



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias de la Electrónica



Licenciatura en Ingeniería en Energías Renovables

Título:

“Fabricación de Electrodo Conductores Transparentes (ECTs) Plasmónicos a Base de Nanoalambres de Plata (NAs-Ag)”

Tesis presentada por:

Alejandro Hernández Rosales

Para obtener el grado de:

Licenciado en Ingeniería en Energías Renovables

Directoras:

Dra. Dulce Natalia Castillo López

Dra. Luz del Carmen Gómez Pavón

Puebla, Pue., a 8 de mayo de 2023

Agradecimientos

Agradezco a mis asesoras de tesis, la Dra. Dulce Natalia Castillo López y la Dra. Luz del Carmen Gómez Pavón por la oportunidad que me dieron de trabajar con ellas, por su pasión de transmitir conocimiento, por su paciencia y apoyo total al realizar este trabajo. Sin ellas este trabajo no hubiera sido posible.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrados (VIEP) por el apoyo económico brindado para apoyar este proyecto de tesis.

A mi jurado revisor: Dr. Arnulfo Luis Ramos, Dr. Jesus Manuel Muñoz Pacheco y Dr. Luis Abraham Sánchez Gaspariano por sus observaciones, sugerencias y comentarios pertinentes que sumaron para el desarrollo y el término de este trabajo.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por brindarme oportunidades de desarrollarme en diferentes ámbitos, así como brindarme las herramientas necesarias. Por contar con docentes de gran calidad que me guiaron y me motivaron para concluir mi carrera profesional.

Dedicatoria

Con mucho cariño dedico este trabajo de tesis a mi familia y amigos.

A mí Madre y Padre, son el motor que me impulsa a alcanzar mis sueños, y sin duda me han brindado la confianza y el apoyo para lograr todas mis metas, es por eso que quiero agradecerles todo el esfuerzo que han hecho por mí, por su guía, su paciencia y el amor incondicional. Este logro profesional, en especial se los debo a ustedes.

De igual manera dedico este trabajo a mí abuela, no tengo las palabras suficientes para agradecerte, siempre te voy a llevar en mi corazón. Este logro también es tuyo.

A mis amigos por su ayuda y consejos.

Resumen

En el presente trabajo se realizó la síntesis de nanoalambres de plata (NAs de Ag) por el método químico poliol para la fabricación de películas de NAs de Ag/PVA (polivinilalcohol) como posibles electrodos conductores transparentes (ECTs) flexibles (esto con la intención de que sean aplicados como ECTs en celdas fotovoltaicas). Aportando así, a la investigación en el campo de la electrónica flexible y de la implementación de la Nanotecnología de materiales para la creación y/o mejoramiento de los dispositivos electrónicos en la actualidad.

Los NAs de Ag obtenidos fueron sometidos a procesos de lavados antes de su caracterización. Se realizó la caracterización óptica por espectroscopía UV-Vis para obtener el espectro de absorción de las soluciones de los NAs de Ag, una previa al proceso de lavado y otra posterior. Ambos espectros obtenidos se compararon registrando dos grandes diferencias; una, en el espectro de absorbancia de la muestra sucia (sin procesos de lavado) donde se encontró una banda de absorción a longitudes mayores a las de la resonancia del plasmón superficial localizado longitudinal y el transversal para NAs de Ag, que como se explica, esto debido a la aglomeración de nanopartículas de Ag (NPs de Ag), que cuando la muestra es lavada esta banda desaparece. La otra diferencia, es el corrimiento (14 nm) que se tiene del pico de absorción asociado a la resonancia del plasmón superficial localizado longitudinal en la muestra limpia comparada con la muestra sucia; este corrimiento, es posiblemente al cambio de la longitud de los NAs durante los procesos de lavado. Posteriormente, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) el cual, nos evidenció la presencia de NAs de Ag con tamaños promedio (histograma de tamaño de diámetros) de 77 nm y de longitudes de micrómetros. Se procedió a fabricar las películas de NAs de Ag/PVA (ECTs) con 198 μL (6 gotas), 396 μL (12gotas) y 660 μL (20 gotas) de la solución de NAs de Ag (lavada) por el método de *drop-casting*, las cuales fueron caracterizadas óptica y eléctricamente, así como pruebas de flexión. La cantidad de PVA utilizada en las películas fue la misma. Se obtuvieron los espectros de transmitancia de las películas fabricadas, registrando un máximo de transmitancia del 80% para la película con 6 gotas de NAs de Ag, donde la transmitancia disminuyó al aumentar el número de la solución de los NAs de Ag; contrario a la resistencia de cuadro de las películas, donde se obtuvo un valor máximo de resistencia de 25 omhs para la película con mayor transmitancia (6 gotas), donde al aumentar la solución de NAs disminuye la resistencia de cuadro hasta los 18 ohms.

Índice general

Índice de figuras	8
CAPÍTULO 1.....	11
Introducción y Marco Teórico	11
Introducción	11
Justificación	12
Objetivo general.....	13
Objetivos específicos.....	13
1. Marco teórico.....	13
1.1. Nanotecnología y nanoestructuras	13
1.1.1. Clasificación de las nanoestructuras	14
1.1.2. Nanomateriales metálicos.....	15
1.1.3. Nanoalambres de Plata (NAs de Ag)	16
1.1.4. Síntesis de Nanomateriales	17
1.1.5. Aplicaciones.....	18
1.2. Electroodos Conductores Transparentes (ECTs)	20
1.2.1. Características más importantes en los ECTs.....	20
1.2.2. Aplicaciones.....	20
1.2.2.1. Celdas fotovoltaicas	20
CAPÍTULO 2.....	22
Desarrollo Experimental y Caracterización	22
2.1. Síntesis de NAs de Plata	22
Proceso de lavado de la solución obtenida.....	25
2.2. Fabricación de las películas NAs-Ag/polimero (ECTs)	26
2.3. Caracterización.....	28
Espectrofotómetro UV-Vis	28
Microscópio Electrónico de Barrido (SEM)	30
CAPÍTULO 3.....	32
Resultados y discusión	32
CAPÍTULO 4.....	40
Conclusiones	40

Trabajo futuro	42
Referencias	43

Índice de figuras

Figura 1. Representación esquemática de nanomateriales cerodimensionales (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) y tridimensional (3D) [6].	15
Figura 2. Fenómeno del Plasmón Superficial de una nanoestructura 0D y 1D Metálica [8].	16
Figura 3. Imagen SEM de nanoalambres de Plata [10].	17
Figura 4. Mecanismos de síntesis de nanomateriales [6].	17
Figura 5. La nanotecnología y sus áreas de investigación [18].	19
Figura 6. Principales elementos básicos de una celda fotovoltaica.	21
Figura 7. (a) 100 mg de PVP. (b) 60 mg de Cloruro de Sodio.	23
Figura 8. (a) Matraz de 3 bocas con PVP bajo agitación constante. (b) Viales con Nitrato de Plata y Cloruro de Sodio bajo agitación constante.	23
Figura 9. (a) Matraz de 3 bocas en el soporte universal, con un termómetro en una de sus bocas. (b) Matraz de 3 bocas sumergido en el aceite a 180° C.	24
Figura 10. (a) Agregando por método de goteo la solución homogénea de Nitrato de Plata. (b) Se inició la reacción y se dejó por 1 hora. En la imagen ya se observa un cambio de color en la solución.	25
Figura 11. Solución obtenida después de 1 hora de reacción.	25
Figura 12. (a) Agregando acetona a la solución para proceder al primer lavado. (b). Nanoalambres en la superficie de la solución reposada.	26
Figura 13. Viales con la solución de NAs de Ag sometida a 4 procesos de lavado.	26
Figura 14. Material utilizado para la fabricación de películas polímero.	27
Figura 15. (a) Películas secándose en la parrilla magnética a 25° C. (b) Películas secas sobre la parrilla magnética.	27
Figura 16. Electrodo Conductores Transparentes obtenidos con 6 gotas de solución de NAs de Ag.	28
Figura 17. Partes básicas de un espectrofotómetro de absorción [28].	29
Figura 18. Espectrofotómetro Cary 5000.	29
Figura 19. Llenando las celdas de cuarzo en la caracterización UV-Vis.	30
Figura 20. Esquema de un equipo SEM [30].	31

Figura 21. (a) Espectro de absorción de la muestra sucia. (b) Espectro de absorción de la muestra limpia.....	32
Figura 22. (a) Comparación de Espectros de absorbancia. (b). Posible fractura de los NAs-Ag en el proceso de Lavado.	34
Figura 23. Resonancia del Plasmón Superficial Longitudinal y Transversal de los NAs-Ag.....	34
Figura 24. (a) Imagen SEM de la solución de NAs de Ag sucia. (b) Imagen SEM de la solución de NAs de Ag limpia.....	35
Figura 25. Histograma de diámetro de NAs de Ag.....	36
Figura 26. Esquema de crecimiento de los NAs-Ag.....	36
Figura 27. Espectro de transmitancia de los electrodos conductores.	37
Figura 28. Gráficas transmitancia y resistencia/cu con respecto al número de gotas de NAs-Ag....	38
Figura 29. Espectro electromagnético de emisión solar (curva en color negro) y de los NAs de Ag (curva en color rojo). Imagen insertada de la muestra con mayor transmitancia (80 %).	39
Figura 30. Resistencia & número de flexiones.	39

CAPÍTULO 1

Introducción y Marco Teórico

Introducción

En los últimos años el estudio de nanoestructuras metálicas con propiedades plasmónicas ha ido en aumento debido a sus potenciales y prometedoras aplicaciones en diversos campos de la tecnología que van desde la optoelectrónica hasta la medicina [1-3]. Las nanoestructuras (NEs) utilizadas en estos campos son nanopartículas, nanoalambres, nanorodillos, nanopelículas y nanocompositos. Los nanoalambres (NAs) metálicos son de especial interés en este trabajo, debido a sus características morfológicas y naturaleza metálica que confieren características importantes para la aplicación en diversos campos, siendo unos de los más importantes la optoelectrónica, puntualmente como electrodos conductores transparentes plasmónicos. Los electrodos conductores transparentes (ECTs) son parte importante de los dispositivos fotovoltaicos y de muchos otros dispositivos optoelectrónicos como diodos emisores de luz, pantallas táctiles, ventanas inteligentes y pantallas de cristal líquido [4-6]. Los materiales utilizados principalmente para fabricación los ECTs han sido los óxidos metálicos (de Ti, Zn, In y Sn) conductores transparentes [7,8], aunque la baja disponibilidad de estos elementos y las altas exigencias impuestas por las condiciones de fabricación conducen a precios elevados para estos ECTs. Además, la fragilidad de estos materiales limita su aplicación como dispositivos flexibles, los cuales son de alta demanda actual en las industrias optoelectrónicas. Por lo que se ha comenzado con el estudio y aplicación de nuevos materiales en la fabricación de ECTs como polímeros conductivos, nanotubos de carbono, grafeno y nanoalambres metálicos [9,10]. A pesar de la amplia variedad de materiales utilizados, pocos son los que pueden llegar a cumplir con los requisitos de producción industrial, transmitancia alrededor del 90% y resistencia de cuadro $< 100 \Omega/\text{cu}$ [11]. Trabajos recientes han demostrado que ECTs fabricados con NAs metálicos por ejemplo de oro (Au) y plata (Ag) son una buena opción para estas aplicaciones. Los NAs de Ag son el material más estudiado para fabricar ECTs, debido a la transparencia óptica, mejor conductividad eléctrica y flexibilidad mecánica [12-14]. Esta última característica hace que se puedan fabricar no sólo películas de ECTs funcionales, sino que además sean flexibles. En cuanto a la síntesis de los NAs los más usuales son los métodos químicos como la reducción de sales metálicas, el método poliol, el

asistido por plantillas [15,16], seguido por su depósito en diferentes sustratos [17-19] utilizando métodos como el rocío electrostático, depósito no electrolítico, depósito por inmersión, rocío pirolítico, etc. [20,21]. Siendo los métodos químicos los más utilizados para la síntesis de nanomateriales funcionales debido a su versatilidad y costo [22].

Una ventaja más que tienen los NAs de Ag como posibles ECTs, debido a la absorción de la luz en la región del cercano ultravioleta (transparencia en el visible), fenómeno que ocurre por la resonancia del plasmón superficial localizado (RPSL), es que podrían modificar o aumentar la absorción de un material solar en una celda fotovoltaica, sin cambiar su composición, debido a su capacidad de absorber (atrapar la luz incidente) y esparcir la luz incidente, por lo que ECTs fabricados a base de NAs de Ag son una buena opción de estudio para ser aplicados en celdas fotovoltaicas y mejorar la eficiencia de estos dispositivos.

Justificación

En la actualidad el desarrollo económico de un país está relacionado de manera directa con su progreso en investigación tecnológica y generación de energía, investigaciones que se desarrollan alrededor diversos campos. Un campo emergente y que ha llamado la atención en los últimos años es la nanotecnología, esto debido a sus prometedoras aplicaciones, en particular en la generación de energías a partir de fuentes renovables, siendo las celdas fotovoltaicas uno de los dispositivos más estudiados. La nanotecnología ha realizado numerosos esfuerzos en mejorar la eficiencia en celdas fotovoltaicas, siendo los ECTs un elemento clave en la eficiencia de una celda. Los ECTs en la actualidad son componentes muy usados en diversos dispositivos electrónicos, como por ejemplo pantallas, celdas fotovoltaicas, teléfonos inteligentes, etc. El material más utilizado para la fabricación de ECTs en las aplicaciones ya mencionadas es un óxido conductor transparente (ITO). La obtención de este material es costosa y la exposición prolongada a este material puede ser dañina al ser humano. Además de que estos materiales poseen poca o ninguna flexibilidad mecánica haciendo que sus aplicaciones sean limitadas. Por tal motivo, se requiere encontrar y estudiar nuevos materiales que sean una propuesta como ECTs, que no sólo apunten al aumento de la eficiencia en una celda fotovoltaica, sino que también confieran cierta flexibilidad mecánica, siendo los nanomateriales una buena opción en la fabricación de ECTs.

Por lo anterior, este trabajo de tesis pretende estudiar y fabricar películas a base de NAs de Ag/polímero, comenzando con la síntesis de NAs de Ag por el método químico poliol, y con el

propósito de que las películas obtenidas (NAs/polímero) en un futuro puedan ser aplicadas como ECTs flexibles en celdas fotovoltaicas.

Objetivo general

Sintetizar nanoalambres de plata por el método químico poliol para la fabricación de electrodos conductores transparentes flexibles.

Objetivos específicos

- Investigar acerca del estado del arte del tema de tesis (nanotecnología y nanoestructuras).
- Sintetizar nanoalambres de plata.
- Caracterizar ópticamente por espectroscopía UV-Vis los nanoalambres de plata.
- Caracterizar morfológicamente por microscopia electrónica de barrido los nanoalambres de plata.
- Fabricar las películas de polímero con nanoalambres de Ag (NAs de Ag/polímero) para ECTs.
- Caracterizar ópticamente por espectroscopía UV-Vis las películas NAs de Ag/Polímero para ECTs.
- Caracterizar eléctricamente (resistencia) por el método de dos puntas las películas NAs de Ag/polímero para ECTs.

1. Marco teórico

1.1. Nanotecnología y nanoestructuras

El prefijo nano hace referencia a una escala de la orden milmillonésima del sistema métrico (1×10^{-9} m), por consiguiente la nanotecnología es la ciencia que estudia las estructuras o también llamadas nanoestructuras, materia que se encuentra en el orden nanométrico que comprende de 1 a 100 nanómetros [1]. Así también, la nanotecnología comprende la síntesis y la aplicación de los nanomateriales.

El físico Richard Feynman fue el primero en introducir ideas básicas sobre nanotecnología, en su conferencia: “Hay muchísimo espacio en el fondo”, la cual se llevó a cabo en la reunión anual de la

Sociedad Americana de Física en 1959, aludió: “La mayoría de las células son diminutas, pero están muy activas, fabrican sustancias, se mueven, se contorsionan y hacen multitud de cosas maravillosas, todo ello a pequeña escala. También almacenan información. Consideremos la posibilidad de que nosotros también pudiéramos fabricar entes tan pequeños que hicieran lo que quisiéramos, que pudiéramos fabricar un objeto que maniobrara a ese nivel” [2].

En 1974 el científico japonés Norio Taniguchi introduce por primera vez la palabra: Nanotecnología, lo hizo para denominar lo que él llamaba una técnica de producción que implica ciertos procesos específicos para lograr una separación, consolidación y deformación de los materiales usando una única molécula o átomo. Sin embargo, no fue hasta los años 80 en los que la nanotecnología empezó su auge, esto por la aparición del microscopio de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés) en 1981 el cual fue desarrollado por los físicos: Gerd Binnig y Heinrich Rohrer. Esta invención permitió que en 1986 los físicos: Binnig, Calvin Quate y Christoph Gerber. Desarrollaran el equipo que permitiría el auge definitivo de la nanotecnología: el microscopio de fuerza atómica. [3].

En la actualidad la nanotecnología es una ciencia multidisciplinaria. La investigación de esta ha cosechado una alta concentración de inversión, innovación y entusiasmo en todo el mundo. De esta manera, la industria de la nanotecnología propone un nuevo renacimiento económico, cultural, social y ambiental construido sobre las ventajas que ofrece en términos de uso y mejora de materiales, desarrollo sostenible y aplicaciones en diversas ramas de investigación y de desarrollo tecnológico [4]. El interés de los nanomateriales radica en sus nuevas o diferentes propiedades físicas y químicas que su contraparte de bulto o a nivel macroscópico. Exhibiendo entonces, nuevas propiedades magnéticas, eléctricas, mecánica y ópticas en comparación con su contraparte de bulto. Esto se debe a fenómenos como el confinamiento cuántico de sus portadores de carga, al aumento de la razón de área a volumen, a la reducción de defectos y a la resonancia del plasmón superficial en el visible, fenómenos relacionados a la reducción del espacio por el cual los electrones se mueven.

1.1.1. Clasificación de las nanoestructuras

Una clasificación importante en la nanotecnología es de acuerdo con las dimensiones de los nanomateriales (Figura 1), esto debido a que sus propiedades cambian dependiendo de la dimensión del nanomaterial, sin importar que sea de la misma naturaleza. De acuerdo a sus dimensiones los nanomateriales se dividen en 4 tipos [6]:

- Cero dimensión (0D). Todas las dimensiones se encuentran dentro de la escala nanométrica.
- Una dimensión (1D). Una de sus 3 dimensiones se encuentra fuera de la escala nanométrica.
- Dos dimensiones (2D). Solo una de sus 3 dimensiones se encuentra en la escala nanométrica.
- Tres dimensiones (3D). Son materiales que sus dimensiones se encuentran en la escala de orden de los micrómetros o macroscópica. Sin embargo, están compuestos por su totalidad de materiales nanométricos (materiales nanoestructurados) o en él tienen inmersos nanomateriales (nanocompositos), lo que permite que estos mantengan las características de un nanomaterial.

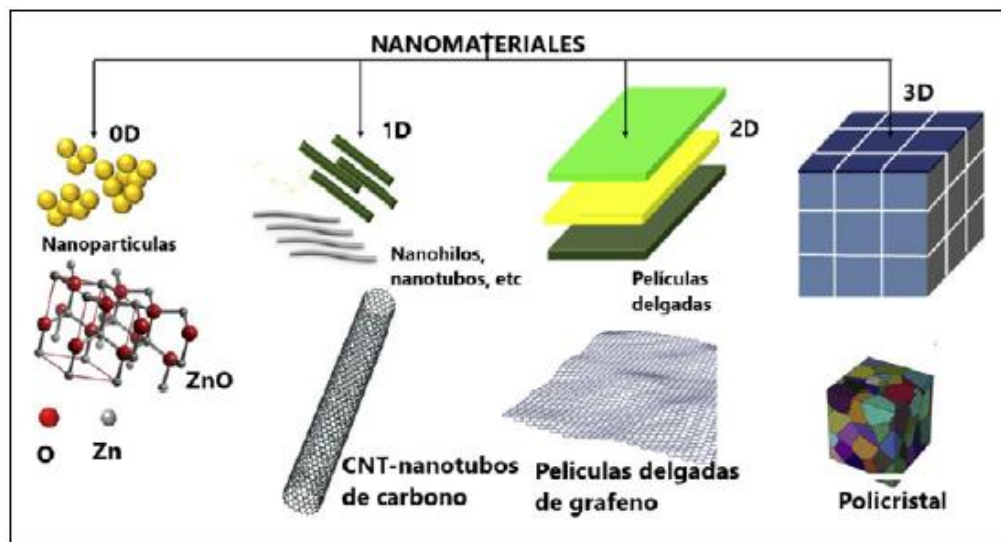


Figura 1. Representación esquemática de nanomateriales cerodimensionales (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) y tridimensional (3D) [6].

1.1.2. Nanomateriales metálicos

Las nanoestructuras metálicas han ganado poco a poco más importancia y relevancia, ya que sus aplicaciones son muy diversas y con resultados eficientes, así como su síntesis que es relativamente más sencilla. Los nanomateriales metálicos más usados son de materiales como el Oro (Au), plata (Ag) y cobre (Cu).

Se sabe que estos nanomateriales exhiben propiedades a las de bulto diferente, como por ejemplo el cambio en su temperatura de fusión, ya que el platino tiene un punto de fusión de 1773°C de bulto, mientras que las nanopartículas de platino tienen un punto de fusión que decae a 600°C, así también ocurren con otros nanomateriales metálicos. Otro fenómeno importante que presentan este tipo de nanoestructuras es la absorción óptica en el espectro del visible debido a la resonancia

del plasmón superficial (RPS) [7] que llega a ser diferente en los nanomateriales, de hecho, esta es una de las propiedades ópticas más estudiadas en los nanomateriales metálicos para aplicaciones en el campo de la medicina y óptica.

La absorción óptica de los nanomateriales metálicos debido a la resonancia del plasmón superficial localizado (RPSL) ocurre en la región del visible, situación por la que podemos estudiar y analizar dicho fenómeno. La resonancia del plasmón superficial no es más que el acoplamiento o resonancia que ocurre cuando la frecuencia de la luz incidente y la frecuencia del plasmón superficial (Figura 2) del nanomaterial son iguales o cercanas. Además, si esto ocurre, la intensidad del campo eléctrico cercano (campo eléctrico alrededor del nanomaterial) aumenta. Las dimensiones de las nanoestructuras más exploradas debido a estos fenómenos son las 0D y 1D de Au y Ag. Siendo los nanomateriales metálicos 1D los explorados y estudiados para aplicaciones optoelectrónicas como ECTs.

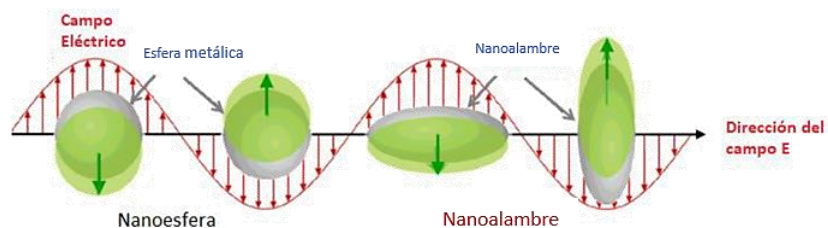


Figura 2. Fenómeno del Plasmón Superficial de una nanoestructura 0D y 1D Metálica [8].

1.1.3. Nanoalambres de Plata (NAs de Ag)

Los NAs de Ag son nanomateriales 1D (Figura 3) estudiados por sus potenciales aplicaciones en diferentes campos tecnológicos, debido a sus características más importantes como su alta conductividad eléctrica, siendo este el mejor conductor eléctrico, a su alta transparencia óptica en la región del visible y una flexibilidad mecánica que su contraparte de bulto [9]. Características que le permiten ser de los mejores candidatos para aplicaciones como ECTs, frente a materiales como los nanotubos de carbono, grafeno y polímeros conductivos que son nuevos materiales también explorados para esta misma aplicación. Las características de una alta transparencia en la región visible y una buena flexibilidad mecánica están directamente relacionadas con la forma y el tamaño de estos nanomateriales.

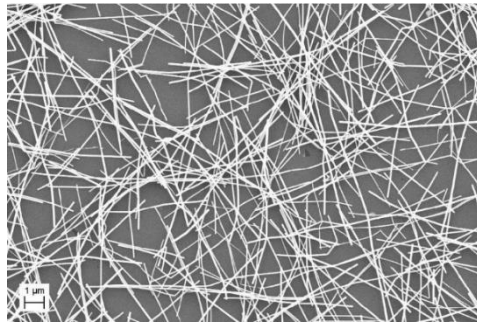


Figura 3. Imagen SEM de nanoalambres de Plata [10].

A pesar de que este material es una muy buena opción para estas aplicaciones, cuentan con ciertas desventajas, por ejemplo: inestabilidad frente a la oxidación y humedad, por la misma naturaleza de la Ag, así como una deficiente adhesión a los sustratos y posible calentamiento debido al efecto Joule.

1.1.4. Síntesis de Nanomateriales

La síntesis de los nanomateriales sin importar su naturaleza parte de dos métodos (Figura 4): de arriba hacia abajo (Top-Down) o de abajo hacia arriba (Bottom-up), los cuales se explican a continuación [11]:

- Top-Down: Consiste en su mayoría de métodos físicos, en donde los nanomateriales se fabrican a partir de materiales de mayor tamaño.
- Bottom-Up: Consiste en métodos químicos en su mayoría, en donde los nanomateriales se fabrican a partir de bloques de construcción más pequeños (átomos o iones).

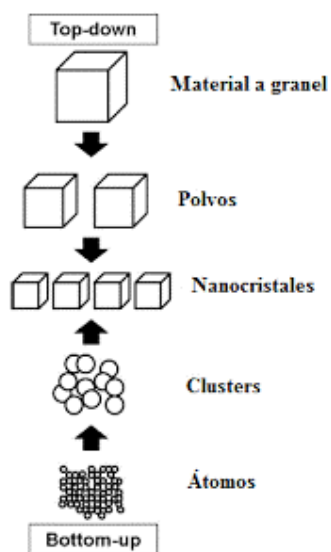


Figura 4. Mecanismos de síntesis de nanomateriales [6].

En la actualidad los métodos químicos son los más utilizados, ya que estos nos permiten modificar parámetros que ayudan a controlar el tamaño o morfología de los nanomateriales. Ejemplos de algunos métodos de síntesis químicas son: el Proceso de doble anodización electrolítica que consisten en la pasivación o formación de una capa de óxido en la superficie de ciertos materiales, mediante procesos electrolíticos utilizados para incrementar el espesor de la capa natural de óxido, bajo condiciones controladas de temperatura, voltaje, composición y pH del electrolito [12], otro método es el hidrotérmal que se lleva a cabo con reacciones heterogéneas en un medio acuoso por encima de 100°C y 1 bar, donde los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes muy poco solubles en condiciones habituales [13]. También se encuentra el método coloidal que consiste en el crecimiento de nanopartículas en un medio líquido que contiene reactivos precursores del metal (sal metálica), reactivos de reducción (agentes reductores), reactivos de estabilización (agentes estabilizadores) y algunos otros químicos para promover y controlar las reacciones de reducción, la nucleación inicial y el posterior crecimiento o agregación de los núcleos; el solvente puede ser agua o algún solvente orgánico [14]. El método Poliol, que es el que se utilizará en este trabajo, es un método para sintetizar nanomateriales 0D y 1D de diferentes metales. Consiste en un compuesto metálico inorgánico o sal como precursor, el cual es dispersado en un líquido poliol, éste cumple con dos acciones en el proceso de síntesis: como un solvente y un agente reductor. Este método necesita de altas temperaturas (alrededor 170 °C) [15]. Así también ocupa de un estabilizador, el más utilizado es el Polivinilpirrolidona (PVP), haciendo la función del agente estabilizador de los nanoalambres de plata [16]. En el presente trabajo, es de especial interés la síntesis química denominada Poliol, ya que es el método que se utilizó para sintetizar los NAs de Ag, debido a su relativo bajo costo, las estructuras obtenidas son de buena calidad y más que nada se tiene una mayor facilidad en la producción en masa que cualquier otra síntesis.

1.1.5. Aplicaciones

Como se ha mencionado, la nanotecnología es una ciencia multidisciplinaria que puede ser aplicada a diversos campos tecnológicos (Figura 5). En medicina, por ejemplo, las NPs de óxido de hierro son utilizadas en terapias contra el cáncer. Estas nanopartículas de hierro super paramagnéticas se implantan en el cuerpo para que identifiquen las células trasplantadas, logrando obtener un seguimiento mucho más preciso y rápido durante el proceso de recuperación del paciente [17]. Con la introducción de la nano iónica, el cual es acuñado por los conductores iónicos que muestran una

conducción iónica diferente en la interfaz electrolítica, donde son nanocompositos investigados para la fabricación de baterías más eficientes. Han demostrado un mejoramiento significativo en la conductividad del electrolito, pero no solo eso, también estos nuevos materiales presentan una gran flexibilidad y fácil integración en los sistemas de las baterías [18]. Uno de los dispositivos optoelectrónicos más prometedores en la industria de la electrónica son las pantallas de puntos cuánticos (QLED, por sus siglas en inglés). Los materiales con los que se hacen estas pantallas cuentan con un costo menor de fabricación, mejores colores, una vida útil más larga y por supuesto que un consumo de energía menor [19]. En la industria textil se han desarrollado recubrimientos super hidrofóbicos, transparentes y resistentes a la adherencia a base de nanopartículas de óxido de silicio [20]. Los nanomateriales metálicos cuentan con aplicaciones altamente prometedoras, en el campo de la nanomedicina, por ejemplo, en la entrega dirigida de medicamentos donde son contenidas en NPs que son dirigidas a través de un campo magnético o eléctrico externo [21]. Las NPs metálicas son estudiadas en aplicaciones como biosensores o degradadores químicos, con una detección mejorada, especialmente como sensores electroquímicos y biológicos. Esto se logra por los atributos únicos de estos materiales como su mayor área a volumen, actividad catalítica, RPSL y mejor transferencia de masa aumentada. Logrando límites de detección más bajos o la degradación más rápida de ciertos contaminantes [22].

Figura 5. La nanotecnología y sus áreas de investigación [18].

En el ámbito de eficiencia energética se están fabricando materiales compuestos de nanobarras de seleniuro de cadmio en una matriz, para crear una especie de capa absorbente de radiación electromagnética. Obteniendo un dispositivo fotovoltaico el cual tiene por nombre Celda solar de heterouniones híbridas [19]. Los nanomateriales 1D metálicos, en especial las de Ag son estudiados y sintetizados para su aplicación como ECTs debido a características ya mencionadas.

1.2. Electrodo Conductores Transparentes (ECTs)

Los electrodos conductores transparentes (ECTs) son dispositivos electrónicos que tienen la capacidad de conducir luz y electricidad al mismo tiempo, por lo que sus aplicaciones pueden ser evaluadas en el ámbito electrónico, optoelectrónico y fotovoltaico.

1.2.1. Características más importantes en los ECTs

Los electrodos conductores transparentes comerciales en la actualidad están fabricados en su mayoría por diferentes Óxidos Conductores Transparentes (por sus siglas en inglés: TCO), como el Óxido de Zinc dopado con Aluminio (por sus siglas en inglés: AZO), óxido de estaño dopado con flúor (Por sus siglas en inglés: FTO) y el material más usado en la actualidad para su fabricación el Óxido de Indio-Estaño (por sus siglas en inglés: ITO). Existen requisitos que se buscan en la fabricación de ECTs con nuevos materiales que realmente es establecido por el ITO, material semiconductor más utilizado en la actualidad como ECT, estos requisitos son una alta transmitancia (alrededor de 90%) y una baja resistencia de hoja ($< 100 \Omega/\text{cu}$) [23].

1.2.2. Aplicaciones

Estos dispositivos tienen aplicaciones muy diversas. El uso de los dispositivos electrónicos que necesitan implementar los ECTs presenta un crecimiento acelerado en el mundo actual. Ejemplos de estos dispositivos son pantallas táctiles en tabletas o teléfonos celulares, dispositivos emisores de luz y celdas fotovoltaicas.

1.2.2.1. Celdas fotovoltaicas

Las celdas fotovoltaicas son dispositivos que convierten la radiación solar incidente en energía eléctrica. El silicio cristalino es el material más usado para la fabricación de las celdas. Los elementos principales de una celda fotovoltaica básica (Figura 6) son los siguientes: un semiconductor tipo N el cual es el que está impurificado con impurezas "donadoras", que son impurezas pentavalentes. Un semiconductor tipo P que está impurificado con impurezas "aceptoras", que son impurezas trivalentes y de dos electrodos conductores (uno negativo y el otro positivo) [24].

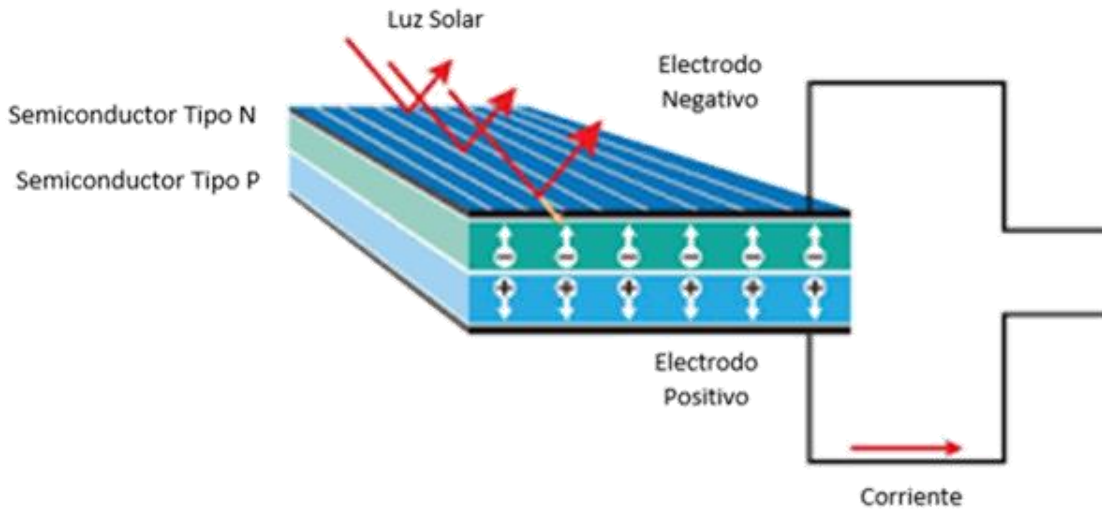


Figura 6. Principales elementos básicos de una celda fotovoltaica.

Para las celdas solares es de vital importancia que uno de los electrodos (el que tiene contacto directo con la radiación solar) sea altamente transparente. Esto con la finalidad de que la radiación que incide sobre la superficie sea lo más aprovechada.

Existen propuestas donde estos electrodos pueden ser sustituidos por metales evaporados, por ejemplo, el oro (Au). Se pueden usar láminas de entre 15 y 20 nanómetros, sin embargo, existen problemas con la resistencia que presentan estos materiales en esos grosores. Resultando en cambios en la celda solar, así como el mínimo cambio de grosor en los dispositivos pueden resultar en cambios muy importantes en el comportamiento de la celda [25].

Como se mencionó anteriormente el material más utilizado para la fabricación de estos electrodos conductores es el ITO. Es un material que presenta una muy alta transparencia óptica y resistencias muy bajas. El grosor más común de las láminas de ITO para el uso en las celdas fotovoltaicas es de 100 nanómetros [26].

CAPÍTULO 2

Desarrollo Experimental y Caracterización

En este capítulo se describe la metodología experimental que se realizó para la síntesis de los NAs de Ag y la fabricación de las películas de NAs de Ag/polímero como un posible ECTs enfocados a celdas fotovoltaicas. Así también, se describen las caracterizaciones ópticas, morfológicas y eléctricas realizadas.

2.1. Síntesis de NAs de Plata

El método utilizado para la obtención de los NAs de Ag fue el método químico Poliol, que como se mencionó anteriormente, es un método relativamente de bajo costo, las estructuras obtenidas son de buena calidad (referida a cristalinidad del material) y más que nada se tiene una mayor facilidad en la producción en masa que cualquier otra síntesis. Básicamente este método consiste en reducir una sal inorgánica por un líquido poliol a una temperatura elevada (alrededor de 170 °C). En este método se utiliza un precursor metálico, un poliol que realiza una doble función como disolvente y como el agente reductor, y un agente estabilizador. Es muy importante ser lo más estequiométricos posibles al pesar los reactivos a utilizar, así como medir la temperatura y el tiempo mientras se realiza la síntesis de los nanoalambres de plata, ya que estos dos son cruciales para obtener el nanomaterial. En la actualidad diversas investigaciones han conseguido obtener los parámetros adecuados para el crecimiento de nanoalambres de plata de manera eficiente, aunque cabe señalar que cualquier variación de algún parámetro es crucial en la síntesis.

En nuestro caso, para la síntesis de NAs, se utilizó como precursor el nitrato de Ag, el etilenglicol como disolvente y reductor, y el polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizador. El proceso de síntesis realizado se describe a continuación:

- Todo material utilizado en la síntesis fue lavado previamente, con agua y jabón, después con agua desionizada y por último con etanol.
- En un contenedor de aluminio se vertió aceite vegetal (de cocina) y se colocó en una parrilla magnética, ajustando la temperatura inicial a 80°C, esto con la intención de que el aceite alcance una temperatura de 170°C, ya que es la temperatura necesaria para que se lleve a cabo la formación de NAs. Se incrementó la temperatura de la parrilla poco a poco hasta llegar a los

170°C. En todo momento del proceso se monitoreó la temperatura con un termómetro de mercurio que se encontraba dentro del aceite.

- En una balanza analítica digital se pesaron uno a uno todos los reactivos a ocupar. Se pesó 100 mg de PVP (Figura 7a) que fue colocado en un matraz aforado de 100 ml de tres bocas, donde también se agregó 20 ml de etilenglicol y un agitador magnético. Se procedió a sellar las 3 bocas del matraz para llevarlo a una agitación constante de 600 rpm por 30 minutos aproximadamente (Figura 8a).

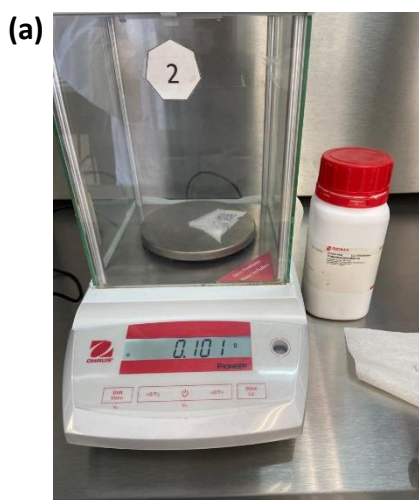


Figura 7. (a) 100 mg de PVP. (b) 60 mg de Cloruro de Sodio.

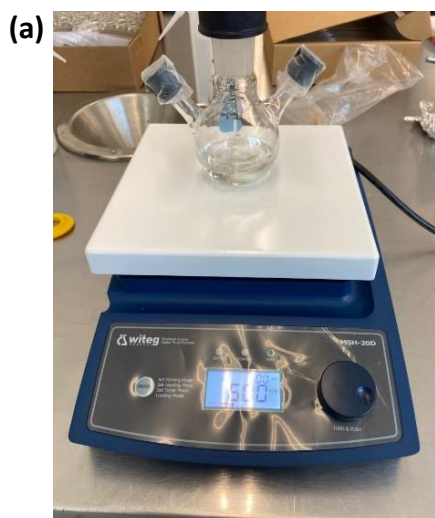


Figura 8. (a) Matraz de 3 bocas con PVP bajo agitación constante. (b) Viales con Nitrato de Plata y Cloruro de Sodio bajo agitación constante.

- Mientras el PVP y el etilenglicol se diluyen en el matraz, se procedió a pesar 60 mg de cloruro de sodio (Figura 7b), así como 90 mg de nitrato de plata (AgNO_3). Cada reactivo se vació en un vial de vidrio, donde después se les agregaron 5 ml de etilenglicol. Se colocaron ambos frascos en la parrilla magnética para someterlos a una agitación constante de 600 rpm aproximadamente 30 minutos (Figura 8b).

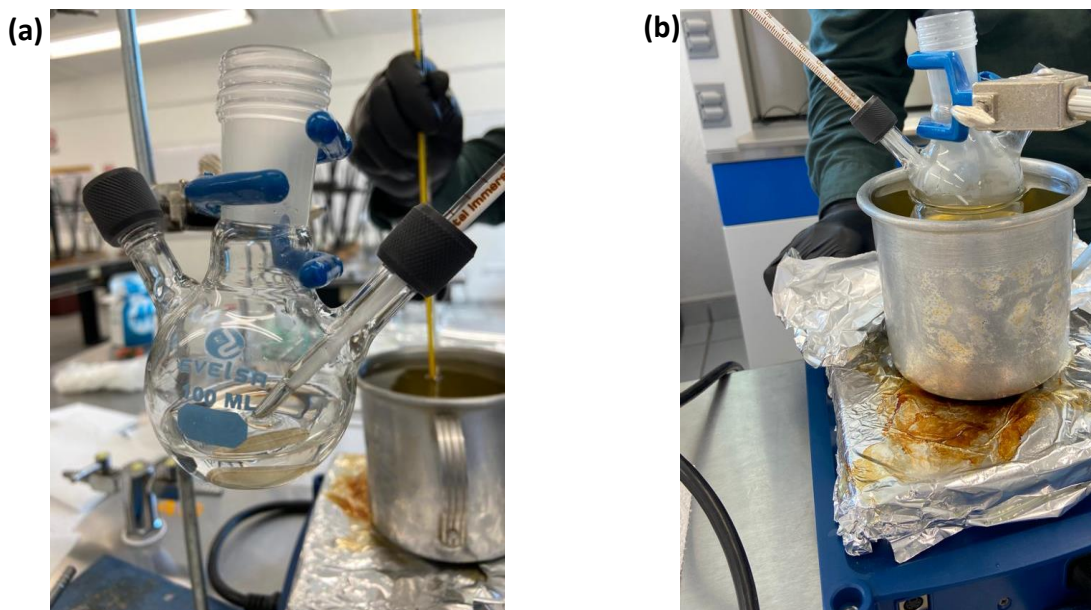


Figura 9. (a) Matraz de 3 bocas en el soporte universal, con un termómetro en una de sus bocas. (b) Matraz de 3 bocas sumergido en el aceite a 180°C .

- Una vez que las 3 soluciones estaban diluidas homogéneamente (soluciones en el matraz y en los dos viales), se inició con el proceso de mezclado. En el matraz de 3 bocas (sostenido por un soporte universal) donde se encuentra la solución de PVP, se le introduce un termómetro por una de sus bocas laterales para monitorear la temperatura de la solución (Figura 9a). Logrando que el aceite se encuentre en la temperatura deseada, se procedió a sumergir el matraz en éste, procurando que la solución del matraz estuviera cubierta totalmente por el aceite (Figura 9b).
- Ya que la solución del matraz se encontró a 170°C , se destapó el tapón principal y se le agregó 0.4 ml de la solución salina preparada anteriormente. Después se le añadió la solución con el nitrato de plata, ambos por el método de goteo (Figura 10a).
- Se cerró por completo el matraz y se comenzó a tomar el tiempo monitoreando en todo momento la temperatura, el cual fue de una hora. Mientras pasó el tiempo, la solución llegó a cambiar de color (Figura 10b).

- Al paso de una hora completa de síntesis, se retira el matraz del aceite quitándole el termómetro y dejando enfriar. Obteniendo una solución final de color gris (Figura 11).

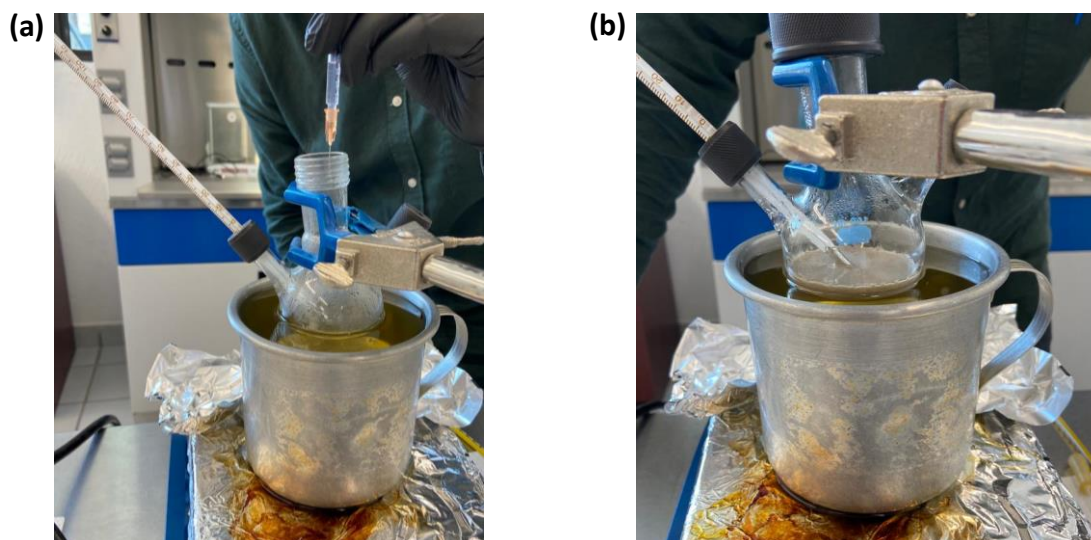


Figura 10. (a) Agregando por método de goteo la solución homogénea de Nitrato de Plata. (b) Se inició la reacción y se dejó por 1 hora. En la imagen ya se observa un cambio de color en la solución.

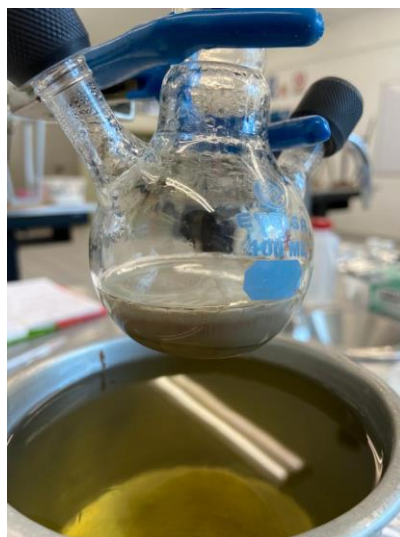


Figura 11. Solución obtenida después de 1 hora de reacción.

Proceso de lavado de la solución obtenida

Al finalizar la síntesis se enfría rápidamente la solución y se procede a vaciarse en un vaso de precipitado de 1000 ml, donde se le agregó acetona en una cantidad de 4:1 (Figura 12a). Se deja reposar y se observa la precipitación de los NAs de Ag obtenidos (Figura 12b) que con una pipeta se retira el sobrenadante, y el material precipitado (NAs de Ag) se deja en el vaso de precipitado.

Se repitió este mismo proceso de lavado 4 veces. El material obtenido se disuelve con un poco de acetona y se vacía en frascos para almacenarlo (Figura 13). Finalmente, el proceso de síntesis y lavado concluye.

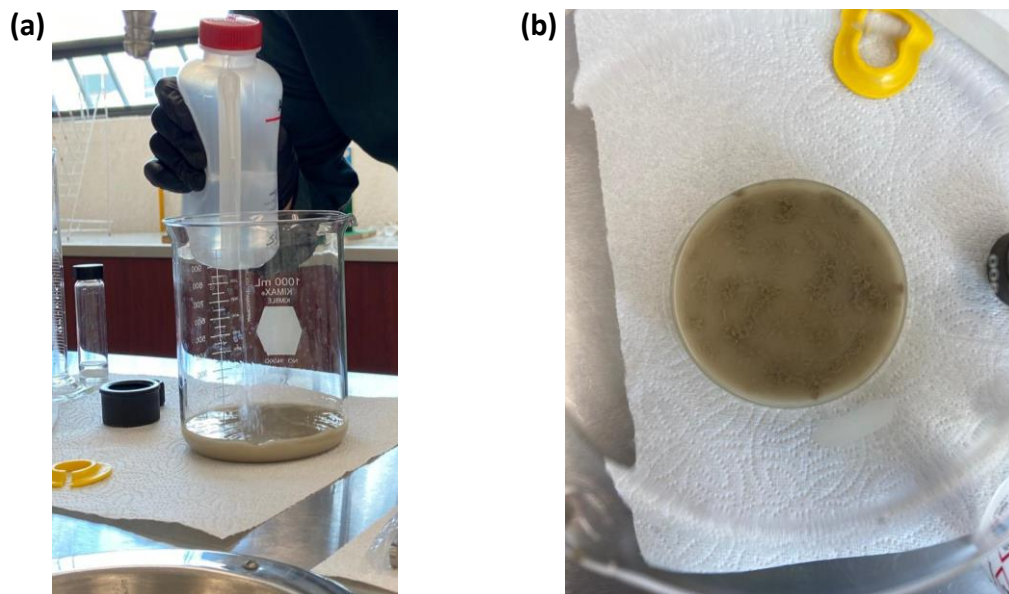


Figura 12. (a) Agregando acetona a la solución para proceder al primer lavado. (b). Nanoalambres en la superficie de la solución reposada.



Figura 13. Viales con la solución de NAs de Ag sometida a 4 procesos de lavado.

2.2. Fabricación de las películas NAs-Ag/polímero (ECTs)

Para fabricar las películas NAs de Ag/polímero se utilizó el método de *drop-casting*. El principio de este método es formar la película sobre un sustrato, esto se logra vertiendo una cantidad establecida de gotas de la solución sintetizada sobre un sustrato y dejar secar para obtener una capa delgada.

Se utilizó PET como sustrato para formar las películas. Sobre este sustrato se colocaron gotas de la solución de NAs, estas fueron 198 μL (6 gotas), 396 μL (12gotas) y 660 μL (20 gotas) de la solución de NAs de Ag en diferentes sustratos de PET (Figura 15a). Las películas obtenidas se colocaron en una parrilla magnética a una temperatura de 25°C hasta que la solución de NAs de Ag se secó por completo (Figura 15b).



Figura 14. Material utilizado para la fabricación de películas polímero.

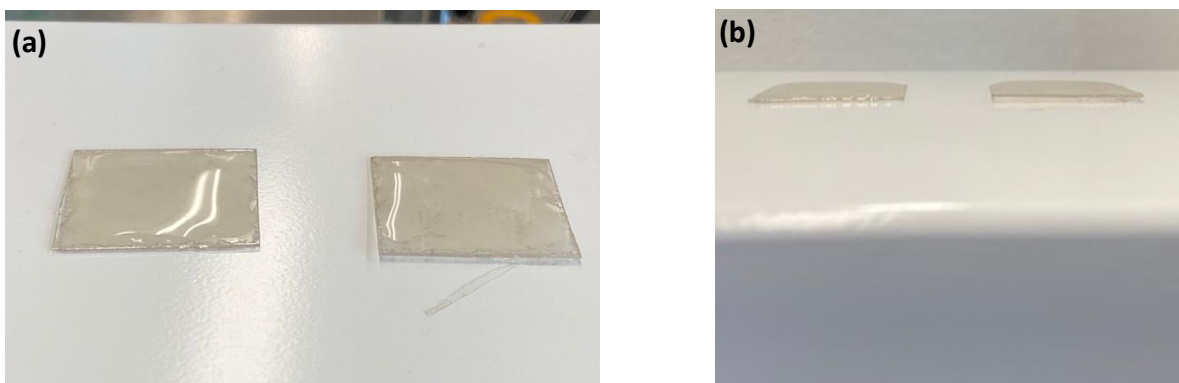


Figura 15. (a) Películas secándose en la parrilla magnética a 25° C. (b) Películas secas sobre la parrilla magnética.

Ya secada las películas, se utilizó un multímetro marca BKPRECISION (2706B), para comprobar que estas mostraban continuidad eléctrica. Después se realizó una solución que consistió en diluir 100 mg de PVA en agua. Se dejó esta solución bajo agitación (500 rpm) a 80°C hasta notar una solución totalmente transparente. Comprobando que las películas depositadas sobre el PET tuvieran continuidad se les agregó la solución de PVA por método de goteo. Se dejó hasta secar en la parrilla

a 25 °C. Ya completamente seca la película de PVA, se procedió a despegar con mucho cuidado y con unas pinzas las películas de PVA que traerían consigo los NAs de Ag (Figura 16), es decir, las películas NAs de Ag/PVA (posible ECTs).

Se llevó a cabo la caracterización óptica y eléctricas a las películas NAs-Ag/PVA.

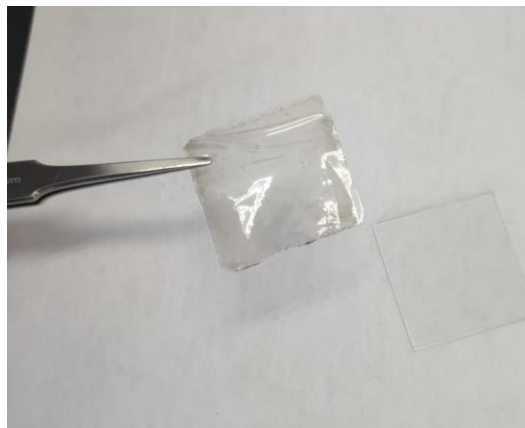


Figura 16. Electrodo Conductores Transparentes obtenidos con 6 gotas de solución de NAs de Ag.

2.3. Caracterización

Espectrofotómetro UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis es una de las técnicas más utilizadas para caracterizar ópticamente materiales, sean nanoestructuras o no. Con esta técnica en nuestro caso, podemos obtener la banda asociada a la resonancia del plasmón superficial localizado de los NAs de Ag, que nos puede confirmar la presencia de NAs de Ag en la solución obtenida, ya que el pico de esta banda está fuertemente relacionado con la dimensión, tamaño y naturaleza del nanomaterial [27]. Por lo que en esta caracterización nos dice en primera instancia de la presencia de NAs en nuestra síntesis.

A continuación, se hace una breve descripción del funcionamiento básico de un espectrofotómetro UV-Vis.

Cuando una onda electromagnética con una longitud de onda definida incide en un sólido o sustancia, sufrirá una absorción. La fracción de radiación absorbida sin considerar las pérdidas debidas a reflexiones y disipación de energía depende de la naturaleza del material y de la concentración de la muestra, y es esta absorción la que se evidencia o se obtiene con un

espectrofotómetro UV-Vis, además de otros análisis que se pueden obtener como la transmitancia, reflectancia y reflectancia difusa en una muestra.

Los elementos clave de un espectrofotómetro UV-Vis (Figura 17) se describen a continuación: Una fuente de energía, un monocromador que hace la función de aislar las longitudes de onda deseadas que inciden desde la fuente y de tal forma obtener una luz monocromática. También consta de un divisor de luz que permite que el haz de luz incida en la muestra. El detector para medir la energía radiante que pasa a través de la muestra [28].

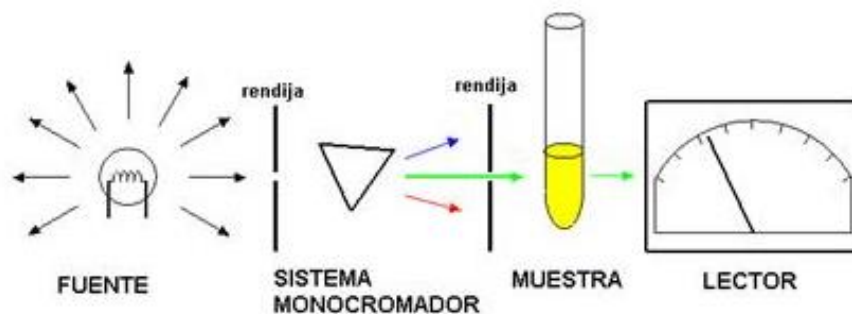


Figura 17. Partes básicas de un espectrofotómetro de absorción [28].

Para la caracterización de nuestra solución se utilizó el equipo: Espectrofotómetro Cary 5000 (Figura 18), UV-VIS-NIR (ultravioleta – visible – infrarrojo cercano) el cual es un sistema de medición de relación directa de doble haz.



Figura 18. Espectrofotómetro Cary 5000.

Antes de manipular el equipo, se introdujeron los parámetros deseados para la medición de nuestra muestra en el Software que utiliza el espectrofotómetro UV-Vis. Se tomaron dos celdas de

cuarzo, las cuales previamente se enjuagaron con agua y etanol. Posteriormente se llenaron ambas celdas con etanol, con el propósito de crear la “línea base” dentro del programa. Ya creada esta línea base se procedió a retirar una celda (dejando la otra dentro del equipo) para limpiarla y llenarla con la muestra a medir (Figura 19). Una vez llena se introduce en el mismo lugar donde estaba dentro del equipo. Se inicia el análisis correspondiente y el equipo nos arrojó la curva de absorbancia de la muestra.



Figura 19. Llenando las celdas de cuarzo en la caracterización UV-Vis.

Este mismo equipo se utilizó para obtener la transmitancia de los ECTs fabricados (película de NAs - Ag/PVA). Para esto se incorporó un accesorio correspondiente para muestras solidas del equipo, y se ancló el ECT a este. Se introdujo en el espectrofotómetro y se procedió a realizar la medición. El equipo nos arrojó la gráfica correspondiente a la transmitancia de los electrodos conductores transparentes.

Microscópio Electrónico de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) actualmente es de los instrumentos más utilizados dentro los laboratorios para la caracterización de nanomateriales (Figura 20). Esta técnica nos da información relativa de las características topográficas, morfológicas, de distribución de fase, composición y, por lo tanto, es crucial para cualquier investigación que esté relacionada con el procesamiento, comportamiento y propiedades de materiales que impliquen estas características [29]. Con esta caracterización, en nuestro caso, podemos obtener imágenes de los NAs-Ag sintetizados, confirmando así los espectros de absorbancia y la presencia de NAs de Ag en nuestra solución, que además de las imágenes podemos

conocer el diámetro promedio de NAs, así como la dispersión del mismo. A continuación, se da una descripción muy básica del equipo.

En comparación con los microscopios ópticos, el SEM ocupa un haz de electrones que cuenta con mayor resolución, rango de amplificación y profundidad de campo en la superficie. Su funcionamiento se basa en hacer incidir el haz de electrones sobre la muestra, realizando un barrido de la superficie. Este haz de electrones (electrones primarios), en un SEM se forman en la columna de vacío, donde se tiene un cañón de electrones y una serie de lentes magnéticas condensadoras que concentran el haz sobre la superficie de la muestra. Mediante bobinas reflectoras se consigue que el haz barra la superficie de la muestra y se consiga localmente distintas señales. La detección de electrones provenientes de la muestra se lleva a cabo por medio de un centellador cuya señal se registra en un tubo de rayos catódicos [30].

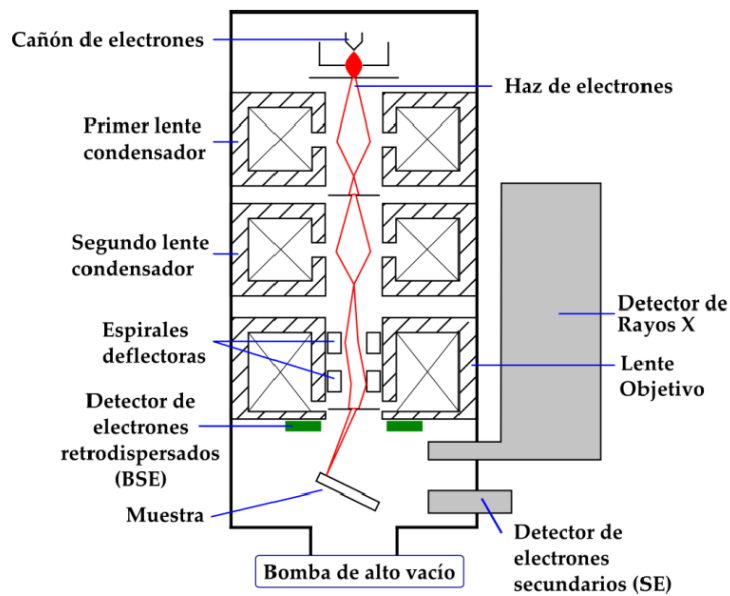


Figura 20. Esquema de un equipo SEM [30].

Para la visualización de nuestras muestras en SEM, éstas fueron diluidas y colocadas (una gota del material) en sustratos de silicio hasta secar. Cabe mencionar que como la muestra tiene muy buena conductividad eléctrica no necesitó algún otro proceso de preparación para su visualización en SEM.

CAPÍTULO 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de NAs de Ag y de la fabricación de las películas NAs de Ag/PVA; así como los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas.

En la figura 21a se ilustra el espectro de absorción de la solución de NAs de Ag sin ningún proceso de lavado. Podemos observar la presencia de dos picos de absorción en 351 y 393 nm asociados a la resonancia del plasmón superficial localizado (RPSL) tanto el transversal como el longitudinal, respectivamente. Estos dos picos son típicos de la RPSL asociado con NAs de Ag. Además, existe otra banda de absorción alrededor de 540 nm, en la solución sin lavar, esta banda no es una banda típica de NAs de plata. Esta banda posiblemente es debido a la aglomeración de nanopartículas de Ag, ya que los picos de RPSL de NPs de Ag se encuentran en longitudes de onda mayores, esta es la razón por la que la solución de NAs de Ag es sometida a distintos lavados. Después de someter la muestra a procesos de lavados, se obtiene su espectro de absorción nuevamente. En la figura 21b se presenta el espectro de absorción de la muestra lavada. En este espectro podemos observar solo dos picos de absorción, un pico ubicado en 351 nm que corresponde al plasmón superficial transversal, y otro pico ubicado en 379 nm asociado al plasmón superficial longitudinal. Ambos picos son típicos de los NAs de Ag, con base a estos resultados, podemos confirmar la síntesis o presencia de NAs de Ag en la solución.

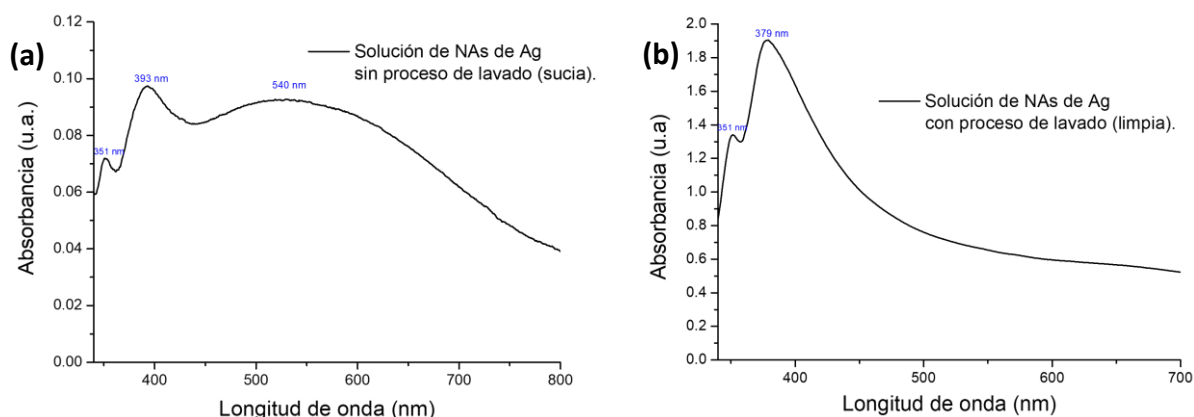


Figura 21. (a) Espectro de absorción de la muestra sucia. (b) Espectro de absorción de la muestra limpia.

En la figura 22a se muestran los dos espectros de absorción para poder apreciar de mejor manera la comparación de los espectros. La banda asociada con la aglomeración de NPs de Ag desaparece con los procesos de lavado, retirando así la mayor parte de las NPs. También se observa que, en ambos espectros, el pico asociado con la RPSL transversal se mantiene (351 nm), pero el pico asociado con la RPSL longitudinal tiene un ligero corrimiento hacia longitudes menores en la muestra limpia. Esto muy probablemente a que durante el proceso de lavado de la muestra, los NAs pudieron fracturarse reduciendo así su longitud, por lo que cambia la frecuencia donde ocurre la RPSL longitudinal, ya que la frecuencia del plasmón superficial longitudinal en el nanoalambre al reducir su longitud su frecuencia aumenta, en comparación de si éste tendría un longitud mayor (Figura 23), por lo que la RPSL aparece en longitudes menores en comparación del pico asociado a la RPSL longitudinal de la muestra sucia. Sin embargo, el pico asociado a la RPSL transversal ubicado en ambas muestras en 351 nm, no cambia, esto debido a que el plasmón superficial transversal tiene que ver directamente con el tamaño de los diámetros de los nanoalambres (Figura 22b), que durante un proceso de lavado estos no deberían cambiar. Es importante mencionar entonces este proceso y los elementos utilizados para entender lo que está pasando con la muestra. Como se describió en el capítulo anterior, se utiliza acetona (no polar) primeramente para retirar el etilenglicol (no polar) de la solución, además de separar las nanopartículas que pueden estar presentes. Después de retirar lo más posible lo anterior, el material se diluye en etanol, ya que el material que nos queda forma una pasta. El etanol (polar) se utiliza para dispersar el material, pero también para retirar el exceso que existiera de PVP (polar) en la solución. Después se volvió agregar la acetona para retirar de nuevo lo dicho anteriormente, por lo que en este proceso no se tiene por qué modificar el diámetro o la longitud de los NAs, sin embargo, la longitud de los NAs es modificada debido a la manipulación mecánica que se hace durante el lavado (agitación y durante la dispersión del material).

En cuanto al ancho medio de los picos asociados a la RPSL, esto tienen que ver con la dispersión de tamaño de sus diámetros (asociado con la banda de la RPSL transversal) y longitudes (asociado con la banda de la RPSL longitudinal). Mientras más angosta sea la banda menor dispersión se tendrá, por lo que después de someter la muestra a un lavado, la dispersión de tamaño se reduce comparada con el espectro de la muestra sucia.

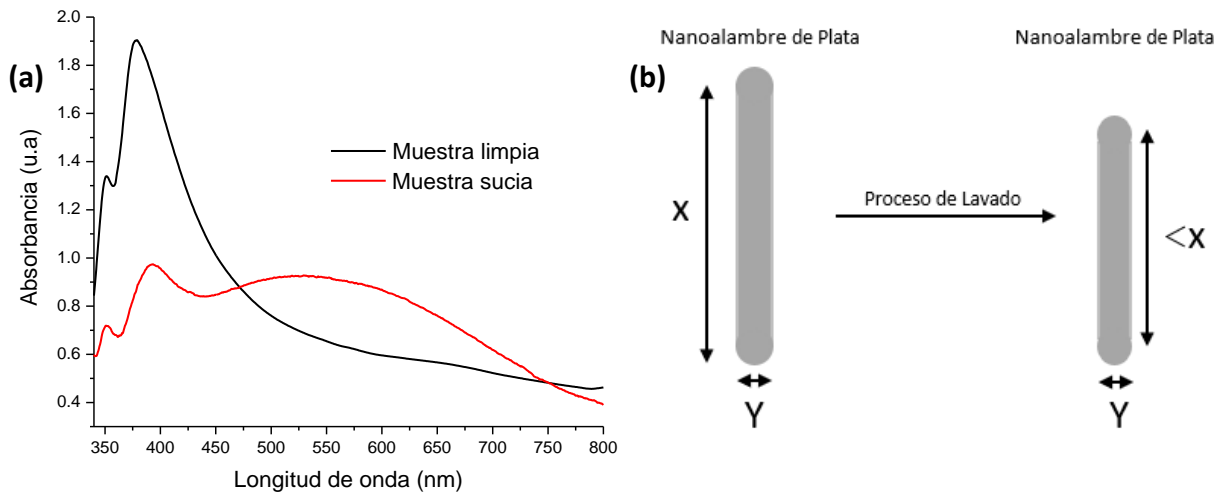


Figura 22. (a) Comparación de Espectros de absorción. (b). Posible fractura de los NAs-Ag en el proceso de Lavado.

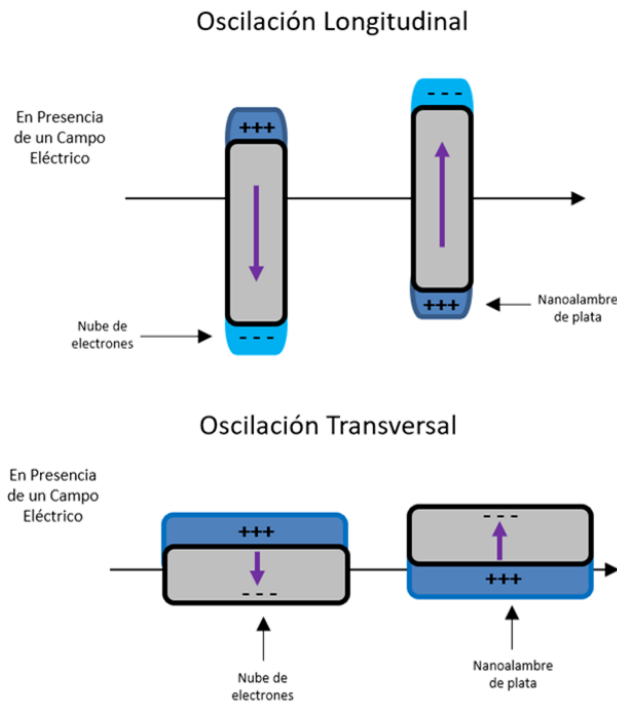


Figura 23. Resonancia del Plasmón Superficial Longitudinal y Transversal de los NAs-Ag.

A continuación, se muestran las imágenes SEM obtenidas de la solución sintetizada, donde se evidencia la formación de NAs de Ag (Figura 24). En la Figura 24a se ilustra una imagen de la muestra de NAs sucia, se observa la presencia de una gran cantidad de NAs obtenidos, así también se observa la presencia de NPs de gran tamaño el cual son los responsables de la banda de absorción alrededor

de 540 nm que aparece en el espectro de absorbancia de la figura 21a. En la figura 22b se tiene una imagen de la solución limpia, en esta muestra en particular no se evidenció la presencia de aglomeraciones de NPs que aparecieron en la muestra sucia, por lo que en los espectros de absorción obtenidos de esta muestra solo se observan los dos picos asociados a la RPSL transversal y longitudinal de los NAs de Ag. De estas mismas imágenes SEM, se realizó un histograma del tamaño de los diámetros de los NAs (Figura 25), donde se obtuvo que el diámetro promedio de los NAs de Ag es de 74 nm y de varios micrómetros de largo, teniendo los datos una desviación estándar de 6 nm.

Cabe señalar que unos de los parámetros muy importantes durante la síntesis de NAs es el control en todo momento de la temperatura, ya que este es un catalizador que dará paso, primero a la reducción de los iones de Ag y nucleación de los átomos neutros, además esta temperatura no influye sino propicia que el PVP se adhiera en ciertas superficies de las nucleaciones y en otras no, por lo que la nucleación se frenará en las superficies con PVP y en la dirección o superficie donde no se encuentre el polímero crecerá, formándose así los NAs (Figura 26).

En cuanto a los resultados de la caracterización óptica de las películas de NAs de Ag/PVA, se obtuvieron los espectros de transmitancia que se ilustran en la figura 27. Los espectros de transmitancia mostrados corresponden a las películas de 198 μL (6 gotas), 396 μL (12gotas) y 660 μL (20 gotas) de la solución de NAs de Ag (lavados), recordando que la película de PVA es igual en los tres casos. En estos espectros se observa que la película con 6 gotas de NAs tiene una mayor transmitancia que las muestras de 12 y 20 gotas; éste tiene un máximo valor de transmitancia del 80 %, mientras que la película de 12 gotas tiene una transmitancia del 76%, y la de 20 gotas una transmitancia del 57%, en todos los casos el valor de transmitancia es medido en 580 nm.

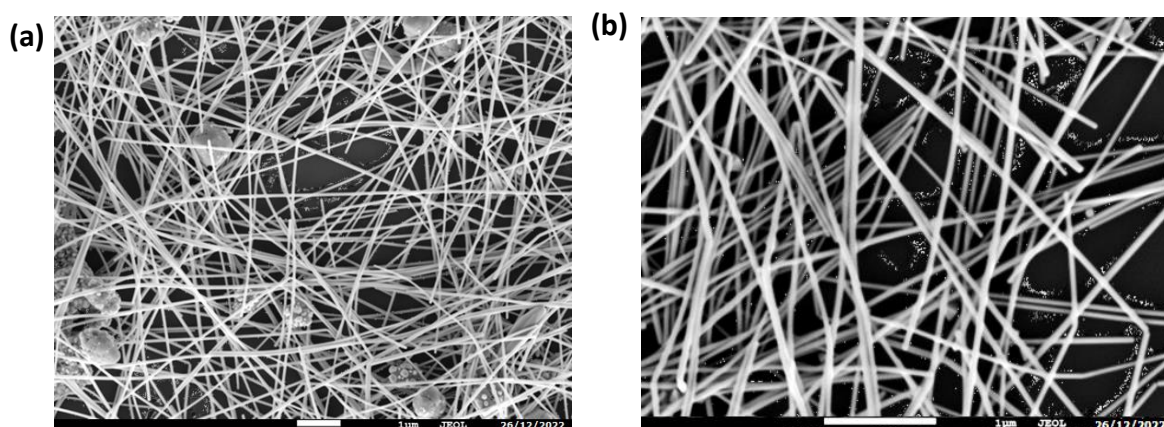


Figura 24. (a) Imagen SEM de la solución de NAs de Ag sucia. (b) Imagen SEM de la solución de NAs de Ag limpia.

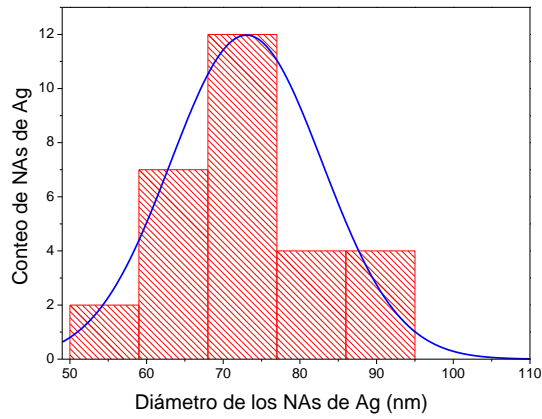


Figura 25. Histograma de diámetro de NAs de Ag.

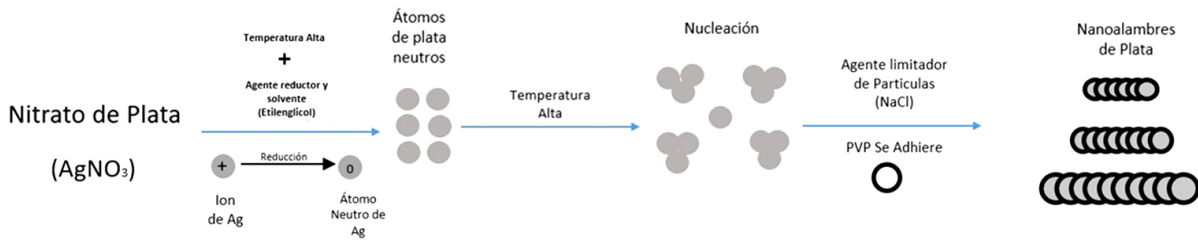


Figura 26. Esquema de crecimiento de los NAs-Ag

Se midió la resistencia de hoja de cada película por el método de dos puntas utilizando un multímetro BKPRECISION (2706B), colocando cada punta del multímetro en los vértices opuestos de la muestra y obteniendo el promedio de la medición. Las resistencias de hoja o de cuadro obtenidas en cada muestra de acuerdo con el número de gotas se ilustra en la gráfica de la Figura 28. La película con 6 gotas de NAs de Ag fue la que presenta una mayor resistencia de cuadro (35 ohms), siendo la película de 20 gotas la de menor resistencia de cuadro (18 ohms). La película de 12 gotas tiene una resistencia intermedia de 24 ohms. Es decir, a mayor número de gotas (más nanoalambres) menor resistencia y a menor cantidad de NAs mayor resistencia. Por lo que existe un compromiso grande entre la resistencia y transmitancia de los NAs, ya que como se observa en esta misma gráfica podemos apreciar los valores de transmitancia de estas mismas muestras a 580 nm, que a mayor resistencia se tienen una mejor o mayor transmitancia y a menor resistencia la transparencia es menor.

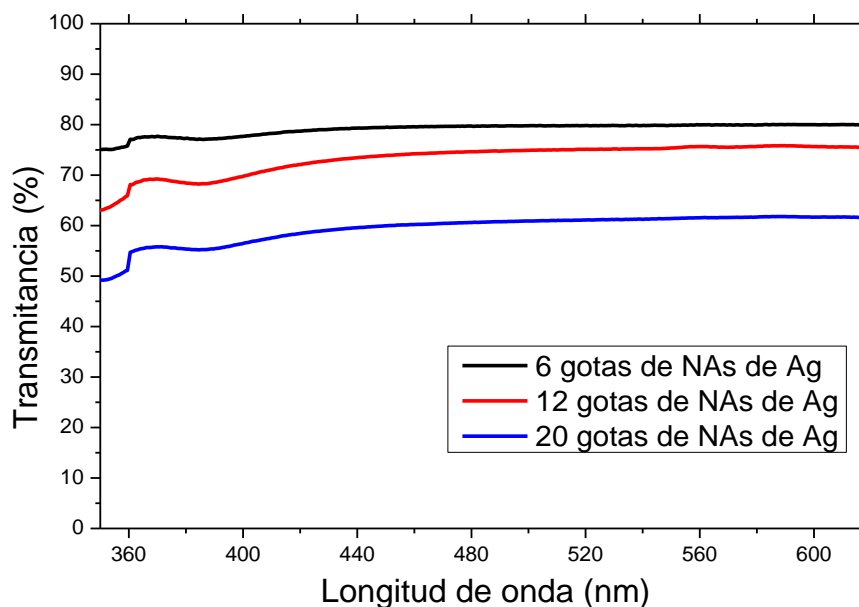


Figura 27. Espectro de transmitancia de los electrodos conductores.

Después de los resultados obtenidos de transmitancia y resistencia, se fabricaron muestras con menor cantidad de gotas de NAs con la intención de mejorar la transmitancia de 80% observada en la muestra de 6 gotas, sin embargo, las películas no presentaron continuidad, por lo que no fue posible medir un valor de resistencia. La fabricación de películas por arriba de la muestra de 20 gotas, no se realizaron debido a la tendencia marcada que muestran las películas fabricadas, ya que hay una gran caída en la intensidad de la transmitancia, característica que se busca aumentar, tanto en intensidad como el rango del espectro electromagnético.

Los resultados de resistencia y transmitancia obtenidos en estas películas son buenos para el comienzo de la investigación sobre del uso de NAs como posible ECT; la resistencia/cu se encuentra dentro del rango < 100 ohms/cu, teniendo también un valor alto de transmitancia del 80%, que son los requisitos más importantes para un ECTs. Por lo que sin duda, como trabajo futuro, se podrían ocupar estas películas como ECTs enfocados a celdas fotovoltaicas, ya que se tienen las ventajas como: El de tener un amplio espectro de transmisión o ventana de transmisión, como se ilustra en la figura 29 ya que la absorción de las NAs de Ag inicia antes de los 400 nm, lo que permitirá pasar todo el espectro electromagnético mayor a 400 nm, es decir, deja pasar una gran parte del espectro electromagnético de la emisión solar (curva en color negro de la figura 29); así también se tiene una buena intensidad de la transmitancia del 80% (Figura 29). Conjuntamente, el hecho de que el pico asociado a la RPSL longitudinal se haya recorrido a longitudes menores es conveniente, ya que

amplia aún más ese rango o ventana transmisión en la película. Por lo que las películas NAs de Ag/polímero pueden ser funcionales como ECTs enfocados a celdas fotovoltaica.

Además, una característica importante a resaltar estas películas es la flexibilidad que tienen (Figura 30) y que películas de ITO convencionales y no convencionales (alta pureza) no poseen. Se realizaron algunas pruebas de flexión para evaluar la transmitancia y resistencia de las películas, donde observamos que la transmitancia de las películas de NAs de Ag/PVA no varían después de someterlas a flexión. La resistencia de cuadro de las películas tuvo una muy ligera variación de unos cuantos ohms cuando fueron sometidos a flexión. La figura 30 presenta una gráfica del valor de la resistencia medida a diferentes números de flexiones (flexiones realizadas a un ángulo de 85°), donde se observa una variación de 15 ohms después de someter a la muestra hasta 80 flexiones.

De los resultados obtenidos, la película de NAs de Ag/PVA con el menor número de NAs de Ag (6 gotas) es la mejor opción como un ECT funcional, por lo discutido anteriormente, donde estos ECTs tienen la ventaja de una cierta flexibilidad, lo que nos hace continuar explorando este trabajo en la línea de dispositivos flexibles.

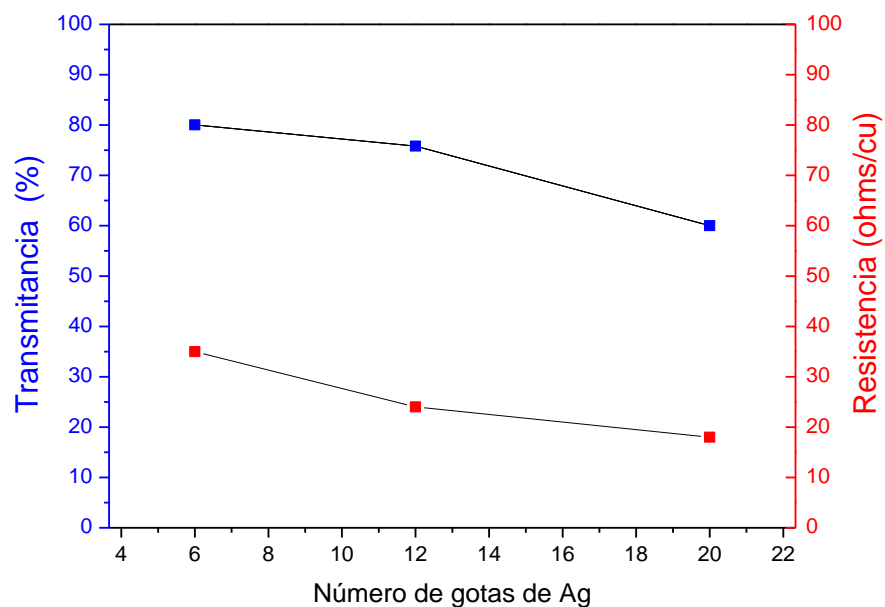


Figura 28. Gráficas transmitancia y resistencia/cu con respecto al número de gotas de NAs-Ag.

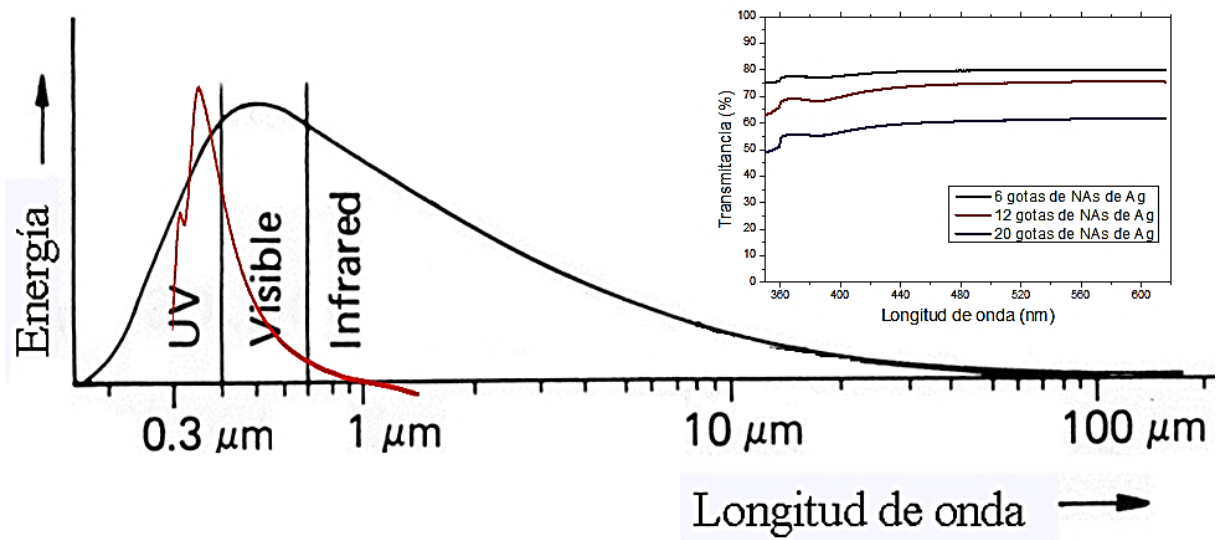


Figura 29. Espectro electromagnético de emisión solar (curva en color negro) y de los NAs de Ag (curva en color rojo). Imagen insertada de la muestra con mayor transmitancia (80 %).

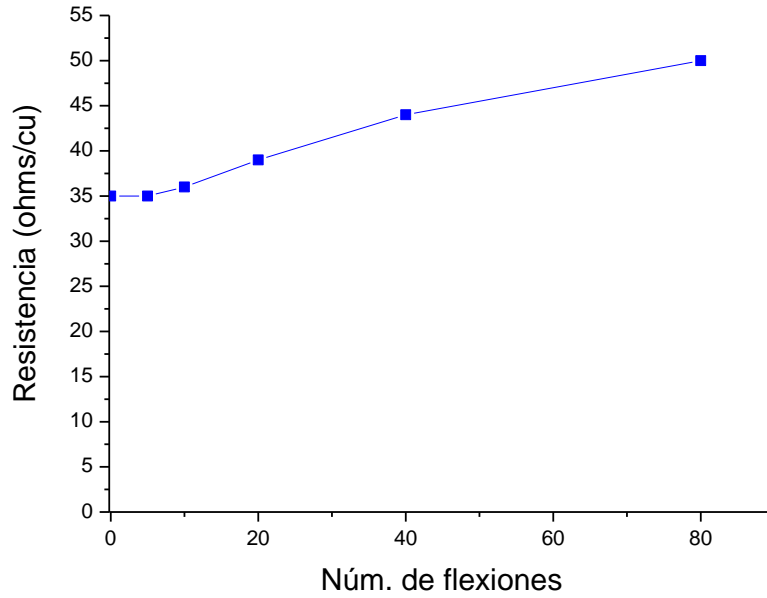


Figura 30. Resistencia & número de flexiones.

CAPÍTULO 4

Conclusiones

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de NAs de Ag por el método químico poliol, donde se realizaron caracterizaciones ópticas y morfológicas. De los resultados obtenidos en la caracterización óptica (espectroscopia UV-Vis) de la solución de NAs, se obtuvieron espectros de absorción. Donde se evidenciaron los picos típicos de la RPSL de NAs de Ag, es decir, los picos asociados a la RPSL transversal (en nuestro caso en 351 nm) y longitudinal (393 nm muestra sucia y en 379 nm muestra limpia), lo que en primera instancia nos dio el conocimiento de la existencia de NAs en la solución sintetizada. Como se observó en estos espectros, se obtuvo un corrimiento de 14 nm (hacia longitudes menores) en el pico de absorción asociada a la RPSL longitudinal de la muestra sometida a procesos de lavado; esto debido a que la longitud de los NAs se vio modificada por la constante agitación y dispersión de las NAs en el proceso de lavado, reduciendo la longitud de los mismos y ocasionando el aumento en la frecuencia asociada al plasmón superficial longitudinal, por el cual la RPSL longitudinal ocurre en longitudes de onda menores. Así también, apareció una banda de absorción en el espectro de la muestra sucia alrededor de 540 nm, el cual se asocia con la aglomeración de NPs de Ag, que cuando la muestra se somete al proceso de lavado, la banda desaparece, debido a que las aglomeraciones fueron retiradas (o reducidas) en la muestra. De los resultados obtenidos por SEM pudimos observar que los NAs de Ag sintetizados tienen un diámetro promedio de 74 nm y de varios micrómetros de longitud.

Las películas fabricadas de NAs de Ag/PVA por el método *drop-casting*, se realizaron a diferentes cantidades de la solución de NAs, 6, 12 y 20 gotas. La cantidad de PVA se mantuvo fija en todas las películas. Al terminar con el proceso de fabricación de las películas, se caracterizaron óptica y eléctricamente obteniendo la transmitancia y resistencia de cuadro de cada película. Las transmitancias fueron de 80%, 76% y 57%, y las resistencias/cuadro medida fueron de 35 ohms, 24 ohms y 18 ohms para las películas de 6, 12 y 20 gotas, respectivamente. Teniendo entonces que entre más gotas de solución de NAs de Ag exista en la película, menor resistencia de cuadro y menor transmitancia, y viceversa.

Con base a los resultados obtenidos, la muestra de 6 gotas, es la mejor opción como ECT funcional, ya que los resultados de resistencia y transmitancia obtenidos en esta película son buenos para el

comienzo de la investigación sobre el uso de NAs como ECT; su resistencia/cu se encuentra dentro del rango < 100 ohms/cu, teniendo también un valor alto de transmitancia del 80%, que son los requisitos más importantes para un ECTs. Por lo que sin duda, como trabajo futuro, se podrían ocupar estas películas como ECTs enfocados a celdas fotovoltaicas, ya que se tienen las ventajas como: El que los ECTs propuestos tienen un amplio espectro de transmisión o ventana de transmisión (como se ilustra en la figura 29) que inicia un poco antes de los 400 nm hacia delante, es decir, deja pasar una gran parte del espectro electromagnético de la emisión solar (curva en color negro de la figura 29); así también tiene una buena intensidad en la transmitancia (figura 27). Además, el hecho de que el pico asociado a la RPSL longitudinal se haya recorrido a longitudes menores es conveniente, ya que esto, amplía aún más el rango o ventana transmisión de la película. Por lo que las películas NAs de Ag/polímero podrían ser funcionales como ECTs enfocados a celdas fotovoltaica.

Una de las ventajas importantes en estas películas aplicadas como ECTs a base de NAs de Ag, es su flexibilidad, que películas de ITO convencionales y no convencionales (alta pureza) no poseen, lo que nos hace continuar explorando este trabajo en la línea de dispositivos flexibles.

Trabajo futuro

En el desarrollo de este trabajo, se tienen como trabajo futuro lo siguiente:

- Análisis en el proceso de síntesis para mejorar la transmitancia de los NAs de Ag, de igual forma ver reducida la resistencia/cu.
- Minimizar el efecto Jolue en los NAs de Ag, ya que favorece al aumento de la resistencia en las películas.
- Un sistema de pruebas de flexión mecánica para películas flexibles a base de nanomateriales bien caracterizado.
- Después de los resultados de estos trabajos, se tendría que realizar un análisis orientado al grosor de la película polimérica, y al tipo de polímero utilizado, y con base a los resultados obtenidos ver cuál es la mejor opción para un ECTs enfocado a celdas solares.

Referencias

- [1] Poole Jr, C y Owens, F. (2003). Introduction to Nanotechnology. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [2] Asiyabola, B., & Soboyejo, W. (2008). For the surgeon: an introduction to nanotechnology. Journal of surgical education, 65(2),155-161.
- [3] Kreuter J. (2007). Nanoparticles a historical perspective. International journal of pharmaceutics, 331(1), 1–10.
- [4] Quintili, M. (2012). Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño. Cuadernos del Centro de Estudios en Diseño y Comunicación. Ensayos, (42), 125-155. Recuperado en 24 de octubre de 2022
- [5] Rosas Trejo, G. A. (2022). El abismo entre las propiedades de los micromateriales y nanomateriales. Ciencia Nicolaita, (85). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- [6] Zambrano, Gustavo. (2020). Efecto de la nanoestructura sobre las propiedades térmicas y magnéticas de nanomateriales tipo 2D y 0D. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 44(170), 153-168. Epub June 15, 2021
- [7] Guozhong C. (2004). "Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications". Imperial College Press
- [8] Álvares-Puebla, R. Á. Centre Tecnològic de la Química de Catalunya. Obtenido de: <http://ctqcquimicasostenible.blogspot.com/2016/01/los-avances-de-la-ciencia-.html>
- [9] Application to 1-dimensional conductors - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/SEM-image-of-a-silver-nanowire-film-showing-the-disordered-complex-network-Courtesy-of_fig6_45900594
- [10] Habiba, Khaled & Makarov, Vladimir & Weiner, Brad & Morell, G. (2014). Fabrication of Nanomaterials by Pulsed Laser Synthesis. 10.13140/RG.2.2.16446.28483.
- [11] B. li, C.Xu, J.Zhengand C.Xu. (2014) "Sensitivity of Pressure Sensors Enhanced by Doping Silver Nanowires". Sensors, vol.14, no.6.
- [12] Barriga Castro, E. (2014). Síntesis y caracterización de nanoalambres con composiciones y propiedades microestructurales y magnéticas diseñadas. [Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León]. Colección Digital UANL.
- [13] Mesa Rueda J. L., (2011) Síntesis hidrotermal. Universidad del País Vasco.
- [14] J. Polte. (2015) Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. Crystal Engineering Communications 17, 6809-6830.

- [15] Guzmán D, Rengifo A, Joel C, & Echevarría M (2020). Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre (NPs Cu) por el método poliol asistido vía microondas (MW). *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 86(4), 412-427.
- [16] Etheridge, m.l., campbell, s.a., erdman, a.g., haynes, c.l., wolf, s.m., mccullough, j. (2013). "The big picture on nanomedicine: the state of investigational and approved nanomedicine products". En *Nanomedicine*. 9(1), pp 1-14
- [17] Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P. (2002) *Science*, 295, 2425.
- [18] Magdaleón Loredó, F.J. (2021) Desarrollo de un recubrimiento superhidrofóbico, transparente y resistente a la adherencia. *Memorias Científicas y Tecnológicas*.
- [19] R. Tietze, J. Zaloga, H. Unterweger, S. Lyer, R. P. Friedrich, C. Janko, M. Pöttler, S. Dürr y C. Alexiou (2015). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 468, 463-47.
- [18] Takada, K. (2013). Interfacial Nanoarchitectonics for Solid-State Lithium Batteries. *Langmuir*, 29(24), 7538-7541.
- [19] Qu, X., Alvarez, P. J., & Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water research*, 47(12), 3931-3946.
- [20] Zanella, Rodolfo. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 5(1), 69-81. Epub 30 de agosto de 2021.
- [21] Peng, Z.; Jiang, Y.; Song, Y.; Wang, C.; Zhang, H., *Chem. Mater.* (2008), 20, 3153-3162.
- [22] W. W. He, X. H. Yan, Y. M. Liang, Y. F. Long, C. Pan, J. L. Zhao, L. Chen, W. Xiong y Q. X. Liu. (2018) *RSC Advances* 8, 12146-12151.
- [23] G. Maduraiveeran y W. Jein. (2017) Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. Vol. 13, PP. 10-23.
- [24] Reyes Moya, J. R. (2016). Películas delgadas de ZnO dopado para su posible aplicación como un electrodo transparente en electrónica flexible. *Licenciatura en Ingeniería Biomédica*.
- [25] Montejó Alvaro, F. (2019). Síntesis de conductores transparentes basados en grafeno y cálculos de primeros principios.
- [26] S. Menolasina. (2004) *Fundamentos y Aplicaciones de Electroquímica*, 1st ed. CDCHT, Consejo de Estudios de Postgrado y FUDACITE Mérida.

- [27] I. Kostova, S. Nachkoba, D. Tonchev and S. Kasap. (2014) "Synthesis, UV-VIS spectroscopy and conductivity of silver nanowires", *Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security*, pp. 177-179.
- [28] Martínez Osorio, F. S., & Pérez Espinoza, I. D. L. A. (2009). *Calibración de un espectrofotómetro UV-Visible y Evaluación de la incertidumbre* (Doctoral dissertation).
- [29] Penagos, J. I. C. (2013). *Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)*. *Elementos*, 3(3), 133-146.
- [30] C. Josué. (2013). *Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)*. Universidad de América. Bogotá, Colombia. PP.135.