



Nanomateriales unidimensionales *Nanohilos*

Tema 5

1



Tema 5. Nanomateriales unidimensionales

- 5.1 Estrategias de síntesis*
- 5.2 Estructuras inorgánicas 1D*
- 5.3 Electrospinning*

1

- ☒ Nanotubos de carbono ⇒ gran interés por estructuras unidimensionales, **1D**
- ☒ Nanoestructuras 1D: *nanohilos, nanobastones y nanocintas*
- ☒ **Objetivo** ⇒ estudiar las relaciones entre el transporte eléctrico, óptico y otras propiedades con dimensionalidad y tamaño confinado
- ☒ Nanohilos inorgánicos:
 - ☐ Pueden actuar como componentes activos en dispositivos
 - ☐ Elementos, óxidos, nitruros, carburos y calcogenuros
- ☒ Método de síntesis
 - ☐ Control de la composición, tamaño y cristalinidad.
 - ☐ Se utilizan técnicas en fase vapor y técnicas en fase líquida.
 - ☐ Métodos químicos
 - * Deposición química de vapor (CVD)
 - * Descomposición de precursores
 - * Métodos solvotermales, hidrotermales y carbotermales
- ☒ Los métodos físicos de caracterización: SEM, TEM, STM y AFM

3

- ☒ Un aspecto importante ⇒ *crystalización*
 - ☐ Evolución de un sólido ⇒ nucleación y crecimiento
 - ☐ Concentración de las unidades de construcción ⇒ *clusters*
- ☒ Métodos de síntesis:
 - ☐ Crecimiento a partir de una fase vapor
 - ☐ Crecimiento en solución
- ☒ Estrategias de síntesis:
 - i. El uso de una estructura cristalográfica anisotrópica del sólido para facilitar el crecimiento del nanohilo 1D
 - ii. La introducción de una fase sólido-líquido
 - iii. Uso de plantillas (con morfologías 1D) para la formación directa de nanohilos
 - iv. Control de supersaturación para modificar el hábito de crecimiento de una semilla
 - v. Uso de agentes de envoltura (*capping*) para controlar cinéticamente las velocidades de crecimiento de varias facetas de una semilla.
 - vi. Autoensamblaje de nanoestructuras cero-dimensionales (0D)

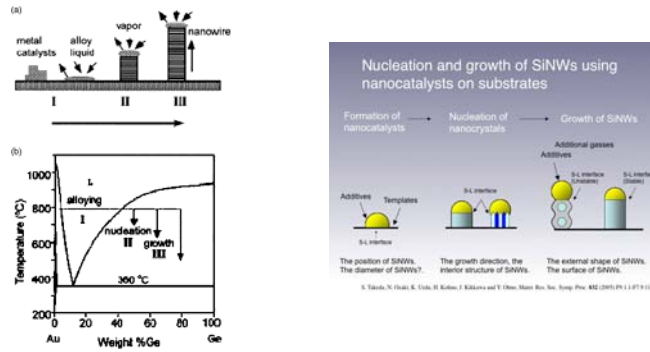
4

Crecimiento de nanohilos en fase vapor

- ☒ Técnica simple de evaporación en una atmósfera apropiada.

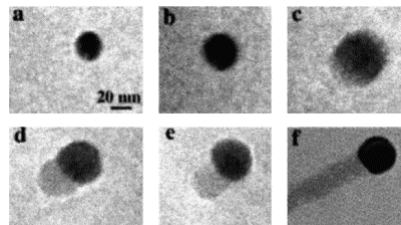
Crecimiento vapor-líquido-sólido (VSL)

- ☒ Formación de nanohilos a partir de una reacción en fase gaseosa
- ☒ El crecimiento se facilita por la presencia de una interfase líquido/sólido.



5

- ☒ Validez del mecanismo ⇒ ensayos in-situ de TEM a elevada temperatura
 - Tres etapas de crecimiento: *Aleación de metales*
Nucleación del cristal
Crecimiento axial



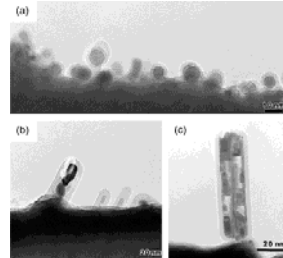
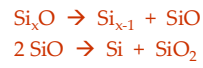
In situ TEM images recorded during the process of nanowire growth. (a) Au nanoclusters in solid state at 500 °C; (b) alloying initiated at 800 °C, at this stage Au exists mostly in solid state; (c) liquid Au/Ge alloy; (d) the nucleation of Ge nanocrystal on the alloy surface; (e) Ge nanocrystal elongates with further Ge condensation and eventually forms a wire (f)

- ☒ El diámetro de los nanohilos viene determinado por el de la partícula catalizadora ⇒ obtención de nanohilos con tamaño uniforme

6

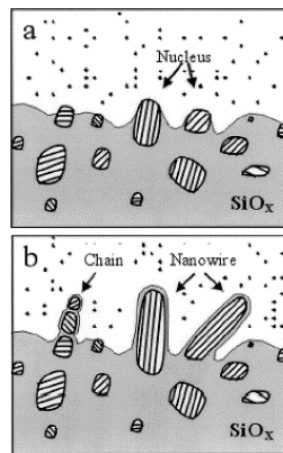
Crecimiento asistido por óxidos

- ☒ No se requiere de partículas catalizadoras.
- ☒ Crecimiento de nanohilos de Si
 - Se asiste por la presencia de óxido de silicio, Si_xO ($x>1$)
 - Nucleación de las partículas:



TEM micrographs of (a) Si nanowire nuclei formed on the Mo grid and (b), (c) initial growth stages of the nanowires

- La precipitación, nucleación y crecimiento de los nanohilos se origina por un gradiente de temperatura



Schematic describing the nucleation and growth mechanism of Si nanowires. The parallel lines indicate the [112] orientation. (a) Si oxide vapor is deposited first and forms the matrix within which the Si nanoparticles are precipitated. (b) Nanoparticles in a preferred orientation grow fast and form nanowires. Nanoparticles with nonpreferred orientations may form chains of nanoparticles

- ⊗ El mecanismo de crecimiento de los nanohilos de Si viene determinado por cuatro factores:
 - 1.- Efecto catalítico de la lámina de Si_xO ($x > 1$) sobre la punta del nanohilo.
 - 2.- Retraso del crecimiento lateral de los nanohilos
 - 3.- Defectos de apilamiento a lo largo de la dirección de crecimiento [112], con dislocaciones parciales, que originan un crecimiento rápido del nanohilo de Si
 - 4.- Las superficies [111] juegan un importante papel en la nucleación y crecimiento

Sólo los núcleos con su dirección [112] paralela a la dirección de crecimiento, crecen de modo rápido

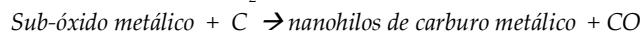
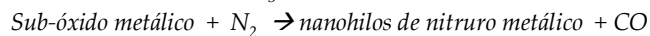
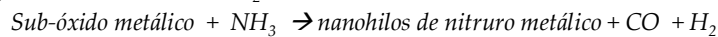
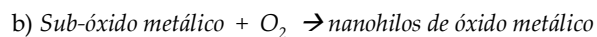
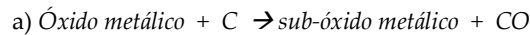
Crecimiento vapor-sólido (VS)

- ⊗ El gas se genera por evaporación, reducción química o reacción gaseosa.
- ⊗ Luego se transporta y condensa en un sustrato
- ⊗ Es posible preparar nanoestructuras 1D mediante control del proceso de nucleación y posterior crecimiento

9

Reacciones carbotermiales

- ⊗ Carbono (carbón activo o nanotubos) en mezcla con un óxido produce especies sub-óxidos en fase vapor que reaccionan con C, O_2 , N_2 o NH_3 para producir los nanohilos esperados



10

b) Crecimiento de nanohilos en solución

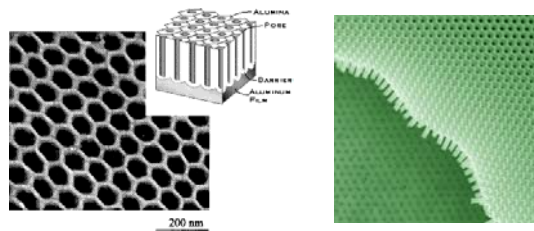
- ☒ Esta estrategia de síntesis hace uso de crecimientos anisotrópicos
 - Estructura cristalina del material sólido
 - Confinamiento y dirección por plantillas
 - Súper-saturación controlada cinéticamente
 - Uso de una agente encapsulante apropiado

Estructuras cristalinas altamente anisotrópicas

- ☒ Sistemas 1D, en donde el hábito de crecimiento está gobernado por el enlace en la estructura
 - Calcogenuros de Se, Te y Mo, y el $(\text{SN})_x$
- ☒ Es fácil obtener nanohilos \Rightarrow el enlace anisotrópico dirige la cristalización a la largo del eje c

Síntesis basadas en plantillas

- ☒ Método conveniente y versátil
- ☒ La plantilla se utiliza como molde sobre el que se sintetizan otros materiales
 - El material generado in situ adopta un forma nanoestructurada con una morfología complementaria a la de la plantilla
 - Las plantillas pudieran ser canales nanométricos dentro de materiales mesoporosos \Rightarrow membranas de alúmina porosa, policarbonato y sílice mesoporosa
- ☒ Este método no permite obtener cristales únicos

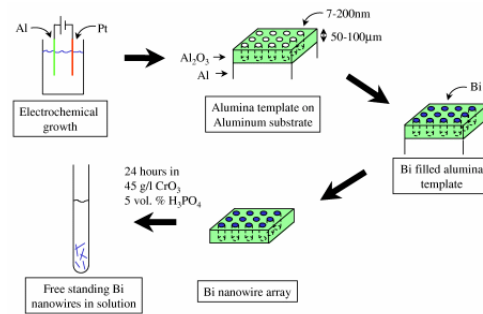


TEM micrograph of an anodic alumina membrane (AAM)

Thermal deposition of Au using a nanohole membrane as shadow mask. Part of the membrane was removed (left), exposing the hexagonal array of Au particles.

5.1 Estrategias de síntesis

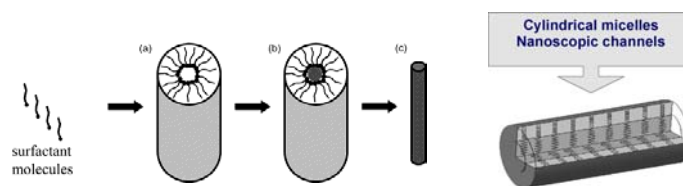
- ⊗ Las membranas de alúmina anodinada (AAM) son bastante utilizadas
 - Elevada área superficial y tamaño de poros uniforme
 - Contienen un orden 2D de poros cilíndricos empaquetado hexagonalmente, con un tamaño uniforme
 - Se preparan por anodización de hojas de aluminio en medio ácido
- ⊗ Se preparan nanohilos de materiales inorgánicos (Au, Ag, Pt, TiO₂, MnO₂, ZnO, SnO₂, In₂O₃, CdS), polímeros conductores eléctricos (vg. polianilina) y nanotubos de carbón



13

5.1 Estrategias de síntesis

- ⊗ Las estructuras mesofase auto-ensambladas proporcionan otra clase de plantilla útil y versátil.
- ⊗ Una concentración miscelar crítica (CMC) de moléculas de surfactante se organizan espontáneamente en miscelas con forma de vara
 - Las estructuras anisotrópicas se acoplan con una reacción química o electroquímica
 - Se utilizan como plantillas suaves para facilitar la formación de nanovaras
 - El surfactante ha de ser eliminado selectivamente para recoger los nanovaras/nanohilos
- ⊗ Se han preparado nanohilos de CuS, CdS ó ZnS mediante el uso de Na-AOT y Triton como surfactantes

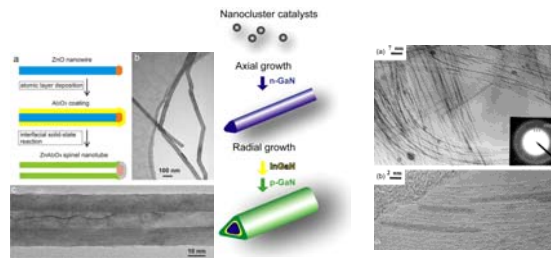


Schematic illustration showing the formation of nanowires by templating against mesostructures which are self-assembled from surfactant molecules. (a) Formation of cylindrical micelle; (b) formation of the desired material in the aqueous phase encapsulated by the cylindrical micelle; (c) removal of the surfactant molecule with an appropriate solvent (or by calcination) to obtain an individual nanowire

14

5.1 Estrategias de síntesis

- ☒ Los propios nanohilos pueden ser utilizados como plantillas
 - Mediante métodos físicos la superficie de los nanohilos se recubren directamente con vainas ajustadas de otro material ⇒ *Nanocables coaxiales*
 - La disolución posterior del nanohilo original produce nanotubos del material recubierto
- ☒ Se pueden obtener nanocables que contengan núcleos metálicos conductores eléctricos con fundas aislantes externas
- ☒ Una variedad de nanohilos metálicos (Au, Pt, Pd, Ag) de un diámetro de 1 – 1.4 nm se preparan rellenando nanotubos de carbono (SWNT)



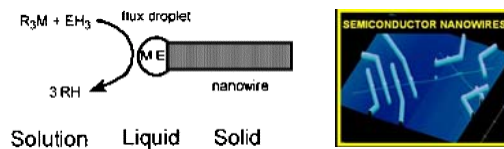
(a) TEM image of Au nanowires inside SWNTs obtained by a sealed tube reaction. Inset shows the corresponding SAED. (b) HREM of the Au nanowires showing them to be single-crystalline

15

5.1 Estrategias de síntesis

Proceso líquido-sólido en solución

- ☒ Para preparar nanohilos semiconductores de elementos de los grupos 13 a 15 (InP, InAs y GaAs)
 - ☒ Se utiliza un metal de bajo punto de fusión (In, Sn, Bi) como catalizador
 - ☒ El material deseado se genera por la descomposición de precursor organometálico
 - ☒ Los productos se obtienen, normalmente, como cristales únicos



Síntesis solvotermal

- ☒ Metodología versátil para la preparación de nanohilos y nanovaras semiconductoras
 - Un solvente se mezcla con precursores metálicos y agentes plantilla o de control del crecimiento cristalino, vg. aminas
 - La mezcla se coloca en una autoclave y se mantiene a presiones y temperaturas relativamente altas

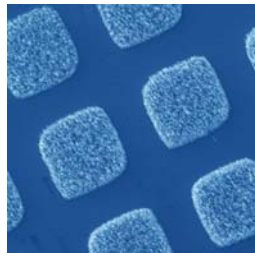
16

c) Crecimiento, control e integración

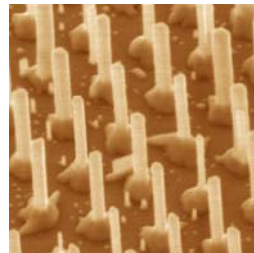
- ☒ Muchas propiedades físicas y termodinámicas son dependientes del tamaño
- ☒ Racionalizar el control de la nanoestructura ensamblada de modo que su tamaño, dimensionalidad, interfaces y superestructuras 2D y 3D puedan ser realizados a medida en virtud de la funcionalidad deseada..
- ☒ El control de la orientación del crecimiento cristalino es importante para las aplicaciones de los nanohilos.
 - El proceso VLS puede controlar la síntesis de nanohilos
 - Se puede modificar la dirección preferencial de crecimiento de los nanohilos (ZnO [001]; Si [111])
- ☒ Cuando se crean patrones deseados de Au mediante técnica litográficas, es posible crecer nanohilos de ZnO con el mismo patrón de diseño.
- ☒ Se puede diseñar configuraciones deseadas de crecimiento de superficies de nanohilos

Integración de bloques de construcción de nanohilos en redes funcionales complejas de diseño controlado, para generar un ensamblaje jerárquico

17



Vertical-aligned ZnO nanowires in periodic squares. A transmission electron microscopy grid was used as the shadow mask to deposit catalytic Au pads for the subsequent growth of ZnO nanowires



Periodic-arranged and vertical-aligned ZnO nanowire array fabricated on GaN/Si

18

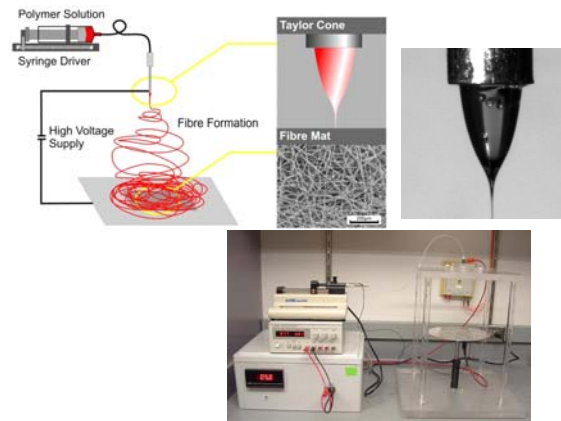
Estructuras inorgánicas 1D			
	Bloque s	Metales transición	Bloque p
Elementos		Fe, Co, Ni Cu, Ag, Au	B, In Si, Ge, Sn, Pb Sb, Bi Se, Te
Óxidos	MgO BaTiO ₂ , BaWO ₄ La ₂ O ₃ , CaMnO ₃	TiO ₂ , V ₂ O ₅ , MoO ₃ , WO ₃ MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , CuO, ZnO	Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ SiO ₂ , GeO ₂ , SnO ₂ Sb ₂ O ₃ , Sn ₂ O ₃
Nitruros metálicos			BN, AlN, GaN, InN Si ₃ N ₄
Carburos metálicos		TiC	SiC
Calcogenuros metálicos		Ti ₂ S ₃ , ZrS ₂ , HfS ₂ NbS ₂ , NbSe ₂ , MoS ₂ , NiS CuS, CuSe, CuInS ₂ , Ag ₂ S ZnS, ZnSe, CdS, CdSe,	PbS, PbSe Bi ₂ S ₃ , Bi ₂ Se ₃ , Bi ₂ Te ₃
Semiconductores			GaAs, InP, GaP
Otros	CaCO ₃ , BaCO ₃ , CaSO ₄	AgCl, AgBr, AgI	

- ☒ Formación de una fibra delgada vía electrospinning (hilado electrónico)
- ☒ Se basa en la elongación uniaxial de un chorro viscoelástico procedente de una solución de polímero o fundido.
- ☒ Es un proceso continuo
- ☒ Se puede considerar como una variante del proceso de pulverizado electrostático
 - ☐ Implica el uso de un alto voltaje para inducir la formación del chorro líquido
 - ☐ La fibra sólida se genera como un chorro electrificado (constituido por una solución de polímero altamente viscosa)
 - ☐ La fibra se estira continuamente debido a las repulsiones electrostáticas entre las cargas de superficie y la evaporación del solvente

a) Electrospinning: dispositivo y mecanismo

Dispositivo básico

- ☒ Consiste de tres componentes principales: una fuente de potencial de alto voltaje, un hilador (aguja metálica) y un colector (conductor en la base)



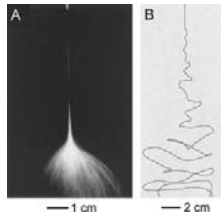
21

- ☒ Cuando se aplica un alto voltaje (1 a 30 kV) la gota de polímero que pende de la punta de la aguja queda altamente electrificada
- ☒ La gota experimenta dos tipos principales de fuerzas electrostáticas:
 - ☐ Repulsión entre las cargas de superficie
 - ☐ Fuerza coulombica que ejerce un campo eléctrico externo
- ☒ La gota de líquido se distorsiona ⇒ *cono de Taylor*
- ① Una vez que la fuerza del campo eléctrico ha sobrepasado su valor límite ⇒ las fuerzas electrostáticas superan la tensión superficial de la solución del polímero y fuerza la eyección de un chorro líquido desde la punta.
- ② El chorro electrificado sufre una elongación y movimiento de giro de peonza ⇒ formación de una hebra fina y larga.
- ③ Conforme el chorro líquido se estira y el disolvente se evapora, su diámetro puede ser reducido sustancialmente
- ④ La fibra cargada se deposita aleatoriamente sobre el colector en la base
- ☒ Se pueden preparar fibras de más de 50 tipos diferentes de polímeros orgánicos con diámetros muy diversos

22

Funcionamiento de electrospinning

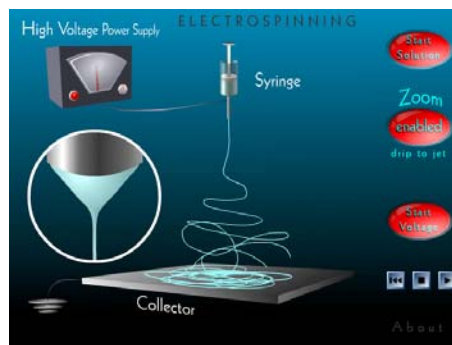
- ⊗ El mecanismo resulta bastante complicado, pues aborda cuestiones complejas relaciones fluido-eléctrico-mecánicas.
 - El adelgazamiento del chorro se debe principalmente a la inestabilidad de torsión asociada al chorro electrificado



Fotografías de la región de inestabilidad de un chorro líquido electrohilado de una solución de PEO.
Tiempo de captura (a) 1/250 s y (b) 18 ns

- Inestabilidad originada por las interacciones electrostáticas entre el campo eléctrico externo y las cargas en superficie del chorro ⇒ Giro de peonza
- Estiramiento y aceleración del filamento fluido ⇒ formación de fibras
- Diferentes modelos matemáticos ⇒ Diseño de nuevos dispositivos

23

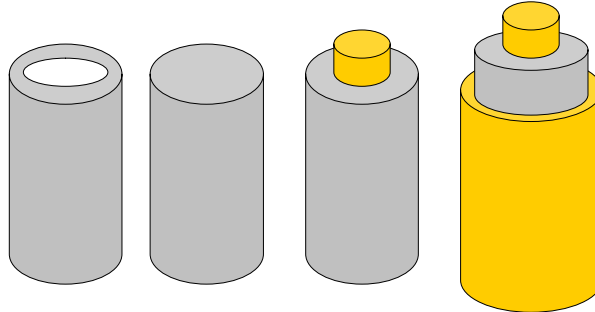


24

Modificación del dispositivo de electrospinning

- ☒ Objetivo ⇒ controlar la confección de las fibras
- ☒ En general, el diseño o distribución del colector va a permitir controlar las orientaciones de las fibras que se recogen
- ☒ La solución de polímero se ha de alimentar a bajas velocidades ($< 1 \text{ mL/h}$) ⇒ Baja productividad de este proceso
 - ☐ Dispositivo con múltiples agujas ⇒ Cuidadoso diseño
- ☒ La rígida aguja de acero inoxidable se puede sustituir por capilares flexibles de vidrio recubiertos con poliimida
 - ☐ El diámetro de éstos varía de unidades a cientos de micras
 - ☐ Decenas o cientos de capilares se pueden ensamblar en disposición hexagonal
 - ☐ *Es posible obtener simultáneamente nanofibras de diferentes composiciones y ensamblajes de nanofibras que exhiban combinaciones de funcionalidades únicas*
- ☒ La utilización de dos agujas, una junto a otra, permite obtener nanofibras de materiales compuestos.
- ☒ Con el uso de capilares coaxiales se fabrican fibras con estructuras núcleo/capa ó huecas

25



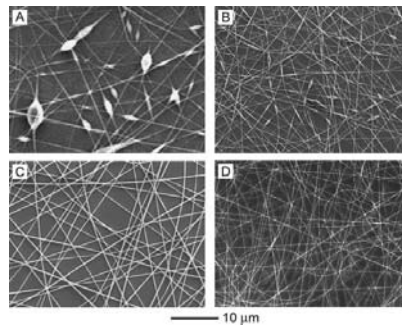
26

b) Control de las fibras electrohiladas

Diámetro y morfología

- ☒ Estas características dependen de un número de parámetros del procesado:
 - Propiedades de la solución: el tipo de polímero, conformación de la cadena del polímero, viscosidad, elasticidad, conducción eléctrica, y la polaridad y tensión superficial del solvente
 - Condiciones de operación: fuerza del campo eléctrico aplicado, distancia aguja-colector, y flujo de solución de polímero
- ☒ La temperatura y humedad ambiental puede influenciar en la morfología y diámetro del hilo
- ☒ La presencia de glóbulos en las fibras se debe a la acción de tres fuerzas: viscosidad, tensión superficial y densidad neta de los portadores de carga por el chorro líquido
 - Al minimizar el área superficial, la tensión en superficie tiende a convertir el chorro líquido en una o más gotas esféricas.
 - En fibras de PEO, la densidad de glóbulos disminuye o desaparecen en soluciones más viscosas (mayor concentración de PEO)
 - La adición de sales o el uso de solventes con baja tensión superficial ⇒ eliminación efectiva de los glóbulos

27



Imágenes SEM de nanofibras de PVP obtenidas a partir de soluciones alcohol-agua con un tanto por ciento en peso de PVP de (a) 3, (b) 5, (c) 7 y (d) 5. En la solución (d) se añadió 0.35 g/L de cloruro de tetrametilamonio

28

- ⊗ La presencia de glóbulos también está influenciada por el voltaje aplicado.
- ⊗ También se han obtenido fibras por electrospinning en forma de cinta con sección rectangular
- ⊗ Los principales factores que afectan al diámetro de las fibras son:
 - Concentración de polímero
 - Conductividad eléctrica de la solución
 - Fuerza del campo eléctrico
 - Velocidad de flujo de la solución
- ⊗ En general, las fibras se hacen más delgadas con:
 - Soluciones poco concentradas
 - A mayor conductividad de la disolución (añadir sales)
 - Flujo pequeño de solución precursora

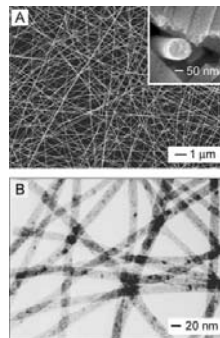
Composición química

- ⊗ Se han desarrollado varios métodos para aumentar la variedad de materiales que pueden ser adaptados al uso del electrospinning.
 - ⊗ Objetivo ⇒ generar fibras con una amplia variedad en composición química, y por tanto, variadas propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas y biológicas, así como *fibras multifuncionales*
- a) Polímeros funcionales y sus mezclas**
- ⊗ **Polianilina** (polímero conductor), **PVDF** (polímero piezoeléctrico) y polímeros foto- y electroluminiscentes
 - ⊗ También se han investigado nanofibras de polímeros biodegradables como **poli-caprolactona** y **poli-glicoles** ⇒ armazón en células biológicas e ingeniería de tejidos.
 - ⊗ **Biopolímeros** ⇒ ADN, seda, fibrinógenos humanos o bovinos, colágenos e incluso virus.
 - ⊗ Muchos polímeros, limitados por sus pesos moleculares y/o solubilidades no son aptos para utilizarse en electrospinning

b) Composites inorgánicos/polímeros y cerámicos

- ☒ Las soluciones sol-gel convencionales se pueden utilizar para preparar fibras inorgánicas y cerámicas $\Rightarrow \text{TiO}_2, \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$
- ☒ Factor clave \Rightarrow control de la velocidad de hidrólisis del precursor sol-gel mediante el ajuste del valor de pH y condiciones de envejecimiento
 - ☐ Comportamiento viscoelástico similar a la de una de polímero convencional
- ☒ Las fibras preparadas a partir de soles inorgánicos resultan tener un espesor de cientos de nanómetros
- ☒ Procedimiento típico \Rightarrow mezcla un alcóxido metálico con una solución alcohólica de PVP.
 - ☐ La presencia de PVP permite aumentar la viscosidad y de ese modo controlar el comportamiento viscoelástico
 - ☐ Una vez que sale el chorro electrohilado, el alcóxido comienza a hidrolizar y genera un entramado continuo de gel en el interior de la matriz de polímero \Rightarrow *composite inorgánico/polímero*
 - ☐ Se ha eliminado la fase orgánica mediante calentamiento en aire a alta temperatura
 - ☐ Diámetro \Rightarrow entre decenas y cientos de nanómetros
 - ☐ $\text{SnO}_2, \text{ITO}, \text{GeO}_2, \text{NiFe}_2\text{O}_4, \text{LiCoO}_2, \text{BaTiO}_3, \text{CuO}, \text{V}_2\text{O}_5, \text{Co}_3\text{O}_4, \text{ZnO}, \text{MoO}_3$, etc.

31



Fibras de anatasa

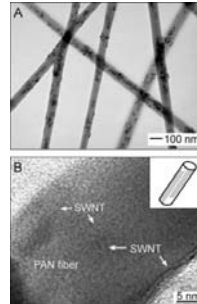
- ☒ Polímeros anfitriones: PVP, alcohol polivinílico (PVA), acetato de polivinilo y PEO
- ☒ Amplio número de aplicaciones: componentes estructurales de refuerzo, unidades activas en sensores, soportes de catalizadores, materiales electrónicos de baterías, componentes de células solares

32

c) Materiales funcionales encapsulados

- ☒ Una amplia variedad de componentes funcionales se pueden añadir a la solución de electrospinning ⇒ fibras con variedad composicional y funcional.
 - Incorporación de partículas de titania, negro de acetileno, plata, y óxidos de hierro

- (A) Imagen TEM de fibras de PVP en cuyo interior se han encapsulado partículas de óxidos de hierro.
 (B) Imagen TEM del alineamiento de nanotubos de carbono (CNT) en una fibra de poliacrilonitrilo (PAN).

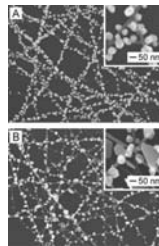


- ☒ Se pueden producir fibras funcionales al añadir a la solución de electrospinning drogas, tintes, enzimas, ADN o cualquier otra molécula.
- ☒ Atención ⇒ se alteran las propiedades de la solución ⇒ estructura y morfología de las fibras resultantes

33

d) Modificación de nanofibras electrohiladas

- ☒ Objetivo ⇒ mejorar sus propiedades y/o incrementar el número de materiales con nanoestructura fibrosa
- ☒ La aproximación más simple es el recubrimiento superficial:
 - Acoplar a las fibras moléculas fluorescentes, polímeros conductores o nanopartículas de titania vía interacciones electrostáticas o unión fase líquida
 - Se puede utilizar las técnicas de deposición física o química de vapor para decorar las fibras con polímeros, metales o cerámicos.



Fibras de anatasa con nanopartículas de oro (A) y plata (B)

- ☒ Se consigue variar las propiedades químicas, termales, mecánicas, de mojado y absorción de las fibras sin alterar su morfología original

34

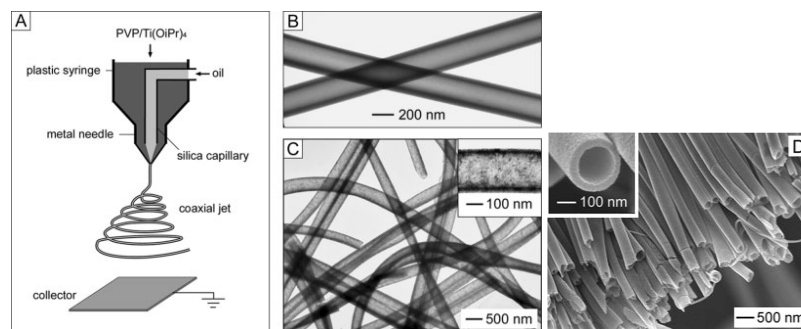
Control de estructuras secundarias

- ☒ Se pueden preparar nanofibras con alguna estructura secundaria específica ⇒ recubrimiento núcleo/capa, hueco interior, porosidad, etc.

a) Nanofibras con estructuras núcleo/capa

- ☒ Es posible cuando la solución contiene dos polímeros cuyas fases separarán conforme se evapora el disolvente.
- ☒ Se preparan mediante el co-electrospinning de soluciones diferentes a través de una punta que consta de capilares coaxiales.
- ☒ La formación del chorro líquido está muy afectada por todos los parámetros de procesado.
- ☒ La inmiscibilidad de ambos líquidos es un parámetro importante es para poder formar un chorro núcleo/capa continuo y con una sección homogénea

35



36

b) Nanofibras huecas

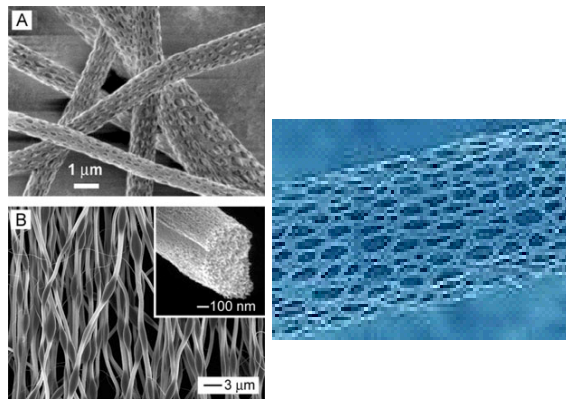
- ⊗ Importantes para un amplio rango de aplicaciones técnicas y fundamentales
⇒ Nanofluidos, o almacenamiento de hidrógeno
 - ❶ Se mezclan dos líquidos inmiscibles, aceite y una solución etanólica, vgr. PVP/Ti(OiPr)₄
 - ❷ Se elimina la fase del aceite por extracción con solvente y se obtienen fibras huecas del composite TiO₂/PVP
 - ❸ Por calcinación a elevada temperatura se elimina el aceite y el PVP ⇒ fibras huecas de TiO₂
- ⊗ La fuerza y estabilidad de las nanoestructuras tubulares resultantes se mejora con la formación in-situ de un entramado gel en la capa de polímero durante el proceso de spinning.
- ⊗ Se pueden incorporar nanopartículas funcionales en el interior de los huecos al predisolver estos materiales dentro del núcleo líquido.
- ⊗ Otra alternativa ⇒ preparación de fibras huecas con paredes múltiples usando puntas de aguja con más de dos capilares coaxiales.

37

c) Nanofibras con estructura porosa

- ⊗ El área superficial de una nanofibra se puede aumentar considerablemente si su estructura cambia de ser sólida a porosa.
 - Catálisis, filtración, absorción, celdas combustibles, celdas solares, baterías e ingeniería de tejidos
- ⊗ La aparición de poros se puede realizar de dos maneras
 - i. Eliminar de forma selectiva un componente
 - ii. Realizar la separación de fases de diferentes polímeros durante el proceso de electrospinning ⇒ origina un cambio morfológico por una rápida separación de fase y solidificación del chorro de spinning
- ⊗ El efecto del enfriado debido a una evaporación rápida de un solvente altamente volátil debe inducir a los polímeros a separarse en diferentes fases dentro del chorro líquido.
- ⊗ Otro tipo de cambio morfológico ⇒ combinar en la misma fibra (TiO₂) fases lisas-compactas con fase porosas

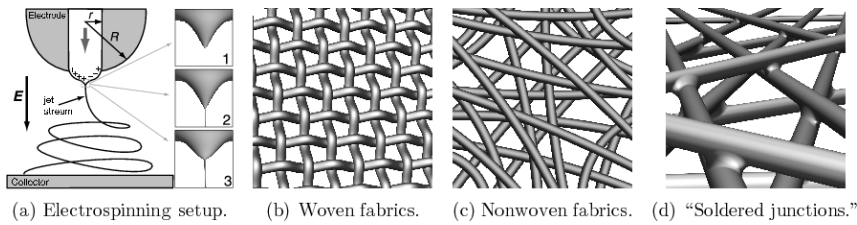
38



39

Características y aplicaciones de las fibras electrohiladas

- ☒ Las nanofibras exhiben una serie de características y propiedades únicas que las distinguen de otras nanoestructuras 1D preparadas por otras técnicas.
- ☒ Se puede organizar las fibras en diferentes ordenamientos



(a) Electrospinning setup. (b) Woven fabrics. (c) Nonwoven fabrics. (d) "Soldered junctions."

40

Las características diferenciales de las nanofibras son:

- ① Longitud extremadamente larga, de hasta varios kilómetros
- ② Elevada área superficial y compleja estructura porosa
 - ☒ Al disminuir el diámetro se incrementa la relación superficie/volumen
 - ☒ En una red no tejida, todos los poros son relativamente grandes y están interconectados formando una red tridimensional ⇒ Superficie entera está disponible a las especies químicas
- ③ Alineamiento a nivel molecular
 - ☒ La fuerza de tensión de una fibra de polímero hace que la conformación de cadena y la cristalinidad del mismo sean diferentes al del producto obtenido por otros métodos

41

Aplicaciones de las nanofibras

- i. Acciones de refuerzo ⇒ mejoran la tensión y otros rendimientos de materiales composites
- ii. Membranas basadas en nanofibras y ropas inteligentes
 - Alta resistencia al flujo de aire y baja resistencia al vapor de agua
 - Ligeras de peso
 - Elevada eficiencia de filtración
- iii. Utilización biomédica ⇒ Ingeniería de tejidos
 - Las nanofibras no tejidas suponen una matriz que se requiere en la ingeniería de tejidos



42

- iv. Soportes para enzimas y catalizadores
 - Se pueden utilizar tanto las nanofibras de tipo polimérico como las cerámicas, gracias a su pequeño tamaño y gran área superficial.
 - Por ejemplo, la actividad catalítica del Pt en la hidrogenación selectiva del dehidrolinalool
- v. Sensores basados en nanofibras
- vi. Dispositivos electrónicos y ópticos.
 - Dispositivos de nanofibras alineadas uniaxialmente son útiles como polarizadores ópticos más económicos
- vii. Plantillas de sacrificio
 - Sirven para generar estructuras 1D con hueco interior

43

- C.N. Rao, F.L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, *Progress in Solid State Chemistry*, 31 (2003) 5-147.
- D. Li, Y. Xia, *Advanced Materials*, 16 (2004) 1151.

44