

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 024**

21 Número de solicitud: 201531843

51 Int. Cl.:

B82B 1/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

H01B 5/14 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C01G 5/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

18.12.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.07.2017

Fecha de la concesión:

03.05.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

10.05.2018

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070904

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (33.3%)
C/ SERRANO 117
28006 MADRID (Madrid) ES;
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA (33.3%) y
UNIVERSITY OF SURREY (33.3%)**

72 Inventor/es:

**MUÑOZ DE MIGUEL, Edgar Manuel;
GARRIGA MATEO, Rosa;
DALTON, Alan Brian y
JUREWICZ, Izabela**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Material que comprende tectómeros de oligoglicina y nanohilos**

57 Resumen:

Material que comprende tectómeros de oligoglicina y nanohilos. Este material es útil como electrodo, como material híbrido conductor y transparente, y como sensor de pH.

ES 2 625 024 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

Material que comprende tectómeros de oligoglicina y nanohilos**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a un material híbrido multifuncional que comprende tectómeros de oligoglicina y nanohilos (NWs). Asimismo, la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de dicho material y a su uso como electrodo, como material híbrido conductor y transparente, y como sensor de pH.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10

Durante los últimos años ha habido una gran actividad investigadora entorno al estudio de la síntesis, las propiedades y aplicaciones de diversos materiales unidimensionales, y de entre ellos destacan los nanohilos (nanowires, NWs). Sus propiedades físicas singulares en función de su composición, unidas a sus elevadas relación de aspecto y área superficial, han llevado a la utilización de los NWs en múltiples dispositivos y aplicaciones, entre los que cabría citar aplicaciones electrónicas, electroquímicas, fotónicas, biológicas, en dispositivos de almacenamiento de energía, celdas solares y sensores (ver, por ejemplo, Materials Today 2006, 9, 18-27; Advanced Materials 2014, 26, 2137-2184). Se han descrito NWs de muy variadas composiciones y propiedades, por ejemplo NWs metálicos (Au, Ag, Pt, Ni, entre otros), NWs semiconductores (Si, GaN, GaAs, ZnO, PbSe...), NWs aislantes (TiO₂, SiO₂, entre otros) y NWs orgánicos (por ejemplo, de polímeros conductores, Journal of the American Chemical Society 2005, 127, 496-497).

25

Los nanohilos de plata (silver nanowires, AgNWs) poseen una muy elevada transmisión óptica pero al mismo tiempo muy baja resistencia superficial (sheet resistance, Rs) que, combinado con su costo decreciente y métodos de producción actuales a gran escala, los hace ser perfectos candidatos en el área de la electrónica transparente y flexible (ver, por ejemplo, Nano Letters 2012, 12, 3138-3144; ACS Nano 2009, 3, 1767-1774; ACS Applied Materials & Interfaces 2013, 5, 10165-10172; Materials Research Bulletin 2013, 48, 2944-2949; Nanoscale 2014, 6, 946-952). Además, la sinergia de los AgNWs con materiales bidimensionales como el grafeno se ha comprobado que provee de funcionalidades adicionales a los electrodos, tales como flexibilidad mecánica y propiedades de transporte electrónico mejoradas, lo cual puede hacerles competitivos frente al ITO (óxido de indio y estaño) a nivel comercial (Advanced Functional Materials 2014, 24, 7580-7587).

35

Se han descrito y sintetizado oligoglicinas capaces de ensamblarse en sistemas bidimensionales ya sea de forma espontánea o en procesos asistidos por diversas superficies, cuya estabilidad se basa en la formación de enlaces de hidrógeno (ver, por ejemplo, ChemBioChem 2003, 4, 147–154; Nanotechnologies in Russia 2008, 3, 291–302; J. Org. Chem. 2014, 10, 1372–1382). A este tipo de suprámeros bidimensionales se les denomina tectómeros. Los tectómeros son solubles en agua así como en medio ácido. El autoensamblado y la agregación se favorecen al llevar el pH del medio hacia valores básicos. Los tectómeros han atraído la atención en biomedicina ya que la adsorción de estas placas peptídicas en la superficie de los virus bloquea la adhesión de los virus a células (ver, por ejemplo, ChemBioChem, 2003, 4, 147-154; Glycoconjugate Journal 2004, 21, 471-478). Por otro lado, la disponibilidad de tectómeros capaces de formar capas perfectamente planas y rígidas de un espesor predeterminado es prometedor de cara al diseño de nuevos nanomateriales y como plataforma para nanodispositivos (ver, por ejemplo, J. Org. Chem. 2014, 10, 1372–1382).

Por tanto, sería deseable disponer de electrodos de AgNWs con propiedades fisicoquímicas mejoradas que no precisen un alto contenido de AgNWs por su elevado coste.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Así, la presente invención describe el efecto sinérgico observado entre tectómeros de oligoglicina y NWs, particularmente nanohilos de plata (AgNWs), lo que permite disponer de materiales de NWs con propiedades físicoquímicas mejoradas. En el caso de AgNWs, los recubrimientos con tectómeros reducen significativamente la resistencia superficial (R_s) del electrodo, actuando además como barreras a la humedad y manteniendo la transparencia de los electrodos. La reducción en R_s obtenida sin necesidad de aumentar la cantidad de AgNWs lo cual es de interés por su elevado coste y para la fabricación de electrodos transparentes, flexibles, “wearables” (tecnología ponible) y baratos. Además, la oligoglicina permite el cambio reversible de la respuesta a estímulos externos como el cambio de pH lo que lo hace útil para la preparación de sensores.

35

Por tanto, un aspecto de la presente invención se refiere a un material que comprende tectómeros de oligoglicina y nanohilos (NWs).

5 En otra realización la invención se refiere al material tal y como se ha definido anteriormente, donde los NWs son nanohilos de plata (AgNWs).

En otra realización la invención se refiere al material tal y como se ha definido anteriormente, donde los tectómeros de oligoglicina se depositan sobre los NWs.

10 En otra realización la invención se refiere al material tal y como se ha definido anteriormente, caracterizado por ser un sistema multicapa sustrato/NWs/tectómeros, y preferiblemente por ser un sistema multicapa sustrato/AgNWs/tectómeros.

15 En estos sistemas, los híbridos AgNW/tectómeros se mantienen unidos al sustrato, aunque en determinadas condiciones (por ejemplo, ajustando el pH) se puedan despegar de los sustratos, constituyendo estos materiales híbridos por sí mismos películas conductoras y transparentes que pueden además ser transferidas a otros sustratos en medio líquido.

20 En otra realización la invención se refiere al material tal y como se ha definido anteriormente, caracterizado por ser películas conductoras y transparentes.

25 En otra realización la invención se refiere al material tal y como se ha definido anteriormente, caracterizado por ser películas conductoras y transparentes que pueden ser transferidas a otros sustratos en medio líquido.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al procedimiento de obtención del material tal y como se ha mencionado anteriormente que comprende:

- 30
- i) la deposición, preferiblemente por aerografía, de NWs sobre un sustrato, preferiblemente donde el sustrato se selecciona de vidrio, el tereftalato de polietileno (PET) o el polimetilmetacrilato (PMMA); y
 - ii) La deposición de disoluciones de tectómeros de oligoglicina sobre las películas de NWs resultantes de la etapa (i).

35 Para la deposición de los AgNWs se emplearon dispersiones 0,1 mg/mL en isopropanol diluidas a partir de una dispersión original de 5 mg/mL. El diámetro y

longitud promedios de los AgNWs empleados son respectivamente 60 nanómetros y 10 micrómetros. Las dispersiones diluidas se emplean para la fabricación de películas de AgNWs, cuya densidad sobre los sustratos que se controla con el volumen aerografiado de las dispersiones. Los procesos de aerografiado de las dispersiones de AgNWs se llevan a cabo a una presión de 30 psi y a una distancia entre la boquilla del aerógrafo y los sustratos de 10 cm.

La densidad de las películas de AgNWs sobre los sustratos se controla por medio del volumen aerografiado cuando se emplean dispersiones de AgNWs de la misma concentración, verificándose las densidades de AgNWs depositadas por medio de medidas de Rs así como de topografía por microscopia de fuerzas atómicas (atomic force microscopy, AFM).

Para los recubrimientos de tectómero se emplearon disoluciones acuosas de oligoglicina biantenaria, triantenaria, y tetrantenaria. La deposición de los tectómeros de oligoglicina sobre las películas de NWs se realizaron por procedimientos de depósito de gota a gota ("drop casting"), por inmersión en disoluciones de tectómeros de oligoglicina ("dip coating"), por arrastre de las dispersiones sobre los sustratos con una cuchilla ("doctor blade"), o por centrifugación ("spin coating"). La densidad de los AgNWs depositados por aerografiado, y la concentración, volumen y tipo de oligoglicina de las disoluciones de tectómero definen la composición de los recubrimientos.

Para los recubrimientos de tectómero se emplearon disoluciones acuosas de oligoglicina biantenaria, triantenaria, y tetrantenaria. La deposición de los tectómeros de oligoglicina sobre las películas de NWs se puede hacer por un procedimiento de gota a gota ("drop casting"), por inmersión en disoluciones de tectómeros de oligoglicina ("dip coating"), por arrastre de las dispersiones sobre los sustratos con una cuchilla ("doctor blade"), o por centrifugación ("spin coating"). La densidad de los AgNWs depositados por aerografiado, y la concentración, volumen y tipo de oligoglicina de las disoluciones de tectómero definen la composición de los recubrimientos.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente, donde la etapa (ii) se lleva a cabo gota a gota (drop casting), por

inmersión (dip coating), por arrastre de las dispersiones sobre los sustratos con cuchillas (doctor blade) o por centrifugación (spin coating).

5 Otro aspecto de la invención se refiere al uso del material tal y como se ha definido anteriormente como electrodo o como componente conductor transparente, y preferiblemente como electrodos para dispositivos electrónicos y optoelectrónicos transparentes, pantallas táctiles, celdas solares, sensores y biosensores.

10 El recubrimiento con tectómeros de oligoglicinas confieren además funcionalidades antimicrobiana y antivírica al sistema, así como de barrera antihumedad y de autolimpieza/antisuciedad debido al aumento de la hidrofobicidad resultante de la sinergia tectomero/NWs.

15 Así, en otra realización la invención se refiere a el uso del material tal y como se ha definido anteriormente, donde el material híbrido presenta propiedades antimicrobianas, antivíricas, de barrera antihumedad, de autolimpieza y de antisuciedad.

20 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del material tal y como se ha definido anteriormente, como material híbrido conductor caracterizado por presentar valores de transparencia superiores al 90%.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del material tal y como se ha definido anteriormente como sensor de pH.

25

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un dispositivo que comprende el material tal y como se ha definido anteriormente.

30 Los materiales de NWs, particularmente los de AgNWs, y oligoglicina actuarían como componentes altamente conductores de potencial aplicación en dispositivos como los citados en el párrafo anterior, pudiendo dotar la oligoglicina además de una hidrofobicidad mejorada así como nuevas biofuncionalidades a los NWs, particularmente los de AgNWs.

35 Por otro lado, el material de NWs/oligoglicina, preferiblemente el material de AgNWs/oligoglicina, se utiliza como sensor de pH puesto que el cambio de pH afecta

al grado de ensamblado de la oligoglicina, lo cual se puede monitorizar por estudios de microscopía.

5 La resistencia superficial (R_s) se cuantifica en Ohm/sqr y se representa como Ohm/sqr.

10 A lo largo de la descripción “tectómeros de oligoglicina” se refiere a agregados de moléculas de oligoglicina, que se autoensamblan formando estructuras bidimensionales, estables tanto en disolución como sobre superficies. Estas estructuras están estabilizadas por la formación de enlaces de hidrógeno en dos dimensiones entre las glicinas que existen en los extremos de la molécula (llamados antenas). Así, se pueden formar estas estructuras bidimensionales a partir de oligoglicinas biantenarias, triantenarias y tetraantenarias. Para la invención que aquí se describe se han empleado este tipo de oligoglicinas, con preferencia de la
15 oligoglicina biantenaria.

El término “nanohilos” (NWs) se refiere a hilos cuasi-unidimensionales, de diámetro comprendidos entre 1 nanómetro a varias decenas de nanómetros y de longitudes típicas comprendidas entre varios centros de nanómetros a varios micrómetros. La
20 composición de los nanohilos puede ser muy variada, de lo cual dependes sus propiedades químico-físicas. Ejemplos de nanohilos incluyen entre otros NWs conductores (Au, Ag, Pt, Ni, entre otros), NWs semiconductores (Si, GaN, GaAs, ZnO, PbSe, entre otros), NWs aislantes (TiO_2 , SiO_2 , entre otros) y NWs orgánicos. En la invención que aquí se describe se han empleado preferentemente NWs conductores
25 (Au, Ag, Pt, Ni, entre otros), NWs semiconductores (Si, GaN, GaAs, ZnO, PbSe, entre otros), más preferiblemente NWs conductores, y aún más preferiblemente nanohilos de plata (AgNWs), Sin embargo, otros tipos de NWs y de materiales cuasi-unidimensionales también son susceptibles de ser empleados en estos sistemas si su interacción con los tectómeros de oligoglicinas es favorable, ya sea por su naturaleza
30 o composición, o bien por su funcionalización y/o carga. Así, NWs de otras composiciones y propiedades así como otros materiales unidimensionales como nanotubos también son susceptibles de ser empleados en estos sistemas si su interacción con los tectómeros de oligoglicinas es favorable, ya sea por su composición, o bien por su funcionalización.

35

A lo largo de la descripción, el "sistema híbrido" se refiere a un sistema de dos componentes: una capa de AgNWs sobre la que se deposita los tectómeros de oligoglicina, estando primordialmente soportado sobre un sustrato.

5

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

10

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

15

FIG. 1 Transmitancia (a 550 nm) frente a R_s de películas de AgNWs de distintas densidades. Se incluye en esta figura una imagen representativa de topografía 3D de microscopia de fuerzas atómicas (AFM) de una película de AgNWs de densidad intermedia.

20

FIG. 2 Izquierda: Imagen de topografía de AFM de placas individuales de tectómeros de oligoglicina depositadas sobre un sustrato de vidrio. Derecha: Perfil de alturas que muestra que las placas individuales de tectómero tienen un grosor de 5,7 nm aproximadamente.

25

FIG. 3. La estructura química de la oligoglicina biantenaria, y la representación de su ensamblaje en forma de tectómeros depositados sobre un sustrato de vidrio.

30

FIG. 4 (a) Resistencia superficial (R_s) en función del tiempo de un electrodo de densidad media de AgNWs sobre el que se ha depositado una disolución 0,5 mg/mL de oligoglicina biantenaria, que se ha secado a temperatura ambiente. Se incluye un esquema del sistema utilizado para medir las curvas intensidad/voltaje. (b) Cambio de R_s (en %) en función de la concentración de oligoglicina en la disolución acuosa original.

35

FIG. 5 Representación 3D de imágenes de topografía AFM de películas de AgNWs de baja densidad depositadas sobre sustratos de vidrio, que muestran (a) agregados

de tectómeros y (b) una placa de tectómero individual depositada sobre una película conductora de baja densidad de AgNWs. Imágenes de topografía AFM y medidas de ángulo de contacto de agua en películas de AgNWs de densidad intermedia recubiertas de placas de tectómero provenientes de disoluciones de oligoglicina de concentración (c,f) 0,01 mg/mL, (d,g) 0,5 mg/mL and (e,h) 1 mg/mL.

FIG. 6 Ensamblado y destrucción dependiente del pH de placas de tectómeros en disolución y sobre electrodos de AgNWs. Fotografía de disoluciones de oligoglicina a distintos valores de pH (b). Micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de muestras de disoluciones 1 mg/mL de oligoglicina a pH 2,2 (a) y pH 7,4 (c). Imágenes de AFM que muestran cómo la topografía de híbridos AgNWs/tectómeros depositados sobre sustratos de vidrio cambia al ser expuestos a disoluciones de distintos valores de pH (d).

15 EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

20 Ejemplo 1: Preparación del material

Para la fabricación del material se han empleado AgNWs, que poseen elevadas transparencia y conductividad eléctrica, y que además han demostrado ser materiales excepcionales para múltiples aplicaciones que van desde sensores táctiles capacitivos a sensores multifuncionales ponibles (ver, por ejemplo, Advanced Functional Materials 2014, 24, 7580-7587; Nanoscale 2014, 6, 2345-2352; ACS Nano 2014, 8, 5154-5163). Los AgNWs se depositan por aerografiado ("spray coating") en sustratos de vidrio, formando capas de distintas (y controladas) densidades. También se realizó la deposición de AgNWs sobre sustratos de tereftalato de polietileno (polyethylene terephthalate, PET) y polimetilmetacrilato (poly(methyl methacrylate), PMMA), lo que permite que el material presente una elevada transparencia y flexibilidad.

Los recubrimientos de tectómero se prepararon a partir de disoluciones acuosas de oligoglicina biantenaria, triantenaria, y tetrantenaria. La deposición de los tectómeros de oligoglicina sobre las películas de NWs se realizó por un procedimiento de gota a gota ("drop casting"), por inmersión en disoluciones de tectómeros de oligoglicina

("dip coating"), por arrastre de las dispersiones sobre los sustratos con una cuchilla ("doctor blade"), o por centrifugación ("spin coating").

- 5 - "Drop casting": Las disoluciones de tectómero se depositaron gota a gota sobre películas de AgNWs, y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 3 horas o hasta que el agua se evaporó por completo.

- 10 - "Dip coating": Las disoluciones se depositaron por inmersión del sustrato durante 10 segundos, tras los cuales el sustrato se retrae de la disolución a una velocidad de 1 mm/min. Una vez se ha completado el proceso, al sustrato con su depósito se le deja secar en posición vertical durante 15 minutos.

- 15 - "Doctor blade": Es un procedimiento adecuado para la obtención de grandes recubrimientos de tectómero. Se depositaron 2 mL de disolución de tectómero en el extremo de un sustrato y fueron a continuación extendidos uniformemente a lo largo del sustrato. En estos experimentos la altura de la cuchilla empleada fue de 50 micrómetros, se puede ajustar en cada caso.

- 20 - "Spin-coating: la disoluciones de tectómeros se depositaron sobre las películas de AgNWs depositadas por aerografiado, y se les hace girar a 2000 rpm durante 10 segundos.

25 La densidad de los AgNWs depositados por aerografiado, y la concentración, volumen depositado y tipo de oligoglicina de las disoluciones de tectómero definen la composición de los recubrimientos.

Ejemplo 2: Transmitancia (T) frente a resistencia superficial (Rs)

30 Se obtienen así curvas transmitancia (T) vs Rs. La elección del sistema de deposición estuvo justificada en el hecho de que el aerografiado es escalable industrialmente y puede producir películas de elevada transparencia sobre grandes sustratos. Se han preparado tres tipos de electrodos de AgNWs, de Rs= 50 Ohm/ sq, 1 kOhm/ sq, y 1 MOhm/ sq, en función de la densidad (alta, intermedia y baja, respectivamente) de AgNWs en las películas de AgNWs depositadas.

35

Como se puede ver en la Fig. 1, la transmitancia es superior al 92% para densidades bajas de AgNWs, y gradualmente va decreciendo conforme se van añadiendo AgNWs. La imagen de topografía 3D de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) de la película de AgNWs de densidad intermedia incluida en la Fig. 1 proporciona valores de $R_s \sim 10$ kOhm/ sqr así como de transparencias del 91%, con 2-3 capas de AgNWs distribuidas uniformemente en el sustrato.

Ejemplo 3: Morfología de las placas de tectómeros de oligoglicina sobre vidrio

La microscopía AFM se ha utilizado para estudiar la morfología de las placas de tectómeros de oligoglicina depositadas sobre un sustrato de vidrio. (Fig. 2). La caracterización por AFM muestra que las moléculas de oligoglicina se ensamblan formando sistemas bidimensionales o placas cuyos tamaños están en el rango de los micrómetros (Fig. 2 izquierda), teniendo cada placa individual espesores de aproximadamente 5,7 nm (Fig. 2 derecha). Cada placa de tectómero consiste en un apilamiento coplanar de moléculas de oligoglicina biantenaria, enfrentadas entre sí de forma que su componente hidrofóbico siempre expuesto en la superficie, como se muestra en el esquema de la Fig. 3. Las placas de tectómero presentan una planaridad a nivel atómico, una gran uniformidad superficial y ausencia de defectos estructurales.

Ejemplo 4: Intensidad y voltaje en función del tiempo

Se han depositado disoluciones de oligoglicina sobre AgNWs, obteniéndose para cada muestra curvas intensidad/voltaje (I-V) en función del tiempo. Las curvas I-V de las películas de AgNWs y de los sistemas híbridos AgNWs/oligoglicina demostraron un excelente comportamiento óhmico, independientemente de la densidad de AgNWs y de la concentración de oligoglicina empleada.

El esquema del sistema empleado para hacer estas mediciones se muestra en la Fig. 4a. En películas de contenido intermedio en AgNWs hay una disminución abrupta (de entre 50-70%) del valor inicial de R_s cuando se depositaron disoluciones de oligoglicina de 0,5 y 1,0 mg/mL (Fig. 4.b). Esta disminución en el valor de R_s es debida a la acción de las placas de tectómero que se depositan. La concentración en oligoglicina aumenta durante el proceso de evaporación del agua de las disoluciones depositadas, y las placas y agregados de tectómero presionan mecánicamente a los AgNWs, aumentando el contacto entre AgNWs individuales. Este aumento en conductividad se consigue manteniendo en todo momento la transparencia de los electrodos de partida (valores de transparencia superiores al 90% con cambios de

transparencia tan pequeños como del 1 % respecto a los de los electrodos de AgNWs de partida se han medido en los materiales de AgNWs/oligoglicina de este estudio). En este sentido, las placas de tectómero tendrían un comportamiento similar al descrito para el grafeno, que igualmente presionan mecánicamente a los AgNWs sobre los que se depositan (ver, por ejemplo, *Advanced Functional Materials* 2014, 24, 7580-7587; *ACS Applied Materials & Interfaces* 2013, 5, 11756-11761; *Sci. Rep.* 2013, 3, 1112).

La eficaz interacción entre la oligoglicina y los AgNWs en estos sistemas y que da lugar a los efectos sinérgicos aquí descritos conlleva además los cambios significativos observados por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) en los picos correspondientes a Ag3d, N1s y O1s como consecuencia de la deposición de las disoluciones de tectómero sobre los electrodos de AgNWs. Esta interacción entre los tectómeros y los NWs se puede modular si los NWs están funcionalizados. Por ejemplo, las interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales de los NWs funcionalizados y los grupos amino terminales protonados de los tectómeros cambian el grado de interacción entre ambos componentes y la estructura del material híbrido.

20

Ejemplo 5: Hidrofobicidad

Debido a la singular manera cómo se autoensambla la oligoglicina biantenaria en forma de tectómeros en estos experimentos, su parte hidrofóbica siempre es la expuesta a la superficie. Debido a ello, se han realizado estudios de ángulo de contacto del agua para determinar la hidrofobicidad de los electrodos de AgNWs recubiertos de tectómeros. Estos estudios demuestran el significativo aumento de hidrofobicidad ($\sim 90^\circ$) de los electrodos de AgNWs sobre los que se realiza el recubrimiento con tectómeros a partir de disoluciones de 0,5 y 1,0 mg/mL de oligoglicina biantenaria. (Fig. 5) Este resultado indica que los recubrimientos de tectómeros actúan como eficaz barrera a la humedad, dotando al sistema de funcionalidades de autolimpieza y antisuciedad.. Cuando la gota de agua es depositada sobre el electrodo de AgNWs sin recubrimiento de tectómero, por el contrario, el ángulo de contacto del agua decrece de 33° a 11° , lo cual indica que el agua penetra en la película conductora de AgNWs sin protección.

35

Ejemplo 6: Híbridos de AgNWs/oligoglicina como sensores de pH

Por otro lado, al cambiar el pH de una disolución de oligoglicina hacia regiones básicas o ácidas, el ensamblado de oligoglicina puede llevarse a cabo o por el contrario destruirse (Fig. 6 a-c), ya que el cambio en pH puede hacer que el grupo amino terminal de la oligoglicina sea neutro o cargado (Beilstein Journal of Organic Chemistry 2014, 10, 1372-1382). El autoensamblado o destrucción de las placas de tectómero es completamente reversible y puede ser llevado a cabo repetidamente. Estos cambios estructurales de la oligoglicina dependientes del pH se pueden observar igualmente en los electrodos híbridos de AgNWs/oligoglicina (Fig. 6.d), y pueden por tanto ser considerados como sensores de pH.

10

Los recubrimientos de oligoglicina proporcionan nuevas biofuncionalidades a los electrodos de AgNWs. Como las oligoglicinas poseen la habilidad de inmovilizar física o químicamente virus y bacterias (Russ J Bioorg Chem 2010, 36, 574-580), su hibridación con AgNWs da lugar a nuevas funcionalidades que los hacen útiles como materiales biomédicos. En este sentido, los híbridos de AgNWs y sistemas peptídicos bidimensionales dan lugar a la formación de nanoestructuras sofisticadas de respuesta inteligente al medio. Además, la interacción de virus y otros analitos a estos sistemas híbridos se puede controlar por medio de la funcionalización de los grupos amino terminales de las oligoglicinas, lo cual los hace útiles como biosensores o en inmovilización de virus y bacterias. La adhesión de virus, bacterias, u otros analitos a estas películas y electrodos de híbridos de tectómeros y AgNWs se puede eliminar variando el pH del medio, de forma valores que a bajos valores de pH los ensamblados de oligoglicina se destruyen, llevándose así a los materiales fijados a ellos.

20
25

REIVINDICACIONES

1. Material que comprende tectómeros de oligoglicina y nanohilos (NWs).
- 5 2. El material según la reivindicación 1, donde los NWs son nanohilos de plata (AgNWs).
3. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde los tectómeros de oligoglicina se depositan sobre los NWs.
- 10 4. Procedimiento de obtención del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:
 - 15 i) la deposición, preferiblemente por aerografía, de NWs sobre un sustrato, preferiblemente donde el sustrato se selecciona de vidrio, el tereftalato de polietileno (PET) o el polimetilmetacrilato (PMMA); y
 - ii) La deposición de disoluciones de tectómeros de oligoglicina sobre las películas de NWs resultantes de la etapa (i).
- 20 5. El procedimiento según la reivindicación 4, donde la etapa (ii) se lleva a cabo gota a gota (drop casting), por inmersión (dip coating), por arrastre de las dispersiones sobre los sustratos con cuchillas (doctor blade) o por centrifugación (spin coating).
- 25 6. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, como electrodo o como componente conductor transparente.
7. El uso según la reivindicación 6, como electrodo para dispositivos electrónicos y optoelectrónicos transparentes, pantallas táctiles, celdas solares, sensores y biosensores.
- 30 8. El uso según la reivindicación 6, donde el material híbrido presenta propiedades antimicrobiana, antivírica, de barrera antihumedad, de autolimpieza y de antisuciedad.
- 35 9. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, como material híbrido conductor caracterizado por presentar valores de transparencia superiores al 90%.

10. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, como sensor de pH.

5 11. Dispositivo que comprende el material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

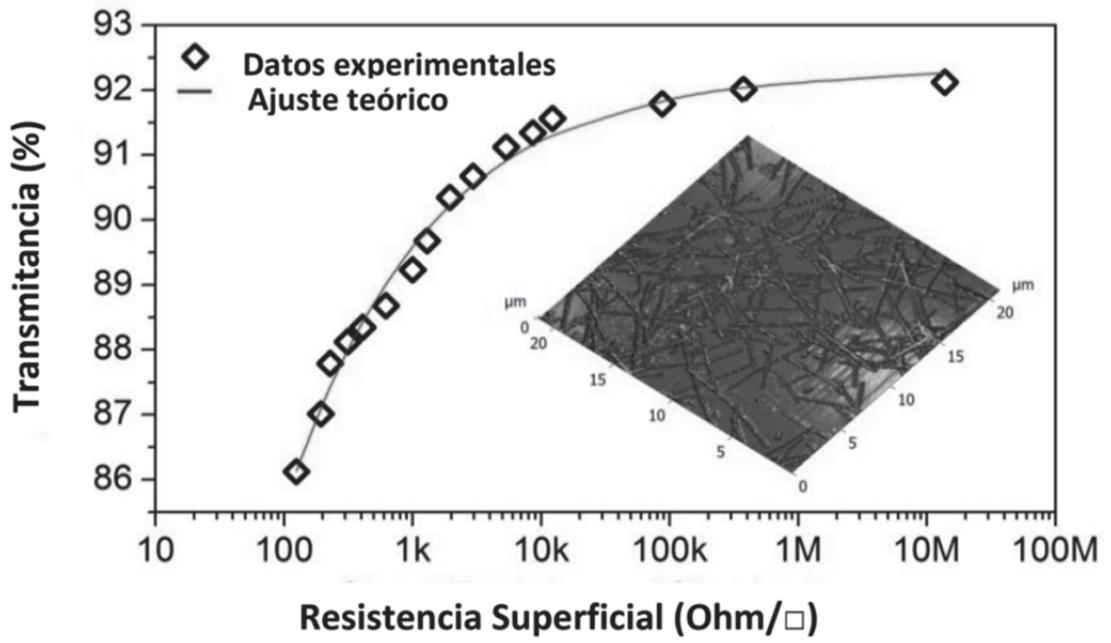


Fig. 1

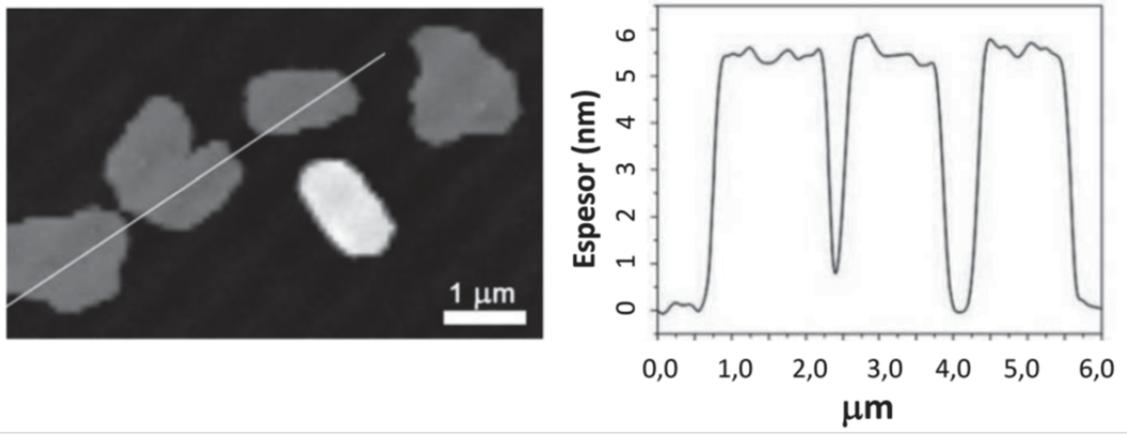


Fig. 2

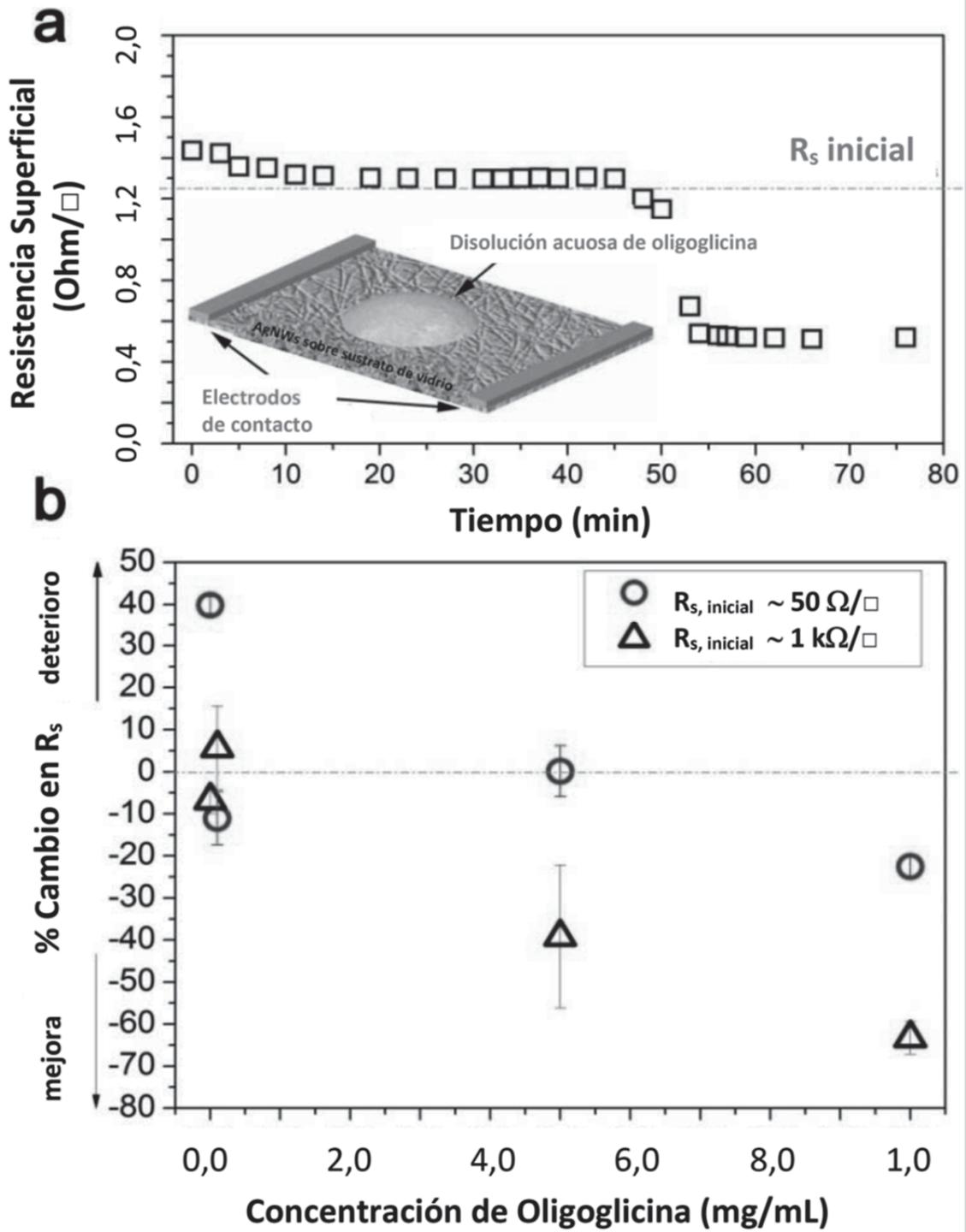


Fig. 4

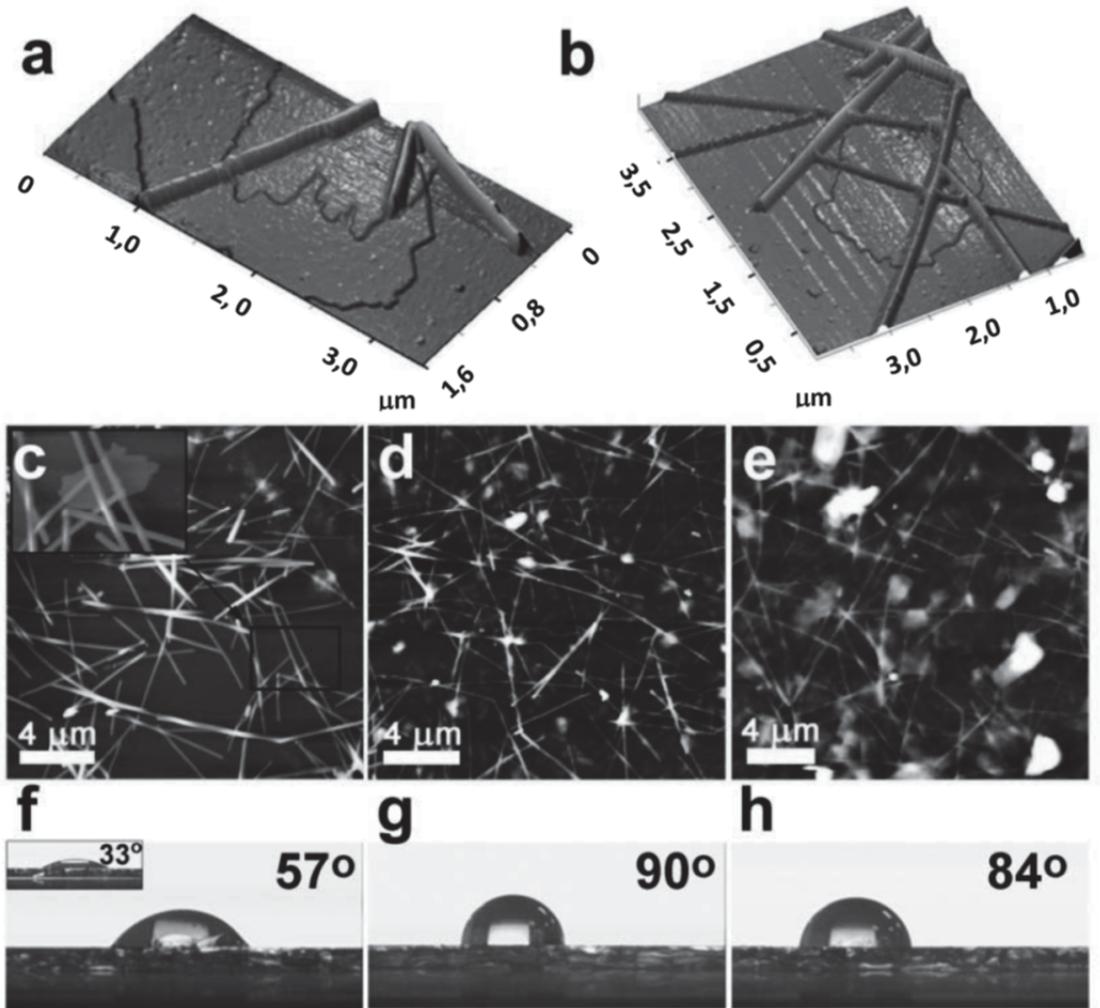


Fig. 5

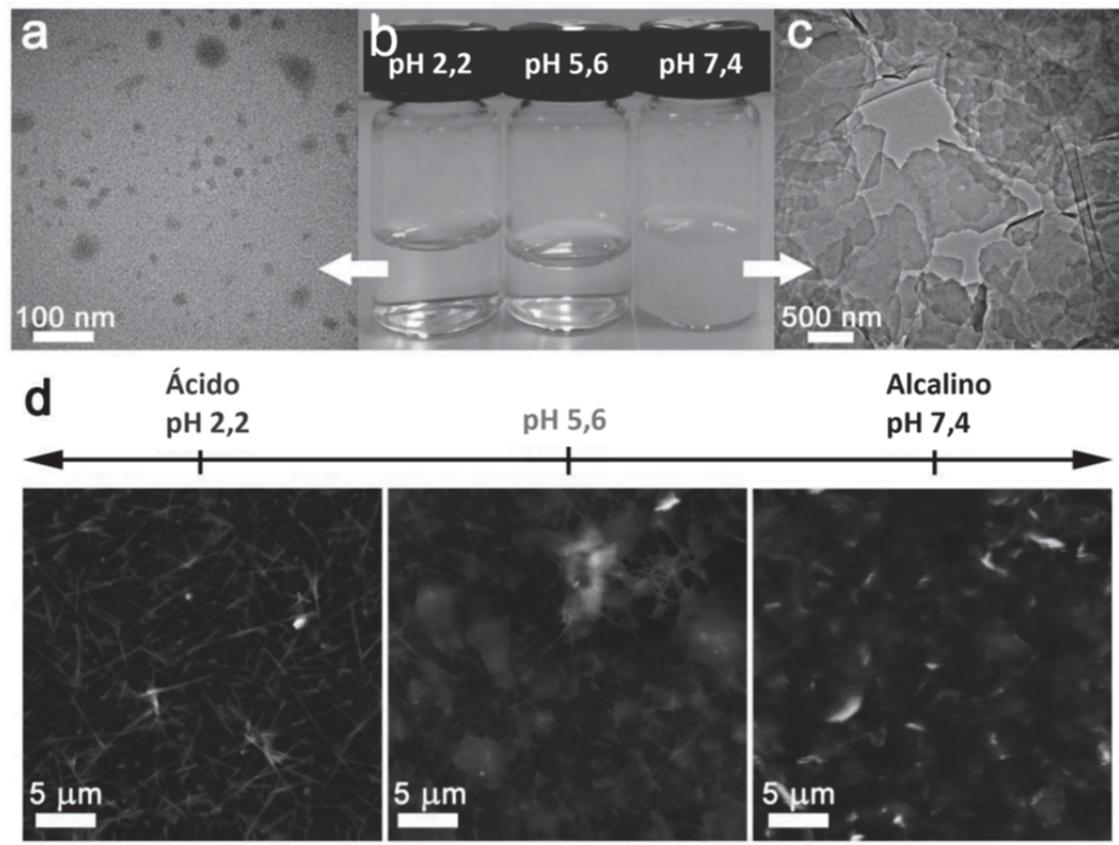


Fig. 6