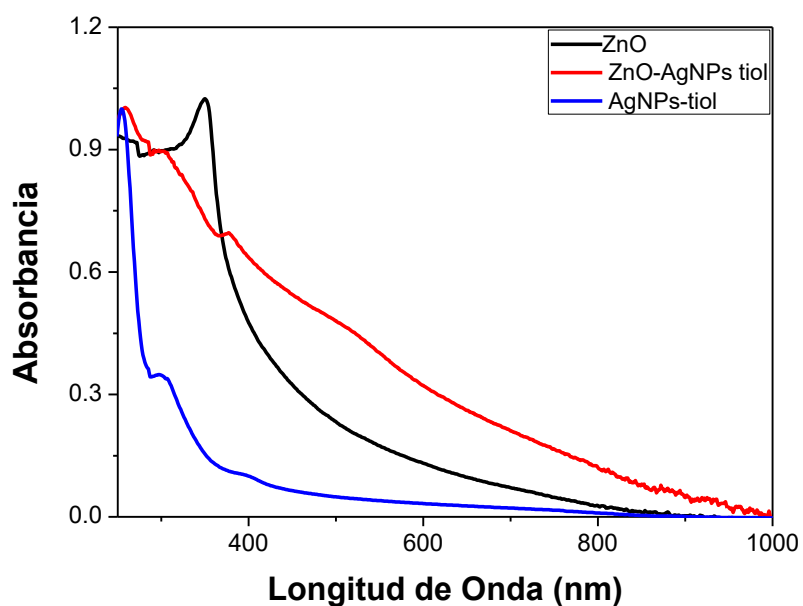


Figura 9. 13 UV-Vis comparación AgNPs, ZnO, AgNPs-ZnO con 4-aminotiofenol como agente estabilizante.

9.3.2 Microscopia electrónica de barrido (TEM)

En la imagen 9.15 sacada del TEM, se puede ver como las nanoparticulas estan dispersas entorno al nanorodillos, hasta ese punto no se puede saber todavia si las nanoparticulas lograron funcionalizarse con el nanorodillos, por lo que se le denomino como un decorado hasta ese momento.

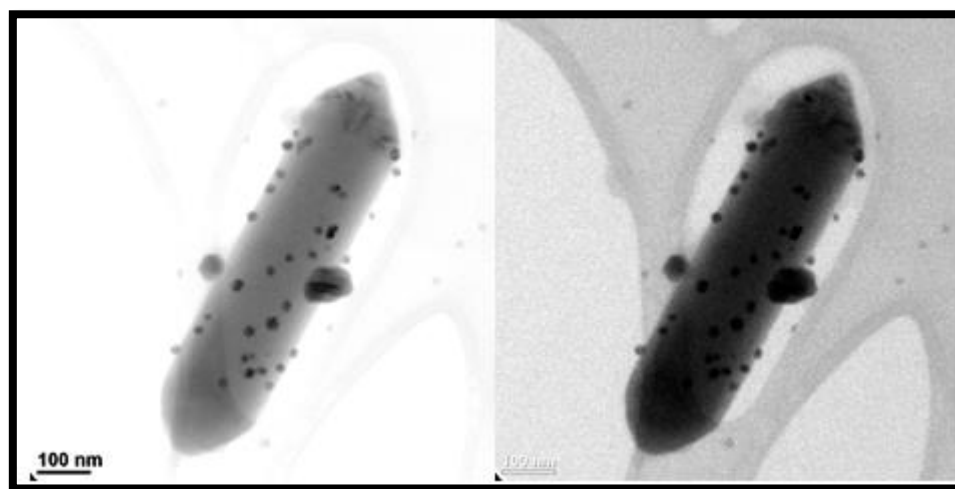


Figura 9. 14 Microscopia TEM nanorodillos-AgNPs con 4-aminofenol como estabilizante.

9.3.2.1 Imagen campo oscuro

En la imagen de campo oscuro (Figura 9.16) se puede apreciar la decoración de los nanorodillos de zinc, la cual está formada por un material distinto al de los nanorodillos, estas nanopartículas poseen una tonalidad distinta la cual puede ser atribuida a la presencia de nanopartículas de plata que tienen una densidad diferente al de los nanorodillos lo que se traduce en un color más brillante respecto del material base.

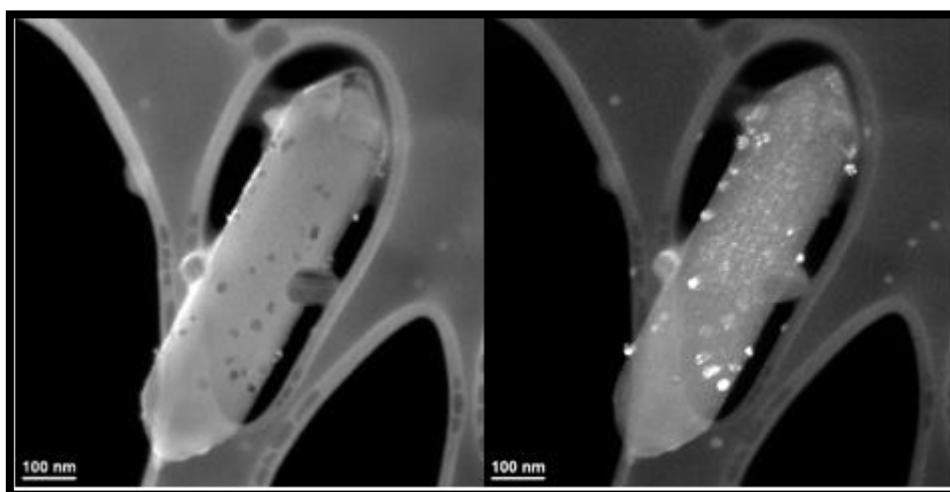


Figura 9. 15 Microscopia HR-TEM aplicación del campo oscuro.

Por otro lado, las imágenes sacadas del TEM de la figura 9.17 correspondiente a los nanorodillos con nanopartículas de plata usando el 4-aminotiofenol como pasivante, se logra ver una cantidad muy pequeña de nanopartículas rodeando al nanorodillos en el decorado, caso contrario a la figura 9.14 usando en 4-aminofenol como pasivante. Por lo que se concluye que es mejor agente estabilizante este último, siendo en nuestro caso para llevar a cabo la funcionalización y para la finalidad de este proyecto.

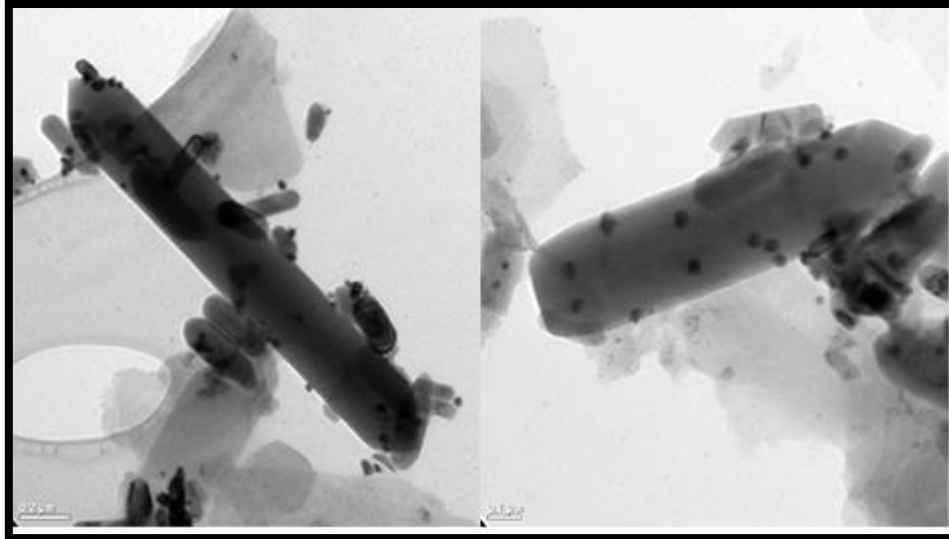


Figura 9. 16 Microscopia TEM nanorodillos-AgNPs con 4-aminotiofenol como estabilizante.

9.3.2.2 HR-TEM Y TFF correspondiente a los Nanorodillos de ZnO-AgNPs

En la Figura 9.18 se observan 4 micrografías de alta resolución donde aprecia la presencia del pasivante, el 4-aminofenol no solo recubre a las nanopartículas de plata a la hora de llevar a cabo la decoración, esta también recubre al nanorodillo en su totalidad. Aplicando la transformada de Fourier sobre la imagen de alta resolución se aprecia las distancias interplanares correspondientes al plano cristalino (004) en el óxido de zinc este tiene una distancia interplanar de 0.130 nm y de 0.23 nm en el plano cristalino (111) que corresponde al de la plata, gracias a esto confirmamos la presencia de las nanopartículas que no se pueden apreciar en el espectro UV-Vis, también que la interacción entre el nanorodillo de ZnO y las AgNPs se llevó a cabo. La distribución de tamaño arroja en los nanorodillos un promedio en la longitud de 504 nm con una desviación estándar de ± 239 nm, un diámetro promedio de 113 nm y una desviación estándar de ± 43 nm, mientras que en nanopartículas se obtuvo un diámetro promedio de 27 nm con una desviación estándar de ± 14 nm.

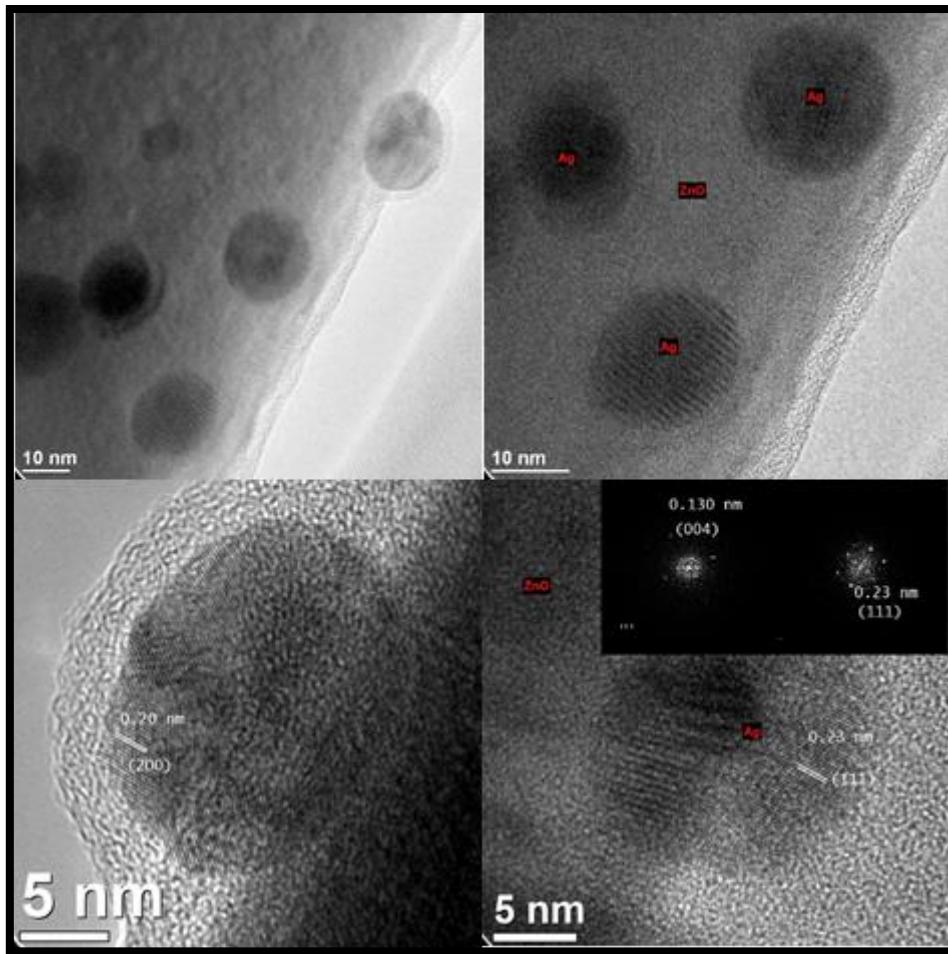


Figura 9. 17 microscopia HR-TEM.

9.3.3 Distribución de tamaño en el funcionalizado

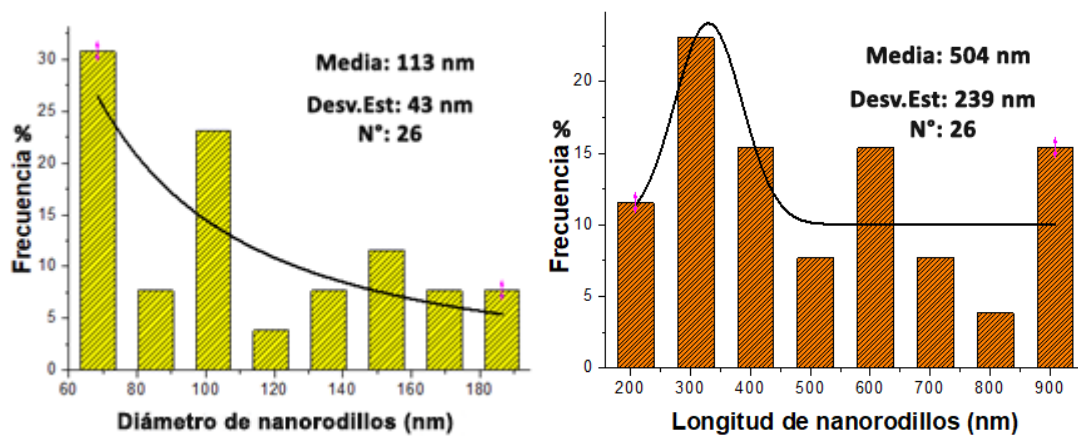


Figura 9. 18 Distribuciones de longitud y diámetro de los nanorodillos de ZnO.

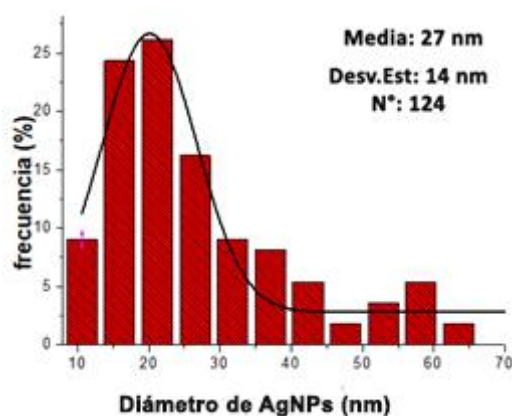


Figura 9. 19 Distribución de tamaño de AgNPs.

9.3.4 Mapeo

En la figura 9.21 se observa el mapeo químico de los diferentes elementos con los que esta formados el funcionalizado mediante la modalidad STEM (microscopia electronica de transmision de barrido) por medio del TEM, también se observa la orientación de las especies químicas en los diferentes planos de la nanoestructura. En la imagen a) se aprecia la nanoestructura completa de la que se hace el mapeo, en la b) podemos ver la presencia de oxigeno este puede proceder del ZnO o del agente estabilizante el 4aminofenol, en la c) se puede apreciar el zinc presente en toda la nanoestructuras correspondiente al plano *L* este teniendo un color amarillo, en la d) se ve el zinc representado con un color naranja presente en el plano *K*, al igual que en la imagen anterior ese se aprecia en toda la nanoestructura, en las imágenes e) y f) podemos confirmar la presencia de las nanoparticulas de plata en el funcionalizado presentes en los planos *L,K*, estas se aprecian más dispersas en la nanoestructuras que el zinc.

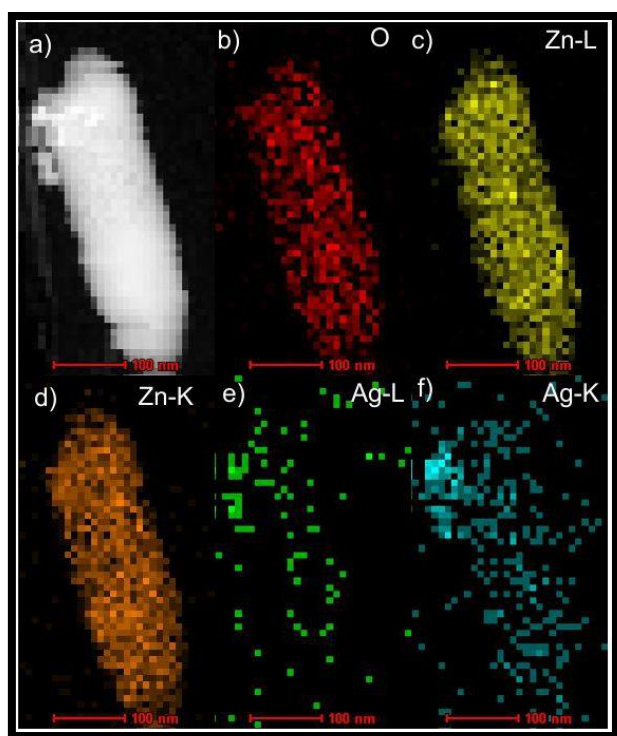


Figura 9. 20 Mapeo del funcionalizado por microscopia electronica de transmision de barrido.

9.3.5 Análisis termo gravimétrico (TGA)

En la figura 9.22 se muestra el análisis termo gravimétrico de los materiales con los que se ensamblara el microgenerador de energía. En el caso del 4-aminofenol empieza a ver una pérdida de peso del 100 % que inicia en 143 °C y se prolonga hasta los 190 °C, en el caso de las nanoparticulas de plata esta tiene su primera pérdida importante de peso a los 158 °C del 12 % esta se puede atribuir al 4-aminofenol que se usó como agente estabilizante en la síntesis de las nanoparticulas, segunda pérdida importante se da a los 270 °C perdiendo el 15% de sus masa total, está perdida en peso puede ser atribuida a los residuos de borohidruro de sodio, se puede observar a los 605 °C una pérdida de peso del 65%, después de esa caída el material logra mantenerse estable llegando a los 800 °C con un porcentaje en peso del 31%.

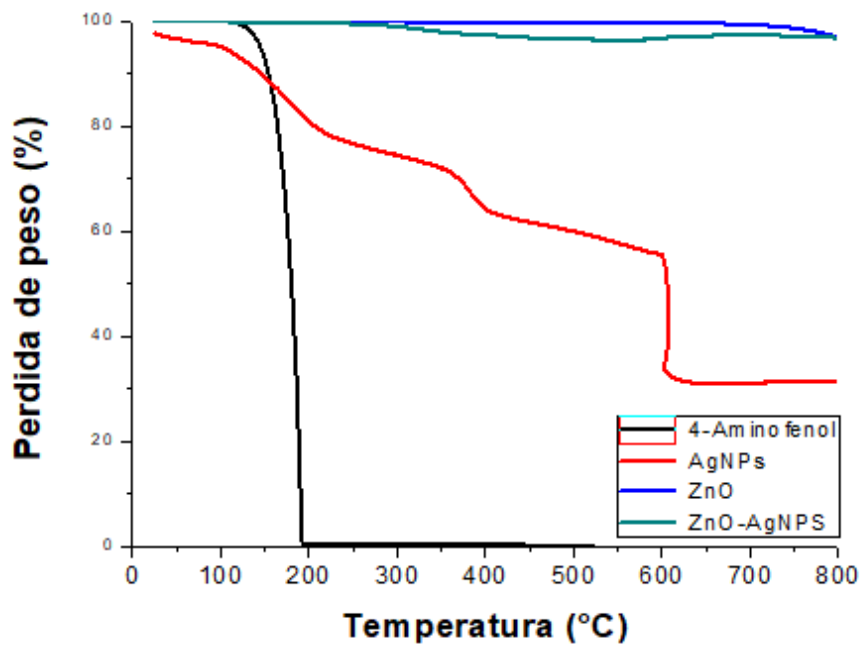


Figura 9. 21 Analisis termo gravimetrico de los materiales usados para hacer el microgenerador.

En la figura siguiente se logra apreciar los termogramas para los de los nanorodillos de ZnO y su funcionalizado con nanoparticulas de plata, se puede observar que son altamente resistentes al calor teniendo una pérdida de peso muy baja, en el caso de los nanorodillos estos se mantienen estables teniendo su primera pérdida de peso a los 660 °C siendo esta de tan solo 0.5%, llegando a perder el 3 % a los 800 °C, En el funcionalizado se da un comportamiento diferente teniendo una pérdida del 0.4 % a los 211 °C que se puede deber a la presencia del 4-aminofenol, su pérdida máxima de peso se da a los 600 °C siendo del 4.5 %, posteriormente se puede ver como vuelve a recuperar masa, esto puede deberse a que el material se está oxidando, a los 800 °C su pérdida de peso es de 4.3%.

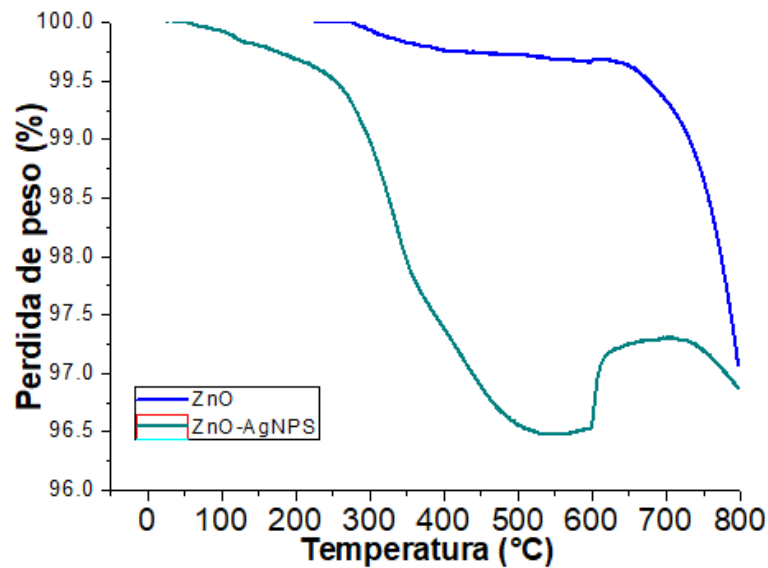


Figura 9. 22 Analisis termo gravimetrico de nanorodillos de ZnO y el funcionalizado.

9.3.6 Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia electrónica de rayos X en el funcionalizado revela la presencia de 5 elementos presentes en la muestra a caracterizar siendo estos el carbono, oxígeno, nitrógeno, plata y zinc. El oxígeno y el nitrógeno proveniente de la amina, o del ZnO en lo que corresponde al oxígeno. Se obtuvo un porcentaje de Zn en la muestra del 2.3% y de 0.2% en la plata. cabe destacar que se dio una reducción muy drástica en el porcentaje del Zn si lo comparamos con la muestra del ZnO solo cayendo de 18.3% a 2.3%, esto puede deberse a que al igual que en el caso de la plata al estar recubierto con el pasivante este impide que se dé una buena lectura la hora de caracterizar la muestra. Posteriormente se obtuvieron unas graficas de XPS de alta resolución, estas se deconvulsionaron para saber qué grupos funcionales interactúa con cada quien a la hora de llevar

acabo la funcionalización entre los nanorodillos y las nanopartículas.

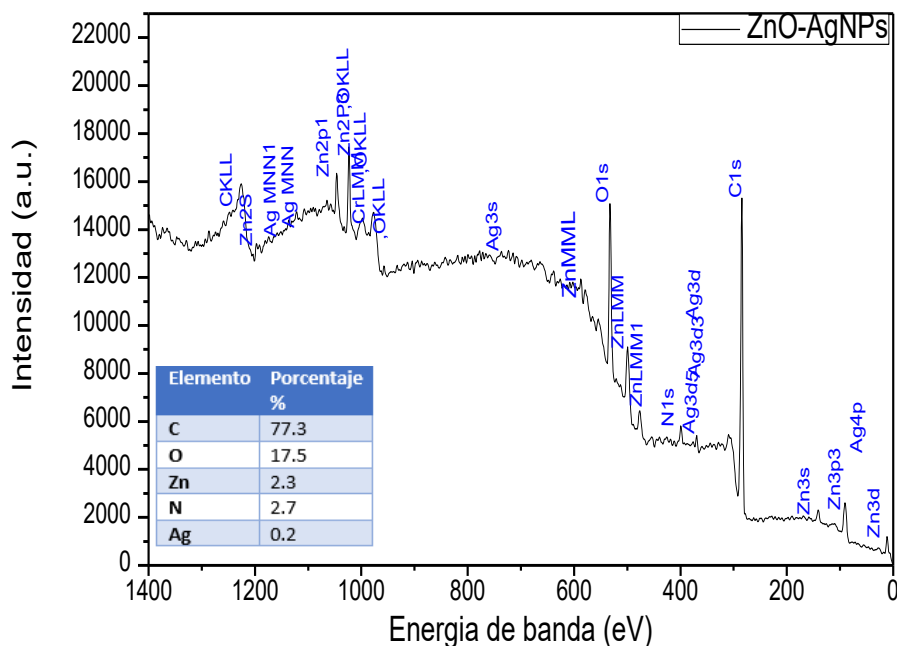


Figura 9. 23 XPS Funcionalizado ZnO-AgNPs con 4-aminofenol como agente estabilizante.

En la figura 9.25 se presentan los enlaces que están presente en el funcionalizado correspondiente al carbono, en 284.5 eV (energía de enlace) se existe un enlace BC-C, en 285.5 eV se encuentra un enlace C-N correspondiente a la interacción del carbono con el grupo amina, en 286.9 eV hay un enlace C-O esto procedente de la interacción del carbono en la amina con el grupo OH que tiene el pasivante (4-aminofenol) o del óxido de zinc en los nanorodillos, en 289 eV se da un enlace N-CO=O.

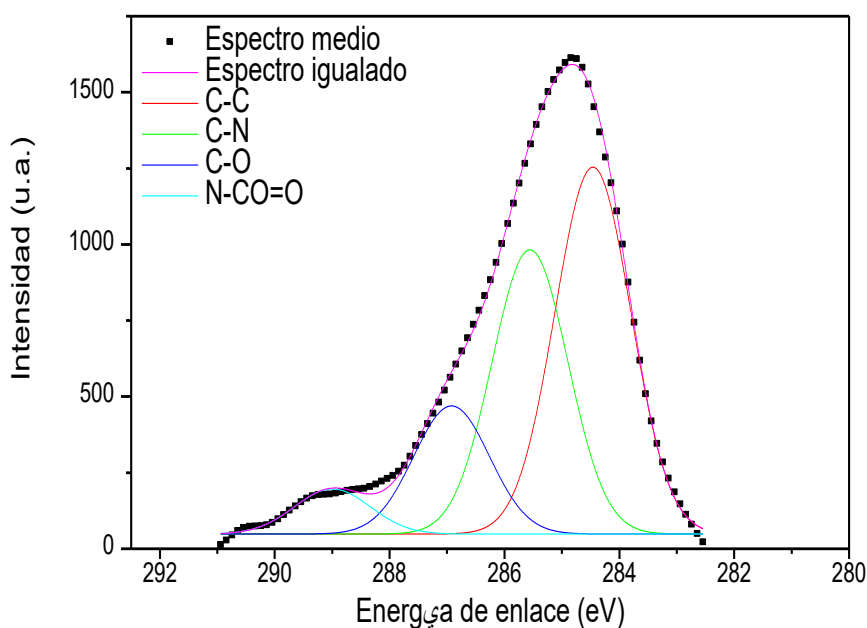


Figura 9. 24 Espectro XPs alta resolución deconvulsionado correspondiente al carbono en el funcionalizado.

En la figura 8.26 se puede ver los enlaces que existe correspondiente al oxígeno presente en el funcionalizado. En 529 eV se encuentra un enlace Zn-O, esto puede corresponder al enlace que hay entre estos dos en el óxido de zinc. En 530.3 eV se aprecia un enlace Zn-OH esto confirma la interacción entre el pasivante 4-aminofenol y su grupo OH y el Zn. Por último, en 531 eV se encuentra un enlace C=O

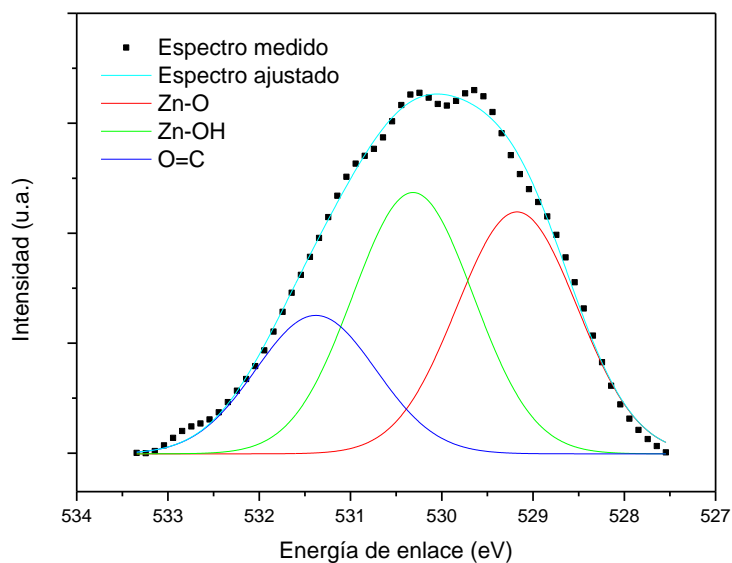


Figura 9. 25 Espectro XPs alta resolución deconvulsionado correspondiente al oxígeno en el funcionalizado.

En la figura 8.27 se muestra los enlaces que existen correspondiente al Zn en de los nanorodillos en el funcionalizado y como este interactúa con dos compuestos, siendo el nitrógeno en 1019 eV, interactuado con el grupo amina del pasivante, así como también con el oxígeno correspondiente al óxido de zinc.

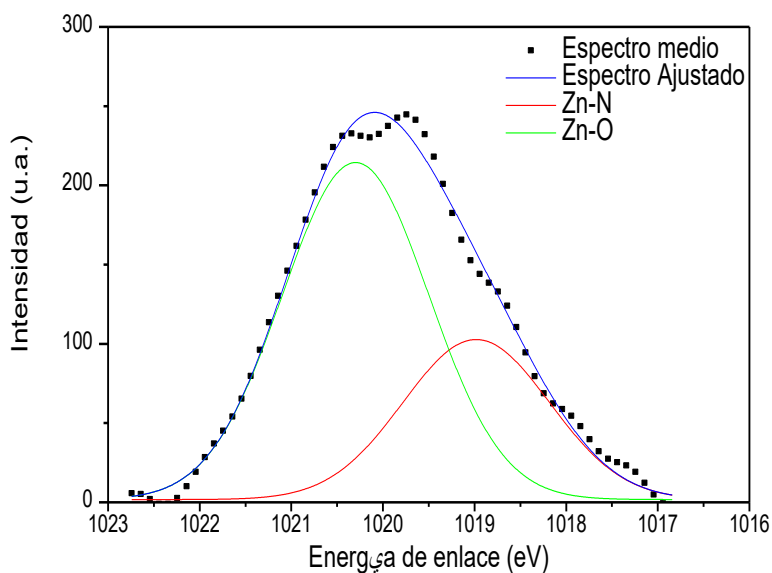


Figura 9. 26 Espectro XPs alta resolución deconvulsionado correspondiente al zinc en el funcionalizado.

9.3.7 Reducción de GO a rGO

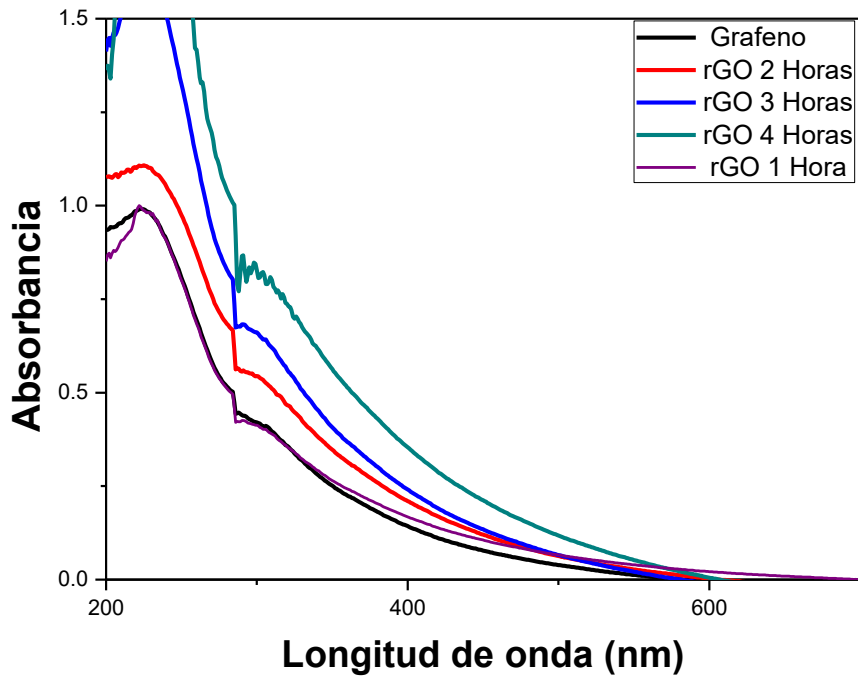



Figura 9. 27 espectroscopia UV-Vis de GO a rGO.


En la imagen anterior se muestran los espectros UV-Vis correspondientes a la reducción que se da en el óxido de grafeno al aplicarle una temperatura de 100 °C sobre placas de cuarzo, en la gráfica se observa como el espectro correspondiente al grafeno se va moviendo hacia el rojo (izquierda), debido a la reducción o eliminación como el oxígeno e hidroxilos. Se pudo observar que, a partir de quinta hora en el horno como la temperatura usada, se alcanza una saturación en el espectro, haciendo que ya no se puede reducir más el grafeno, por lo que se decido usar ese tiempo para todas las pacas que lleven grafeno.

10 ACTIVIDADES SOCIALES REALIZADAS EN LA EMPRESA U ORGANIZACIÓN


Poster presentado en el foro LANIAUTO correspondiente al proyecto



LANIAUTO



I FORO LANIAUTO



CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología


MICROGENERADORES DE ELECTRICIDAD A BASE DE NANORODILLOS DE ZnO Y rGO SOBRE SUSTRATOS FLEXIBLE DE PET.

Jean Carlos Morales^{1,2}, Arxel de León¹, Jorge Romero¹, Antonio Ledezma¹, Carlos Gallardo¹, Enrique Díaz Barriga¹ y Carmen Natividad Alvarado¹
¹ CONACYT-Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna 140, 25294 Saltillo Coahuila, México.
² Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna 140, 25294 Saltillo Coahuila, México.
 Karibh_09@hotmail.com

INTRODUCCION:

En la actualidad los dispositivos electrónicos portátiles tienen un papel importante en nuestra vida cotidiana, esto ha llevado a un incremento en el consumo energético a nivel global, por eso la recolección de energía jugará un papel de suma importancia en el cumplimiento de la futura demanda energética. El avance tecnológico permite el desarrollo de sistemas electrónicos de menor tamaño y muchas veces de menor consumo, esta clase de equipos pueden ser suministrados eléctricamente mediante fuentes alternas de energía, los dispositivos recolectores de energía basados en sistemas micro-electro-mecánicos (microgenerador); son una alternativa limpia y viable al uso de baterías convencionales, ya que eliminan el reemplazo y su recarga periódica, ofreciendo una gran versatilidad y un menor tamaño de los dispositivos. Este proyecto tiene como finalidad el ensamblaje de un microgenerador de electricidad a base nanorodillos de óxido de zinc como material piezoelectrico debido a sus propiedades: la alta piezoelectricidad (26,7 pm/v), la transparencia óptica y la síntesis amigable mediante procesos químicos (vía hidrotermal). Los nanorodillos funcionalizados con nanopartículas de plata permiten aumentar la corriente eléctrica que se genera a partir de vibraciones mecánicas, usando el óxido de grafeno como material dieléctrico sobre un sustrato de PET que llevara una capa de ITO (óxido de indio y estaño).

NANORODILLOS DE ZnO- SÍNTESIS VÍA HIDROTHERMAL



SOLUCIÓN:
10 ml de C₂H₄O₂
3 ml de H₂O
500 mg de ZnCl₂·2H₂O


30 Min EN AGITACIÓN
4 HORAS A 150 °C

3 LAVADOS EN AGUA
3 LAVADOS EN ETANOL
1 LAVADO EN ISOPROPANOL

14000 rpm 25 MIN

NANORODILLOS DE ÓXIDO DE ZINC DILUIDO EN ISOPROPANOL

NANOPARTÍCULAS DE PLATA-SÍNTESIS POR REDUCCIÓN QUÍMICA




SOLUCIÓN:
50 mg AgNO₃
25 ml H₂O
50 mg 4-AMINOFENOL
2.5 ml ISOPROPANOL

3 HORAS EN AGITACIÓN

SE LE AÑADE CON UNA PIPETA 2.5 ml DE BOROHIDRURO DE SODIO 1 HORA EN AGITACIÓN

EL PASIVANTE QUEDA RECUBRIENDO LA NANOPARTÍCULA GRACIAS A ESTO SE PUEDEN FUNCIONALIZAR CON LOS NANORODILLOS DE ZINC

FUNCIONALIZACIÓN DE NANORODILLOS DE ZINC CON AgNPs- SÍNTESIS VÍA QUÍMICA HÚMEDA



SE SECAN LAS MUESTRAS POR MEDIO DE LIOFILIZACIÓN

10 mg de ZnO EN 3 ml DE ISOPROPANOL

50 MIN EN BANO DE ULTRASONIDO

10 mg de AgNPs 5 ml DE ETANOL

1 HORA EN AGITACIÓN

SE LE AGREGA EL ZnO GOTTA POR GOTTA A LA SOLUCIÓN DE AgNPs

3 HORAS EN AGITACIÓN


2 LAVADOS EN ISOPROPANOL

1° LAVADO A 14000 rpm 25 MIN
2° LAVADO A 3000 rpm 10 MIN

SE OBTIENE TRES MUESTRAS Y SE CARACTERIZAN MEDIANTE UV-Vis

1° LAVADO NANORODILLOS DE ZINC-AgNPs
2° LAVADO NANORODILLOS DE ZINC-AgNPs QUE NO PRECIPITO EN EL 1° LAVADO SOBRENADANTE

CONFIGURACIÓN DEL DISPOSITIVO



SE LLEVARÁ A CABO UNA IMPRESIÓN LITOGRAFICA SOBRE LA CAPA DE ITO QUE TIENEN LOS SUSTRATOS. PARA ESTO SE NECESITARE EL MATERIAL CON OHTS O CON UN MATERIAL FOTOSENSIBLE RESISTENTES AL ATAQUE QUIMICO

ÓXIDO DE ZINC



Difractograma de Rayos X ZnO

ESPECTRO UV-Vis de los nanorodillos de ZnO



Espectro UV-Vis de los nanorodillos de ZnO

Micrografía HR-TEM de nanorodillos de ZnO



Micrografía HR-TEM de nanorodillos de ZnO

AgNPs



Espectros UV-Vis normalizados AgNPs Con 4-aminofenol como pasivante



Espectros UV-Vis normalizados AgNPs Con 4-aminofenol como pasivante

Distribuciones de tamaño diámetros AgNPs



media: 27 nm
Desv. Est: 14 nm
N: 124



Espectros UV-Vis Decoración ZnO-AgNPs y ZnO-AgNPs



media: 564 nm
Desv. Est: 299 nm
N: 26



media: 113 nm
Desv. Est: 40 nm
N: 26



CIQA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



TECNOLOGÍA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

AGRADECIMOS A LANIAUTO POR SU APOYO PARA LLEVAR A CABO EL PROYECTO CONACYT-294030

Figura 15. 1 poster de Expo LANIAUTO.

11 Conclusiones

Es posible sintetizar nanorodillos de óxido de zinc mediante la vía hidrotermal, los resultados obtenidos en las caracterizaciones microscópicas comprueban que es factible su decoración con nanopartículas de plata por vía química húmeda, como se demuestra en las imágenes del TEM, usando la modalidad STEM por medio del TEM se confirmó la presencia tanto de óxido de zinc como de plata en el denominado decorado pues no se podría confirmar hasta ese punto que se había logrado una funcionalización, aplicando la transformada de Fourier mediante una imagen de alta resolución (HR-TEM), en el entonces llamado decorado de nanorodillos y nanopartículas de plata, se pudo apreciar que se había dado una funcionalización o una unión de estos dos, esto se logró corroborar por medio de las distancias interplanares correspondiente a esos dos compuestos presentes en la nanoestructura caracterizada. La imagen de alta resolución también dio a conocer como pasivante cumple con su función de hacer interactuar a las nanopartículas de plata con los nanorodillos de ZnO, produciendo el recubrimiento de los nanorodillos, posteriormente en el análisis XPS se obtuvo que el grupo amina del pasivante 4-aminofenol es el que interactúa tanto con los nanorodillos como con las nanopartículas, En lo que respecta al pasivante se concluye que es mejor el 4-aminofenol que el 4-aminotiofenol como se demuestra en las pruebas de UV-Vis, por lo que se eligió como agente estabilizante en el funcionalizado que formaría parte de las películas elaboradas posteriormente. En lo que respecta al óxido de grafeno, mediante los espectros de UV-VIS se aprecia como este se logra el objetivo de reducirlo por medio de vía térmica mediante la condición propuesta. Por último, se logró el objetivo de elaborar las películas, por medio de la técnica de autoensamblaje, lográndose una formación uniforme de los compuestos en sustratos de PET con las que estará conformado el dispositivo (microgenerador). Con estos resultados solo resta la comprobar la respuesta eléctrica generada al movimiento mecánico que se llevará a cabo en próximos estudios.

12 COMPETENCIAS DESARROLLADAS Y/O APLICADAS

Para llevar a cabo el presente proyecto se aplicó diversos conocimientos adquiridos a lo largo de la carrera en las distintas asignaturas cursadas como:

Química inorgánica

Fundamentos de investigación

Taller de investigación 1

Taller de investigación 2

Laboratorio integral 1

Laboratorio integral 2

Laboratorio integral 3

Instrumentación y control

13 BIBLIOGRAFÍAS

1. Zhang, J.; Sun; Yin; Su; Liao; Yan, Control of ZnO Morphology via a Simple Solution Route. *Chemistry of Materials* 2002, 14 (10), 4172-4177.
2. L. F. Verdaja; P. Gracia coque; m. A. Huerta Nosti. El óxido de zinc: propiedades y aplicaciones. *Revista de minas* 1996, 87-95.
3. Adriana G. Efecto de la morfología y modificación superficial del zno sobre la actividad foto-catalítica y de protección uv en matrices de homo-Y copolímeros al azar de PP, Maestría en tecnología en polímeros 2014.
4. Fan Z.; Lu JG. Zinc Oxide nanostructures: synthesis and properties. *Jurnal of Nanoscience and Nanotechnology* 2006, (10), 11-173.
5. Klingshirn, C. F., Waag, A., Hoffmann, A. & Geurts, J. Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications. (Springer Berlin Heidelberg, 2010 55-70.
6. Minera S. Nanoparticulas de plata: preparación caracterización y propiedades con aplicaciones en inocuidad de los alimentos. Maestría en química inorgánica e ingeniería química 2007.
7. Miguel M. Métodos de síntesis en disoluciones y propiedades bacterianas, *Anales Química* 2009, 33-41.
8. P. C. Lee. D. Meisel. Adsorption and Surface-Enhanced Raman Of Dyes on silver and Gold sols. *Chemistry Division* 1997, 3391, 3395
9. Mildred Q. Nanopartículas: principios y aplicaciones. *Revista Ciencia y Desarrollo* 2008, 34 (221). 62-67.

10. G. Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
11. Lorena F. Jesús David F. Lucero R. *Grafeno, el material del futuro síntesis y propiedades*, universidad autónoma de Coahuila 2017, 1-7
12. Mejias Sánchez, Y., Cabrera Cruz, N., Toledo Fernández, A. M., & Duany Machado, O. J. (2009). La nanotecnología y sus posibilidades de aplicación en el campo científico-tecnológico. *Revista Cubana de Salud Pública*, 35.
13. Lorena F. Jesús David F. Lucero R. *Grafeno, el material del futuro síntesis y propiedades*, universidad autónoma de Coahuila 2017, 1-7
14. Alcoeda Carmen, Ballesteros Yolanda. *Obtención de grafeno mediante métodos químicos de Exfoliación*. Universidad Pontificia ICAI ICADE Comillas; Madrid 2013
15. Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., Van der Zande, A. M., & McEuen, P. L. (2007). Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 25(6), 2558-2561.
16. Bunch, J. S. (2008). *Mechanical and electrical properties of graphene sheets* (Doctoral dissertation, Cornell University)
17. Lahaye, J.; Ehrburger, P. (Eds.), *Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
18. Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 1105-1113
19. Ishigami, M.; Chen, J. H.; Cullen, W. G.; Fuhrer, M. S.; Williams, E. D. *Nano Lett.* 2007, 7, 1643-1648

20. Yi, M. *et al.* A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *J. Mater. Chem. A* **3**, 11700–11715 (2015)
21. Ferreira, F. V. *et al.* in 1–29 (2016). doi:10.1007/978-3-319-35110-0_1
22. Kosynkin, D.V. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form Graphene nanoribbons. *Nature*, 2009, 458 (7249). 872-877.
23. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, *Science*, **312**, (2006) 1191-1196.
24. Lerf, A. Structure of graphite oxide revisited. *Journal Of Physical Chemistry B*. 1998. 370(3-7). 327-340.
25. Li D, Muller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 101 (2008)
26. Zhao, J., Liu, L. & Li, F. *Graphene Oxide: Physics and Applications*. (Springer Berlin Heidelberg, 2014).
27. B.C. Brodie, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149(1859) 249-259
28. L. Staudenmaier, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31 (1898)1481-1487.
29. Irzh, A.; Genish, I.; Klein, L.; Solovyov, L. A.; Gedanken, A., Synthesis of ZnO and Zn Nanoparticles in Microwave Plasma and Their Deposition on Glass Slides. *Langmuir* 2010, 26 (8), 5976-5984
30. Lee, J.; Yoon, M., Synthesis of Visible Light-Sensitive ZnO Nanostructures Subwavelength Waveguides†. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, 113 (27), 11952-11958.

31. Bhatte, K. D.; Fujita, S.-I.; Arai, M.; Pandit, A. B.; Bhanage, B. M., Ultrasound assisted additive free synthesis of nanocrystalline zinc oxide. *Ultrasonics Sonochemistry* 2011, 18 (1), 54-58
32. W.S. Hummers, R.E. Offeman, *Journal of the American Chemical Society*, 80,(1958) 1339.
33. M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M Fujiwara, M. Ohba, *Carbon* 42 (2004) 2929-293.
34. Zhao, J., Liu, L. & Li, F. *Graphene Oxide: Physics and Applications*. (Springer Berlin Heidelberg, 2014).
35. Dreyer, D.R. the chemistry of graphene oxide. *Chemical society Reviews*. 2010, 39(1), 228-240.
36. H. Fang, J. Liu, Z. Xu, L. Dong, L. Wang, D. Chen, B. Cai, Y. Liu, *Microelectr J.* 37, 280 (2006)
37. A. Erturk y D. J. Inman, *Piezoelectric Energy Harvesting*. John Wiley & Sons, 2011.
38. R. S. Dahiya y M. Valle, *Robotic Tactile Sensing: Technologies and System*. Springer, 2013.
39. V. Sharapov, *Piezoceramic sensors*. Springer, 2011
40. D. Jia y J. Liu, «Human power-based energy harvesting strategies for mobile electronic devices», *Front. Energy Power Eng. China*, vol. 3, n.o 1, 27-46, mar. 2009
41. R. S. Dahiya y M. Valle, *Robotic Tactile Sensing: Technologies and System*. Springer, 2013

42. S. O. R. Moheimani y A. J. Fleming, «Fundamentals of Piezoelectricity», en *Piezoelectric Transducers for Vibration Control and Damping*, Springer London, 2006, 9-35
43. Chapman, S. J. (2005). *Máquinas eléctricas*. Cuarta edición. Mc Graw Hill.
44. Buitrón, S. H. (1984). *Operación, control y protección de motores eléctricos*.
45. Donald, G.F, & Wayne, H.B. (2008). *Manual de ingeniería eléctrica*. 13ª Edición. Tomo I. Mc Graw Hill.
46. Harvesting energy into lithium-ion batteries. Erick O. Torres, Student Member, IEEE, and Gabriel A. Rincón-Mora, Senior Member, IEEE Georgia Tech Analog and Power IC Design Lab.
47. Jaime A. Jorge L. Wilson S. Zinc oxide nanostructured thin films. *Scientia et Technica Año XIV undervidas tecnologica de Pereira*. 2008 (39) 415-420.
48. Zhang R, Liu J, Han B X, He J, Liu Z M and Zhang J L 2003 *Langmuir* (19) 8611.
49. Skompska, M. & Zarębska, K. Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates – a Review. *Electrochim.*127, 467–488.
50. Li, W.-J., Shi, E.-W., Zhong, W.-Z. & Yin, Z.-W. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *J. Cryst. Growth* 203, 186–196 (1999).
51. M. A. Verges, A. Mifsud, and C. J. Serna, Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, 86, 959.

52. L. Vayssieres, on the thermodynamic stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions, *Int. J. Nanotechnology*, 2005,(2), 411.
53. Yamabi, S. & Imai, H. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. *J. Mater. Chem.* (12), 3773–3778 (2002).
54. Demianets, L. N.; Kostomarov, D. V. Mechanism of zinc oxide single crystal growth under hydrothermal conditions, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2001, (26), 193–198.
55. Spanhel L 2006 *J. Sol–Gel Sci. Technol.* (39), 7.
56. Ma X, Zhang H, Ji Y, Xu J and Yang D 2005 *Mater. Lett*(59), 339.
57. Shingubara S 2003 *J. Nanoparticle Res.* 5 17.
58. Ayouchi R, Martin F, Leinen D and Ramos-Barrado J R 2003 *J. Cryst. Growth* 247-497.
59. Wang Y C, Leu I C, Chung Y W and Hon M H 2006 *Nanotechnology* 17 4445.
60. Tang C C, Fan S S, Lamy de la, Chapelle M and Li P 2001 *Chem. Phys. Lett.* (333),12.
61. Dalal S H, Baptista D L, Teo K B K, Lacerda R G, Jefferson D A and Milne W I 2006 *Nanotechnology* (17), 4811.
62. Satoh Y, Ohshio S and Saitoh H 2005 *Sci. Technol. Adv. Mater.* (6),215.
63. Yasuda T and Segawa Y 2004 *Phys. Status Solidi b.* (241), 676.
64. Li Z W and Gao W 2007 *Thin Solid Films.* (515),3323.

65. Lagashetty A, Havanoor V, Basavaraja S, Balaji S D and Venkataraman A 2007 Sci. Technol. Adv. Mater. (8) 484.
66. Li S. Y., Lee C. Y. and Tseng T. Y., Copper-catalyzed ZnO nanowires on silicon (1 0 0) grown by vapor–liquid–solid process, J. Cryst. Growth, 2003, 247, 357.
67. S. Roundy y P. K. Wright, A piezoelectric vibration based generator for Wireless electronics, Smart Materials and Structures, vol. 13, n^o 5, pp. 1131-1142, 2004.
68. Vittrant, G. P., Oshman, C., Opoku, C., Dahiya, A.(2015) “Fabrication and characterization of ZnO nanowire-based piezoelectric nanogenerators for low frequency mechanical energy harvesting”, Physics Procedia 70, 909-913
69. Qin, W., Li, T., Li, Y., Qiu, J., Ma, X., Chen, X., Hu, X., Zhang, W., (2016) “A high power ZnO thin film piezoelectric generator”, Applied Surface Science 364, 670-675.
70. Aleksandrova, M., Kolev, G., Vucheva, Y., Pathan, H., & Denishev, K. (2017). Characterization of Piezoelectric Microgenerator with Nanobranched ZnO Grown on a Polymer Coated Flexible Substrate. Applied Sciences, 7(9), 890.
71. Savarimuthu, K., Rajamanickam, G., Shankararajan, R., Perumal, R., & Rayarfrancis, A. (2017). Experimental Study on Flexible ZnO Based Nanogenerator Using Schottky Contact for Energy Harvesting Applications. IEEE Transactions on Nanotechnology, 16(3), 469–476.
72. Zhu, J., Zhu, Y., Song, W., Wang, H., Gao, M., Cho, M., & Park, I. (2018). Zinc Oxide-Enhanced Piezoelectret Polypropylene Microfiber for

Mechanical Energy Harvesting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(23), 19940–19947.