

Raport stiintific sintetic intermediar

privind implementarea proiectului pe toata perioada de executie pana in prezent

Titlu proiect: "Nou concept de fabricare a electrozilor conductori, transparenti si flexibili, pe baza de nanofibre de argint/polianilina pentru celule solare"

Cod proiect: PN-II-ID-PCE-2012-4-0398; Contract nr. 77 / 02.09.2013

In perioada **decembrie 2014 – decembrie 2015** au fost abordate trei obiective majore ale proiectului:

1. *Sinteza nanofirelor de argint modificate (mAgNW) prin depunerea de nanoparticule de In și Sn.*
2. *Caracterizarea morfologiei, structurii și compoziției mAgNW. Determinarea temperaturii de aliere a AgNW cu nanoparticulele metalice.*
3. *Realizarea de cerneluri pe bază de mAgNW.*

1. Sinteza nanofirelor de argint modificate (mAgNW) prin decorarea cu nanoparticule de In și Sn. Activitatea 1.1. Investigarea metodelor de depunere a nano-particulelor metalice de In și Sn pe nanofire de Ag.

Sinteza nanofirelor de argint modificate (mAgNW) prin depunerea pe acestea a nanoparticulelor de In și Sn a urmărit rezolvarea unui aspect important privind optimizarea electrozilor transparenți pe bază de mAgNW în vederea creșterii raportului transitanță / rezistivitate (T/R). Raportul T/R se poate mări în trei moduri:

- a) Creșterea transitanței prin diminuarea densității de nanofire.
- b) Scăderea rezistivității prin micșorarea numărului de contacte între fire.
- c) Scăderea rezistivității prin sudarea firelor cu micșorarea rezistenței de contact.

Așa cum s-a observat din cercetarea desfășurată în cadrul fazei precedente, diminuarea densității de nanofire duce la îmbunătățirea transitanței dar și la creșterea puternică a rezistenței suprafeței datorită formării unor aglomerări de nanofire de argint în formă de „insule” nelegate sau slab legate între ele din punct de vedere electric. Aceste insule nu contribuie practic la micșorarea rezistivității însă micșorează transitanța electrozilor. Pentru diminuarea numărului acestor „insule” formate din nanofire de argint, primă măsură luată este creșterea factorului de formă a nanofirelor prin creșterea lungimii medii a nanofirelor de argint utilizate în fabricarea electrozilor.

În acest scop s-a modificat sinteza nanofirelor de argint prin:

- Utilizarea unui surfactant cu grad de polimerizare mai mare,
- Utilizarea tehnicii solvotermale în mediu închis de creștere a nanofirelor de argint.

1.1.1. Sinteza nanofirelor de argint cu factor de formă ridicat

Se prepară soluția 1 prin dizolvarea a 170 mg AgNO_3 în etilenglicol (EG) 99 % + și aducerea la balon cotat de 20 mL cu formarea unei soluții având concentrația de 0.05 M Ag^+ .

Se prepară soluția 2 prin dizolvarea a 0.167 mg polivinilpirolidona, MW = 360.000 în EG și aducerea la balon cotat de 20 mL cu formarea unei soluții având concentrația de 0.075 M vinilpirolidona (monomer).

Se prepară soluția 3 prin dizolvarea a 0.167 mg polivinilpirolidona, MW = 1.300.000 în EG și aducerea la balon cotat de 20 mL cu formarea unei soluții având concentrația de 0.075 M vinilpirolidona (monomer).

Se prepară soluția 4 prin dizolvarea a 15.0 mg KCl în etilenglicol și aducerea la balon cotat de 20 mL cu formarea unei soluții având concentrația de 0.01 M Cl^- .

Se prepară soluția 5 ca o soluție $3 \cdot 10^{-2}$ M Na_2S în EG.

Se amestecă câte 20 mL din soluțiile 2 și respectiv 3 cu 2 mL din soluția 4. După omogenizare se adăugă câte 20 mL din soluția 1. În câteva secunde are loc formarea unei suspensii lăptoase de AgCl care reprezintă centri de nucleație pentru nanofirele de argint. Se omogenizează timp de 3 minute amestecul apoi se transvazează în autoclave de oțel căptușite cu manta de PTFE și garnitură de etanșare din VITON având volumul

de 120 cm³. Autoclavele se închid și se plasează într-o etuvă preîncălzită la temperatura de 140°C pentru un timp de 20 h. După tratamentul solvothermal nanofirele se separă prin centrifugare la viteza de 1300 rpm (144 G) timp de 10 minute apoi se spală în 5 rânduri cu etanol. După spălare firele de argint se redispersează în 5 mL etanol iar suspensia se păstrează în recipiente de sticlă închise etanș, la întuneric. Nanofirele sintetizate utilizând PVP cu Mw = 360.000 reprezintă proba S30 iar cele sintetizate utilizând PVP cu Mw = 1.300.000 proba S31.

Proba S33 se obține printr-un protocol ușor diferit față de S31. Astfel 41.5 mg PVP MW 1.300.000 se dizolvă în 2 ml EG și se amestecă cu întreaga masa de azotat de argint dizolvată în EG. După aceasta se adaugă soluția 4. Astfel clusterii de AgCl se formează în prezența PVP care previne creșterea și aglomerarea acestora. Totuși concentrația PVP în momentul formării clusterilor este de 5 ori mai redusă decât în celelalte cazuri. După 5 minute de agitare la întuneric se adaugă restul de PVP dizolvat în EG și se continuă omogenizarea timp de încă 1 minut. Purificarea se realizează prin filtrare pe hârtie de filtru cu dimensiunea porilor de 7-12 microni. Astfel toate nanoparticulele mai mici de 7 micrometri sunt ușor separate de nanofirele lungi.

Proba S34 se prepară prin amestecarea soluției de PVP cu 200 μl din soluția 5. Soluția rezultată se amestecă cu soluția 1. Se formează repede un colloid brun-roscat de Ag₂S. Suspensia rezultată se transvazează într-o autoclavă la fel ca și în celelalte cazuri. Restul etapelor sunt identice. În figura 1 sunt prezentate imagini SEM reprezentative pentru nanofirele sintetizate în mediu de ioni clorura.

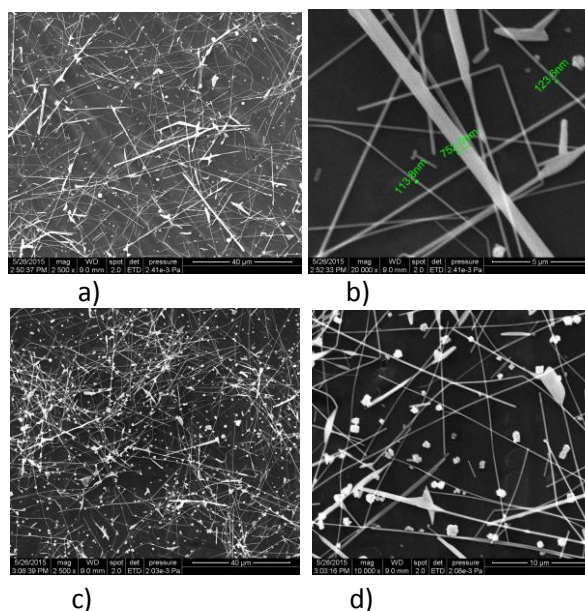


Figura 1. Imagini SEM ale probei S30 (a, b) și ale probei S31 (c, d) la două mărimi diferite.

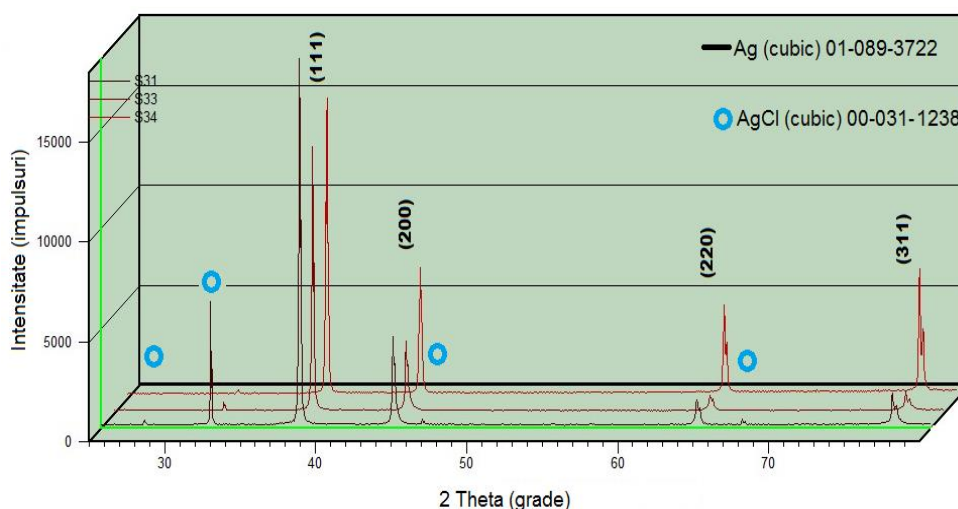


Fig 2. Spectre XRD comparative pentru nanofirele de argint obținute utilizând ca și clusteri de nucleație AgCl (probele S31 și S33) și Ag₂S - S34.

După cum se observă în imaginile SEM (fig1) și în spectrul XRD (fig. 2) utilizarea PVP cu grad de polimerizare înalt conduce la obținerea nanofirelor cu coeficient de formă de peste 100 în cazul utilizării AgCl ca centri de nucleație. Micșorarea gradului de polimerizare al PVP conduce la obținerea unor fire cu distribuție dimensională mai largă, caracterizată printr-un amestec de nanofire având lungime de câteva zeci de microni și diametru variabil cuprins între câteva zeci și câteva sute de nanometri. În cazul utilizării Ag₂S ca centri de nucleație, nanofirele de argint sunt la fel de lungi însă coeficientul de formă scade datorită creșterii diametrului acestora până la 400 – 900 nm. Astfel s-a considerat că cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul sintezei S33 care este o variant îmbunătățită a S31.

Activitatea 1.2. Obținerea nanofirelor de argint modificate.

Pentru depunerea nanoparticulelor de In și Sn pe nanofire de argint s-a ales soluția precipitarii nanoparticulelor de In și Sn în prezența nanofirelor de argint care se pot prezenta ca centri de nucleație într-un proces de nucleație heterogenă. Pentru aceasta s-a modificat mediul de dispersie a nanofirelor de Ag. Astfel nanofirele din 1 mL nanofire de argint conținând 2.7 mg Ag (determinat prin spectroscopie de emisie optică cu excitare în plasmă de microunde după dizolvarea probei în soluție de HNO₃ și aducerea la balon cotat) s-au separat de mediul de dispersie prin centrifugare apoi firele s-au redispersat în 10 mL trietilenglicol (TEG) prin ultrasonare.

În continuare s-au preparat următoarele 2 soluții:

Soluția 2.1: Se dizolvă 0.5 mmoli InCl₃ în 20 mL TEG sub pernă de azot 4.6 apoi în soluție se adaugă 0.38 mmoli citrat trisodic. Soluția se încălzește la temperatura de 50 C sub barbotare de azot, când are loc dizolvarea sării de sodiu cu complexarea ionului trivalent și obținerea unei soluții clare. În această soluție se injectează suspensia de nanofire iar temperatura se crește la 90 °C.

Soluția 2.2 se prepară prin dizolvarea a 3 mmoli (113 mg) NaBH₄ în 0.5 mL H₂O. După dizolvarea completă se adaugă 4 mL TEG iar soluția obținută se injectează rapid în soluția 2.1. Imediat are loc formarea unei suspensii stabile de culoare brun închis de nanoparticule de In. Balonul se răcește repede după 5 minute de reacție prin imersarea în baie de apă la temperatura de 15 °C.

Nanofirele decorate cu nanoparticule de In se separă de mediul de dispersie prin centrifugare apoi spală în 5-6 rânduri cu etanol se și se redispersează în 4 mL etanol obținându-se proba In_AgNWs. 15 microlitri suspensie etanolică de In_AgNWs se pun pe o grilă de cupru acoperită cu film continuu de carbon și se usucă sub flux de azot 4.6. După evaporarea solventului grila se încălzește timp de 300 s într-un cuptor preîncălzit la temperatura de 160 °C obținându-se proba In_AgNWs_160. Într-un mod similar a fost preparată proba In_AgNWs_200.

2. Caracterizarea morfologiei, structurii și compoziției mAgNW. Determinarea temperaturii de aliere a AgNW cu nanoparticulele metalice.

Activitatea 2.1. Caracterizarea structurală prin XRD.

Din spectrul XRD corespunzător nanofirelor de argint modificate se observă că unica fază cristalină observabilă este cea a argintului metalic cristalizat cubic. Intensitatea relativă a maximelor de difracție pune în evidență o creștere preferențială a cristalelor de argint după direcția cristalografică (111) (maxim la 2 theta = 38.2 grade). Așadar prin difracție de raze X nu este posibilă identificarea decorării nanofirelor de Argint cu nanoparticule de indiu. Această se datorează în primul rând raportului masic In - Ag deosebit de redus. Pe de altă parte existența indiumului metalic în spectrul XRD nu garantează faptul că prezenta In se datorează nanofirelor de Ag decorate cu nanoparticule și nu nanoparticulelor de In individuale. O problemă identică există și în cazul decorării cu nanoparticule de Sn. Astfel studiul HR-TEM este definitoriu. În continuare este prezentat acest studiu.

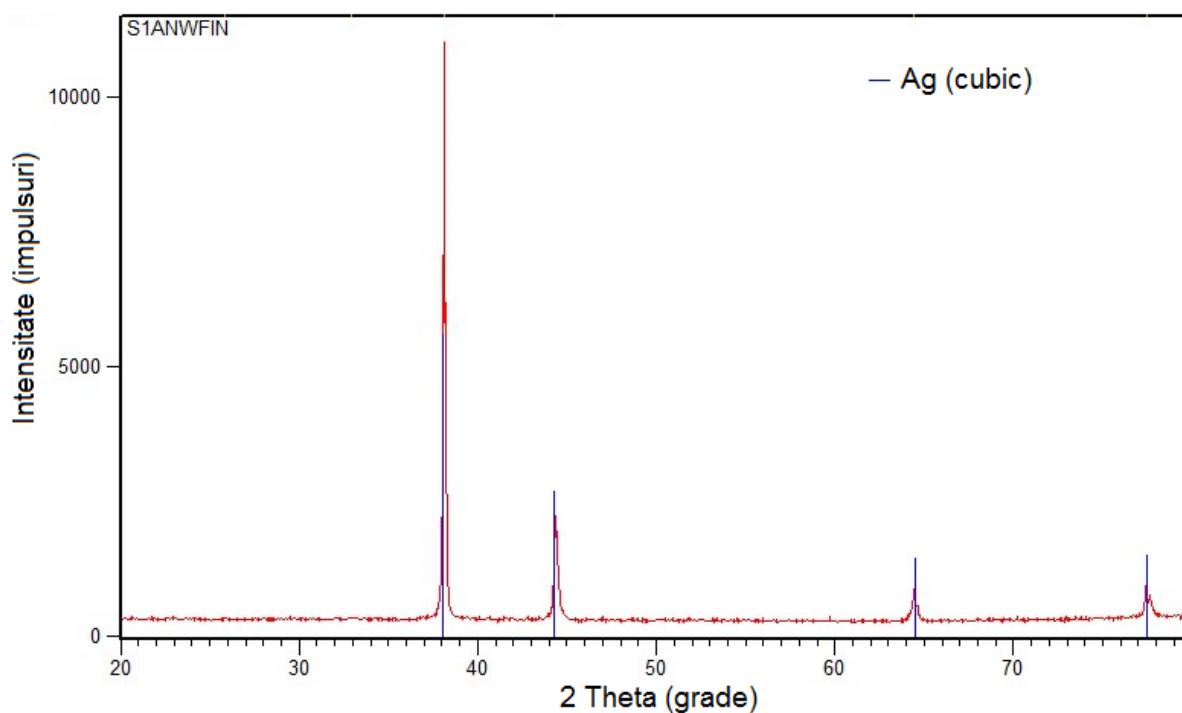


Fig.3. Spectrul XRD corespunzător nanofirelor de argint modificate prin decorarea acestora cu nanosfere de indiu.

Activitatea 2.2. Caracterizarea morfologică și compozițională prin SEM-EDX, TEM.

Imaginile TEM (fig. 4 a, b) indică faptul că masa principală de Indiu care decorează nanofirele de Ag este compusă din particule cvasisferice având dimensiuni de 30 - 50 nm. Imaginile HR-TEM (fig. 4c) indică faptul că nanoparticulele metalice de In sunt acoperite cu un strat amorf de citrat. Între nucleul monocristalin și stratul organic rețeaua cristalină este dominată de defecte structurale ceea ce implică o oxidare superficială a nanoparticulelor de In. Hărțile EDX (fig. 4 d, e) demonstrează fără dubiu faptul că nanoparticulele de In sunt depuse pe suprafața nanofirelor de argint, și că în timpul reducerii ionilor de In^{3+} nu a avut loc niciun proces de aliere cu difuzia atomilor de In în nanofire. Spectrele EDX pun în evidență un aspect foarte interesant: în cazul excitării cu electroni a atomilor din nanoparticula de In se observă foarte clar existența oxigenului și a azotului alături de carbon în spectrul EDX. Peakul EDX asociat carbonului se datorează în principal stratului de carbon depus pe grila de cupru, pe când cele ale oxigenului și ale azotului de datorează straturilor de PVP și citrat adsorbite pe particulele metalice. În cazul în care fasciculul electronic cade perpendicular pe straturile adsorbite (zona 1 în figura 4f), radiația x caracteristică azotului și oxigenului provine dintr-un volum extrem de mic de substanță, datorită grosimii reduse a stratului de PVP adsorbit pe Ag. La excitarea atomilor din nanoparticula de In (zona 2 în figura 4f) are loc fluorescența de radiație x caracteristică In, radiația x caracteristică metalului excitând atomii ușori datorita energiei ridicate de peste 3 keV. Astfel în al doilea caz radiația caracteristică a C, N, O, provine dintr-un volum de sute de ori mai mare de surfactant adsorbit. Astfel adsorbția PVP pe nanofirele de Ag este determinată foarte clar prin analiza EDX, în condițiile în care doar analize de tip XPS sau FT-IR ar putea pune în evidență acest fapt.

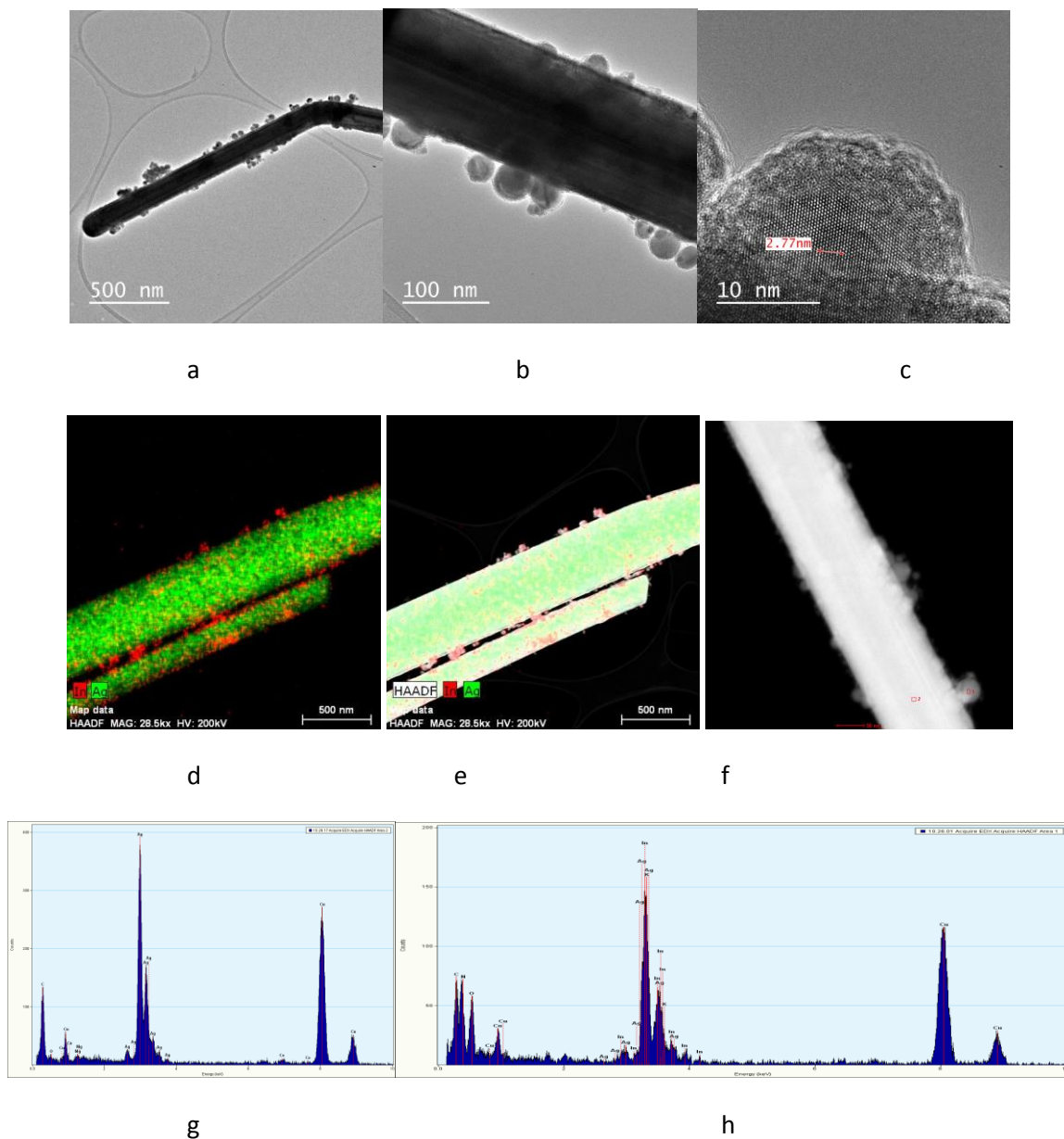


Fig. 4. Imagini TEM (a, b), HR-TEM cu distanța măsurată pentru 10 planuri interatomice(c), hărți compoziționale EDX (d, e), imagine STEM cu două zone de preluare a informației EDX (f), spectre EDX pentru zona 1 (g) și pentru zona 2 (h).

Sinteza nanofirelor decorate cu In la temperatura de 60 °C.

Sinteza nanofirelor decorate cu In la temperatura de 60 °C s-a făcut într-un mod analog cu sinteza desfășurată la temperatura de 90 °C, modificând doar temperatura amestecului de reacție. Sinteza nanofirelor decorate cu Sn s-a făcut la temperatura camerei utilizând în loc de InCl_3 o soluție de SnCl_4 în DEG.

Imaginile TEM (fig. 5 a, b) și fig. 6 c și d indică faptul că masa principală de indiu care decorează nanofirele de Ag la temperatura de 60 °C este compusă din particule cvasisferice având dimensiuni medii de sub 10 nm. Imaginile HR-TEM (fig. 4c) indică faptul că nanoparticulele metalice de In și Sn sunt acoperite cu un strat organic la fel ca și în cazul anterior. Analiza EDX globală prezentată în figura 7 (e - h) pune clar în evidență existența Sn metalic pe suprafața nanofirelor de argint. Procesul fluorescenței de raze X pune de asemenea în evidență prezența azotului în concentrație ridicată la fel ca și în cazul nanoparticulelor de In. Acesta se datorează polivinilpirolidonului adsorbit pe fire.

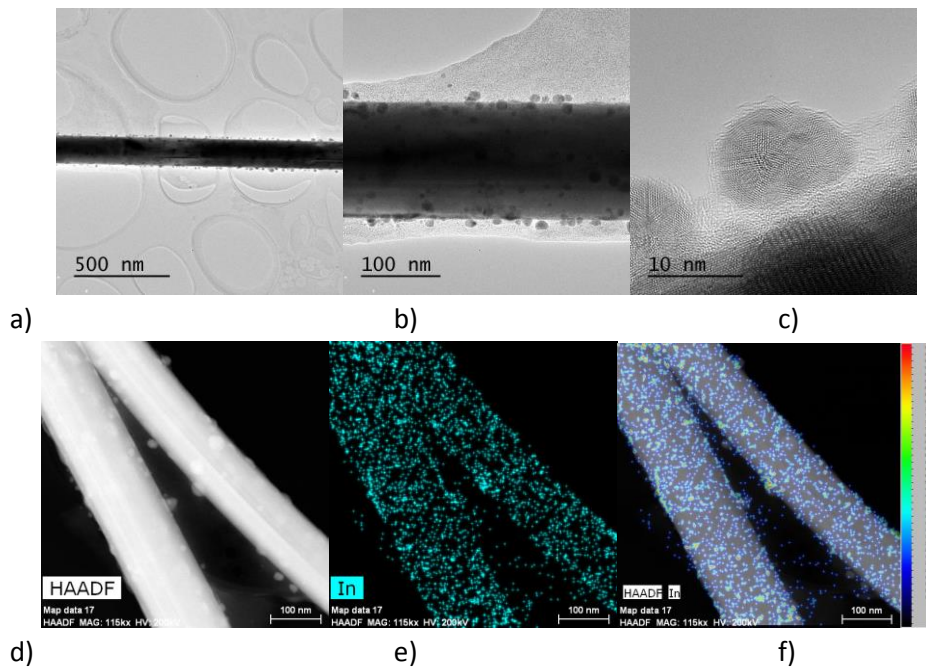


Fig. 5. Imagini TEM (a, b), HR-TEM (c), imagine STEM (d), Hărți compoziționale EDX (e, f) pentru nanofire de argint decorate cu nanoparticule de indiu obținute la temperatura de 60 °C.

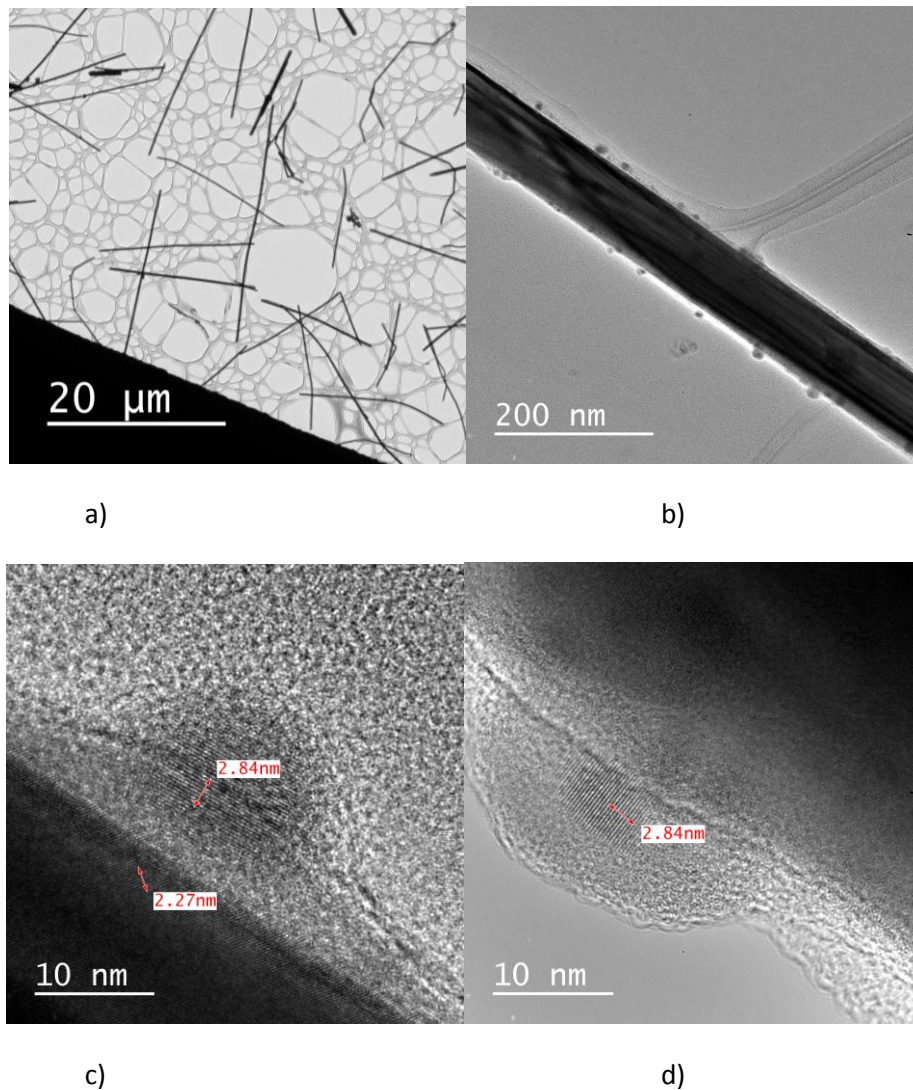


Fig. 6. Imagini TEM (a, b), HR-TEM (c, d) pentru nanofire de argint decorate cu nanoparticule de Sn.

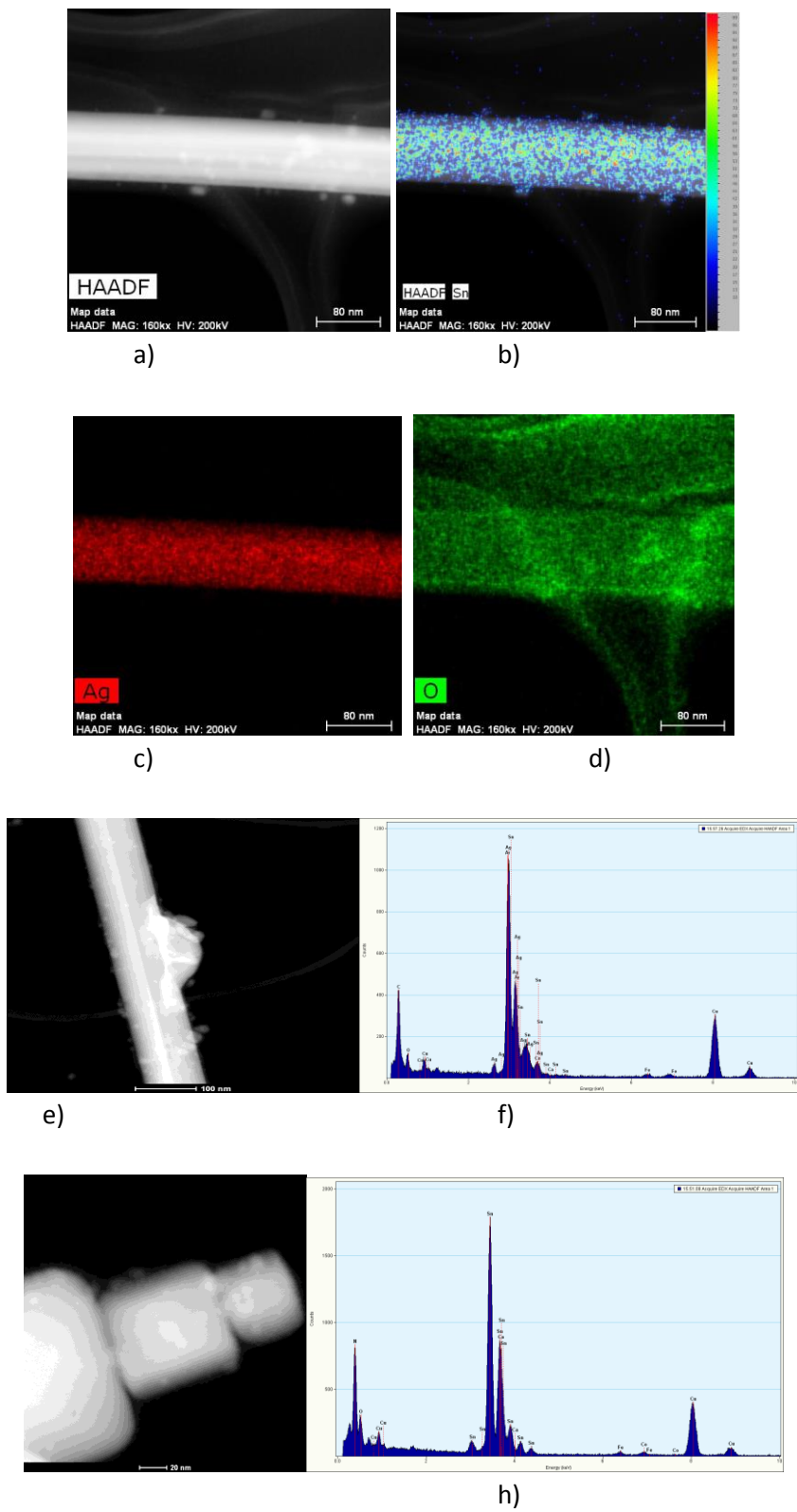


Fig. 7. Imagine STEM (a), hărți compoziționale EDX (b, c, d), imagini STEM cu două zone de preluare a informației EDX (e -1, g -2), spectre EDX globale pentru zona 1 (f) și pentru zona 2 (h).

Activitatea 2.3. Determinarea temperaturii de aliere prin DSC

Un proces de aliere s-a observat pe câteva fire de argint chiar la temperatura ambiantă. Aceasta se poate realiza printr-o nucleație heterogenă urmată de o difuziune a atomilor Sn în Ag știut fiind faptul că nanoparticulele metalice cu dimensiuni nanometrice prezintă puncte de topire mult mai scăzute decât materialul macrocristalin.

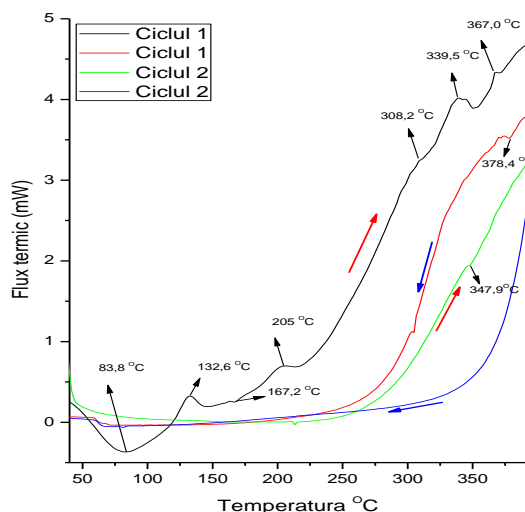


Fig.8. Spectru DSC pentru două cicluri de încălzire - răcire a unui amestec de nanoparticule de indiu și nanofire de argint decorate cu nanoparticule de indiu.

Pentru evaluarea temperaturii la care are loc alierea între nanoparticulele metalice și nanofirele de Ag s-au efectuat studii de calorimetrie de scanare diferențială (DSC) în mediu inert (Ar) utilizând nanofire decorate în amestec cu nanoparticule de indiu.

Particulele în suspensie din amestecul de reacție au fost integral precipitate utilizând o soluție diluată de alcool polivinilic cu MW 72.000 apoi spălate cu etanol în mai multe rânduri. După aceasta, proba a fost uscată timp de 4 ore la temperatura ambiantă în vacuum mai înalt de 1 mBar. Spectrul DSC pentru nanofirele de Ag decorate cu In este prezentat în figura 8. În prima etapă de încălzire se observă deosebit de multe procese endoterme și exoterme, primul, având minimumul la cca. 83.8 °C se atribuie desorbției apei atmosferice adsorbite pe nanofirele funcționalizate, în timpul încălzirii probei. Deoarece nanoparticulele sunt acoperite cu straturi prezentând grupări polare specifice ca PVP, citrat și PVA, adsorbția apei poate avea loc. Procesele exoterme având maximele în jurul temperaturilor de 132.6 °C și 205 °C se pot datora unor reacții chimice între grupările carboxilice ale grupării citrat și grupările hidroxilice ale alcoolului polivinilic și respectiv formării aliajelor intermetalice. Minimum endoterm din jurul temperaturii de 167.2 °C se atribuie topirii indiumului metalic. Valoarea mai mare a temperaturii se poate datora vitezei relativ mari de încălzire a probei (10 °C/min). Procesele de formare ale aliajelor metalice se desfășoară cel mai probabil între 210 și 370 °C.

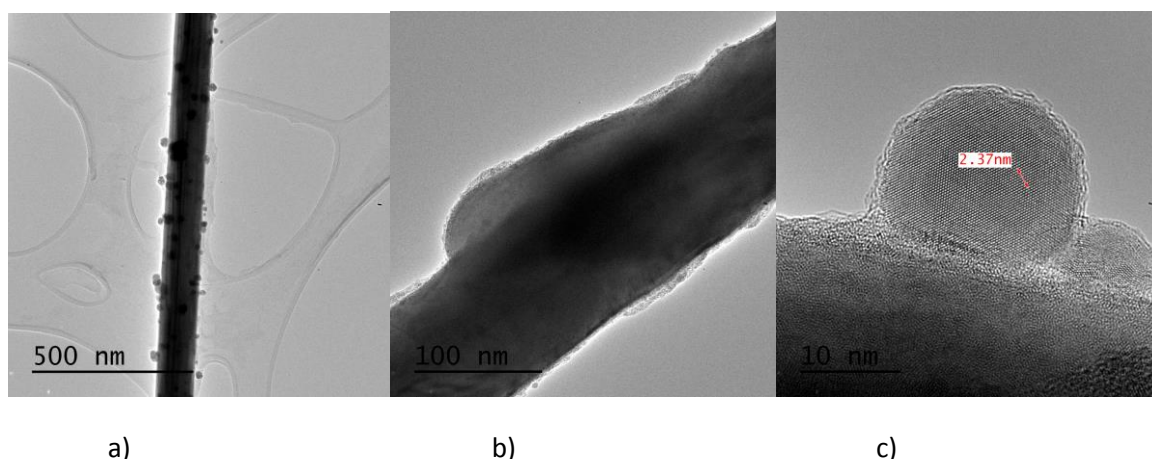


Fig. 9. Imagini TEM (a, b), HR-TEM (c) pentru nanofire de argint decorate cu nanoparticule de In după încălzirea la 160 C timp de 5 minute.

Existența surfactanților pe suprafața particulelor până la temperatura la care prin topire se modifică parametri reticulari ai particulelor cristaline (157 °C), inducând desorbția surfactantului, împiedică procesul de

difuziune a atomilor între nanoparticulele solide și nanofire. Pentru a confirma această teorie s-a realizat încălzirea grilelor TEM conținând nanoparticule la temperaturi de 160 și 200 °C în atmosferă oxidantă (aer) timp de câte 5 minute. Imagini TEM reprezentative pentru probele obținute la 160 °C sunt date în figurile 9 (a-c) iar hărți compoziționale în figura 10, a - h) și pentru cele obținute la 200 °C în figură 11, a - h). Odată cu creșterea temperaturii la 200 °C nu se mai poate observa stratul de polimer adsorbit pe suprafața nanoparticulelor. De asemenea toate particulele de In care nu participă la procesul alierii sunt supuse oxidării. Alierea are loc încă de la temperatura de 160 °C.

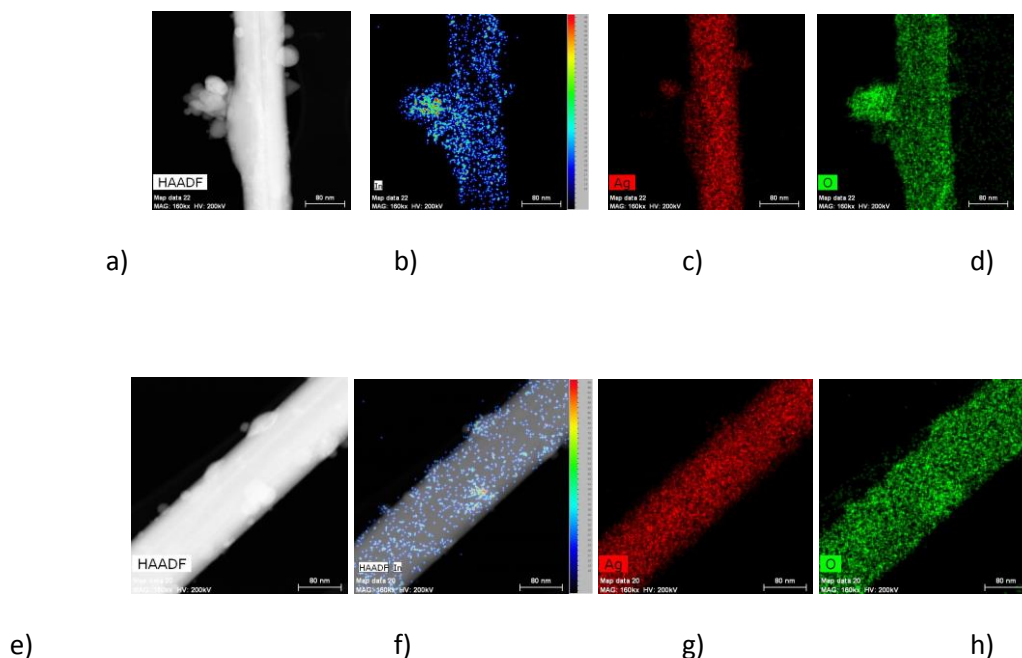


Fig. 10 Harti EDX pentru nanofire de Ag decorate cu particule de indiu dupa incalzirea la 160 °C/5 min.

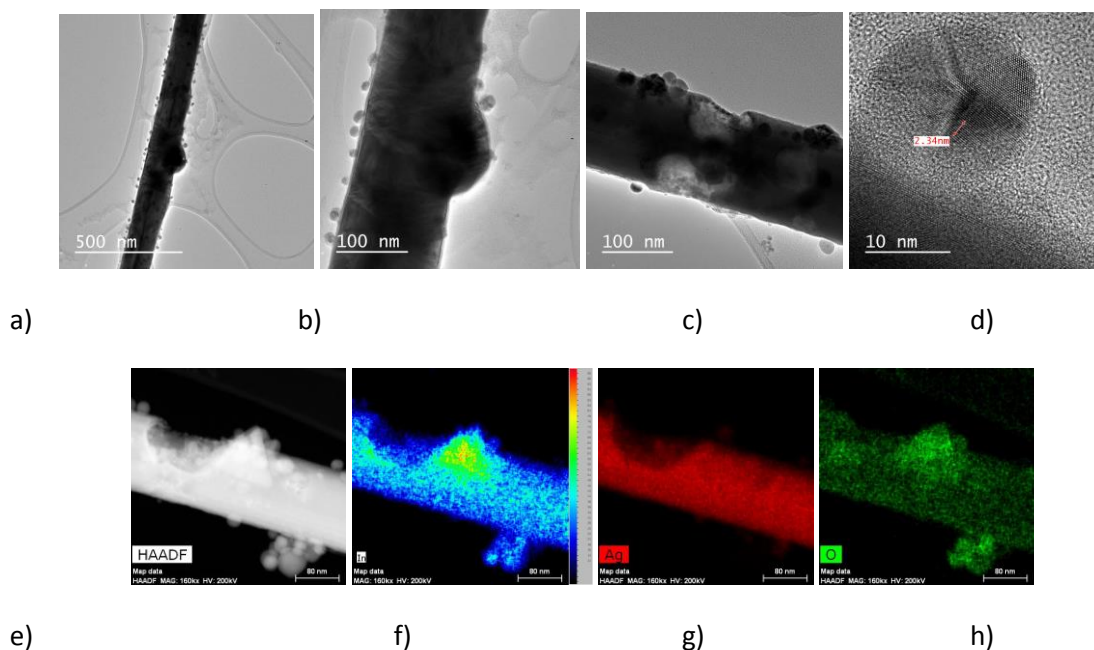


Fig. 11 Imagini TEM (a - c), HR-TEM (d) si harti EDX pentru nanofire de Ag decorate cu particule de indiu dupa incalzirea la 200 C/5 min.

În hărțile compoziționale EDX este evident faptul că argintul se dizolvă în masa de indiu topită (fig. 10 b, c) părăsind suprafața nanofirului. De asemenea indium umectează suprafața nanofirelor de argint (figura 10 e). La temperatura de 200 °C imaginile TEM și analiza EDX pune în evidență coroziunea nanofirelor de argint și crearea unor prisme triunghilare oxidice. Pentru evidențierea fazelor cristaline care apar în cursul alierii și

intelegerea mecanismului de aliere în prezența surfactantilor și a oxigenului atmosferic trebuie efectuate studii HT-XRD.

3. Realizarea de cerneluri pe bază de mAgNW.

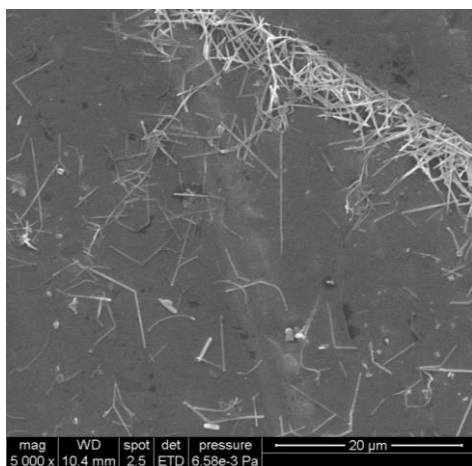
Activitatea 3.1. Identificarea mediilor de dispersie adecvate pentru realizarea cernelurilor pe bază de mAgNW

Pentru sinteza cernelurilor și determinarea celor mai adecvate medii de dispersie un volum de 0.50 mL suspensie etanolică de nanofire având concentrația de 2.9 mg/mL Ag au fost plasate în fiole de sticlă cu volumul de 2 mL, apoi etanolul a fost îndepărat prin evaporare în vacuum (< 2 mm Hg) la temperatură ambiantă. Peste nanofirele de argint au fost adăugați câte 1 mL din următorii solvenți: apă, etanol absolut, dicloretan și n-hexan, realizându-se cerneluri. Acești solvenți au la 25 °C următoarele constante dielectrice: 80.1, 24.5, 8.93 și 1.88.

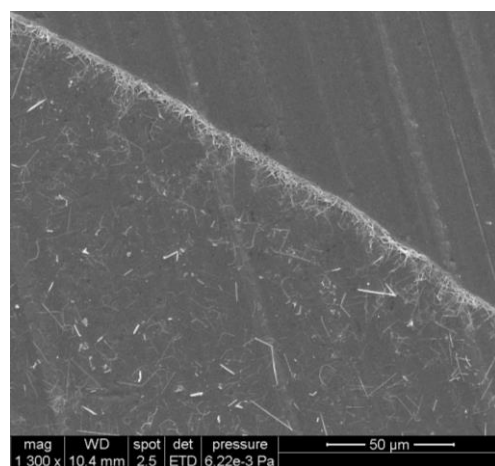
Deoarece în etapa anterioară au fost prezentate două metode distincte de fabricare a electrozilor electroconductorți transparentți:

Prima, constă în depunerea directă a nanofirelor de argint pe substrat de PET și PMMA/PET iar a doua constă în depunerea nanofirelor pe un substrat de PMMA/Al, proces urmat de tratamentul termic al electrozilor, dizolvarea aluminiului și obținerea unui film electroconductor subțire și transferabil de AgNWs/PMMA. O a treia metodă poate consta în depunerea AgNWs direct pe aluminiu, proces urmat de dizolvarea aluminiului cu obținerea unui film electroconductor subțire și transferabil de AgNWs/PMMA ca și în cazul precedent. Ultima modalitate de obținere a electrozilor electroconductorți transparentți are însă avantajul faptului că joncțiunile dintre nanofire ar fi încapsulate în material polimeric iar nanoparticulele de indiu și staniu din această zonă nu s-ar dizolva la atacul alcalin al substratului de aluminiu.

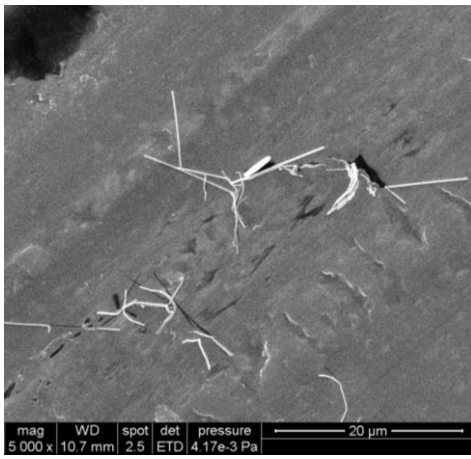
Pentru aceasta ca substraturi pentru evaluarea celor mai potrivite medii de dispersie au fost considerate polietilentereftalatul (PET) și folia de aluminiu metalic. Un alt substrat (PETP) a fost fabricat prin tratarea în plasmă de oxigen a polietilentereftalatului timp de 10 minute. Ca gaz de lucru s-a folosit un amestec 75 % (vol.) Ar și 25 % (vol.) O₂. Substraturile de PET și Al au fost spălate înainte de utilizare cu etanol 98%. Substratul PETP nu a fost spălat cu etanol decât înainte de tratamentul în plasmă de oxigen.



a)



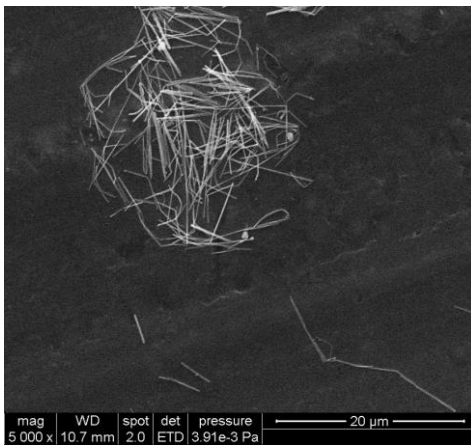
b)



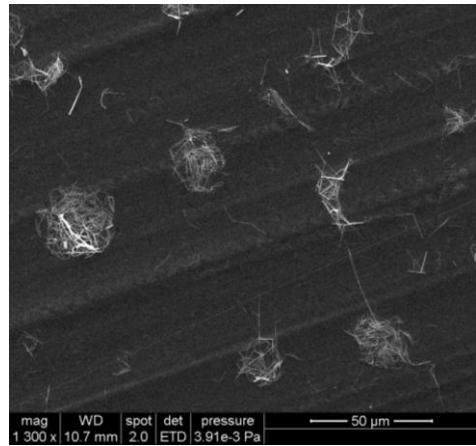
c)



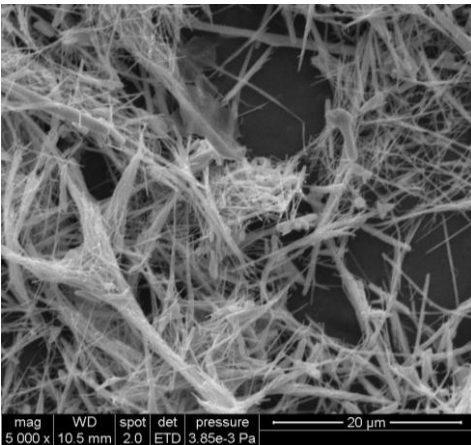
d)



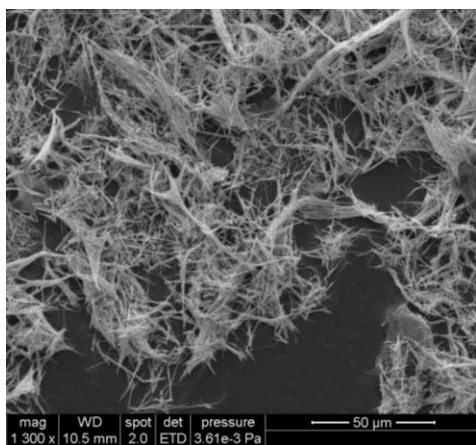
e)



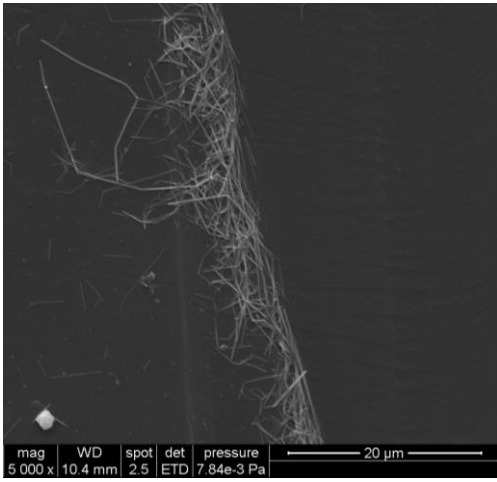
f)



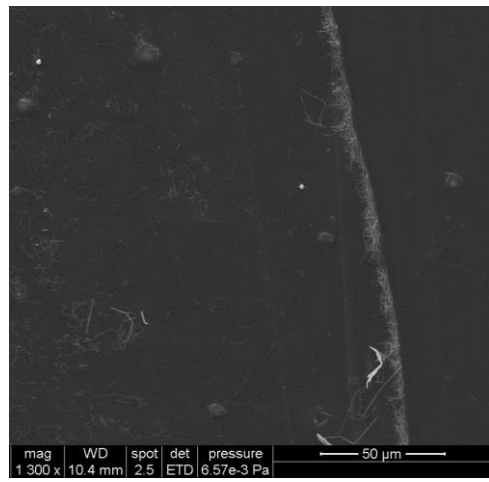
g)



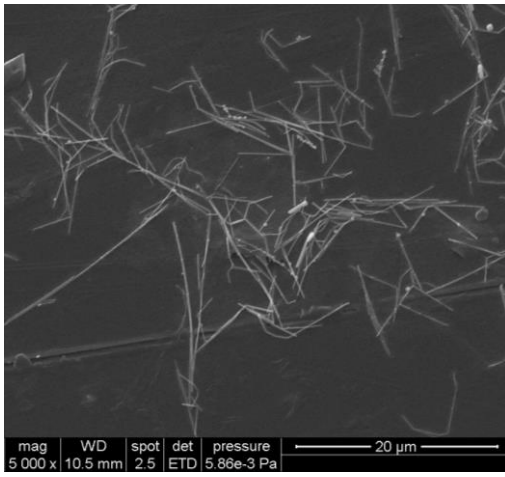
h)



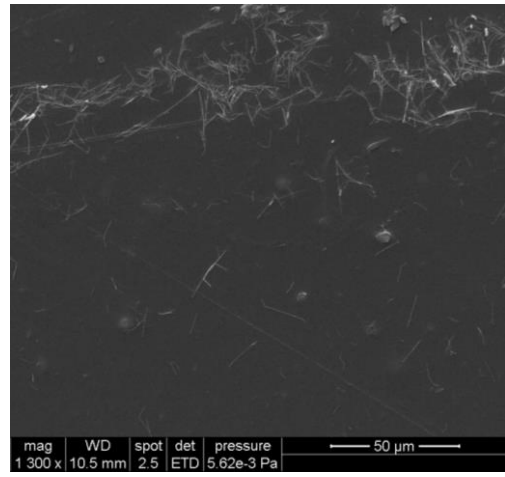
i)



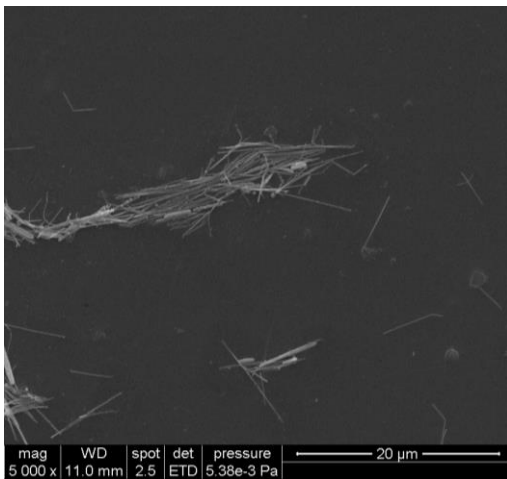
j)



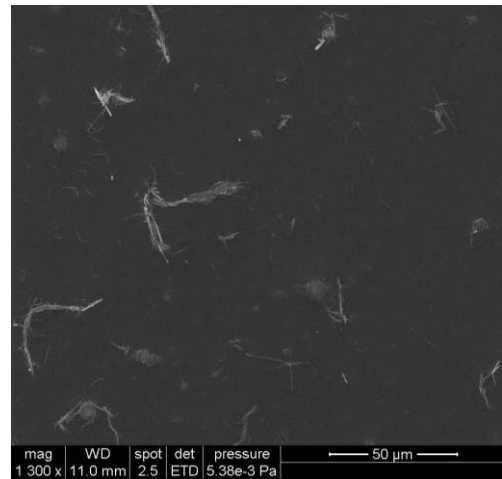
k)



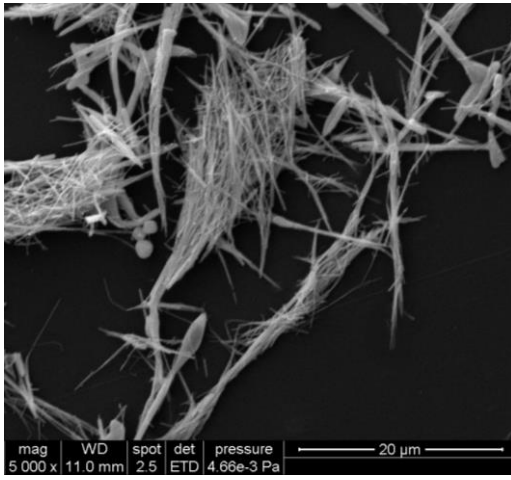
l)



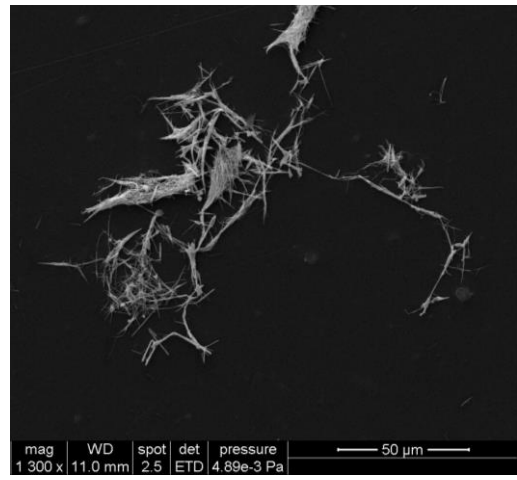
m)



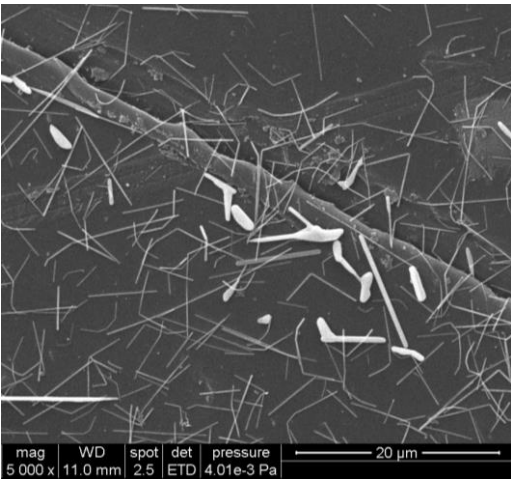
n)



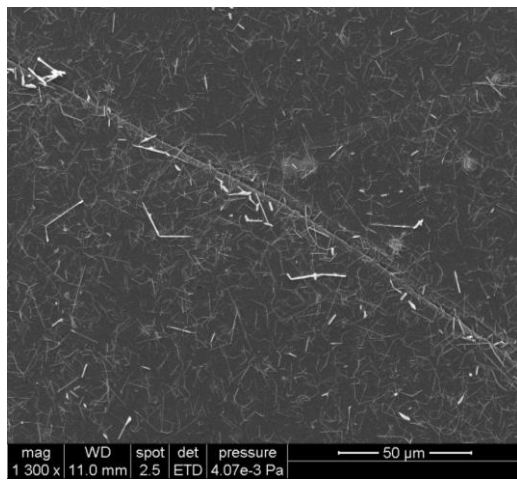
o)



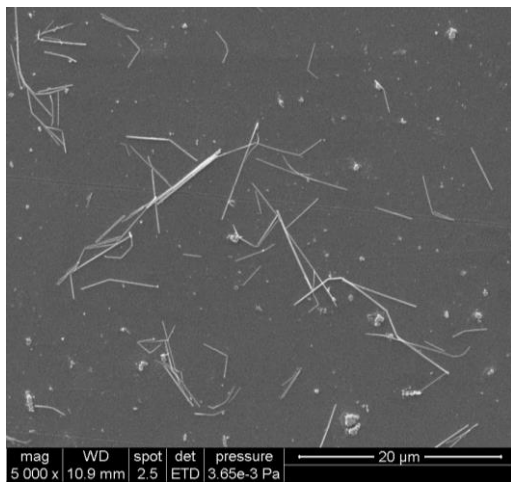
p)



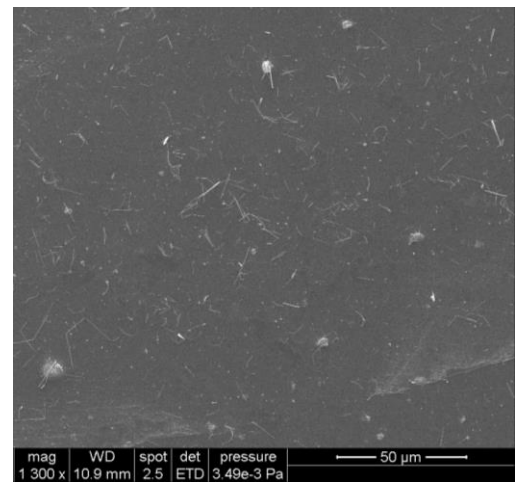
r)



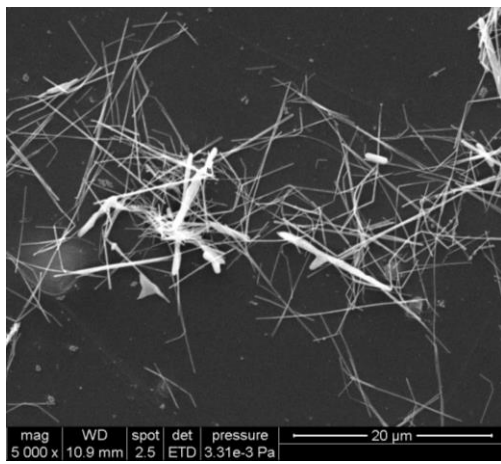
s)



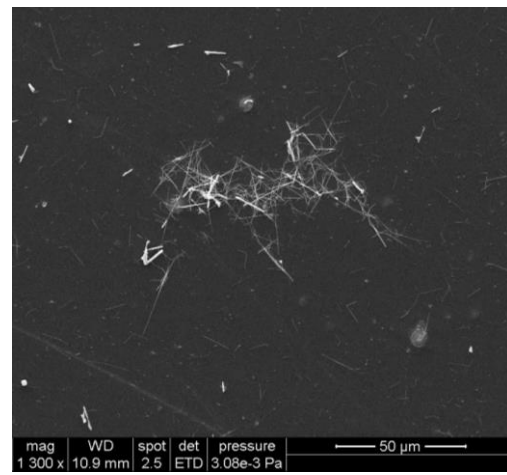
t)



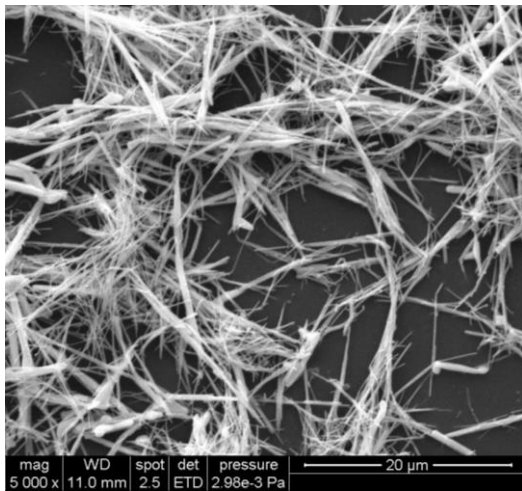
u)



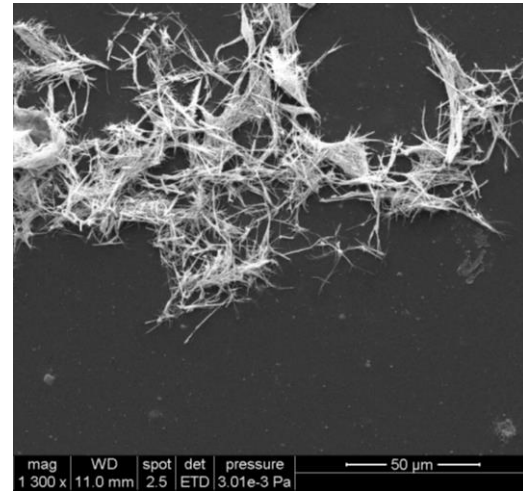
v)



x)



y)



z)

Fig.12. Imagini SEM pentru nanofire de argint depuse pe: 1- suport de aluminiu din: apă (a, b) etanol (c, d), diclormetan (e, f), n- hexan (g, h); suport de PET din: apă (i, j) etanol (k, l), diclormetan (m, n), n- hexan (o, p); suport de PET tratat in plasmă de oxigen din: apă (r, s) etanol (t, u), diclormetan (v, x), n- hexan (y, z).

După cum se observă în figura 12, utilizarea apei ca solvent conduce la aglomerarea nanofirelor la interfața apă - aer pe suporturile de aluminiu și PET netratat. La temperatura ambiantă, datorită presiunii de vapori scăzute timpul de evaporare a apei este cel mai ridicat dintre solvenții utilizați. În timpul sedimentării nanofirelor, în interiorul picăturilor de solvent acestea se aglomerează la interfața apă-aer datorită forțelor intermoleculare mari între stratul polar de PVP adsorbit și moleculele de apă orientate de la interfața gaz-lichid cu micșorarea tensiunii superficiale. Nanofirele de argint "alunecă" astfel la interfața apă-aer și sedimentează preferențial la interfața solid-lichid-gaz în forma unor cercuri (figura 12, a, b, i, j). Nanofirele de argint depuse utilizând ca mediu de dispersie apă pe suport PETP, sunt mai uniforme ca distribuție datorită umectabilității mult mai mari a straturilor polimerice tratate în plasmă (fig. 12 r, s). Filmele depuse pe suport de aluminiu din etanol sunt mai omogene ca distribuție a nanofirelor. Același lucru se observă și în cazul utilizării celorlalte suporturi (fig. 12 c, d, k, l, t, u). Diclormetanul, formează la fel ca și apa pe suprafața aluminiului micropicături. Deoarece diametrul acestor picături este de ordinul de mărime al lungimii nanofirelor, acestea nu se pot atașa la interfața gaz-lichid fără curbarea geometrică a acestora. Forțele de legătură dintre moleculele mediului de dispersie și macromoleculele de PVP adsorbite pe nanofire sunt apropiate ca mărime, astfel încât nanofirele nu se aglomerează înainte de sedimentarea pe substrat (figura 12 e, f). În cazul utilizării suporturilor de PET și PETP nu se observă formarea picăturilor pe suprafața substraturilor în timpul uscării, astfel încât se depun insule de fire cvasi-aglomerate (fig. 12 m, n, v, x). Nu același lucru se poate spune în cazul utilizării hexanului ca mediu de

dispersie. Datorită diferenței mari de polaritate între PVP și hexan, forțele de legătură dintre PVP adsorbit pe nanofire sunt mult mai mari decât cele existente dintre moleculele de hexan și PVP astfel încât firele se aglomerează puternic înainte de sedimentare indiferent de natura substratului utilizat (fig. 12, g, h, o,p, y, z).

Concluzii

Au fost obținute nanofire de argint având lungimi medii de peste 20 micrometri și diametre cuprinse între 100 și 800 nm, prin modificarea condițiilor de sinteză. Condițiile s-au modificat prin micșorarea temperaturii de sinteză pentru diminuarea numărului de germeni de nucleație și creșterea timpului de sinteză. Modificarea amestecului de reactanți prin înlocuirea PVP cu grad de polimerizare redus cu PVP cu grad de polimerizare ridicat (360 și 1300 K) și adăugarea ionilor SH^- în sistem în unele cazuri pentru formarea clusterilor de Ag_2S au condus la obținerea nanofirelor de argint având lungime medie de peste 20 micrometri.

Nanofirele de Ag decorate cu nanoparticule de In și Sn au fost obținute prin reducerea ionilor de In^{3+} cu borohidrua de sodiu în prezența nanofirelor de argint în mediu solvotermal sub gaz inert.

Diminuarea temperaturii de sinteză a nanoparticulelor metalice de la 90 la 60 și respectiv 25 °C conduce la micșorarea puternică a dimensiunii nanoparticulelor de In și Sn care decorează nanofirele de Ag până la dimensiuni medii de 4 - 9 nm în ambele cazuri. Particule metalice cu dimensiuni mai mari pot fi totuși observate mai ales în cazul decorării cu In.

Imaginile HRTEM pun în evidență faptul că decorarea nanofirelor nu se produce printr-un proces de nucleație heterogenă ci prin adsorbția nanoparticulelor de In înglobate într-un strat adsorbit de ioni citrat pe suprafața nanofirelor de argint functionalizate cu PVP. Astfel adsorbția nanoparticulelor se datorează interacțiunilor chimice între PVP și citrat cu formarea foarte probabilă a punților de hidrogen între perechile de electroni neparticipanti ale oxigenului și ale azotului din structura PVP și ionul citrat parțial protonat, ancorat pe nanoparticulele de In și Sn.

Alierea nanoparticulelor de In și Sn cu nanofirele de Ag a putut fi pusă în evidență doar cu ajutorul studiului HR-TEM. Procesul de aliere metalică se produce mai ales în cazul nanoparticulelor de In având dimensiuni de peste 50 nm. Pentru nanoparticule de In și Sn având dimensiuni mai reduse de 15-20 nm procesul de aliere nu are loc datorită straturilor organice care acoperă nanofirele și respectiv nanoparticulele metalice. Încălzirea în aer la temperatura de 200 °C a nanofirelor decorate cu In conduce la oxidarea majorității nanoparticulelor nealitate. Rezultatele obținute conduc la ideea că strategia de sudare a nanofirelor cu nanoparticule de In și Sn pe suport polimeric nu se poate realiza în bune condiții utilizând nanofire de argint decorate.

În continuare se va urmări modificarea strategiei de aliere prin sinteză nanoparticulelor de In și Sn direct în zonele având rezistența electrică maximă de la contactul dintre nanofirele depuse pe substrat polimeric. Creșterea temperaturii zonei se va face prin trecerea unui curent electric alternativ prin electrozii transparenți fabricați. Creșterea temperaturii locale a joncțiunii va conduce la:

1. Desorbția PVP din punctele de joncțiune.
2. Creșterea locală a vitezei de reacție pentru reacția de reducere a ionilor de Sn^{4+} și In^{3+} cu borohidrua.

Elaborarea unei metodologii de depunere a nanofirelor metalice pe suport polimeric într-un mod cât mai ordonat se poate dovedi decisivă în obținerea unor electrozi transparenți cu bune calități electroconductoare. Pentru aceasta depunerea straturilor din cerneluri folosind ca mediu de dispersie etanolul pe substraturi de PET tratate în plasmă de oxigen reprezintă cea mai potrivita metoda de depunere. Deoarece poate fi observată o densitate destul de mare de nanofire nelegate electric de restul masei de nanofire, este necesară identificarea unei metode de diminuare a densității de nanofire nelegate electric.