



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Desarrollo de un nanogenerador piezoeléctrico para aplicaciones en sensores biomédicos

Juan Camilo Zapata Hernandez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia
2022

Desarrollo de un nanogenerador piezoeléctrico para aplicaciones en sensores biomédicos

Juan Camilo Zapata Hernandez

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de: **Magíster en Ingeniería - Materiales y Procesos**

Director:

Ph.D., Robison Buitrago Sierra

Codirector:

Ph.D., Juan Felipe Santa Marín

Línea de Investigación:

Nuevos materiales

Grupo de Investigación:

Materiales Avanzados y Energía MATyER

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2022

Los seres humanos no nacen para siempre el día en que sus madres los alumbran, sino que la vida los obliga a parirse a sí mismos una y otra vez.

Gabriel García Márquez

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

Juan Camilo Zapata Hernandez

Juan Camilo Zapata Hernandez

2/08/2022

Agradecimientos

A mis padres Juan David y Jhon Fredy y a mis madres Rocío, Gloria y Neila, por su amor, comprensión y disciplina. Son mi inspiración y ejemplo.

A mi gran amiga Geraldine Durango por su apoyo incondicional durante tantos años. De las pocas que no se rajan ante los embates de vida. Siempre será un honor tenerte en mi vida.

A mi hermana de diferente familia Diana Duque, por su apoyo incondicional, su compañía y cariño. Ni la distancia ha evitado que cuides de mí. Que gran fortuna tenerte en mi vida.

A mis dos directores de tesis Robison Buitrago y Juan Felipe Santa por el tiempo que dedicaron a mi formación y a compartir su experiencia.

Finamente, agradezco a todos mis compañeros de laboratorio, Claudia Betancur, Vanessa Hernández, Santiago Henao, Fredy Ordoñez, David Gamboa, Álvaro Guzmán, Anderson Gallego, Jorge Rentería, Fredy Jaramillo y a las profesoras Catalina Tobón y Karen Cacua. Todos me acompañaron, brindaron apoyo, cariño y amistad.

Resumen

Desarrollo de un nanogenerador piezoeléctrico para aplicaciones en sensores biomédicos

El uso de los PENG (nanogeneradores piezoeléctricos) como sensores ha causado mucho interés en los últimos años en diversas áreas de la ingeniería y medicina. Para desarrollar estos dispositivos es necesario usar materiales piezoeléctricos.

Dentro de los materiales piezoeléctricos que pueden ser sintetizados, se encuentra el titanato circonato de plomo (PZT), uno de los materiales más usados; sin embargo, la presencia de plomo y sus impactos tanto ambientales como en la salud humana, han incrementado el interés por materiales que no contengan este elemento en su composición. El óxido de zinc (ZnO) es considerado una alternativa, ya que no es tóxico y puede estar sometido a grandes deformaciones mecánicas durante periodos prolongados, siendo ambas características benéficas para el desarrollo de estos dispositivos. Sin embargo, el valor d_{33} del PZT (~ 117 pC/N) es superior al ZnO (~ 12 pC/Ny esto sugiere que la salida eléctrica de los dispositivos basados en ZnO podría ser menor. La estrategia más empleada para incrementar el coeficiente d_{33} y la salida eléctrica ha sido el uso de dopantes y el efecto de la morfología, sin embargo, el efecto de estos parámetros sobre la salida eléctrica ha sido poco estudiado. Adicionalmente, diversos trabajos usan sistemas mecánicos poco robustos para la evaluación de la salida eléctrica de los dispositivos PENG y podrían inducir errores durante el análisis.

En este trabajo se sintetizaron dos morfologías de óxido de zinc con el fin de desarrollar un dispositivo que podría ser usado como sensor. Adicionalmente, se propuso una metodología de ensayo de este tipo de dispositivos con el fin de estandarizar el método. Los análisis SEM evidenciaron la obtención de partículas con morfología de barras y hojas. El análisis DRX confirmó que ambos tipos de partículas evidencian la fase cristalina Wurtzita, la más común en el ZnO. Mediante análisis TGA se evaluó la cantidad de ZnO presente en los dos compuestos desarrollados, la diferencia entre ambos fue de 0.02 %. Adicionalmente, se propuso un sistema mecánico para realizar los ensayos de salida eléctrica, el cual consiste de una máquina universal de ensayos adaptada para este fin. El sistema entrega la fuerza aplicada durante cada ciclo y de esta manera se puede

normalizar la salida eléctrica. Respecto a la salida de voltaje del dispositivo, el compuesto basado en barras de ZnO evidenció una mayor salida en comparación con el compuesto basado en hojas. Esto podría deberse a la formación de una red conductora que favorece la transferencia de carga dentro del compuesto.

Palabras clave: Óxido de zinc, salida eléctrica, sensor, PENG, textil.

Abstract

Development of a piezoelectric nanogenerator for applications in biomedical sensors.

PENGs (Piezoelectric nanogenerators) used as sensors have caused great interest in recent years across several areas of engineering and medicine. The development of these devices requires the use of piezoelectric materials.

Several piezoelectric materials that can be synthesized, the lead zirconate titanate (PZT), is the most used materials; however, the presence of lead and its environmental and human impacts have increased interest in materials that do not contain this element in their composition. Zinc oxide (ZnO) is considered an alternative since it is not toxic and can be subjected to large mechanical deformations for long periods, both features being beneficial for the development of these devices. However, the d_{33} value of PZT (~ 117 pC/N) is higher than ZnO (~ 12 pC/N), this suggest that the electrical output of ZnO-based devices could be lower. The most used strategy has been the dopants and the effect of morphology on electrical output has been little studied. Additionally, several works use less robust mechanical systems for the evaluation of the electrical output of PENG devices and could induce errors during the analysis.

In this work, two morphologies of zinc oxide were synthesized in order to develop a device that could be used as a sensor. Additionally, a testing methodology for this type of device was proposed in order to standardize the testing method. The SEM micrograph evidenced the obtaining of particles with morphology of rods and sheets. The XRD analysis confirmed that both types of particles evidenced the Wurtzite crystalline phase, the most common in ZnO. Through TGA analysis, the amount of ZnO present in the two developed compounds was evaluated, the difference between the boths was 0.02%. Additionally, a mechanical system was proposed to perform the electrical output tests. This system consists of a universal testing machine adapted for this purpose. The system delivers the force applied during each cycle and in this way the electrical output can be normalized. Regarding the voltage output of the device, the ZnO rod-based composite exhibited a higher output compared to the sheet-based composite. This could be due to the formation of a conducting network that favors charge transfer within the compound.

Keywords: zinc oxide, electrical output, sensor, PENG, textiles

Contenido

1	Estado del arte y marco teórico	3
1.1	Nanogeneradores y materiales piezoeléctricos	3
1.1.1	Eléctrodos.....	8
1.1.2	Características eléctricas	9
1.2	Óxido de zinc.....	11
1.2.1	Estructura cristalina del óxido de zinc.....	12
1.2.2	Síntesis de ZnO y control de la morfología.....	13
1.3	Textiles conductores como electrodos	17
1.4	Medición de características eléctricas	21
2	Objetivo.....	25
2.1	Objetivo general	25
2.2	Objetivos específicos	25
3	Metodología.....	26
3.1	Desarrollo de textil conductor	26
3.1.1	Impregnación del textil con tinta conductora	27
3.2	Desarrollo de material piezoeléctrico.....	28
3.2.1	Síntesis de ZnO.....	28
3.2.2	Síntesis de partículas de ZnO con morfología de hojas.....	28
3.2.3	Síntesis de partículas de ZnO con morfología de barras.	28
3.3	Conformación del compuesto PVDF y ZnO	29
3.4	Caracterización fisicoquímica de los textiles y material piezoeléctrico.....	30
3.4.1	Difracción de rayos x (DRX).....	30
3.4.2	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	30
3.4.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	32
3.4.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	32
3.4.5	Espectroscopía de dispersión de energía (EDS).....	33
3.4.6	Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	33
3.4.7	Sistema mecánico de evaluación del sensor.....	34
4	Resultados.....	41
4.1	Caracterización fisicoquímica de la tinta comercial.....	41
4.2	Caracterización fisicoquímica del textil modificado con tinta comercial	45
4.3	Caracterización fisicoquímica del óxido de zinc.....	60
4.4	Caracterización fisicoquímica del compuesto ZnO/PVDF	64
4.5	Medición de propiedades eléctricas	70
5	Conclusiones y recomendaciones	79

XIV Modificación de textiles con partículas de óxido de zinc para aplicaciones en sensores biomédicos

5.1 Conclusiones..... 79

5.2 Recomendaciones 79

6 Bibliografía..... 80

Lista de figuras

Figura 1-1. Estructura común de un nanogenerador piezoeléctrico.	3
Figura 1-2. Esquema efecto piezoeléctrico. Basando en Tandon et al. (2018)	4
Figura 1-3. Principio básico de medición de lo dispositivo PENG basado en ZnO. Tomado de Indira et al. (2019).	10
Figura 1-4. Publicaciones por año (desde 2000 hasta 2021), (a) óxido de zinc, (b) óxido de zinc empleado como piezoeléctrico. Información obtenida de Scopus.....	11
figura 1-5. (a) Modelo de la de estructura de Wurtzita de ZnO, (b) tres tipos de caras de las nanoestructuras de ZnO. Tomado de Z. L. Wang (2009)	12
Figura 1-6. Mecanismos para evaluación de rendimiento de dispositivos PENG.....	23
Figura 3-1. Estructura común de un nanogenerador piezoeléctrico.....	26
Figura 3-2. Proceso de dip-coating para obtener textil conductor.....	27
Figura 3-3. Máquina universal de ensayos adaptada para evaluar dispositivos PENG, a) proceso de carga, b) proceso de descarga. c) Conexión eléctrica del dispositivo al osciloscopio.....	36
Figura 3-4. Ciclo de compresión del dispositivo PENG	37
Figura 3-5. Medida de la salida de voltaje del dispositivo PENG	39
Figura 4-1. Espectro de dispersión de energía dispersiva de tinta comercial.....	41
Figura 4-2. Mapa de distribución de elementos representativo de la tinta comercial	42
Figura 4-3. FTIR tinta comercial	44

Figura 4-4. Microscopía electrónica de barrido de la tinta comercial	45
Figura 4-5. Micrografías SEM del textil sin modificar.....	45
Figura 4-6. Espectro de dispersión de energía dispersiva del textil sin modificar	46
Figura 4-7. Micrografías SEM (a y b) del textil modificado, c y d) imágenes de estereomicroscopio del textil modificado.	47
Figura 4-8. Espectro de dispersión de energía dispersiva del textil modificado	48
Figura 4-9. FTIR del textil sin modificar y modificado.....	50
Figura 20. Análisis termogravimétrico del textil de algodón, tinta conductora y textil conductor bajo atmósfera inerte.	50
Figura 4-11. Micrografías SEM del residuo obtenido del TGA bajo atmósfera inerte.....	52
Figura 4-12. Mapa de distribución de elementos de las cenizas del TGA bajo atmósfera inerte.	52
Figura 4-13. Mapa de distribución de elementos de las cenizas del TGA bajo atmósfera inerte.	53
Figura 4-14. Análisis termogravimétrico del textil de algodón, tinta conductora y textil conductor bajo atmósfera de aire.	54
Figura 4-15. Micrografías SEM del residuo obtenido del TGA obtenido bajo atmósfera de aire.55	
Figura 4-16. Mapa de distribución de elementos de las cenizas TGA bajo atmósfera de aire.56	
Figura 4-17. (a) Efecto de la humedad relativa, b) efecto de la temperatura sobre la resistencia eléctrica del textil conductor.....	57
Figura 4-18. Valor p, a) humedad relativa, b) temperatura.....	58
Figura 4-19. Micrografía SEM (a y b) ZnO barras, (c y d) ZnO hojas, e) micrografía TEM del ZnO hojas.....	61

Figura 4-20. Patrón de rayos X de las partículas con morfología de barras y hojas	62
Figura 4-21. Espectro FTIR del óxido de zinc sintetizado	63
Figura 4-22. Espectro de dispersión de energía dispersiva del ZnO con morfología de barra	64
Figura 4-23. Espectro de dispersión de energía dispersiva del ZnO con morfología de hojas.....	64
Figura 4-24. Micrografías de SEM del PVDF y de los compuestos ZnO/PVDF. a,y d) corresponde al PVDF, b y e) se atribuyen al compuesto ZnO(H)/PVDF, c y f) hacen referencia al compuesto ZnO(H)/PVDF	65
Figura 4-25. Espectro FTIR del óxido de zinc sintetizado	66
Figura 4-26. Devolución del PVDF y compuestos de ZnO/PVDF	67
Figura 4-27. Análisis termogravimétrico del PVDF, ZnO(B)/PVDF y ZnO(H)/PVDF	68
Figura 4-28. Análisis DSC del PVDF, ZnO(B)/PVDF y ZnO(H)/PVDF	69
Figura 4-29. Fuerza real aplicada al dispositivo PENG	71
Figura 4-30. Espectro de potencia de dispositivo sin material piezoeléctrico y con PVDF	72
Figure 4-31. Señal de voltaje obtenida para cada uno de los materiales piezoeléctricos evaluados.....	73
Figura 4-32. Salida de voltaje de los materiales piezoeléctricos.....	73

Lista de tablas

Tabla 1-1. Ventajas y desventajas de varios métodos de síntesis. Tomado de Basnet & Chatterjee (2020).....	15
Tabla 1-2. Comparación de materiales conductores comúnmente usados para el desarrollo de textiles conductores. Tomado de Dong et al. (2020).....	17
Tabla 1-3. Revisión de sistemas mecánicos usados para evaluar dispositivos PENG	22
Tabla 3-1. Dispositivos y estrategias usadas para evaluar los dispositivos PENG	34
Tabla 4-1. Composición química de la tinta comercial calcinada	42
Tabla 4-2. Composición química del textil sin modificar	47
Tabla 4-3. Composición química del textil conductor	49
Tabla 4-4. Comparación resistencia de lámina con literatura.....	59
Tabla 4-5. Fracción de fase β calculado para el PVDF y los compuestos de ZnO/PVDF	67
Tabla 4-6. Grado de cristalinidad (CI) para el PVDF y los compuestos de ZnO/PVDF	70
Tabla 4-7. Revisión de los resultados de salida de voltaje disponibles en la literatura	75

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
α	Fase alfa	1
β	Fase beta	1
γ	Fase gamma	1
ε	Fase épsilon	1
δ	Fase	1

Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>BaTiO₃</i>	Titanato de bario
<i>ZnO</i>	Óxido de zinc
<i>PVDF</i>	Fluoruro de polivinilideno
<i>PZT</i>	Titanato circonato de plomo
<i>PENG</i>	Nanogeneradores piezoeléctricos
<i>PET</i>	Tereftalato de polietileno
<i>CTAB</i>	Bromuro de cetiltrimetilamonio catiónico
<i>HMTA</i>	hexametilentetramina
<i>PVP</i>	poli (N -vinil-2-pirrolidona)

<i>PPy</i>	Polipirrol
<i>PANI</i>	Polianilina
<i>GO</i>	Óxido de grafeno
<i>Cl</i>	Grado de cristalinidad
<i>F (β)</i>	La fracción de fase β
<i>PS</i>	Espectro de potencia
<i>Rs</i>	Resistencia laminar
<i>DRX</i>	Difracción de rayos x
<i>FTIR</i>	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de barrido
<i>TEM</i>	Microscopía electrónica de transmisión
<i>EDS</i>	Espectroscopía de dispersión de energía
<i>TGA</i>	Análisis termogravimétrico
<i>DSC</i>	Calorimetría diferencial de barrido
<i>Ag</i>	Plata
<i>Cu</i>	Cobre
<i>Au</i>	Oro
<i>Al</i>	Aluminio
<i>Ni</i>	Níquel
<i>A_β</i>	Área correspondiente a la banda a 835 cm ⁻¹
<i>A_α</i>	Área correspondiente a la banda a 762 cm ⁻¹
<i>ΔH_m</i>	Entalpía de fusión de los compuestos
<i>ΔH_m^o</i>	Entalpía de fusión para el PVDF puro

Introducción

Los avances recientes en electrónica flexible, nanotecnología y sensórica han incentivado el progreso tecnológico en múltiples áreas de la ingeniería y la medicina (Geng Yang et al., 2019). Dentro de estos avances están los nanogeneradores piezoeléctricos (PENG, por sus siglas en inglés), los cuales pueden ser utilizados como sensores.

Los dispositivos PENG han sido implementados en diferentes elementos como muñequeras, anteojos, vendajes, ropa inteligente, guantes, entre otros, con el fin de realizar un monitoreo cómodo y continuo de variables fisiológicas como presión arterial, frecuencia cardíaca, frecuencia respiratoria, entre otras (X. Mo et al., 2019). Para el desarrollo del dispositivo PENG es necesario utilizar materiales piezoeléctricos. Entre los diversos materiales disponibles con estas características, el óxido de zinc es uno de los más prometedores debido a que este material puede estar sometido a grandes deformaciones mecánicas durante periodos prolongados de tiempo y no es tóxico, lo cual es benéfico para los dispositivos PENG que se encuentran en contacto con el cuerpo humano por periodos prolongados de tiempo (Bhatia et al., 2016; Nain et al., 2020). Sin embargo, el coeficiente d_{33} del ZnO es ~ 12 pC/N, que es mucho menor a los PZT (~ 117 pC/N) y el BaTiO_3 (~ 31 pC/N), y hace que el ZnO no sea muy competitivo para el desarrollo de dispositivos PENG que son sometidos a fuerzas perpendiculares a los electrodos.

Dentro de las estrategias empleadas para mejorar el rendimiento de estos dispositivos se encuentran el dopado y el direccionamiento de la morfología del ZnO. El dopado, ha sido la estrategia más empleada en la literatura para solucionar este problema; sin embargo, el efecto de la morfología sobre las características eléctricas de estos dispositivos ha sido poco estudiado. En la mayoría de los dispositivos PENG son usadas partículas con morfología de barras. A pesar de que se encuentran disponibles una amplia variedad de morfologías; recientemente, las nanoplacas han atraído gran interés ya que se ha reportado, que esta morfología incrementa la estabilidad mecánica, la durabilidad y el rendimiento eléctrico de los PENG (Kaur & Singh, 2020). Adicionalmente, diversos trabajos

usan sistemas mecánicos poco robustos para la evaluación de la salida eléctrica de los dispositivos PENG, estas estrategias podrían inducir error al momento de analizar el funcionamiento del dispositivo, efecto del material y concentración de material piezoeléctrico, entre otros (Lu et al., 2020a; Y. Wang et al., 2021). Por tal razón, es necesario realizar esfuerzos para desarrollar estrategias que permitan evaluar estos dispositivos bajo entornos controlados, y garantizar la fiabilidad de los resultados obtenidos.

En este trabajo se sintetizaron dos morfologías de óxido de zinc con el fin de desarrollar un dispositivo que podría ser usado como sensor. Adicionalmente, se propuso una metodología de ensayo de este tipo de dispositivos con el fin de estandarizar el método.

1 Estado del arte y marco teórico

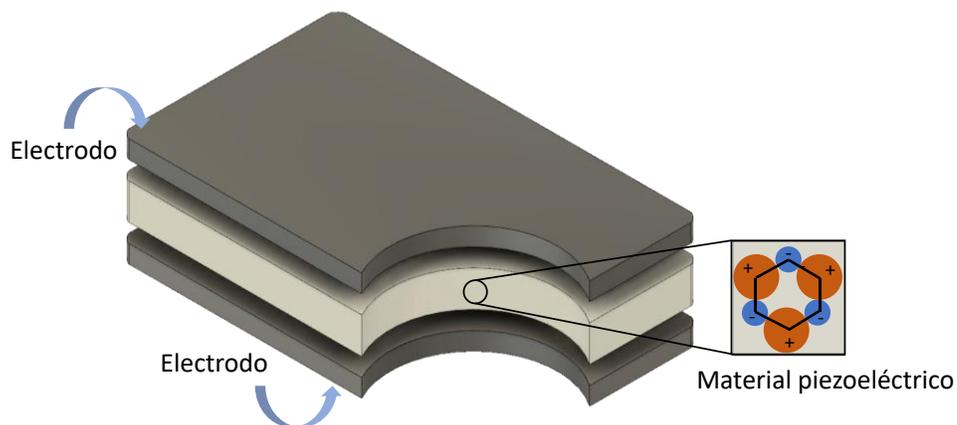
1.1 Nanogeneradores y materiales piezoeléctricos

Los nanogeneradores son dispositivos que permiten la conversión de energía eléctrica a partir de energía mecánica, como el movimiento humano (es decir, caminar, respirar, correr, latidos del corazón), vibraciones, agua corriente, gotas de lluvia, entre otros (Indira et al., 2019).

El primer nanogenerador fue desarrollado por Wang & Song (2006), el cual fue construido empleando nanoalambres (nanowires) de óxido de zinc (ZnO). Los autores aprovecharon el efecto piezoeléctrico derivado del pandeo a nanobarras de óxido de zinc para convertir energía mecánica en energía eléctrica. Este trabajo ha incentivado el desarrollo de diversos nanogeneradores usando diversos materiales y diseños, entre otros (Yiming Liu et al., 2020; A. C. Wang et al., 2018).

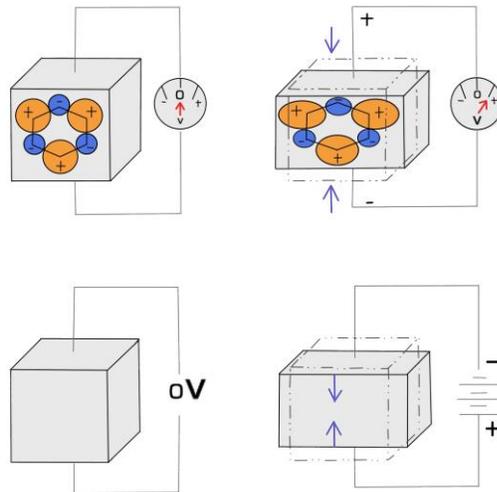
Estos dispositivos se clasifican en nanogeneradores piezoeléctricos (con siglas en inglés, PENG) y nanogeneradores triboeléctricos (con siglas en inglés, TENG). Estos basan su principio de trabajo en los efectos piezoeléctricos y triboeléctricos, respectivamente (Proto et al., 2017). Particularmente, el efecto piezoeléctrico se basa en las propiedades físicas y químicas del material usado. Para que el efecto piezoeléctrico pueda ocurrir bajo perturbaciones externas, es necesario que el material posea una estructura cristalina no centrosimétrica (Proto et al., 2017). Los dispositivos PENG generalmente están basados en una estructura compuesta por dos electrodos y un material piezoeléctrico en medio (ver figura 1-1) (Bairagi & Ali, 2019, 2020b). Estos electrodos pueden ser, por ejemplo, textiles, láminas metálicas, polímeros conductores, entre otros.

Figura 1-1. Estructura común de un nanogenerador piezoeléctrico.



Cuando se aplica una carga mecánica a los materiales piezoeléctricos, se produce una deformación de los dipolos internos, lo que resulta en la generación de una carga eléctrica, que puede ser empleada para la detección de deformaciones o generación de electricidad (ver **figura 1-2**)(Askari et al., 2018). Los materiales piezoeléctricos pueden ser encontrados en la naturaleza o pueden ser sintetizados. El coeficiente piezoeléctrico d_{33} , es una de las constantes más relevantes en materiales piezoeléctricos que están sometidos a fuerzas perpendiculares a los electrodos. Algunos de los materiales piezoeléctricos inorgánicos naturales son el cuarzo, la sal de Rochelle, el topacio y los minerales del grupo de la turmalina (Chowdhury et al., 2019).

Figura 1-2. Esquema efecto piezoeléctrico. Basando en Tandon et al. (2018)



Los PENG son una alternativa interesante para la recolección de energía mecánica. La capacidad de convertir energía mecánica en energía eléctrica por parte de los materiales piezoeléctricos ha atraído una gran atención (Sriphan & Vittayakorn, 2022b; Yue et al., 2022), ya que estos dispositivos pueden ser usados como sensores activos o para alimentar otros dispositivos electrónicos (M. Sun et al., 2021). El uso de los PENG como sensores ha causado mucho interés en los últimos años debido a que no se necesita una fuente de alimentación adicional y por esta razón, en este trabajo evaluaremos el uso de PENG como sensores (Jiao, 2021; Sriphan & Vittayakorn, 2022b).

Dentro de los materiales sintetizados están el titanato circonato de plomo (PZT) que ha sido uno de los materiales más empleados debido a su coeficiente d_{33} , el cual es más alto comparado con materiales como el óxido de zinc, nitruro de aluminio y titanato de bario (Fraga et al., 2014; Narita & Fox, 2018). Sin embargo, la toxicidad y los impactos medioambientales del plomo han reducido el uso de este material y ha incrementado el interés por los materiales piezoeléctricos que no contengan este elemento en su composición (Acosta et al., 2017).

Recientemente han sido estudiados diversos tipos de materiales piezoeléctricos como el titanato de bario (BaTiO_3), óxido de zinc (ZnO), niobato de sodio y potasio, y fluoruro de polivinilideno (PVDF), todos estos libres de plomo (H. Wei et al., 2018).

Para el caso de los polímeros, el PVDF es un polímero semicristalino, que evidencia 5 fases identificadas como α , β , γ , δ y ϵ . Especialmente, la fase β es considerada clave debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas. En el caso de la fase β , todos los momentos dipolares apuntan en la misma dirección y muestran las respuestas piezoeléctricas más altas en comparación con las otras fases (J. S. Park, 2010). El PVDF ($d_{33} = \sim 30$ a 40 pC/N) evidencia una mejor respuesta piezoeléctrica en comparación a otros polímeros. Aunque el coeficiente piezoeléctrico del PVDF no es tan alto como el PZT, su flexibilidad, biocompatibilidad y resistencia química hacen que este material un candidato prometedor para el desarrollo de dispositivos PENG (Lu et al., 2020b). Una de las estrategias más usadas para incrementar las propiedades piezoeléctricas del PVDF consta de incorporar partículas como relleno, estas pueden ser orgánicas o inorgánicas como CNT, grafeno, BaTiO_3 , ZnO, entre otros (Zeyrek Ongun et al., 2021; D. Zhang et al., 2022).

El óxido de zinc (ZnO) es un material versátil que ha sido ampliamente estudiado debido a sus propiedades semiconductoras, ópticas y piezoeléctricas. El coeficiente d_{33} del ZnO es mayor en comparación con otros semiconductores tetraédricos, lo cual lo convierte en un candidato para ser usado en el desarrollo de nanogeneradores. Las propiedades piezoeléctricas del ZnO están relacionadas con la carencia de centro de simetría de la estructura hexagonal Wurtzita, la cual bajo una presión externa a lo largo del eje cristalográfico 'c', se induce un momento dipolar eléctrico. Los momentos dipolares tienden a acumularse y como resultado se presenta una caída de potencia eléctrica en la dirección paralela al esfuerzo aplicado. Sin embargo, el valor d_{33} del ZnO es ~ 12 pC/N, el cual es mucho menor a los PZT (~ 117 pC/N) y el BaTiO_3 (~ 31 pC/N), esto hace que el ZnO no sea muy competitivo respecto a los otros materiales. Por su parte el BaTiO_3 posee un coeficiente d_{33} mayor que el ZnO; sin embargo, su poca flexibilidad hace que sea difícil satisfacer las necesidades de diseño de nanogeneradores piezoeléctricos flexibles (Ghasemian et al., 2017; Hu et al., 2019).

De acuerdo con lo anterior, el ZnO puede ser considerado como una alternativa para desarrollar dispositivos PENG, debido a que este material puede estar sometido a grandes deformaciones mecánicas durante periodos prolongados de tiempo, y esto ha hecho que reciba atención en aplicaciones de dispositivos (Y. Li et al., 2022; L. Zhu et al., 2022). Además, las nanopartículas de ZnO son no tóxicas, lo cual es benéfico para los dispositivos PENG que se encuentran en contacto con el cuerpo humano por periodos prolongados de

tiempo (Nain et al., 2020). Finalmente, la morfología de este material puede ser controladas fácilmente mediante las condiciones de síntesis a baja temperatura (Bandeira et al., 2020). Sin embargo, es necesario explorar estrategias que permitan mejorar el rendimiento de los PENG basados en ZnO.

El objetivo principal en el campo de los nanogeneradores piezoeléctricos es aumentar la salida de voltaje/ corriente de estos. Las estrategias que pueden ser utilizadas para incrementar la salida eléctrica del dispositivo van desde cambios en la morfología de las partículas y el dopaje de éstas, hasta la selección del sustrato. Actualmente la morfología más empleada para el desarrollo de PENG basados en ZnO son las nanobarras, a pesar de la amplia gama de morfología que se encuentran disponibles (Bairagi & Ali, 2020a; H. G. Kim et al., 2021; Rafique et al., 2020). El dopaje de nanobarras de ZnO es una de las estrategias ampliamente utilizadas para mejorar el rendimiento de los PENG y para esto han sido empleados dopantes como Ni, Co, Ce, Fe, Ag, Eu, Gd, La, Y, Nd, V, Cr, Mg, Mn, Mn, Fe, entre otros, y han permitido lograr incrementos en el coeficiente piezoeléctrico que varía entre 14 pC/N y 86 pC/N (Goel & Kumar, 2020).

Luo et al. (2010), han correlacionado el tamaño iónico del dopante con el coeficiente piezoeléctrico d_{33} , encontraron que un dopante con menor tamaño ($<0.74 \text{ \AA}$) en comparación el óxido de zinc el valor d_{33} incrementará, dicho coeficiente disminuirá si los radios de los dopantes son mayores ($> 0.74 \text{ \AA}$). Recientemente, Sinha et al. (2018) han atribuido el incremento en el coeficiente d_{33} con la relación entre la carga iónica y el radio iónico (carga iónica /radio iónico). Dopantes con relaciones superiores en comparación con el ion Zn^{2+} causan que los enlaces dopante-O no colineales tendrán una mayor polaridad que la del enlace huésped (Zn-O), que conlleva a una mayor facilidad de flexión de los enlaces dopante-O a lo largo del eje 'c' y por tanto un mayor incremento en el coeficiente d_{33} .

El efecto de morfologías alternativas a las barras ha sido poco estudiado; sin embargo, algunos autores han realizados algunas contribuciones. Zhao et al.(2004) evaluaron la constante piezoeléctrica d_{33} de nanocintas (nanobelts), encontrando un valor d_{33} máximo de 26,7 pm/v, lo cual es superior a la constante piezoeléctrica de las barras (15 pm/v) (Christian et al., 2016). Adicionalmente, T. Li et al. (2015) evaluaron el efecto del diámetro de microbarras en el coeficiente d_{33} y encontraron que los microbarras de ZnO con diámetro de 1,5 μm evidenciaron valores alrededor de 46,9 pm/V. Este comportamiento

fue atribuido a los cambios locales en la polarización y la reducción del volumen celular unitario con respecto a los valores de volumen. Finalmente, el coeficiente d_{33} de las nanoplacas no está claro; Q. Wang y col. (2018) realizaron una comparación entre dispositivos PENG desarrollados con nanobarras y nanoplacas, y encontraron que la corriente generada por el dispositivo basando en nanoplacas incrementó alrededor de un 275 % en comparación con las nanobarras. Sin embargo, es necesario realizar estudios adicionales entorno al efecto de la morfología y la salida eléctrica de los dispositivos.

Por otra parte, los textiles podrían representar una alternativa para ser utilizados como electrodos flexibles debido a sus propiedades como bajo peso, flexibilidad, reciclabilidad, bajo costo y no toxicidad. Adicionalmente, los textiles pueden soportar deformaciones mecánicas complejas (estiramiento, torsión, flexión y rasgado) que exhiben una capacidad sobresaliente de retención estructural y resistencia a la fatiga durante el uso y el lavado (Dong et al., 2020). Lo anterior está encaminado a contribuir al desarrollo de textiles que conservan las características de los textiles convencionales y adicionalmente integrar nuevas funcionalidades, que permiten que los textiles sean empleados para recopilar, procesar, almacenar y mostrar información, permitiendo que puedan ser utilizados como sensores, teclados, circuitos lógicos y antenas. Sin embargo, los textiles no son conductores eléctricos y es necesario evaluar diversas estrategias que permitan resolver dicha desventaja.

1.1.1 Eléctrodos

Como se ha discutido anteriormente, el rendimiento de los nanogeneradores piezoeléctricos está relacionado principalmente con los materiales utilizados. Sin embargo, en el desarrollo de los PENG, los electrodos deben ser cuidadosamente seleccionados, ya que éste determina las posibles aplicaciones en las que podría ser usado (Hu et al., 2019). Los sustratos a utilizar deben cumplir dos funciones principales: albergar el material piezoeléctrico y actuar como electrodo, esto último implica que los sustratos utilizados sean conductores eléctricos. Con este fin, han sido utilizados electrodos de acero inoxidable ya que es un material con alta resistencia a la corrosión, buena resistencia mecánica y buena conductividad eléctrica (Jung et al., 2015). Además, han sido empleado electrodos de aluminio como electrodo y sobre este fueron depositadas nanobarras de ZnO. Sin

embargo, estos sustratos no son viables para desarrollar PENG que deben adaptarse a formas complejas (Costa et al., 2018; Godfrey et al., 2020).

Dentro de las alternativas usadas en los últimos años se encuentran los polímeros y los textiles (He et al., 2021; Z. Zhang et al., 2019). El polímero más utilizado para este fin es el tereftalato de polietileno (PET), que ha sido ampliamente usado para el desarrollo de sensores flexibles basados en ZnO (Kammel & Sabry, 2019; Z. Zhou et al., 2010). El PET es transparente, es flexible, de bajo costo y posee alta resistencia química. Sin embargo, la estabilidad de este material es baja y condiciona los métodos de síntesis de pueden ser utilizados para la síntesis de nanoestructuras de ZnO sobre el polímero. Los métodos químicos a baja temperatura como el método hidrotermal son métodos llamativos ya que la temperatura de crecimiento de las nanoestructuras es baja y elimina el problema relacionado con la temperatura del PET (Hsu & Chen, 2012).

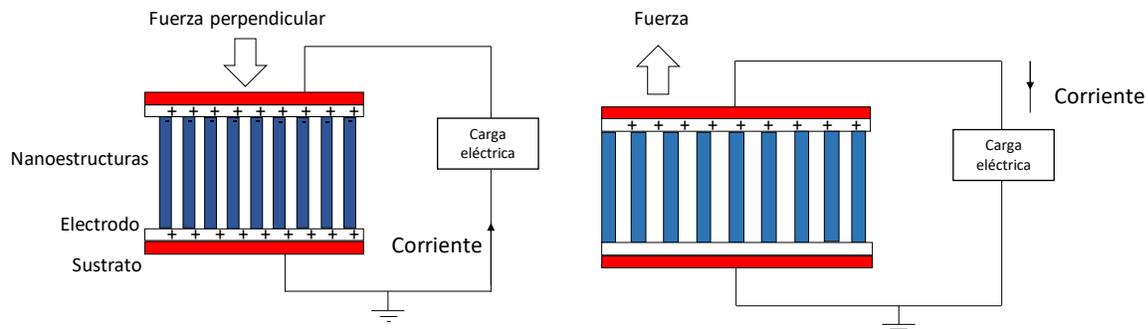
Por otra parte, los textiles han sido parte fundamental de la vida humana durante cientos de años para diversos fines, pero en el contexto de este trabajo los textiles harán referencia a prendas de vestir como camisas, pantalones, camisetas, entre otros. Estos textiles pueden ser utilizados como electrodos como se describirá en el capítulo siguiente.

1.1.2 Características eléctricas

En la **figura 1-3** se muestra el principio básico de medición de los dispositivo PENG, las nanobarras son el modelo comúnmente empleado para describir el funcionamiento básico de estos dispositivos (Roji et al., 2017; Z. L. Wang et al., 2012). Cuando el PENG está expuesto a un esfuerzo de compresión, las nanobarras se comprimen, el extremo superior de la nanobarra tendrá un potencial negativo y el otro extremo un potencial positivo. Los electrones inducidos por el potencial piezoeléctrico se mueven a través del circuito externo y se acumulan en la interfaz entre el electrodo y el lado de las nanobarras con potencial positivo. Cuando se elimina la fuerza externa el potencial piezoeléctrico dentro de las nanobarras desaparece instantáneamente y los electrones acumulados fluyen través del circuito externo en sentido contrario, creando una señal

eléctrica negativa (Indira et al., 2019). El flujo de electrones que pasa por la carga es monitoreado por medio de un osciloscopio y esta señal eléctrica generada por los dispositivos PENG pueden proporcionar información acerca de la salida eléctrica y su relación con las propiedades fisicoquímicas del material piezoeléctrico.

Figura 1-3. Principio básico de medición de lo dispositivo PENG basado en ZnO. Tomado de Indira et al. (2019).

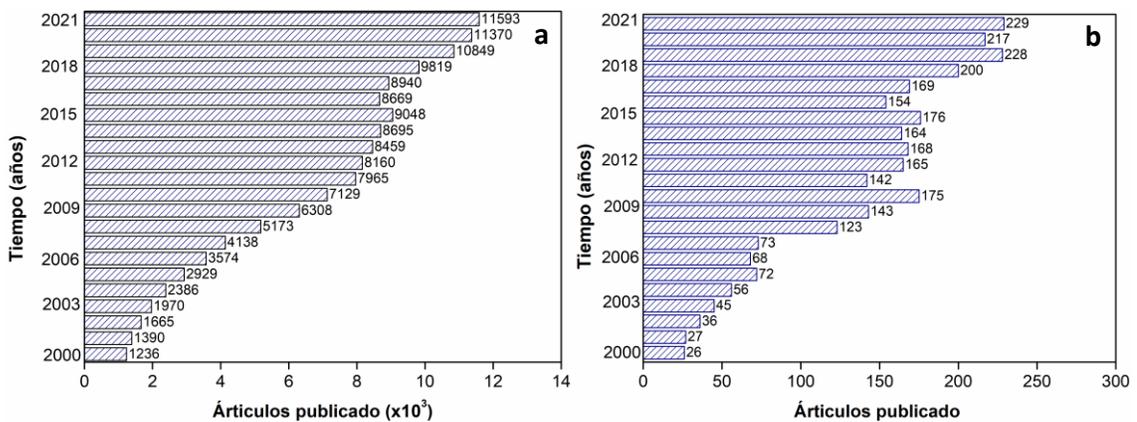


La caracterización eléctrica de estos dispositivos puede ser llevada a cabo empleando diversas estrategias, las más comunes son el voltaje de circuito abierto, la corriente en corto circuito, corriente, voltaje y potencia bajo carga resistiva y contacto Schottky. Por otra parte, el comportamiento de transporte no lineal (Schottky) es necesario para un PENG funcional, la característica asimétrica de la barrera Schottky causa la acumulación y liberación de carga, lo que resultan en un pulso de salida eléctrica. El contacto Schottky es un criterio que facilita enormemente la eliminación de los dispositivos defectuosos (Briscoe et al., 2013; R. Yang et al., 2009). Para confirmar la formación de contacto Schottky generalmente se realiza un análisis de voltaje contra corriente empleando un microscopio de fuerza atómica, y la formación de este debe darse en al menos uno de los electrodos , con el fin de evitar el flujo de electrones desde el circuito externa hacia el material piezoeléctrico (Y. Lee et al., 2020).

1.2 Óxido de zinc

En la **figura 1-4** se presentan los artículos y patentes publicadas relacionadas con el óxido de zinc para aplicaciones generales (**figura 1-4a**) y en aplicaciones piezoeléctricas (**figura 1-4b**). En la figura 1-4b se puede observar que, para el año 2021 hay disponibles más de 2000 trabajos relacionados con el uso del óxido de zinc como material piezoeléctrico. Además, el uso de óxido de zinc para diversas aplicaciones ha venido en constante crecimiento.

Figura 1-4. Publicaciones por año (desde 2000 hasta 2021), (a) óxido de zinc, (b) óxido de zinc empleado como piezoeléctrico. Información obtenida de Scopus.

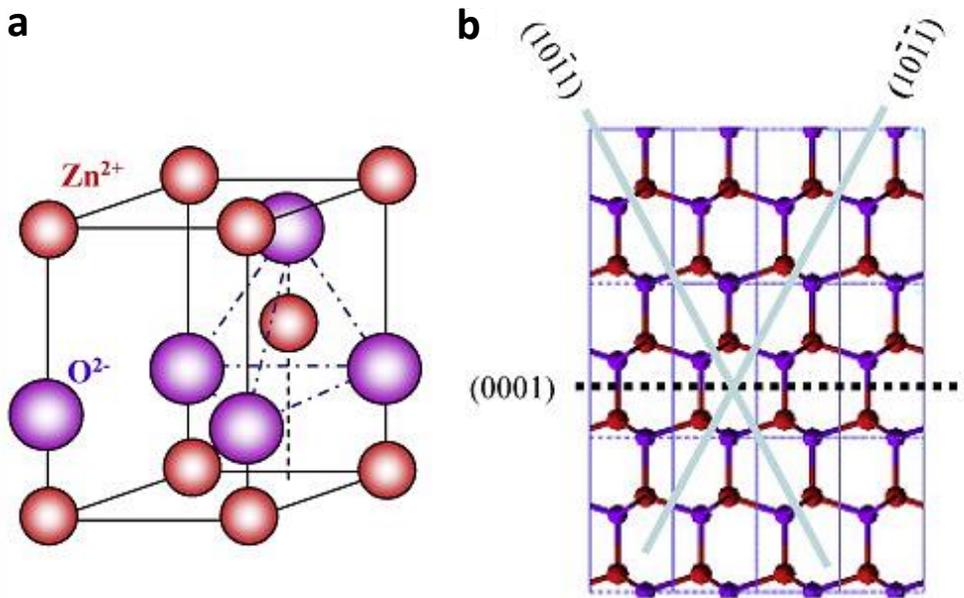


El ZnO es de gran interés económico e industrial debido a sus propiedades como biocompatibilidad, ferroelectricidad, ferromagnetismo, semiconductividad, piezoelectricidad, absorción UV, entre otras (Bandeira et al., 2020). Esto ha hecho que este material pueda ser empleado en áreas como la industria del caucho, el campo biomédico, tratamiento de superficies metálicas, sensores, recolección de energía mecánica, entre otras (Goel & Kumar, 2020).

1.2.1 Estructura cristalina del óxido de zinc

La estructura cristalina del óxido de zinc más común es la Wurtzita (ver **figura 1-5**), posee una celda unitaria hexagonal, con parámetros de red $a= 0,3296$ y $c= 0,52065$. Los aniones de oxígeno y los cationes de zinc forman una unidad tetraédrica. La estructura carece de simetría central, y se puede describir como un número de planos alternantes compuesto por O^{2-} coordinado tetraédricamente y Zn^{+2} apilados alternativamente a lo largo del eje 'c' (Z. L. Wang, 2009).

figura 1-5. (a) Modelo de la de estructura de Wurtzita de ZnO, (b) tres tipos de caras de las nanoestructuras de ZnO. Tomado de Z. L. Wang (2009)



Aunque la celda unitaria completa del cristal de ZnO es neutra, la distribución de los aniones y cationes podría organizarse en un formato específico. Dentro de la estructura, algunas caras con carga positiva y negativa se denominan superficies polares. La superficie polar más común es el plano basal, los iones con carga opuesta producen Zn-(0001) con iones cargados positivamente y O-(000 $\bar{1}$) con carga negativa, causando un momento dipolar y una polarización espontánea a lo largo del eje c y propiedades muy diferentes en el plano terminado en Z y en el plano O. Las otras dos caras comúnmente

observadas para el ZnO son $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ y $\{01\bar{1}0\}$, que son superficies no polares y tienen una energía menor que las caras $\{0001\}$. Por defecto, debido a la mayor energía del plano $\{0001\}$, los nanocristales de ZnO poseen una tendencia más fuerte a crecer a lo largo del eje cristalográfico 'c' o la dirección $[0001]$, como resultado se forman nanobarras. Sin embargo, el crecimiento de los cristales depende de los parámetros de crecimiento como pH, concentración de reactivos, temperatura y tiempo de crecimiento. Estos parámetros permiten modificar la tasa de nucleación y el crecimiento de los cristales, ocasionando el crecimiento de diferentes morfologías (Boppella et al., 2013; Jia et al., 2013).

1.2.2 Síntesis de ZnO y control de la morfología

El óxido de zinc es un material versátil, con una amplia gama de morfologías que pueden clasificarse en estructuras 0D, 1D y 2D. En los últimos años se ha propuesto una amplia variedad de morfologías empleando diversos métodos de síntesis. Como nanoestructuras de dimensión 0 han sido sintetizado morfologías como puntos cuánticos núcleo/cascara y nanopartículas porosas, las cuales han sido empleadas para desarrollo de celdas solares (Vinoth Pandi et al., 2018), optoelectrónica (Fonoberov & Balandin, 2006) y bioimagen (Gulia & Kakkar, 2013). Por otra parte, las estructuras 1D han ganado gran interés en diversas áreas de la nanotecnología debido a su amplia gama de aplicaciones potenciales. Han sido sintetizados con éxito en diversos estudios nanobarras, nanocinturones, nanohelices, nanobarras alineadas, nanoanillos y nanotubos (Goel & Kumar, 2020).

Estas formas diversas han sido empleadas en el desarrollo de fotodetectores ultravioleta, sensores, transistores de efecto de campo, dispositivos emisores de luz, fotocatalisis, entre otras (G. C. Yi et al., 2005; Y. Zhang et al., 2012). Las nanoestructuras 2D poseen una dimensión en el rango nanométrico y otras dos dimensiones por fuera de este rango. Diversas estructuras 2D como nanowhiskers, nanoplacas hexagonales, nanoplacas porosas, nano hojuelas ultra delgadas (ultrathin nanoflakes), nanowalls han sido también sintetizadas y han sido usadas para la fabricación de sensores de gases (F. Cao et al., 2018), celdas solares (Hou et al., 2013) y bioimagen (H. Jiang et al., 2011).

Dado que el método de síntesis influye sobre la morfología, tamaño y cristalinidad, la elección del método es de gran importancia en el diseño de nanopartículas de óxido de zinc para aplicaciones en sensores. Existen diversas estrategias para la síntesis de nanopartículas las cuales pueden ser agrupadas en métodos físicos y químicos (ver **tabla**

1-1). Dentro de los métodos físicos se encuentran los procesos metalúrgicos, de ablación laser y estado sólido. Mientras que los enfoques químicos incluyen la co-precipitación, hidrotermal y sol gel.

. En la mayoría de los procesos físicos, las tasas de producción de nanopartículas son muy altas y se utilizan principalmente para los procesos industriales. Sin embargo, estos métodos presentan algunas desventajas entorno a la aglomeración, contaminación, estructura cristalina y tamaño de partícula del ZnO (Naveed Ul Haq et al., 2017). Por otra parte, los métodos químicos pueden ser clasificados en fase líquida y síntesis en fase gaseosa. Los métodos en fase líquida son los más utilizados, e incluyen métodos como co-precipitación, sol-gel e hidrotermal (Król et al., 2017).

El método de precipitación y co-precipitación son métodos que permiten obtener ZnO mediante la reducción de la sal de zinc empleando un agente reductor, y el precipitado es sometido a tratamiento térmico. Este método permite obtener una variedad de nanopartículas mediante el control sobre parámetros como pH, temperatura y tiempo de reacción (Kolodziejczak-Radzimska & Jesionowski, 2014).

El método sol-gel es interesante debido a su simplicidad, repetibilidad, bajo costo y condiciones de síntesis. El proceso de sol-gel consiste en la preparación de una solución coloidal (sol) que se convierte en gel y materiales sólidos. El procedimiento consiste en reacciones de hidrolización, condensación y polimerización. El precursor más usado para la síntesis de ZnO es el hidrato de acetato de zinc en medio orgánico. Existen varios factores que deben ser analizados para lograr controlar la morfología de las partículas, algunos de ellos son la naturaleza del solvente, la concentración de cada especie del mismo y la temperatura (Król et al., 2017).

Finalmente, el método hidrotermal es una técnica simple con una amplia variedad de ventajas que incluyen la obtención de una alta pureza, alto grado de cristalinidad del producto, alto control de la morfología y fase cristalina (Medina Cruz et al., 2020). La síntesis se lleva a cabo en una autoclave, donde los sustratos pueden ser calentados entre 90 a 300 °C durante varias horas. En este método, al igual que los anteriores métodos, los parámetros como pH, temperatura y tiempo de reacción son determinantes de la morfología de los materiales sintetizados.

Tabla 1-1. Ventajas y desventajas de varios métodos de síntesis. Tomado de Basnet & Chatterjee (2020).

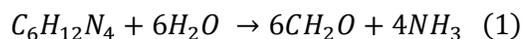
Enfoque	Método	Ventajas	Desventajas
Físicos	Metalúrgica	Producción a gran escala	Rápida aglomeración, contaminación
	Ablación laser	Alta pureza	Requiere alta energía, difícil de controlar la distribución de tamaño, aglomeración y estructura cristalina
	Estado sólido	Síntesis rápida, No desperdicios de reactivos	Amorfización no deseada del material.
Químicos	Co-precipitación	Preparación simple y rápida, fácil control del tamaño de partícula	Presencia de trazas de impurezas
	Hidrotermal	Regulación y uniformidad de nucleación y crecimiento, control de morfología y tamaño de partícula, nivel de agregación reducido.	Requiere autoclave, Sistema de reacción cerrado
	Sol-gel	Materiales con alta pureza, grado de porosidad controlable	Largos tiempos de reacción

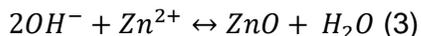
En la literatura se encuentran disponibles diversos trabajos que han explorado el control de la morfología a partir de parámetros de síntesis como el tipo de precursor, pH y uso de aminas como la hexametilentetramina HMTA. La HMTA es una amina no iónica soluble en agua, que actúa como fuente de iones $-OH$ y es usada como un tampón de pH (Parize et al., 2016).

El efecto del precursor de ZnO sobre la morfología ha sido evaluado por diversos autores. Alshehri et al. (2018) emplearon cloruro de zinc, nitrato de zinc y acetato de zinc como precursores. Encontraron que las nanobarras sintetizados con cada precursor poseían longitudes y diámetros similares, y esto sugiere que el precursor de ZnO no presenta un efecto significativo en la morfología de las nanobarras. En la síntesis de placas de ZnO, Sahu et al. (2018) evaluaron el efecto de los precursores sobre el espesor de las hojas de ZnO. Estos investigadores utilizaron acetato de zinc, nitrato de zinc y sulfuro de zinc. Encontraron que el espesor de las placas sigue el siguiente orden acetato > nitrato > sulfato. El espesor de las hojas sintetizadas usando acetato de zinc y sulfato de zinc es de 23 nm y 9.5 nm, respectivamente. Los autores atribuyeron esto a que el acetato de zinc causa una saturación más lenta de $Zn(OH)^2$ en comparación con los otros precursores e induce un incremento en el espesor de las placas.

Otro parámetro de gran importancia es el control del pH durante el proceso de síntesis, ya que pequeños cambios pueden causar cambios significativos en la morfología de las partículas (Jia et al., 2013). La síntesis de barras de ZnO bajo condiciones ácidas ($1,8 < \text{pH} < 4.6$), ocasionan erosión de las partículas y por esta razón, las nanobarras son sintetizados bajo condiciones neutras y básicas (Amin et al., 2011). Diversos estudios han encontrado que el pH debe estar entre 7-8, ya que valores superiores a estos, pueden causar cambios de morfología en los extremos de las nanobarras debido a un excesivo incremento en la velocidad de reacción (Gerbreder et al., 2020; Yangsi Liu & Gao, 2015; Rai et al., 2009). Adicionalmente, el PH usado para la síntesis de placas de ZNO se encuentra en aproximadamente 12.5 (Al-Heniti et al., 2015; Wahab et al., 2007).

Finalmente, la síntesis de diferentes partículas de ZnO mediante síntesis húmeda requiere en la mayoría de los casos el uso de HMTA (W. K. Tan et al., 2014; B. Xu & Cai, 2008). La mayoría de las reacciones generales a las que se hace referencia en la literatura para la deposición de cristales de ZnO son:





El HMTA se descompone al calentarlo para formar formaldehído y amoníaco (ecuación (1)). El amoníaco reacciona con el agua para producir OH⁻ (ecuación (2)), que impulsa la cristalización de ZnO (ecuación (3)). Comúnmente, el HMTA ha sido denominado como una fuente continua de hidróxido (OH⁻) con el fin de impulsar la precipitación de ZnO, y como se ha sido discutido, el pH es un factor que influye sobre la morfología de las partículas (Feng et al., 2016). Sin embargo, Öztürk et al. (2012) sugirió que el HMTA cobra relevancia dentro del proceso de síntesis como un tampón de pH, y de este modo es posible ralentizar la liberación de iones hidroxilos. Lo anterior es fundamental dado que, si se producen la cantidad de hidroxilos durante periodos cortos de tiempo, los iones Zn²⁺ se precipitarán rápidamente y como resultado se presenta un consumo rápido de los reactivos y se inhibiría el crecimiento orientado de la morfología de interés (Ashfold et al., 2007).

1.3 Textiles conductores como electrodos

La conductividad eléctrica de los textiles es uno de los principales requisitos para el desarrollo de sensores. Sin embargo, estos presentan una baja conductividad eléctrica, que se encuentran en el rango de 10^7 - 10^{16} Ω/m^2 (Kasaw et al., 2020). Por lo anterior, los textiles deben ser recubiertos con materiales como carbono, materiales metálicos y polímeros conductores con el fin de reducir esta desventaja. En **la tabla 1-2** se muestran tres familias de materiales que pueden ser utilizados y las ventajas y desventajas de cada una de ellas.

Tabla 1-2. Comparación de materiales conductores comúnmente usados para el desarrollo de textiles conductores. Tomado de Dong et al. (2020)

Categorías	Materiales	Ventajas	Desventajas
------------	------------	----------	-------------

18 Modificación de textiles con partículas de óxido de zinc para aplicaciones en sensores

Metales y óxidos metálicos	Ag, Cu, Au	Alta conductividad, alta robustez mecánica, buena estabilidad, facilidad de proceso.	Alto costo, fácil de oxidar
Polímeros conductores	Py, PEDOT/PEDOT:PSS, PANi, PAc, PTh, PPV, Pfu, PPP	Alta flexibilidad, solución procesable, fácil de controlar	Costo relativamente alto, diferente de preparar, baja conductividad eléctrica, poca estabilidad
Materiales carbonosos	Carbon black/particle/fiber, CNT, CMF/CNF, carbon aerogel, G/GO/rGO	Alta relación de aspecto, arquitectura nanoporosa, propiedad mecánica superior, estabilidad ambiental	Difícil control de la estructura, dispersión deficiente de la solución.

Entre los materiales metálicos se encuentran la plata (Ag), cobre (Cu) y oro (Au). Estos han ganado una cantidad considerable de atención debido a sus propiedades versátiles, tales como alta conductividad eléctrica (10^6 S/cm), transparencia óptica, flexibilidad intrínseca e inercia química (Stoppa & Chiolerio, 2016). En los últimos años estos metales han sido utilizados para desarrollar tintas conductoras. Estas tintas son compuestos complejos que incluyen precursores de partículas metálicas (material conductor), agentes dispersantes estabilizantes, agentes antioxidantes y algunos aditivos para ajustar la viscosidad y humectabilidad de las tintas. Comúnmente el oro y la plata han sido los metales más utilizados en la fabricación de tintas, en especial la plata ha sido utilizada para el desarrollo de tintas comercializadas por diferentes compañías (Henkel, DuPont, DycoTec, NovaCentrix, etc.). El desafío actual es sustituir las partículas de plata por otros metales más baratos como el cobre, aluminio (Al) o Níquel (Ni) (Cano-Raya et al., 2019). De estos metales, el cobre es el metal más prometedor para reemplazar la plata, ya que

la conductividad del Cu es solo un 6 % más bajo que la plata; Sin embargo, la formación de óxidos de cobre (Cu_2O y CuO) en condiciones ambientales tiene consecuencias negativas en la conductividad eléctrica y es necesario explorar estrategias para reducir esta desventaja (Kamyshny & Magdassi, 2014).

Entre los enfoques utilizados para superar el problema de oxidación se encuentra el uso de solventes orgánicos durante la síntesis, tales como polioles, tolueno y heptano, y a menudo se lleva a cabo bajo atmosfera inerte con el fin de reducir la exposición al oxígeno. También pueden ser empleados alcanoles, tensioactivos como el bromuro de cetiltrimetilamonio catiónico (CTAB) y algunos polímeros para formar capas protectoras sobre la superficie de la partícula. Uno de los polímeros más utilizados es el poli (N -vinil-2-pirrolidona) (PVP), ya que esta forma una capa densa sobre la superficie de las partículas y evita la interacción entre las partículas y el oxígeno. Finalmente, adicionar antioxidantes a la dispersión es otra de las posibles alternativas, en este caso el ácido ascórbico es ampliamente estudiado dado que es amigable con el medio ambiente y permite eliminar radicales libres y moléculas reactivas de oxígeno, y de este modo retardar la oxidación de las partículas de cobre (Kawamura et al., 2015).

Por otra parte, en el desarrollo de tintas conductoras es necesario estabilizar las partículas en el solvente con el fin de evitar que estas se agreguen y prolongar la vida útil de esta. En general, se encuentran disponibles dos métodos de estabilización, la estabilización electrostática y la estabilización estérica (Liao et al., 2019). La estabilización electrostática es efectiva para obtener dispersiones estables; sin embargo, las formulaciones pueden desestabilizarse a altas cargas de metal y puede ocurrir agregación de las partículas, una alternativa son los tensioactivos no iónicos, dentro de esta categoría el más destacado es PVP, lo cual sugiere que este puede ser usado con un doble propósito, evitar la oxidación de las partículas y a su vez estabilizarlas (Cheon et al., 2012; Kamyshny & Magdassi, 2014). Por todo lo anterior las tintas conductoras son complejas y para lograr resultados satisfactorios es necesario lograr el equilibrio entre diferentes parámetros. La gran ventaja de las tintas conductoras es su disponibilidad a nivel comercial

Los polímeros intrínsecamente conductores ofrecen otra opción para conferir conductividad eléctrica ($<10^{-10}$ S/cm aislantes $<10^{-5}$ S/cm semiconductores, 10^2 S/cm conductores), atribuibles a la estructura química y aditivos empleados (Wilson & Laing, 2019). Algunos de los polímeros más utilizados son los poliparafenilenvinilenos,

polietilendioxitiofenos, polipirrol (PPy) y polianilina (PANI) (Wilson & Laing, 2019). Estos polímeros han sido utilizados ampliamente para una gran cantidad de dispositivos textiles debido a sus excelentes propiedades físicas y electroquímicas (Lv et al., 2019). En algunos casos son incluidas nanopartículas para añadir funcionalidades adicionales. Los polímeros intrínsecamente conductores de electricidad se degradan a temperaturas por debajo de su punto de fusión y las técnicas convencionales de procesamiento de polímeros son inaplicables a estos materiales (Ouyang, 2018; Wilson & Laing, 2019). Por otra parte, los materiales carbonosos han atraído la atención debido a su alta conductividad eléctrica (por ejemplo, 10^4 S/cm) (Wilson & Laing, 2019). En esta clasificación están incluidos el negro de humo, nanotubos de carbono, grafeno y sus derivados. El grafeno es un material prometedor para mejorar la conductividad de los textiles debido a su excelente conductividad eléctrica. Sin embargo, este material no tiene grupos funcionales, lo que provoca una interacción débil entre este grafeno y el tejido de algodón. Mientras que el óxido de grafeno (GO) es un derivado funcionalizado del grafeno que contiene un mayor número de grupos polares que pueden unirse fácilmente con la superficie de las fibras de algodón. Además, GO es hidrofílico y puede dispersarse fácilmente en agua (Tang et al., 2016). Sin embargo, la presencia de grupos funcionales podría reducir la conductividad del material.

Los textiles basados en algodón han sido usados para el desarrollo de PENG. Kim et al. (2018) emplearon un textil de algodón modificado con plata con el fin usarlos como electrodos en un dispositivo PENG. Adicionalmente, Rafique et al. (2020) usaron la técnica de pulverización catódica para recubrir un textil de algodón con oro y hacer que este sea conductor. Finalmente, los textiles de algodón también han sido recubiertos por polímeros como el PEDTO:PSS con el fin de mejorar sus propiedades eléctricas (M. Zhu et al., 2019).

1.4 Medición de características eléctricas

En la **tabla 1-3** se presenta algunas de las estrategias mecánicas usadas actualmente, dentro de éstas se encuentra el golpeteo con los dedos, motores lineales y golpes con elementos.

En la literatura están disponibles diversas estrategias para la evaluación del rendimiento de los PENG. Una de las estrategias más simples es usar objetos con masas conocidas, las cuales son empleados para generar una fuerza de compresión sobre el dispositivo PENG (ver **figura 1-6a**)(Kammel & Sabry, 2019). Una técnica similar consiste en liberar un sólido o líquido desde una distancia determinada con el fin de inducir una deformación en el dispositivo PENG y registrar mediante un osciloscopio el voltaje y corriente generado (C. Chen et al., 2020; Stassi et al., 2015).

Por otra parte, han sido empleados dispositivos mecánicos que permiten ejercer fuerzas de compresión dinámicas sobre el PENG (**figura 1-6b-c**. Whiter et al. (2014) emplearon un dispositivo basado en un agitador magnético que induce un esfuerzo de compresión periódico sobre el dispositivo PENG, y la frecuencia (5 Hz) puede ser ajustado mediante un generador de señales. Además, han sido empleadas estrategias similares que están basados en actuadores solenoide y lineales, el actuador lineal consta de un motor el cual puede ser configurado para inducir diferentes frecuencias de deformación ajustando la velocidad de desplazamiento (Cheng et al., 2022a; Choi & Park, 2019; Jenkins et al., 2018; Z. Liu et al., 2017). Estos dispositivos permiten realizar ensayos bajo diferentes frecuencias de impacto y ciclos fatiga, y de esta forma simular condiciones reales de funcionamiento.

Otra estrategia ampliamente usada para evaluar las características eléctricas de los dispositivos PENG flexibles consiste en adherir los dispositivos a diferentes prendas de vestir (camisetas, medias, zapatos, medias, etc.) o sobre diferentes partes del cuerpo humano como dedos, muñecas, codos, etc (**figura 1-6d-e**) (J. Liu et al., 2020; X. Zhou et al., 2020). Estas estrategias permiten evidenciar el funcionamiento del dispositivo, y basados en estos ensayos ha sido posible proponer diversas aplicaciones como monitores de frecuencia cardiaca y respiratoria, análisis de marcha, distribución de fuerza en los pies

que facilita la identificación de desalineaciones de la postura, entre otras. (Z. Liu et al., 2019; Rao et al., 2019; C. Zhao et al., 2021; Z. Zhao et al., 2021).

Si bien los dispositivos PENG son dispositivos prometedores, donde se han hecho grandes avances en términos de diseños de dispositivos y evaluación de materiales con propiedades piezoeléctricas, no se ha logrado hasta el momento la unificación real de parámetros como método de operación, área de los dispositivos y cantidad de material piezoeléctrico. Esto causa que sea más difícil entender la mejora en el rendimiento eléctrico de los dispositivos (Lu et al., 2020a). Por tanto, es necesario establecer parámetros de operación uniformes lo antes posible con el objetivo de hacer que la investigación en esta área sea más específica y sea posible abordar los desafíos futuros de una manera más sencilla.

En especial, la unificación de los sistemas mecánicos usados para evaluar la salida eléctrica de los dispositivos es de gran importancia dado que estos sistemas son sensibles a las cargas mecánicas y pequeñas variaciones puede causar errores en las medidas eléctricas. En el 2022 todavía siguen siendo publicados trabajos de investigación donde se sigue usando el cuerpo humano para inducir un esfuerzo en el dispositivo PENG (Nair et al., 2022) y sugiere que los sistemas mecánicos ha tenido una baja evolución con el paso de los años. Por tal razón, se considera necesario realizar esfuerzos para desarrollar estrategias que permitan evaluar estos dispositivos bajo entornos controlados, y garantizar la fiabilidad de los resultados obtenidos.

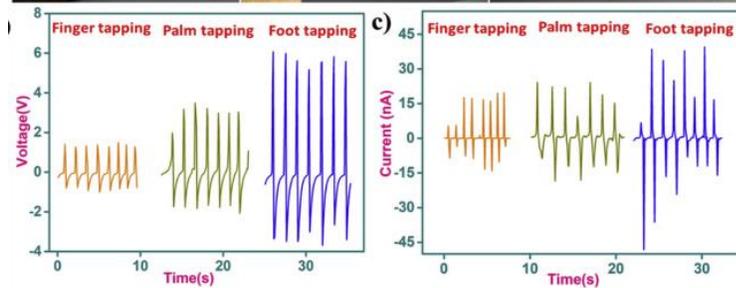
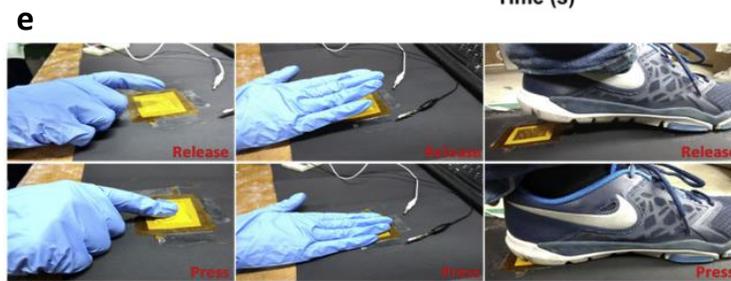
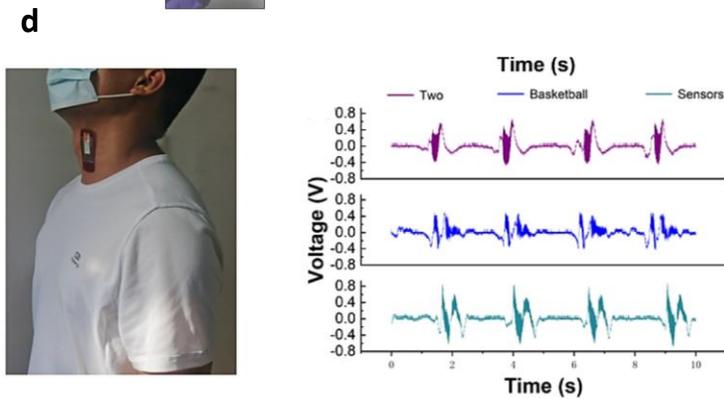
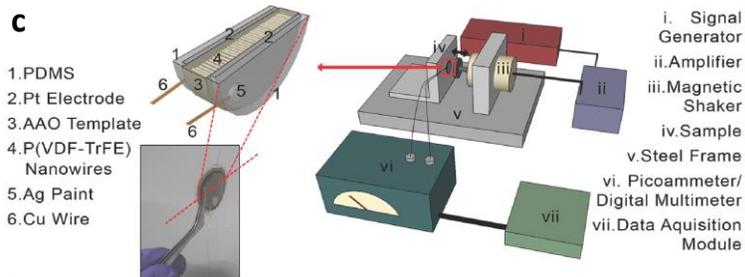
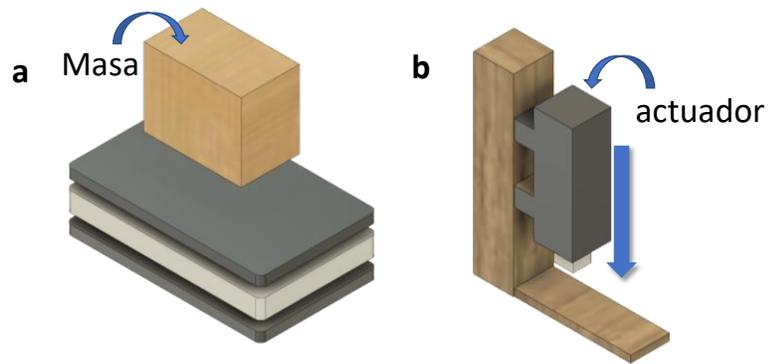
Tabla 1-3. Revisión de sistemas mecánicos usados para evaluar dispositivos PENG

Artículo	Año	Material piezoeléctrico	Sistema mecánico	Fuerza/ esfuerzo usado	Normalización pro fuerza o esfuerzo (Si/no)
(Nair et al., 2022)	2022	KNN-PVDF	Golpe con los dedos	~3N	No
(Io et al., 2022)	2022	CuInP2S6	Varilla de acero rígida y fina en un	<2.7 N	No

			motor lineal fijado en una plataforma		
(Cheng et al., 2022a)	2022	ZnO dopado con itrio	Agitador que ejerce un movimiento hacia delante y atrás a una frecuencia constante	No reporta	No
(Shi et al., 2022)	2022	PPy/P(VDF-HFP)	Cilindro de 1.5 cm de diámetro que golpea a una frecuencia fija el PENG	KPa	No
(Kumar Prajapati et al., 2021)	2021	MoS ₂ /PVDF	Golpe con los dedos	no reporta	No
(Manjula et al., 2020)	2022	ZnO	Golpe con los dedos	no reporta	No
(Zeyrek Ongun et al., 2021)	2021	Ag/ZnO	Golpe con los dedos	1.5 N	No

Figura 1-6. Mecanismos para evaluación de rendimiento de dispositivos PENG

24 Modificación de textiles con partículas de óxido de zinc para aplicaciones en sensores



2 Objetivo

2.1 Objetivo general

Evaluar las características fisicoquímicas y eléctricas de un nanogenerador piezoeléctrico desarrollado a partir de textil conductor y un material piezoeléctrico basado en óxido de zinc para aplicaciones en sensores biomédicos.

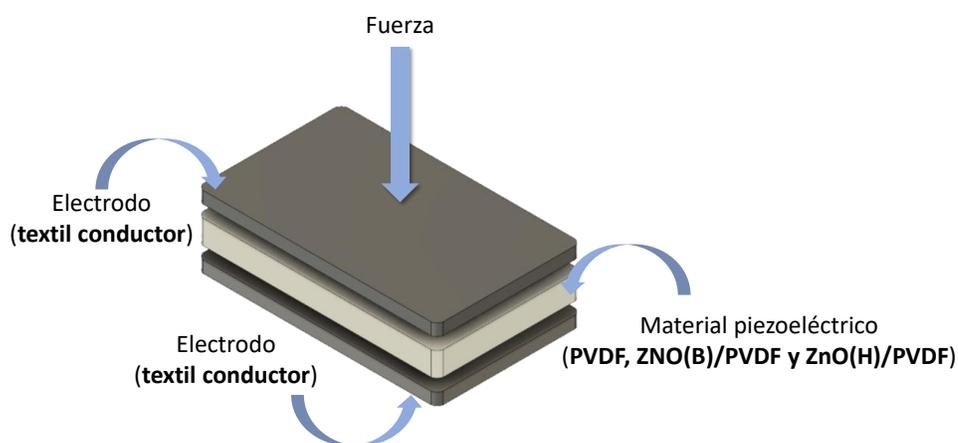
2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar partículas de óxido de zinc con dos morfologías diferentes
- Modificar un textil con partículas conductoras con el fin de ser usado como electrodo en un nanogenerador piezoeléctrico
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas de óxido de zinc y el textil modificado
- Desarrollar una estrategia para la evaluación de las características de salida eléctrica de un nanogenerador piezoeléctrico
- Evaluar las características eléctricas de un nanogenerador piezoeléctrico para un posible uso en sensores biomédicos

3 Metodología

En esta sección se describirá el procedimiento para desarrollar un nanogenerador piezoeléctrico basados una estructura comúnmente usada de dos electrodos y un material piezoeléctrico en medio (**ver figura 3-1**)(Bairagi & Ali, 2019, 2020b). En este estudio, los electrodos serán textiles conductores, el material piezoeléctrico será PVDF y el compuesto ZnO/PVDF.

Figura 3-1. Estructura común de un nanogenerador piezoeléctrico



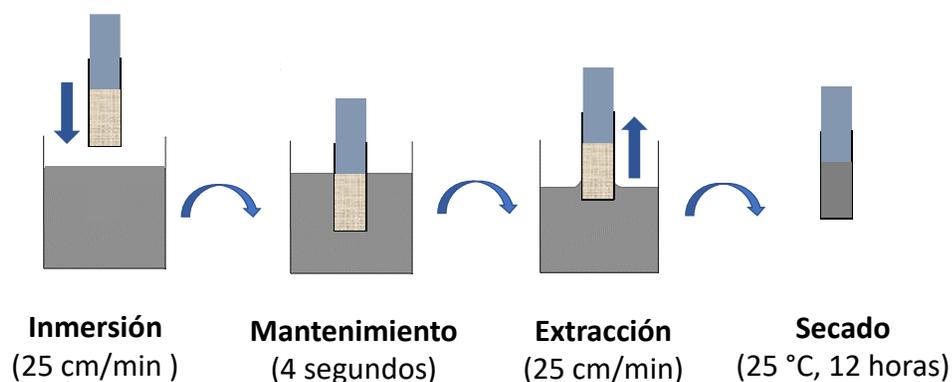
3.1 Desarrollo de textil conductor

El textil usado en este estudio fue algodón comercial. Este material fue utilizado dado que es un textil ampliamente utilizado en prendas de vestir de uso diario. La limpieza del textil fue realizada usando etanol (EMSURE, CAS-No:64-17-5) y agua desionizada ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) (relación 1:1). Una pieza de textil de 6 cm^2 fue sumergido en esta mezcla durante 30 minutos. Luego, es extraída y secada en una estufa (Binder, KB 105) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas (Zapata-Hernandez et al., 2020).

3.1.1 Impregnación del textil con tinta conductora

Con el fin de desarrollar un textil conductor, el textil previamente lavado se impregnó con una tinta conductora (MG chemical). Para esto, una máquina universal fue acondicionada para realizar el proceso de *dip-coating*. La mordaza superior de la máquina universal (Shimadzu AGX100) fue acondicionada para servir como un sistema de *dip-coating*, generalmente usada para pruebas de tensión, permitió sujetar el sistema que mantiene el textil en una posición fija y evita que este se doble o dañe durante el proceso de inmersión en la tinta conductora (Ver **figura 3-2**). El software Trapezium X control fue empleado para programar las velocidades y tiempos de inmersión usados en el proceso de *dip-coating*. En este estudio se empleó una velocidad de inmersión de 25 cm/min y un tiempo de mantenimiento de 4 segundos y una velocidad de extracción a 25 cm/min. Solo fue implementado un ciclo de inmersión y el secado se realizó a 25 °C durante 12 horas.

Figura 3-2. Proceso de dip-coating para obtener textil conductor



3.2 Desarrollo de material piezoeléctrico

3.2.1 Síntesis de ZnO

3.2.2 Síntesis de partículas de ZnO con morfología de hojas.

La síntesis de hojas de ZnO fue realizada siguiendo a metodología reportada por Wahab et al. (Wahab et al., 2007). Inicialmente se disolvieron 6.57 g de acetato de Zinc dihidratado (EMSURE, CAS-No:5970-45-6) en 100 mL de agua desionizada. Luego, bajo agitación constante se añadió gota a gota una solución de hidróxido de sodio (PanReac, CAS-No:1310-73-2) a 3 M previamente preparada, hasta que el pH de la solución fue de 13.2. El pH fue monitoreado usando un medidor multiparamétrico HANNA EDGE. El precipitado se sometió a un reflujo a 90 °C durante 30 minutos. Finalmente, la muestra obtenida se filtró y lavó con agua desionizada hasta obtener un pH neutro y se secó a 80 °C en un horno (Binder, KB 105) durante 12 horas. Finalmente, las partículas obtenidas se calcinaron a 400 °C durante 2 h en un horno tubular (Nabertherm, P 330).

3.2.3 Síntesis de partículas de ZnO con morfología de barras.

Para la síntesis de barras de ZnO se empleó el procedimiento reportado por Thein et al. (2015). Se prepararon tres soluciones:

La primera solución fue preparada empleando 100 mL de agua desionizada y se agregaron 0.26 gramos de acetato de zinc y fue agitada durante 15 minutos a 300 rpm. La solución dos se preparó a partir de 0.56 gramos de HMTA (PanReac, CAS-No:100-97-0) y 100 mL de agua desionizada, que fueron agitadas durante 15 minutos. Para preparar la solución 3 se agregó 1 gramo de PVP a 100 mL de agua desionizada y esta solución se agitó (300 rpm) durante 30 minutos a 90 °C. Luego, la solución 1 y 2 se añadieron simultáneamente

a la solución 3 con una velocidad de 10 mL/min, bajo agitación constante y mantenido la temperatura a 90 °C. La mezcla se agitó durante 30 minutos a 90 °C. Luego, la mezcla se dejó enfriar y fue centrifugada a 3600 rpm durante 20 minutos hasta que el pH del sobrenadante fue de 7. El precipitado fue recolectado y secado a 80 °C en un horno (Binder, KB 105) durante toda la noche. Finalmente, las partículas obtenidas se calcinaron a 400 °C durante 2 h en un horno tubular (Nabertherm, P 330).

3.3 Conformación del compuesto PVDF y ZnO

Para preparar el polímero de PVDF, se agregaron 3 gramos de PVDF (ALDRICH, CAS-No:24937-79-9) a 50 mL de acetona (EMSURE, CAS-No: 67-64-1) y esta mezcla se agitó a 300 rpm durante 1 hora usando una plancha de agitación magnética. Luego se agregaron 20 ml de N,N dimetilformamida (EMSURE, CAS-No: 68-12-2) y toda la mezcla se agitó 30 minutos a 300 rpm.

Para preparar el compuesto de ZnO y PVDF se usaron dos soluciones. Para preparar la solución 1 se agregaron 0.15 g de ZnO a 20 mL de N,N dimetilformamida. Esta cantidad de partículas equivale al 5 % en peso del PVDF. Esta cantidad fue seleccionada basados en el trabajo de Deng et al (2019) y Li et al. (2020). Luego la solución 1 se llevó a un baño de ultrasonido durante 1 hora, con el fin de disgregar los aglomerados.

Mientras que la solución 1 se encuentra en proceso de sonicado, se preparó la solución 2. Para esto se agregaron 3 gramos de PVDF a 15 mL de acetona y se mantuvo bajo agitación durante 1 hora a 300 rpm. Luego, la solución 1 fue agregada a la solución 2 y se agitó durante 30 minutos a 300 rpm.

Finalmente, 2,5 g de las mezclas de PVDF y ZnO/PVDF fueron transferidas a cajas de Petri de diámetro de 50 mm y secadas durante 24 horas a 50 °C y 10 % de humedad relativa.

3.4 Caracterización fisicoquímica de los textiles y material piezoeléctrico

Técnicas de caracterización como la microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis termogravimétrico (TGA), resistencia de 4 puntas son comúnmente usadas para evaluar las propiedades fisicoquímicas de los materiales.

3.4.1 Difracción de rayos x (DRX)

Es una técnica no destructiva que consiste en bombardear rayos x una muestra con el fin de determinar las características de su estructura cristalina. Los picos de DRX son causados por la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos x dispersados en ángulos específicos desde cada conjunto de planos de red en una muestra. Por tanto, el patrón de DRX es la huella dactilar de arreglos atómicos periódicos en un material dado (Outline, 2019)

Para identificar la estructura cristalina de las partículas de ZnO sintetizadas, se empleó la técnica DRX. Los patrones de difracción se obtuvieron usando un difractómetro PANalytical Empyrean Series II, operando con radiación de Cu K α ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$), ubicado en el laboratorio de Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. Las mediciones se realizaron empleando un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA. El ángulo para análisis de fases fue utilizado en el intervalo de 20 a 70 °. El material fue analizado en polvo.

3.4.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El FTIR es una técnica que permite el análisis de los grupos funcionales presentes en las muestras que se analizan (líquidos, sólidos o gases). Esta técnica mide la absorción de radiación infrarroja de los enlaces en las moléculas y como resultado se obtiene un espectro que comúnmente se designa como porcentaje de transmitancia o absorbancia

contra número de onda (cm^{-1}). La región infrarroja se divide en infrarrojo cercano ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), infrarrojo medio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) e infrarrojo lejano ($400\text{-}40\text{ cm}^{-1}$), siendo el infrarrojo medio el comúnmente usado (Leong et al., 2018). El análisis puede ser destructivo o no destructivo dependiendo del método de preparación. Existen diversos métodos de preparación como la reflectancia total atenuada (ATR), transformada de Fourier infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) y FTIR de transmisión.

El método de DRIFT es comúnmente usado para analizar polvos, es un método rápido y requiere poca preparación; sin embargo, este método es destructivo ya que es necesario diluir la muestra con un material no absorbente como KBr (Bruno, 1999). El método de ATR es mucho más simple en comparación con el método de transmisión y DFIRT y evita que la muestra sea contaminada con KBr. Adicionalmente, una amplia variedad de muestras como pastas, fibras, películas y revestimiento superficiales pueden ser caracterizados sin una preparación importante de la muestra (Leong et al., 2018).

Con el fin de identificar cualitativamente los grupos funcionales de las partículas sintetizadas, polímeros y compuestos, se realizaron análisis en un espectrómetro infrarrojo (IRtracer FTIR 8400 SHIMADZU). El análisis de las muestras en polvo se realizó por medio de técnica DFRIT, donde la muestra particulada se mezcló con una matriz de KBr. Las pruebas se realizaron usando una longitud de onda entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 4 cm^{-1} . Los polímeros y compuestos fueron analizados usando la técnica de ATR usando una longitud de onda entre $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 4 cm^{-1} .

Con el fin de analizar la fracción de fase beta del PVDF en el compuesto nos centramos en un rango entre $600\text{ y }950\text{ cm}^{-1}$. Este rango fue seleccionado ya que contiene las bandas a 840 m^{-1} y 761 , que son de especial interés para el análisis. Cada espectro fue deconvolucionado empleando una función gaussiana, con un $R^2 > 0.99$. La fracción de fase β ($F(\beta)$) presente en cada uno de los materiales calcula a partir de la siguiente formula:

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}} \times 100 \quad (4)$$

Donde $F(\beta)$ es la fracción de fase β en cada material. Adicionalmente, A_{β} y A_{α} corresponden a las áreas de las bandas a 835 cm^{-1} (banda característica para la fase beta) y 762 cm^{-1} (banda característica para la fase alfa), respetivamente. (Parangusan, Ponnamma, & Al-Maadeed, 2018; K. S. Tan et al., 2014).

3.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es ampliamente usada para analizar la morfología, composición, orientación de granos, información cristalográfica y tamaño de un material (Leong et al., 2018). EL SEM es muy versátil ya que permite aprovechar las múltiples señales generadas, el proceso simple de formación de imágenes, el amplio rango de aumento y la excelente profundidad de campo (Elton N. Kaufmann, 2003). Además, la preparación de las muestras es relativamente fácil ya que en la mayoría de los SEM solo requieren que la muestra sea conductora. Para polímeros esto puede lograrse, recubriendo con oro la muestra (Bergström, 2015). Esta técnica se fundamenta en un haz de electrones que se irradia al material y escanea la superficie de la muestra. Varias interacciones ocurren cuando el haz alcanza el material, lo que conduce a la emisión de fotones de rayos x y electrones desde o cerca de la superficie de la muestra (Omidi et al., 2017)

Las micrografías SEM fueron obtenidas usando un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FEG-SEM JEOL 7100F), ubicado en el Laboratorio de Microscopía del ITM. A partir de las micrografías logradas se analizó la morfología de las partículas sintetizadas y la morfología de los compuestos obtenidos. En esta misma técnica se realizaron mediciones de espesor mediante la visualización de secciones transversales. El microscopio electrónico de barrido se operó a 15 keV, empleando diferentes magnificaciones desde 1000X a 20.000X.

3.4.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es usada para obtener información de la morfología, estructura cristalina y tamaño a una resolución más alta que la que normalmente se logra con SEM (Leong et al., 2018). En esta técnica, los electrones son emitidos desde un cañón de electrones ubicado en una cámara de vacío y dirigidos por lentes electrostáticas hacia la muestra, debido a las interacciones de los electrones con la muestra, dependiendo de la densidad de la muestra, algunos electrones sufren dispersión y otros pasan a través de la muestra (Omidi et al., 2017)

Para este trabajo, las micrográficas TEM fueron obtenidas empleando un microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai F20 Super-Twin, ubicado en el Laboratorio de Microscopía electrónica de transmisión de la Universidad de Antioquia.

3.4.5 Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

Es común que el EDS este acoplado al SEM, lo que permite tanto la caracterización de superficies de gran aumento como el análisis de composición elemental. La técnica EDS aprovecha los rayos X que se emiten desde la muestra durante el bombardeo por el haz de electrones para caracterizar la composición elemental (Bergström, 2015)

La composición elemental de las partículas de ZnO sintetizadas y de los compuestos conformados, fueron analizados utilizando un espectrofotómetro de energía dispersiva (EDS, X-MaxN) y acoplado al microscopio electrónico de barrido que está disponible en el laboratorio de polímeros del ITM. El proceso de análisis se realizó con la ayuda del software AZtec Energy EDS. Las condiciones de operación empleadas en el microscopio que permitieron la caracterización por EDS fueron: una distancia de trabajo de 10 mm WD y un voltaje de aceleración de 15 keV. Las condiciones de la muestra fueron las mismas que las empleadas para el análisis SEM.

3.4.6 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) es una técnica empleada para medir el cambio de masa de una muestra con la temperatura, bajo una atmósfera controlada. Una muestra se coloca en un horno y su cambio de masa es monitoreado por una termobalanza (Yang leng, 2008). El TGA se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) empleando un equipo TGA (Discovery 550, TA Instruments). La técnica de DSC mide la diferencia en la entrada de energía en una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura, mientras que la sustancia y la referencia están sujetas a un programa de temperatura controlada. Esta técnica permite determinación, por ejemplo, temperaturas de transición de fase y reacciones químicas (Elton N. Kaufmann, 2003).

Para el análisis TGA, las muestras fueron sometidas al siguiente programa térmico: la muestra fue llevada desde temperatura ambiente hasta 800 °C bajo atmósfera de nitrógeno y aire, los análisis bajo atmósfera inerte y oxidante fueron realizados por separado. Todos los análisis se llevaron a cabo a una rampa de 10 °C/min. El enfriamiento se realizó por convección natural. La masa de muestra para las mediciones estuvo entre 10 y 12 mg.

El análisis DSC se realizó desde temperatura ambiente hasta 300 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y bajo atmósfera de nitrógeno. El equipo usado para este análisis es un TGA/DSC simultáneo (TA Instruments SDT-Q600).

Adicionalmente, el grado de cristalinidad (CI) del PVDF y los compuestos se evaluó empleando la siguiente ecuación (Parangusan, Ponnamma, & Almaadeed, 2018):

$$CI = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \times 100 \quad (5)$$

Donde ΔH_m es la entalpía de fusión de los compuestos y ΔH_m° es la entalpía de fusión del PVDF puro. La entalpía de fusión para el PVDF puro es de 104,5 J/g (Chamakh et al., 2020; Parangusan, Ponnamma, & Almaadeed, 2018).

3.4.7 Sistema mecánico de evaluación del sensor

Actualmente, la mayoría de las estrategias usadas para evaluar las características eléctricas de los dispositivos PENG consta en adherir los dispositivos a diferentes prendas de vestir (camisetas, medias, zapatos, medias, etc.) o sobre diferentes partes del cuerpo humano como dedos, muñecas, codos, etc. (ver **tabla 3-1**) (J. Liu et al., 2020; X. Zhou et al., 2020). Estas estrategias permiten evidenciar el funcionamiento del dispositivo, y basados en estos ensayos se han propuesto algunas aplicaciones como sensores de variables fisiológicas (Z. Liu et al., 2019; Rao et al., 2019). Adicionalmente, no se ha logrado uniformidad de parámetros como área y métodos de evaluación del dispositivo (Y. Wang et al., 2021). En la literatura se han observado diferentes estrategias para someter al dispositivo a un esfuerzo que van desde el uso de los dedos hasta el uso de motores lineales. Por tal razón, es necesario realizar esfuerzos para desarrollar estrategias que permitan evaluar estos dispositivos bajo entornos controlados.

Tabla 3-1. Dispositivos y estrategias usadas para evaluar los dispositivos PENG

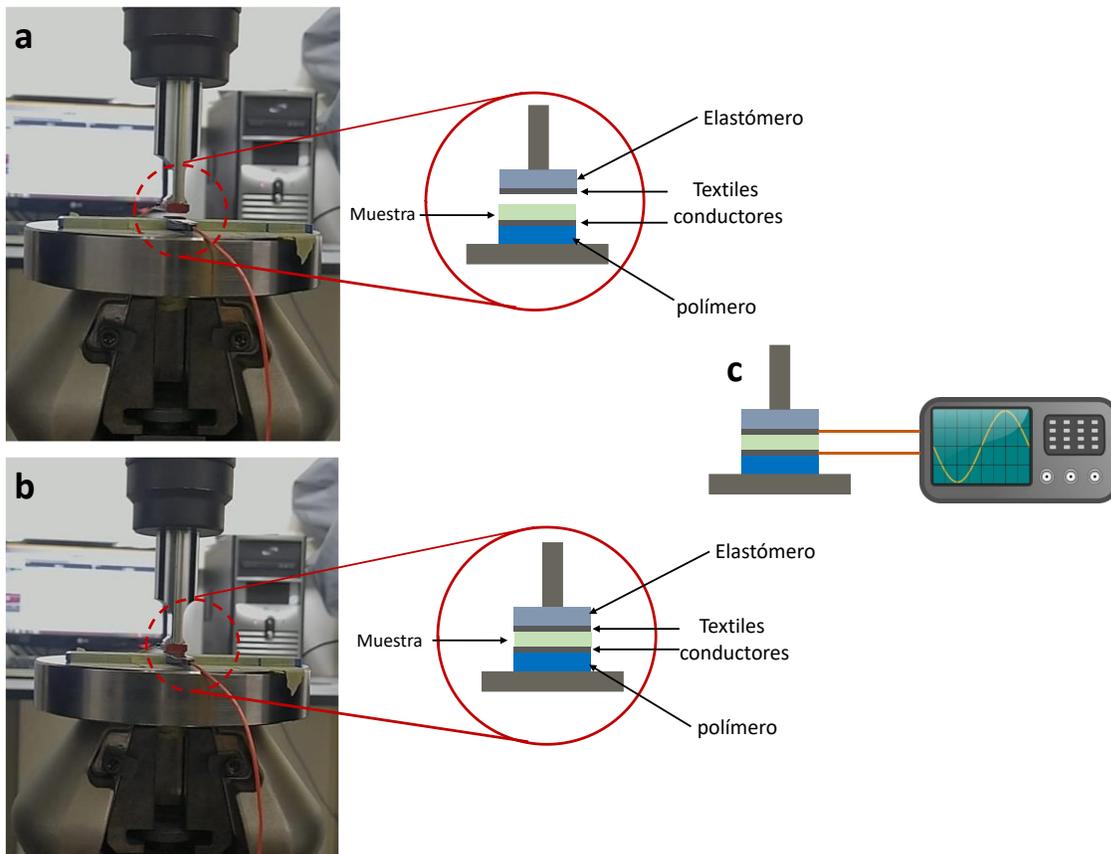
Referencia	Equipamiento	Carga usada	Área del dispositivo
(Deng et al., 2019)	Motor lineal	0.35-8.75 KPa	No reporta
(Sabry & Hussein, 2019)	-	32 N	No reporta
(Cheng et al., 2022b)	Agitador, que se mueve hacia delante y atrás a una frecuencia fija	No reporta	No reporta
(Mahapatra et al., 2022)	golpes manuales con una varilla cilíndrica	~ 30 N	No reporta
(Mishra et al., 2021)	Golpes con los dedos	8-8.5 kpa	8 cm ²
(Mahanty et al., 2021)	Golpes con los dedos	18 Kpa	1 cm ²
(Jin et al., 2020)	agitador	0.8 N	0.8 cm ²
(Thakur et al., 2018a)	Golpe con los dedos	~ 28 N	64 cm ²

Adicionalmente, debemos considerar que el efecto piezoeléctrico directo está relacionado con la generación de señales eléctricas cuando se aplica una tensión mecánica (Sriphan & Vittayakorn, 2022a). Esta señal eléctrica será proporcional a la tensión mecánica aplicada y por esta razón si queremos evaluar el rendimiento eléctrico de estos dispositivos debemos poder monitorear y controlar el dispositivo mecánico encargado de ejercer esa tensión (Mayeen & Kalarikkal, 2018).

En ese sentido, en este trabajo proponemos adaptar una máquina universal de ensayos (Shimadzu AGX100) con el fin de controlar y monitorear la tensión de compresión ejercida al dispositivo mecánico. En la **figura 3-3** se presenta un esquema del sistema implementado. En la nariz de carga encargada de ejercer la tensión de compresión fue acoplado un trozo de elastómero con el fin de favorecer la distribución de la carga. En la

parte inferior fue usada una lámina polimérica con el fin que el dispositivo este ubicado en una superficie plana. Los textiles conductores (electrodos) se ubicaron en la parte superior e inferior. Los materiales (PVDF, ZNO(B)/PVDF y ZnO(H)/PVDF) fueron sometidos a un proceso de carga (ver **figura 3-3a**) y descarga (ver **figura 3-3b**). En la **figura 3-3c** corresponde a la conexión eléctrica del dispositivo con el osciloscopio.

Figura 3-3. Máquina universal de ensayos adaptada para evaluar dispositivos PENG, a) proceso de carga, b) proceso de descarga. c) Conexión eléctrica del dispositivo al osciloscopio



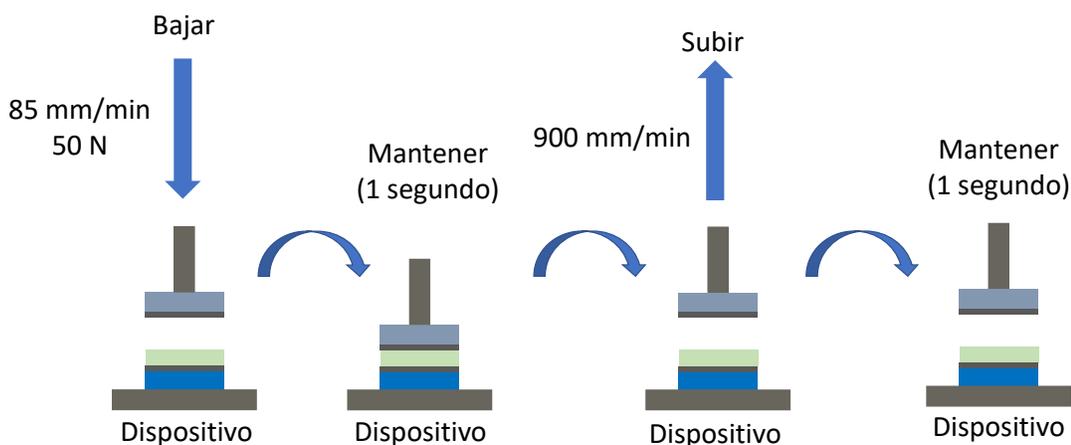
Los parámetros usados en este estudio se presentan en la **figura 3-4**. En este trabajo optamos por usar una velocidad de carga de la máquina más lenta comparada con la velocidad de descarga debido a que el control de la máquina tiene desviaciones a altas velocidades y causa el aplastamiento del dispositivo. El análisis puede ser realizado usando control de posición o carga. En este estudio proponemos usar control de carga ya que nuestro objetivo es controlar la carga aplicada al dispositivo PENG y usando el control

de posición no puede proporcionar un control preciso de la carga o la deformación del dispositivo. El programa consta de cuatro etapas:

1. La nariz de carga se desplaza hacia abajo a una velocidad de 85 mm/min, con control sobre la fuerza aplicada de 50 N. Este valor se determinó de manera experimental y representó un esfuerzo de 83 KPa. Este valor se encuentra dentro del rango de presiones (10-100 KPa) relacionados con la marcha humana y movimiento de miembros superiores (Homayounfar & Andrew, 2020; Gang Yang et al., 2021)
2. Luego que la nariz de carga entra en contacto con el dispositivo PENG se mantiene allí durante un segundo.
3. La nariz de carga se desplaza hacia arriba a una velocidad de 900 mm/min.
4. El cabezal se mantiene arriba durante un segundo.

Nota: Este ciclo fue repetido durante 10 veces seguidas.

Figura 3-4. Ciclo de compresión del dispositivo PENG



3.5. Caracterización eléctrica

3.5.1 Caracterización eléctrica del textil conductor

Existen diversas técnicas que pueden ser usadas para medir la conductividad eléctrica de materiales, el método más común es la técnica de dos sondas. Este método consiste en poner en contacto dos sondas o contactos con la muestra y medir el voltaje que circula entre ellas, mientras se aplica una corriente entre las sondas. Sin embargo, esta estrategia incluye la caída de voltaje debido a la resistencia de contacto entre sondas. Con el fin de eliminar la influencia de los contactos, el método de cuatro sondas puede ser usado. En esta técnica, se emplean dos sondas para hacer pasar la corriente a través de la muestra y otras dos para medir el voltaje (Rojo et al., 2013, 2015). Adicionalmente, factores como la temperatura y humedad relativa puede tener influencia sobre la resistividad eléctrica (Torreblanca González et al., 2019).

En este estudio empleamos la técnica de cuatro sondas. Cuando se trata de materiales complejos como los textiles conductores, es utilizada la resistencia laminar (Alhashmi Alamer, 2017). Es por esta razón que en una gran cantidad de estudios utilizan esta medida (Alamer, 2018; Ren et al., 2017; Yaghoubidoust et al., 2020). La resistencia laminar (R_s) se calcula usando la siguiente ecuación:

$$R_s = R \times \frac{W}{L} \quad (5)$$

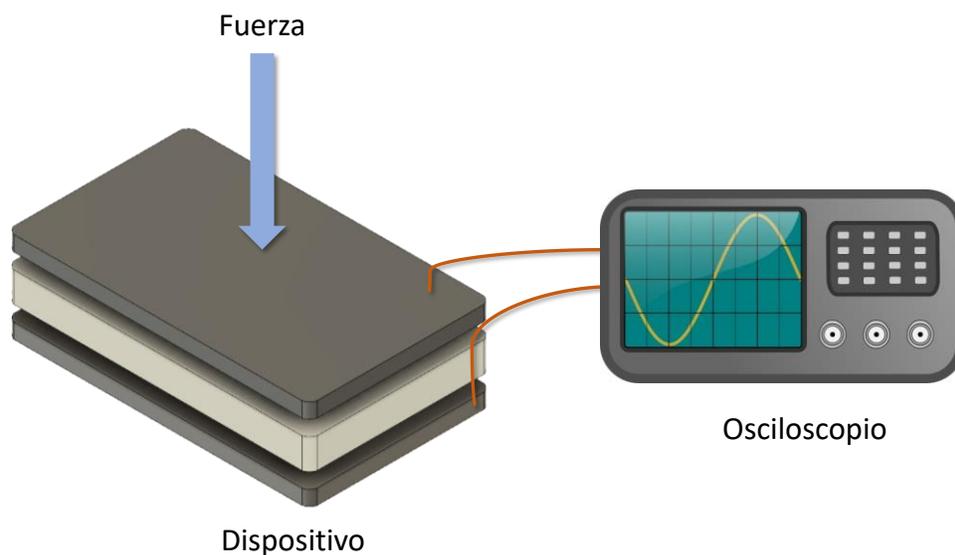
Donde, R es la resistencia específica promedio del textil conductor, W es el ancho de la muestra y L es la distancia entre sondas (Alhashmi Alamer, 2017).

3.5.2. Caracterización eléctrica del textil conductor

Las señales filtradas fueron analizadas a partir del voltaje pico a pico, que ha sido ampliamente usado para caracterizar la salida de voltaje de dispositivos PENG (Alahzm et al., 2021; Jin et al., 2020; Sriphan & Vittayakorn, 2022a). Esta medida consiste en medir la señal desde la parte superior (máximo), hasta la parte inferior de la señal (mínimo).

Adicionalmente, la salida eléctrica del dispositivo fue registrada empleando un osciloscopio. Este método ha sido ampliamente usado para la caracterización eléctrica de los dispositivos PENG (Bairagi & Ali, 2019; Javed et al., 2022). El osciloscopio (OWON SDS1102) se conectó a los dos electrodos del dispositivo PENG y se registró la salida de voltaje como fue descrito por Martin Nazar et al. (2021)(ver **figura 3-5**).

Figura 3-5. Medida de la salida de voltaje del dispositivo PENG



3.5.3. Filtrado de las señales de voltaje

El espectro de potencia (PS, por sus siglas en inglés) es calculado como la magnitud al cuadrado de la transformada de Fourier de la señal de interés (Semmlow, 2012).

$$PS(f) = |X(f)|^2 \quad (6)$$

Este enfoque ha desplazado a la transformada del coseno para determinar el espectro de potencia, ya que la transformada rápida de Fourier es más eficiente y puede ser fácilmente calculada por medio de software como MATLAB. El resultado se presenta como un gráfico de potencia de la señal frente a la frecuencia. El espectro de potencia de una señal indica las magnitudes relativas de los componentes de frecuencia que se combinan para formar la señal (Mokhatab & Poe, 2012). A diferencia de la transformada de Fourier, el espectro de potencia no contiene información de fase, y causa que a partir del espectro de potencia

no sea posible reconstruir la señal. Sin embargo, el espectro de potencia tiene un rango más amplio de aplicabilidad y se utiliza en aplicaciones en que las señales contienen mucho ruido, ya que la información de fase se corrompe fácilmente por el ruido (Semmlow, 2012). A partir del espectro de potencia del dispositivo sin material piezoeléctrico y con material piezoeléctrico (PVDF) se definió la frecuencia de corte en 120 Hz. El criterio para seleccionar la frecuencia fue a partir de la derivada de la señal obtenida del dispositivo con PVDF.

Adicionalmente, para realizar el proceso de filtrado se usó un filtro *Butterword* pasa bajas, ya que la información acerca del comportamiento del dispositivo estaba contenida en frecuencias inferiores a 100 Hz. Entre las muchas estrategias usadas para reducir el ruido de señales, los filtros Butterworth son ampliamente aceptados debido a su simplicidad y rendimiento aceptable. Los parámetros que se deben configurar son la frecuencia de corte y orden del filtro (Erer, 2007).

4 Resultados

4.1 Caracterización fisicoquímica de la tinta comercial

La tinta comercial fue calcinada a 800 °C durante una hora con el fin de descomponer el material orgánico y conservar las partículas inorgánicas presentes. La composición química del material recolectado después del tratamiento térmico fue analizada por medio de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). En la **figura 4-1** se presenta el espectro EDS de la tinta descrita previamente. La muestra evidencia la presencia de Níquel, Silicio y Aluminio. La **tabla 4-1** muestra el porcentaje en peso de los elementos encontrados en el material analizado. Como se puede evidenciar en la tabla, el níquel es el elemento más abundante (97.52 ± 1.69 % peso) y coincide con la descripción del fabricante.

Figura 4-1. Espectro de dispersión de energía dispersiva de tinta comercial

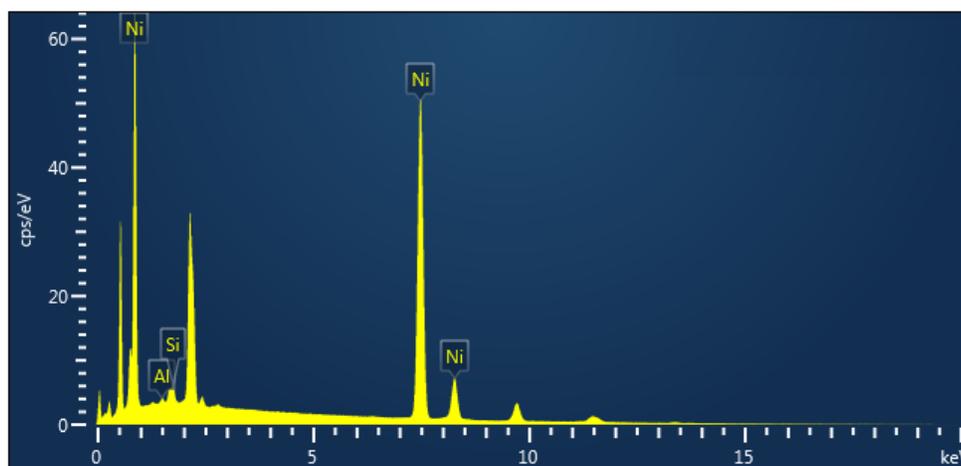


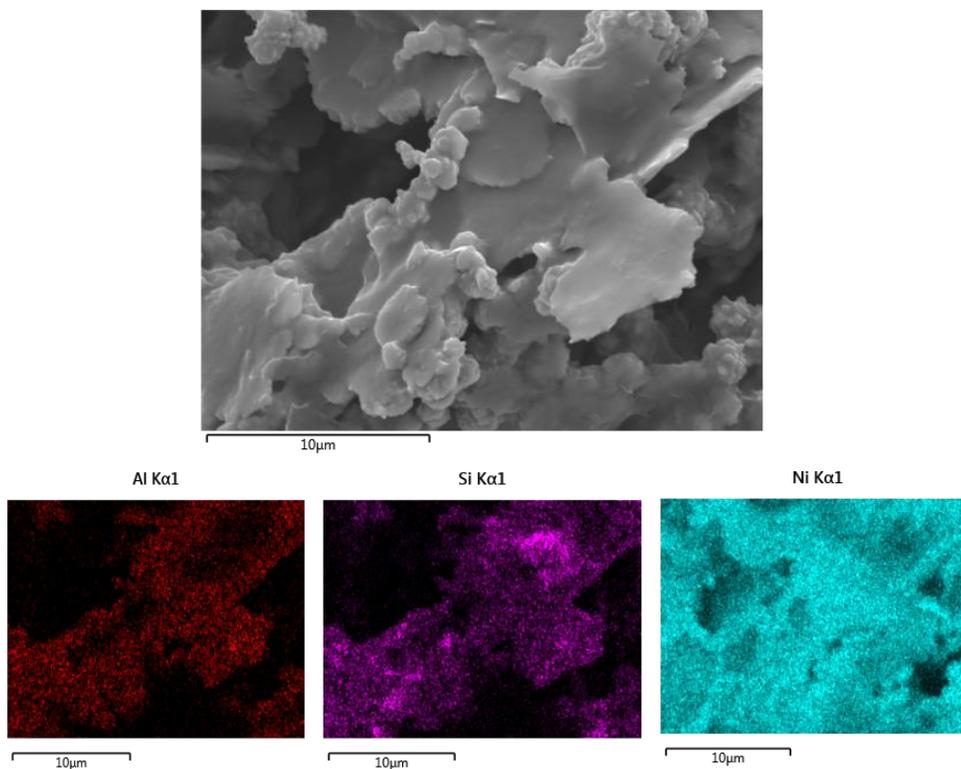
Tabla 4-1. Composición química de la tinta comercial calcinada

Elemento	Medida estadística			
	Promedio	Desviación	Mínimo	Máximo
Aluminio	1.14	0.52	0.67	2.09
Silicio	1.31	0.93	0.38	2.86
Níquel	97.52	1.69	94.41	99.78

Adicionalmente en la **figura 4-2** se presenta el mapa de distribución de elementos presentes en la tinta conductora, donde se puede observar que los elementos reportados en la **tabla 4-1** se encuentran uniformemente distribuidos por toda la muestra.

Las tintas conductoras pueden ser fabricadas usando metales como la plata, sin embargo, el precio de este metal crea una barrera para uso a nivel comercial. El cobre y el níquel son algunas de las alternativas ya que tienen el mismo orden de magnitud de conductividad eléctrica que la plata, pero son mucho más económicos (Świerzy et al., 2020). Las tintas de cobre a nivel comercial siguen siendo un desafío debido a su rápida oxidación. Mientras que el níquel debido a su propiedad antioxidante ha sido un material prometedor para el desarrollo de tintas a nivel comercial (Świerzy et al., 2020). Estas tintas pueden ser usadas en diferentes aplicaciones como desarrollo de dispositivos electrónicos, sensores, baterías, entre otros (Ibrahim et al., 2022).

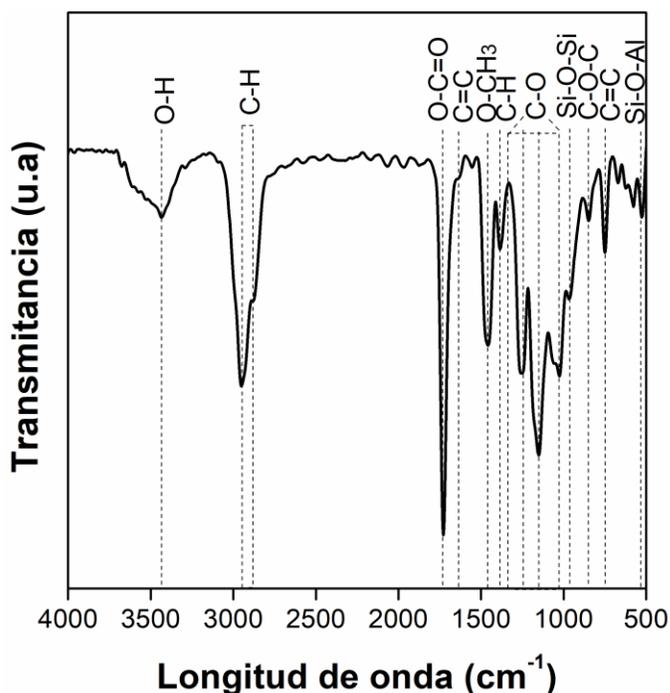
Figura 4-2. Mapa de distribución de elementos representativo de la tinta comercial



Con el fin de conocer el tipo de polímero base que tiene la tinta, se realizó un análisis FTIR (ver **figura 4-3**). Para este análisis se depositó la tinta sobre un sustrato de silicio y se dejó secar a 25 °C durante toda la noche, la tinta seca se retiró del sustrato y se maceró, para realizar el análisis FTIR.

Los resultados de la figura 3 muestran que la banda alrededor de 3431 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo funcional -O-H (Balan et al., 2019). La vibración de la banda ubicada en 1727 cm^{-1} podría ser atribuido al grupo funcional -O-C=O (Bi et al., 2006; Musbah et al., 2011). Las bandas alrededor de 1453 cm^{-1} y 750 cm^{-1} están relacionadas con el grupo funcional -O-CH₃ y -C=C-, respectivamente (Dukali et al., 2014; Sayyah et al., 2004). Ambas bandas son características del PMMA. La vibración del grupo funcional -C=C- del grupo acrilato se presenta a 1635 cm^{-1} (D. Yu et al., 2019). La vibración del grupo función C-H se presenta a 1385 cm^{-1} (Coates, 2004). Las bandas entre 1000 cm^{-1} y 1260 cm^{-1} están relacionadas con el grupo funcional C-O (Singho et al., 2012). La vibración del grupo funcional -C-H se presenta a 2946 cm^{-1} (Musbah et al., 2011). La banda a 850 cm^{-1} está asociada con el grupo funcional -C-O-C- (Boukir et al., 2019). Finalmente, las vibraciones a 966 cm^{-1} y 530 cm^{-1} están relacionadas con el grupos funcionales -Si-O-Si- y -Si-O-Al-, respectivamente (Golubevas et al., 2017; Manoharan et al., 2015).

Figura 4-3. FTIR tinta comercial

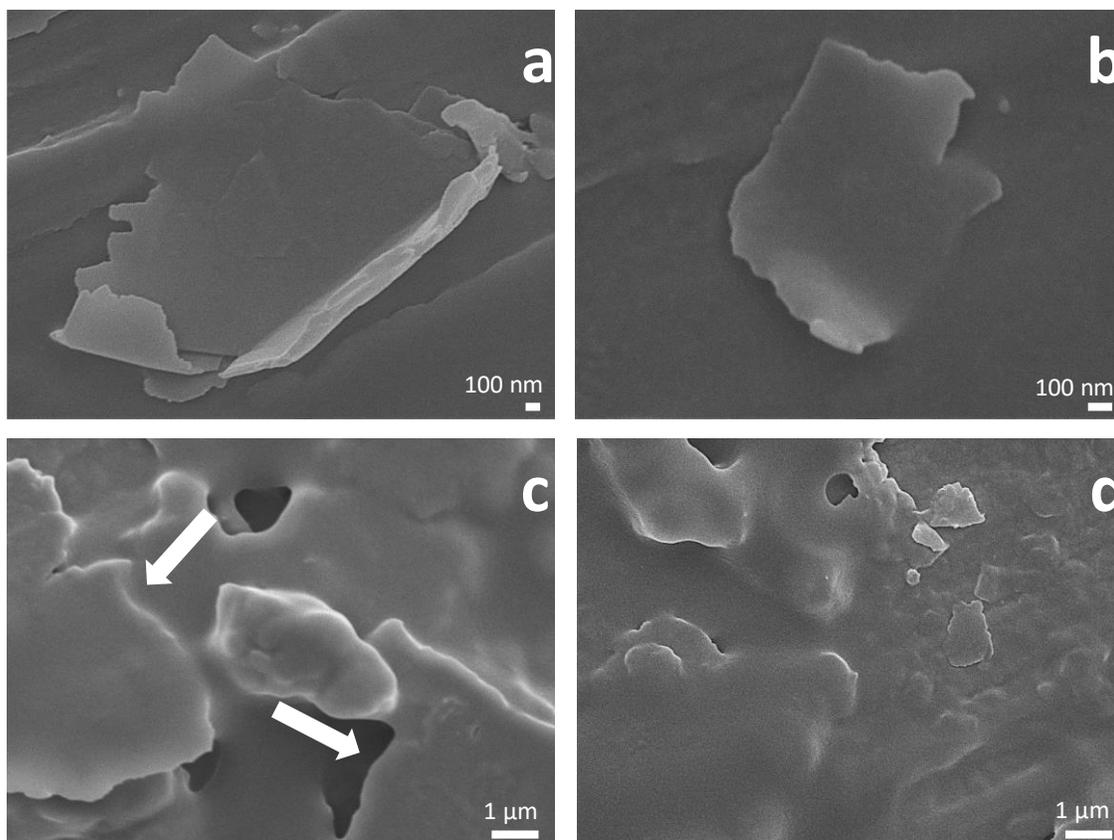


La vibración del grupo funcional a 1727 cm^{-1} es atribuido al grupo funcional -O-C=O , el cual provendría del grupo éster contenido en el polímero polimetilmetacrilato (PMMA), y corresponde a uno de los picos característicos del mismo (Bi et al., 2006; Musbah et al., 2011). Este polímero es usado como agente estabilizante para evitar la agregación de las partículas y como una matriz para unir las. Además, se usa también para mejorar la adhesión a diferentes sustratos y evitar que el recubrimiento se degrade en presencia de agua (Abd El-Ghaffar et al., 2016; Weiwei Li et al., 2019). Este polímero podría ser de ayuda en este estudio, ya que el textil conductor estará sometido a diferentes procesos que implican sumergir el textil en soluciones acuosas.

La **figura 4-4** muestra las micrográficas SEM de la tinta comercial. En la **figura 4-4a** y **4-4b** se evidencia la presencia de láminas con algunos bordes irregulares, lo cual coincide descripción suministrada por el fabricante. Además, las **figuras 4-4c** y **4-4d** muestran la presencia de láminas compuestas por níquel y aluminosilicatos embebidas en PMMA como fue observado en el EDS y FTIR. Rosen et al. (2019) encontró que las partículas en forma de láminas permiten obtener mayor conductividad eléctrica, en comparación con aquellas

tintas que poseen partículas con morfología esférica, y esto se puede explicar por una mayor área de contacto entre las escamas vecinas.

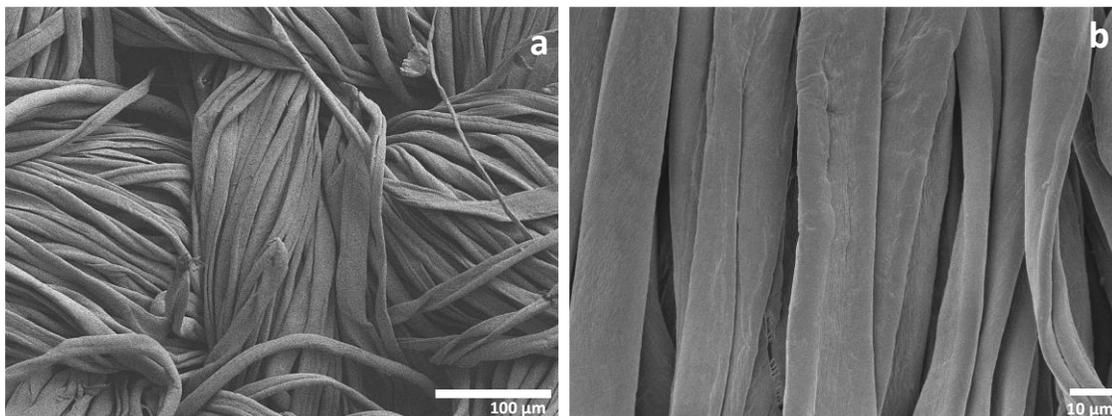
Figura 4-4. Microscopía electrónica de barrido de la tinta comercial



4.2 Caracterización fisicoquímica del textil modificado con tinta comercial

En la **figura 4-5** se presentan las micrografías SEM a diferentes aumentos del textil sin modificar

Figura 4-5. Micrografías SEM del textil sin modificar



El textil sin modificar corresponde a un tejido liso que se fabrica entrelazando dos conjuntos de hilos: El primer conjunto denominado urdimbre, cuyos hilos están a lo largo de la tela, y el segundo conjunto cuyos hilos se encuentran en dirección transversal se conoce como trama. Ambos conjuntos de hilos se colocan bajo ángulos de 90° (urdimbre 0° y trama 90°) (Fangueiro & Soutinho, 2011). La estructura del tejido se caracteriza por una disposición 1/1, donde un grupo de fibras de urdimbre se alterna por debajo o encima de un grupo de fibras de trama en cada punto de cruce (gowayed, 2013). Este tipo de estructuras son dominadas como tejido plano (en inglés, *plan wave plan*).

En la **figura 4-6** se presenta el espectro EDS del textil usado en este estudio. Este compuesto por principalmente carbono y calcio. Adicionalmente, en la **tabla 4-2** se presenta el análisis estadístico de la composición química del textil analizado. Este textil está compuesto principalmente por carbono y algunas trazas de calcio. La presencia de carbono es de esperarse y la presencia de calcio podría provenir del proceso de blanqueado usado en algunos textiles (Karmakar, 1998).

Figura 4-6. Espectro de dispersión de energía dispersiva del textil sin modificar

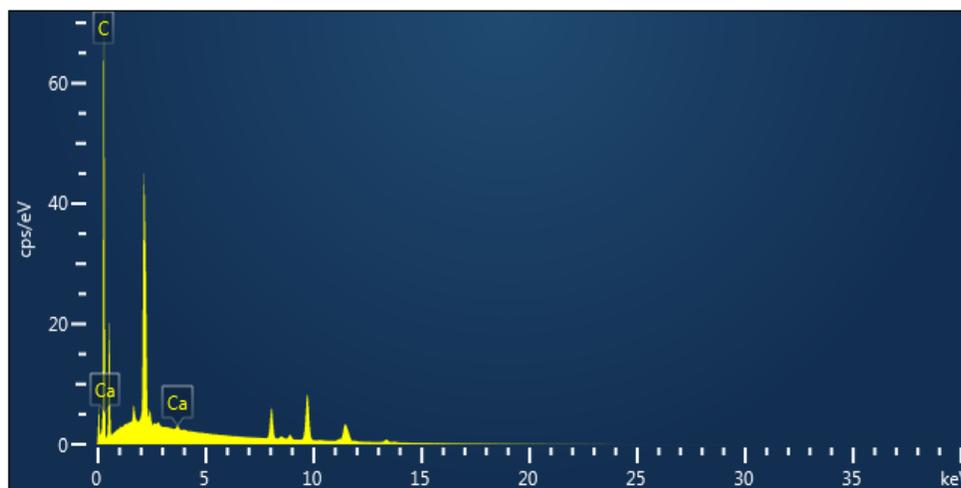
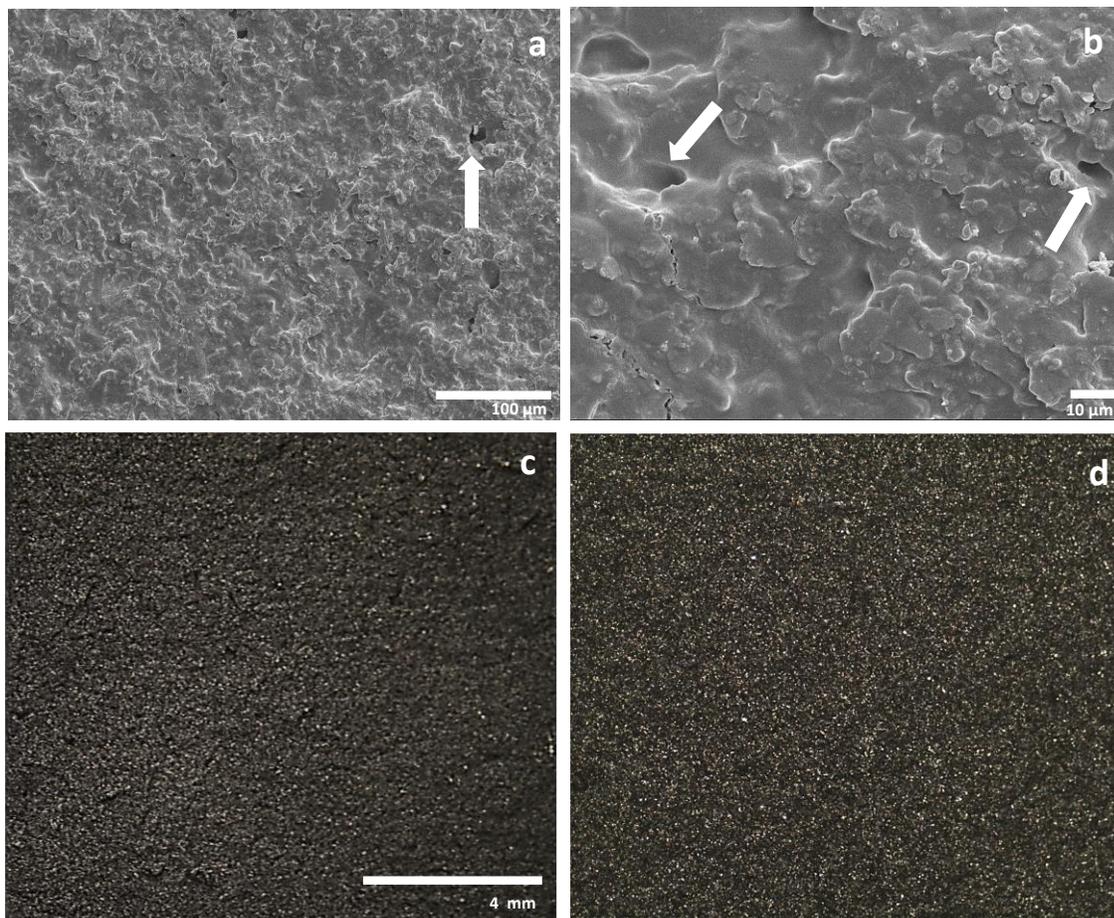


Tabla 4-2. Composición química del textil sin modificar

Elemento	Medida estadística (wt. %)			
	Promedio	Desviación	Mínimo	Máximo
Carbono	99.69	0.15	99.45	99.92
Calcio	0.29	0.11	0.08	0.4

En las **figuras 4-7a y 4-7b** se pueden observar las micrografías del textil modificado con la tinta comercial. El textil modificado evidencia la presencia de una capa de la tinta conductora que lo cubre completamente. Sin embargo, en algunas zonas del recubrimiento es posible visualizar algunos hoyuelos. Adicionalmente, las **figuras 4-7c y 4-7d** corresponden a las imágenes adquiridas por medio de estereomicroscopio.

Figura 4-7. Micrografías SEM (a y b) del textil modificado, c y d) imágenes de estereomicroscopio del textil modificado.



Las imágenes evidencian la distribución de la tinta conductora sobre la tela. Es posible que las partículas de níquel entren en contacto entre sí y formen una red conductora que incrementaría la conductividad eléctrica del compuesto (Ali et al., 2018; Q. Yu et al., 2019). Por otra parte, la presencia de hoyuelos en el textil modificado podría estar relacionado con la evaporación del solvente de la tinta (Razza et al., 2016).

El textil modificado fue analizado por medio de EDS con el fin de evaluar su composición química. En la **figura 4-8** se presenta el espectro EDS del textil modificado, evidencia la presencia de elementos como níquel, silicio y carbono. Además, en la **tabla 6** se presenta el porcentaje en peso de los elementos presentes en el textil conductor.

Figura 4-8. Espectro de dispersión de energía dispersiva del textil modificado

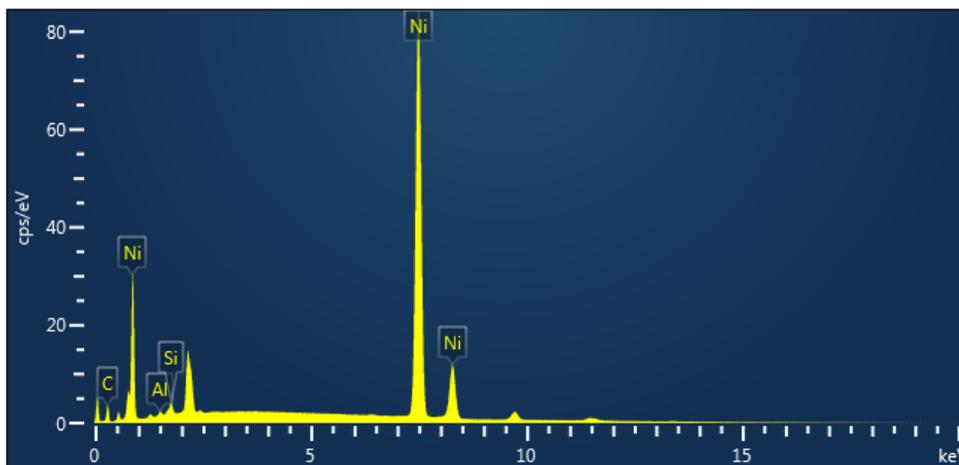


Tabla 4-3. Composición química del textil conductor

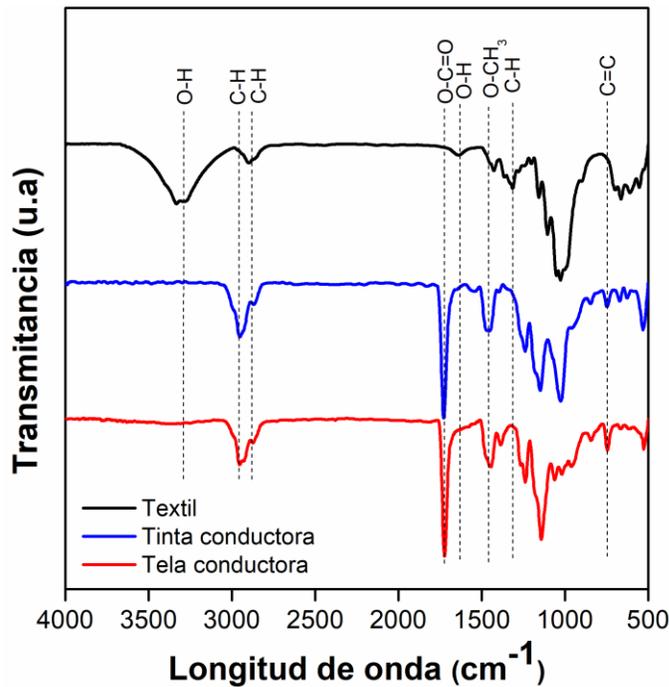
Elemento	Medida estadística (wt. %)			
	Promedio	Desviación	Mínimo	Máximo
Carbono	34.85	6.96	28.29	42.80
Aluminio	1.23	0.60	0.39	2.1
Silicio	1.38	0.43	1	1.99
Níquel	63.36	6.36	55.74	68.79

La presencia de carbono podría estar relacionado con a la presencia del textil y del PMMA de la tinta conductora. Mientras que el níquel y silicio está relacionada con la presencia de tinta sobre la superficie del tejido. En especial, la presencia de níquel en el tejido de algodón favorece la formación de una red conductora que reduce la resistencia eléctrica de la tela (Naghdi et al., 2018).

Los espectros FTIR de la tinta conductora, el tejido y el tejido modificado con la tinta conductora se presentan en la **figura 4-9**. Las bandas características del celulosa se encuentran presentes en el espectro, las cuales incluyen el estiramiento del grupo funcional -O-H a 3331 cm^{-1} , el estiramiento de C-H a 2889 cm^{-1} , la vibración del grupo funcional O-H a 1648 cm^{-1} y la vibración de C-H a 1315 cm^{-1} (L.-L. Xu et al., 2015). Adicionalmente, el tejido modificado evidencia la presencia de los picos característicos del PPMA contenido en la tinta conductora. La vibración alrededor de 1727 cm^{-1} corresponde al grupo funcional O-C=O (Bi et al., 2006; Musbah et al., 2011). Las bandas alrededor de 1453 cm^{-1} y 750 cm^{-1} están relacionadas con el grupo funcional O-CH₃ y C=C,

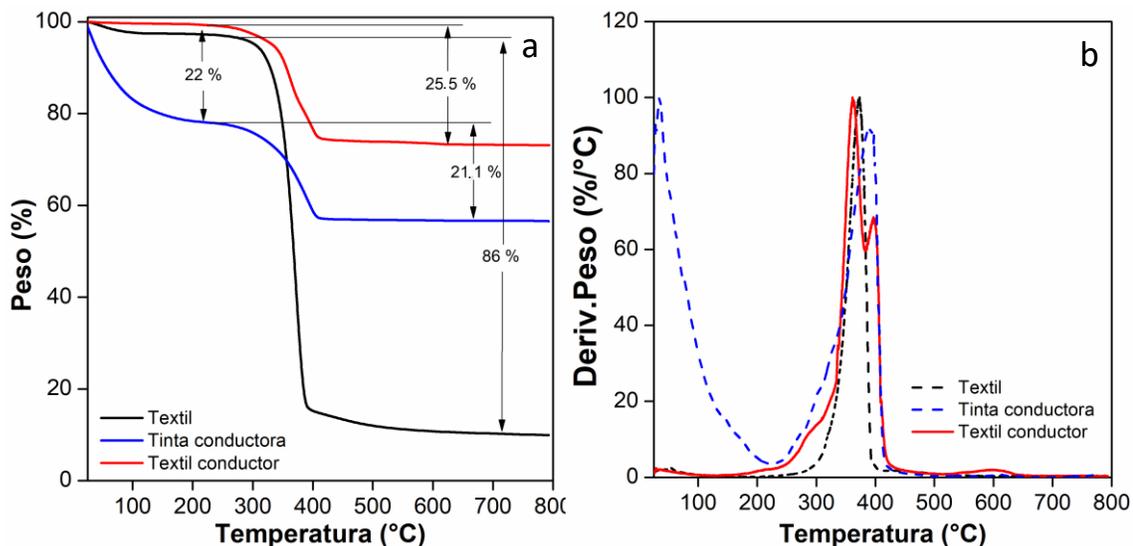
respectivamente (Dukali et al., 2014; Sayyah et al., 2004). Este resultado confirma que el textil utilizado es algodón, dado que este está compuesto principalmente de celulosa (Chand & Fahim, 2020). Además, en el textil conductor no se evidencia la presencia de bandas relacionadas con celulosa y podría deberse a que el textil queda recubierto completamente por ambos lados.

Figura 4-9. FTIR del textil sin modificar y modificado



En la **figura 4-10** se presenta el análisis termogravimétrico del textil, tinta conductora y textil conductor bajo atmósfera de nitrógeno. La tinta conductora evidencia dos eventos térmicos, el primero (22 %) entre 25 °C y 200 °C y el segundo (21.1 %) entre 230 °C y 500 °C. El textil solo evidencia una pérdida de peso (86 %) entre 250 °C y 400 °C, y podría estar relacionado con la degradación de la celulosa (Gaan & Sun, 2009). El textil conductor evidencia una pérdida de peso (25,5 %) entre 250 °C y 450 °C, cabe destacar que el análisis DTG evidencia que este evento térmico se presenta en dos etapas a 361 °C y 396 °C.

Figura 4-10. Análisis termogravimétrico del textil de algodón, tinta conductora y textil conductor bajo atmósfera inerte.



La primera pérdida de peso de la tinta conductora podría estar relacionado con la evaporación de los solventes. De acuerdo a lo reportado por el fabricante, los solventes utilizados para la fabricación de la tinta son la acetona, el dimetil carbonato, la metilacetona y el Propilenglicol metil éter acetato, los cuales tienen puntos de evaporación de 16.85 °C, 89.85 °C, 79.6 °C y 146 °C, respectivamente (Gad & Sullivan, 2014; Ma et al., 2015; Ono, 1997; Opoku et al., 2017).

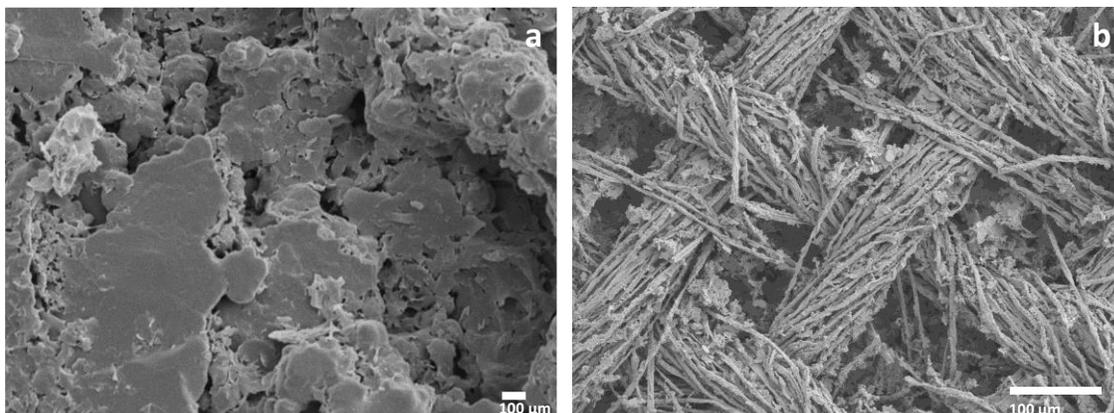
Adicionalmente, la degradación térmica del PMMA inicia alrededor de 285 °C y se completa alrededor de 400 °C (X. T. Cao et al., 2015; Meng et al., 2013) y confirmaría la presencia de PMMA en la tinta. La degradación de este polímero puede darse en varias etapas, la degradación entre 230 °C y 300 °C podría estar asociada con la degradación de cadenas que tienen extremos insaturados (Nikolaidis & Achilias, 2018). La degradación a temperaturas superiores a 350 °C puede atribuirse a la escisión aleatoria de la cadena del polímero (Nikolaidis & Achilias, 2018; Sibeko et al., 2019).

El textil modificado evidencia dos eventos térmicos, el evento que se presenta a 361 °C podría estar relacionado con la degradación de celulosa, mientras que el segundo (396 °C) podría estar relacionado con la degradación de PPMA presente en la muestra. Adicionalmente, este análisis sugiere que es posible que el textil no se degradó completamente luego del tratamiento térmico. Es posible que este residuo se deba a la

carbonización del textil, para clarificar la composición de este residuo lo analizaremos por medio de SEM y EDS.

En la **figura 4-11** se observan las micrografías del residuo de textil modificado. Este análisis fue realizado con el fin de revisar la posibilidad de presencia de fibras del textil en el residuo del TGA. Es posible visualizar la presencia de fibras en el residuo y de partículas provenientes de la tinta conductora. Wanxi Li et al. (2019) han reportado una estructura similar a las fibras evidenciadas en este estudio y lo han relacionado con la formación de fibras de carbono producto de la pirolisis de algodón. Adicionalmente, la ruptura de algunas fibras puede deberse a la liberación de algunos gases volátiles durante el tratamiento térmico.

Figura 4-11. Micrografías SEM del residuo obtenido del TGA bajo atmósfera inerte



Adicionalmente, en las **figuras 4-12 y 4-13** se presenta el mapa de distribución de elementos de las cenizas. Debido a la heterogeneidad de la muestra se realizaron dos mapas, uno en una zona donde no había presencia de fibras y otro donde sí se evidenciaban. Es posible observar la presencia de elementos como silicio, aluminio, níquel, carbono y oxígeno. La presencia de níquel, aluminio y silicio se debe a los residuos de la tinta conductora. Mientras que el carbono estaría relacionado con las fibras del textil.

Figura 4-12. Mapa de distribución de elementos de las cenizas del TGA bajo atmósfera inerte.

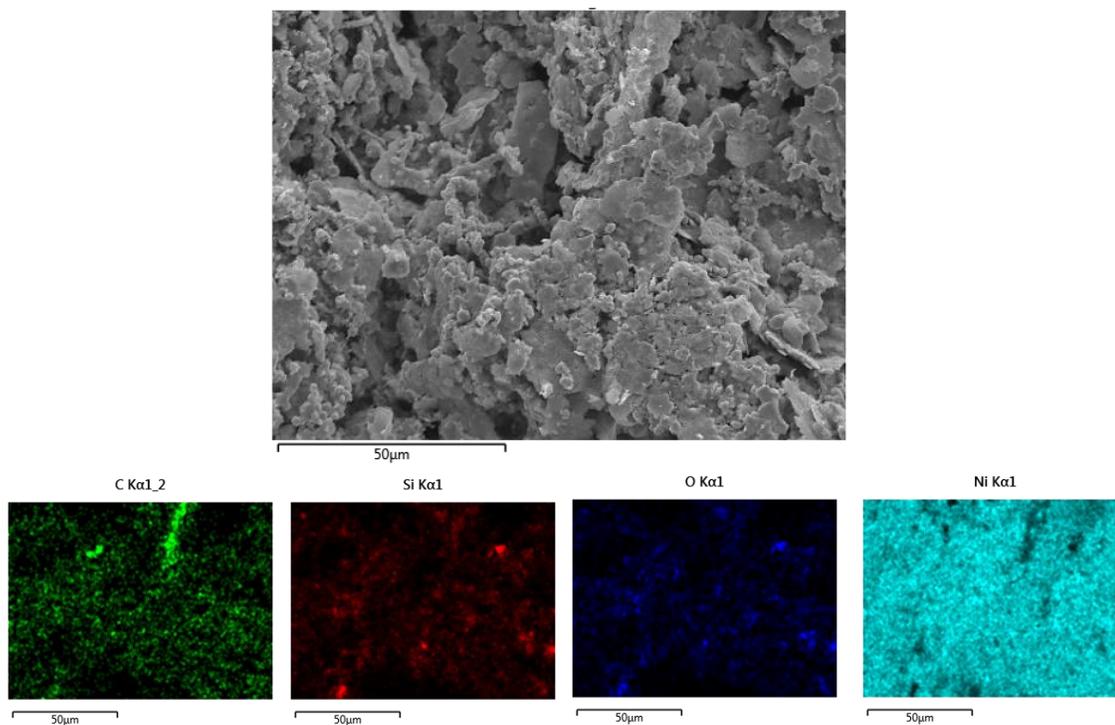
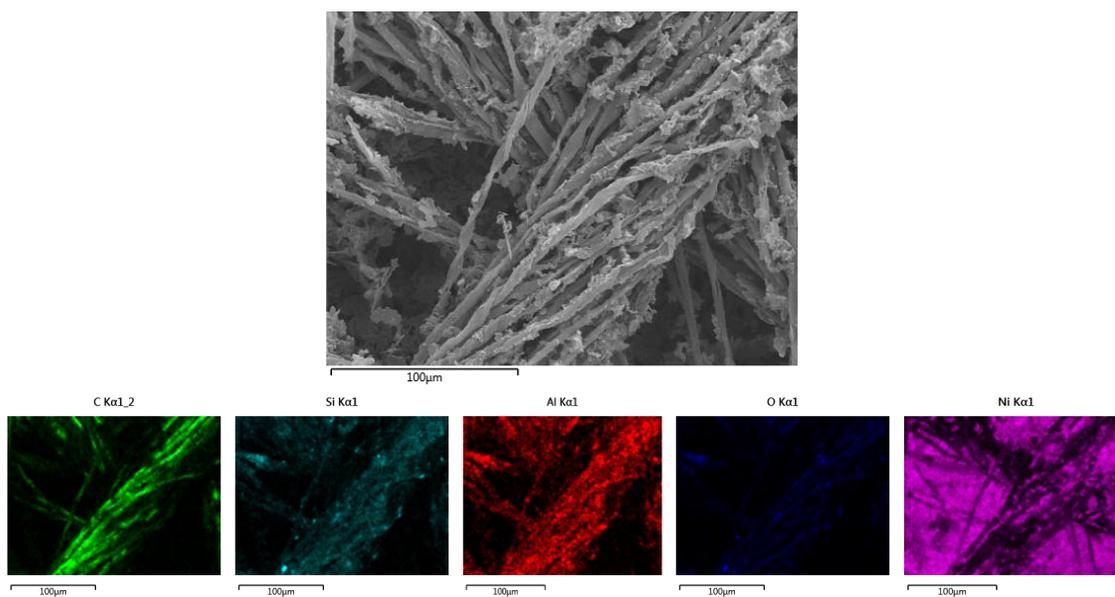


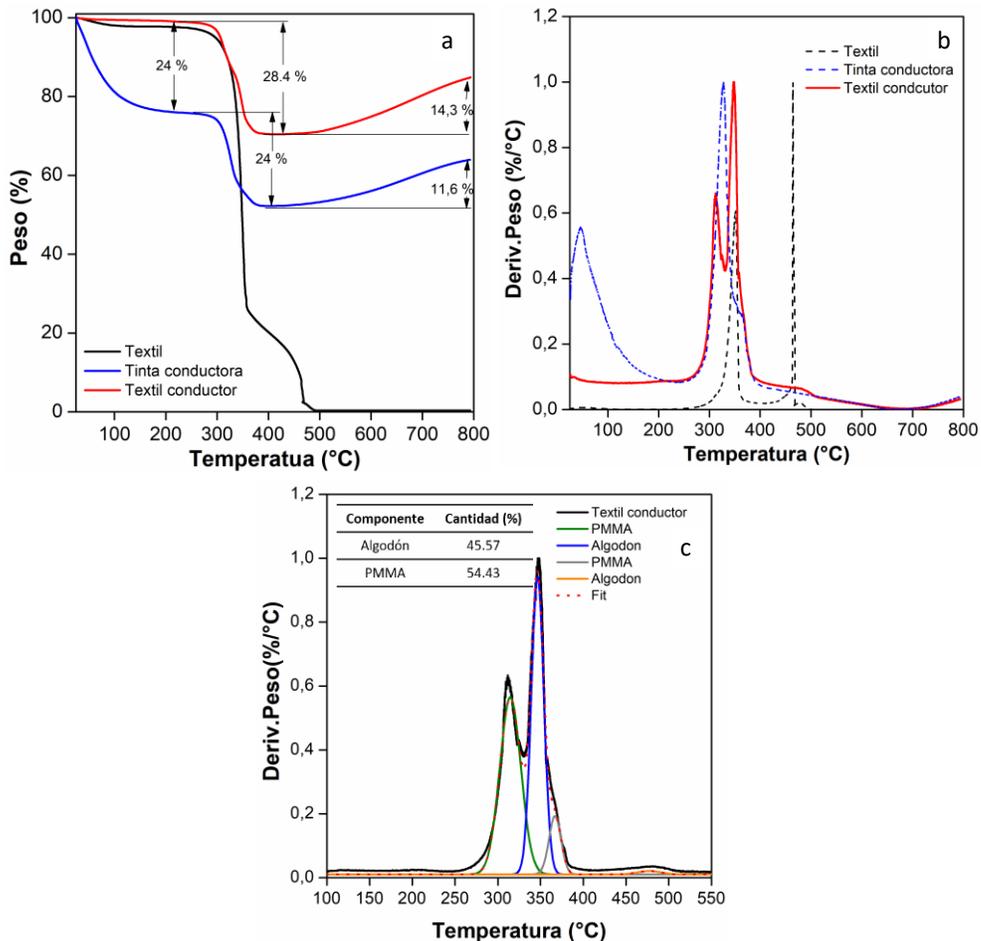
Figura 4-13. Mapa de distribución de elementos de las cenizas del TGA bajo atmósfera inerte.



En la **figura 4-14** se presenta el análisis termogravimétrico del textil, la tinta conductora y textil conductor bajo atmósfera de aire. La **figura 4-14b** corresponde a la curva DTG de

cada material analizado. La **figura 4-14c** es la deconvolución del análisis TGA del textil conductor. La tinta conductora evidencia dos pérdidas de peso, la primera se presenta entre 25 °C y 200 °C. La segunda pérdida de peso (24%) se presentó entre 250 °C y 400 °C. El textil evidenció dos pérdidas de peso entre 250 °C y 500 °C. El textil conductor una pérdida de entre 250 °C y 400 °C. Cabe destacar que alrededor de 450 °C el textil conductor y la tinta conductora evidencia un incremento de la masa de 14.3 % y 11.6 %, respectivamente que se puede generar por la oxidación de las partículas de Níquel como se explicará posteriormente.

Figura 4-14. Análisis termogravimétrico del textil de algodón, tinta conductora y textil conductor bajo atmósfera de aire.



El textil de algodón evidencia una pérdida de peso alrededor de entre 240 °C y 400 °C podría estar relacionado con la deshidratación y descarboxilación de la celulosa respectivamente (Y. W. Wang et al., 2018) Adicionalmente, la pérdida de peso a partir de

450 °C se atribuye a degradación oxidativa del carbono (Ceylan et al., 2013). Cabe destacar que el porcentaje de cenizas fue de 0.36 %, lo que implica que posee algún material inorgánico, posiblemente trazas de calcio, como fue evidenciado en el EDS.

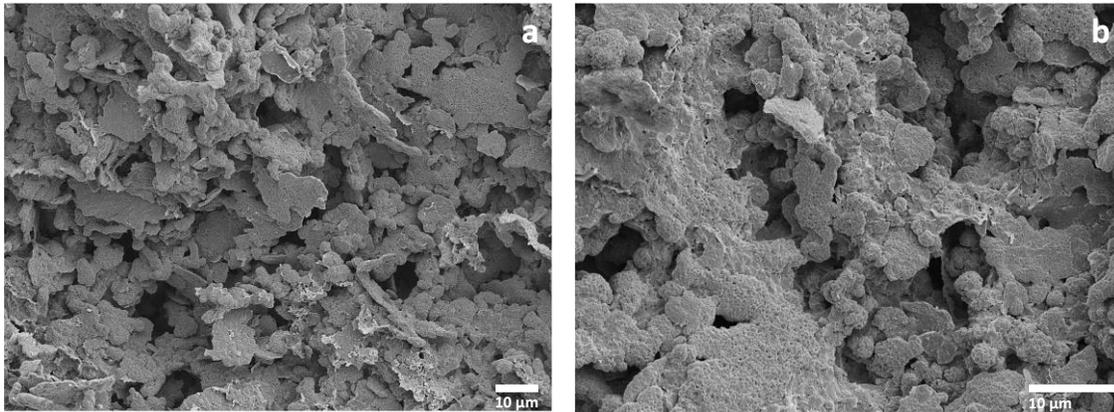
La degradación del PMMA bajo atmósfera oxidante se da entre 250 °C y 400 °C, que es consistente con el análisis TGA del textil conductor y la tinta conductora (Peterson et al., 1999). El componente alfa-PMMA podría degradarse por completo a 325 °C, mientras que el componente beta-PMMA y γ -PMMA se degradan por completo a 400 °C y 375 °C, respectivamente (Fateh et al., 2016). La DTG de textil conductor evidencia dos pérdidas de peso antes de 400 °C y podrían estar relacionadas con la degradación de la celulosa y el PMMA.

Con el fin de estimar la cantidad de polímero presente en el textil conductor, el análisis termogravimétrico de la tinta conductora se deconvolucionó (función gaussiana, $R^2=0.99$). En este fueron identificados 4 picos, dos corresponden a la degradación del PMMA (314 °C y 367 °C) y dos al textil de algodón (347 °C y 479 °C). La cantidad de PMMA y algodón presente en el textil conductor es de 54.43 % y 45.57 % en peso, respectivamente.

El incremento en la masa del textil conductor podría estar relacionado con la oxidación de las partículas de níquel causado por el tipo de atmósfera, ya que bajo atmósfera inerte no se presentó este efecto. Para confirmar esta hipótesis, luego del análisis TGA las cenizas fueron recuperadas y se analizó su morfología y composición química.

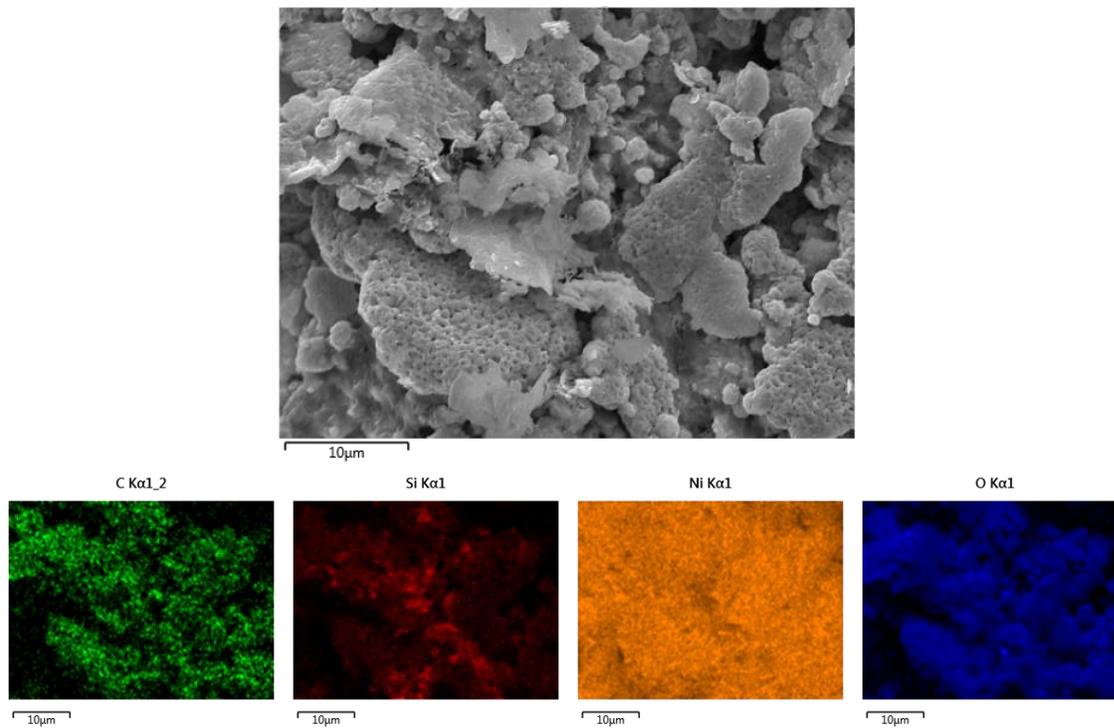
En la **figura 4-15** se observan las micrografías del residuo calcinado de textil conductor. Es posible visualizar la presencia de partículas posiblemente proveniente de la tinta. Además, no se evidencia la presencia de fibras provenientes del textil. Este cambio en la morfología de las partículas en la tinta (inicialmente en forma de placas) hacia morfologías más esféricas y con textura rugosa (clásica de óxidos metálicos) (M. Liu et al., 2013) puede indicar una interacción con el medio. También podría tomarse como una evidencia de la formación de óxidos en las partículas de níquel. Adicionalmente, los resultados de los análisis cuantitativos mediante EDS que se discutirán a continuación confirman la formación de estos óxidos mediante la presencia de oxígeno.

Figura 4-15. Micrografías SEM del residuo obtenido del TGA obtenido bajo atmósfera de aire.



En la **figura 4-16** se observan los resultados de los TGA bajo atmósfera de aire. Es posible observar la presencia de elementos como silicio, aluminio, níquel, carbono y oxígeno. La presencia de níquel, aluminio y silicio podría provenir de la tinta conductora. Mientras que el carbono estaría relacionado trazas de las fibras de algodón y PMMA.

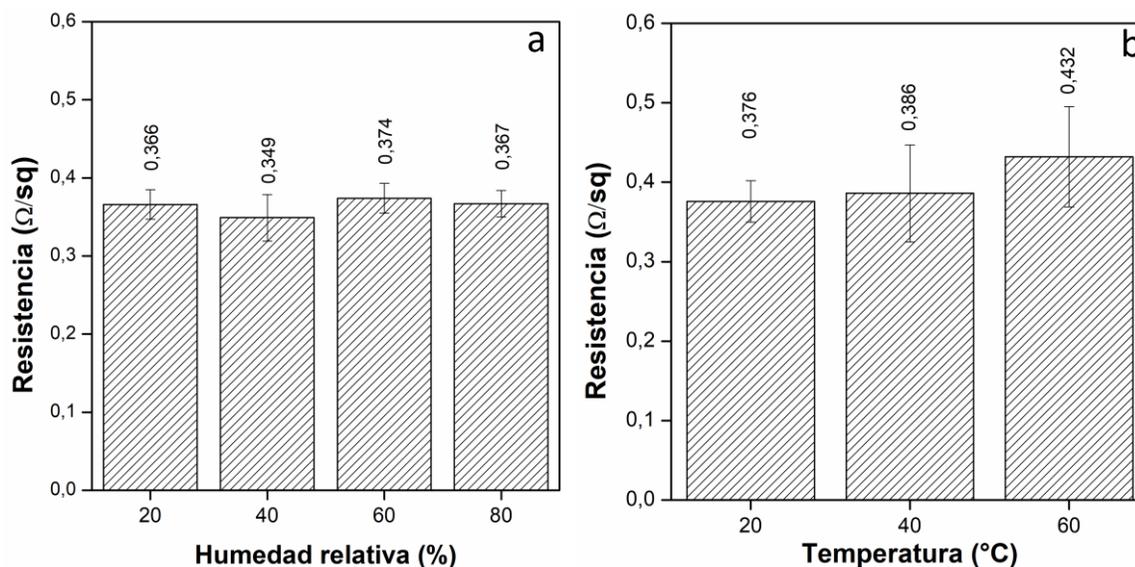
Figura 4-16. Mapa de distribución de elementos de las cenizas TGA bajo atmósfera de aire.



En la **figura 4-17** se presenta la resistencia eléctrica del textil conductor. **La figura 4-17a** y **4-17b** presentan el efecto de la humedad y la temperatura sobre la resistencia eléctrica de la tela, respectivamente. Para evaluar el efecto de la humedad seleccionamos una temperatura de 20 °C y un rango de humedad relativa entre 20 % y 80 %. Estos valores de humedad y temperatura se controlaron mediante el almacenamiento de los textiles en una cámara climática durante dos horas. Estos valores fueron seleccionados tomando como referencia los trabajos de Sin et al. (2013) y Torreblanca González et al. (Torreblanca González et al., 2019). El promedio de la resistencia eléctrica a 20 % HR, 40 % HR, 60 % HR y 80 % HR son de 0.366, 0.349, 0.374 y 0.367 Ω/ sq , respectivamente. Además, se evidencia que los resultados obtenidos para las tres temperaturas son similares y las barras de error se solapan.

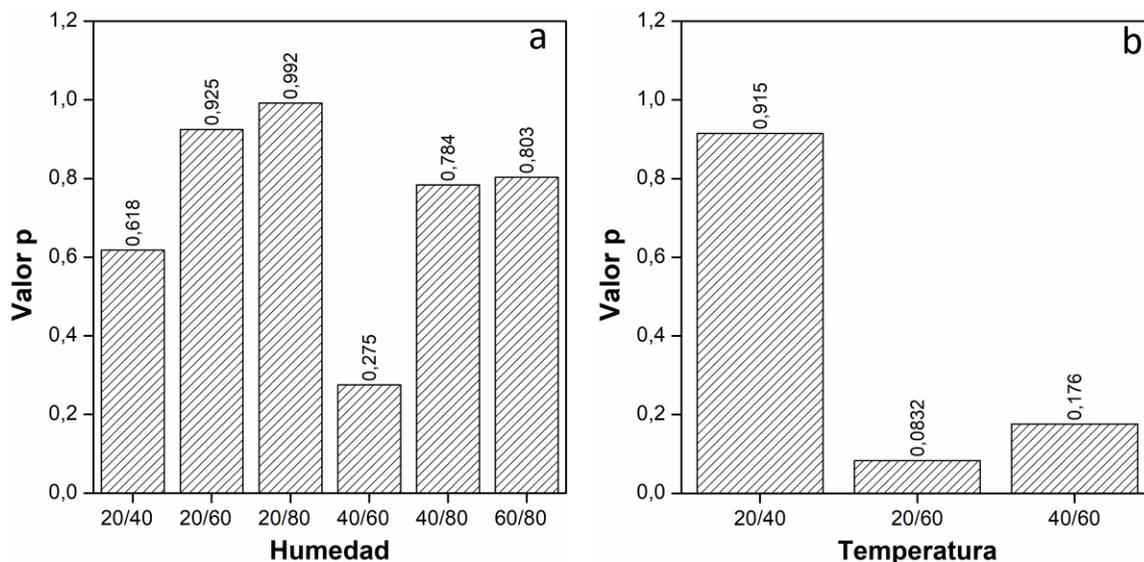
En la **figura 4-17b** el efecto de la temperatura fue evaluado. La resistencia eléctrica evidencia que el promedio para 20 °C, 40 °C y 60 °C son 0.376, 0.866 y 0.432 Ω/sq , respectivamente. Las barras de error para las tres se solapan entre sí. La reducción de la resistividad del textil podría estar relacionado con la formación de redes conductoras de partículas que entran en contacto entre sí y favorecen el flujo de electrones (Świerzy et al., 2020).

Figura 4-17. (a) Efecto de la humedad relativa, b) efecto de la temperatura sobre la resistencia eléctrica del textil conductor.



En este caso se usó el procedimiento de Tukey con el fin de identificar diferencias significativas entre las medias de cada ensayo (ver **figura 4-18**). El valor de p del efecto de la humedad sobre la resistencia se presenta en la **figura 4-18a**. Mientras que el valor p del efecto de la temperatura sobre la resistencia eléctrica se presenta en la **figura 4-18b**. En ambos casos fue usado un valor alfa de 0.05 ($\alpha=0.05$). Dado que ninguno de los valores p son inferiores al valor alfa, las diferencias entre los resultados no son significativas. Estos resultados son interesantes, ya que el sustrato no tendrá variaciones significativas de la resistencia en estos rangos de temperatura y humedad lo cual podría implicar un efecto positivo en la aplicación en sensores a ser usados en el cuerpo humano.

Figura 4-18. Valor p, a) humedad relativa, b) temperatura.



En la **tabla 4-4** se presenta una comparación del mayor valor de resistencia eléctrica obtenida en este estudio con valores disponibles en la literatura. La resistencia eléctrica es inferior a lo reportado en la literatura, lo cual es relevante ya que habrá menor restricción al flujo de electrones por parte del textil conductor. Adicionalmente, se realizó una revisión de los materiales usados para desarrollar los sustratos conductores en los dispositivos PENG.

Tabla 4-4. Comparación resistencia de lámina con literatura

Referencia	Resistencia de lámina (Ω/sq)	Descripción de los sustratos conductores
Este estudio	<0.4	
(Ahmad et al., 2017)	10	PET recubierto de óxido de indio y estaño (ITO)
(E. Lee et al., 2014)	15	Polietileno naftalato recubierto de ITO

(Kwon et al., 2015)	3.3	electrodos multicapa flexibles ITO/ Ag/ITO sobre un sustrato de PET
(K. Il Park et al., 2016)	9	Compuesto de elastómero y nano barras de plata

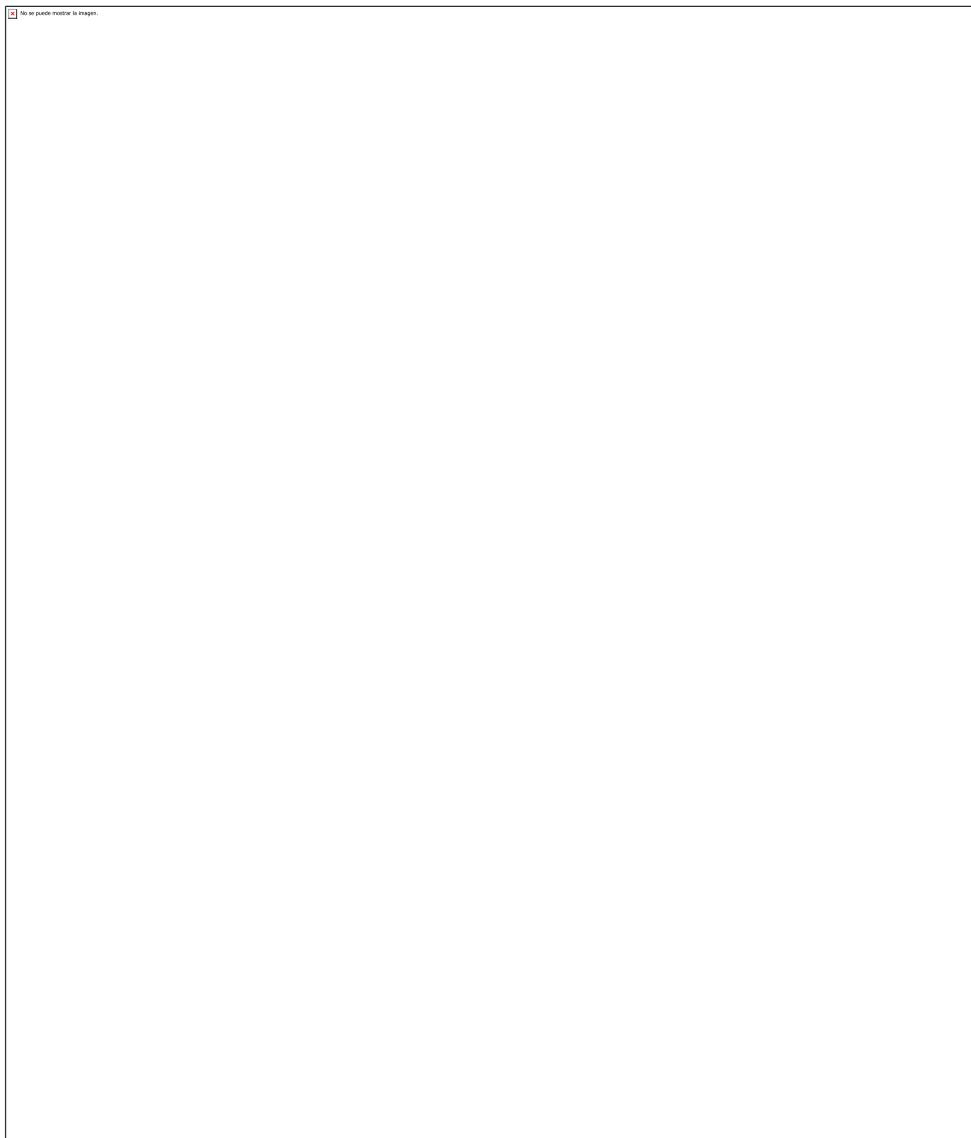
Una de las preocupaciones al usar tintas conductoras es la presencia de aglutinantes como el PMMA ya que estos podrían actuar como una capa aislante entre las partículas (L. Mo et al., 2019). En este estudio la presencia del PMMA puede tener un efecto sobre la resistividad. Aun así, los valores de resistencia laminar encontrados en este estudio son inferiores a los reportados en la literatura lo cual indica resultados prometedores para aplicaciones de textiles conductores.

4.3 Caracterización fisicoquímica del óxido de zinc

En la **figura 4-19** se presentan las micrografías de las partículas de óxido de zinc. La **figura 4-19a y 4-19b** corresponde a la morfología de barras. Las partículas con morfología de barra debido a su tamaño pueden ser caracterizadas por medio de SEM. Cabe destacar que esta técnica puede ser usada para evaluar de manera confiable la morfología y la distribución del tamaño de las partículas (Babick et al., 2016). Las barras exhiben longitudes promedio de $3.35 \pm 0.50 \mu\text{m}$ (ver distribución de tamaño en la misma figura). Además, las secciones transversales de todas las barras de ZnO poseen facetas hexagonales bien definidas. Durante la síntesis de estas barras se usa PVP, ya que este se absorbe preferiblemente en el plano $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ y favorece la pasivación de este plano y facilita el crecimiento de la estructura alrededor del eje c. De esta forma se favorece el crecimiento de barras de ZnO (S. F. Wei et al., 2009). Por otra parte, la **figura 33c y 33d** corresponde al óxido de zinc con morfología de hojas. Estas evidencian bordes irregulares y diferentes tamaños. Cabe destacar que debido al tamaño tan pequeño de las hojas fue necesario realizar un análisis TEM y se presenta en la **figura 33e**. Por otra parte, se midieron algunas partículas con morfología de hojas usando el diámetro máximo de Feret, el cual es la distancia máxima de las tangentes paralelas en los bordes de las partículas opuestas, allí se obtuvo que el tamaño medio de las muestras tipo hojas es de $154.10 \pm$

46.70 nm. El pH (>13) de la síntesis fue relevante para obtención de hojas de ZnO, ya que la alta concentración de iones -OH en el medio favorece la formación de este tipo de morfología (H. Sun et al., 2008)

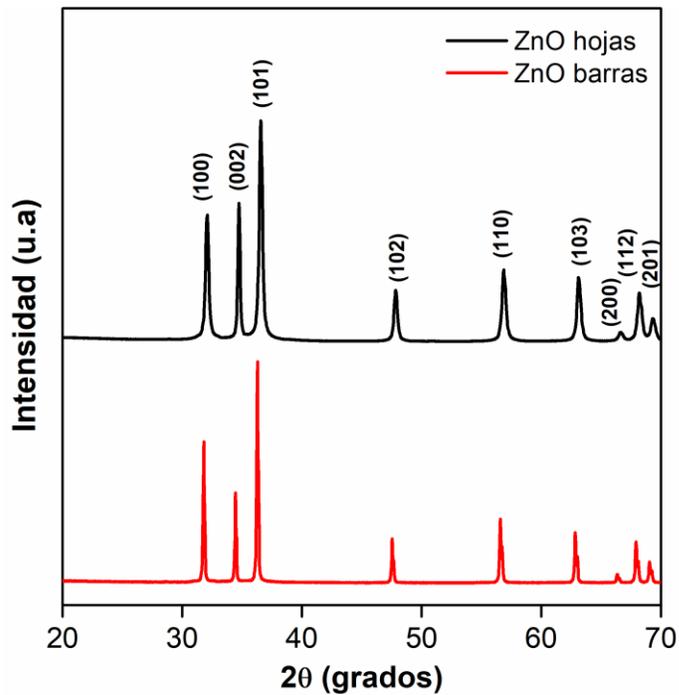
Figura 4-19. Micrografía SEM (a y b) ZnO barras, (c y d) ZnO hojas, e) micrografía TEM del ZnO hojas



Con el fin de determinar la estructura cristalina de las partículas sintetizadas se realizó un análisis de difracción de rayos X, usando un ánodo de Cu radiación $K\alpha$ ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$) y paso de 0.02° . En la **figura 4-20** se presentan el patrón de difracción para las barras y hojas de ZnO. El pico de mayor intensidad se encontró a 2Θ igual a 36.46° que corresponde al

plano (1 0 1). Además, se evidencia la presencia diversas bandas ubicadas a 31.98, 34.64, 47.75, 56.78, 63.05, 66.56, 68.13, 69.27 los cuales están asociados a los planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), respectivamente. Estos resultados son consistentes con lo reportado por Bhat et al. (Bhat et al., 2020) y Ariosa et al. (Ariosa et al., 2011). Adicionalmente, no se encontraron picos adicionales que pudieran estar asociados con otras fases de ZnO o impurezas de la muestra. Finalmente, se obtuvieron picos de difracción estrechos, lo que puede sugerir una buena cristalinidad en las partículas sintetizadas (Mesa et al., 2018).

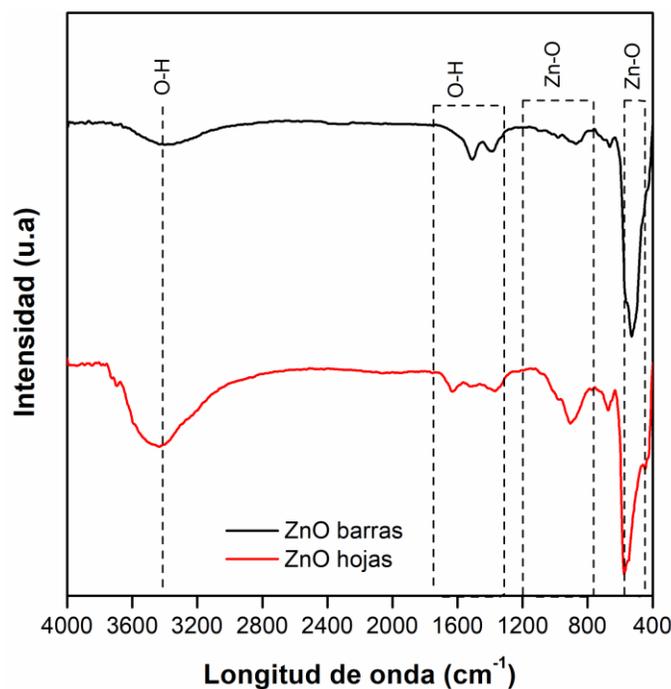
Figura 4-20. Patrón de rayos X de las partículas con morfología de barras y hojas



En la **figura 4-21** se presenta el análisis FTIR de los dos materiales sintetizados. Las bandas alrededor de 3412 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} y 1367 cm^{-1} están relacionados con la vibración del grupo funcional O-H (Mahalakshmi et al., 2020; Nagaraju et al., 2017). Las bandas en 862 cm^{-1} , 575 cm^{-1} , 523 cm^{-1} , 456 cm^{-1} están relacionados con la vibración del grupo funcional Zn-O (Kumar et al., 2018; Mahalakshmi et al., 2020). Finalmente, las bandas alrededor de 1385 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} y 910 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo funcional O-H (Jain et al., 2020). La banda en 1632 corresponde a la vibración del grupo

funcional O-H de las moléculas de agua (Karthikeyan et al., 2019; Nayan et al., 2019) El análisis DRX y FTIR confirman que ambos materiales sintetizados son óxido de zinc.

Figura 4-21. Espectro FTIR del óxido de zinc sintetizado



Adicionalmente, se realizó un análisis por (EDS) con el fin de evaluar la composición química de los materiales sintetizados. La **figura 4-22 y 4-23** corresponde al óxido de zinc con morfología de barras y hojas, respectivamente. El espectro del ZnO con morfología de barras evidencia Zn (25.76 %) y O (74.24 %). Mientras que las hojas de ZnO evidencia Zn (27.95 %) y O (72.05 %). Los porcentajes de Zn y O de ambas muestras son similares a los encontrados por Porkalai (2018). Adicionalmente, en los dos materiales no se evidencia la presencia de trazas relacionadas con precursores de síntesis.

Figura 4-22. Espectro de dispersión de energía dispersiva del ZnO con morfología de barra

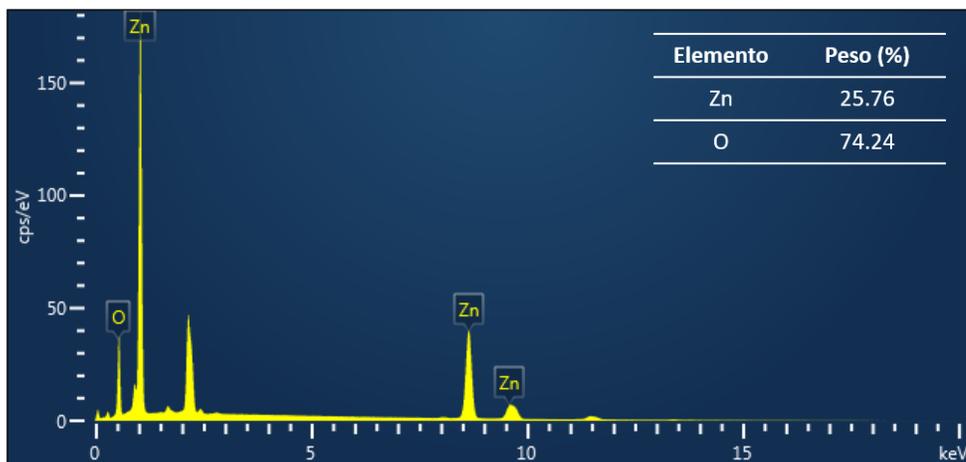
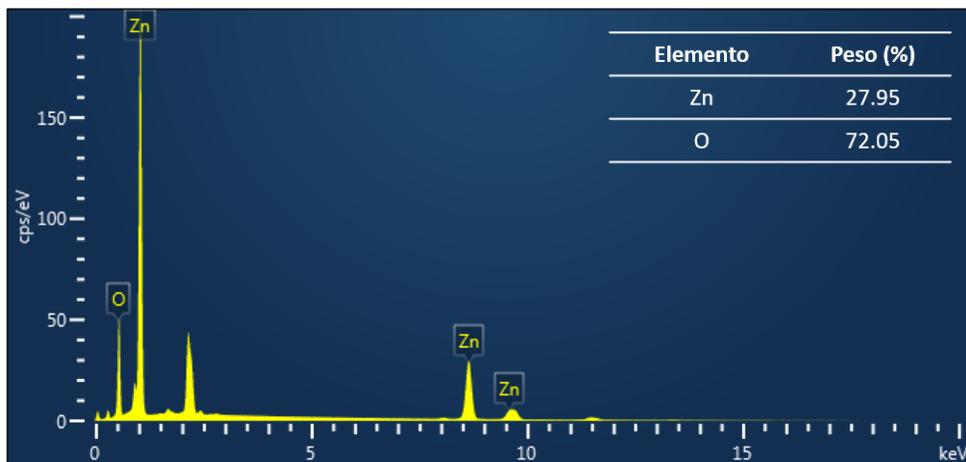


Figura 4-23. Espectro de dispersión de energía dispersiva del ZnO con morfología de hojas



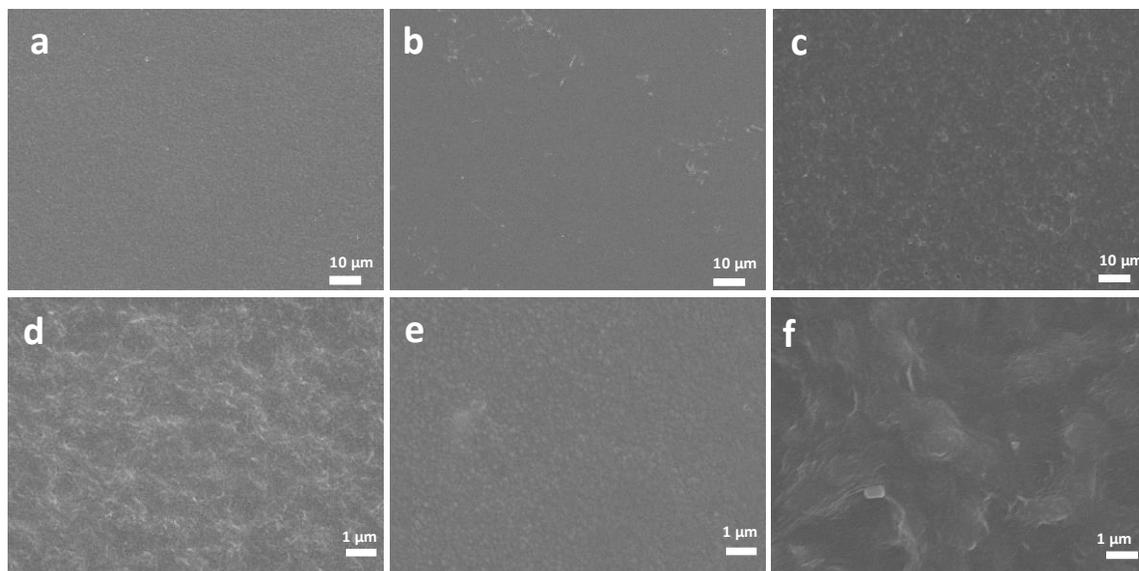
4.4 Caracterización fisicoquímica del compuesto ZnO/PVDF

En esta sección se presentarán los resultados de caracterización fisicoquímica de los compuestos desarrollados. El material denominado ZnO(B)/PVDF corresponde al

compuesto que contiene ZnO con morfología de barras. Mientras que el material ZnO(H)/PVDF hace referencia al compuesto que incluye ZNO con morfología de hojas.

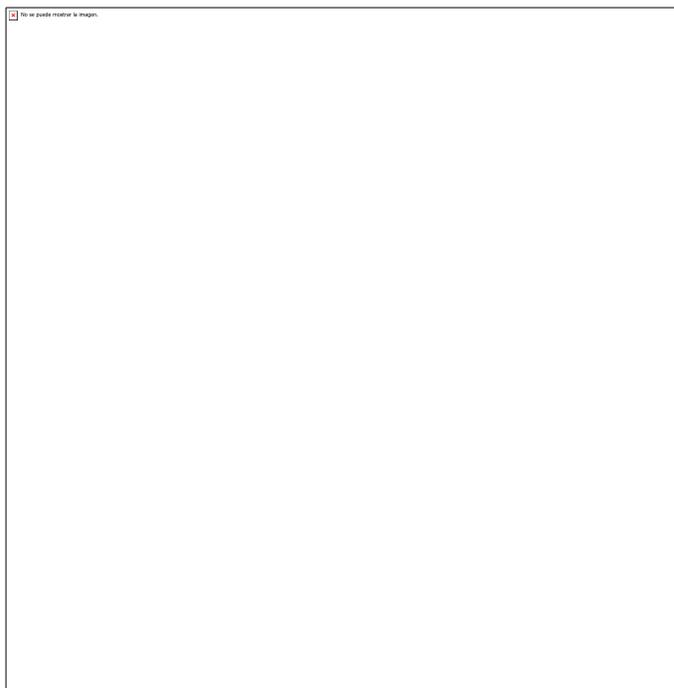
En la **figura 4-24** se presentan las micrografías SEM del PVDF y los compuestos ZnO/PVDF. Las **figuras a y d** corresponde a las micrografías del PVDF. Las **figuras 4-24b y e** corresponden a las micrográficas del compuesto ZnO (B)/PVDF. Las **figuras 4-24c y f** son del compuesto ZnO(H)/PVDF. Los compuestos comparados con el PVDF no evidencian grandes diferencias en la morfología. En estos materiales es común encontrar la presencia de poros (Bhunia et al., 2015; W. Wang & Sun, 2020). Sin embargo, en las micrografías de los tres materiales no se evidencia presencia de estos y podría estar relacionado con las condiciones de secado (10 % HR, 50 °C). M. Li et al. (2013) encontraron que con conforme disminuye la humedad relativa e incremento la temperatura se favorece la obtención de películas más densas, suaves y sin poros. Por otra parte no se evidenciaron cambios significativos en la morfología del PVDF a causa de la inclusión de ZnO y concuerda con lo reportado en diversos trabajos (Joe et al., 2017; J. Yu et al., 2014).

Figura 4-24. Micrografías de SEM del PVDF y de los compuestos ZnO/PVDF. a,y d) corresponde al PVDF, b y e) se atribuyen al compuesto ZnO(H)/PVDF, c y f) hacen referencia al compuesto ZnO(H)/PVDF



En la **figura 4-25** se presenta el análisis FTIR del PVDF y los compuestos. Los picos 3022 cm^{-1} , 2980 cm^{-1} y 1403 cm^{-1} están relacionados con la vibración del grupo funcional $-\text{CH}_2$ (Bai et al., 2012). Las bandas alrededor de 878 cm^{-1} y 840 cm^{-1} están relacionadas con a la vibración del grupo funcional C-C-C y C-F, respectivamente (Bai et al., 2012). Las bandas alrededor de 1401 cm^{-1} , 1067 cm^{-1} , 762 cm^{-1} , 613 cm^{-1} este asociado a la vibración del grupo funcional CF_2 (F. Chen et al., 2021; Pigliacelli et al., 2015). Finalmente, la banda alrededor de 1220 cm^{-1} se relaciona con la vibración del grupo funcional $-\text{C}=\text{O}$ (Inamuddin & Abbas Kashmery, 2019). Todas las bandas previamente mencionadas son características del PVDF. Los compuestos $\text{ZnO(B)}/\text{PVDF}$ y $\text{ZnO(H)}/\text{PVDF}$ no evidencian bandas relacionadas con el óxido de zinc. Es posible que las bandas entre 862 cm^{-1} y 523 cm^{-1} se estén solapando con las bandas del PVDF. Por esta razón, es necesario realizar una caracterización por medio de EDS y TGA.

Figura 4-25. Espectro FTIR del óxido de zinc sintetizado



En la **figura 4-26** se presenta el espectro FTIR deconvolucionado para cada una de las muestras. Recordemos que las bandas de interés en este estudios se encuentran en 840 cm^{-1} (color rojo) y 761 cm^{-1} (color azul), que son las bandas características para la fase

beta y alfa del PVDF, respectivamente (Parangusan, Ponnamma, & Al-Maadeed, 2018; K. S. Tan et al., 2014). Los valores calculados se presentan en la **tabla 4-5**.

Figura 4-26. Deconvolución del PVDF y compuestos de ZnO/PVDF

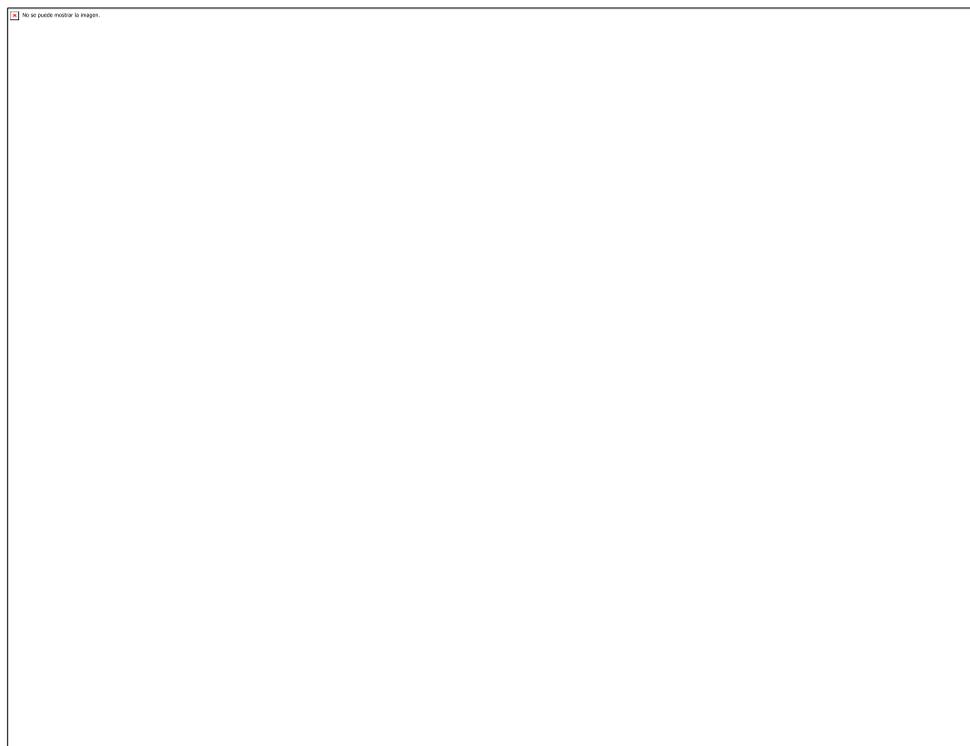


Tabla 4-5. Fracción de fase β calculado para el PVDF y los compuestos de ZnO/PVDF

Muestra	Fracción de fase β ($F\beta$)
PVDF	22.48
ZnO(B)/PVDF	22.58
ZnO(H)/PVDF	23.35

La fracción beta de PVDF es de 22.48, y es similar a lo encontrado por AlAhzm et al. (2021) Adicionalmente, no se evidencia una amplia diferencia con respecto a los compuestos que contienen ZnO. Este resultado es similar a lo reportado por K. S. Tan et al (2014), donde

explican que las partículas de ZnO no afectaron la estructura y no indujeron un incremento de la fase β del PVDF.

La **figura 4-27** presenta el análisis TGA del PVDF y los compuestos. La **figura 4-27b y 4-27c** corresponde a la curva DTG. Se evidencia la presencia de dos eventos térmicos. El primer evento térmico se presenta entre 400 °C y 510 °C estaría relacionado con la ruptura del enlace C-H y C-F, que causa la ruptura de las cadenas poliméricas (M. Kim & Fan, 2021; Pedroso Silva Santos et al., 2021). Luego, la segunda pérdida de peso está relacionada con la combustión del material orgánico producto del cambio de atmósfera. En el PVDF no evidencia presencia de ceniza y los producto inquemados en los compuestos podría deberse a la presencia de ZnO. Los compuestos ZnO(B)/PVDF y ZnO(H)/PVDF evidencian un porcentaje de cenizas del 4.40 % y 4.38 %, respectivamente. Cabe destacar que este porcentaje de cenizas está relacionado con la cantidad real de ZnO presente en los compuestos, esto es de interés ya que en los dispositivos PENG, la concentración de ZnO tienen un gran efecto en la salida eléctrica. En este caso la diferencia entre los dos compuestos fue de 0.02 %. Adicionalmente, la curva DTG muestra que el ZnO causa un incremento de la temperatura máxima de degradación de los compuestos, siendo el compuesto ZnO(B)/PVDF con el mayor incremento de Tmax (481 °C) en comparación con ZnO(H)/PVDF (477 °C) y PVDF (454°C).

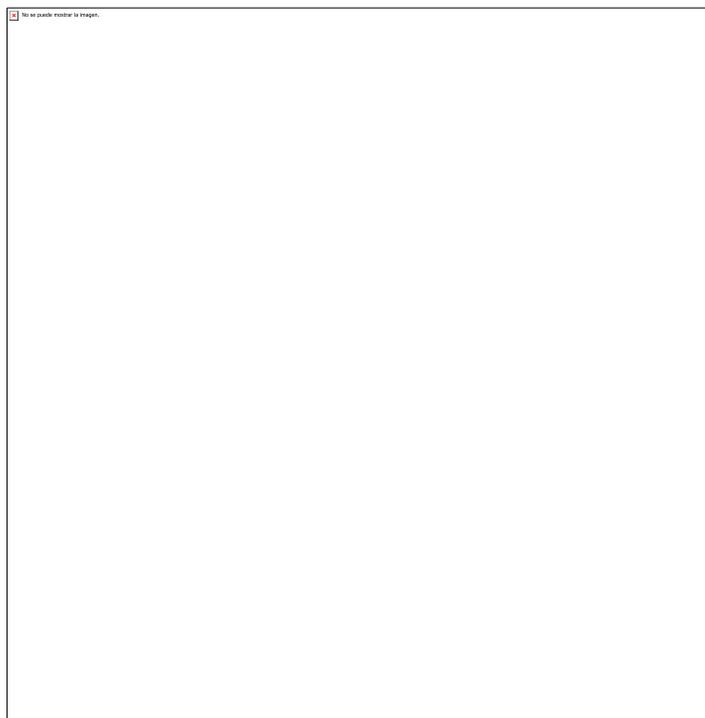
Figura 4-27. Análisis termogravimétrico del PVDF, ZnO(B)/PVDF y ZnO(H)/PVDF



El incremento de la Tmax debido a la presencia de ZnO ha sido reportado por (AlAhzm et al., 2021). Las partículas de ZnO podrían actuar como disipadores de calor dentro del polímero y causar que el PVDF de degrade más lento (Fang et al., 2015; Kurort et al., 1977; Weng et al., 2017).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) fue usada en este estudio para estimar la fracción cristalina del polímero (Smith & Kar-Narayan, 2022). En la **figura 4-28** se presenta el análisis DSC del PVDF y los compuestos ZnO/PVDF. En todos los materiales se evidencia un evento térmico cercano a 170 °C y podría estar relacionado con la fusión del PVDF (Dossin Zanrosso et al., 2020). La temperatura de fusión no evidenció un cambio notable con la inclusión de partículas de ZnO, resultado similar al reportado por (Augustine et al., 2022; Parangusan, Ponnamma, & Almaadeed, 2018). Adicionalmente, la entalpía de fusión (ΔH_m) se reduce con la inclusión de ZnO. La entalpía de fusión (ΔH_m) del PVDF es de 26.7 J/g, mientras que los compuestos ZnO(B)/PVDF y ZnO(H)/PVDF evidencian valores de 28.4 J/g y 27.3 J/g, respectivamente. Adicionalmente, en la **tabla 4-6** se presenta el grado de cristalinidad para el PVDF y los compuestos ZnO/PVDF.

Figura 4-28. Análisis DSC del PVDF, ZnO(B)/PVDF y ZnO(H)/PVDF



El aumento de la entalpía de fusión debido a la presencia de ZnO ha sido reportado en diversos estudios (Sorayani Bafqi et al., 2021; W. Wang & Sun, 2020). Esto sugiere que es necesaria más cantidad energía para fundir el PVDF (Indolia & Gaur, 2013). Similar lo

encontrado en el análisis TGA, el ZnO podría estar actuando como barrera y causando que se necesite mayor cantidad de energía para fundir el PVDF (Indolia & Gaur, 2013).

La **tabla 4-6** muestra los resultados del grado de cristalinidad (CI) para el PVDF y los compuestos de ZnO/PVDF. Cabe destacar que estos valores de las 3 muestras son muy cercanos entre sí.

Tabla 4-6. Grado de cristalinidad (CI) para el PVDF y los compuestos de ZnO/PVDF

Muestra	CI
PVDF	25.5
PVDF/ZnO(B)	26.1
PVDF/ZnO(H)	26.7

Los compuestos PVDF/ZnO(B) y PVDF/ZnO(H) evidencian un incremento de 2.25% y 4.4% con respecto al PVDF. Chamakh et al. (2020) evaluó el CI del PVDF y un compuesto con 5% de ZnO y encontraron que este incremento alrededor de 20 % respecto al polímero sin modificar. En otro estudio, Indolia & Gaur (2013) evaluaron la modificación del PVDF usando concentraciones de 1% y 4 % de ZnO y evidenciaron incrementos de 5% y 7.47%, respectivamente. Esto sugiere que existe una baja interacción entre el PVDF y el ZnO y es posible que sea una mezcla mayoritariamente física.

4.5 Medición de propiedades eléctricas

En la **figura 4-29** se presenta el gráfico de los resultados obtenidos de tiempo contra fuerza desarrollada para 3 dispositivos evaluados, y evidencia que hay variaciones de la fuerza aplicada durante los ensayos. Se evidencia que la fuerza promedio aplicada es de 138.2 ± 5.6 N. La máquina universal entrega más fuerza que la ajustada en el software, de ahí la ventaja de poder monitorear la fuerza en cada instante del ensayo. Además, será necesario un análisis donde se considere cada uno de los valores de la fuerza aplicada de forma puntual, ya que la salida de voltaje es proporcional a la fuerza aplicada.

Figura 4-29. Fuerza real aplicada al dispositivo PENG



Adicional a la fuerza deberemos considerar las dimensiones del dispositivo PENG el cual es de 6 cm² ya que el tamaño del dispositivo influye sobre la salida eléctrica del dispositivo (J. Chen et al., 2019). El esfuerzo que se define como la relación de la fuerza aplicada sobre un área determinada (ver ecuación 7) nos permite relacionar la fuerza y el área del dispositivo (Shrivastava, 2018). Consideramos el esfuerzo ya que nos permite relacionar dos variables relevantes en la evaluación del rendimiento eléctrico de los dispositivos PENG como se presenta en la siguiente ecuación:

$$Esfuerzo = \frac{Fuerza\ aplicada}{Area\ sobre\ la\ cual\ se\ aplica\ la\ fuerza} \left[\frac{N}{m^2} \right] \quad (7)$$

Ahora, consideramos la eficiencia de conversión (E), la cual es similar al acoplamiento electromecánico (k²) y se basa en la capacidad del dispositivo para convertir una forma de energía en otra (J. Chen et al., 2019; Covaci & Gontean, 2020; Crossley & Kar-Narayan, 2015). Esto con el fin de relacionar el esfuerzo con el voltaje obtenido de cada dispositivo.

$$E = \frac{Voltaje\ de\ salida\ del\ dispositivo}{Esfuerzo} \quad (8)$$

En la **figura 4-30a** se presenta en el espectro de potencia del dispositivo sin ningún material piezoeléctrico (blanco) y PVDF, esto con el fin de determinar la frecuencia de corte que será usada el proceso de filtrado. Dado que la información está en un rango pequeño de frecuencias y con el fin de facilitar el análisis, se realizó una ampliación desde 0 hasta 150 Hz, donde se identificó que estaba contenida la información. Nuestro criterio para seleccionar la frecuencia de corte fue usar la primera derivada de de la señal de PVDF. Es posible observar a partir de la primera derivada que a partir de 100 Hz no se evidencian amplias variaciones en esta, por esta razón, seleccionamos 100 Hz como frecuencia de corte. Adicionalmente, este análisis evidencia que la presencia del PVDF causa que la señal de salida posea una mayor cantidad de información entre 0 y 100 Hz en comparación con el dispositivo sin material y sugiere que la presencia del PVDF tiene un efecto sobre la señal de salida.

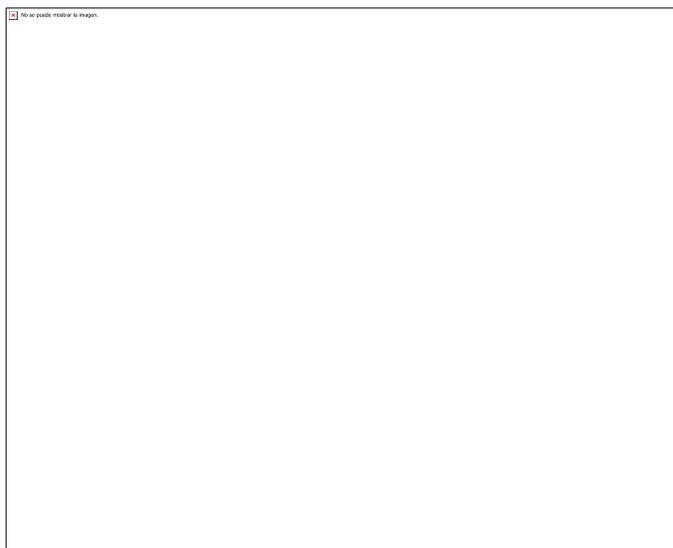
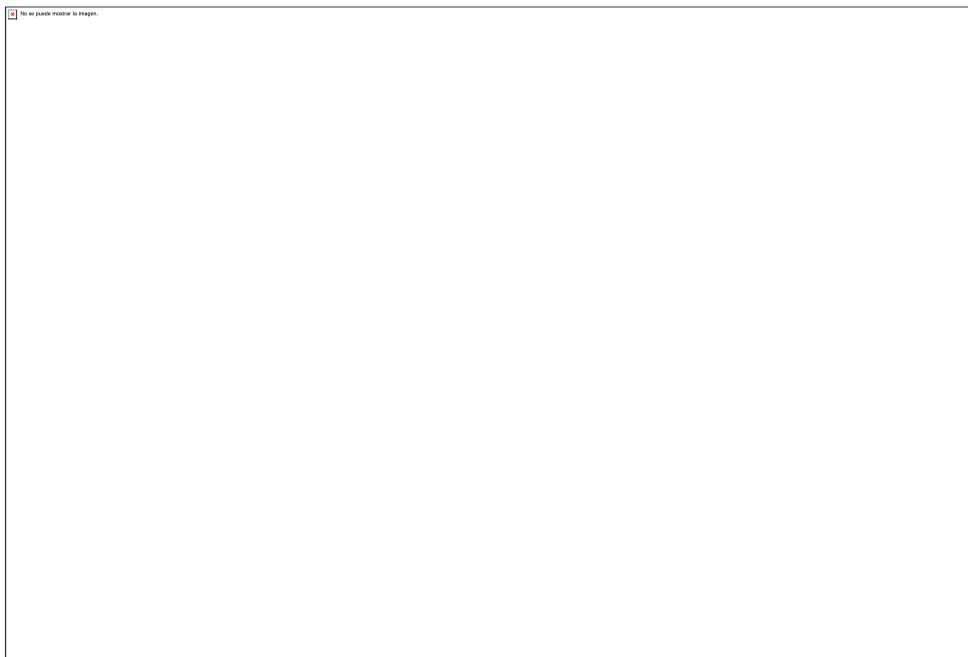


Figura 4-30. Espectro de potencia de dispositivo sin material piezoeléctrico y con PVDF

Las señales fueron segmentadas manualmente con el fin de hacer un análisis de forma individual y poder relacionarlas con el esfuerzo experimentado por el dispositivo en cada momento. En la **figura 4-31** se presentan el voltaje en circuito abierto de una señal obtenida para los 3 dispositivos con el fin de evidenciar la señal característica de salida eléctrica. El pico máximo de la señal de los compuestos ZnO(B)/PVDF y ZnO(H)/PVDF es superior en comparación con el PVDF. Cabe destacar que en los gráficos posteriores se realizará un análisis estadístico. Adicionalmente podemos observar la señal característica

obtenida en estos dispositivos cuando son sometido a un esfuerzo mecánico (Thakur et al., 2018b).

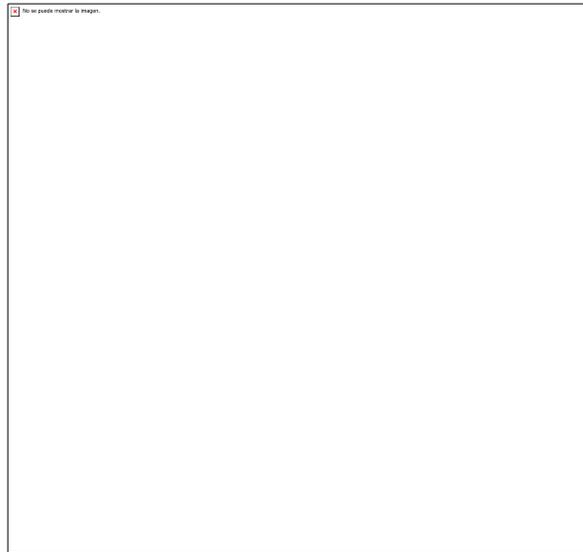
Figure 4-31. Señal de voltaje obtenida para cada uno de los materiales piezoeléctricos evaluados



El mecanismo de funcionamiento de los dispositivos PENG puede describirse como un flujo transitorio de electrones impulsado por un potencial piezoeléctrico. Cuando se aplica una fuerza externa, los dipolos eléctricos se alinean en una sola dirección producto del efecto piezoeléctrico y causan una diferencia de potencial entre los dos electrodos. Este potencial causa que se presente un flujo de electrones de un electrodo a otro. Por otra parte, cuando se retira la fuerza los dipolos se invierten y el potencial hace retroceder el flujo de electrones (Y. Jiang et al., 2021).

En la **figura 4-32** se presenta la salida eléctrica del dispositivo construido usando PVDF, ZnO(B)/PVDF y ZnO(H)/PVDF. El compuesto ZnO(B)/PVDF evidencia una mayor salida de voltaje en comparación con el PVDF y ZnO(H)/PVDF. La salida de los compuestos ZnO/PVDF es superior al PVDF. Como se discutió en secciones anteriores el voltaje fue normalizado por el esfuerzo en cada análisis.

Figura 4-32. Salida de voltaje de los materiales piezoeléctricos



La salida del voltaje podría deberse a dos factores: cuando se aplica una fuerza al dispositivo, los dipolos del PVDF se alinean y como resultado se evidencia una tensión eléctrica (Parangusan, Ponnamma, & Almaadeed, 2018). El segundo factor podría deberse a que el ZnO pudo haber formado una red conductora que favorece la transferencia de carga dentro de los compuestos (J. Yang et al., 2021). La morfología de las barras podría influir sobre la formación de la red conductora, las barras al tener una mayor relación de aspecto que las hojas podría favorecer la formación de esta red conductora y esto explicaría porque las PVDF/ZnO(B) evidencia un mayor incremento en la salida de voltaje (Pratihari et al., 2020). En la **tabla 4-7** se presenta un análisis comparativo donde se contemplan concentraciones de PVDF y ZnO, sistemas mecánicos usados, tipos de electrodos, fuerza y área de los dispositivos PENG. Como se observa para los sistemas mecánicos son poco robustos y podrían inducir algunos problemas al momento de inducir la salida eléctrica y evaluar efectos como concentración, tipos de materiales piezoeléctricos, entre otros parámetros. En especial, trabajos publicados en 2021 y 2022 todavía hacen uso de estrategias como inducción de esfuerzo a partir de golpe con los dedos, lo que sugiere que no se han hecho grandes avances en esta área (Mahanty et al., 2021; Mishra et al., 2021). Esto es confirmado por Y. Wang et al. (2021) donde argumenta que en la actualidad existen una amplia variedad de estudios; sin embargo, no se ha logrado la uniformidad de parámetros como concentración, área de dispositivo y método de evaluación del dispositivo, y se hace necesario un estándar que permita comprender realmente estos dispositivos y sus salidas eléctricas. En este estudio se contribuyó a proponer un método para la implementación del sistema mecánico usado en la evaluación

de estos dispositivos y facilitar la normalización de la salida eléctrica del dispositivo evaluado.

Tabla 4-7. Revisión de los resultados de salida de voltaje disponibles en la literatura

Referencias	Cantidad PVDF (%)	Cantidad ZnO (% peso)	Equipamiento	Tipo electrodos	Fuerza (N)	Área (cm ²)	Esfuerzo (KPa)	Voltaje mV	mV/KPa
(Deng et al., 2019)	-	5	Motor lineal	-	8.75	-	-	-	300
(Mishra et al., 2021)	-	-	Golpeteo con los dedos	Laminas PET recubiertas con oxido de indio y estaño	-	-	8.5	285	0,0322
(Mahanty et al., 2021)	12	0.5	Golpeteo con los dedos	Tejido recubierto de cobre y níquel	-	-	18	18000	1000
(J. Yi et al., 2021)	20	5	Máquina de compresión casero basado	cobre	40	4	100	3700	0.037

78 Modificación de textiles con partículas de óxido de zinc para aplicaciones en sensores

		en un motor lineal							
(Jin et al., 2020)	15	15	Agitador shaker	Cinta Kapton recubierta con oro	0.8	0.8	1	380	380
(AlAhzm et al., 2021)	18	1	-	Lamina de aluminio	2.5	6.25	4	400	100
ZnO(B)/PVD F	4	5	Maquina universal	Textil conductor	138.2	6	230	-	0.14

5 Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

A partir del análisis de los resultados obtenidos en este trabajo, es posible concluir que:

- Se sintetizaron partículas de óxido de zinc con morfología de hojas y barras empleando diferentes rutas de síntesis.
- Las partículas de óxido de zinc con morfologías de hojas y barras evidenciaron una estructura Wurtzita. Adicionalmente, Las barras evidenciaron un tamaño con longitudes promedio de $3.35 \pm 0.50 \mu\text{m}$. Mientras que las hojas evidenciaron un tamaño de $154.10 \pm 46.70 \text{ nm}$
- Mediante la técnica de dip-coating el textil de algodón fue modificado con la tinta conductora de origen comercial. La resistencia del textil se redujo a un valor de inferior $0.4 \Omega/\text{sq}$. Adicionalmente, se encontró que en el rango de temperatura (20 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$) y humedad (20 a 80 \%HR) evaluados no se evidenciaron cambios significativos de la resistencia eléctrica del textil.
- Se desarrollaron dos compuestos usando las partículas de ZNO con morfología de hojas y barras. Se evidenció que no hubo incremento de la fase β del PVDF causado por el ZnO y es posible que solo exista una mezcla física entre ellos.
- Se propuso un método para evaluar dispositivos PENG bajo entornos controlados. Para esto se adaptó una maquina universal de ensayo y se usó una carga de $138.2 \pm 5 \text{ N}$. Durante todos los análisis se registró la fuerza aplicada, lo que permite normalizar la salida de voltaje de los dispositivos.
- Evaluación la salida de voltaje del PVDF y los compuestos de ZnO/PVDF evidenciaron que el compuesto ZnO(B)/PVDF presentó una mayor salida de voltaje que los demás materiales. Esto podría deberse a la formación de una red conductora que favorece la transferencia de carga dentro del compuesto.

5.2 Recomendaciones

- Evaluar el efecto de otros recubrimientos para los textiles como materiales carbonosos.

- Realizar el análisis AFM de la superficie del PVDF y compuestos de ZnO/PVDF.
- Realizar análisis de XPS con el fin de entender la interacción entre las partículas de ZnO y el PVDF
- Evaluar el efecto de la concentración de partículas de ZnO en la salida de voltaje de un dispositivo PENG.
- Evaluar a profundidad la interacción entre el PVDF y las partículas de óxido de zinc.

6 Bibliografía

- Abd El-Ghaffar, M. A., Shaffei, K. A., Fouad Zikry, A. A., Mohamed, M. B., & Marzouq, K. A. G. (2016). Novel conductive nano-composite ink based on poly aniline, silver nanoparticles and nitrocellulose. *Egyptian Journal of Chemistry*, 59(4), 429–443. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2016.1101>
- Acosta, M., Novak, N., Rojas, V., Patel, S., Vaish, R., Koruza, J., & Rossetti, G. A. (2017). *BaTiO3-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives*. 041305.
- Ahmad, M., Iqbal, M. A., Kiely, J., Luxton, R., & Jabeen, M. (2017). Enhanced output voltage generation via ZnO nanowires (50 nm): Effect of diameter thinning on voltage enhancement. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 104, 281–285. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.01.006>
- Al-Heniti, S., Umar, A., & Zaki, H. M. (2015). Synthesis and characterization of zinc oxide nanosheets for dye-sensitized solar cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(12), 9954–9959. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10693>
- AlAhzm, A. M., Alejli, M. O., Ponnamma, D., Elgawady, Y., & Al-Maadeed, M. A. A. (2021). Piezoelectric properties of zinc oxide/iron oxide filled polyvinylidene fluoride nanocomposite fibers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(11), 14610–14622. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06020-3>
- Alamer, F. A. (2018). Structural and electrical properties of conductive cotton fabrics coated with the composite polyaniline/carbon black. *Cellulose*, 25(3), 2075–2082. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1667-9>
- Alhashmi Alamer, F. (2017). A simple method for fabricating highly electrically conductive cotton fabric without metals or nanoparticles, using PEDOT:PSS. *Journal of Alloys*

- and Compounds*, 702, 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.001>
- Ali, A., Nguyen, N. H. A., Baheti, V., Ashraf, M., Militky, J., Mansoor, T., Noman, M. T., & Ahmad, S. (2018). Electrical conductivity and physiological comfort of silver coated cotton fabrics. *Journal of the Textile Institute*, 109(5), 620–628. <https://doi.org/10.1080/00405000.2017.1362148>
- Alshehri, N. A., Lewis, A. R., Pleydell-Pearce, C., & Maffeis, T. G. G. (2018). Investigation of the growth parameters of hydrothermal ZnO nanowires for scale up applications. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22(5), 538–545. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2017.09.004>
- Amin, G., Asif, M. H., Zainelabdin, A., Zaman, S., Nur, O., & Willander, M. (2011). Influence of pH, precursor concentration, growth time, and temperature on the morphology of ZnO nanostructures grown by the hydrothermal method. *Journal of Nanomaterials*, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/269692>
- Ariosa, D., Elhordoy, F., Dalchiele, E. A., Marotti, R. E., & Stari, C. (2011). Texture vs morphology in ZnO nano-rods: On the x-ray diffraction characterization of electrochemically grown samples. *Journal of Applied Physics*, 110(12). <https://doi.org/10.1063/1.3669026>
- Ashfold, M. N. R., Doherty, R. P., Ndifor-Angwafor, N. G., Riley, D. J., & Sun, Y. (2007). The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Thin Solid Films*, 515(24 SPEC. ISS.), 8679–8683. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.122>
- Askari, H., Hashemi, E., Khajepour, A., Khamesee, M. B., & Wang, Z. L. (2018). Towards self-powered sensing using nanogenerators for automotive systems. *Nano Energy*, 53, 1003–1019. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.09.032>
- Augustine, R., Dan, P., Sosnik, A., Kalarikkal, N., Tran, N., Vincent, B., Thomas, S., Menu, P., Rouxel, D., Augustine, R., Dan, P., Sosnik, A., Kalarikkal, N., & Tran, N. (2022). *Electrospun poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/ zinc oxide nanocomposite tissue engineering scaffolds with enhanced cell adhesion and blood vessel formation* To cite this version : HAL Id : hal-01712240.
- Babick, F., Mielke, J., Wohlleben, W., Weigel, S., & Hodoroba, V. D. (2016). How reliably can a material be classified as a nanomaterial? Available particle-sizing techniques at work. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(6), 1–40. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3461-7>
- Bai, H., Wang, X., Zhou, Y., & Zhang, L. (2012). Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline

- cellulose. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(3), 250–257.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.04.011>
- Bairagi, S., & Ali, S. W. (2019). A unique piezoelectric nanogenerator composed of melt-spun PVDF/KNN nanorod-based nanocomposite fibre. *European Polymer Journal*, 116(April), 554–561. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.043>
- Bairagi, S., & Ali, S. W. (2020a). A hybrid piezoelectric nanogenerator comprising of KNN/ZnO nanorods incorporated PVDF electrospun nanocomposite webs. *International Journal of Energy Research*, 44(7), 5545–5563.
<https://doi.org/10.1002/er.5306>
- Bairagi, S., & Ali, S. W. (2020b). Poly (vinylidene fluoride) (PVDF)/Potassium Sodium Niobate (KNN) nanorods based flexible nanocomposite film: Influence of KNN concentration in the performance of nanogenerator. *Organic Electronics*, 78(October 2019), 105547. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105547>
- Balan, V., Mihai, C. T., Cojocaru, F. D., Uritu, C. M., Dodi, G., Botezat, D., & Gardikiotis, I. (2019). Vibrational spectroscopy fingerprinting in medicine: From molecular to clinical practice. *Materials*, 12(18), 1–40. <https://doi.org/10.3390/ma12182884>
- Bandeira, M., Giovanela, M., Roesch-Ely, M., Devine, D. M., & da Silva Crespo, J. (2020). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15(February), 100223. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100223>
- Basnet, P., & Chatterjee, S. (2020). Structure-directing property and growth mechanism induced by capping agents in nanostructured ZnO during hydrothermal synthesis—A systematic review. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 22, 100426.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100426>
- Bergström, J. (2015). Experimental Characterization Techniques. In *Mechanics of Solid Polymers*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-31150-2.00002-9>
- Bhat, T. S., Bhogale, S. B., Patil, S. S., Pisal, S. H., Phaltane, S. A., & Patil, P. S. (2020). Synthesis and characterization of hexagonal zinc oxide nanorods for Eosin-Y dye sensitized solar cell. *Materials Today: Proceedings*, 43, 2800–2804.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.687>
- Bhatia, D., Sharma, H., Meena, R. S., & Palkar, V. R. (2016). A novel ZnO piezoelectric microcantilever energy scavenger: Fabrication and characterization. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 9, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2016.05.008>

- Bhunia, R., Ghosh, B., Ghosh, D., Hussain, S., Bhar, R., & Pal, A. K. (2015). Free-standing and flexible nano-ZnO/PVDF composite thin films: Impedance spectroscopic studies. *Polymers for Advanced Technologies*, 26(9), 1176–1183. <https://doi.org/10.1002/pat.3551>
- Bi, H., Meng, S., Li, Y., Guo, K., Chen, Y., Kong, J., Yang, P., Zhong, W., & Liu, B. (2006). Deposition of PEG onto PMMA microchannel surface to minimize nonspecific adsorption. *Lab on a Chip*, 6(6), 769–775. <https://doi.org/10.1039/b600326e>
- Boppella, R., Anjaneyulu, K., Basak, P., & Manorama, S. V. (2013). Facile synthesis of face oriented ZnO crystals: Tunable polar facets and shape induced enhanced photocatalytic performance. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(9), 4597–4605. <https://doi.org/10.1021/jp311443s>
- Boukir, A., Fellak, S., & Doumenq, P. (2019). Structural characterization of *Argania spinosa* Moroccan wooden artifacts during natural degradation progress using infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-Ray diffraction (XRD). *Heliyon*, 5(9), e02477. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02477>
- Briscoe, J., Jalali, N., Woolliams, P., Stewart, M., Weaver, P. M., Cain, M., & Dunn, S. (2013). Measurement techniques for piezoelectric nanogenerators. *Energy and Environmental Science*, 6(10), 3035–3045. <https://doi.org/10.1039/c3ee41889h>
- Bruno, T. J. (1999). Sampling accessories for infrared spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews*, 34(1–2), 91–120. <https://doi.org/10.1081/ASR-100100840>
- Cano-Raya, C., Denchev, Z. Z., Cruz, S. F., & Viana, J. C. (2019). Chemistry of solid metal-based inks and pastes for printed electronics – A review. *Applied Materials Today*, 15, 416–430. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.02.012>
- Cao, F., Li, C., Li, M., Li, H., Huang, X., & Yang, B. (2018). Direct growth of Al-doped ZnO ultrathin nanosheets on electrode for ethanol gas sensor application. *Applied Surface Science*, 447, 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.217>
- Cao, X. T., Bach, L. G., Islam, M. R., & Lim, K. T. (2015). A simple synthesis, characterization, and properties of poly(methyl methacrylate) grafted CdTe nanocrystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 618(1), 111–119. <https://doi.org/10.1080/15421406.2015.1076305>
- Ceylan, Ö., Van Landuyt, L., Rahier, H., & De Clerck, K. (2013). The effect of water immersion on the thermal degradation of cotton fibers. *Cellulose*, 20(4), 1603–1612. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9936-0>
- Chamakh, M. M., Mrlík, M., Leadenham, S., Bažant, P., Osička, J., Almaadeed, M. A. A.,

- Erturk, A., & Kuřitka, I. (2020). Vibration sensing systems based on poly(Vinylidene fluoride) and microwave-assisted synthesized zno star-like particles with controllable structural and physical properties. *Nanomaterials*, *10*(12), 1–15.
<https://doi.org/10.3390/nano10122345>
- Chand, N., & Fahim, M. (2020). *Tribology of Natural Fiber Polymer Composites* (2nd Editio, Vol. 148). <https://doi.org/10.1016/C2018-0-04814-8>
- Chen, C., Bai, Z., Cao, Y., Dong, M., Jiang, K., Zhou, Y., Tao, Y., Gu, S., Xu, J., Yin, X., & Xu, W. (2020). Enhanced piezoelectric performance of BiCl₃/PVDF nanofibers-based nanogenerators. *Composites Science and Technology*, *192*, 108100.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108100>
- Chen, F., Jing, M. xiang, Yang, H., Yuan, W. yong, Liu, M. quan, Ji, Y. sheng, Hussain, S., & Shen, X. qian. (2021). Improved ionic conductivity and Li dendrite suppression of PVDF-based solid electrolyte membrane by LLZO incorporation and mechanical reinforcement. *Ionics*, *27*(3), 1101–1111. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03891-0>
- Chen, J., Nabulsi, N., Wang, W., Kim, J. Y., Kwon, M. K., & Ryou, J. H. (2019). Output characteristics of thin-film flexible piezoelectric generators: A numerical and experimental investigation. *Applied Energy*, *255*(June).
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113856>
- Cheng, L. C., Brahma, S., Huang, J. L., & Liu, C. P. (2022a). Enhanced piezoelectric coefficient and the piezoelectric nanogenerator output performance in Y-doped ZnO thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *146*(February), 106703.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106703>
- Cheng, L. C., Brahma, S., Huang, J. L., & Liu, C. P. (2022b). Enhanced piezoelectric coefficient and the piezoelectric nanogenerator output performance in Y-doped ZnO thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *146*(March), 106703.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106703>
- Cheon, J., Lee, J., & Kim, J. (2012). Inkjet printing using copper nanoparticles synthesized by electrolysis. *Thin Solid Films*, *520*(7), 2639–2643.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.11.021>
- Choi, D., & Park, Y. T. (2019). Nanogenerators in Korea. In *Nanogenerators in Korea*.
<https://doi.org/10.3390/books978-3-03897-623-3>
- Chowdhury, A. R., Jaksik, J., Hussain, I., Longoria, R., Faruque, O., Cesano, F., Scarano,

- D., Parsons, J., & Uddin, M. J. (2019). Multicomponent nanostructured materials and interfaces for efficient piezoelectricity. *Nano-Structures and Nano-Objects*, *17*, 148–184. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.12.002>
- Christian, B., Volk, J., Lukács, I. E., Sautieff, E., Sturm, C., Grailot, A., Dauksevicius, R., O'Reilly, E., Ambacher, O., & Lebedev, V. (2016). Piezo-force and Vibration Analysis of ZnO Nanowire Arrays for Sensor Application. *Procedia Engineering*, *168*, 1192–1195. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.406>
- Coates, J. (2004). Encyclopedia of Analytical Chemistry -Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1–23. <http://www3.uma.pt/jrodrigues/disciplinas/QINO-II/Teorica/IR.pdf>
- Costa, S. V., Azana, N. T., Shieh, P., & Mazon, T. (2018). Synthesis of ZnO rod arrays on aluminum recyclable paper and effect of the rod size on power density of eco-friendly nanogenerators. *Ceramics International*, *44*(11), 12174–12179. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.272>
- Covaci, C., & Gontean, A. (2020). Piezoelectric energy harvesting solutions: A review. *Sensors (Switzerland)*, *20*(12), 1–37. <https://doi.org/10.3390/s20123512>
- Crossley, S., & Kar-Narayan, S. (2015). Energy harvesting performance of piezoelectric ceramic and polymer nanowires. *Nanotechnology*, *26*(34). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/34/344001>
- Deng, W., Yang, T., Jin, L., Yan, C., Huang, H., Chu, X., Wang, Z., Xiong, D., Tian, G., Gao, Y., Zhang, H., & Yang, W. (2019). Cowpea-structured PVDF/ZnO nanofibers based flexible self-powered piezoelectric bending motion sensor towards remote control of gestures. *Nano Energy*, *55*, 516–525. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.049>
- Dong, K., Peng, X., & Wang, Z. L. (2020). Fiber/Fabric-Based Piezoelectric and Triboelectric Nanogenerators for Flexible/Stretchable and Wearable Electronics and Artificial Intelligence. *Advanced Materials*, *32*(5), 1–43. <https://doi.org/10.1002/adma.201902549>
- Dossin Zanrosso, C., Piazza, D., & Lansarin, M. A. (2020). PVDF/ZnO composite films for photocatalysis: A comparative study of solution mixing and melt blending methods. *Polymer Engineering and Science*, *60*(6), 1146–1157. <https://doi.org/10.1002/pen.25368>
- Dukali, R. M., Radovic, I. M., Stojanovic, D. B., Sevic, D. M., Radojevic, V. J., Jovic, D. M., & Aleksic, R. R. (2014). Electrospinning of the laser dye rhodamine B-doped

- poly(methyl methacrylate) nanofibers. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 79(7), 867–880. <https://doi.org/10.2298/JSC131014011D>
- Elton N. Kaufmann. (2003). *Characterization of materials*.
- Erer, K. S. (2007). Adaptive usage of the Butterworth digital filter. *Journal of Biomechanics*, 40(13), 2934–2943. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2007.02.019>
- Fang, L., Wu, W., Huang, X., He, J., & Jiang, P. (2015). Hydrangea-like zinc oxide superstructures for ferroelectric polymer composites with high thermal conductivity and high dielectric constant. *Composites Science and Technology*, 107, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.12.009>
- Fangueiro, R., & Soutinho, F. (2011). Textile structures. In *Fibrous and Composite Materials for Civil Engineering Applications*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857095583.1.62>
- Fateh, T., Richard, F., Rogaume, T., & Joseph, P. (2016). Experimental and modelling studies on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of polymethyl methacrylate in nitrogen and air. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120, 423–433. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.014>
- Feng, W., Wang, B., Huang, P., Wang, X., Yu, J., & Wang, C. (2016). Wet chemistry synthesis of ZnO crystals with hexamethylenetetramine(HMTA): Understanding the role of HMTA in the formation of ZnO crystals. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 462–469. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.10.017>
- Fonoberov, V. A., & Balandin, A. A. (2006). ZnO Quantum Dots: Physical Properties and Optoelectronic Applications. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 1(1), 19–38. <https://doi.org/10.1166/jno.2006.002>
- Fraga, M. A., Furlan, H., Pessoa, R. S., & Massi, M. (2014). Wide bandgap semiconductor thin films for piezoelectric and piezoresistive MEMS sensors applied at high temperatures: An overview. *Microsystem Technologies*, 20(1), 9–21. <https://doi.org/10.1007/s00542-013-2029-z>
- Gaan, S., & Sun, G. (2009). Effect of nitrogen additives on thermal decomposition of cotton. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84(1), 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.12.004>
- Gad, S. E., & Sullivan, D. W. (2014). Methyl Ethyl Ketone. In *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition* (Third Edit, Vol. 3). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00879-4>

- Gerbreders, V., Krasovska, M., Sledevskis, E., Gerbreders, A., Mihailova, I., Tamanis, E., & Ogurcovs, A. (2020). Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change. *CrystEngComm*, 22(8), 1346–1358. <https://doi.org/10.1039/c9ce01556f>
- Ghasemian, M. B., Lin, Q., Adabifiroozjarei, E., Wang, F., Chu, D., & Wang, D. (2017). Morphology control and large piezoresponse of hydrothermally synthesized lead-free piezoelectric (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ nanofibres. *RSC Advances*, 7(25), 15020–15026. <https://doi.org/10.1039/c7ra01293d>
- Godfrey, D., Nirmal, D., Arivazhagan, L., Rathes Kannan, R., Issac Nelson, P., Rajesh, S., Vidhya, B., & Mohankumar, N. (2020). A novel ZnPc nanorod derived piezoelectric nanogenerator for energy harvesting. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 118, 113931. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113931>
- Goel, S., & Kumar, B. (2020). A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152491. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152491>
- Golubevas, R., Zarkov, A., Alinauskas, L., Stankeviciute, Z., Balciunas, G., Garskaite, E., & Kareiva, A. (2017). Fabrication and investigation of high-quality glass-ceramic (GC)-polymethyl methacrylate (PMMA) composite for regenerative medicine. *RSC Advances*, 7(53), 33558–33567. <https://doi.org/10.1039/c7ra05188c>
- gowayed, Y. (2013). Types of fiber and fiber arrangement in fiber-reinforced polymer (FRP) composites. In N. Uddin (Ed.), *Developments in fiber-reinforced polymer (FRP) composites for civil engineering* (pp. 3–17).
- Gulia, S., & Kakkar, R. (2013). ZnO quantum dots for biomedical applications. *Advanced Materials Letters*, 4(12), 876–887. <https://doi.org/10.5185/amlett.2013.3440>
- He, Q., Li, X., Zhang, J., Zhang, H., & Briscoe, J. (2021). P–N junction-based ZnO wearable textile nanogenerator for biomechanical energy harvesting. *Nano Energy*, 85(February), 105938. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105938>
- Homayounfar, S. Z., & Andrew, T. L. (2020). Wearable Sensors for Monitoring Human Motion: A Review on Mechanisms, Materials, and Challenges. *SLAS Technology*, 25(1), 9–24. <https://doi.org/10.1177/2472630319891128>
- Hou, Q., Zhu, L., Chen, H., Liu, H., & Li, W. (2013). Highly regular and ultra-thin porous ZnO nanosheets: An indirect electrodeposition method using acetate-containing precursor and their application in quantum dots-sensitized solar cells. *Electrochimica*

- Acta*, 94(3), 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.122>
- Hsu, C. L., & Chen, K. C. (2012). Improving piezoelectric nanogenerator comprises ZnO nanowires by bending the flexible PET substrate at low vibration frequency. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(16), 9351–9355. <https://doi.org/10.1021/jp301527y>
- Hu, D., Yao, M., Fan, Y., Ma, C., Fan, M., & Liu, M. (2019). Strategies to achieve high performance piezoelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 55(November 2018), 288–304. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.053>
- Ibrahim, N., Akindoyo, J. O., & Mariatti, M. (2022). Recent development in silver-based ink for flexible electronics. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 7(1), 100395. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.09.002>
- Inamuddin, & Abbas Kashmery, H. (2019). Polyvinylidene fluoride/sulfonated graphene oxide blend membrane coated with polypyrrole/platinum electrode for ionic polymer metal composite actuator applications. *Scientific Reports*, 9(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46305-6>
- Indira, S. S., Vaithilingam, C. A., Oruganti, K. S. P., Mohd, F., & Rahman, S. (2019). Nanogenerators as a sustainable power source: state of art, applications, and challenges. In *Nanomaterials* (Vol. 9, Issue 5). <https://doi.org/10.3390/nano9050773>
- Indolia, A. P., & Gaur, M. S. (2013). Investigation of structural and thermal characteristics of PVDF/ZnO nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113(2), 821–830. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2834-0>
- Io, W. F., Wong, M. C., Pang, S. Y., Zhao, Y., Ding, R., Guo, F., & Hao, J. (2022). Strong piezoelectric response in layered CuInP2S6 nanosheets for piezoelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 99(May), 107371. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107371>
- Jain, G., Rocks, C., Maguire, P., & Mariotti, D. (2020). One-step synthesis of strongly confined, defect-free and hydroxy-terminated ZnO quantum dots. *Nanotechnology*, 31(21). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab72b5>
- Javed, Z., Rafiq, L., Nazeer, M. A., Siddiqui, S., Ramzan, M. B., Khan, M. Q., & Naeem, M. S. (2022). Piezoelectric nanogenerator for bio-mechanical strain measurement. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 13, 192–200. <https://doi.org/10.3762/BJNANO.13.14>
- Jenkins, K., Kelly, S., Nguyen, V., Wu, Y., & Yang, R. (2018). Piezoelectric diphenylalanine peptide for greatly improved flexible nanogenerators. *Nano Energy*,

- 51, 317–323. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.06.061>
- Jia, G., Lu, X., Hao, B., Wang, X., Li, Y., & Yao, J. (2013). Kinetic mechanism of ZnO hexagonal single crystal slices on GaN/sapphire by a layer-by-layer growth mode. *RSC Advances*, 3(31), 12826–12830. <https://doi.org/10.1039/c3ra23261a>
- Jiang, H., Wang, H., & Wang, X. (2011). Facile and mild preparation of fluorescent ZnO nanosheets and their bioimaging applications. *Applied Surface Science*, 257(15), 6991–6995. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.053>
- Jiang, Y., Deng, Y., & Qi, H. (2021). Microstructure dependence of output performance in flexible pvdf piezoelectric nanogenerators. *Polymers*, 13(19). <https://doi.org/10.3390/polym13193252>
- Jiao, P. (2021). Emerging artificial intelligence in piezoelectric and triboelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 88, 106227. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106227>
- Jin, C., Hao, N., Xu, Z., Trase, I., Nie, Y., Dong, L., Closson, A., Chen, Z., & Zhang, J. X. J. (2020). Flexible piezoelectric nanogenerators using metal-doped ZnO-PVDF films. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 305, 111912. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111912>
- Joe, A., Park, S. H., Shim, K. D., Kim, D. J., Jhee, K. H., Lee, H. W., Heo, C. H., Kim, H. M., & Jang, E. S. (2017). Antibacterial mechanism of ZnO nanoparticles under dark conditions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 430–439. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.10.013>
- Jung, D. Y., Baek, S. H., Hasan, M. R., & Park, I. K. (2015). Performance-enhanced ZnO nanorod-based piezoelectric nanogenerators on double-sided stainless steel foil. *Journal of Alloys and Compounds*, 641, 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.066>
- Kammel, R. S., & Sabry, R. S. (2019). Effects of the aspect ratio of ZnO nanorods on the performance of piezoelectric nanogenerators. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 4(3), 420–424. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.08.002>
- Kamshyn, A., & Magdassi, S. (2014). Conductive nanomaterials for printed electronics. *Small*, 10(17), 3515–3535. <https://doi.org/10.1002/sml.201303000>
- Karmakar, S. R. (1998). Application of biotechnology in the pre-treatment processes of textiles. In *Colourage* (Vol. 45, Issue ANNUAL).
- Karthikeyan, C., Arun, L., Hameed, A. S. H., Gopinath, K., Umaralikhan, L., Vijayaprasath, G., & Malathi, P. (2019). Structural, optical, thermal and magnetic

properties of nickel calcium and nickel iron co-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 0(0), 0. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01160-z>

- Kasaw, E., Haile, A., & Getnet, M. (2020). Conductive Coatings of Cotton Fabric Consisting of. *Coatings*, 1–17.
- Kaur, J., & Singh, H. (2020). Fabrication and analysis of piezoelectricity in 0D, 1D and 2D Zinc Oxide nanostructures. *Ceramics International*, 46(11), 19401–19407. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.283>
- Kawamura, G., Alvarez, S., Stewart, I. E., Catenacci, M., Chen, Z., & Ha, Y. C. (2015). Production of Oxidation-Resistant Cu-Based Nanoparticles by Wire Explosion. *Scientific Reports*, 5, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep18333>
- Kim, H. G., Kim, E. H., & Kim, S. S. (2021). Growth of zno nanorods on ito film for piezoelectric nanogenerators. *Materials*, 14(6). <https://doi.org/10.3390/ma14061461>
- Kim, M., & Fan, J. (2021). Piezoelectric Properties of Three Types of PVDF and ZnO Nanofibrous Composites. *Advanced Fiber Materials*, 3(3), 160–171. <https://doi.org/10.1007/s42765-021-00068-w>
- Kim, M., Wu, Y. S., Kan, E. C., & Fan, J. (2018). Breathable and flexible piezoelectric ZnO@PVDF fibrous nanogenerator for wearable applications. *Polymers*, 10(7). <https://doi.org/10.3390/polym10070745>
- Kolodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide-from synthesis to application: A review. *Materials*, 7(4), 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- Król, A., Pomastowski, P., Rafińska, K., Railean-Plugaru, V., & Buszewski, B. (2017). Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in Colloid and Interface Science*, 249, 37–52. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.033>
- Kumar, P., Yadav, A. K., Joshi, A. G., Bhattacharyya, D., Jha, S. N., & Pandey, P. C. (2018). Influence of Li co-doping on structural property of sol-gel derived terbium doped zinc oxide nanoparticles. *Materials Characterization*, 142(December 2017), 593–601. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.06.024>
- Kumar Prajapati, G., Katla, R., & Singh, B. (2021). Effect of variation of MoS₂ concentration on the piezoelectric performance of PVDF-MoS₂ based flexible nanogenerator. *Materials Today: Proceedings*, 47, 4861–4865.

- <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.084>
- Kurort, T., Sekiguchi, Y., Ogawa, T., Sawaguchi, T., Ikemusa, T., & Honda, T. (1977). Thermal Degradation of Polystyrene. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1977(6), 894–901. <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1977.894>
- Kwon, Y. H., Kim, D. H., Kim, H. K., & Nah, J. (2015). Phosphorus-doped zinc oxide p-n homojunction thin film for flexible piezoelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 18, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.10.009>
- Lee, E., Park, J., Yim, M., Jeong, S., & Yoon, G. (2014). High-efficiency micro-energy generation based on free-carrier-modulated ZnO:N piezoelectric thin films. *Applied Physics Letters*, 104(21), 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.4880935>
- Lee, Y., Kim, S., Kim, D., Lee, C., Park, H., & Lee, J. H. (2020). Direct-current flexible piezoelectric nanogenerators based on two-dimensional ZnO nanosheet. *Applied Surface Science*, 509, 145328. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145328>
- Leong, S. S., Ng, W. M., Lim, J. K., & Yeap, S. P. (2018). *Handbook of Materials Characterization*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_3
- Li, G. Y., Zhang, H. Di, Guo, K., Ma, X. S., & Long, Y. Z. (2020). Fabrication and piezoelectric-pyroelectric properties of electrospun PVDF/ZnO composite fibers. *Materials Research Express*, 7(9). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abb264>
- Li, M., Katsouras, I., Piliago, C., Glasser, G., Lieberwirth, I., Blom, P. W. M., & De Leeuw, D. M. (2013). Controlling the microstructure of poly(vinylidene-fluoride) (PVDF) thin films for microelectronics. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(46), 7695–7702. <https://doi.org/10.1039/c3tc31774a>
- Li, T., Li, Y. T., Qin, W. W., Zhang, P. P., Chen, X. Q., Hu, X. F., & Zhang, W. (2015). Piezoelectric Size Effects in a Zinc Oxide Micropillar. *Nanoscale Research Letters*, 10(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1081-2>
- Li, Wanxi, Qi, H., Guo, F., Niu, X., Du, Y., & Chen, Y. (2019). NiFe₂O₄ nanoparticles supported on cotton-based carbon fibers and their application as a novel broadband microwave absorbent. *RSC Advances*, 9(51), 29959–29966. <https://doi.org/10.1039/c9ra05844c>
- Li, Weiwei, Meredov, A., & Shamim, A. (2019). Coat-and-print patterning of silver nanowires for flexible and transparent electronics. *Npj Flexible Electronics*, 3(1). <https://doi.org/10.1038/s41528-019-0063-3>
- Li, Y., Feng, J., Zhao, Y., Wang, J., & Xu, C. (2022). Ultrathin flexible linear-piezoelectric ZnO thin film actuators: Tuning the piezoelectric responses by in-plane epitaxial

- strain. *Applied Surface Science*, 599(December 2021), 153969.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153969>
- Liao, Y., Zhang, R., & Qian, J. (2019). Printed electronics based on inorganic conductive nanomaterials and their applications in intelligent food packaging. *RSC Advances*, 9(50), 29154–29172. <https://doi.org/10.1039/c9ra05954g>
- Liu, J., Yang, B., Lu, L., Wang, X., Li, X., Chen, X., & Liu, J. (2020). Flexible and lead-free piezoelectric nanogenerator as self-powered sensor based on electrospinning BZT-BCT/P(VDF-TrFE) nanofibers. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 303(July), 111796. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111796>
- Liu, M., Chang, J., Sun, J., & Gao, L. (2013). Synthesis of porous NiO using NaBH₄ dissolved in ethylene glycol as precipitant for high-performance supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 107, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.122>
- Liu, Yangsi, & Gao, W. (2015). Growth process, crystal size and alignment of ZnO nanorods synthesized under neutral and acid conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 629, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.139>
- Liu, Yiming, Wang, L., Zhao, L., Yu, X., & Zi, Y. (2020). Recent progress on flexible nanogenerators toward self-powered systems. *InfoMat*, 2(2), 318–340.
<https://doi.org/10.1002/inf2.12079>
- Liu, Z., Zhang, S., Jin, Y. M., Ouyang, H., Zou, Y., Wang, X. X., Xie, L. X., & Li, Z. (2017). Flexible piezoelectric nanogenerator in wearable self-powered active sensor for respiration and healthcare monitoring. *Semiconductor Science and Technology*, 32(6). <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa68d1>
- Liu, Z., Zhang, S., Jin, Y. M., Ouyang, H., Zou, Y., Wang, X. X., Xie, L. X., & Li, Z. (2019). Flexible Piezoelectric Nanogenerator for Wearable Self-powered Respiration Active Sensor and Healthcare Monitoring. *Materials Research Express*, 0–12.
- Lu, L., Ding, W., Liu, J., & Yang, B. (2020a). Flexible PVDF based piezoelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 78(June), 105251.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105251>
- Lu, L., Ding, W., Liu, J., & Yang, B. (2020b). Flexible PVDF based piezoelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 78(July), 105251.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105251>
- Luo, J. T., Yang, Y. C., Zhu, X. Y., Chen, G., Zeng, F., & Pan, F. (2010). Enhanced electromechanical response of Fe-doped ZnO films by modulating the chemical state

- and ionic size of the Fe dopant. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 82(1). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.014116>
- Lv, J., Zhang, L., Zhong, Y., Sui, X., Wang, B., Chen, Z., Feng, X., Xu, H., & Mao, Z. (2019). High-performance polypyrrole coated knitted cotton fabric electrodes for wearable energy storage. *Organic Electronics*, 74(May), 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.06.027>
- Ma, X., Zhang, F., Han, K., Yang, B., & Song, G. (2015). Evaporation characteristics of acetone-butanol-ethanol and diesel blends droplets at high ambient temperatures. *Fuel*, 160, 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.079>
- Mahalakshmi, S., Hema, N., & Vijaya, P. P. (2020). In Vitro Biocompatibility and Antimicrobial activities of Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO NPs) Prepared by Chemical and Green Synthetic Route— A Comparative Study. *BioNanoScience*, 10(1), 112–121. <https://doi.org/10.1007/s12668-019-00698-w>
- Mahanty, B., Ghosh, S. K., Jana, S., Mallick, Z., Sarkar, S., & Mandal, D. (2021). ZnO nanoparticle confined stress amplified all-fiber piezoelectric nanogenerator for self-powered healthcare monitoring. *Sustainable Energy and Fuels*, 5(17), 4389–4400. <https://doi.org/10.1039/d1se00444a>
- Mahapatra, A., Ajimsha, R. S., & Misra, P. (2022). Oxygen annealing induced enhancement in output characteristics of ZnO based flexible piezoelectric nanogenerators. *Journal of Alloys and Compounds*, 913, 165277. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165277>
- Manjula, Y., Kumar, R. R., Raju, P. M. S., Kumar, G. A., Rao, T. V., Akshaykranth, A., & Suparaja, P. (2020). Piezoelectric Flexible Nanogenerator Based on ZnO Nanosheet Networks for Mechanical a Department. *Chemical Physics*, 110699. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110699>
- Manoharan, C., Sutharsan, P., Venkatachalapathy, R., Vasanthi, S., Dhanapandian, S., & Veeramuthu, K. (2015). Spectroscopic and rock magnetic studies on some ancient Indian pottery samples. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2(1), 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2014.11.001>
- Matin Nazar, A., Egbe, K. J. I., Jiao, P., Wang, Y., & Yang, Y. (2021). Magnetic lifting triboelectric nanogenerators (ml-TENG) for energy harvesting and active sensing. *APL Materials*, 9(9). <https://doi.org/10.1063/5.0064300>
- Mayeen, A., & Kalarikkal, N. (2018). Development of ceramic-controlled piezoelectric devices for biomedical applications. In *Fundamental Biomaterials: Ceramics*. Elsevier

- Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102203-0.00002-0>
- Medina Cruz, D., Mostafavi, E., Vernet-Crua, A., Barabadi, H., Shah, V., Cholula-Díaz, J. L., Guisbiers, G., & Webster, T. J. (2020). Green nanotechnology-based zinc oxide (ZnO) nanomaterials for biomedical applications: a review. *Journal of Physics: Materials*, 3(3), 034005. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab8186>
- Meng, X., Cui, H., Dong, J., Zheng, J., Zhu, Y., Wang, Z., Zhang, J., Jia, S., Zhao, J., & Zhu, Z. (2013). Synthesis and electrocatalytic performance of nitrogen-doped macroporous carbons. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(33), 9469–9476. <https://doi.org/10.1039/c3ta10306d>
- Mesa, A. M., Castro-Autié, G. I., & Díaz-garcía, A. (2018). *Evaluación de nanoestructuras de ZnO en la separación de CH4-CO2* (Issue June). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.28587.54566>
- Mishra, S., Supraja, P., Jaiswal, V. V., Sankar, P. R., Kumar, R. R., Prakash, K., Kumar, K. U., & Haranath, D. (2021). Enhanced output of ZnO nanosheet-based piezoelectric nanogenerator with a novel device structure. *Engineering Research Express*, 3(4). <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ac34c3>
- Mo, L., Guo, Z., Yang, L., Zhang, Q., Fang, Y., Xin, Z., Chen, Z., Hu, K., Han, L., & Li, L. (2019). Silver nanoparticles based ink with moderate sintering in flexible and printed electronics. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(9). <https://doi.org/10.3390/ijms20092124>
- Mo, X., Zhou, H., Li, W., Xu, Z., Duan, J., Huang, L., Hu, B., & Zhou, J. (2019). Piezoelectrets for wearable energy harvesters and sensors. *Nano Energy*, 65(May), 104033. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104033>
- Mokhatab, S., & Poe, W. A. (2012). Process Control Fundamentals. *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*, 473–509. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-386914-2.00014-5>
- Musbah, S. S., Radojevic, V. J., Borna, N. V., Stojanovic, D. B., Dramicanin, M. D., Marinkovic, A. D., & Aleksic, R. R. (2011). PMMA-Y2O3 (Eu3+) nanocomposites: Optical and mechanical properties. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76(8), 1153–1161. <https://doi.org/10.2298/JSC100330094M>
- Nagaraju, G., Udayabhanu, Shivaraj, Prashanth, S. A., Shastri, M., Yathish, K. V., Anupama, C., & Rangappa, D. (2017). Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of

- Ag–ZnO nanomaterial. *Materials Research Bulletin*, 94(September), 54–63.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.05.043>
- Naghdi, S., Rhee, K. Y., Hui, D., & Park, S. J. (2018). A review of conductive metal nanomaterials as conductive, transparent, and flexible coatings, thin films, and conductive fillers: Different deposition methods and applications. *Coatings*, 8(8).
<https://doi.org/10.3390/coatings8080278>
- Nain, V., Kaur, M., Sandhu, K. S., Thory, R., & Sinhmar, A. (2020). Development, characterization, and biocompatibility of zinc oxide coupled starch nanocomposites from different botanical sources. *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.125>
- Nair, K. S., Varghese, H., Chandran, A., Hareesh, U. N. S., Chouprik, A., Spiridonov, M., & Surendran, K. P. (2022). Synthesis of KNN nanoblocks through surfactant-assisted hot injection method and fabrication of flexible piezoelectric nanogenerator based on KNN-PVDF nanocomposite. *Materials Today Communications*, 31(February), 103291. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103291>
- Narita, F., & Fox, M. (2018). A Review on Piezoelectric, Magnetostrictive, and Magnetoelectric Materials and Device Technologies for Energy Harvesting Applications. *Advanced Engineering Materials*, 20(5), 1–22.
<https://doi.org/10.1002/adem.201700743>
- Naveed Ul Haq, A., Nadhman, A., Ullah, I., Mustafa, G., Yasinzai, M., & Khan, I. (2017). Synthesis Approaches of Zinc Oxide Nanoparticles: The Dilemma of Ecotoxicity. *Journal of Nanomaterials*, 2017(Table 1). <https://doi.org/10.1155/2017/8510342>
- Nayan, M. B., Jagadish, K., Abhilash, M. R., Namratha, K., & Srikantaswamy, S. (2019). Comparative Study on the Effects of Surface Area, Conduction Band and Valence Band Positions on the Photocatalytic Activity of ZnO-MgO Heterostructures. *Journal of Water Resource and Protection*, 11(03), 357–370.
<https://doi.org/10.4236/jwarp.2019.113021>
- Nikolaidis, A. K., & Achilias, D. S. (2018). Thermal degradation kinetics and viscoelastic behavior of poly(methyl methacrylate)/ organomodified montmorillonite nanocomposites prepared via in situ bulk radical polymerization. *Polymers*, 10(5).
<https://doi.org/10.3390/polym10050491>
- Omidi, M., Fatehinya, A., Farahani, M., Akbari, Z., Shahmoradi, S., Yazdian, F., Tahriri, M., Moharamzadeh, K., Tayebi, L., & Vashaei, D. (2017). Characterization of

- biomaterials. In *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100961-1.00007-4>
- Ono, Y. (1997). Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block. *Applied Catalysis A: General*, 155(2), 133–166. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00402-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00402-4)
- Opoku, H., Nketia-Yawson, B., Shin, E. S., & Noh, Y. Y. (2017). Controlling organization of conjugated polymer films from binary solvent mixtures for high performance organic field-effect transistors. *Organic Electronics*, 41, 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.11.004>
- Outline, C. (2019). Methods for Assessing Surface Cleanliness. In *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 12* (Vol. 12). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816081-7.00003-6>
- Ouyang, J. (2018). Recent advances of intrinsically conductive polymers. *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica*, 34(11), 1211–1220. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201804095>
- Öztürk, S., Klnç, N., Taşaltın, N., & Öztürk, Z. Z. (2012). Fabrication of ZnO nanowires and nanorods. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 44(6), 1062–1065. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2011.01.015>
- Parangusan, H., Ponnamma, D., & Al-Maadeed, M. A. A. (2018). Stretchable Electrospun PVDF-HFP/Co-ZnO Nanofibers as Piezoelectric Nanogenerators. *Scientific Reports*, 8(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-19082-3>
- Parangusan, H., Ponnamma, D., & Almaadeed, M. A. A. (2018). Investigation on the effect of γ -irradiation on the dielectric and piezoelectric properties of stretchable PVDF/Fe-ZnO nanocomposites for self-powering devices. *Soft Matter*, 14(43), 8803–8813. <https://doi.org/10.1039/c8sm01655k>
- Parize, R., Garnier, J., Chaix-Pluchery, O., Verrier, C., Appert, E., & Consonni, V. (2016). Effects of Hexamethylenetetramine on the Nucleation and Radial Growth of ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(9), 5242–5250. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00479>
- Park, K. Il, Jeong, C. K., Kim, N. K., & Lee, K. J. (2016). Stretchable piezoelectric nanocomposite generator. *Nano Convergence*, 3(1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/s40580-016-0072-z>
- Park, J. S. (2010). A Review of Piezoelectric PVDF Film by Electrospinning and Its

- Applications. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 1(4). <https://doi.org/10.1088/2043-6262/1/4/043002>
- Pedroso Silva Santos, B., Rubio Arias, J. J., Elias Jorge, F., Értola Pereira de Deus Santos, R., da Silva Fernandes, B., da Silva Candido, L., Cesar de Carvalho Peres, A., Gervasoni Chaves, E., & Vieira Marques, M. de F. (2021). Preparation, characterization and permeability evaluation of poly(vinylidene fluoride) composites with ZnO particles for flexible pipelines. *Polymer Testing*, 94(January). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107064>
- Peterson, J. D., Vyazovkin, S., & Wight, C. A. (1999). Stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Macromolecular Rapid Communications*, 20(9), 480–483. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3927\(19990901\)20:9<480::aid-marc480>3.3.co;2-z](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3927(19990901)20:9<480::aid-marc480>3.3.co;2-z)
- Pigliacelli, C., D'Elcio, A., Milani, R., Terraneo, G., Resnati, G., Baldelli Bombelli, F., & Metrangolo, P. (2015). Hydrophobin-stabilized dispersions of PVDF nanoparticles in water. *Journal of Fluorine Chemistry*, 177, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.02.004>
- Porkalai, V., Sathya, B., Benny Anburaj, D., Nedunchezian, G., Joshua Gnanamuthu, S., & Meenambika, R. (2018). Photoluminescences properties of lanthanum-silver co-doped ZnO nano particles. *Modern Electronic Materials*, 4(4), 135–141. <https://doi.org/10.3897/j.moem.4.4.35063>
- Pratihari, S., Medda, S. K., Sen, S., & Devi, P. S. (2020). Tailored piezoelectric performance of self-polarized PVDF-ZnO composites by optimization of aspect ratio of ZnO nanorods. *Polymer Composites*, 41(8), 3351–3363. <https://doi.org/10.1002/pc.25624>
- Proto, A., Penhaker, M., Conforto, S., & Schmid, M. (2017). Nanogenerators for Human Body Energy Harvesting. *Trends in Biotechnology*, 35(7), 610–624. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2017.04.005>
- Rafique, S., Kasi, A. K., Kasi, J. K., Aminullah, Bokhari, M., & Shakoor, Z. (2020). Fabrication of silver-doped zinc oxide nanorods piezoelectric nanogenerator on cotton fabric to utilize and optimize the charging system. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 10, 1–12. <https://doi.org/10.1177/1847980419895741>
- Rai, P., Tripathy, S. K., Park, N. H., & Yu, Y. T. (2009). Hydrothermal synthesis, characterization and optical property of single crystal ZnO nanorods. *AIP Conference Proceedings*, 1147, 152–159. <https://doi.org/10.1063/1.3183424>

- Rao, J., Chen, Z., Zhao, D., Yin, Y., Wang, X., & Yi, F. (2019). *Recent Progress in Self-Powered Skin Sensors*. 1–19.
- Razza, S., Castro-Hermosa, S., Di Carlo, A., & Brown, T. M. (2016). Research Update: Large-area deposition, coating, printing, and processing techniques for the upscaling of perovskite solar cell technology. *APL Materials*, 4(9).
<https://doi.org/10.1063/1.4962478>
- Ren, J., Wang, C., Zhang, X., Carey, T., Chen, K., Yin, Y., & Torrisi, F. (2017). Environmentally-friendly conductive cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide. *Carbon*, 111, 622–630.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.045>
- Roji, A. M. M., Jiji, G., & Raj, A. B. T. (2017). A retrospect on the role of piezoelectric nanogenerators in the development of the green world. *RSC Advances*, 7(53), 33642–33670. <https://doi.org/10.1039/c7ra05256a>
- Rojo, M. M., Calero, O. C., Lopeandia, A. F., Rodriguez-Viejo, J., & Martín-Gonzalez, M. (2013). Review on measurement techniques of transport properties of nanowires. *Nanoscale*, 5(23), 11526–11544. <https://doi.org/10.1039/c3nr03242f>
- Rojo, M. M., Manzano, C. V., Granados, D., Osorio, M. R., Borca-Tasciuc, T., & Martín-González, M. (2015). High electrical conductivity in out of plane direction of electrodeposited Bi₂Te₃ films. *AIP Advances*, 5(8).
<https://doi.org/10.1063/1.4928863>
- Rosen, Y., Marrach, R., Gutkin, V., & Magdassi, S. (2019). Thin Copper Flakes for Conductive Inks Prepared by Decomposition of Copper Formate and Ultrafine Wet Milling. *Advanced Materials Technologies*, 4(1), 1–8.
<https://doi.org/10.1002/admt.201800426>
- Sabry, R. S., & Hussein, A. D. (2019). Nanogenerator based on nanocomposites PVDF/ZnO with different concentrations. *Materials Research Express*, 6(10), 0–9.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4296>
- Sahu, K., Choudhary, S., Singh, J., Kuriakose, S., Singhal, R., & Mohapatra, S. (2018). Facile wet chemical synthesis of ZnO nanosheets: Effects of counter ions on the morphological, structural, optical and photocatalytic properties. *Ceramics International*, 44(18), 23094–23101. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.116>
- Sayyah, S. M., El-Shafiey, Z. A., Barsoum, B. N., & Khaliel, A. B. (2004). Infrared spectroscopic studies of poly(methyl methacrylate) doped with a new sulfur-

- containing ligand and its cobalt(II) complex during γ -radiolysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(3), 1937–1950. <https://doi.org/10.1002/app.13409>
- Semmlow, J. (2012). The Fourier Transform and Power Spectrum. *Signals and Systems for Bioengineers*, 131–165. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-384982-3.00004-3>
- Shi, S., Pan, Z., Cheng, Y., Zhai, Y., Zhang, Y., Ding, X., Liu, J., Zhai, J., & Xu, J. (2022). Three-dimensional polypyrrole induced high-performance flexible piezoelectric nanogenerators for mechanical energy harvesting. *Composites Science and Technology*, 219(October 2021), 109260. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109260>
- Shrivastava, A. (2018). Plastic Properties and Testing. In *Introduction to Plastics Engineering*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-39500-7.00003-4>
- Sibeko, M. A., Saladino, M. L., Armetta, F., Spinella, A., & Luyt, A. S. (2019). Effect of preparation method on the properties of poly(methyl methacrylate)/mesoporous silica composites. *Emergent Materials*, 2(3), 363–370. <https://doi.org/10.1007/s42247-019-00057-1>
- Sin, N. D. M., Samsudin, N., Ahmad, S., Mamat, M. H., & Rusop, M. (2013). Zn-doped SnO₂ with 3D cubic structure for humidity sensor. *Procedia Engineering*, 56, 801–806. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.03.199>
- Singho, N. D., Akmal, N., Lah, C., Johan, M. R., & Ahmad, R. (2012). *FTIR Studies on Silver-Poly (Methylmethacrylate) Nanocomposites via In-Situ Polymerization Technique*. June.
- Sinha, N., Goel, S., Joseph, A. J., Yadav, H., Batra, K., Gupta, M. K., & Kumar, B. (2018). Y-doped ZnO nanosheets: Gigantic piezoelectric response for an ultra-sensitive flexible piezoelectric nanogenerator. *Ceramics International*, 44(7), 8582–8590. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.066>
- Smith, M., & Kar-Narayan, S. (2022). Piezoelectric polymers: theory, challenges and opportunities. *International Materials Reviews*, 67(1), 65–88. <https://doi.org/10.1080/09506608.2021.1915935>
- Sorayani Bafqi, M. S., Sadeghi, A. H., Latifi, M., & Bagherzadeh, R. (2021). Design and fabrication of a piezoelectric out-put evaluation system for sensitivity measurements of fibrous sensors and actuators. *Journal of Industrial Textiles*, 50(10), 1643–1659. <https://doi.org/10.1177/1528083719867443>
- Sriphan, S., & Vittayakorn, N. (2022a). Hybrid Piezoelectric-Triboelectric Nanogenerators for Flexible Electronics: A Review of Recent Advances and Perspectives. *Journal of*

- Science: Advanced Materials and Devices*, 7(3), 100461.
<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100461>
- Sriphan, S., & Vittayakorn, N. (2022b). Hybrid piezoelectric-triboelectric nanogenerators for flexible electronics: Recent advances and perspectives. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 7(3), 100461.
<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100461>
- Stassi, S., Cauda, V., Ottone, C., Chiodoni, A., Pirri, C. F., & Canavese, G. (2015). Flexible piezoelectric energy nanogenerator based on ZnO nanotubes hosted in a polycarbonate membrane. *Nano Energy*, 13, 474–481.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.03.024>
- Stoppa, M., & Chiolerio, A. (2016). Testing and evaluation of wearable electronic textiles and assessment thereof. In *Performance Testing of Textiles: Methods, Technology and Applications*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100570-5.00005-0>
- Sun, H., Luo, M., Weng, W., Cheng, K., Du, P., Shen, G., & Han, G. (2008). Room-temperature preparation of ZnO nanosheets grown on Si substrates by a seed-layer assisted solution route. *Nanotechnology*, 19(12). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/12/125603>
- Sun, M., Li, Z., Yang, C., Lv, Y., Yuan, L., Shang, C., Liang, S., Guo, B., Liu, Y., Li, Z., & Luo, D. (2021). Nanogenerator-based devices for biomedical applications. *Nano Energy*, 89(PB), 106461. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106461>
- Świerzy, A. P., Pawłowski, R., Warszyński, P., & Szczepanowicz, K. (2020). The conductive properties of ink coating based on Ni–Ag core–shell nanoparticles with the bimodal size distribution. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 12991–12999.
- Tan, K. S., Gan, W. C., Velayutham, T. S., & Majid, W. H. A. (2014). Pyroelectricity enhancement of PVDF nanocomposite thin films doped with ZnO nanoparticles. *Smart Materials and Structures*, 23(12). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/12/125006>
- Tan, W. K., Abdul Razak, K., Lockman, Z., Kawamura, G., Muto, H., & Matsuda, A. (2014). Synthesis of ZnO nanorod-nanosheet composite via facile hydrothermal method and their photocatalytic activities under visible-light irradiation. *Journal of Solid State Chemistry*, 211, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.12.026>
- Tandon, B., Blaker, J. J., & Cartmell, S. H. (2018). Piezoelectric materials as stimulatory

- biomedical materials and scaffolds for bone repair. *Acta Biomaterialia*, 73(April), 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.04.026>
- Tang, B., Cai, G., Wang, X., Xu, Z., & Yang, M. (2016). Functionalization of cotton fabrics through thermal reduction of graphene oxide. *Applied Surface Science*, 393, 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.046>
- Thakur, P., Kool, A., Hoque, N. A., Bagchi, B., Khatun, F., Biswas, P., Brahma, D., Roy, S., Banerjee, S., & Das, S. (2018a). Superior performances of in situ synthesized ZnO/PVDF thin film based self-poled piezoelectric nanogenerator and self-charged photo-power bank with high durability. *Nano Energy*, 44, 456–467. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.065>
- Thakur, P., Kool, A., Hoque, N. A., Bagchi, B., Khatun, F., Biswas, P., Brahma, D., Roy, S., Banerjee, S., & Das, S. (2018b). Superior performances of in situ synthesized ZnO/PVDF thin film based self-poled piezoelectric nanogenerator and self-charged photo-power bank with high durability. *Nano Energy*, 44, 456–467. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.065>
- Thein, M. T., Pung, S. Y., Aziz, A., & Itoh, M. (2015). Stacked ZnO nanorods synthesized by solution precipitation method and their photocatalytic activity study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 74(1), 260–271. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3646-z>
- Torreblanca González, J., García Ovejero, R., Lozano Murciego, Á., Villarrubia González, G., & De Paz, J. F. (2019). Effects of Environmental Conditions and Composition on the Electrical Properties of Textile Fabrics. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 19(23). <https://doi.org/10.3390/s19235145>
- Vinoth Pandi, D., Muthukumarasamy, N., Agilan, S., & Velauthapillai, D. (2018). CdSe quantum dots sensitized ZnO nanorods for solar cell application. *Materials Letters*, 223, 227–230. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.022>
- Wahab, R., Ansari, S. G., Kim, Y. S., Seo, H. K., Kim, G. S., Khang, G., & Shin, H. S. (2007). Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers. *Materials Research Bulletin*, 42(9), 1640–1648. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.11.035>
- Wang, A. C., Wu, C., Pisignano, D., Wang, Z. L., & Persano, L. (2018). Polymer nanogenerators: Opportunities and challenges for large-scale applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(24), 1–17. <https://doi.org/10.1002/app.45674>
- Wang, Q., Yang, D., Qiu, Y., Zhang, X., Song, W., & Hu, L. (2018). Two-dimensional ZnO

- nanosheets grown on flexible ITO-PET substrate for self-powered energy-harvesting nanodevices. *Applied Physics Letters*, 112(6). <https://doi.org/10.1063/1.5012950>
- Wang, W., & Sun, H. (2020). Effect of different forms of nano-ZnO on the properties of PVDF/ZnO hybrid membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(36), 1–14. <https://doi.org/10.1002/app.49070>
- Wang, Y. W., Shen, R., Wang, Q., & Vasquez, Y. (2018). ZnO Microstructures as Flame-Retardant Coatings on Cotton Fabrics. *ACS Omega*, 3(6), 6330–6338. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00371>
- Wang, Y., Zhu, L., & Du, C. (2021). Progress in piezoelectric nanogenerators based on pvdf composite films. *Micromachines*, 12(11). <https://doi.org/10.3390/mi12111278>
- Wang, Z. L. (2009). ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 64(3–4), 33–71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.02.001>
- Wang, Z. L., Zhu, G., Yang, Y., Wang, S., & Pan, C. (2012). Progress in nanogenerators for portable electronics. *Materials Today*, 15(12), 532–543. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(13\)70011-7](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(13)70011-7)
- Wang, Z., & Song, J. (2006). Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science*, 312(5771), 242–246. <https://doi.org/10.1126/science.1124005>
- Wei, H., Wang, H., Xia, Y., Cui, D., Shi, Y., Dong, M., Liu, C., Ding, T., Zhang, J., Ma, Y., Wang, N., Wang, Z., Sun, Y., Wei, R., & Guo, Z. (2018). An overview of lead-free piezoelectric materials and devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(46), 12446–12467. <https://doi.org/10.1039/c8tc04515a>
- Wei, S. F., Lian, J. S., & Jiang, Q. (2009). Controlling growth of ZnO rods by polyvinylpyrrolidone (PVP) and their optical properties. *Applied Surface Science*, 255(15), 6978–6984. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.023>
- Weng, L., Ju, P., Li, H., Yan, L., & Liu, L. (2017). Preparation and characterization of multi shape ZnO/PVDF composite materials. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 32(4), 958–962. <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1696-5>
- Whiter, R. A., Narayan, V., & Kar-Narayan, S. (2014). A scalable nanogenerator based on self-poled piezoelectric polymer nanowires with high energy conversion efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(18), 1–7. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400519>

- Wilson, S., & Laing, R. (2019). Fabrics and garments as sensors: A research update. In *Sensors (Switzerland)* (Vol. 19, Issue 16). <https://doi.org/10.3390/s19163570>
- Xu, B., & Cai, Z. (2008). Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification. *Applied Surface Science*, *254*(18), 5899–5904. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.160>
- Xu, L.-L., Guo, M.-X., Liu, S., & Bian, S.-W. (2015). Graphene/cotton composite fabrics as flexible electrode materials for electrochemical capacitors. *RSC Advances*, *5*(32), 25244–25249. <https://doi.org/10.1039/C4RA16063K>
- Yaghoubidoust, F., Salimi, E., Wicaksono, D. H. B., & Nur, H. (2020). Physical and electrochemical appraisal of cotton textile modified with polypyrrole and graphene/reduced graphene oxide for flexible electrode. *Journal of the Textile Institute*, *0*(0), 1–13. <https://doi.org/10.1080/00405000.2020.1835171>
- Yang, Gang, Tian, M. Z., Huang, P., Fu, Y. F., Li, Y. Q., Fu, Y. Q., Wang, X. Q., Li, Y., Hu, N., & Fu, S. Y. (2021). Flexible pressure sensor with a tunable pressure-detecting range for various human motions. *Carbon*, *173*, 736–743. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.066>
- Yang, Geng, Pang, G., Pang, Z., Gu, Y., Mantysalo, M., & Yang, H. (2019). Non-Invasive Flexible and Stretchable Wearable Sensors with Nano-Based Enhancement for Chronic Disease Care. *IEEE Reviews in Biomedical Engineering*, *12*, 34–71. <https://doi.org/10.1109/RBME.2018.2887301>
- Yang, J., Zhang, Y., Li, Y., Wang, Z., Wang, W., An, Q., & Tong, W. (2021). Piezoelectric Nanogenerators based on Graphene Oxide/PVDF Electrospun Nanofiber with Enhanced Performances by In-Situ Reduction. *Materials Today Communications*, *26*. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101629>
- Yang leng. (2008). *Characterization of Surfaces and Nanostructures Academic and Industrial Applications Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts From Structure to Surface Reactivity Characterization Techniques for Polymer Nanocomposites Basic Concepts*.
- Yang, R., Qin, Y., Li, C., Dai, L., & Wang, Z. L. (2009). Characteristics of output voltage and current of integrated nanogenerators. *Applied Physics Letters*, *94*(2), 4–6. <https://doi.org/10.1063/1.3072362>
- Yi, G. C., Wang, C., & Park, W. II. (2005). ZnO nanorods: Synthesis, characterization and applications. *Semiconductor Science and Technology*, *20*(4). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/003>

- Yi, J., Song, Y., Cao, Z., Li, C., & Xiong, C. (2021). Gram-scale Y-doped ZnO and PVDF electrospun film for piezoelectric nanogenerators. *Composites Science and Technology*, 215(August), 109011.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.109011>
- Yu, D., Zhao, J., Wang, W., Qi, J., & Hu, Y. (2019). Mono-acrylated isosorbide as a bio-based monomer for the improvement of thermal and mechanical properties of poly(methyl methacrylate). *RSC Advances*, 9(61), 35532–35538.
<https://doi.org/10.1039/c9ra07548h>
- Yu, J., Wu, W., Dai, D., Song, Y., Li, C., & Jiang, N. (2014). Crystal structure transformation and dielectric properties of polymer composites incorporating zinc oxide nanorods. *Macromolecular Research*, 22(1), 19–25.
<https://doi.org/10.1007/s13233-014-2009-x>
- Yu, Q., Weng, P., Han, L., Yin, X., Chen, Z., Hu, X., Wang, L., & Wang, H. (2019). Enhanced thermal conductivity of flexible cotton fabrics coated with reactive MWCNT nanofluid for potential application in thermal conductivity coatings and fire warning. *Cellulose*, 26(12), 7523–7535. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02592-w>
- Yue, R., Ramaraj, S. G., Liu, H., Elamaran, D., Elamaran, V., Gupta, V., Arya, S., Verma, S., Satapathi, S., hayawaka, Y., & Liu, X. (2022). A review of flexible lead-free piezoelectric energy harvester. *Journal of Alloys and Compounds*, 918, 165653.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165653>
- Zapata-Hernandez, C., Durango-Giraldo, G., Cacula, K., & Buitrago-Sierra, R. (2020). Influence of graphene oxide synthesis methods on the electrical conductivity of cotton/graphene oxide composites. *Journal of the Textile Institute*, 0(0), 1–11.
<https://doi.org/10.1080/00405000.2020.1865507>
- Zeyrek Ongun, M., Oguzlar, S., Kartal, U., Yurddaskal, M., & Cihanbegendi, O. (2021). Energy harvesting nanogenerators: Electrospun β -PVDF nanofibers accompanying ZnO NPs and ZnO@Ag NPs. *Solid State Sciences*, 122(October), 106772.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106772>
- Zhang, D., Zhang, X., Li, X., Wang, H., Sang, X., Zhu, G., & Yeung, Y. (2022). Enhanced piezoelectric performance of PVDF/BiCl₃/ZnO nanofiber-based piezoelectric nanogenerator. *European Polymer Journal*, 166(December 2021), 110956.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110956>
- Zhang, Y., Ram, M. K., Stefanakos, E. K., & Goswami, D. Y. (2012). Synthesis,

- characterization, and applications of ZnO nanowires. *Journal of Nanomaterials*, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/624520>
- Zhang, Z., Chen, Y., & Guo, J. (2019). ZnO nanorods patterned-textile using a novel hydrothermal method for sandwich structured-piezoelectric nanogenerator for human energy harvesting. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 105, 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.09.007>
- Zhao, C., Jia, C., Zhu, Y., & Zhao, T. (2021). An effective self-powered piezoelectric sensor for monitoring basketball skills. *Sensors*, 21(15). <https://doi.org/10.3390/s21155144>
- Zhao, M., Wang, Z., & Mao, S. X. (2004). *Piezoelectric Characterization of Individual Zinc Oxide Nanobelt Probed by Piezoresponse Force Microscope*.
- Zhao, Z., Dai, Y., Dou, S. X., & Liang, J. (2021). Flexible nanogenerators for wearable electronic applications based on piezoelectric materials. *Materials Today Energy*, 20, 100690. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100690>
- Zhou, X., Parida, K., Halevi, O., Liu, Y., Xiong, J., Magdassi, S., & Lee, P. S. (2020). All 3D-printed stretchable piezoelectric nanogenerator with non-protruding kirigami structure. *Nano Energy*, 72, 104676. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104676>
- Zhou, Z., Zhao, Y., & Cai, Z. (2010). Low-temperature growth of ZnO nanorods on PET fabrics with two-step hydrothermal method. *Applied Surface Science*, 256(14), 4724–4728. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.081>
- Zhu, L., Xiang, Y., Liu, Y., Geng, K., Yao, R., & Li, B. (2022). Comparison of piezoelectric responses of flexible tactile sensors based on hydrothermally-grown ZnO nanorods on ZnO seed layers with different thicknesses. *Sensors and Actuators A: Physical*, 341(April), 113552. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113552>
- Zhu, M., Shi, Q., He, T., Yi, Z., Ma, Y., Yang, B., Chen, T., & Lee, C. (2019). Self-Powered and Self-Functional Cotton Sock Using Piezoelectric and Triboelectric Hybrid Mechanism for Healthcare and Sports Monitoring. *ACS Nano*. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08329>

