

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**ÉRIKA GOMES YAMAMOTO**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOMATERIAIS DE PRATA PARA APLICAÇÃO EM  
ELETRODOS TRANSPARENTES E FLEXÍVEIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**LONDRINA**

**2019**

**ÉRIKA GOMES YAMAMOTO**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOMATERIAIS DE PRATA PARA APLICAÇÃO EM  
ELETRODOS TRANSPARENTES E FLEXÍVEIS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava

**LONDRINA**

**2019**

## TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

Y19d Yamamoto, Érika Gomes

Desenvolvimento e caracterização de nanomateriais de prata para aplicação em eletrodos transparentes e flexíveis / Érika Gomes Yamamoto. - Londrina : [s.n.], 2019.

124 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Londrina, 2019.

Bibliografia: f. 108-110.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Filmes finos. 3. Prata. 4. Eletrodos.  
I. Cava, Carlos Eduardo, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. III. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

### DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS DE PRATA PARA APLICAÇÃO EM ELETRODOS TRANSPARENTES E FLEXÍVEIS

por  
ÉRIKA GOMES YAMAMOTO

Dissertação de Mestrado apresentada no dia **19 de junho de 2019**, como requisito parcial para a obtenção do título de **MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS** pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e engenharia de Materiais, Campus Londrina, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A mestranda foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos membros abaixo assinados. Após avaliação da Dissertação, a Banca Examinadora considerou a Dissertação **APROVADA**. O presente termo assinado ficará depositado na Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM.

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava - Orientador  
(UTFPR – Londrina)

---

Prof. Dr. Rafael da Silva – Membro Externo  
(UEM – Maringá)

---

Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva – Membro Titular  
(UTFPR – Londrina)

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava  
Coordenador do PPGCEM

-A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do PPGCEM-

*Dedico este trabalho às minhas filhas Gabriela e Isabella e  
ao meu marido Luciano, meu maior incentivador.*

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a Deus por iluminar a minha trajetória, me dar saúde para realizar este projeto e por colocar pessoas incríveis no meu caminho.

Aos meus pais Oswaldo e Dionízia por todo o apoio, incentivo e torcida.

Aos amigos que ganhei com o curso: Kamila, Gabriela, Juliana, Eduardo, Camille, Thiago, Roberto, Fernanda, Rogério, Ricardo, Alonso e Jéssica. À Laiza e ao Felipe por me ensinarem os primeiros passos dentro do laboratório.

Aos técnicos Talita, Fillippe e Osvaldo e seus respectivos laboratórios onde pude realizar as caracterizações dos meus materiais.

Aos amigos de longa data Fernando, Fernanda, Edivaldo, Aline, Gustavo e Edith pelo apoio de sempre.

Ao professor Sidney por ceder seu laboratório e equipamentos para a realização da minha pesquisa e aos professores Renato e Marco Aurélio pela grandiosa contribuição como banca da qualificação.

De maneira especial ao meu orientador Carlos Eduardo Cava por compartilhar com tanta propriedade, paciência e didática seu vasto e admirável conhecimento científico, por mostrar a humanidade em perceber o aluno como indivíduo antes de estudante e por me inspirar com o seu modelo de docência.

À minha linda e amada filha Gabriela, que nasceu durante o período do mestrado, me dando ainda mais força e inspiração.

À minha linda e amada primogênita Isabella, que desde tão novinha demonstrou tanta generosidade e paciência, dividindo a minha atenção com a Gabi e me esperando com tanto amor enquanto eu ia para a minha “escolinha”, a grande UTFPR, que por vezes foi como meu segundo lar.

Ao meu amor Luciano, que me apoiou de todas as formas, cuidando sozinho das nossas filhas, lendo os meus textos, ouvindo minhas ideias, me ajudando com os materiais dos experimentos, me dando caronas e me dando todo o suporte logístico e emocional.

Ao CNPq UNIVERSAL 2014 441746/2014-4 e a CAPES.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação Araucária/SETI, por meio de bolsa concedida a Érika Gomes Yamamoto.

## RESUMO

YAMAMOTO, Érika Gomes. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS DE PRATA PARA APLICAÇÃO EM ELETRODOS TRANSPARENTES E FLEXÍVEIS**. 2019. Defesa – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

A produção de energia elétrica de baixo custo e eficiente é um desafio de grande interesse comercial e tecnológico. A conversão da luz solar em energia elétrica é feita por células fotovoltaicas constituídas por camadas, das quais duas delas, através do efeito fotovoltaico, ficam com cargas elétricas opostas, propiciando a formação de corrente elétrica. A prata é um bom condutor e, se utilizado no formato de nanofios, permite a utilização de menos material para conduzir esta corrente, devido à rede formada pelo contato entre nanofios. O método poliol, que utiliza etilenoglicol (EG), nitrato de prata, polivinilpirrolidona (PVP), um sal e possui parâmetros importantes como razão molar entre o PVP e o nitrato de prata e a taxa de gotejamento do nitrato de prata dissolvido no EG foi utilizado na obtenção dos nanofios de prata e a variação destes parâmetros resultou também na sintetização de outros tipos de partículas de prata. A caracterização morfológica dos nanofios e nanopartículas foi realizada por microscopia óptica de reflexão, microscopia eletrônica de varredura e com o perfilometria, enquanto a caracterização elétrica foi feita através do método das quatro pontas. As sínteses também foram submetidas a espectrofotometria, com a obtenção da curva de UV-Vis. Os resultados mostraram que os nanofios de prata são mais condutivos do que as nanopartículas e a tinta de prata, e por poderem ser depositados como filmes semitransparentes, observou-se que sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos é mais favorável do que as demais formatações da prata.

**Palavras-chave:** Nanofios de prata; Método poliol; Eletrodos transparentes e flexíveis; Engenharia de materiais.



## ABSTRACT

YAMAMOTO, Érika Gomes. **SILVER NANOMATERIALS DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION FOR TRANSPARENT AND FLEXIBLE ELECTRODES APPLICATION.** 2019. Defesa – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

The efficient electricity production with low cost is a challenge that has great technological and commercial interests. The sunlight conversion into electrical energy can be done by photovoltaic cells, made up of layers, which two of them, through the photovoltaic effect, have opposite electric charges that can cause electric current. Silver is a good electrical conductor and if it be used as nanowires, the network formed allows the use of less material for the electric current conduction. Polyol method that uses ethylene glycol (EG), silver nitrate, polyvinylpyrrolidone (PVP), salt, and important parameters as molar ratio between PVP and silver nitrate, injection rate of silver nitrate dissolved in EG was the method for silver nanowires obtaining. The variation of these parameters also resulted in the production of other silver particles. The silver nanowires morphological characterization was done by reflected light microscopy, scanning electron microscopy and profilometer, while electrical characterization was done by the four-probe method. UV-vis curve was also obtained by spectroscopy for the syntheses. The results showed that silver nanowires are more conductive than other silver particles, and considering that it can form a semitransparent layer, its use in photovoltaic devices is favorable.

**Keywords:** Silver nanowires; Polyol method; Flexible and transparent electrodes; Material engineering.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Camadas constituintes de uma célula fotovoltaica.....	24
Figura 2 – Dispositivo fotovoltaico recebendo luz solar que atravessa as camadas transparente até chegar na camada fotossensível .....	25
Figura 3 – Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 23600 vezes de filme fino de nanofios de prata depositado em substrato de vidro.....	26
Figura 4 – Esquema do início crescimento dos nanofios de prata com um cristal de prata decaédrico de faces {111} à esquerda e com o PVP passivando as faces {100} à direita.....	27
Figura 5 – Etapas da deposição por casting: ponteira da micropipeta dispensando um volume de material por gotejamento (a); material gotejado, ainda na fase líquida, disperso por gravidade em todas as direções do substrato e em fase de evaporação do solvente (b); filme seco depois da evaporação do solvente do material (c) .....	29
Figura 6 – Equipamento spin-coater (a) e detalhe ampliado da tampa transparente com o suporte a vácuo na parte de dentro da tampa (b).....	30
Figura 7 – Etapas da deposição por <i>spin-coating</i> : ponteira de uma micropipeta dispensando um volume de material por gotejamento sobre o substrato de vidro (a); substrato de vidro em rotação ( <i>spin-up</i> ) com o material sendo espalhado pela força centrífuga (b); substrato em rotação com uma velocidade diferente ( <i>spin-off</i> ) para o espalhamento do material até as suas bordas e começo da fase onde a evaporação se torna o principal mecanismo (c); filme seco (d)....	31
Figura 8 – Método de deposição em spray com a utilização de um aerógrafo expelindo material sobre um substrato de vidro .....	32
Figura 9 – Equipamento (a) para medida de quatro pontas e detalhe das quatro pontas (b) .....	33
Figura 10 – Esquema das quatro pontas sobre o filme condutivo.....	34
Figura 11 – Circuito equivalente para resistência de quatro pontas.....	35
Figura 12 – Dimensões geométricas de um filme que são consideradas no cálculo da resistência de folha .....	36

Figura 13 – Equipamentos: Banho ultrassônico (a), perfilômetro (b), espectrofotômetro (c) e agitador de sínteses (d).....	40
Figura 14 – Spin coater .....	41
Figura 15 – Microscópio Eletrônico de Varredura (a) fechado e (b) aberto com as amostras metalizadas com ouro inseridas no suporte.....	42
Figura 16 – Equipamento metalizador de materiais que utiliza folha de ouro como fonte para direcionamento dos átomos metálicos para fazer recobrimento em todas as direções da amostra .....	43
Figura 17 – Becker contendo substratos de vidro sendo limpos em solução piranha .....	44
Figura 18 – Equipamento de banho ultrassônico .....	45
Figura 19 – Detalhe das lâminas de vidro no banho ultrassônico .....	45
Figura 20 – Frasco plástico danificados pelo álcool isopropílico .....	46
Figura 21 – Rota do método poliol aplicada para a síntese de nanofios de prata utilizando gotejamento com a bomba de seringa para a inserção da prata na síntese.....	48
Figura 22 – Balão de fundo redondo, com EG, no banho de aquecimento .....	49
Figura 23 – Bomba de seringa, no canto inferior esquerdo da imagem, controlando a taxa de injeção da solução de prata na síntese que está sendo aquecida pela placa aquecedora azul mostrada no lado direito da imagem ....	50
Figura 24 – Síntese W decantando em acetona .....	50
Figura 25 – Centrífuga de bancada.....	51
Figura 26 – Nanofios de prata centrifugados com sobrenadante em acetona (a) e álcool etílico (b) .....	52
Figura 27 – <i>Stubs</i> com 19 amostras de filmes de nanofios de prata depositados sobre substrato de vidro sem recobrimento de ouro .....	54
Figura 28 – Forno (a) e estufa (b) para secagem de substrato .....	54
Figura 29 – Posições dos pontos onde foram medidos os valores das resistências de folha em cada amostra .....	55
Figura 30 – Mufla com controle de temperatura utilizada para o tratamento térmico dos filmes de nanofios de prata.....	56
Figura 31 – Esquema para o tratamento dos filmes de nanofios de prata em substrato de vidro expostos ao vapor de ácido clorídrico com o suporte sem as amostras sobre o Becker (a) e com as amostras sobre o Becker (b).....	57

Figura 32 – Quatro amostras de filmes de nanofios de prata expostos ao vapor de ácido clorídrico .....	57
Figura 33 – Placa de Petri com as amostras que serão submetidas ao mergulho em clorofórmio.....	58
Figura 34 – Clorofórmio banhando filmes de nanofios de prata e com superfície opaca devido à suspensão dos resíduos .....	59
Figura 35 – Imagem da amostra submetida ao teste de flexão (a) e desenho do esquema com o nome das partes da amostra (b) .....	60
Figura 36 – Resultado da tentativa de deposição de filmes de nanofios de prata em substrato flexível por <i>spin-coating</i> .....	61
Figura 37 – ITO fixado em substrato flexível (PET) com a área de 10 x 25 mm para o teste de flexão .....	61
Figura 38 – Imagem dos produtos das sínteses AA (a) e AB (b), sendo a primeira com nanofios de prata e a segunda sem nanofios de prata .....	62
Figura 39 – Gráfico da curva UV-vis da síntese W.....	64
Figura 40 – Curvas obtidas através de espectrofotometria de absorbância de amostras das sínteses A (a), B (b), C (c), D (d), E (e), F (f), G (g), H (h), I (i), J (j), K (k), L (l), M (m), N (n), O (o), P (p), Q (q), R (r), S (s), T (t), U (u), V (v), W (w), X (x), Y (y), Z (z), AA (aa), AC (ab) e AD (ac), com o eixo vertical mostrando a absorbância, em unidades arbitrárias, o eixo horizontal mostrando comprimento de onda em nanômetros, cuja referência é a linha vermelha representando 400 nm (de 300nm a 700 nm) .....	65
Figura 41 – Imagem do Microscópio Óptico de Reflexão com campo escuro da síntese W .....	66
Figura 42 – Imagem de microscopia óptica de reflexão com campo claro obtida através da síntese V com magnificação de vezes.....	67
Figura 43 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra obtida pela síntese U com magnificação de 236000 vezes .....	68
Figura 44 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas pelas sínteses A (a), B (b), C (c), D (d), E (e), F (f), G (g), H (h), I (i), J (j), K (k), L (l), M (m), N (n), O (o), P (p), Q (q), R(r), S(s), T(t), U(u), V (v), W (w), X (x), Y (y), Z(z), AA (aa), AC (ac) e AD (ad), todas com magnificação de 23600 vezes e com a linha branca representando a escala de 5 $\mu\text{m}$ .....	69

Figura 45 – Distribuição média dos diâmetros, obtidos por análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura, dos materiais de prata com o eixo y em nm, eixo x representando as sínteses avaliadas e com os materiais com diâmetro abaixo de 100 nm destacados na cor azul .....	70
Figura 46 – Distribuição da média dos comprimentos, obtidos por análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura, dos materiais de prata com diâmetro em escala nanométrica .....	71
Figura 47 – Gráfico com as razões de aspecto das sínteses .....	71
Figura 48 – Amostras W não metalizada (a) e metalizada (b).....	72
Figura 49 – Comparação do diâmetro dos nanofios obtidos com os materiais de outros autores .....	73
Figura 50 – Variação da resistência de folha de filme de AgNW entre diferentes amostras depositadas por diferentes técnicas .....	76
Figura 51 – Curva que relaciona as espessuras dos filmes formados por nanofios de prata relacionados com a velocidade <i>spin-off</i> do método de deposição <i>spin coating</i> .....	77
Figura 52 – Imagens obtidas por microscopia óptica de reflexão com campo claro e ampliação de 1000 vezes de filmes de nanofios de prata depositados pela técnica de spin coating, com diferentes valores de rotações por minuto de <i>spin-off</i> , sendo (a) 1500, (b) 2000, (c) 2500,(d) 3000, (e) 3500, (f) 4000, (g) 4500 e (h) 5000 rpm e a barra branca representando o tamanho de 20 $\mu\text{m}$ ....	78
Figura 53 – Gráfico com os valores da espessura dos filmes depositados em substrato de vidro.....	79
Figura 54 – Gráfico com os valores da rugosidade média quadrática dos filmes depositados em substrato de vidro.....	80
Figura 55 – Gráfico com os valores da rugosidade média aritmética dos filmes depositados em substrato de vidro.....	80
Figura 56 – Valores da resistência de folha dos filmes formados pelos materiais das sínteses, da blenda VV, da tinta de prata e do filme de ITO.....	82
Figura 57 – Valores da resistência de folha .....	83
Figura 58 – Resistência de folha x Razão entre ombro e pico de absorbância	84
Figura 59 – Valores de resistência de folha de filmes finos de nanofios de prata relacionadas ao número de centrifugações da síntese .....	85

Figura 60 - Estabilidade térmica de filmes de nanofios de prata, depositados por <i>spin-coating</i> , com tratamento em diferentes temperaturas .....	86
Figura 61 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 5000 vezes de filmes de nanofios de prata feitos com a síntese W e termicamente durante o tempo de 10 minutos a 220°C (a), 240°C (c), 260°C (e) e suas respectivas ampliações (b), (d) e (f).....	88
Figura 62 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 23600 vezes de filmes de nanofios de prata feitos com a síntese W e termicamente durante o tempo de 10 minutos a 220°C (a), 240°C (c), 260°C (e) e suas respectivas ampliações (b), (d) e (f).....	89
Figura 63 – Variação da resistência de folha versus tempo de exposição em vapor de ácido clorídrico a temperatura ambiente com intervalo de 5 minutos	91
Figura 64 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 5000 vezes de filmes de nanofios de prata feitos com a síntese W e tratados com exposição ao vapor de ácido clorídrico durante o tempo de 5 min (a), 20 min (c), 35 min (e) e suas respectivas ampliações (b), (d) e (f) .....	92
Figura 65 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 23600 vezes de filmes de nanofios de prata feitos com a síntese W e tratados com exposição ao vapor de ácido clorídrico durante o tempo de 5 min (a), 20 min (c), 35 min (e) e suas respectivas ampliações (b), (d) e (f) .....	93
Figura 66 – Gráficos com a variação da resistência de folha de filmes finos de nanofios de prata variando com o tempo de mergulho em clorofórmio (a) à temperatura ambiente e (b) aquecido .....	94
Figura 67 – Imagens de MEV com magnificação de 5000 vezes de filmes de nanofios de prata feitos com a síntese W e tratados com mergulho em clorofórmio durante o tempo de 5 min (a), 15 min (c), 25 min (e) e suas respectivas ampliações (b), (d) e (f) .....	96
Figura 68 – Imagens de MEV com magnificação de 23600 vezes de filmes de nanofios de prata feitos com a síntese W e tratados com mergulho em clorofórmio durante o tempo de 5 min (a), 15min (c), 25 min (e) e suas respectivas ampliações (b), (d) e (f) .....	97
Figura 69 – Condutividade dos filmes de prata apresentada em diversos formatos .....	98

Figura 70 – Valores de transmitância óptica dos diferentes materiais de prata depositados sobre o vidro e do ITO à $\lambda = 550$ nm.....	99
Figura 71 – Curvas do comportamento da transmitância (na cor azul) e da resistência de folha (na cor verde) de filme formado por nanofios de prata, depositados pelo método de <i>spin-coating</i> em substrato de vidro, relacionadas com a espessura do filme em escala nanométrica.....	100
Figura 72 – Figura com as curvas de transmitância (na cor azul) e condutividade (na cor verde) variando de acordo com a espessura de films de nanofios de prata depositados sobre substrato de vidro .....	101
Figura 73 – Fotografia do filme de nanofios de prata depositados pelo método de <i>spin coating</i> sobre substrato de vidro de dimensões de 10 x 25 mm posicionado em cima da palavra PPGCEM para visualização da transparência do filme.....	102
Figura 74 – Teste de flexão do filme de nanofios de prata e ITO.....	103
Figura 75 – Caixa com as especificações das lâminas de vidro .....	112
Figura 76 – Lâmina de vidro inteira .....	112
Figura 77 – Instrumentos utilizados no corte das lâminas de vidro .....	113
Figura 78 – Lâmina de vidro inteira com marcações de 1 cm para o corte ....	113
Figura 79 – Lâmina de vidro sendo riscada com o cortador de vidro .....	114
Figura 80 – Finalização do corte da lâmina de vidro .....	114
Figura 81 – Lâminas de 1 x 2,5 mm resultantes do corte de lâminas inteira..	115
Figura 82 – Frente e verso da lixa utilizada para dar acabamento no vidro cortado .....	115

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros utilizados nas sínteses de A a AD referentes ao tipo de sal, valor da taxa de gotejamento da solução de nitrato de prata com EG dentro do recipiente principal das sínteses, concentração molar do nitrato de prata, do PVP e a razão molar entre ambos .....	47
Tabela 2 – Rotações testadas para a formação de filme de nanofios de prata por <i>spin-coating</i> .....	53
Tabela 3 – Características das sínteses de A a AD, da blenda VV, tinta prata e ITO como o diâmetro (exceto blenda, tinta e ITO), comprimento de alguns dos materiais, razão de aspecto, resistência de folha do filme formado pelo material em substrato de vidro, espessura e condutividade também dos filmes .....	74
Tabela 4 – Resistência de folha dos filmes feitos por diferentes técnicas.....	75
Tabela 5 – Figura de mérito relacionada com a transmitância e resistência de folha de um filme formado por nanofios de prata .....	104



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNW – Nanofio de prata, do inglês *silver nanowire*

EG – Etilenoglicol

ITO – Óxido de estanho-índio, do inglês *indium tin oxide*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscópico óptico

PET - Polietileno tereftalato

PVP – Polivinilpirrolidona

RPM – Rotações por minuto

UEL – Universidade Estadual e Londrina

UTFPR-LD – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus  
Londrina

UV-vis – Espectrofotometria na faixa do ultravioleta visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

A – Área

Ag – Prata

AgNO<sub>3</sub> – Nitrato de Prata

CuCl<sub>2</sub> – Cloreto de cobre

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO – Polivinilpirrolidona

H – Hidrogênio

Hz – Hertz, unidade de medida de frequência

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de Hidrogênio

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido sulfúrico

I – Corrente elétrica

k – Quilo, fator multiplicativo de 10<sup>3</sup>

L – Comprimento

m – Metro, unidade de medida de comprimento

mL – Mililitro

mm – Milímetro

mol – Unidade de quantidade de matéria

NaBr – Brometo de sódio

NaCl – Cloreto de sódio

nm – Nanometro

O – Oxigênio

s – Segundo, unidade de medida de tempo

S – Enxofre

S – Siemens, unidade de medida de condutância elétrica

T – Espessura

V – Tensão elétrica

W – Largura

μm – Micrometro

ρ – Resistividade elétrica

σ – Condutividade elétrica

Ω – Ohm, unidade de medida de resistência elétrica

□ – Área relacionada à resistência de folha

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	10
LISTA DE TABELAS .....	16
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	17
LISTA DE SÍMBOLOS.....	18
SUMÁRIO.....	19
1. INTRODUÇÃO.....	22
2. REFERENCIAL TEÓRICO .....	24
2.1. Células fotovoltaicas .....	24
2.2. Nanofios de prata.....	25
2.3. Método poliol.....	26
2.4. Métodos de deposição.....	28
2.4.1. Limpeza dos substratos.....	28
2.4.2. Casting .....	28
2.4.3. Spin-coating .....	29
2.4.4. Spray .....	31
2.5. Centrifugação.....	32
2.6. Resistência de folha pelo método das quatro pontas .....	33
2.7. Condutividade .....	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
3.1. MATERIAIS.....	38
3.1.1. Corte das lâminas de vidro.....	38
3.1.2. Lavagem do substrato.....	38
3.1.3. Sínteses .....	38
3.1.4. Deposição .....	39

3.1.5. Equipamentos .....	39
3.1.5.1. Banho ultrassônico .....	39
3.1.5.2. Perfilômetro .....	40
3.1.5.3. Espectrofotômetro .....	40
3.1.5.4. Agitador de sínteses.....	40
3.1.5.5. Spin coater .....	41
3.1.5.6. Microscópio eletrônico de varredura (MEV) .....	41
3.1.5.7. Metalizador de amostras .....	42
3.2. Métodos .....	43
3.2.1. Corte de lâminas de vidro.....	43
3.2.2. Lavagem do substrato.....	43
3.2.3. Sínteses .....	46
3.2.4. Centrifugação .....	51
3.2.5. Deposição .....	52
3.2.6. Microscopia .....	53
3.2.7. Secagem .....	54
3.2.8. Resistência de folha pelo método das quatro pontas.....	55
3.2.9. Tratamento térmico .....	55
3.2.10. Exposição ao vapor ácido .....	56
3.2.11. Mergulho em clorofórmio.....	58
3.2.12. Teste de flexão ( <i>bending test</i> ) .....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
4.1. Sínteses.....	62
4.2. Caracterizações .....	63
4.2.1. Absorbância .....	63
4.2.2. Morfologia.....	66

4.2.3. Deposição de filmes .....	75
4.2.4. Perfilometria .....	78
4.2.5. Caracterização elétrica.....	81
4.2.5.1. Resistência de folha e absorbância.....	84
4.2.5.2. Centrifugação .....	85
4.2.5.3. Tratamento térmico .....	86
4.2.5.4. Exposição ao vapor ácido .....	90
4.2.5.5. Mergulho em solvente .....	94
4.2.6. Condutividade .....	98
4.2.7. Transmitância.....	99
4.2.8. Teste de flexão.....	102
4.3. Figura de mérito.....	103
5. CONCLUSÃO .....	105
REFERÊNCIAS.....	108
APÊNDICE A – Tabela extendida com os parâmetros de sínteses .....	111
APÊNDICE B – Método de corte dos substratos de vidro.....	112
ANEXO A – Ficha técnica da poliamida .....	116
ANEXO B – Ficha técnica da tinta de prata.....	118
ANEXO C – Ficha técnica parcial do etilenoglicol.....	120
ANEXO D – Ficha técnica do polivinilpirrolidona 40.....	122
ANEXO E – Ficha técnica do polivinilpirrolidona 360 .....	123
ANEXO F – Ficha técnica do ITO.....	124

## 1. INTRODUÇÃO

Existem diversas fontes de energia elétrica, sendo as mais comuns, hidrelétricas, termelétricas, usinas eólicas, nucleares e fotovoltaicas. As usinas hidrelétricas, termelétricas e nucleares resultam em alguns impactos ambientais negativos. A primeira, quando construída, inunda grandes áreas, expulsando a fauna local e submergindo a flora. Isto faz com que a mata se decomponha e polua a água represada. Além dos impactos ambientais, também há perturbações sociais como a indução da migração de comunidades que vivem nas regiões que devem ser alagadas pelas represas das hidrelétricas [1].

As usinas termelétricas promovem o aquecimento do ambiente em que são instaladas, podendo afetar o ecossistema de seu entorno [2], enquanto as usinas nucleares geram resíduos radioativos e geram riscos de acidentes, como os historicamente conhecidos e ocorridos em Chernobyl, na Ucrânia e Three Mile Island, nos Estados Unidos e a geração de energia eólica depende de equipamentos extremamente robustos e localizações específicas, onde haja abundância de vento.

A geração de energia fotovoltaica conta com diversos tipos de tecnologia, como as células de silício mono e policristalino, que são as mais utilizadas atualmente, porém com eficiências médias de geração de energia, entre 13 e 21%. As células de filmes finos são classificadas pelo material fotovoltaico utilizado, podendo ser de silício amorfo, telureto de cádmio, cobre, índio e gálio seleneto e também por polímeros orgânicos condutores. No caso deste último, as células fotovoltaicas são flexíveis e leves, tornando-as versáteis para diversos tipos de aplicações, como na composição de estruturas prediais, sem a necessidade de uma grande área exclusiva para a instalação de painéis fotovoltaicos como acontece com os dispositivos fotovoltaicos rígidos.

Desta forma, este projeto visa contribuir cientificamente com o desenvolvimento e conhecimento de células solares orgânicas construídas com nanomateriais, especialmente os nanofios de prata, que podem ser desenvolvidos através do método Poliol.

Como a prata é um ótimo condutor elétrico, porém com custo não tão competitivo, os nanofios de prata podem ser uma alternativa para aplicação em

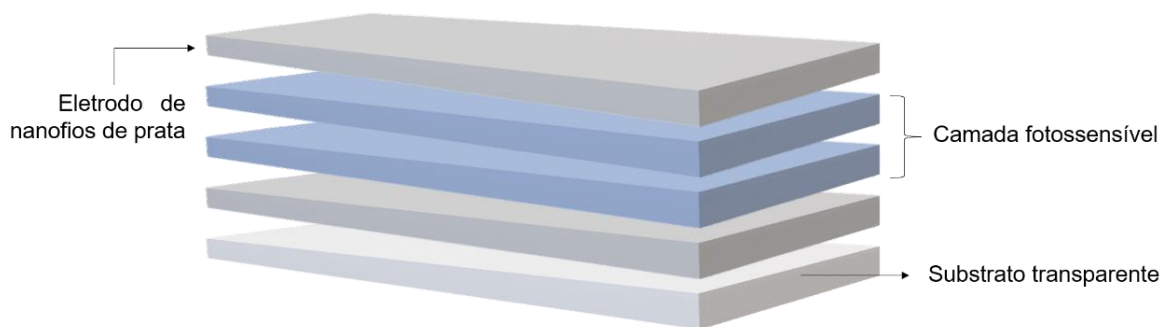
dispositivos fotovoltaicos, visto que com sua dimensão e formato, pode-se utilizar menos material, mantendo a condutividade em uma grande área de filme devido à rede formada pelos nanofios entrelaçados.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1. Células fotovoltaicas

Uma célula solar construída com materiais solúveis (ex. polímeros semicondutores, perovskitas ou quantum dots) é composta, basicamente, por um substrato transparente e uma camada fotossensível, que fica abrigada entre dois eletrodos, que formam mais duas camadas. A Figura 1 mostra a ordem de disposição delas e a atuação dos nanofios de prata como eletrodo.

Figura 1 – Camadas constituintes de uma célula fotovoltaica

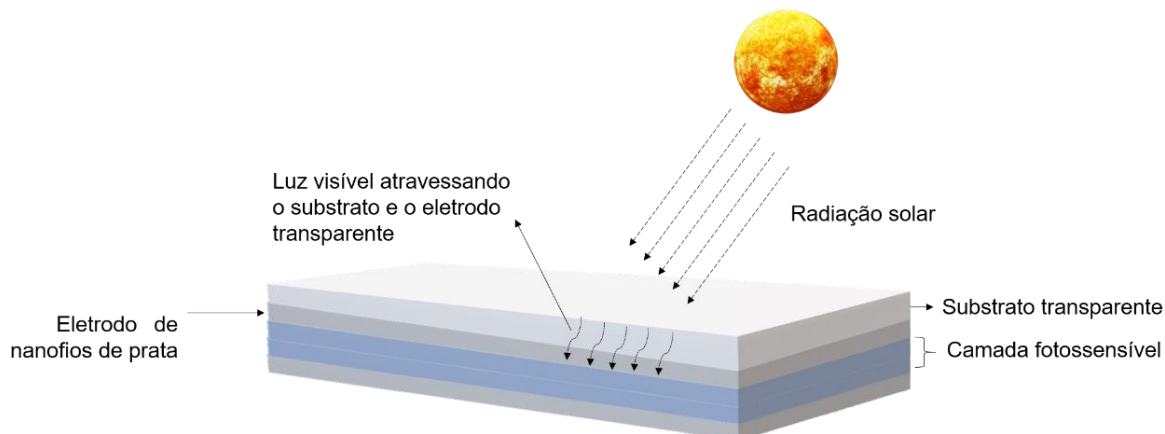


Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Para que a luz solar possa atingir a camada fotossensível, é importante que o substrato e o anodo (eletrodo em contato com o substrato) sejam transparentes, como é mostrado na Figura 2.



Figura 2 – Dispositivo fotovoltaico recebendo luz solar que atravessa as camadas transparente até chegar na camada fotossensível



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

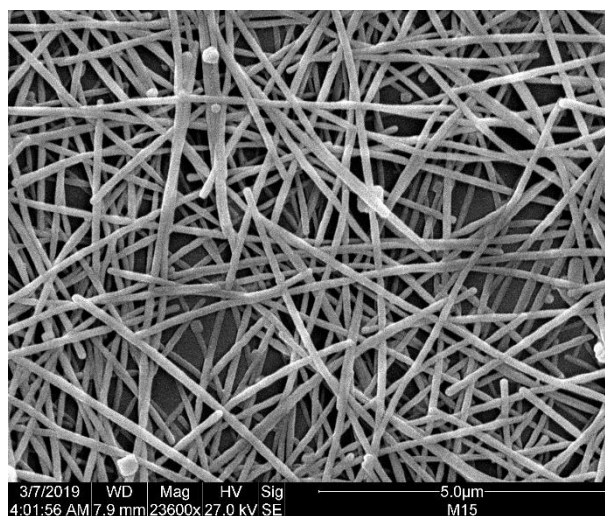
A camada fotossensível pode ser constituída de um material semicondutor [3], que fará com que haja a formação de éxcitons (interação entre um elétron excitado e um buraco). Assim, cada eletrodo fica carregado com cargas positivas, no caso do catodo e com cargas negativas, no caso do anodo.

## 2.2. Nanofios de prata

Nanomateriais são materiais que se apresentam em escala nanométrica, geralmente menor ou igual a 100 nm e que possuem propriedades diferentes das encontradas em *bulk*, que é o material com partículas grandes o suficiente cuja quantidade não altere as propriedades do material.

No caso dos nanofios de prata (Figura 3), a principal propriedade para aplicação em dispositivos fotovoltaicos é a elétrica, com a melhora de sua condutividade em relação à prata em *bulk*, ou então, com uma resistência de folha baixa de um filme fino de nanofios de prata. Este é formado por uma rede de nanofios de prata que através de suas sobreposições, propiciam a passagem de corrente elétrica. A nanoescala dos fios de prata contribui para a utilização de menos material cobrindo uma determinada área de substrato, a qual utilizaria mais prata na versão *bulk* para um mesmo valor de condutividade. Esta redução da quantidade de material nanométrico diminui o custo da prata, que é um material de alto valor monetário.

Figura 3 – Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 23600 vezes de filme fino de nanofios de prata depositado em substrato de vidro



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

### 2.3. Método poliol

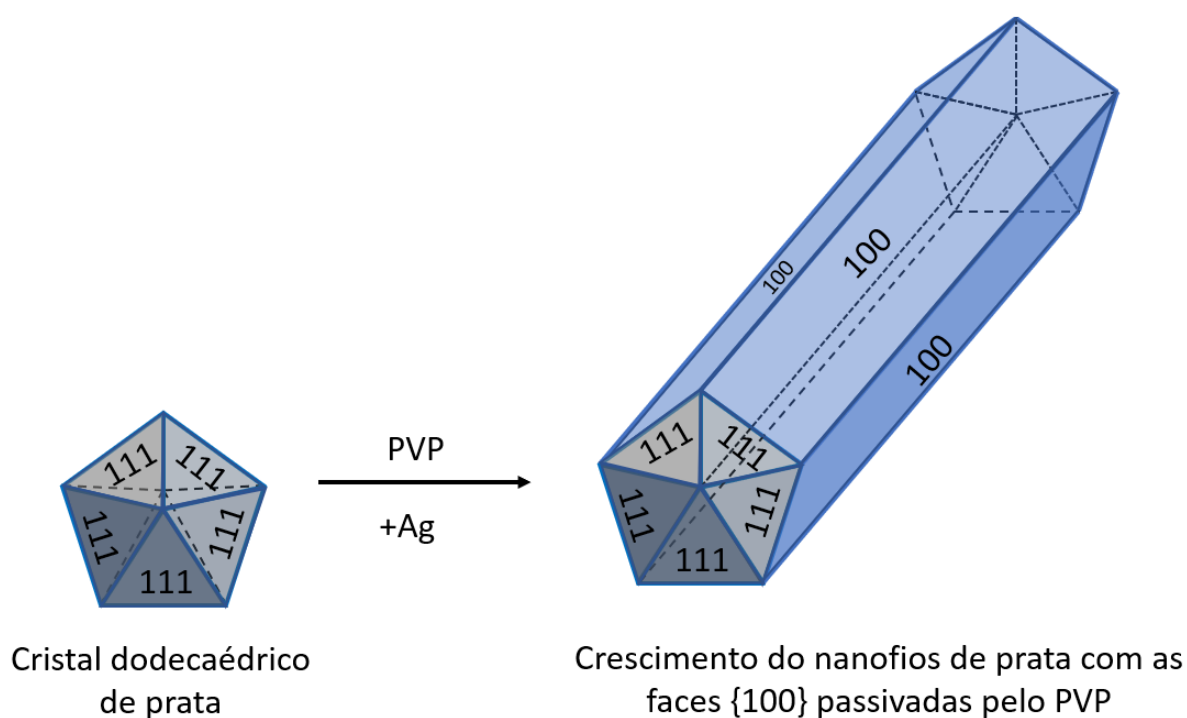
O método poliol consiste na redução de um sal inorgânico por um poliol a alta temperatura e usa um surfactante a fim de prevenir a aglomeração de partículas coloidais [4]. Este método abrange algumas variáveis como a velocidade de agitação da síntese, temperatura, razão molar entre o PVP e o nitrato de prata, quantidade de sal, entre outros.

Uma velocidade de agitação muito grande na síntese propicia o aumento de transferência de oxigênio, fazendo com que haja a formação de variados tipos de nanoestruturas como nanobastões e nanopartículas, além dos nanofios de prata [5]. A temperatura da síntese influencia na formação de nanofios com alta razão de aspecto ( $> 50$ ) porque em temperaturas elevadas (acima de  $150^{\circ}\text{C}$ ), o etilenoglicol é convertido em glicoldeído, que atua na redução dos íons  $\text{Ag}^+$  para átomos de prata  $\text{Ag}^0$  [4].

A taxa de injeção da prata também interfere no resultado da formação dos nanofios, sendo que baixos valores resultam em partículas maiores e para taxas elevadas, aglomerações de partículas pequenas são formadas devido à supersaturação de prata [4].

A Figura 4 mostra como acontece, dentro do método poliol, o processo conhecido como amadurecimento de Ostwald, que consiste no crescimento de cristais a partir de partículas de tamanho menor, sendo estas mais solúveis do que as partículas maiores [6]. Um nanocristal decaédrico de prata, chamado de semente, cresce em formato de nanobastão pentagonal com a atuação do PVP passivando as faces  $\{100\}$  [7] e não permitindo que o crescimento destas avancem. A evolução deste processo permite que os nanobastões atinjam comprimento suficiente para serem classificados como nanofios, com alta razão de aspecto, que é a razão entre o comprimento e o diâmetro [8] do nanofios.

Figura 4 – Esquema do início crescimento dos nanofios de prata com um cristal de prata decaédrico de faces  $\{111\}$  à esquerda e com o PVP passivando as faces  $\{100\}$  à direita



Fonte: Readaptado com a permissão de Sun [9]. Copyright © 2003 American Chemical Society

## 2.4. Métodos de deposição

O *casting*, *spin-coating* e *spray* são os métodos mais comuns para deposição de filmes em substrato e este deve ser previamente limpo para que o filme não seja contaminado com impurezas.

### 2.4.1. Limpeza dos Substratos

Antes de se fazer a deposição dos nanofios de prata no substrato de vidro, é importante limpá-lo. Um dos métodos de limpeza de vidro é a técnica chamada de Solução Piranha, um forte oxidante, normalmente constituída pela mistura de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) [10]. Tipicamente, utiliza-se 30% de  $H_2O_2$  e 70% de  $H_2SO_4$ , embora possa-se utilizar outras proporções, desde que o peróxido de hidrogênio não ultrapasse 50% do volume da solução. O  $H_2O_2$  deve ser adicionado ao  $H_2SO_4$  lentamente preservando sempre nesta ordem, ou seja, não se deve colocar o ácido no peróxido de hidrogênio a fim de se evitar acidentes como uma explosão, por exemplo.

Ao serem mergulhados em solução piranha, os substratos de vidro ficam livres de resíduos orgânicos porque estes são dissolvidos de modo que o ácido sulfúrico age na liberação da água em forma de vapor e libera os carbonos dos materiais orgânicos e o peróxido de hidrogênio por sua vez, ativa a liberação desses carbonos oxidando-os e liberando gás carbônico.

Desta forma, a solução piranha é um modo eficiente para se realizar a limpeza dos substratos de vidro para a deposição de filmes de nanofios de prata, visto que esses substratos são manipulados e cortados em um processo que pode contaminá-los com resíduos orgânicos.

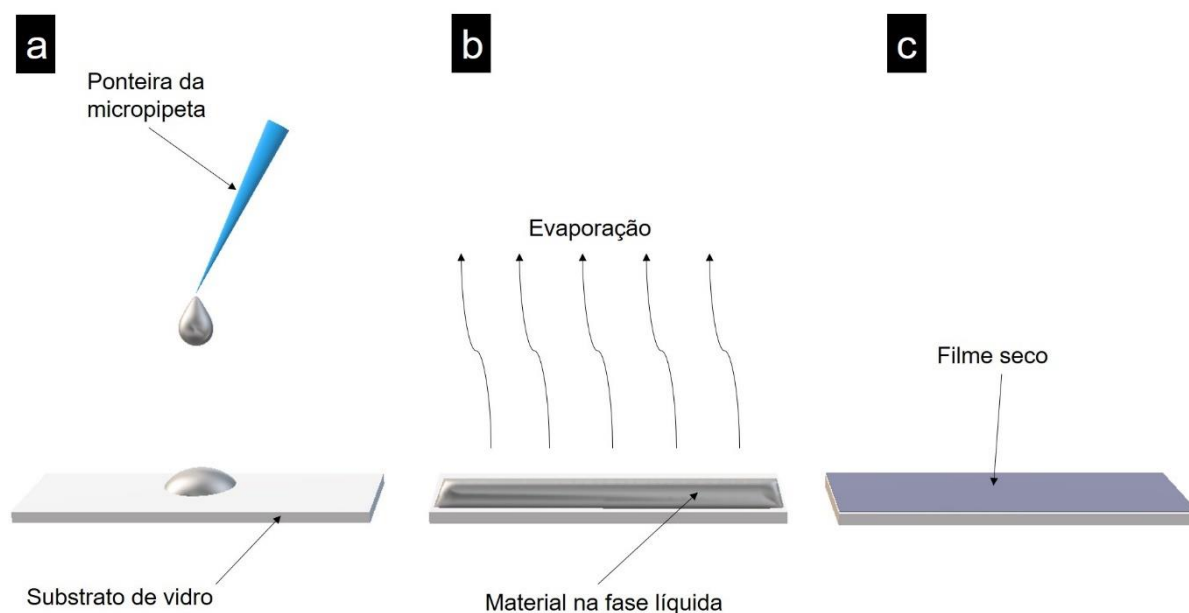
### 2.4.2. Casting

O *casting* é um dos métodos de deposição de nanofios de prata que pode ser aplicado para a formação de filmes em substrato de vidro. Esta técnica consiste em se pegar um volume o de um líquido com uma micropipeta, por

exemplo, e dispensar esse volume através de gotejamento como mostra a Figura 5.

A vantagem do *casting* em relação a outros métodos como o *spray* e *spin-coating*, é que há menos desperdício de material [11], embora seja mais difícil de controlar a uniformidade e a espessura dos filmes [12].

Figura 5 – Etapas da deposição por *casting*: ponteira da micropipeta dispensando um volume de material por gotejamento (a); material gotejado, ainda na fase líquida, disperso por gravidade em todas as direções do substrato e em fase de evaporação do solvente (b); filme seco depois da evaporação do solvente do material (c)

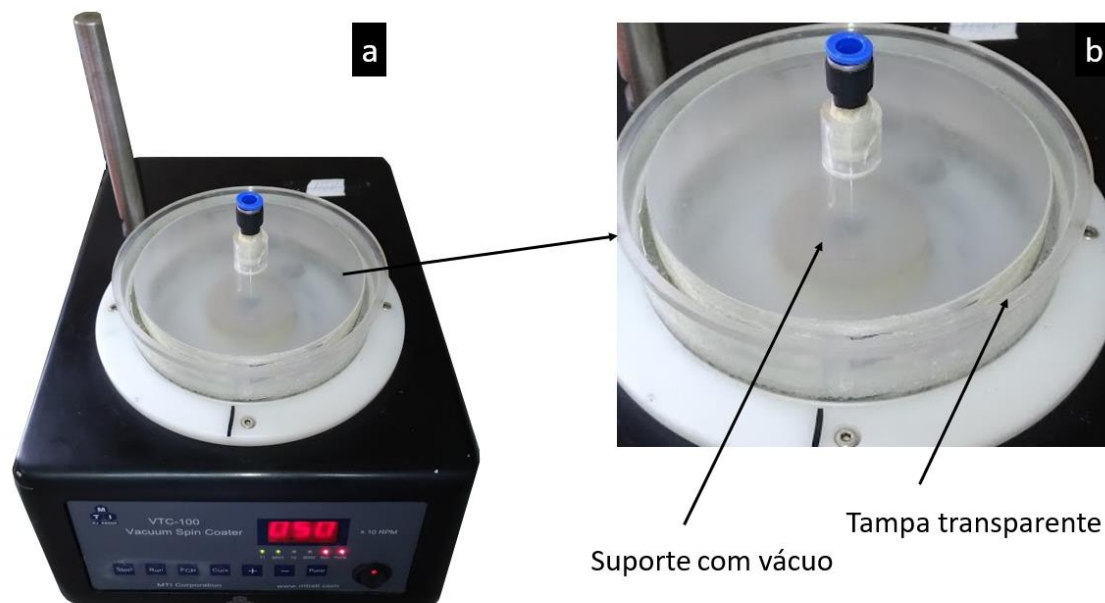


Fonte: Elaborada pela autora (2019)

#### 2.4.3. Spin-coating

O *spin-coating* é uma técnica semelhante ao *casting*, com a diferença em que o substrato é rotacionado a uma determinada velocidade, que é feito com o equipamento chamado de *spin-coater* (Figura 6).

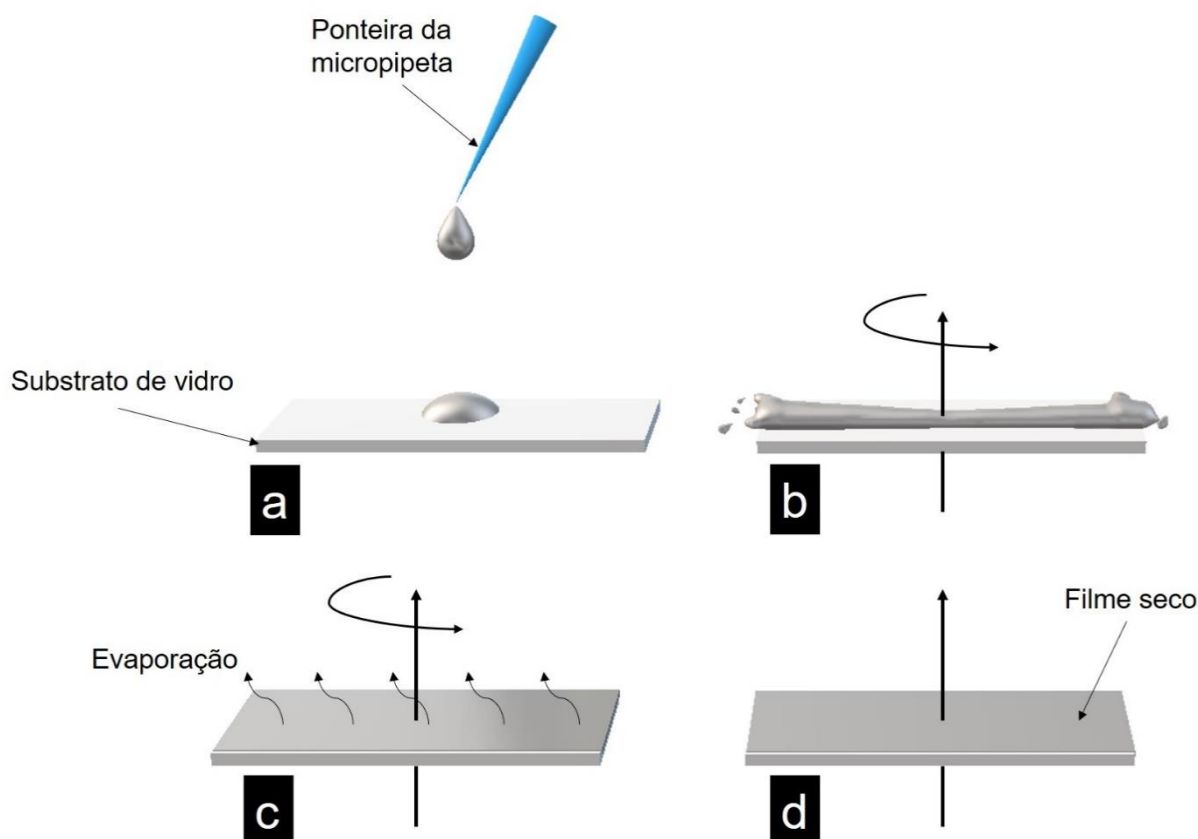
Figura 6 – Equipamento spin-coater (a) e detalhe ampliado da tampa transparente com o suporte a vácuo na parte de dentro da tampa (b)



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

O processo de *spin-coating* acontece em quatro etapas, mostradas na Figura 7, começando com a deposição do material sobre o substrato que fica preso no suporte do equipamento através de vácuo. Esta deposição é feita de modo semelhante ao *casting*, com o gotejamento do material em cima do substrato. Em seguida, inicia-se a etapa do *spin-up*, que é o rotacionamento do substrato já com o material depositado, onde a força centrífuga da rotação expelle o excesso de material na forma de gotas que se deslocam para a parede da tampa do equipamento. A terceira etapa é o *spin-off*, onde o substrato é submetido à uma rotação diferente com a finalidade de homogeneizar a película em formação, dando assim, início a etapa de evaporação, que embora aconteça durante todas as fases do processo, agora torna-se o principal mecanismo [13] na formação do filme. Depois que o solvente do material depositado evapora completamente, o filme é formado.

Figura 7 – Etapas da deposição por *spin-coating*: ponteira de uma micropipeta dispensando um volume de material por gotejamento sobre o substrato de vidro (a); substrato de vidro em rotação (*spin-up*) com o material sendo espalhado pela força centrífuga (b); substrato em rotação com uma velocidade diferente (*spin-off*) para o espalhamento do material até as suas bordas e começo da fase onde a evaporação se torna o principal mecanismo (c); filme seco (d)



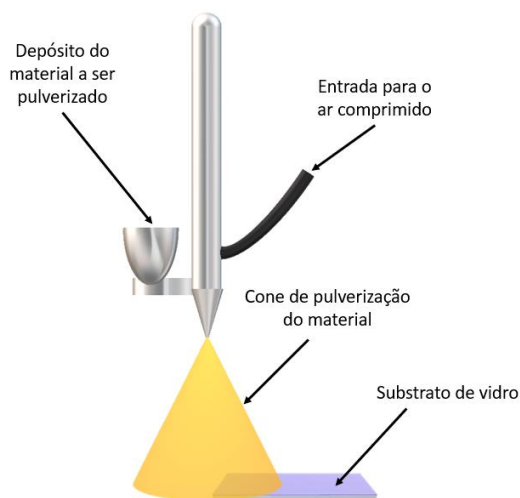
Fonte: Elaborada pela autora (2019)

#### 2.4.4. Spray

A técnica de deposição em spray para a formação de filme fino sobre substrato de vidro pode ser feita utilizando um aerógrafo (Figura 8), que é comumente utilizado para pinturas. Este equipamento é conectado a um compressor de ar que quando misturado com o material desejado, pulveriza gotículas do material sobre a superfície desejada. A técnica de spray, em comparação ao *casting* e *spin-coating* é que mais oferece desperdício, uma vez que a saída do aerógrafo forma um cone dentro do qual o substrato de vidro

deve ser inserido. Além disto, a técnica de spray exige alto controle de distância entre o bico de saída do aerógrafo e a superfície de deposição e da velocidade de aplicação para que se consiga reprodutibilidade nas características dos filmes formados, como a espessura, por exemplo. O filme formado por spray apresenta pouca homogeneidade e alta rugosidade em sua superfície [14].

Figura 8 – Método de deposição em spray com a utilização de um aerógrafo expelindo material sobre um substrato de vidro



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

## 2.5. Centrifugação

O processo de centrifugação consiste na utilização de uma centrífuga que permite a inserção de materiais dentro de um recipiente, como um tubo falcon, por exemplo, para se fazer um processo de rotação com velocidade e tempo controlados.

No caso dos nanofios de prata dispersos em acetona ou dissolvidos em álcool etílico, a centrifugação permite a separação física de outros formatos como nanopartículas e nanobastões dos fios em nanoescala, além da eliminação de PVP e EG. Como os nanofios de prata ficam com uma camada de PVP e este não é solúvel em acetona [15], o processo de centrifugação dos AgNW em

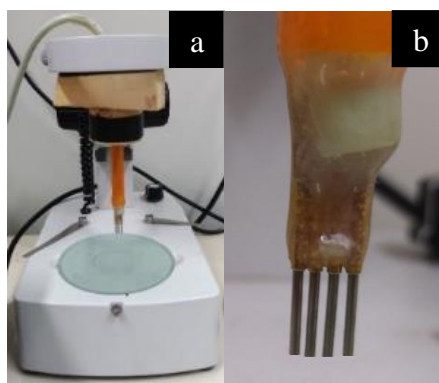


acetona faz com que os nanofios fiquem aglomerados no fundo do recipiente centrifugado.

## 2.6. Resistência de folha pelo método das quatro pontas

O método das quatro pontas é uma técnica de caracterização elétrica que mede a resistência de folha de filmes finos. Esta técnica é a mais indicada para a utilização em materiais de escalas menores como filmes condutores, por exemplo, pois ela elimina a resistência de contato das pontas medidoras dos equipamentos. Quando se utiliza um multímetro na função ohmímetro, por exemplo, para se medir a resistência de um material, as pontas do multímetro, que quando colocadas sobre o condutor, podem apresentar uma resistência de contato, que pode ser maior do que a resistência do próprio filme. O método das quatro pontas utiliza um equipamento semelhante ao da Figura 9 (a) que possui, como o próprio nome indica, quatro pontas dispostas como mostrado na Figura 9 (b).

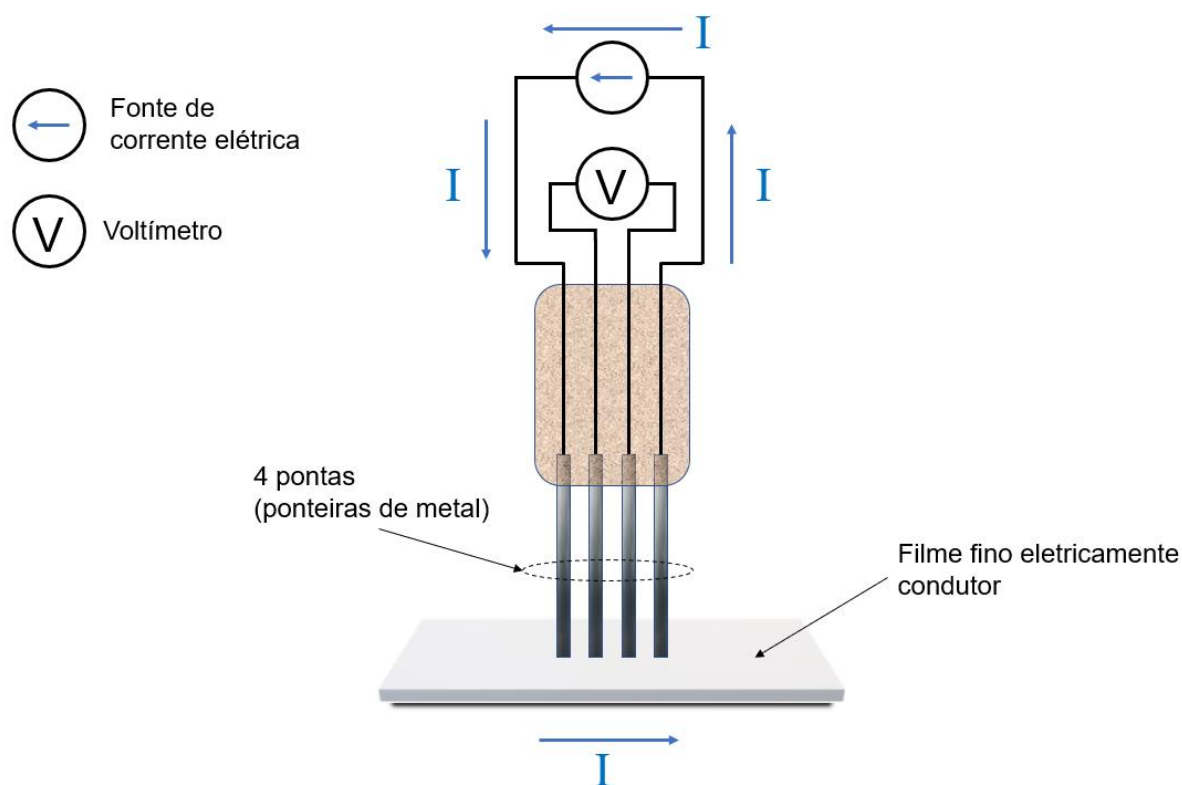
Figura 9 – Equipamento (a) para medida de quatro pontas e detalhe das quatro pontas (b)



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Como estas pontas possuem tamanho reduzido em comparação com as pontas do multímetro, a resistência de contato também diminui. A Figura 10 mostra o esquema de conexão das quatro pontas, o fluxo de corrente que parte da fonte e passa pelo filme e também a disposição do voltímetro que faz a leitura da tensão elétrica entre as duas pontas acopladas nele.

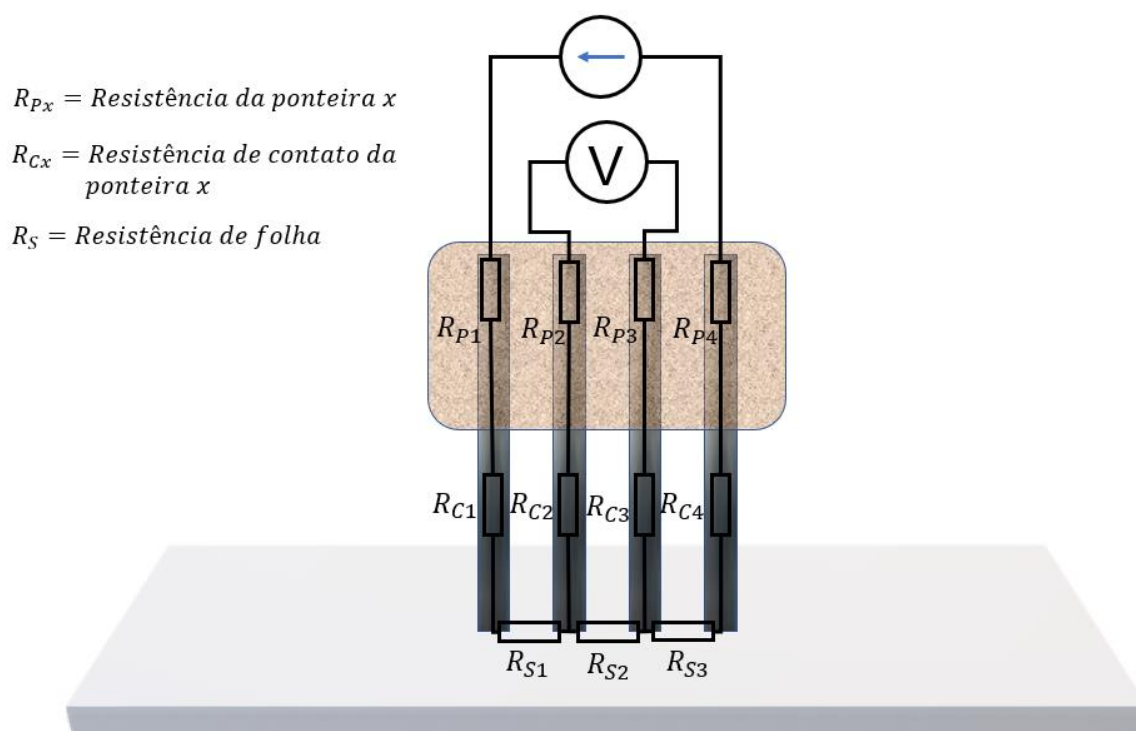
Figura 10 – Esquema das quatro pontas sobre o filme condutivo



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

As quatro pontas são provenientes de quatro fios condutores encapados, organizados dentro de um cabo. Nas pontas localizadas nas extremidades é aplicada uma corrente elétrica fornecida e controlada por uma fonte. Um circuito equivalente para o sistema de medição é representado na Figura 11, onde os resistores de  $R_{C1}$  a  $R_{C4}$  representam as resistências de contato, os resistores de  $R_{P1}$  a  $R_{P4}$ , as resistências das ponteiras condutoras e de  $R_{S1}$  a  $R_{S3}$ , as resistências do filme entre as ponteiras.

Figura 11 – Circuito equivalente para resistência de quatro pontas



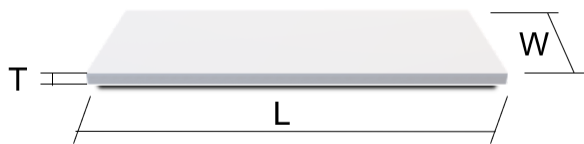
Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Equipamentos de medição como o voltímetro geralmente possuem alta impedância, a fim de garantir que não haja passagem de corrente elétrica por ele. Assim, as resistências  $R_{P_2}$ ,  $R_{P_3}$ ,  $R_{C_2}$  e  $R_{C_3}$  não afetam no valor de tensão lido pelo voltímetro, permitindo que ele seja associado somente a  $R_{S_2}$  [16] e esta pode ser facilmente calculada pela primeira lei de Ohm (1).

$$R_{S_2} = \frac{V}{I} \text{ [}\Omega\text{]} \quad (1)$$

A Figura 12 mostra e descrição das dimensões de um filme fino para utilização no cálculo da resistividade.

Figura 12 – Dimensões geométricas de um filme que são consideradas no cálculo da resistência de folha



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Se a espessura ( $T$ ) do filme for constante, pode-se considerar que o campo elétrico gerado pela aplicação da corrente é homogêneo e sabendo-se os valores da resistência e valores geométricos como a área ( $A$ ) do filme e a distância ( $L$ ) entre as duas pontas centrais, calcula-se a resistividade do filme através da segunda lei de Ohm, cuja Equação (2) é mostrada a seguir.

$$R = \frac{\rho \times L}{A} \text{ [}\Omega \cdot \text{m]} \quad (2)$$

A área do filme é dada pela Equação (3):

$$A = W \times T \text{ [m}^2\text{]} \quad (3)$$

Assim, substituindo a área na equação da segunda lei de Ohm, temos:

$$R = \frac{\rho \times L}{W \times T} \text{ [}\Omega\text{]} \quad (4)$$

$$R = \frac{\rho}{T} \times \frac{L}{W} \text{ [}\Omega\text{]} \quad (5)$$

Chamando a razão  $\frac{\rho}{T}$  de resistência de folha ( $R_S$ ) e denominado  $\frac{L}{W} = \square$ , temos:

$$R = R_S \cdot \square \quad (6)$$

$$R_S = \frac{R}{\square} [\Omega/\square] \quad (7)$$

$$\frac{\rho}{T} = \frac{R}{\square} [\Omega/\square] \quad (8)$$

$$\rho_S = \frac{R \times T}{\square} [\Omega \cdot m/\square] \quad (9)$$

A Equação (9) é referente a resistividade de folha proveniente da Resistência de folha e que será utilizada para o cálculo da condutividade do filme fino condutivo.

## 2.7. Condutividade

A Equação (10) mostra a relação inversamente proporcional da condutividade elétrica com a resistividade.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} [S \cdot m] \quad (10)$$

Substituindo a resistividade relacionada a resistência de folha na equação da condutividade, percebe-se que o inverso da multiplicação dessa resistência pela espessura do filme fino possibilita calcular o valor da condutividade de um filme, conforme mostra a Equação (11).

$$\sigma_S = \frac{1}{R_S \times T} [S \cdot m] \quad (11)$$

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Os materiais e instrumentos estão relacionados de acordo com cada etapa do processo de execução do projeto. Também são mostrados os instrumentos utilizados em um subtópico separado.

##### 3.1.1. Corte das Lâminas de Vidro

- Lâmina de vidro com dimensões 25 x 75 x 1-1,2 mm;
- Lapiseira para marcar as linhas de corte do vidro;
- Cortador de vidro;
- Escala métrica de aço inoxidável;
- Lixa 330 U – P100;
- Luvas de látex para utilização em laboratório;
- Óculos de segurança.

##### 3.1.2. Lavagem do Substrato

- Becker;
- Proveta;
- 70 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ );
- 60 mL de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ );
- 70 mL de água ( $H_2O$ );
- Água ultrapura;
- Álcool isopropílico;
- Recipientes de plástico com tampa
- Filme plástico PVC;
- Luvas de látex para utilização em laboratório;
- Óculos de segurança.

##### 3.1.3. Sínteses

- Etilenoglicol (EG)
- Nitrato de prata ( $AgNO_3$ )
- Sal

- Cloreto de sódio (NaCl)
- Brometo de sódio (NaBr)
- Cloreto de cobre (CuCl<sub>2</sub>)
- Polivinilpirrolidona
- Papel vegetal para medir a massa dos materiais
- Glicerina bidestilada
- Balão de fundo redondo
- Acetona
- Álcool etílico

#### 3.1.4. Deposição

- Tinta prata;
- Nanofios de Prata;
- Nanopartículas de prata;
- Micropipeta;
- Ponteira descartável para micropipeta;
- Substrato de vidro de 10 x 20 mm e de 5 x 5 mm.

#### 3.1.5. Equipamentos

##### 3.1.5.1. Banho Ultrassônico

O banho ultrassônico é um equipamento que gera vibrações de alta frequência (de 20 a 40 kHz) na água. Esta vibração gera um efeito de cavitação, que por sua vez gera microbolhas, cujo atrito faz a remoção de pequenas partículas em diversos tipos de objetos, eliminando partículas pequenas em lugares de difícil acesso. O banho ultrassônico da Figura 13 (a), da marca Sanders Medical, modelo Lavadora Ultras-Sonica Digital SoniClean 2PS e propriedade do laboratório L-008 da UTFPR-LD, foi utilizado na etapa de lavagem do substrato de vidro.

### 3.1.5.2. Perfilômetro

Neste aparelho Figura 13 (b), da marca Bruker, modelo DektakXT e propriedade do laboratório L-010 da UTFPR-LD, foram feitas as medidas da espessura e rugosidade dos nanomateriais de prata depositados nos substratos de vidro.

### 3.1.5.3. Espectrofotômetro

O espectrofotômetro da Figura 13 (c), da marca Biochrom, modelo Libra e propriedade do Laboratório Multiusuário A304 da UTFPR-LD, foi utilizado para a obtenção das curvas UV-vis das amostras resultantes das sínteses.

### 3.1.5.4. Agitador de Sínteses

Como algumas sínteses estavam bastante decantadas, o agitador mostrado na Figura 13 (d), da marca Phoenix Luferco, modelo AP-59 e propriedade do Laboratório Multiusuário A304 da UTFPR-LD, foi utilizado para que as sínteses ficassem bem diluídas em seus solventes no momento da coleta de material para a realização da espectrofotometria UV-vis.

Figura 13 – Equipamentos: Banho ultrassônico (a), perfilômetro (b), espectrofotômetro (c) e agitador de sínteses (d)

**a****b****c****d**

Fonte: Elaborada pela autora (2019)



### 3.1.5.5. Spin Coater

O *spin coater* da Figura 14, da marca MTI Corporation, modelo VTC-100 e propriedade do laboratório L-010 da UTFPR-LD, foi utilizado na deposição dos nanofios de prata em substrato de vidro para a formação de filmes finos.

Figura 14 – Spin coater



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

### 3.1.5.6. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Um dos MEVs utilizados para se fazer a caracterização morfológicas das amostras foi o equipamento mostrado na Figura 15, da marca FELMI-ZFE, modelo FEI Quanta 200 e propriedade do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Figura 15 – Microscópio Eletrônico de Varredura (a) fechado e (b) aberto com as amostras metalizadas com ouro inseridas no suporte



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

#### 3.1.5.7. Metalizador de Amostras

Este equipamento recobre a amostra a ser analisada com uma fina camada de ouro, em um processo de metalização das amostras. Íons de argônio removem ouro de um eletrodo a fim de que este recubra a amostra que será analisada no MEV, formando uma camada extremamente fina (cerca de 20 nm) e aumentando a condutividade da superfície. O equipamento da Figura 16, da marca BAL-TEC, modelo SCD 050 e propriedade do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina, foi utilizado para metalizar as amostras deste projeto.

Figura 16 – Equipamento metalizador de materiais que utiliza folha de ouro como fonte para direcionamento dos átomos metálicos para fazer recobrimento em todas as direções da amostra



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Corte de Lâminas de Vidro

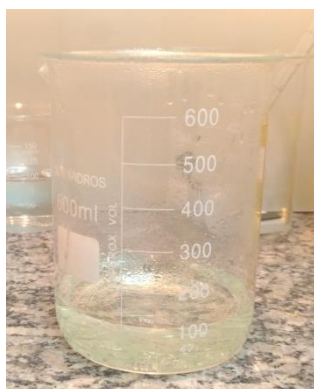
Os substratos de vidro foram obtidos através do corte de lâminas para microscopia, utilizando cortador de vidro manual. O método do corte dos substratos é mostrado no apêndice B.

### 3.2.2. Lavagem do Substrato

Antes de fazer a deposição dos materiais condutivos no substrato, é importante que sejam removidos quaisquer tipos de resíduos, como gordura proveniente do contato com as mãos ou até mesmo partículas remanescentes do processo de corte. A limpeza de todos os substratos utilizados foi feita com imersão em solução piranha, composta de 70 mL de ácido sulfúrico e 30 mL de peróxido de hidrogênio.

Em uma capela com o exaustor ligado, deve-se utilizar uma proveta e um Becker limpos e secos. As lâminas de vidro que deverão ser limpas são colocadas dentro do Becker, onde também são despejados cuidadosamente, pela proveta, 70 mL de ácido sulfúrico e 30 mL de peróxido de hidrogênio, conforme mostra a Figura 17.

Figura 17 – Becker contendo substratos de vidro sendo limpos em solução piranha



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

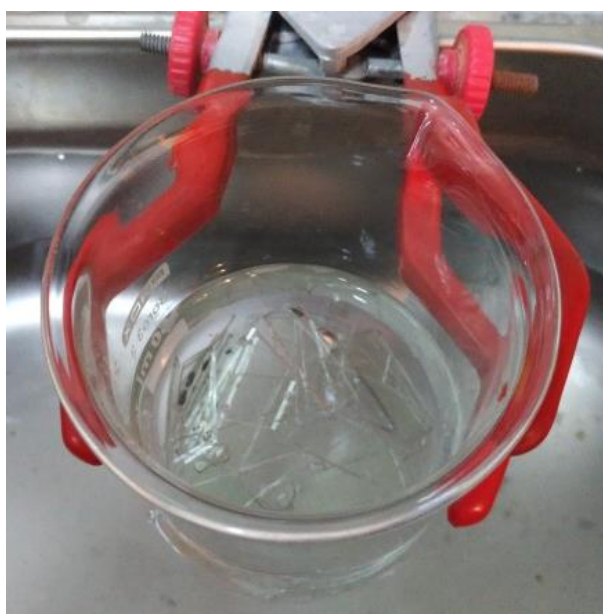
A solução deve ficar em contato com o substrato por 30 minutos e depois deve ser descartada em local adequado. Em seguida, o recipiente e os substratos são lavados com 70 mL de água e 30 mL de peróxido de hidrogênio. Depois de lavados, os substratos devem ser transferidos para outro recipiente, imersos em álcool isopropílico e receber banho ultrassônico por 5 minutos. Este processo é mostrado na Figura 18 e na Figura 19 e ele deve ser repetido três vezes.

Figura 18 – Equipamento de banho ultrassônico



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

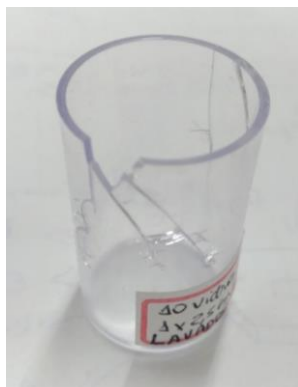
Figura 19 – Detalhe das lâminas de vidro no banho ultrassônico



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Os substratos limpos devem ser armazenados com álcool isopropílico em um recipiente de vidro tampado e é importante que não se utilize materiais plásticos frágeis para o armazenamento com álcool isopropílico, pois eles podem reagir e causar danos aos frascos, como mostra a Figura 20.

Figura 20 – Frasco plástico danificados pelo álcool isopropílico



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

### 3.2.3. Sínteses

Foram realizadas 30 sínteses diferentes com o objetivo de produzir nanofios de prata, seguindo três rotas diferentes, nas quais o sal variou entre cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ) e brometo de sódio (NaBr). Em todas as rotas, o agente precursor de prata utilizado foi o nitrato de prata, enquanto o polivinilpirrolidona atua no crescimento anisotrópico dos nanofios [17]. O nitrato de prata, PVP e cloreto de sódio se apresentam em formato de pó e foram solubilizados em etilenoglicol.

A Tabela 1 mostra os parâmetros de cada uma das sínteses, nomeadas em ordem cronológica de execução de A a AD. Em todas as rotas utilizadas foi aplicado o método polioliol, sendo que em algumas houve o gotejamento controlado do nitrato de prata dissolvido em EG, enquanto em outras, todo o conteúdo desta mistura foi adicionada às sínteses em um único instante.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados nas sínteses de A a AD referentes ao tipo de sal, valor da taxa de gotejamento da solução de nitrato de prata com EG dentro do recipiente principal das sínteses, concentração molar do nitrato de prata, do PVP e a razão molar entre ambos

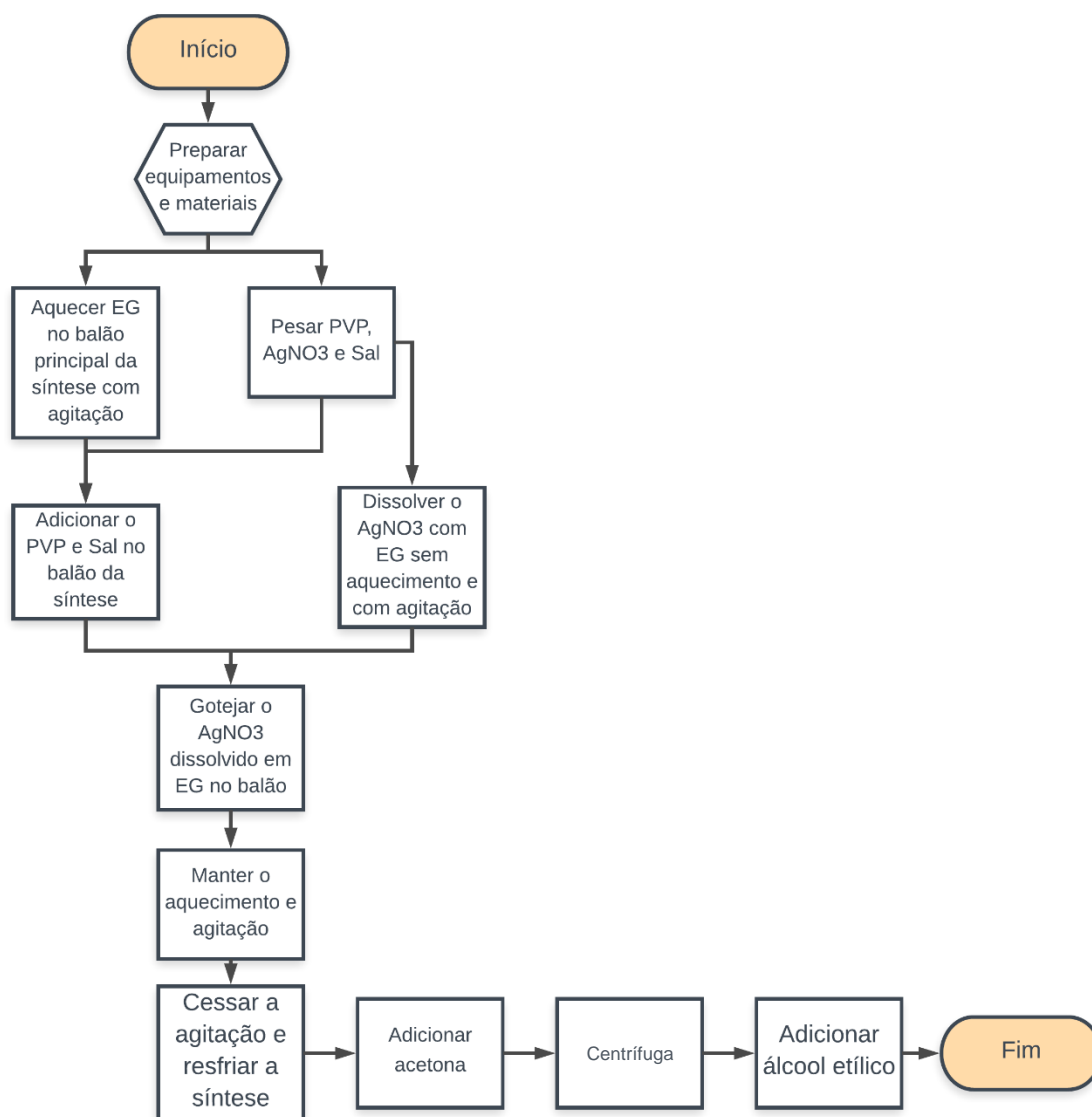
Síntese	Rota	Sal	Taxa de gotejamento [mL/h]	Concentração molar AgNO <sub>3</sub> [mol/L]	Dados de concentração molar PVP [mol / L]	Razão molar
A	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	5	0,12	0,12	1,03
B	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	5	0,12	0,12	1,03
C	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	5	0,12	0,12	1,03
D	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,09	0,37	3,88
E	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	5	0,12	0,03	0,26
F	Poliol	NaBr	9	0,05	0,19	3,80
G	Poliol	NaBr	9	0,05	0,19	3,80
H	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,15	0,62	4,10
I	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,10	0,41	4,10
J	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,20	0,41	2,05
K	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,10	0,82	8,20
L	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,20	0,82	4,10
M	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,10	0,41	4,10
N	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,15	0,62	4,10
O	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,20	0,41	2,05
P	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,10	0,82	8,20
Q	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,20	0,82	4,10
R	Poliol	NaCl	60	0,12	0,49	4,18
S	Poliol	NaCl	60	0,12	0,49	4,18
T	Poliol	NaCl	60	0,12	0,49	4,18
U	Poliol	NaCl	60	0,12	0,49	4,18
V	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,09	0,10	1,06
V V	Blenda	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,09	0,10	1,06
W	Poliol	NaCl	5	0,12	0,90	7,50
X	Poliol	NaBr	9	0,08	0,05	0,61
Y	Poliol	NaCl	5	0,12	0,90	7,50
Z	Poliol	NaCl	5	0,12	0,90	7,50
AA	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	5	0,09	0,15	1,56
AB	Poliol	NaBr	9	0,10	0,15	0,15
AC	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	5	0,12	0,90	7,50
AD	Poliol	NaBr	5	0,12	0,90	7,50
Tinta de prata comercial	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Dentre os experimentos realizados, os valores que proporcionaram a obtenção dos nanofios de prata coincidiram com os indicados por Coskun [4] e foram de 170°C para a temperatura, razão molar 7,5:1 entre PVP e nitrato de prata, taxa de injeção de prata de 5 mL/h com adição de 12 µM de NaCl.

A rota do método Poliol que resultou na produção dos nanofios de prata é mostrada na Figura 21 e descrita em seguida.

Figura 21 – Rota do método poliol aplicada para a síntese de nanofios de prata utilizando gotejamento com a bomba de seringa para a inserção da prata na síntese



Fonte: Elaborada pela autora (2019)



Em um balão de fundo redondo, aqueceu-se 10 mL de EG a 170°C (Figura 22). Enquanto esperou-se atingir esta temperatura, foram pesadas na balança de precisão, 366,7 mg de PVP, 101,9 mg de  $\text{AgNO}_3$  e 7,0 mg de NaCl. O PVP foi adicionado ao EG aquecido e depois de dissolvido, foi acrescentado o sal na mesma solução.

Figura 22 – Balão de fundo redondo, com EG, no banho de aquecimento



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

O  $\text{AgNO}_3$  foi colocado em um Becker com 5 mL EG, em cima de uma placa magnética sem aquecimento para que fosse dissolvido. Depois de 15 minutos, a solução com o  $\text{AgNO}_3$  começou a ser injetada (Figura 23) no balão aquecido a uma taxa de 5 mL/h até que a solução se esgotasse. Por fim, a síntese foi colocada em um Becker (Figura 24) junto com 5 partes de acetona, para 1 da síntese.

Figura 23 – Bomba de seringa, no canto inferior esquerdo da imagem, controlando a taxa de injeção da solução de prata na síntese que está sendo aquecida pela placa aquecedora azul mostrada no lado direito da imagem



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Figura 24 – Síntese W decantando em acetona



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Para algumas das sínteses, após decantar, elas foram transferidas para um tubo falcon e centrifugadas. Depois de centrifugadas com acetona, descartou-se o sobrenadante, misturou-se o precipitado com álcool etílico e então houve uma segunda centrifugação. As demais sínteses foram apenas decantadas com acetona e posteriormente diluídas em álcool etílico. Depois disso os materiais ficaram prontos para serem caracterizados.

#### 3.2.4. Centrifugação

Todas as sínteses foram centrifugadas quatro vezes na Centrífuga de bancada refrigerada *Thermo Scientific Heraeus Megafuge 16*, sem a função de refrigeração a 6000 rpm por 20 minutos. A primeira rodada da centrifugação foi feita com as sínteses dissolvidas em acetona com a finalidade de fazer os nanofios de prata precipitarem [7], uma vez que a acetona não é solvente para este material.

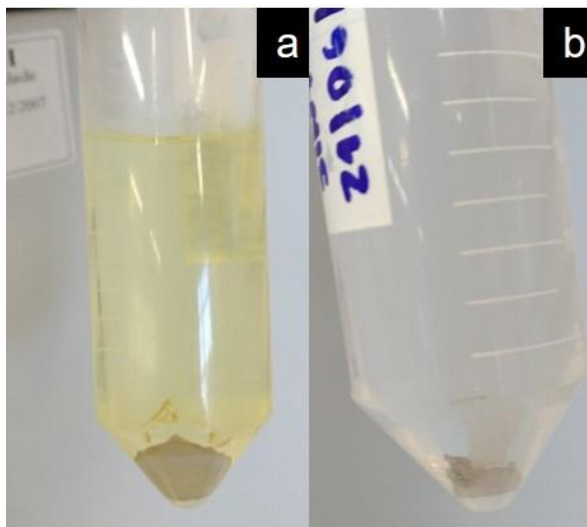
Figura 25 – Centrífuga de bancada



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Depois de realizada a centrifugação com acetona, o tubo falcon com a síntese é retirado da centrífuga e visualmente é possível perceber o sobrenadante amarelado, cor característica de nanopartículas de prata, enquanto um precipitado cinza prateado (cor dos nanofios de prata) fica no fundo o tubo. As três últimas centrifugações são feitas com álcool etílico, utilizando os mesmos parâmetros do primeiro ciclo.

Figura 26 – Nanofios de prata centrifugados com sobrenadante em acetona (a) e álcool etílico (b)



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Depois da quarta centrifugação praticamente todos resquícios de PVP e EG são parcialmente removidos [18].

### 3.2.5. Deposição

Os materiais resultantes das sínteses foram depositados sobre substrato de vidro através dos métodos de *spin-coating*, casting e spray para que fossem formados filmes finos desses materiais de forma que fosse possível realizar suas caracterizações.

Para o *spin-coating* foram testadas diferentes combinações de velocidades de rotação  $\omega_1$  (*spin-up*) por 30 s e  $\omega_2$  (*spin-off*) por 60 s, mostradas na Tabela 2 e depois de avaliado qual par formou o filme com menor resistência de folha, então variou-se o volume da síntese de nanofios de prata depositados no substrato entre 20, 50 e 100  $\mu\text{L}$ . Os resultados das resistências de folha obtidas pelo *spin-coating* são mostrados adiante no tópico 4.2.3.

Tabela 2 – Rotações testadas para a formação de filme de nanofios de prata por *spin-coating*

$\omega_1$ [rpm]	$\omega_2$ [rpm]
500	3000
800	1200
1200	2000
1600	4000

Fonte: Elaborada pela autora (2019)

O método casting foi testado depositando-se 20  $\mu\text{L}$  da síntese de nanofios de prata e o *spray* foi aplicado com o volume de 1,0 mL de material, com a ponteira de saída do aerógrafo a 15 cm de distância do substrato, velocidade aproximada de 1,0 cm/s e pressão do ar comprimido a 1200 Pa.

### 3.2.6. Microscopia

Como a amostra com os nanofios de prata sobre a lâmina de vidro ficou levemente opaca, quase transparente é possível utilizar tanto o microscópio óptico de reflexão, quanto o de transmissão para a constatação da formação dos nanofios de prata. Imagens de MEV foram feitas para fazer a caracterização morfológica dos nanofios, permitindo que as dimensões dos materiais pudessem ser medidas.

A Figura 27 mostra 19 *stubs*, cada um com um filme de nanofios de prata depositados sobre substrato de vidro de dimensões de 1 x 1 cm. Os vidros foram colados com fita adesiva de carbono.

Figura 27 – *Stubs* com 19 amostras de filmes de nanofios de prata depositados sobre substrato de vidro sem recobrimento de ouro

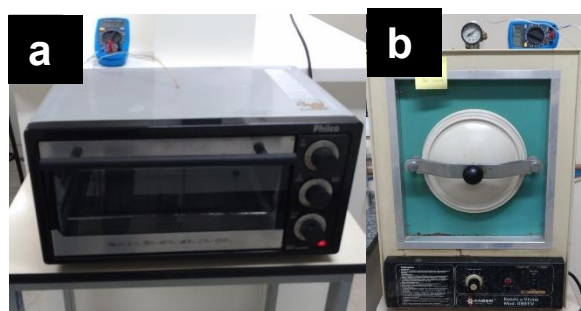


Fonte: Elaborada pela autora (2019)

### 3.2.7. Secagem

Depois que a deposição é feita, o material condutor deve ser secado para que ele possa ser manuseado e estudado. A secagem pode ser feita por simples evaporação ou então em um forno comum ou em uma estufa como mostra a Figura 28 (a) e (b), respectivamente.

Figura 28 – Forno (a) e estufa (b) para secagem de substrato

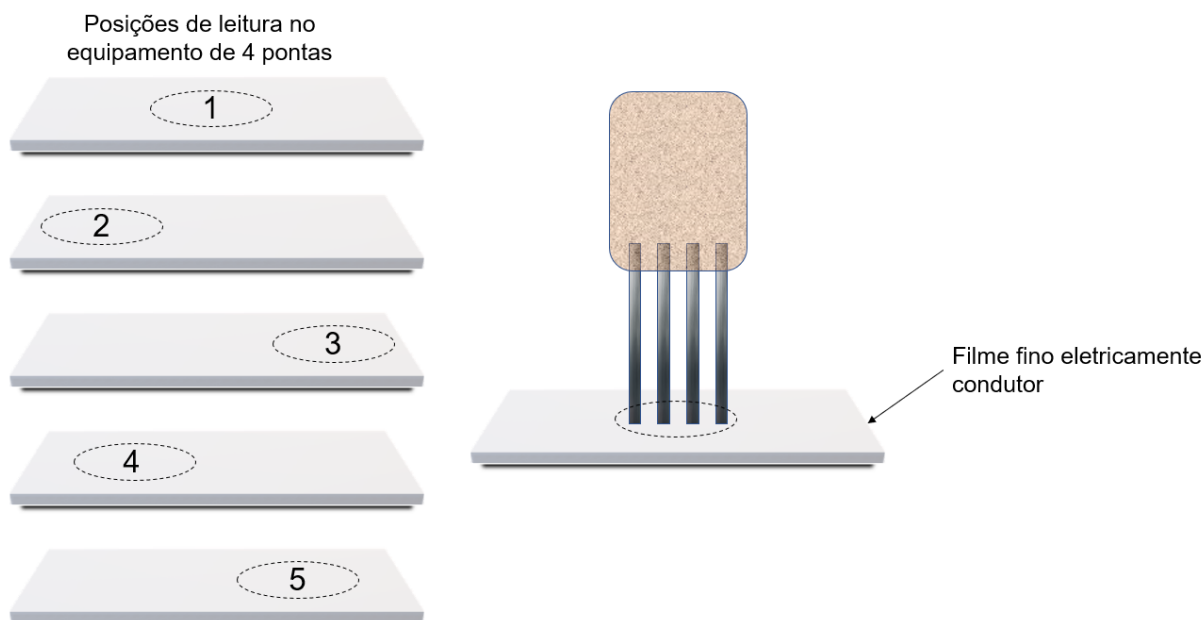


Fonte: Elaborada pela autora (2019)

### 3.2.8. Resistência de folha pelo método das quatro pontas

A resistência de folha de todas as sínteses (A a AD), da mistura V V (blenda de nitrato de prata, PVP e NaCl em etilenoglicol) e da tinta comercial foi medida com o aparelho da Figura 9, acoplado a um software desenvolvido por Costa [19], que já fornece o valor da resistência sem que seja necessário fazer algum tipo de cálculo. Foram realizadas 5 medidas de 50 ciclos cada, gerando a média de 250 valores. As posições de cada uma das 5 medidas são mostradas na Figura 29.

Figura 29 – Posições dos pontos onde foram medidos os valores das resistências de folha em cada amostra



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

### 3.2.9. Tratamento térmico

O tratamento térmico foi feito em filmes de nanofios de prata depositados por *spin-coating* sobre substrato de vidro. As amostras foram aquecidas por 10 minutos dentro de uma mufla (Figura 30) de propriedade do Laboratório L-010 da UTFPR-LD, que mostra o valor instantâneo de sua temperatura interna. Como

a abertura da porta da mufla altera o valor da temperatura, espera-se alcançar o valor desejado novamente e então cronometra-se 10 minutos.

Figura 30 – Mufla com controle de temperatura utilizada para o tratamento térmico dos filmes de nanofios de prata



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Os resultados deste tratamento estão adiante no tópico 4.2.5.3.

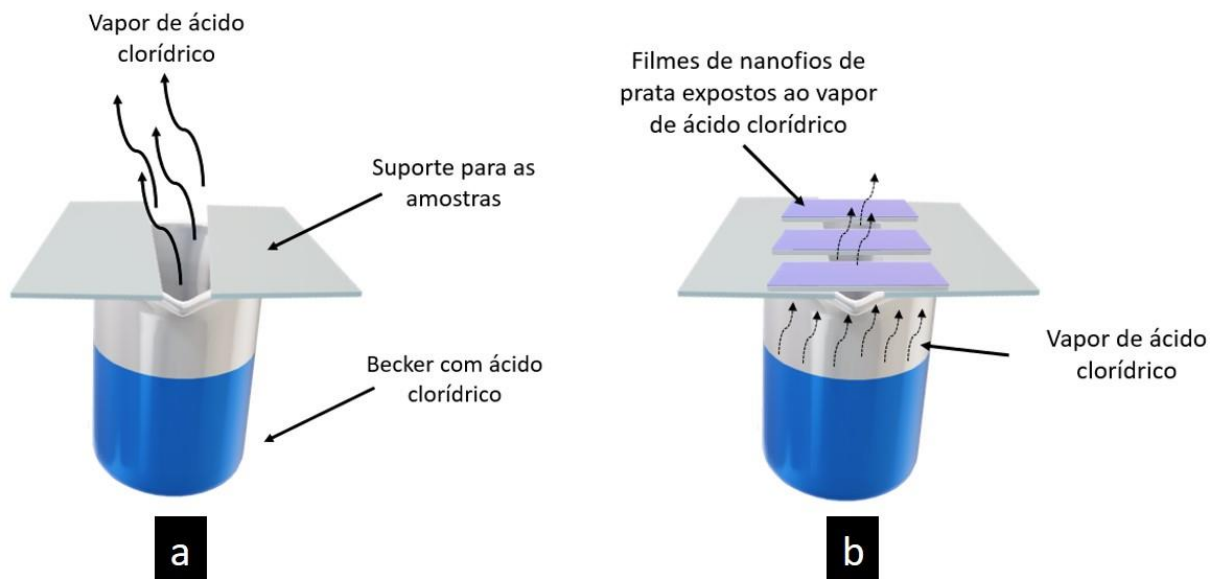
### 3.2.10. Exposição ao vapor ácido

O tratamento com vapor ácido é uma técnica utilizada para diminuir a resistência de folha e, por consequência, aumentar a condutividade de filmes condutivos feitos de nanofios de prata. Utiliza-se o vapor do ácido clorídrico, que junto com as moléculas de oxigênio, induzem os átomos de prata a saírem do interior da junção dos nanofios de prata para o topo, e estes átomos se recristalizam [20], formando então, uma espécie de solda entre os nanofios.

O tratamento por vapor ácido foi feito com a exposição dos filmes de nanofios de prata ao vapor de ácido clorídrico. A Figura 31 mostra como as amostras de nanofios de prata depositados em substrato de vidro foram posicionadas, evidentemente com a face do filme voltada para baixo, em cima de um suporte sobre um Becker com ácido clorídrico.



Figura 31 – Esquema para o tratamento dos filmes de nanofios de prata em substrato de vidro expostos ao vapor de ácido clorídrico com o suporte sem as amostras sobre o Becker (a) e com as amostras sobre o Becker (b)



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Figura 32 – Quatro amostras de filmes de nanofios de prata expostos ao vapor de ácido clorídrico



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

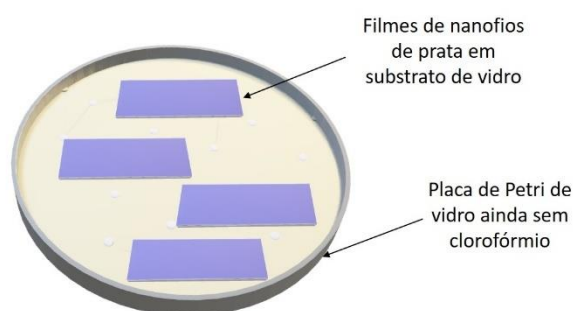
A Figura 32 mostra a imagem do aparato real utilizado para o tratamento de vapor ácido e nota-se o ácido condensado no suporte das amostras e nas paredes do Becker. Foram feitos experimentos com o ácido clorídrico a temperatura ambiente e aquecido a 60 °C.

Além de se analisar o tratamento com vapor ácido em diferentes temperaturas, também foi variado o tempo de exposição de diferentes amostras a fim de verificar qual é a melhor condição que propicia a redução da resistência de folha dos filmes. Os resultados deste tratamento estão adiante no tópico 4.2.5.4.

### 3.2.11. Mergulho em Clorofórmio

O tratamento de mergulho em clorofórmio consiste em banhar os filmes de nanofios de prata depositados sobre substrato de vidro por diferentes períodos. A Figura 33 mostra uma placa de Petri com os filmes de nanofios de prata em substrato de vidro prontos para serem mergulhados em clorofórmio. Para o tratamento, adiciona-se um volume de clorofórmio e controla-se o tempo de mergulho de cada amostra a fim de comparar a variação da resistência de folha desses filmes e relacioná-los com a quantidade de tempo em que ficaram sendo tratados.

Figura 33 – Placa de Petri com as amostras que serão submetidas ao mergulho em clorofórmio

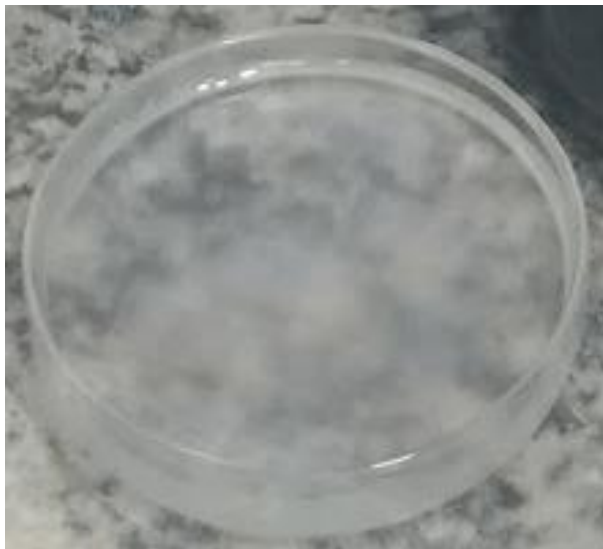


Fonte: Elaborada pela autora (2019)

A Figura 34 mostra o recipiente real em que foi feito o tratamento de mergulho em clorofórmio, onde é possível notar que o líquido ficou

esbranquiçado e opaco. Isto acontece por causa da remoção que o clorofórmio fez nas impurezas do filme, fazendo que o material fique na superfície do líquido.

Figura 34 – Clorofórmio banhando filmes de nanofios de prata e com superfície opaca devido à suspensão dos resíduos



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Os resultados deste tratamento estão adiante no tópico 4.2.5.5.

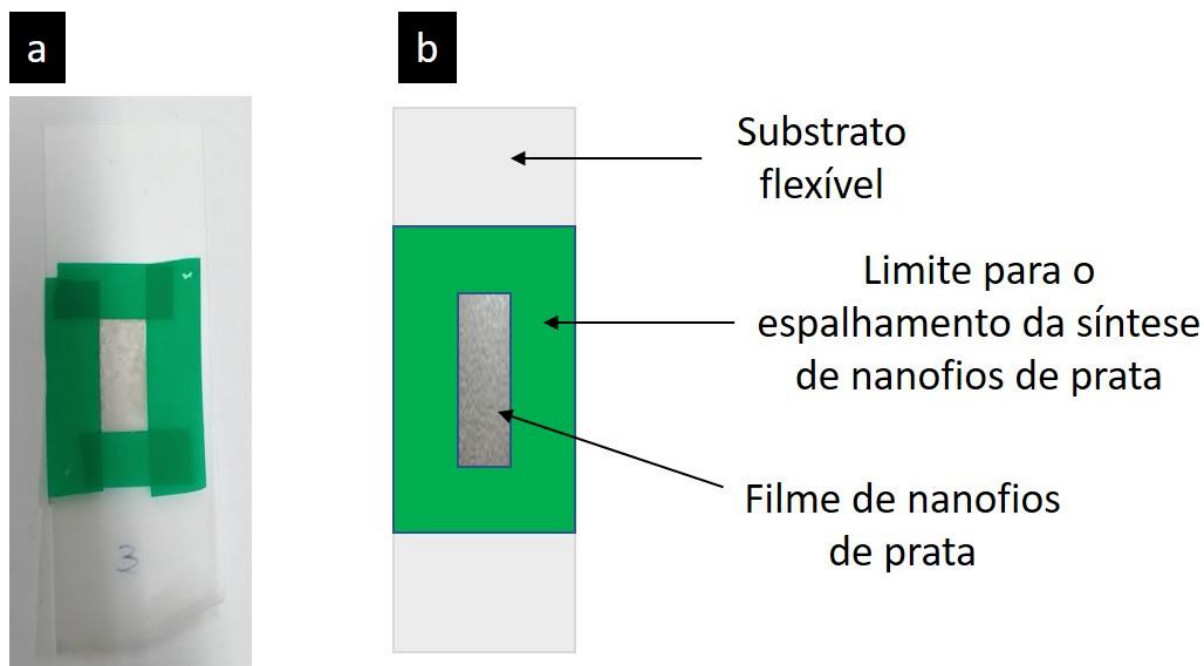
### 3.2.12. Teste de flexão (*Bending test*)

Outra característica importante, além de condutividade elétrica e transmitância óptica, para filmes em que se deseja utilizar em aplicações fotovoltaicas é o quanto esse filme pode ser flexionado sem perder suas características, para permitir maior versatilidade na construção dos dispositivos em que os nanofios de prata serão utilizados e isto pode ser averiguado, submetendo os filmes ao *bending test*, que expõe o filme a flexões em determinados raios por repetidas vezes a fim de se verificar o comportamento da resistência de folha desses filmes com o decorrer do teste.

A Figura 35 mostra a foto da amostra na qual foi feita o teste de flexão e o esquema mostrando que uma fita foi colada delimitando uma área de 10 x 25 mm, que é a mesma área dos filmes estudados em substratos de vidro, a fim de

se delimitar o espalhamento do material que foi depositado por *casting* para a formação do filme.

Figura 35 – Imagem da amostra submetida ao teste de flexão (a) e desenho do esquema com o nome das partes da amostra (b)



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

O filme flexível da Figura 35 (a) foi submetido a 1000 flexões sobre um tubo falcon, de 28,5 mm de diâmetro e os valores de resistência de folha foram medidos. Os resultados deste teste estão adiante no tópico 4.2.8.

O método de deposição escolhido para este teste foi o casting, porque a flexibilidade do substrato não permitiu que o vácuo do *spin-coater* fixasse o substrato, fazendo com que não houvesse a formação de filmes, como mostra a Figura 36.

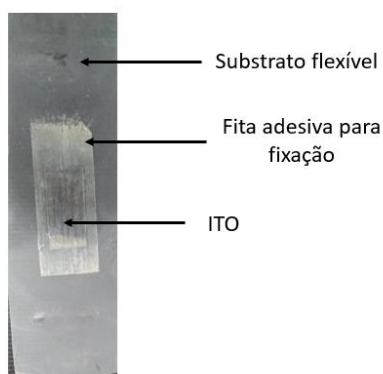
Figura 36 – Resultado da tentativa de deposição de filmes de nanofios de prata em substrato flexível por *spin-coating*



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Assim como foi feito com o filme de nanofios de prata, um filme de ITO com a mesma área (10 x 25 mm) testada do filme de nanofios de prata foi submetido ao teste de flexão com o mesmo tipo e tamanho de substrato, mesmas dimensões do filme e mesmo diâmetro de dobra. A Figura 37 mostra o filme de ITO utilizado no teste realizado com um substrato flexível, de mesma área com a qual foi feito o teste de flexibilidade com o filme de nanofios de prata, no qual foi colado através de fita adesiva dupla face um filme de ITO com a mesma área do filme de nanofios de prata.

Figura 37 – ITO fixado em substrato flexível (PET) com a área de 10 x 25 mm para o teste de flexão



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

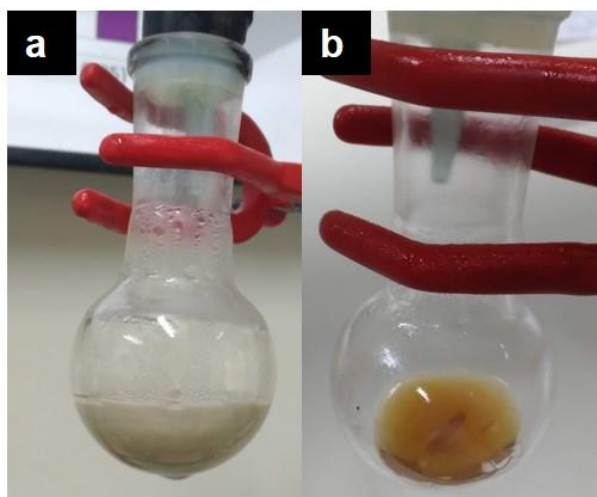
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Sínteses

A primeira avaliação do resultado de uma síntese de nanofios de prata é a observação do aspecto visual da síntese. Nanofios de prata geralmente resultam em um líquido opaco de tom cinza esverdeado, enquanto uma blenda de EG, *AgNW* e PVP pode apresentar um tom roxo transparente.

A síntese AB, por exemplo, resultou em um produto indesejado, de cor amarelada, característica própria de nanopartículas de prata. Isto provavelmente aconteceu devido alguma falha no processamento da síntese, como problema de vedação na abertura do balão onde a síntese foi realizada, visto que o volume final da síntese foi menor do que esperado, o que pode ser visto na Figura 38 b, que mostra a diferença entre o resultado de uma síntese com nanofios de prata (Figura 38 a) e da síntese AB.

Figura 38 – Imagem dos produtos das sínteses AA (a) e AB (b), sendo a primeira com nanofios de prata e a segunda sem nanofios de prata



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

O fechamento incorreto do balão, além de propiciar a evaporação da síntese, diminuindo seu volume, influencia na falha da formação dos nanofios de prata principalmente por deixar entrar muito oxigênio na síntese, fazendo com que haja a formação de nanopartículas.

## 4.2. Caracterizações

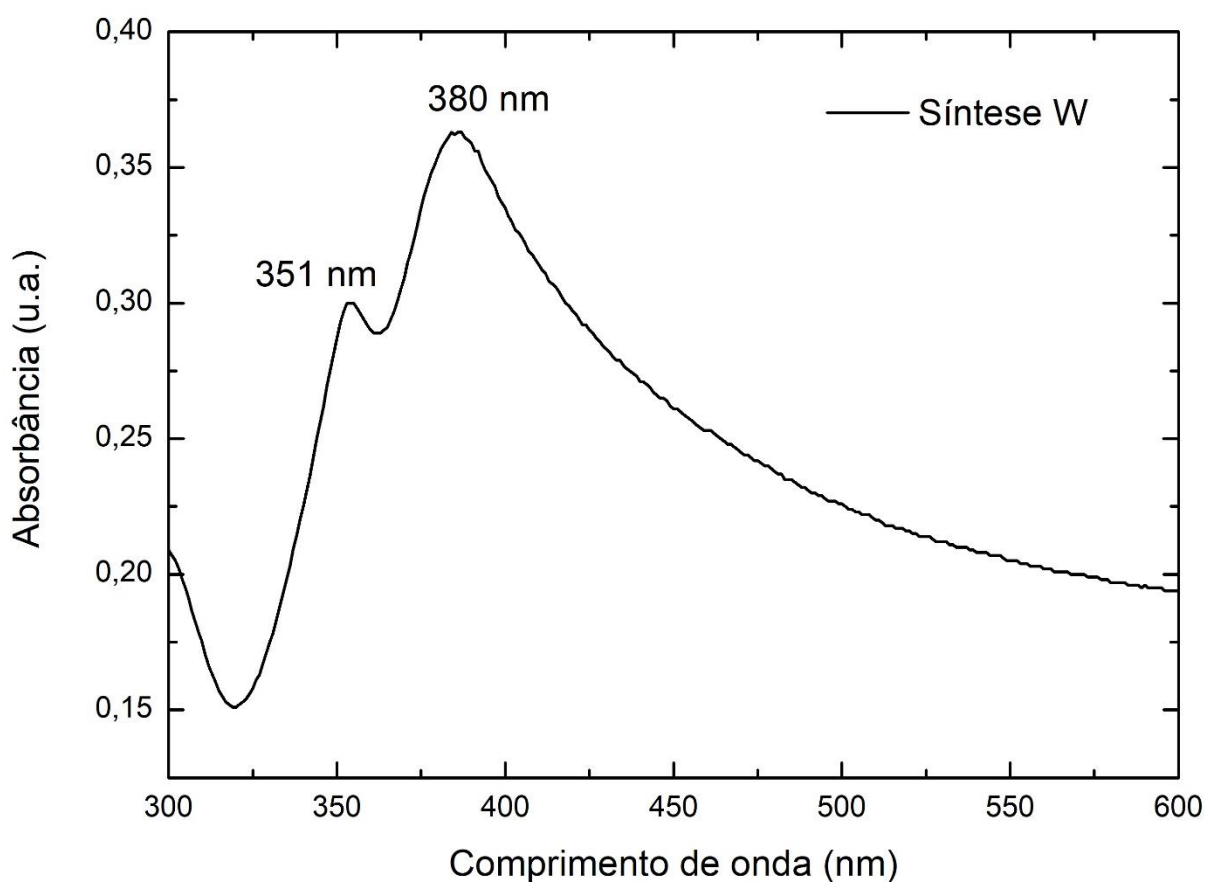
As caracterizações aplicadas às sínteses obtidas foram do tipo elétrica, com a investigação da resistência de folha e condutividade; morfológica, com a utilização do perfilômetro, dos microscópios óptico de reflexão e do microscópio eletrônico de varredura e foi feita a espectroscopia UV-vis, com as curvas de absorbância e transmitância. As caracterizações elétrica e morfológica foram feitas com o filme de nanofios de prata depositados em substrato de vidro. Diferentes técnicas foram analisadas para melhor padronização das amostras.

### 4.2.1. Absorbância

Os testes de absorbância foram realizados no espectrofotômetro, para todas as sínteses da Tabela 1, de duas formas, a primeira, com as sínteses em estado líquido, diluídas dentro de cubeta quartzo e a segunda, em forma de filmes depositados em substrato de vidro.

Curvas UV-vis com picos em torno de 350 nm e 380 nm demonstram se tratar de nanofios de prata, enquanto um pico em 400 nm aponta para a existência de nanopartículas de prata [21]. O gráfico da Figura 39 relativo à síntese W mostra exatamente os picos de nanofios de prata, reafirmando o resultado observado na caracterização de microscopia óptica de reflexão.

Figura 39 – Gráfico da curva UV-vis da síntese W

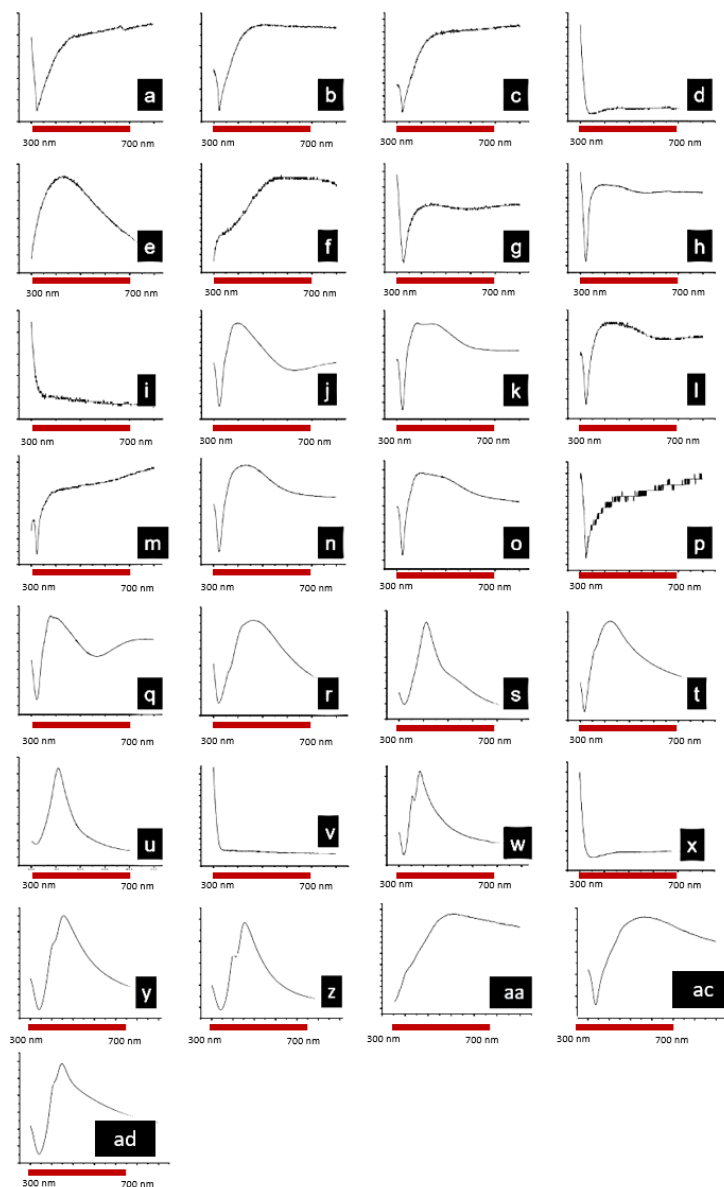


Fonte: Elaborada pela autora (2019)

A Figura 40 mostra todos os gráficos de absorbância, obtidos pelo espectrômetro, de todas as sínteses depositadas em substrato de vidro pelo método *casting*. A curva de absorbância característica dos nanofios de prata mais coincidente com a teórica foi observada somente na síntese W, enquanto as curvas de Y, Z e AD mantiveram o formato da curva, com pequenos deslocamentos dos picos e ombros e as demais sínteses apontaram para a existência de partículas de prata.



Figura 40 – Curvas obtidas através de espectrofotometria de absorvância de amostras das sínteses A (a), B (b), C (c), D (d), E (e), F (f), G (g), H (h), I (i), J (j), K (k), L (l), M (m), N (n), O (o), P (p), Q (q), R (r), S (s), T (t), U (u), V (v), W (w), X (x), Y (y), Z (z), AA (aa), AC (ab) e AD (ac), com o eixo vertical mostrando a absorvância, em unidades arbitrárias, o eixo horizontal mostrando comprimento de onda em nanômetros, cuja referência é a linha vermelha representando 400 nm (de 300nm a 700 nm)

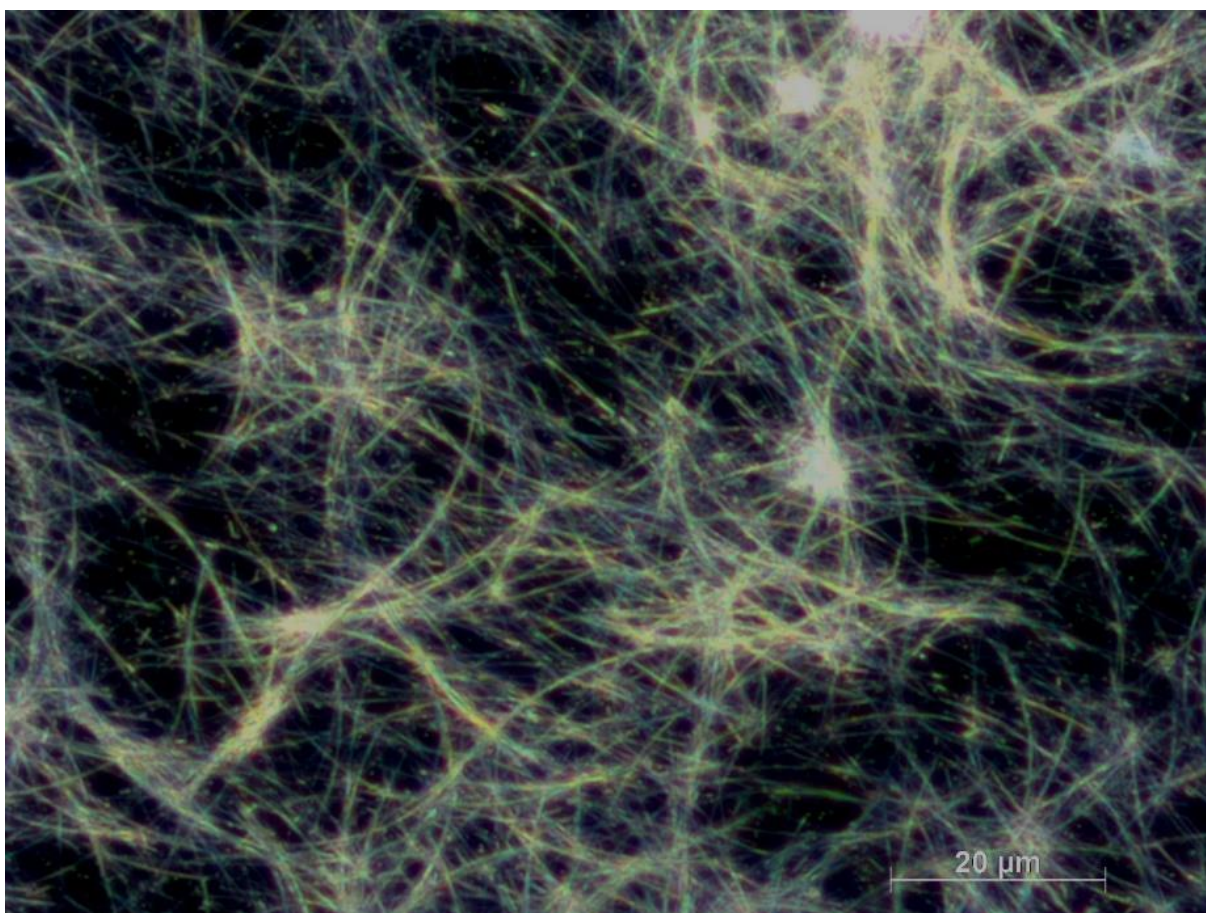


Fonte: Elaborada pela autora (2019)

#### 4.2.2. Morfologia

Para a aplicação em dispositivos fotovoltaicos, deseja-se que os nanofios tenham alta transmitância e condutividade e isto pode ser alcançado com fios compridos e de diâmetros pequenos, que permitem aumentar a densidade de nanofios, sem afetar a transmitância [22]. Apesar de a microscopia óptica não fornecer magnificações tão grandes quanto as do MEV, é possível verificar a presença de nanofios na imagem da Figura 41, referente a amostra W, que apresenta fios longos e finos.

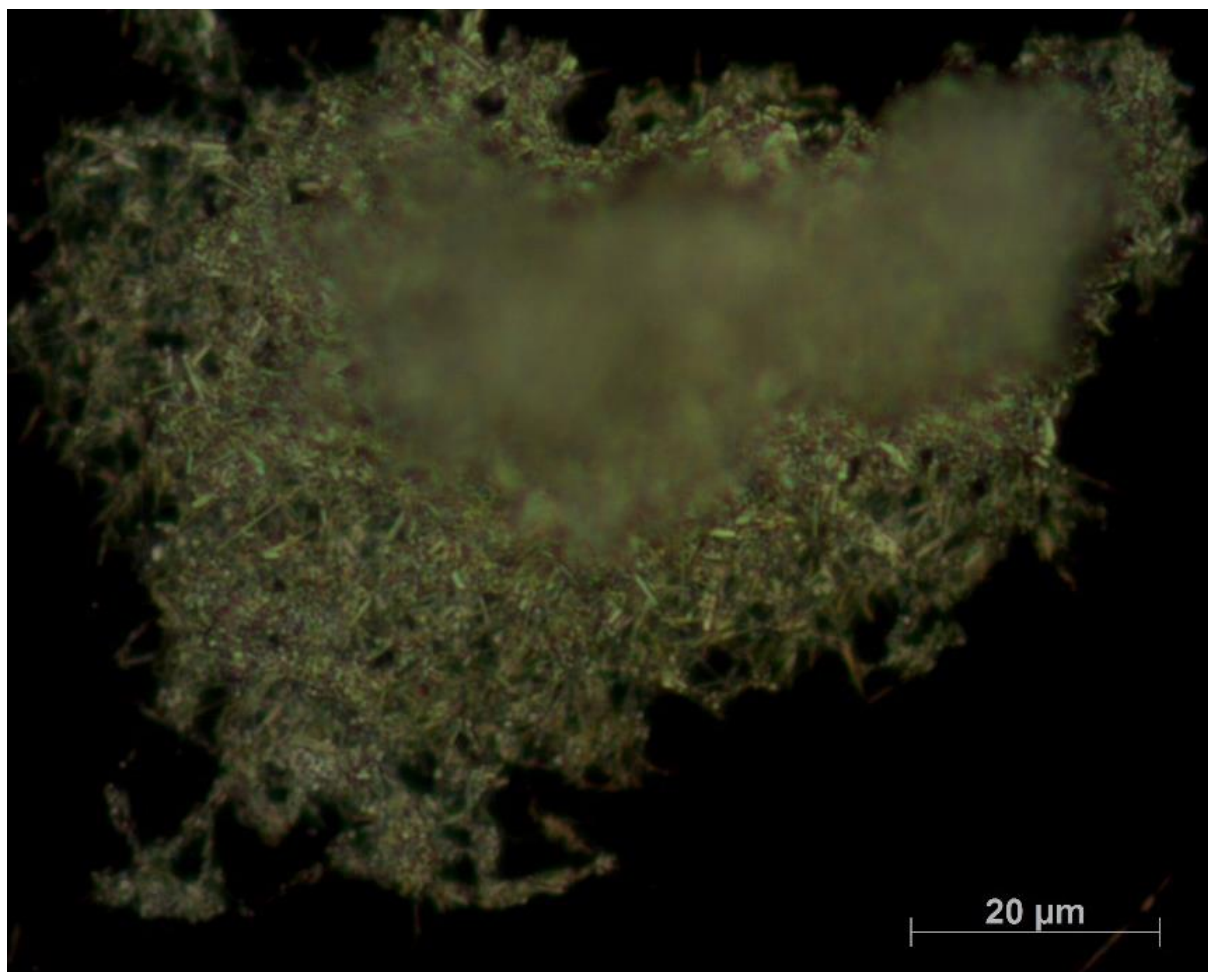
Figura 41 – Imagem do Microscópio Óptico de Reflexão com campo escuro da síntese W



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

A Figura 42 apresenta a amostra V, com magnificação de 1000x, assim como em W, porém com campo claro. Comparando a imagens da amostra W e V, fica evidente que os fios de V são muito mais curtos.

Figura 42 – Imagem de microscopia óptica de reflexão com campo claro obtida através da síntese V com magnificação de vezes



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

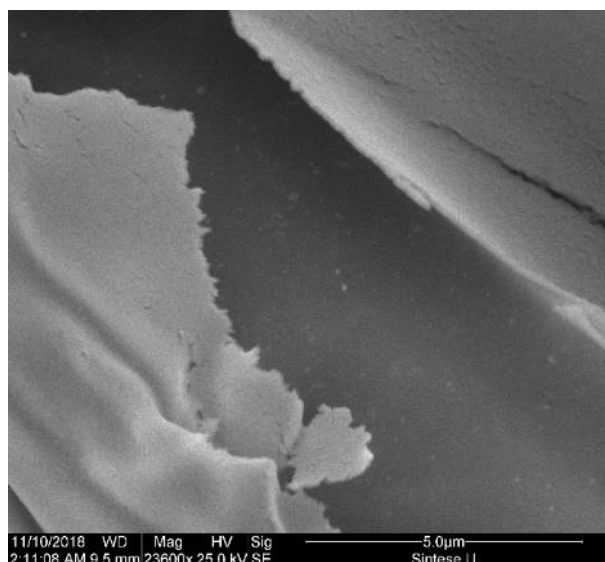
As amostras também foram submetidas a microscopia eletrônica de varredura, a fim de observar a morfologia das estruturas resultantes das sínteses realizadas. Cada síntese foi depositada pelo método casting em uma lâmina de vidro quadrada (aresta de 5 mm), previamente lavada. A secagem das amostras foi feita em temperatura ambiente no tempo mínimo de 24 horas. Para a utilização do MEV, as amostras R, S, T, U, V, W, X, Y, Z, AA, AC e AD foram metalizadas com uma camada de 20 nm com o equipamento da Figura 16. Foi utilizada a magnificação de 23.600 x para todas as amostras (Figura 44).

Levando em consideração os resultados de absorbância obtidos, as imagens de MEV corroboram os indicativos que as sínteses W, Y, Z e AD formaram nanofios de prata. Além destas, o aspecto visual das imagens de MEV

de outras sínteses também aparentam ter formado nanofios e para fazer esta verificação, foram realizadas com medidas dos diâmetros das partículas de cada umas das imagens da Figura 44 e a partir destas medidas, calculou-se a média aritmética cujos valores estão plotados no gráfico da Figura 45, que mostra em vermelho as amostras que apresentaram partículas em formato arredondado e em azul, partículas nanométricas.

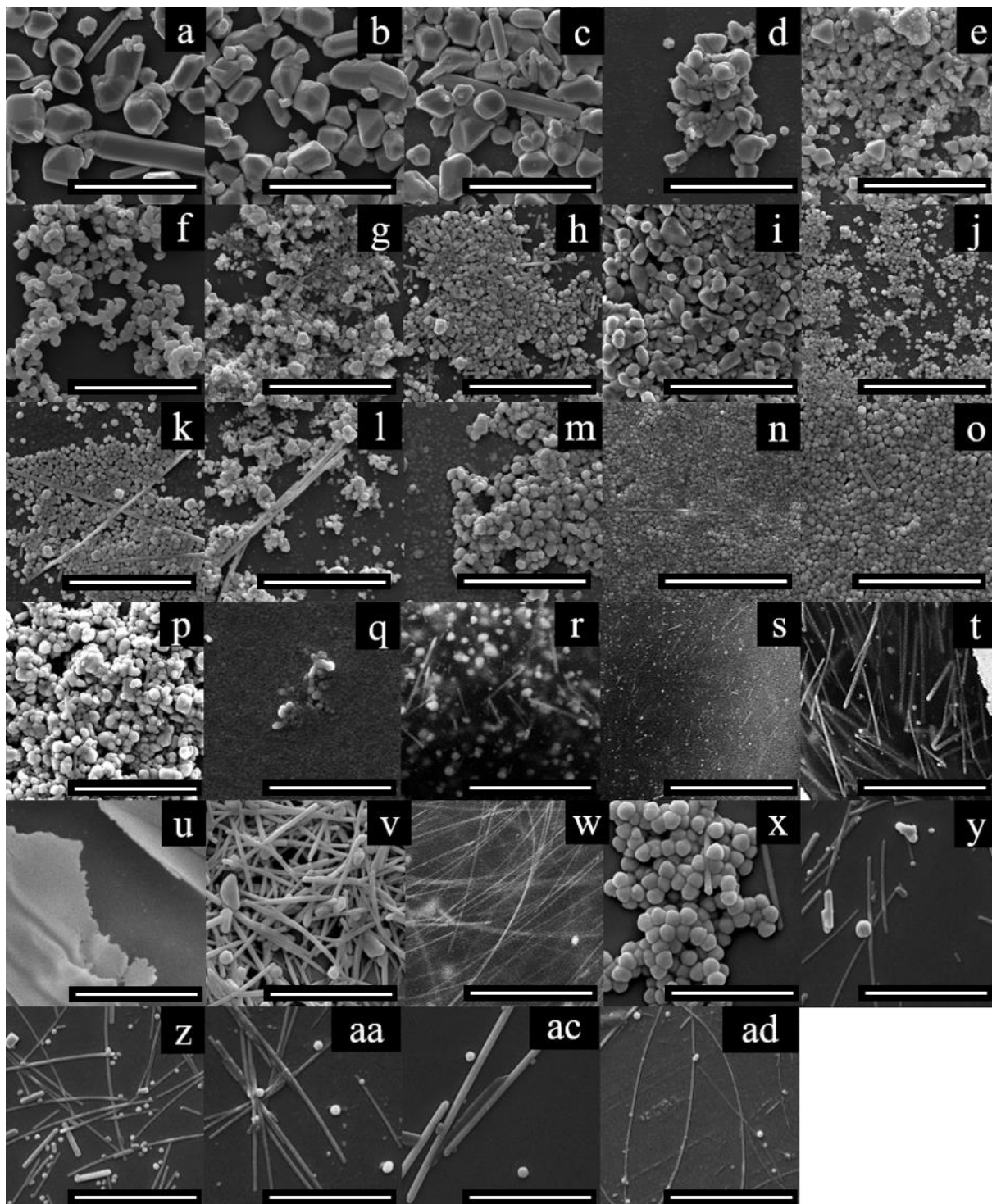
A síntese U (Figura 43) não apresentou nenhum tipo de partícula distinguível nas microscopias realizadas e por esta razão ela não aparece no gráfico da Figura 45.

Figura 43 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra obtida pela síntese U com magnificação de 236000 vezes



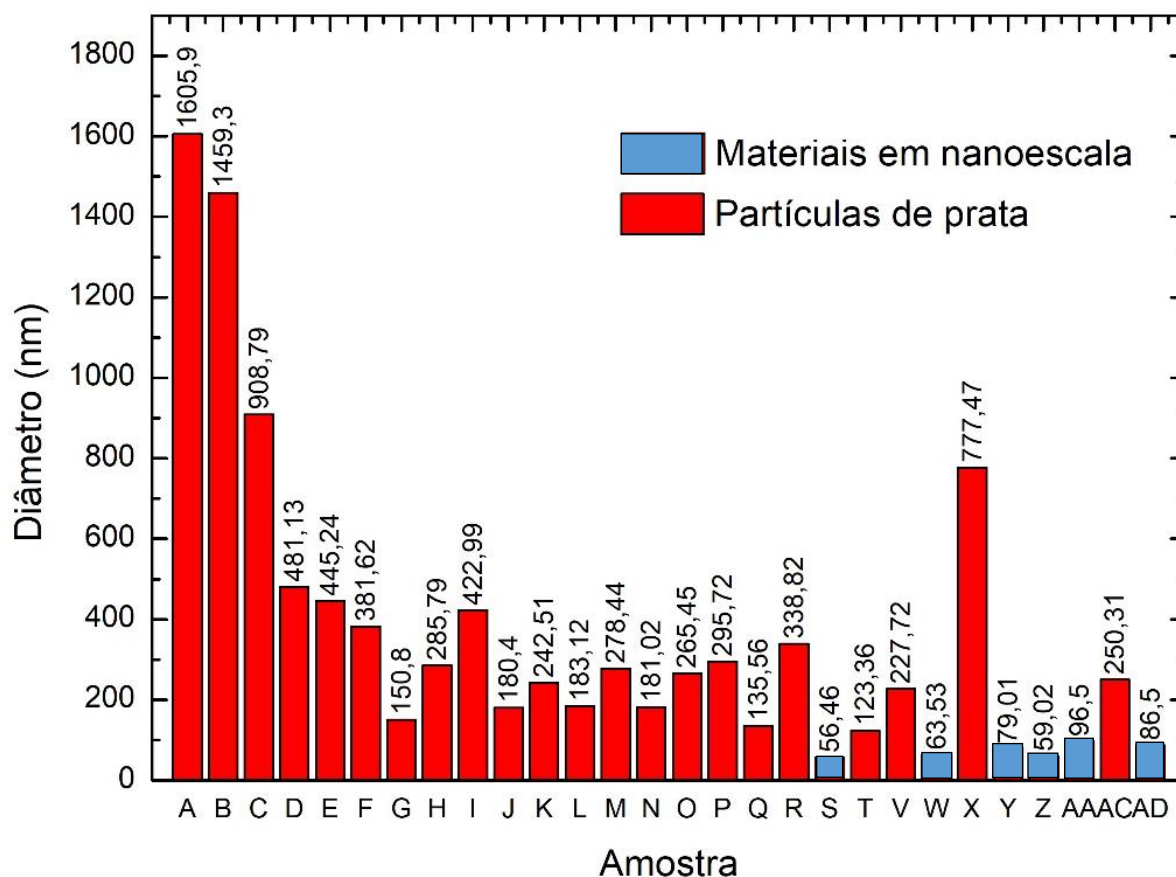
Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Figura 44 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas pelas sínteses A (a), B (b), C (c), D (d), E (e), F (f), G (g), H (h), I (i), J (j), K (k), L (l), M (m), N (n), O (o), P (p), Q (q), R(r), S(s), T(t), U(u), V (v), W (w), X (x), Y (y), Z(z), AA (aa), AC (ac) e AD (ad), todas com magnificação de 23600 vezes e com a linha branca representando a escala de 5  $\mu\text{m}$



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

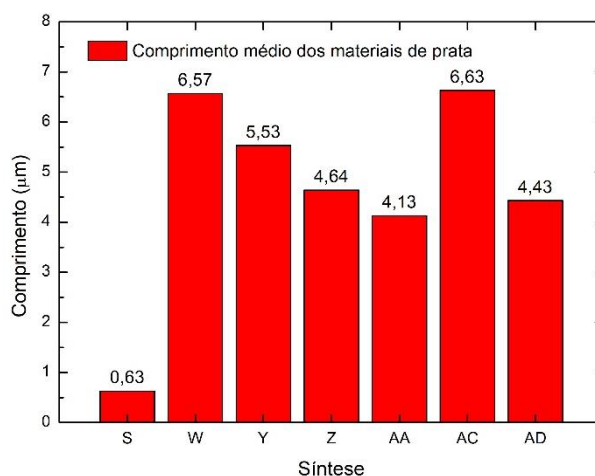
Figura 45 – Distribuição média dos diâmetros, obtidos por análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura, dos materiais de prata com o eixo y em nm, eixo x representando as sínteses avaliadas e com os materiais com diâmetro abaixo de 100 nm destacados na cor azul



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

A Figura 46 mostra os comprimentos dos materiais cujos diâmetros se enquadram na classificação de nanoescala, para que depois se analise a razão de aspecto deles a fim de se observar quais poderão ser classificados como nanofios de prata. Se considerarmos a classificação de nanomateriais como partículas na faixa de 1 a 100 nm, apenas as sínteses S, W, Y, Z, AA e AD podem ser consideradas como nanopartículas. Entretanto, é necessário analisar a razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro) desses materiais, que é um forte indicativo da existência ou ausência de nanofios. Quanto maior for esta razão, mais o material se aproxima da classificação de nanofios.

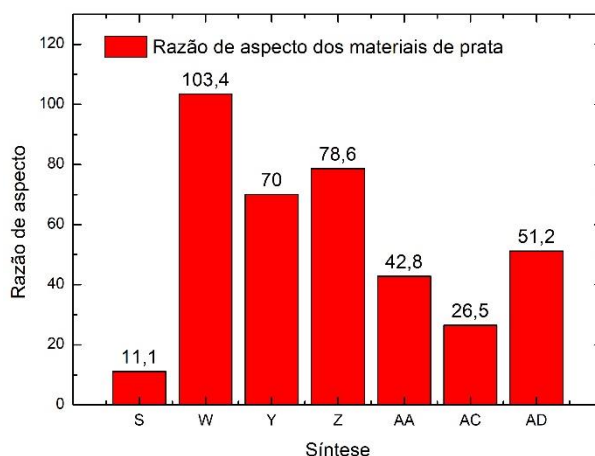
Figura 46 – Distribuição da média dos comprimentos, obtidos por análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura, dos materiais de prata com diâmetro em escala nanométrica



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

A Figura 47 mostra os valores da razão de aspecto dos materiais com diâmetro em escala nanométrica.

Figura 47 – Gráfico com as razões de aspecto das sínteses



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

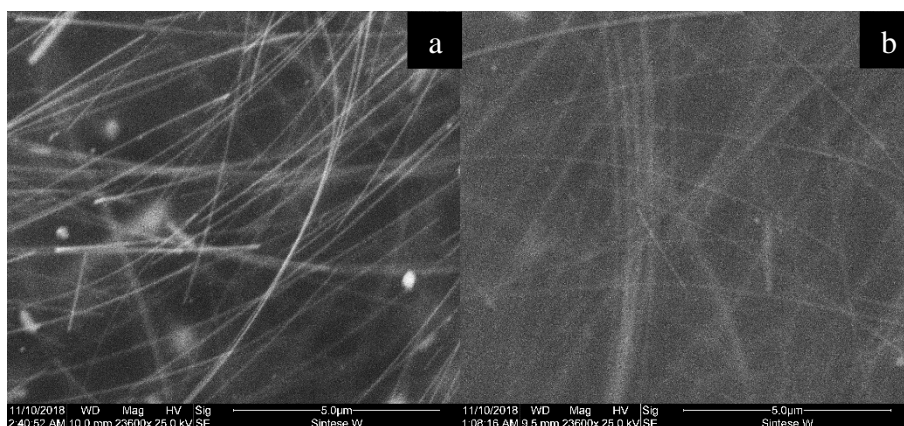
Embora a síntese S tenha apresentado diâmetro em escala nanométrica, não se pode classificá-la como nanofios, visto que os comprimentos dos fios medem, em média, cerca de 625 nm, resultando em uma razão de aspecto baixa, de 11,06, e classificação de nanobastões.

Considerando a análise de absorvância e a microscopia eletrônica de varredura feitas anteriormente, pode-se definir o limiar de razão de aspecto em

torno de 50 para se verificar a formação de nanofios, ou seja, o material deve possuir comprimento, no mínimo 50 vezes maior do que a dimensão de seu diâmetro. Esta condição acontece nas sínteses W, Y, Z e AD.

As amostras depositadas a partir dos materiais provenientes das sínteses R, S, T, U e W apresentaram um excesso de camada polimérica na superfície dos filmes provenientes de resíduos das sínteses, conforme visto na Figura 43. O PVP utilizado nessas sínteses foi o de massa molecular média de 360000, enquanto para as sínteses de A a Q utilizaram PVP de massa molecular média de 40000. As sínteses V e X também utilizaram o PVP de massa molecular maior, mas não aparentaram possuir a mesma camada de recobrimento que as outras sínteses. Esta camada dificultou a aquisição de imagens com melhor resolução no MEV, entretanto, também é cogitada a possibilidade de o recobrimento de outro no processo da metalização ser o responsável por isto, uma vez que quando se analisou uma variação da amostra W não metalizado com ouro, ela resultou em uma imagem melhor, como mostra a Figura 48. A espessura da camada de ouro proveniente da metalização é de 20 nm e o recobrimento é feito em todas as direções, garantindo que o material seja recoberto por todos os ângulos que estiverem aparentes e que não estiverem em contato com o substrato.

Figura 48 – Amostras W não metalizada (a) e metalizada (b)

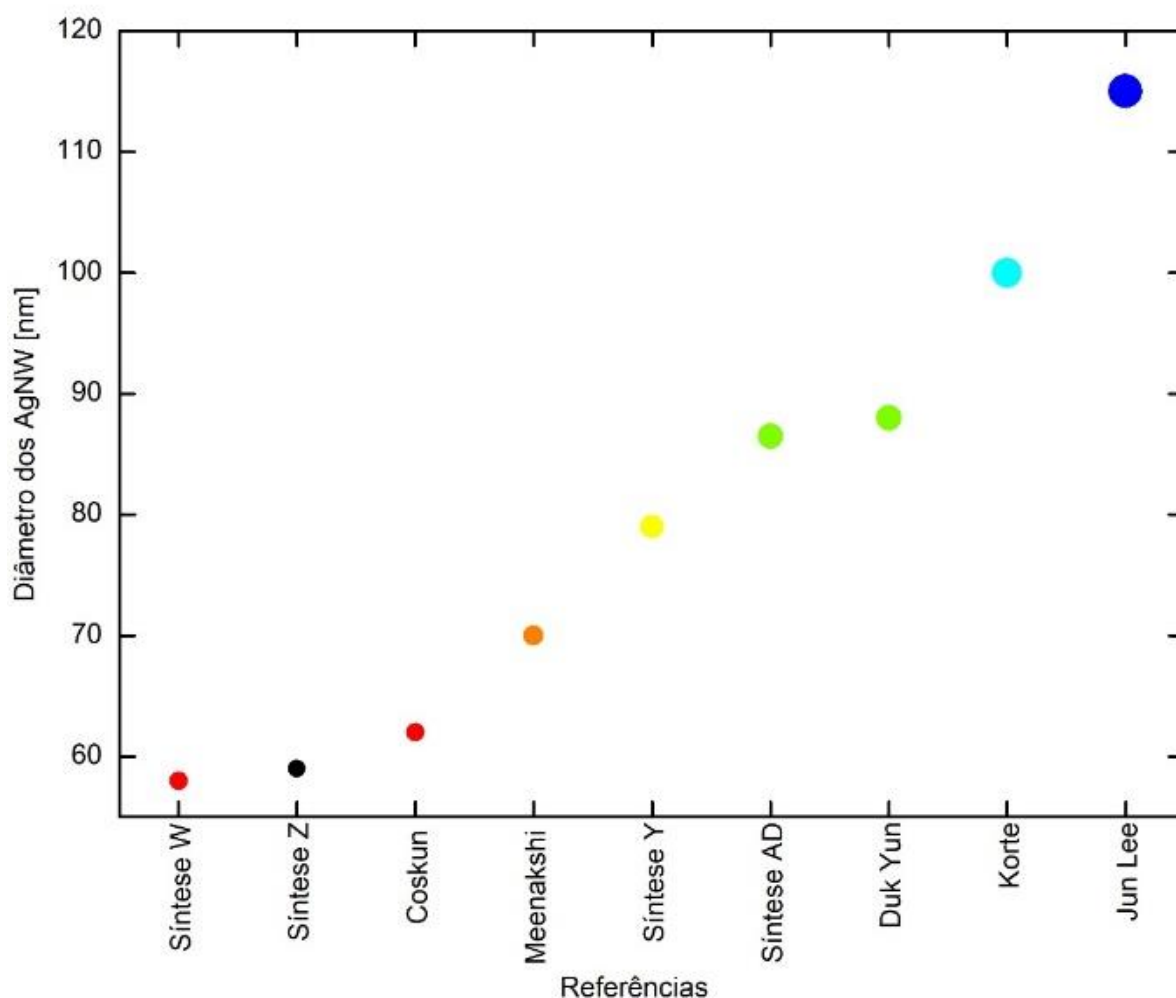


Fonte: Elaborada pela autora (2019)



A Figura 49 mostra a comparação do diâmetro dos nanofios da síntese W com os nanofios utilizados nos trabalhos de Coskun [4], Meenakshi [21], Duk Yun [23], Korte [24], Jun Lee [25], possibilitando observar que o diâmetro obtido é pequeno, o que é desejável, juntamente com um longo comprimento do fio para se obter uma grande razão de aspecto.

Figura 49 – Comparação do diâmetro dos nanofios obtidos com os materiais de outros autores



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

A Tabela 3 mostra um resumo dos resultados de todas as sínteses realizadas junto com os resultados de microscopia realizados.

Tabela 3 – Características das sínteses de A a AD, da blenda VV, tinta prata e ITO como o diâmetro (exceto blenda, tinta e ITO), comprimento de alguns dos materiais, razão de aspecto, resistência de folha do filme formado pelo material em substrato de vidro, espessura e condutividade também dos filmes

Síntese	Aspecto visual	Diâmetro [nm]	Comprimento [nm]	Razão de aspecto	Resistência de folha [ $\Omega/\square$ ]	Espessura [ $\mu\text{m}$ ]	Condutividade [S/cm]
A	Partículas grandes	1605,90	-	-	101880	0,83	0,12
B	Partículas grandes	1459,30	-	-	175370	0,23	0,25
C	Partículas grandes	908,79	-	-	113150	1,18	0,08
D	Partículas micrométricas	481,13	-	-	144940	0,51	0,14
E	Partículas micrométricas	445,24	-	-	137470	1,01	0,07
F	Partículas micrométricas	381,62	-	-	120610	0,06	1,43
G	Partículas micrométricas	150,80	-	-	113110	0,14	0,64
H	Partículas micrométricas	285,79	-	-	110850	0,08	1,14
I	Partículas micrométricas	422,99	-	-	83160	0,11	1,12
J	Partículas micrométricas	180,40	-	-	69650	0,23	0,62
K	Partículas micrométricas	242,51	-	-	86900	0,17	0,66
L	Partículas micrométricas	183,12	-	-	126210	0,26	0,30
M	Partículas micrométricas	278,44	-	-	105640	0,23	0,41
N	Partículas micrométricas	181,02	-	-	153730	0,10	0,66
O	Partículas micrométricas	265,45	-	-	129970	0,10	0,78
P	Partículas micrométricas	295,72	-	-	115000	0,16	0,54
Q	Partículas micrométricas	135,56	-	-	113120	0,12	0,76
R	Partículas micrométricas	338,23	-	-	120620	2,88	0,03
S	Nanobastões	56,46	625,00	11,07	125790	1,48	0,05
T	Bastões micrométricos	126,36	-	-	113140	1,01	0,09
U	Ausência de partículas	-	-	-	128100	1,50	0,05
V	Bastões micrométricos	227,72	-	-	116850	0,08	1,14
W	Nanofios	63,53	6570	103,42	4,94	0,11	17914,08
X	Partículas micrométricas	777,47	-	-	-	0,27	-
Y	Nanofios	79,00	5528	69,97	10,61	0,34	2796,76
Z	Nanofios	59,00	4638	78,61	6,13	0,31	5245,41
AA	Fios	96,50	4131	42,81	-	0,18	-

Síntese	Aspecto visual	Diâmetro [nm]	Comprimento [nm]	Razão de aspecto	Resistência de folha [ $\Omega/\square$ ]	Espessura [ $\mu\text{m}$ ]	Condutividade [S/cm]
AC	Fios	250,00	6629,5	26,52	-	0,32	-
AD	Nanofios	86,50	4425,5	51,16	25,82	0,12	3174,56
VV	-	-	-	-	134960	0,10	0,78
TINTA	-	-	-	-	176790	3,93	0,01
ITO	-	-	-	-	57,65	2,40	78,28

Fonte: Elaborada pela autora (2019)

#### 4.2.3. Deposição de filmes

Com os materiais sintetizados, foram testados os métodos de deposição de *spin-coating*, *casting* e *spray* para a formação de filmes de nanofios de prata provenientes da síntese W sobre substrato de vidro de dimensões 10 x 25 mm e a resistência de folha de cada filme foi medida através do método das quatro pontas. A Tabela 4 mostra os valores de resistência de folha obtidos em cada uma das amostras e seu valor médio de cinco medidas feitas em cada amostra. Dos filmes feitos por *spray*, apenas uma das amostras apresentou leitura no equipamento de quatro pontas e as outras duas obtiveram valores de resistência de folha maiores (representados por OL na tabela) do que 100 k $\Omega/\square$ , que é o valor máximo que pode ser lido pelo equipamento. Isto se deu pela dificuldade de controlar a velocidade e o fluxo de aplicação do jato de *spray*.

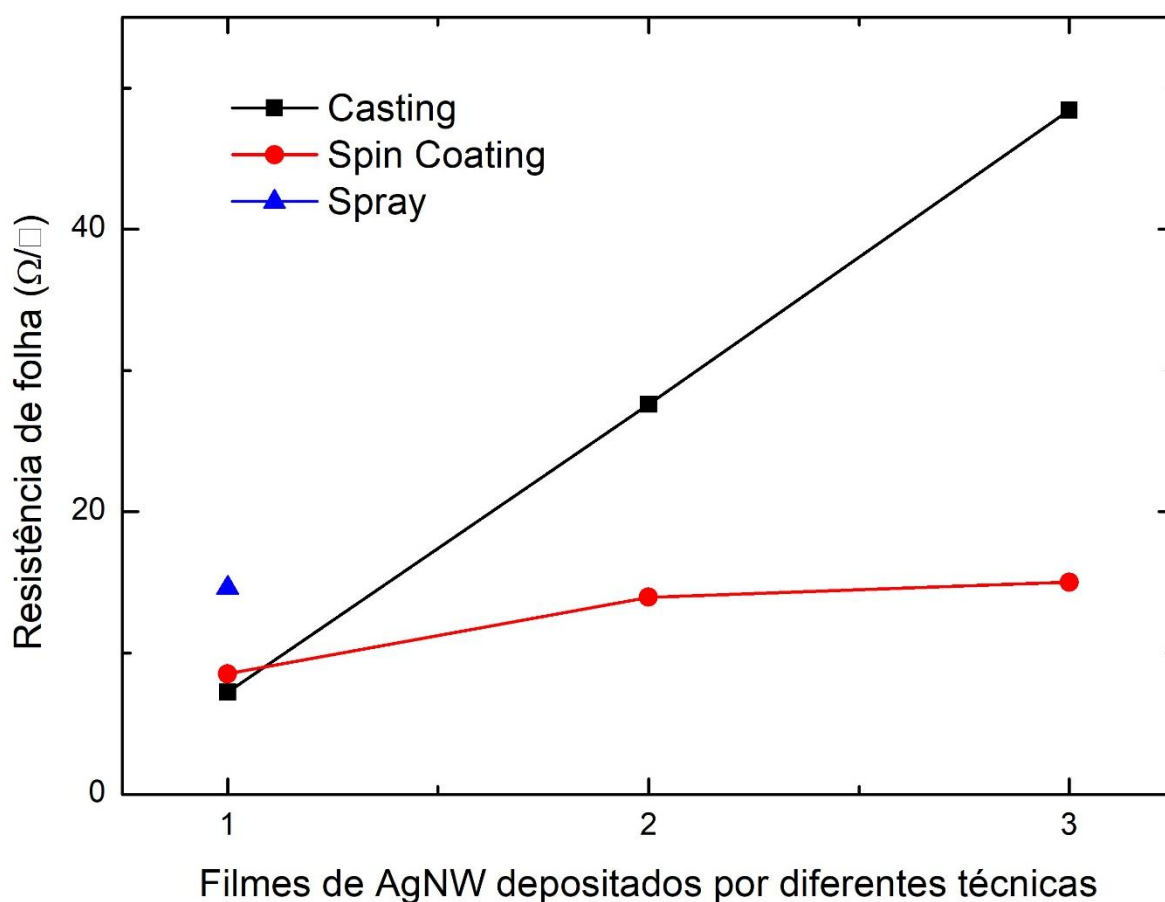
Tabela 4 – Resistência de folha dos filmes feitos por diferentes técnicas

Amostra	Método de deposição	Volume gotejado [ $\mu\text{l}$ ]	Resistência de folha [ $\Omega/\square$ ]					Média
			Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	
1	<i>Spin-coating</i>	20	17,58	14,49	11,96	12,48	5,59	13,96
2	<i>Spin-coating</i>	50	11,91	6,10	5,99	12,17	6,46	8,53
3	<i>Spin-coating</i>	100	17,12	17,39	10,14	16,86	5,19	15,02
4	<i>Casting</i>	20	19,97	99,99	31,90	86,29	114,40	48,42
5	<i>Casting</i>	20	38,30	21,54	33,57	20,94	38,35	27,60
6	<i>Casting</i>	20	6,66	10,36	6,102	6,53	10,89	7,24
7	<i>Spray</i>	-	11,61	15,67	18,40	13,58	9,58	14,60
8	<i>Spray</i>	-	OL	OL	OL	OL	OL	-
9	<i>Spray</i>	-	OL	OL	OL	OL	OL	-

Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Apesar de a amostra 6, feita por *casting*, ter apresentado o menor valor médio de resistência de folha, o método escolhido para preparar os filmes de nanofios de prata para os tratamentos posteriores foi o *spin-coating*, que apresentou menor variação de valor entre as amostras, como é melhor ilustrado na Figura 50.

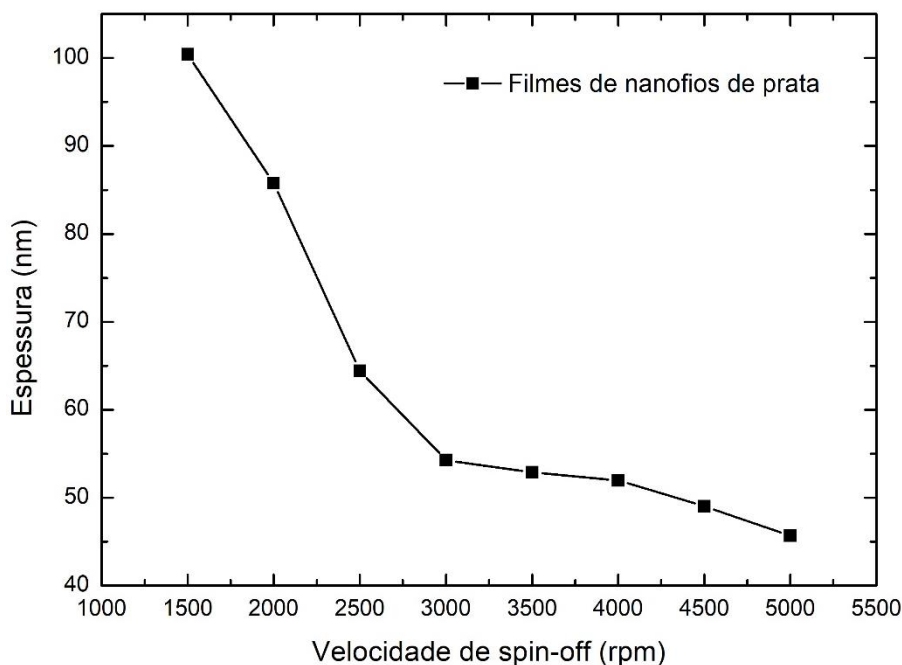
Figura 50 – Variação da resistência de folha de filme de AgNW entre diferentes amostras depositadas por diferentes técnicas



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Com o método de *spin-coating* selecionado para ser utilizado na produção dos filmes de nanofios de prata em substrato de vidro, foi avaliada a relação entre a velocidade com a espessura do filme formado. O gráfico da Figura 51 mostra que quanto maior é o valor de *spin-off*, mais fino é o o filme.

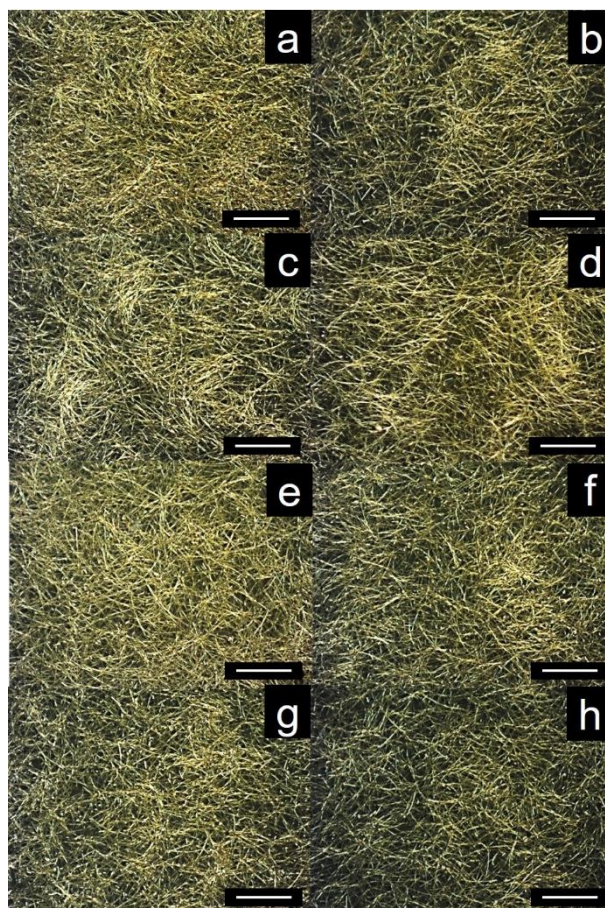
Figura 51 – Curva que relaciona as espessuras dos filmes formados por nanofios de prata relacionados com a velocidade *spin-off* do método de deposição *spin coating*



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Para verificar a morfologia dos nanofios de prata formando filmes de diferentes espessuras, imagens de microscopia óptica de reflexão foram obtidas com ampliação de 1000 vezes, conforme mostra a Figura 52. Visualmente, a imagem que aparenta ter a maior densidade de nanofios de prata é a Figura 52 (a), que mostra menor espaçamento entre os nanofios, enquanto a figura Figura 52 (h) apresenta fios menos aglomerados. Estas figuras, representam, respectivamente, o filme mais espesso e o filme mais fino.

Figura 52 – Imagens obtidas por microscopia óptica de reflexão com campo claro e ampliação de 1000 vezes de filmes de nanofios de prata depositados pela técnica de spin coating, com diferentes valores de rotações por minuto de *spin-off*, sendo (a) 1500, (b) 2000, (c) 2500, (d) 3000, (e) 3500, (f) 4000, (g) 4500 e (h) 5000 rpm e a barra branca representando o tamanho de 20  $\mu\text{m}$



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

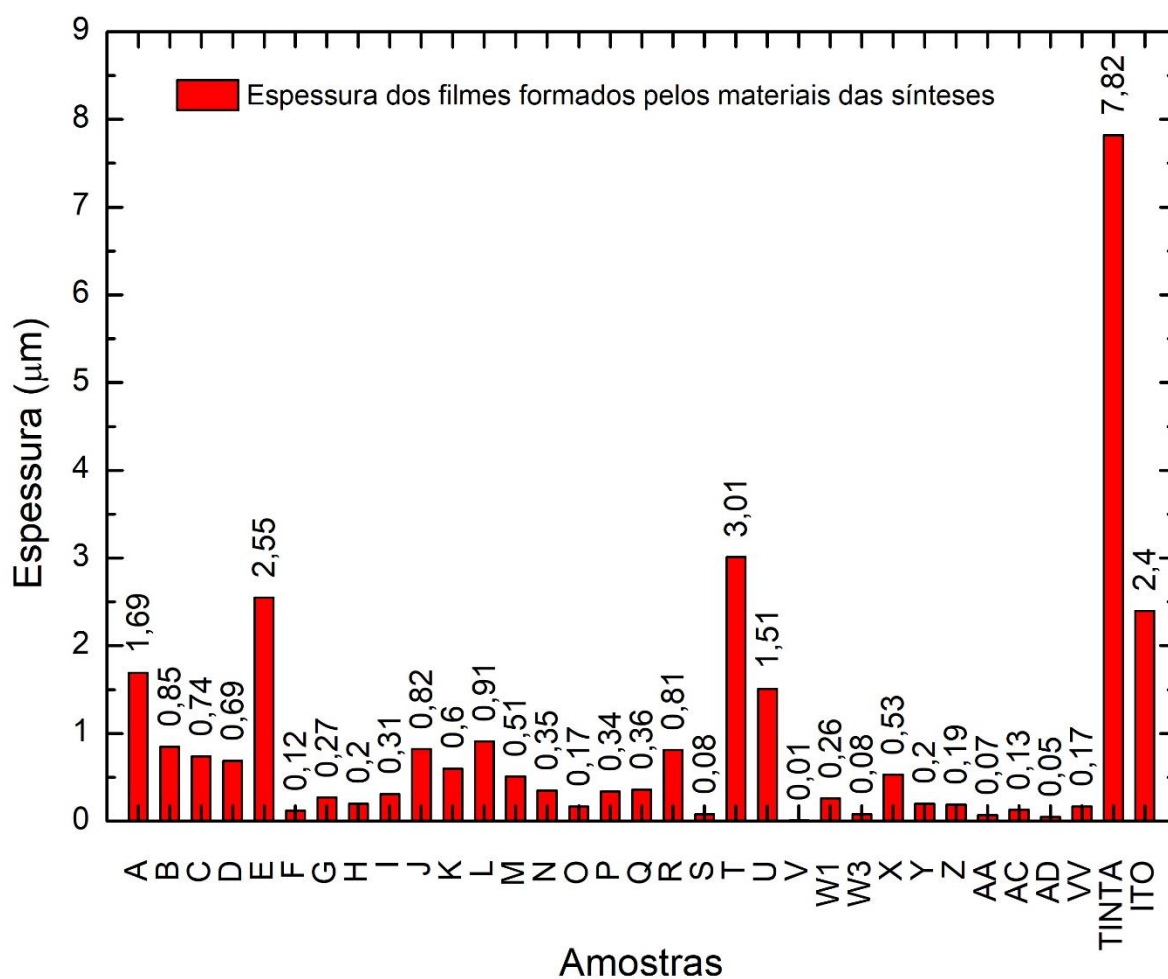
#### 4.2.4. Perfilometria

A avaliação da altura e rugosidade das sínteses depositadas em substrato de vidro foi feita através dos resultados fornecidos pelo perfilômetro. Cada uma das amostras foi analisada por 5 vezes e os valores médios das alturas e rugosidade média aritmética e rugosidade média quadrática obtidas foram colocados nos gráficos da Figura 53, Figura 54 e Figura 55, respectivamente.

A espessura do filme aplicado sobre o substrato de vidro poderia ser mais bem avaliada com outros tipos de deposições mais refinados do que o

*casting*, que não proporciona uma deposição homogênea ao longo do substrato. A tinta de prata possui uma concentração muito maior do que as nanopartículas e nanofios de prata e por isto, o método de deposição dela foi feito por simples espalhamento da tinta com uma outra lâmina de vidro de modo que ela ficasse mais fina e uniforme possível.

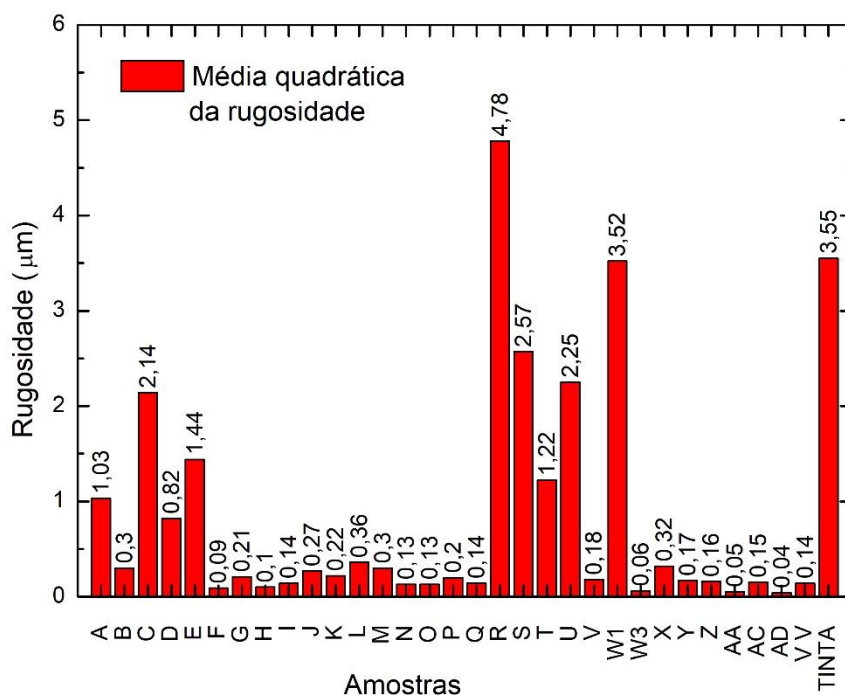
Figura 53 – Gráfico com os valores da espessura dos filmes depositados em substrato de vidro



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

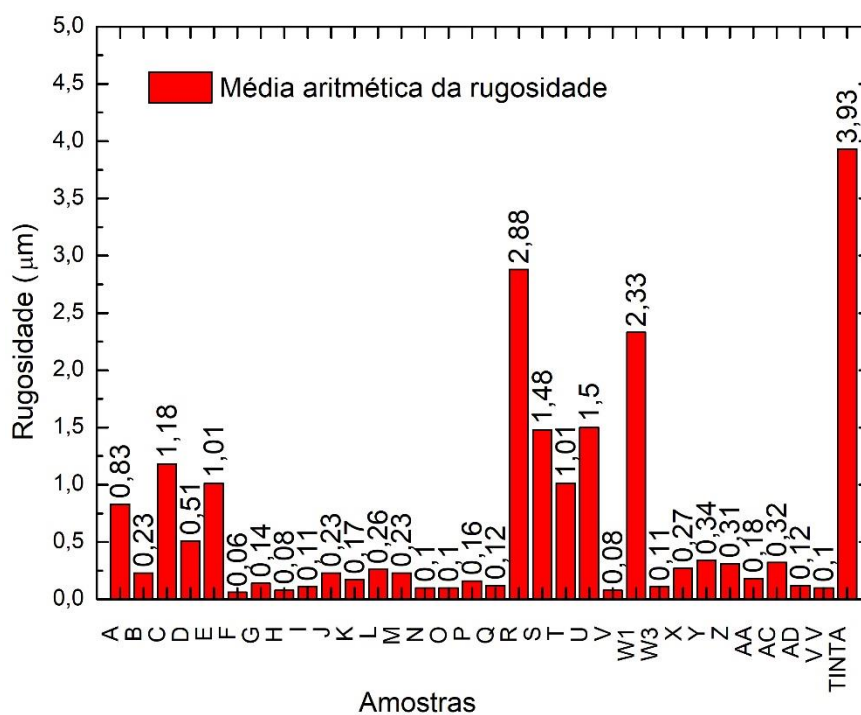
Levando em conta os resultados da caracterização morfológica obtida pelo MEV, é possível correlacionar a alta rugosidade das amostras com partículas grandes e com a presença de nanofios. As amostras que resultaram em valores menores de rugosidade foram aquelas com partículas de diâmetro reduzido.

Figura 54 – Gráfico com os valores da rugosidade média quadrática dos filmes depositados em substrato de vidro



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Figura 55 – Gráfico com os valores da rugosidade média aritmética dos filmes depositados em substrato de vidro



Fonte: Elaborada pela autora (2019)



Os valores de rugosidade são calculados pelo software do perfilômetro considerado a diferença entre os valores dos picos e vales da superfície analisada. No caso da rugosidade média aritmética, o valor diz respeito à média aritmética, que é a soma de todos os picos dividida pela sua quantidade. Já a rugosidade média quadrática diz respeito à raiz da soma dos quadrados dos valores dividida pela quantidade de picos. Os resultados de rugosidade média aritmética e quadrática foram semelhantes.

#### 4.2.5. Caracterização elétrica

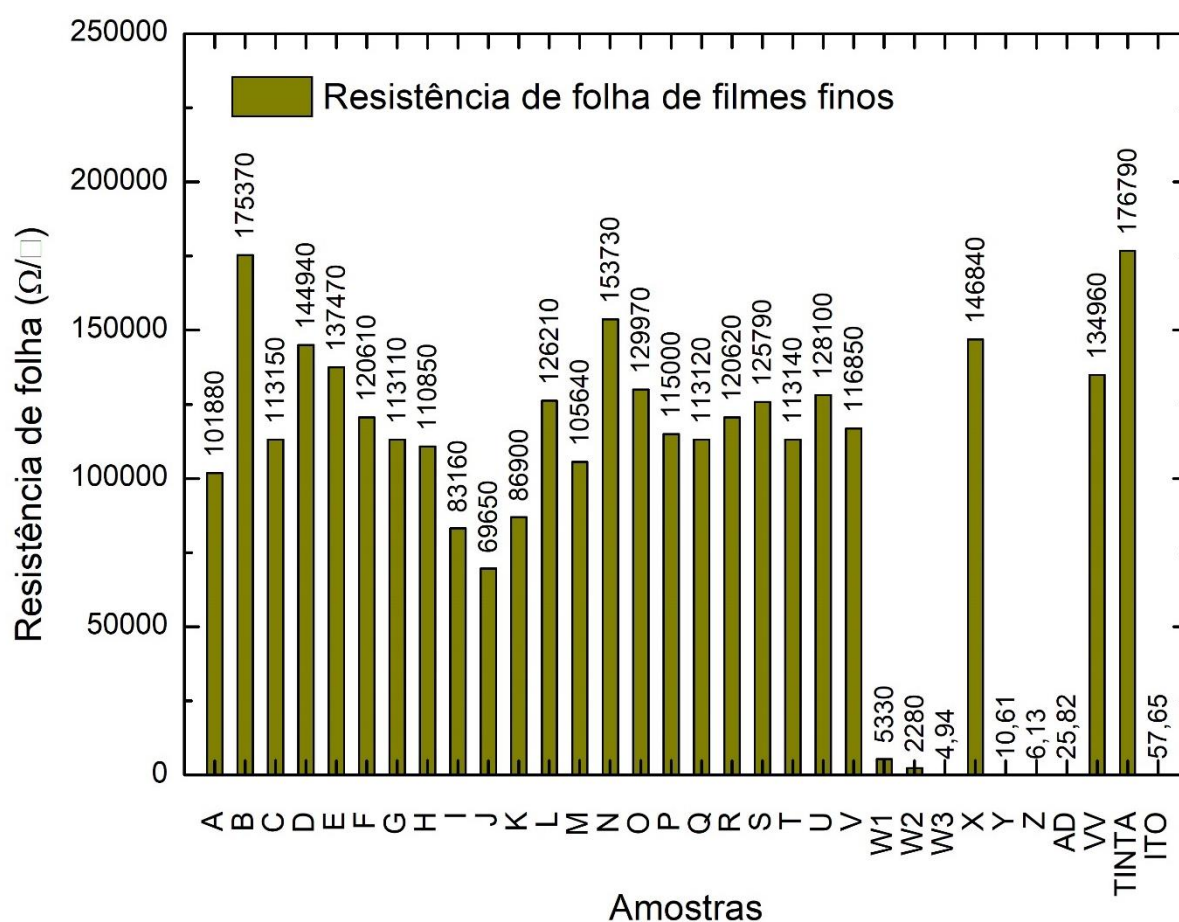
Todos os valores de resistência de folha dos filmes de nanofios de prata depositados em substrato de vidro foram medidos conforme descrito no tópico 3.2.8. Foi observado qual é a relação entre a resistência de folha com a curva de absorbância dos filmes, com a quantidade de centrifugações das sínteses, com tratamentos do tipo térmico, de exposição ao vapor de ácido clorídrico e de mergulho em clorofórmio, além da avaliação da transmitância dos filmes a partir dos valores de resistência de folha relacionados com as espessuras dos filmes.

Em um teste preliminar, foi observado que o tratamento térmico proporciona maior condutividade elétrica ao filme de nanofios de prata, podendo ser feito a 200°C pelo período de 2 h ou entre 220°C e 240°C em um tempo menor de 1h. O tratamento térmico dos nanofios de prata deixa sua morfologia estável até 500°C com vácuo ou 320°C sem vácuo [26]. Desta forma, a leitura da resistência de folha da síntese W ter diminuído em quase 60% com a aplicação de aquecimento. A redução do valor da resistência de folha resultante do tratamento térmico está de acordo com o apresentado por Langey [27], que mostra resultados de diminuição de resistência de folha com temperaturas de cerca de 25°C. Neste teste, a síntese W foi depositada duas vezes, sendo que na segunda vez (W2), após o gotejamento com a micropipeta, o substrato foi aquecido em 40°C pelo período de 1 hora.

A síntese W3 é a síntese W1 após 4 rodadas de centrifugação que será detalhada no tópico 4.1.5.2. Os valores de resistência de folha das sínteses de A a V, W1, W2, da blenda VV e da TINTA ficaram com uma magnitude de quilo ohms, embora fossem esperadas medidas mil vezes menores [10]. Isto

aconteceu porque como observado pelo MEV, todas as sínteses que apresentaram resistência de folha muito alta, não formaram nanofios de prata, enquanto as sínteses W3, Y, Z e AD apresentaram valores de resistência de folha cerca de mil vezes menores do que as demais. A resistência de folha de um filme de fino de ITO, com a mesma área de um filme de nanofios de prata também é apresentada na Figura 56, junto com os demais já citados e se mostra quase 10 vezes maior do que a resistência de folha do filme obtido pela síntese W3, que como dito, é a síntese W1 após 4 etapas de centrifugação.

Figura 56 – Valores da resistência de folha dos filmes formados pelos materiais das sínteses, da blenda VV, da tinta de prata e do filme de ITO



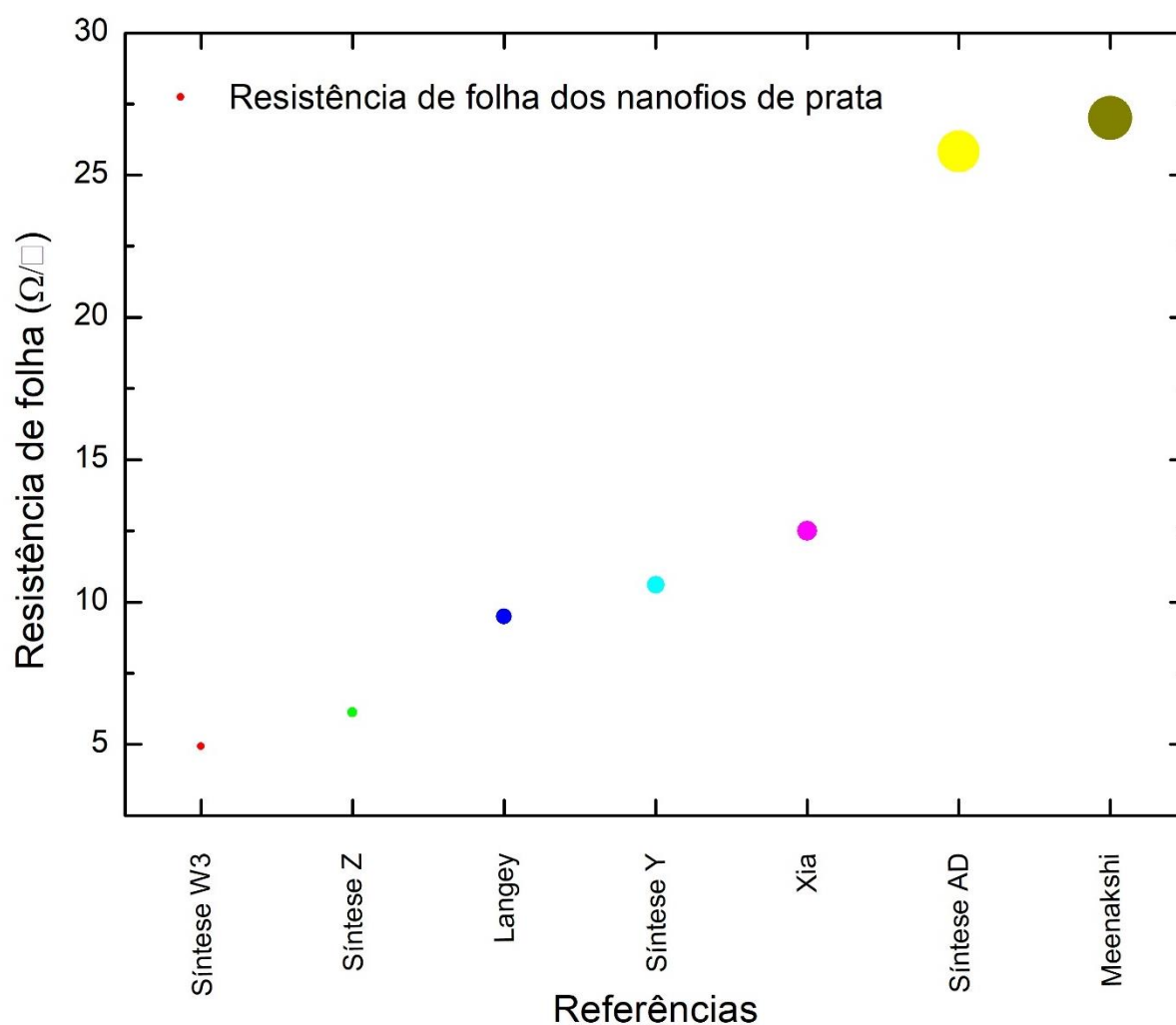
Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Com o resultado da resistência de folha, somado à análise da absorvância e da morfologia (magnitude de nanoescala e razão de aspecto), já é possível afirmar que as sínteses W, Y, Z e AD tratam-se de nanofios de prata

uma vez que sua propriedade elétrica mudou em relação ao *bulk* (tinta prata) e aos outros formatos como bastões e partículas.

A Figura 57 compara as resistências de folha obtidas com as sínteses W3, Z, Y e AD com a de outros autores como Giusti [26], Xia [28] e Meenakshi [29] e mostra que os valores apresentados pelas sínteses são baixos, o que acarreta em altos valores de condutância.

Figura 57 – Valores da resistência de folha



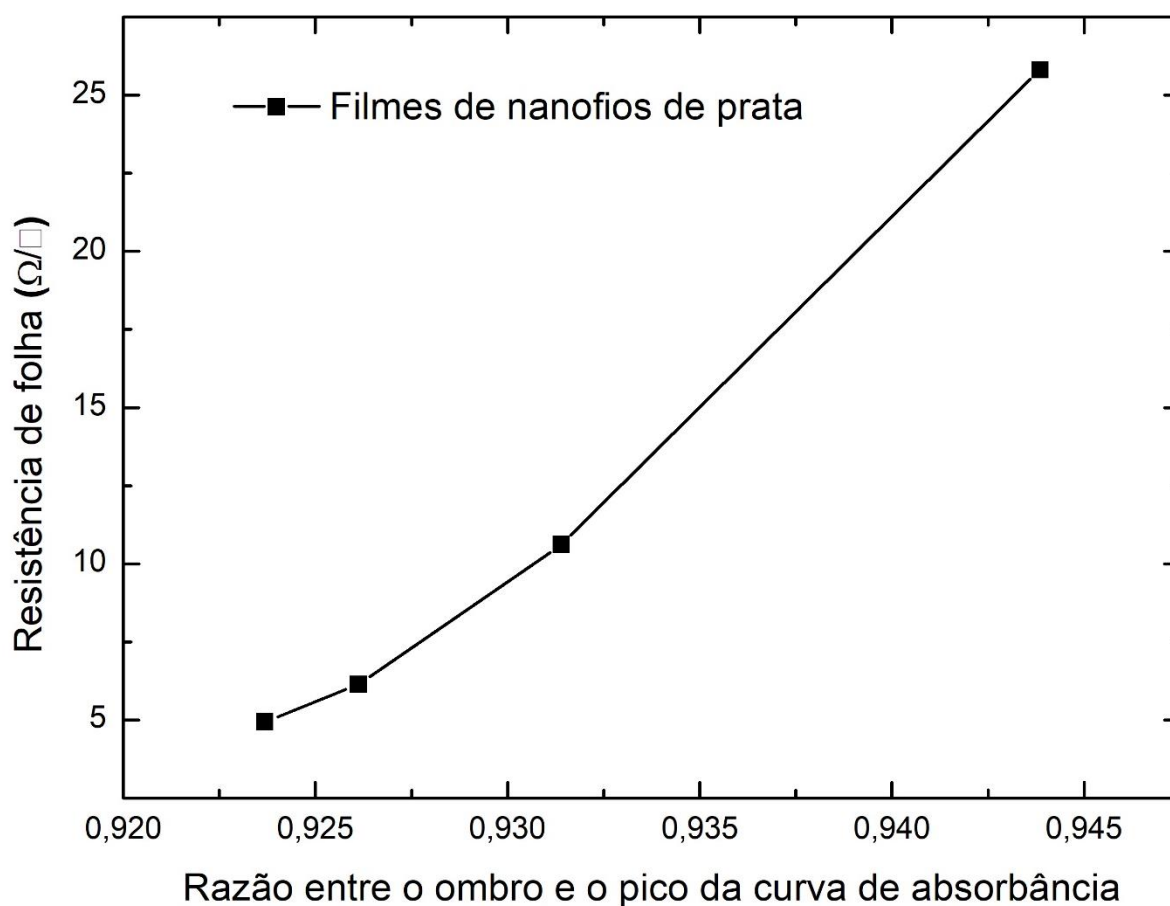
Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Após se obter os valores de resistência de folha das sínteses, foi avaliada qual é a relação da resistência de folha com a absorbância, com a lavagem das sínteses por meio de centrifugação, com tratamentos como o térmico, exposição ao vapor ácido e mergulho em banho de clorofórmio.

#### 4.2.5.1. Resistência de folha e absorbância

O comportamento da resistência de folha foi relacionado ao valor da razão entre o ombro em 351 nm e o pico em 380 nm da curva de absorbância de filmes de nanofios de prata depositados sobre substrato de vidro e esta relação é mostrada na Figura 58. Quanto menor é o valor da razão entre o ombro e o pico de absorbância, menor é o valor da resistência de folha, ou seja, para materiais mais condutivos, maior é o valor do pico de uma curva de absorbância em relação ao valor do chamado de ombro.

Figura 58 – Resistência de folha x Razão entre ombro e pico de absorbância

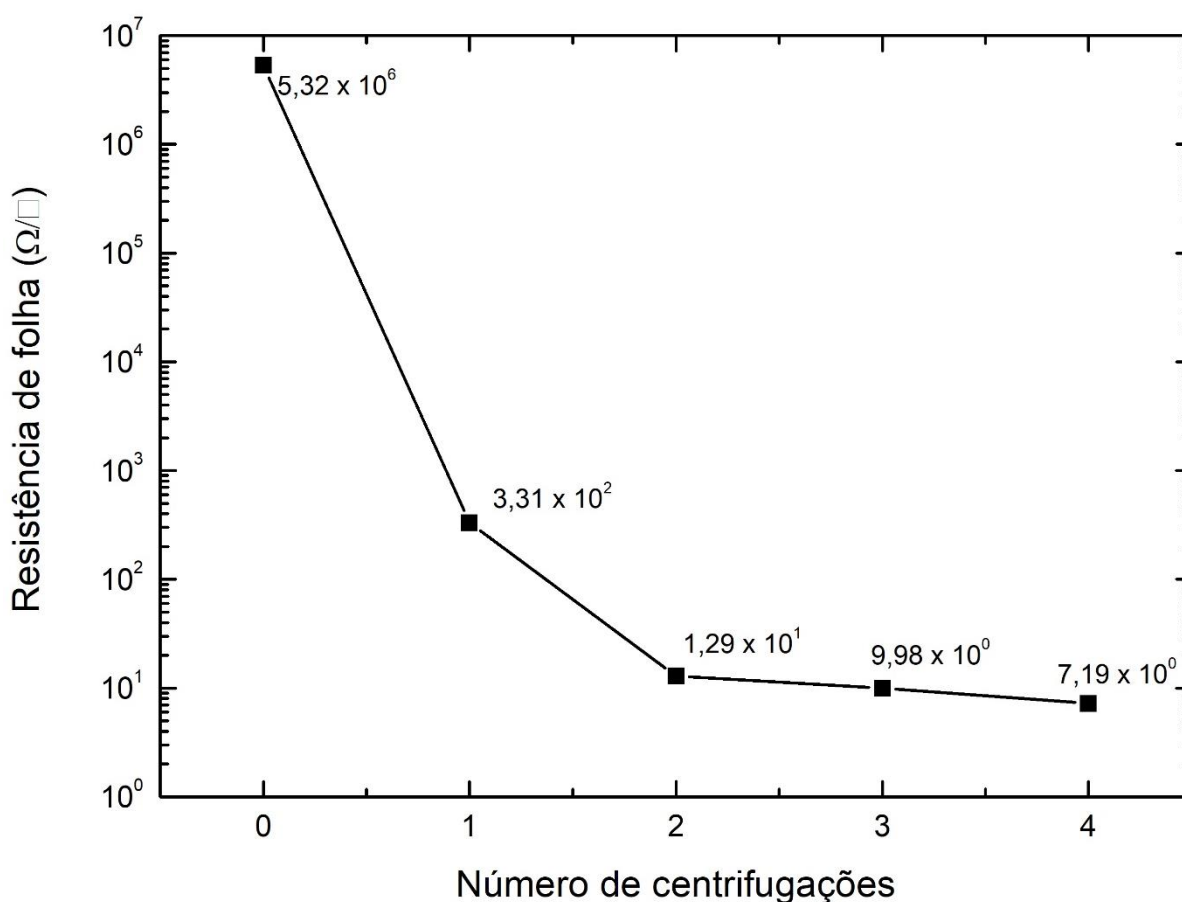


Fonte: Elaborada pela autora (2019)

#### 4.2.5.2. Centrifugação

As centrifugações da síntese W aconteceram como descrito no tópico 3.2.4 e as resistências de folha dos filmes depositados sobre substrato de vidro de cada uma das etapas são mostrados na Figura 59.

Figura 59 – Valores de resistência de folha de filmes finos de nanofios de prata relacionadas ao número de centrifugações da síntese



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

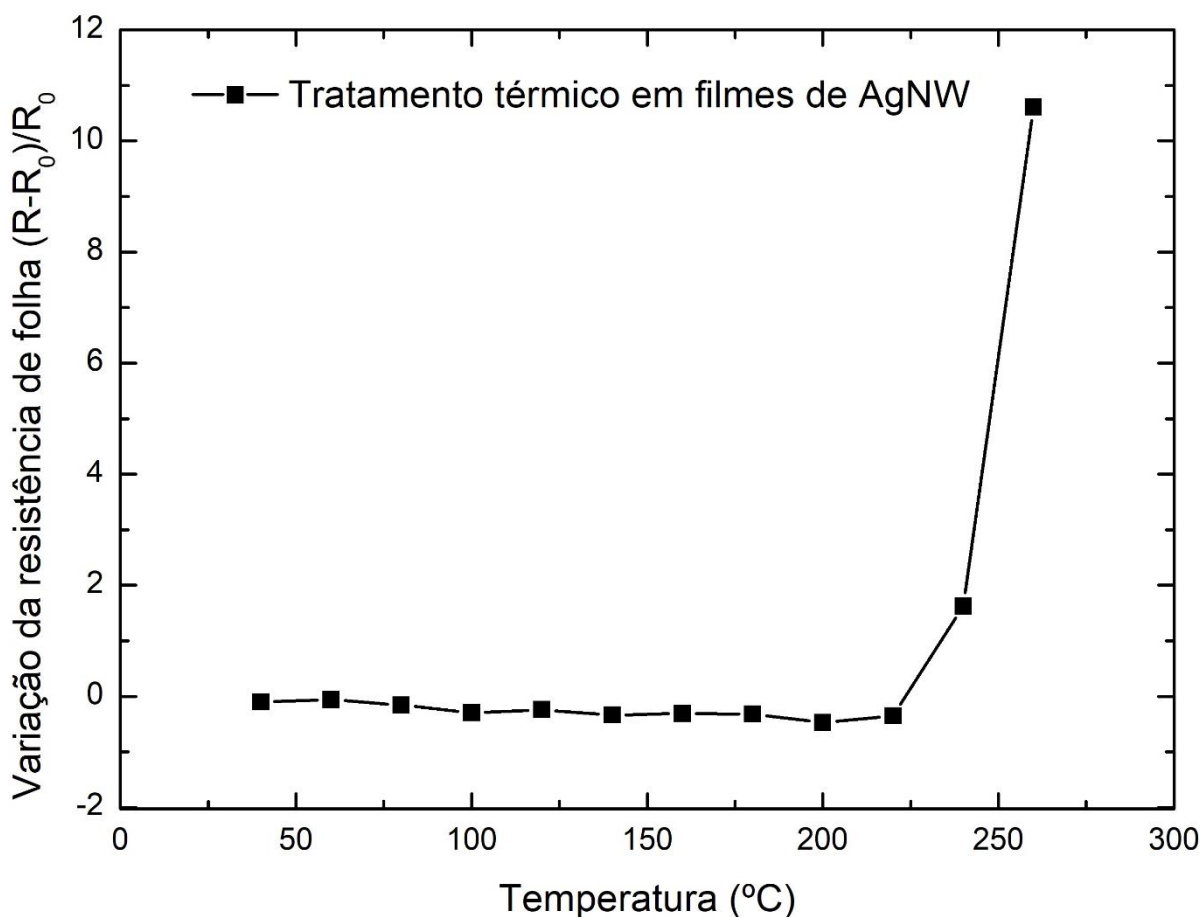
A resistência de folha da síntese W diminui a cada centrifugação e na quarta etapa atingiu um valor de ordem de grandeza unitária, causada pela remoção de quase todo resquício de PVP e EG, como descrito por Wang [20]. O PVP é um polímero considerado isolante e por isso sua remoção dos nanofios de prata é importante para se atingir bons resultados de condutividade. Quatro procedimentos de centrifugação foram considerados suficientes para se obter

um bom valor de resistência de folha de um filme formado pelos nanofios de prata porque a ordem de grandeza da terceira etapa não mudou na quarta etapa.

#### 4.2.5.3. Tratamento térmico

O resultado do comportamento da resistência de folha com a variação da temperatura em que o filme de nanofios de prata foi submetido é mostrado na Figura 60. Este gráfico mostra que existe um limite de temperatura a partir do qual o filme começa a se degradar, fazendo com que a resistência de folha aumente.

Figura 60 - Estabilidade térmica de filmes de nanofios de prata, depositados por *spin-coating*, com tratamento em diferentes temperaturas



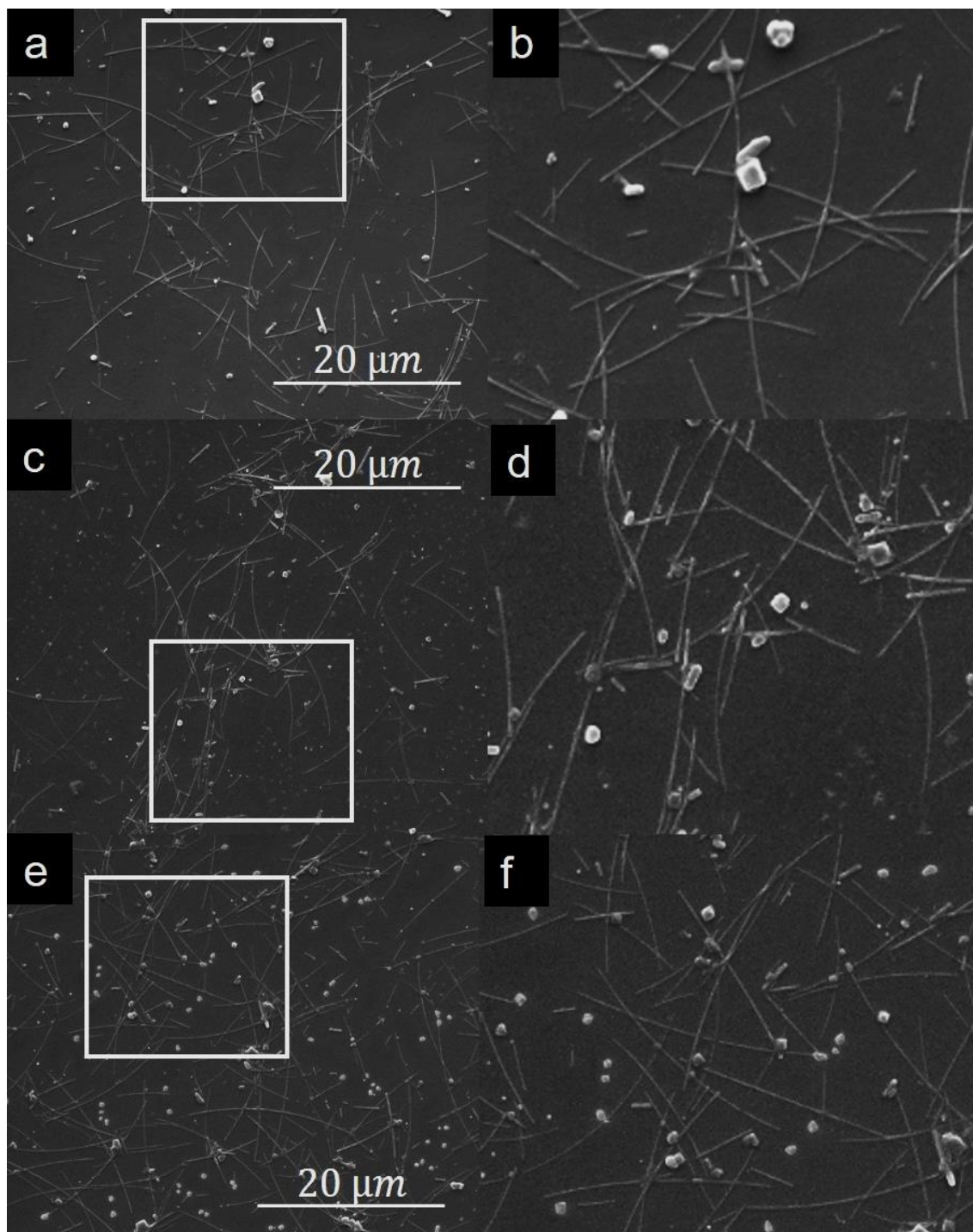
Fonte: Elaborada pela autora (2019)

O gráfico obtido apresentou uma curva muito parecida com a de Yu [30] que mostrou linearidade da variação da resistência de folha para temperaturas

de até aproximadamente 220°C, valor que a partir dele causa um aumento na variação da resistência de folha, ou seja, para temperaturas maiores, a resistência de folha aumenta devido a degradação dos nanofios de prata. A Figura 61 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000 vezes, de filmes da síntese W depositados em substrato de vidro submetidos a tratamento térmico por 10 minutos cada. Nota-se que o aumento da temperatura gerou uma quantidade maior de partículas espalhadas por entre os nanofios.

As imagens ampliadas, b e d da Figura 62, mostram pontos de solda entre os fios e a imagem c mostra aglomerados de partículas geométricas, características de partículas de prata. Assim, a temperatura de 240°C ofereceu um tratamento que não gerou tantas partículas agregadas nos nanofios como em 260°C e propiciou mais pontos de conexão entre os nanofios do que em 220°C.

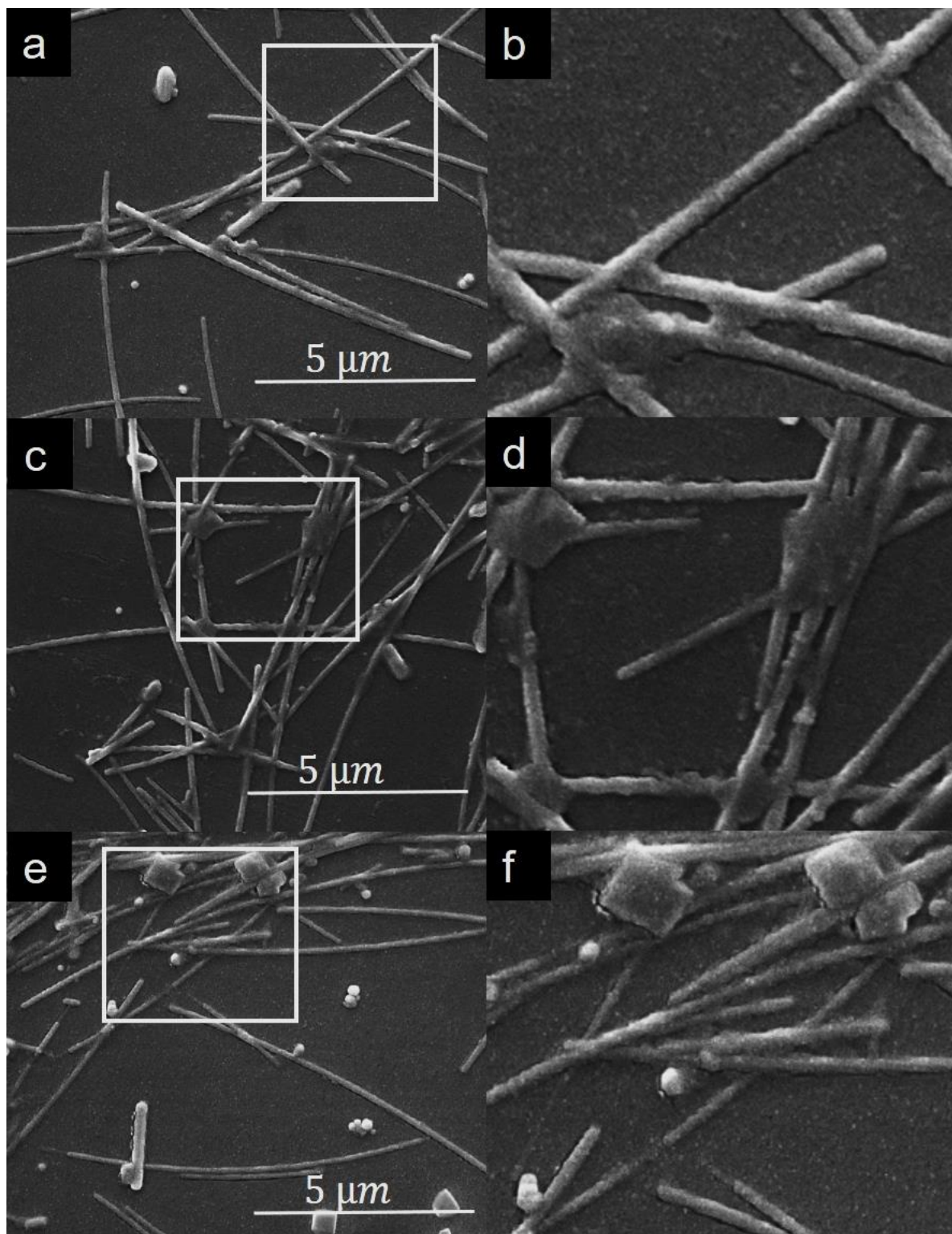
Figura 61 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 5000 vezes de filmes de nanofios de prata feitos com a síntese W e termicamente durante o tempo de 10 minutos a 220°C (a), 240°C (c), 260°C (e) e suas respectivas ampliações (b), (d) e (f)



Fonte: Elaborada pela autora (2019)



Figura 62 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 23600 vezes de filmes de nanofios de prata feitos com a síntese W e termicamente durante o tempo de 10 minutos a 220°C (a), 240°C (c), 260°C (e) e suas respectivas ampliações (b), (d) e (f)



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

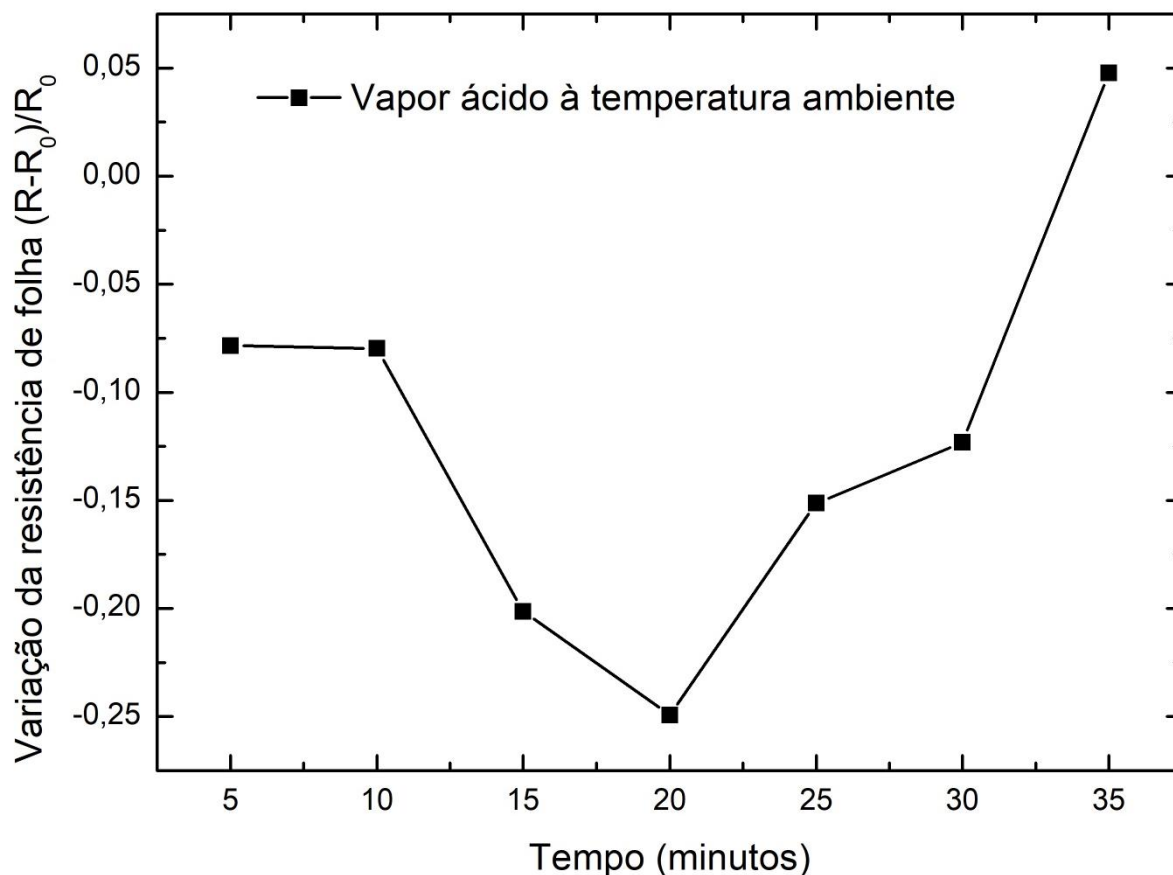
#### 4.2.5.4. Exposição ao vapor ácido

Outro tipo de tratamento feito com a finalidade de diminuir o valor da resistência de folha foi de exposição ao vapor de ácido clorídrico. A Figura 63 mostra a variação da resistência de folha de filme de nanofios de prata submetidos ao vapor de ácido clorídrico.

A resistência de folha diminuiu até 20 minutos e a partir deste tempo, ela começou a subir. O trabalho Liang et al [20] mostra o resultado com comportamento é semelhante ao obtido neste estudo até o tempo de 10 minutos (600 s) onde não há variação significativa na resistência de folha.

Depois de observada a curva de tratamento a vapor ácido em temperatura ambiente, foram preparadas amostras de filmes de nanofios de prata para serem tratadas a 5, 20 e 35 minutos a fim de observar as imagens de MEV, exibidas na Figura 64 e a Figura 65.

Figura 63 – Variação da resistência de folha versus tempo de exposição em vapor de ácido clorídrico a temperatura ambiente com intervalo de 5 minutos

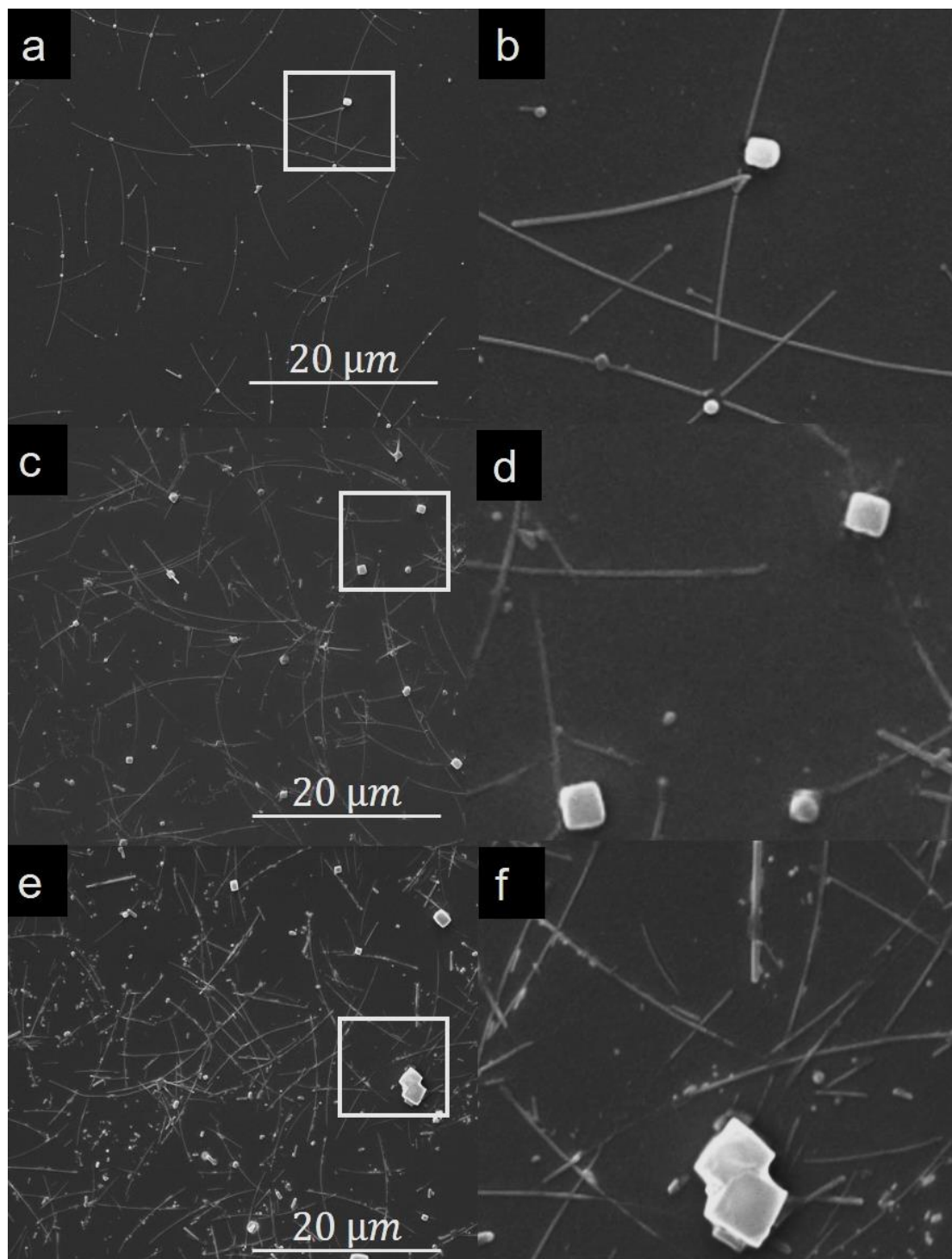


Fonte: Elaborada pela autora (2019)

A Figura 64 mostra que quanto maior é o tempo da exposição dos filmes de nanofios de prata ao vapor ácido, as partículas de prata e apresentam cada vez maiores.

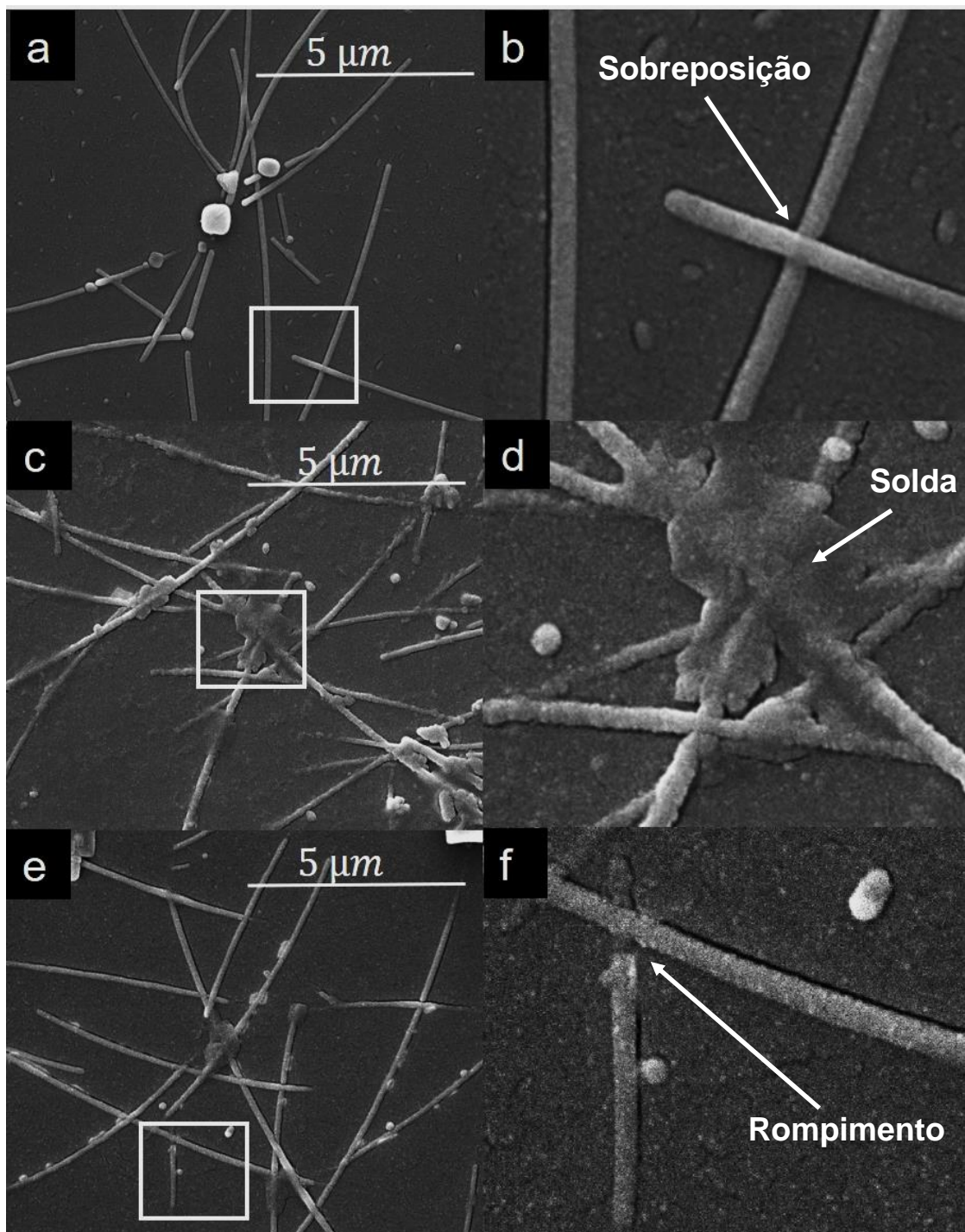
Na Figura 65 b, d e f, é possível notar, respectivamente, que com 5 minutos de exposição, os nanofios de prata se mantêm sobrepostos, enquanto que para 20 minutos, eles se conectam e com 35 minutos, há um rompimento no comprimento dos nanofios. Desta forma, avalia-se que a diminuição da resistência de folha que acontece quando o filme fica exposto ao vapor de ácido clorídrico por 20 minutos acontece porque os nanofios se soldam.

Figura 64 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 5000 vezes de filmes de nanofios de prata feitos com a síntese W e tratados com exposição ao vapor de ácido clorídrico durante o tempo de 5 min (a), 20 min (c), 35 min (e) e suas respectivas ampliações (b), (d) e (f)



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Figura 65 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 23600 vezes de filmes de nanofios de prata feitos com a síntese W e tratados com exposição ao vapor de ácido clorídrico durante o tempo de 5 min (a), 20 min (c), 35 min (e) e suas respectivas ampliações (b), (d) e (f)

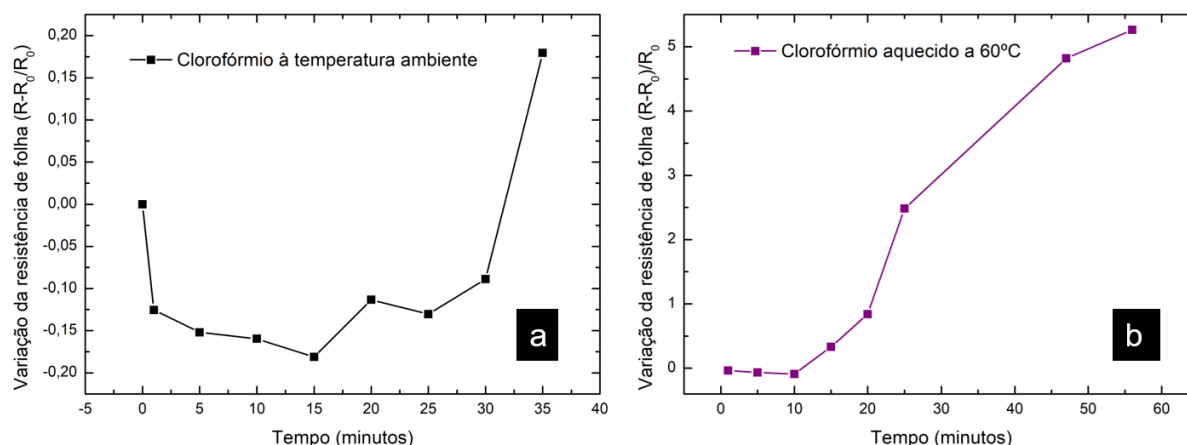


Fonte: Elaborada pela autora (2019)

#### 4.2.5.5. Mergulho em solvente

De forma semelhante a que foi feita o tratamento com exposição ao vapor ácido, foi feito um tratamento mergulhando os filmes de nanofios de prata depositados em substrato de vidro em clorofórmio para que este atue na remoção do PVP, já que é um conhecido solvente de polímeros.

Figura 66 – Gráficos com a variação da resistência de folha de filmes finos de nanofios de prata variando com o tempo de mergulho em clorofórmio (a) à temperatura ambiente e (b) aquecido



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

A Figura 66 mostra que o aquecimento do clorofórmio faz com que a diminuição da resistência de folha do filme de nanofios de prata aconteça mais rapidamente, embora em menor intensidade. Os resultados de Bergin [22] mostram que o mergulho em clorofórmio em um tempo maior que 60 minutos faz a resistência de folha aumentar.

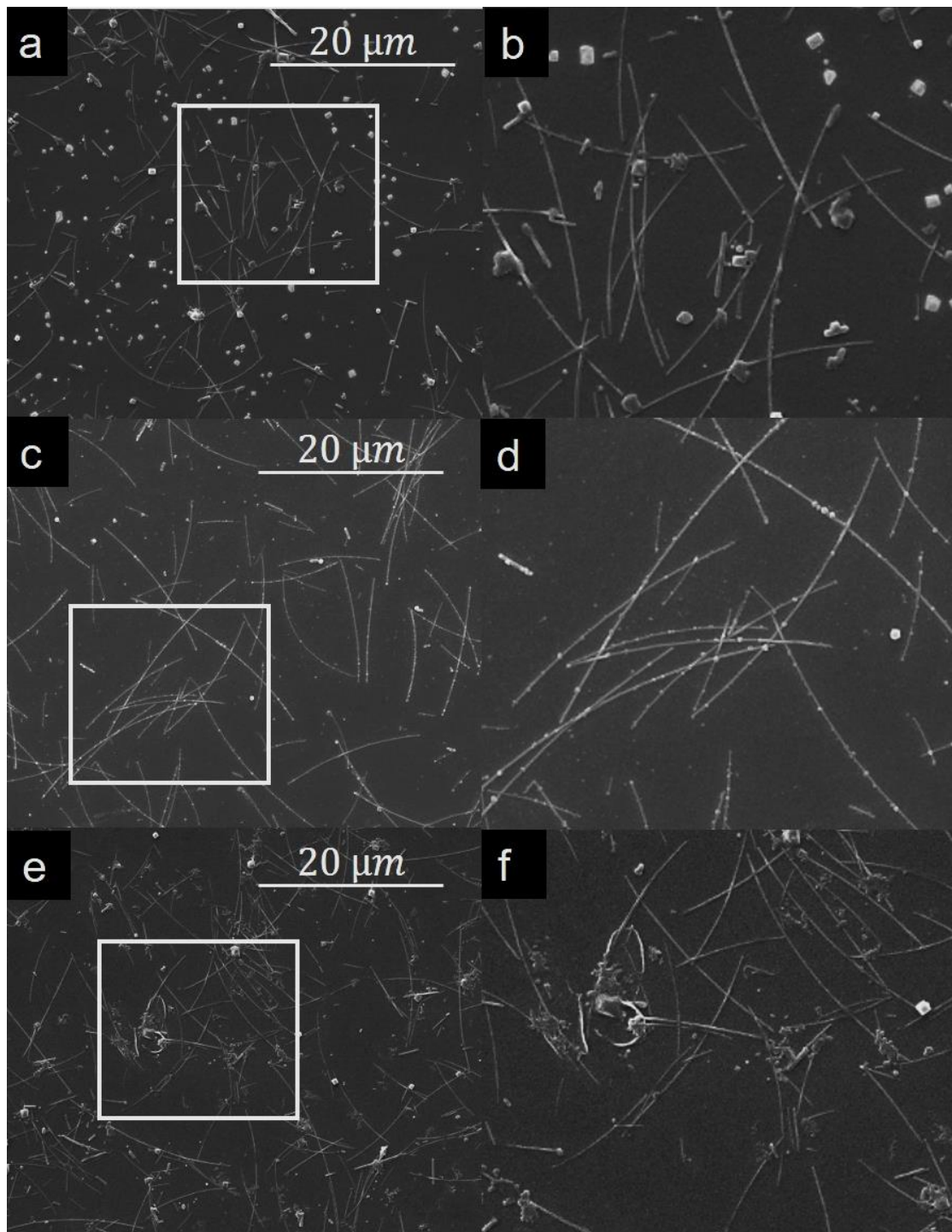
Em temperatura ambiente, o tratamento por mergulho em clorofórmio reduziu a resistência de folha de filme de nanofios de prata em cerca de 20% em 15 minutos, enquanto este efeito com o clorofórmio aquecido acontece mais rápido, em 10 minutos e diminui o valor da resistência de folha em apenas 9%.

Após avaliar o tratamento de banho de clorofórmio nos filmes de nanofios de prata, produziu-se amostras para serem analisadas por MEV, cujos resultados estão nas imagens da Figura 67 e da Figura 68. As imagens de MEV do tratamento de mergulho em clorofórmio mostram a formação de várias

partículas com 5 minutos de mergulho, enquanto com 25 minutos já há a formação de grandes aglomerados. O tempo de 15 minutos resultou em nanofios com pequenas partículas aglomeradas uniformemente sobre os nanofios de prata. Isto pode ter causado o aumento da superfície de contato entre os nanofios, fazendo que resistência de folha diminuísse nesse ponto.

Embora o tratamento com mergulho em clorofórmio tenha proporcionado a diminuição da resistência de folha tanto em temperatura ambiente quanto com aquecimento, este tipo de tratamento se mostrou ineficiente uma vez que interfere com uma baixa porcentagem no valor da resistência de folha do filme fino de nanofios de prata.

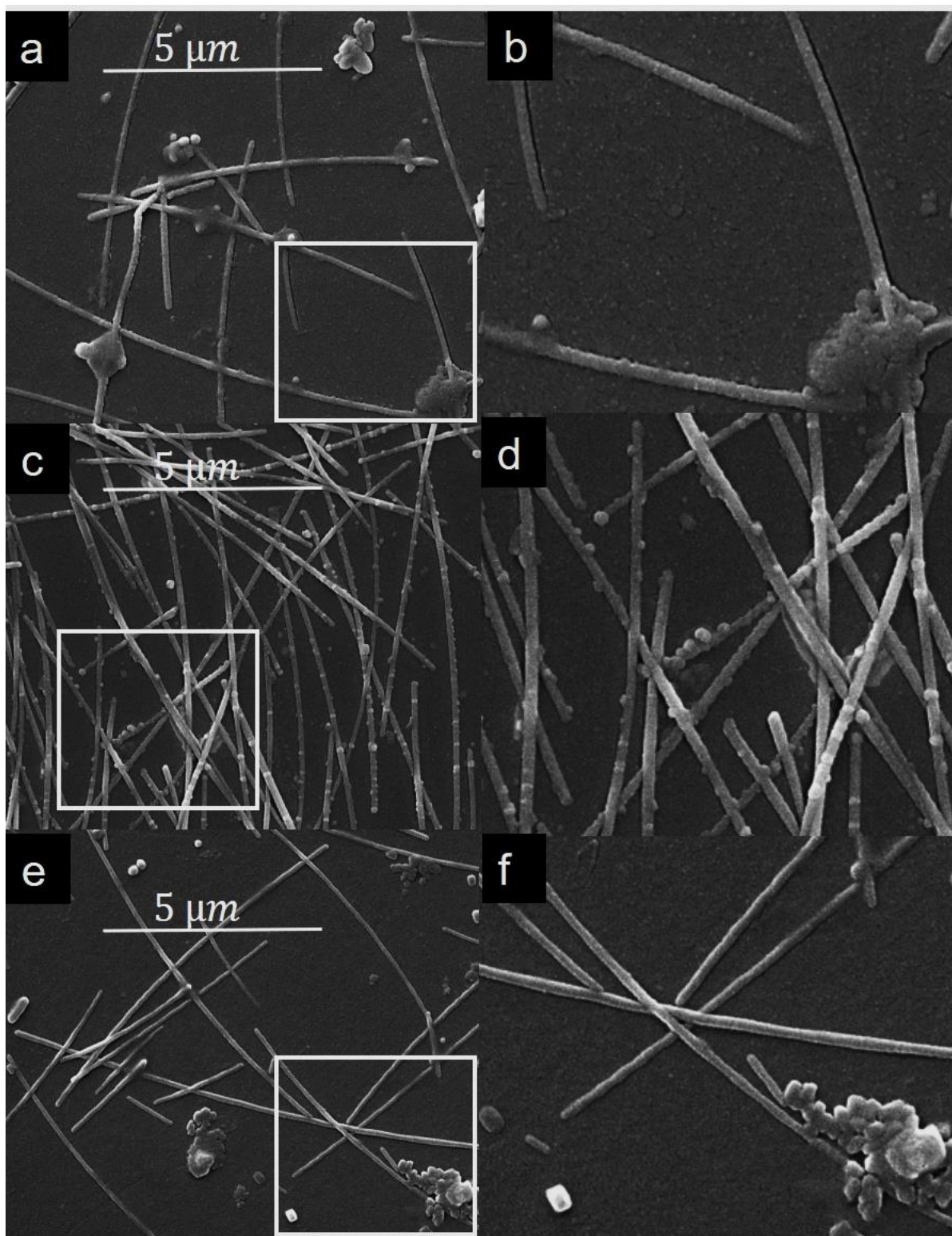
Figura 67 – Imagens de MEV com magnificação de 5000 vezes de filmes de nanofios de prata feitos com a síntese W e tratados com mergulho em clorofórmio durante o tempo de 5 min (a), 15 min (c), 25 min (e) e suas respectivas ampliações (b), (d) e (f)



Fonte: Elaborada pela autora (2019)



Figura 68 – Imagens de MEV com magnificação de 23600 vezes de filmes de nanofios de prata feitos com a síntese W e tratados com mergulho em clorofórmio durante o tempo de 5 min (a), 15min (c), 25 min (e) e suas respectivas ampliações (b), (d) e (f)

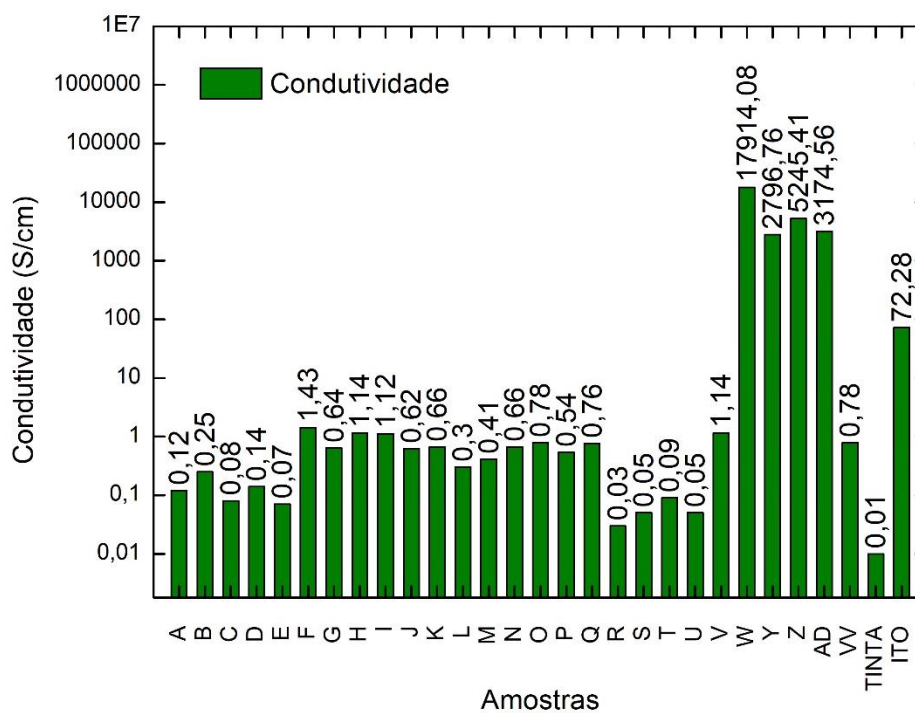


Fonte: Elaborada pela autora (2019)

#### 4.2.6. Condutividade

Com os dados de resistência de folha obtidos pelo método das quatro pontas e com a espessura dos filmes obtidos com a perfilometria, é possível calcular a condutividade dos materiais. Os valores de condutividade estão expostos no gráfico da Figura 69, está com o eixo vertical em escala logarítmica devido ao fato de a variação da condutividade entre as amostras ser muito grande.

Figura 69 – Condutividade dos filmes de prata apresentada em diversos formatos



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Verifica-se que a ordem de grandeza da condutividade dos nanofios de prata chega ser maior em uma ordem de grandeza de  $10^7$  vezes do que das demais formatações da prata e que a condutividade da tinta prata é a menor de todas, apresentando propriedade de bulk. Assim, da mesma forma como foi analisada a resistência de folha e, levando em consideração o fato de que a condutividade é inversamente proporcional à multiplicação da resistência de folha com a espessura do filme, os nanofios de prata formados com as sínteses

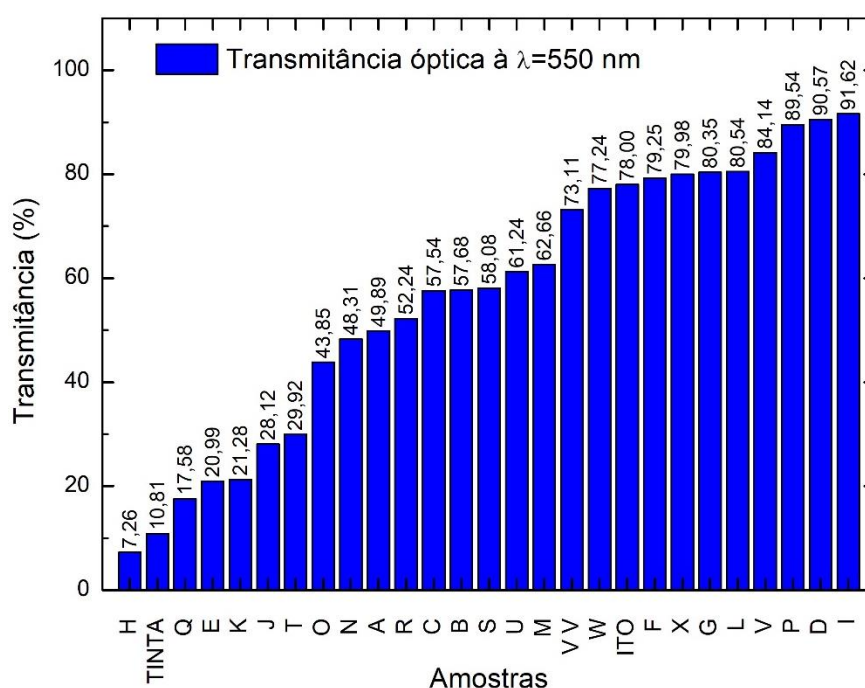
W, Y, Z e AD tiveram suas propriedades elétricas mudadas em relação ao bulk, reforçando assim a classificação dessas sínteses como nanomateriais.

Embora a resistência de folha do ITO, apresentada na Figura 56 seja cerca de 10 vezes maior do que resistência de folha dos nanofios de prata da sínteses W, o valor da condutividade dos nanofios é quase 250 vezes maior porque este parâmetro também é influenciado pela espessura do filme.

#### 4.2.7. Transmitância

A transmitância relacionado ao comprimento de onda de 550 nm dos filmes formados pelos materiais de prata e do ITO estão no gráfico da Figura 70 e o valor do filme formado pela síntese W é próximo ao valor apresentado pelo fabricante do ITO.

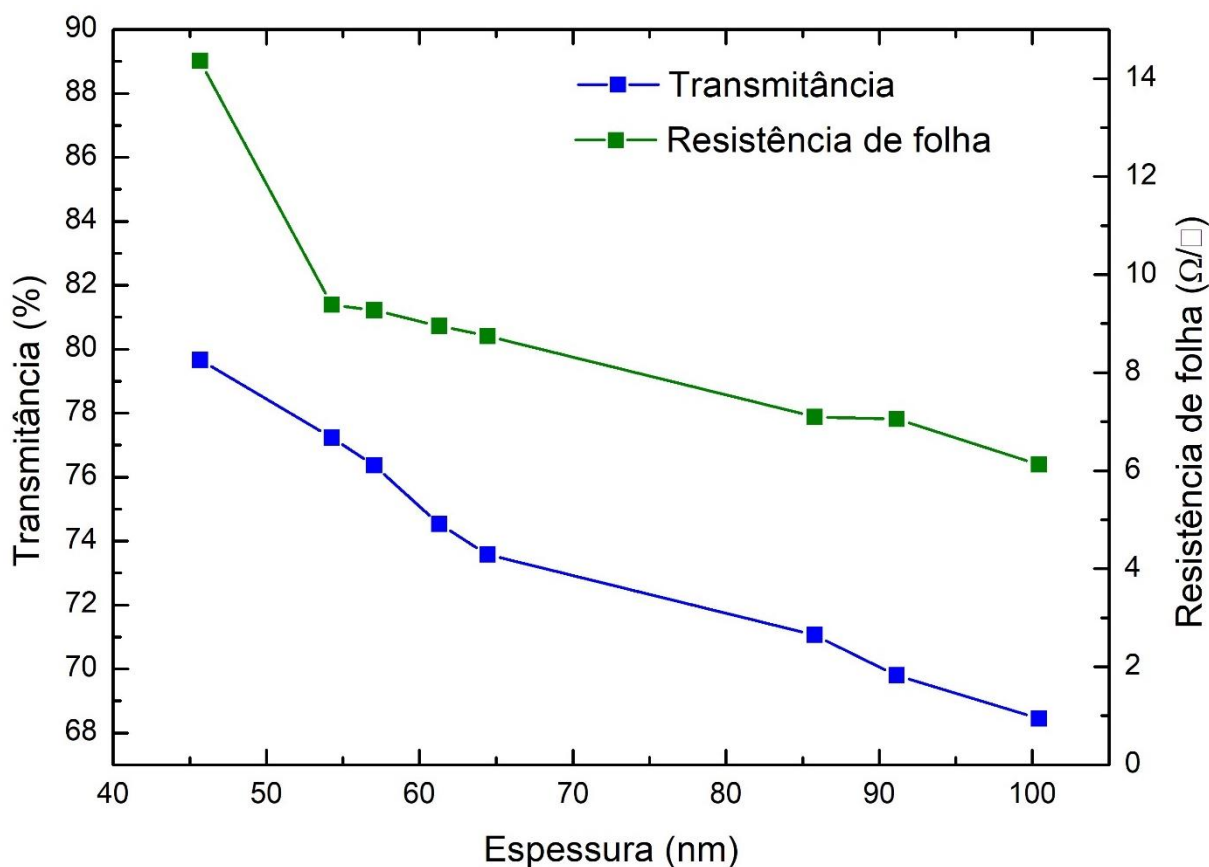
Figura 70 – Valores de transmitância óptica dos diferentes materiais de prata depositados sobre o vidro e do ITO à  $\lambda = 550$  nm



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Depois de verificar os valores de transmitância no comprimento de onda de 550 nm, eles foram relacionados com a espessura de seus filmes e com a resistência de folhas dos mesmos, como é mostrado na Figura 71.

Figura 71 – Curvas do comportamento da transmitância (na cor azul) e da resistência de folha (na cor verde) de filme formado por nanofios de prata, depositados pelo método de *spin-coating* em substrato de vidro, relacionadas com a espessura do filme em escala nanométrica

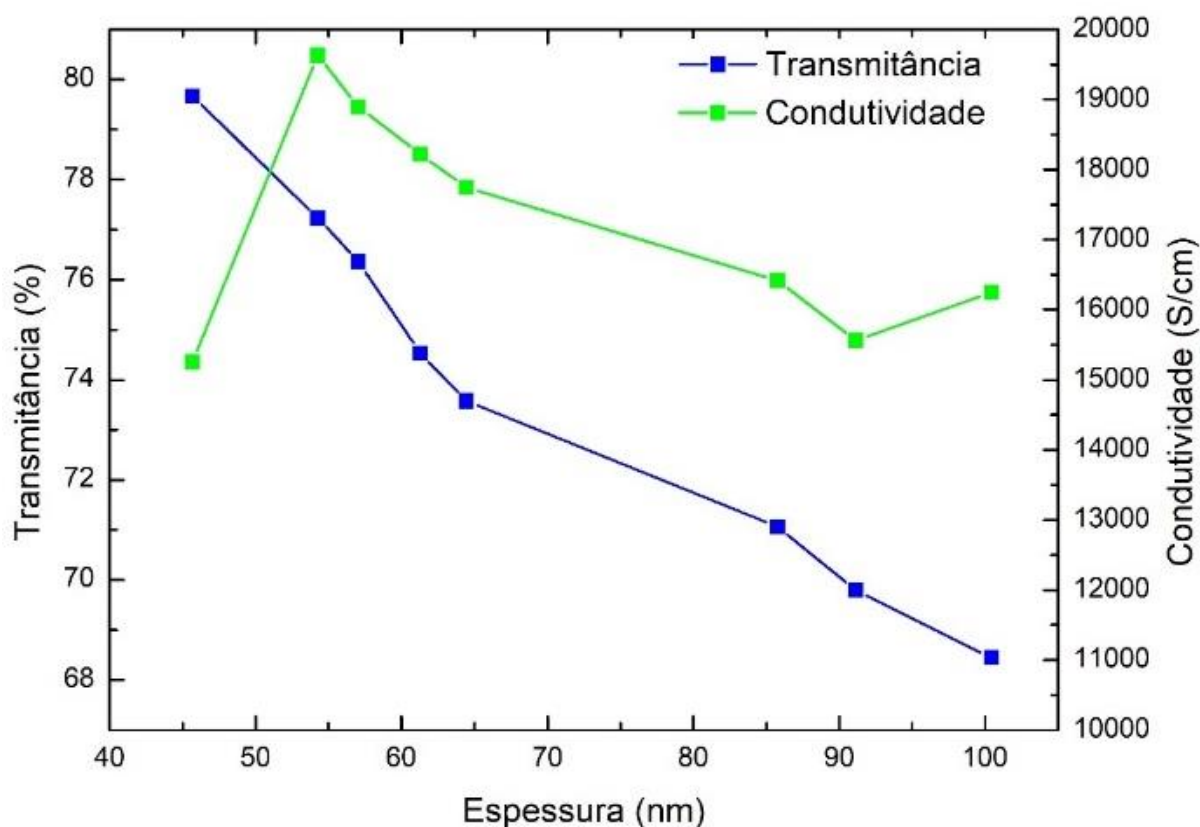


Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Observa-se que quanto maior é a espessura do filme, menores são os valores da transmitância e da resistência de folha e para verificar um ponto de máximo interesse, com a maior transmitância e a maior condutividade possível, o gráfico da Figura 72 mostra um ponto de intersecção em que um filme de cerca de 50 nm oferece aproximadamente 78% de transmitância com condutividade de quase 18000 S/cm. Isto significa que para um mesmo valor de transmitância,

os nanofios de prata da síntese W oferecem uma condutividade de aproximadamente 250 vezes maior do que a do ITO.

Figura 72 – Figura com as curvas de transmitância (na cor azul) e condutividade (na cor verde) variando de acordo com a espessura de films de nanofios de prata depositados sobre substrato de vidro



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Para ilustrar a aparência do filme de nanofios de prata provenientes da síntese W, descrito até agora, a Figura 73 apresenta um filme obtido por *spin-coating* e cuja resistência de folha medida foi de  $11,77 \Omega/\square$ .

Figura 73 – Fotografia do filme de nanofios de prata depositados pelo método de *spin coating* sobre substrato de vidro de dimensões de 10 x 25 mm posicionado em cima da palavra PPGCEM para visualização da transparência do filme

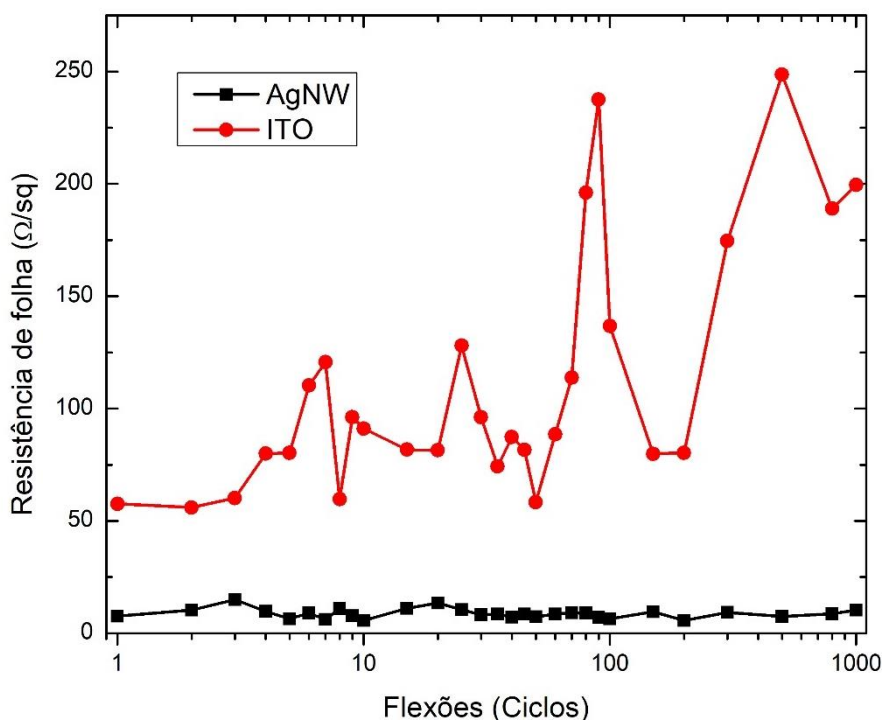


Fonte: Elaborada pela autora (2019)

#### 4.2.8. Teste de flexão

O gráfico da Figura 74 mostra o resultado dos testes de flexão feitos em um filme de nanofios de prata e em filme ITO, ambos com a mesma dimensão (10 x 25 mm), mesmo tipo de substrato flexível (PET), submetidos a mesma quantidade de ciclos de flexão e sob mesmo diâmetro. Nota-se que o filme de nanofios de prata, além de possuir menor resistência de folha, possui resposta mais linear, ou seja, sua resistência de folha não varia tanto quanto a do ITO, que resultou em uma curva crescente de resistência de folha.

Figura 74 – Teste de flexão do filme de nanofios de prata e ITO



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

O resultado obtido coincide com o de Korte [24], que mostra em seu trabalho que o comportamento linear da resistência de folha de um filme de nanofios de prata permanece até 100.000 ciclos de repetibilidade de flexão do filme.

#### 4.3. Figura de mérito

A figura de mérito (*FOM*) pode mostrar qual é a melhor relação entre transmitância e resistência de folha para um filme formado por nanofios de prata de acordo com a Equação (12), descrita por Haacke [31].

$$FOM = \frac{T_{550nm}^{10}}{R_{sh}} [\Omega^{-1}], \quad (12)$$

onde,  $T_{550nm}$  é a transmitância do filme relacionada ao comprimento de onda de 550 nm. Desta forma, a figura de mérito para filmes provenientes de nanofios de prata.

Tabela 5 – Figura de mérito relacionada com a transmitância e resistência de folha de um filme formado por nanofios de prata

Transmitância	Resistência de folha [ $\Omega/\square$ ]	Figura de mérito
0,79	8,04	0,012
0,77	9,39	0,008
0,76	9,28	0,007
0,8	14,36	0,007
0,75	8,95	0,006
0,74	8,74	0,005
0,75	11,08	0,005
0,71	7,1	0,005
0,7	7,05	0,004
0,68	6,13	0,004

Para os filmes condutivos transparentes e flexíveis, deseja-se que sua transmitância seja alta enquanto a resistência de folha tenha um valor baixo. A Tabela 5 mostra que o melhor valor para a figura de mérito é aquele resultante de um filme com uma transmitância de 79% com resistência de folha cerca de 8  $\Omega/\square$ , o que reafirma o resultado do gráfico da Figura 72, que resultou em valores muito próximos aos da figura de mérito.



## 5. CONCLUSÃO

É possível observar que houve influência da taxa de gotejamento da solução de  $AgNO_3$  e EG e da razão molar de PVP com o  $AgNO_3$ , conforme também mostrado na literatura. Em relação a razão molar, os tamanhos das partículas foram todos micrométricos, para valores diferentes de 7,5:1, o que condiz com a literatura, pois esta é a razão molar ideal indicada e que foi justamente o valor utilizado nas sínteses que resultaram em nanofios de prata, a W, Y, Z e AD. Valores de razão molar pequenos formam partículas grandes, enquanto razões maiores, formam partículas de diâmetro menor, mas sem desenvolver os nanofios.

A taxa de gotejamento que melhor contribuiu com a formação dos nanofios de prata foi de 5 mL/h, estando de acordo com a literatura. Valores menores acarretam na formação de partículas grandes devido à formação de aglomerados de partículas pequenas que se fundem, enquanto taxas de gotejamento maiores formam partículas de escala micrométrica.

Outro fator importante é a razão molar entre o PVP e o nitrato de prata, que para valores pequenos, gera partículas de diâmetros maiores e para valores maiores, gera partículas com diâmetros menores. O melhor valor de razão molar foi o de 7,5:1, que assim como a taxa de gotejamento, também coincide com a literatura e, em conjunto com outros parâmetros nas proporções ideais, permitiu a formação de nanofios de prata de diâmetros de cerca de 60 nm.

Os resultados obtidos mostram que os nanofios de prata possuem melhores características do que a tinta e as nanopartículas de prata para aplicabilidade em dispositivos fotovoltaicos devido à maior condutividade elétrica do filme formado pelos nanofios, de cerca de  $1,8 \times 10^4$  S/cm, em relação ao filme feito pelos materiais com dimensões micrométricas e as próximas ao *bulk*, que apresentaram magnificação de até  $10^{-2}$  S/cm, ou seja, cerca de 100.000 vezes menor.

A rota do método polioliol convencional se mostrou mais eficiente para a obtenção dos nanofios de prata do que o polioliol modificado, onde não há o controle do gotejamento do nitrato de prata dissolvido em etilenoglicol.

De todas as sínteses realizadas, a W foi a única que resultou em nanofios longos que puderam ser vistos até mesmo no microscópio óptico e que também apresentou curvas UV-vis e absorvância exatamente coincidente com as curvas descritas na literatura. Os parâmetros utilizados nesta síntese foram razão molar entre o PVP e o nitrato de prata de 7,5:1 e 7 mg de NaCl, resultando em nanofios de prata com diâmetro de 63,5 nm, valor muito próximo aos nanofios de 62 nm produzidos por Coskun [4], cujo artigo foi utilizado como referência para esta rota. Conforme o valor razão molar se distancia para mais ou para menos dos 7,5:1, observa-se a formação de partículas maiores, na escala micrométrica.

As sínteses W, Y, Z e AD apresentaram menor resistência de folha do que as demais, evidenciando que a prata em formato de nanofios realmente é mais eletricamente condutiva do que quando se apresenta como partículas micro e manométricas, ou então tinta.

Depois de se ter obtido os nanofios de prata através das sínteses, foram investigados diferentes métodos de deposição para a formação de filmes de nanofios de prata. O método de deposição mais adequado para este trabalho foi o de *spin-coating*, pois ele proporcionou a reprodutibilidade dos filmes, enquanto os métodos de *casting* e *spray* produziram filmes com valores de resistência de folha muitos diferentes entre amostras com os mesmos parâmetros, como volume de gotejamento, no caso do *casting* e distância, no caso do *spray*.

Com o método de deposição dos nanofios de prata para a formação de filmes finos em substrato de vidro, foram aplicados os tratamentos térmico, exposição ao vapor de ácido clorídrico e mergulho em clorofórmio, que se mostraram eficientes na redução do valor da resistência de folha, e por consequência, no aumento da condutividade elétrica dos filmes. No caso do tratamento térmico, a temperatura de 220°C foi a que mais reduziu a resistência de folha do filme, enquanto os tempos de 20 e 10 minutos foram, respectivamente, os que apresentaram os melhores resultados, para a exposição ao vapor de ácido clorídrico e banho em clorofórmio.

O teste de flexibilidade mostrou que o filme formado por nanofios de prata não tem sua resistência de folha diminuída de forma significativa como acontece com o ITO conforme os filmes são flexionados.

Este estudo mostrou os melhores parâmetros para a obtenção de nanofios de prata em atmosfera ambiente através do método poliol, indicou que o método de deposição mais adequado com relação à reprodutibilidade na formação de filmes finos é o *spin coating* e por fim, como diferentes tipos de tratamentos nos filmes podem reduzir sua resistência de folha, sendo que o tratamento térmico foi o mais eficiente, possibilitando uma redução de 47%, enquanto os tratamentos com vapor ácido e mergulho em clorofórmio apresentaram uma diminuição de 25% e 18%, respectivamente. Também foram produzidos filmes de nanofios de prata com condutividade 250 vezes maior do que um filme de ITO de mesma área, transmitância similar e maior resistência em relação a sua flexibilidade mecânica.

## REFERÊNCIAS

- [1] K. O. Winemiller *et al.*, “Balancing hydropower and biodiversity in the Amazon, Congo, and Mekong”, *Science*, vol. 351, p. 128, 2016.
- [2] J. G. Cardoso-Mohedano, R. Bernardello, J. A. Sanchez-Cabeza, A. C. Ruiz-Fernández, R. Alonso-Rodriguez, e A. Cruzado, “Thermal Impact from a Thermoelectric Power Plant on a Tropical Coastal Lagoon”, *Water Air Soil Pollut*, vol. 226, p. 2202, 2014.
- [3] N. A. D. Yamamoto, “Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume”, Tese, 2014.
- [4] S. Coskun, B. Aksoy, e E. Unalan, “Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study”, *Crystal Growth & Design*, vol. 11, p. 7, 2011.
- [5] A. Amirjani, P. Marashi, e D. H. Fatmehsari, “The effect of agitation state on polyol synthesis of silver nanowire”, *Int Nano Lett*, vol. 6, p. 41, 2016.
- [6] B. Liu e H. C. Zeng, “Symmetric and Asymmetric Ostwald Ripening in the Fabrication of Homogeneous Core–Shell Semiconductors”, *Small*, vol. 1, p. 566, 2005.
- [7] F. B. Soares, “Síntese e caracterização de nanofios de prata para aplicações em eletrodos transparentes e flexíveis”, Dissertação, Universidade Estadual de Londrina, 2017.
- [8] D. J. Shirale, M. A. Bangar, W. Chen, N. V. Myung, e A. Mulchandani, “Effect of Aspect Ratio (Length:Diameter) on a Single Polypyrrole Nanowire FET Device”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 13375, 2010.
- [9] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, e Y. Xia, “Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence”, *Nano Letters*, vol. 3, p. 955, 2003.
- [10] K.-S. Koh, J. Chin, J. Chia, e C.-L. Chiang, “Quantitative Studies on PDMS-PDMS Interface Bonding with Piranha Solution and its Swelling Effect”, *Micromachines*, vol. 3, p. 427, 2012.
- [11] P. Kajal, K. Ghosh, e S. Powar, “Manufacturing Techniques of Perovskite Solar Cells”, in *Applications of Solar Energy*, H. Tyagi, A. K. Agarwal, P. R. Chakraborty, e S. Powar, Orgs. 2018, p. 341.
- [12] C.-Y. Chang, Y.-C. Huang, C.-S. Tsao, e W.-F. Su, “Formation Mechanism and Control of Perovskite Films from Solution to Crystalline Phase Studied by in Situ Synchrotron Scattering”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, p. 26712, 2016.
- [13] R. Gómez-Aguilar, “(PDF) Low cost instrumentation for spin-coating deposition of thin films in an undergraduate laboratory”, *ResearchGate*, México, p. 368, 2011.
- [14] H.-W. Hsu e C.-L. Liu, “Spray-coating semiconducting conjugated polymers for organic thin film transistor applications”, *RSC Advances*, vol. 4, p. 30145, 2014.

- [15] B. Li, S. Ye, I. E. Stewart, S. Alvarez, e B. J. Wiley, "Synthesis and Purification of Silver Nanowires To Make Conducting Films with a Transmittance of 99%", *Nano Letters*, vol. 15, p. 6722, 2015.
- [16] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, e C. Tegenkamp, "The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems", *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, p. 223201, 2015.
- [17] D. Chen e L. Gao, "Large-scale growth and end-to-end assembly of silver nanorods by PVP-directed polyol process", *Journal of Crystal Growth*, vol. 264, p. 216, 2004.
- [18] J. Wang *et al.*, "Silver Nanowire Electrodes: Conductivity Improvement Without Post-treatment and Application in Capacitive Pressure Sensors", *Nano-Micro Letters*, vol. 7, p. 51, 2015.
- [19] E. L. Costa, "Eletrofiação de compósitos com matriz polimérica de pedot:pss", 2019.
- [20] X. Liang, T. Zhao, P. Zhu, Y. Hu, R. Sun, e C.-P. Wong, "Room-Temperature Nanowelding of a Silver Nanowire Network Triggered by Hydrogen Chloride Vapor for Flexible Transparent Conductive Films", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, p. 40857, 2017.
- [21] P. Meenakshi, R. Karthick, M. Selvaraj, S. Ramu, "Investigations on reduced graphene oxide film embedded with silver nanowire as a transparent conducting electrode", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 128, p. 264, 2014.
- [22] S. M. Bergin, Y.-H. Chen, A. R. Rathmell, P. Charbonneau, Z.-Y. Li, e B. J. Wiley, "The effect of nanowire length and diameter on the properties of transparent, conducting nanowire films", *Nanoscale*, vol. 4, p. 1996, 2012.
- [23] H. D. Yun, D. M. Seo, M. Y. Lee, S. Y. Kwon, e L. S. Park, "Effective Synthesis and Recovery of Silver Nanowires Prepared by Tapered Continuous Flow Reactor for Flexible and Transparent Conducting Electrode", *Metals*, vol. 6, p. 14, 2016.
- [24] K. E. Korte, S. E. Skrabalak, e Y. Xia, "Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl- or CuCl<sub>2</sub>-mediated polyol process", *J. Mater. Chem.*, vol. 18, p. 437, 2008.
- [25] S. J. Lee *et al.*, "A roll-to-roll welding process for planarized silver nanowire electrodes", *Nanoscale*, vol. 6, p. 11828, 2014.
- [26] G. Giusti *et al.*, "Thermal annealing effects on silver nanowire networks", *Int. J. of Nanotechnology*, vol. 11, p. 785, 2014.
- [27] D. P. Langley *et al.*, "Metallic nanowire networks: effects of thermal annealing on electrical resistance", *Nanoscale*, vol. 6, p. 13535, 2014.
- [28] X. Xia, B. Yang, X. Zhang, e C. Zhou, "Enhanced film conductance of silver nanowire-based flexible transparent & conductive networks by bending", *Materials Research Express*, vol. 2, p. 075009, 2015.
- [29] P. Meenakshi, R. Karthick, M. Selvaraj, e S. Ramu, "Investigations on reduced graphene oxide film embedded with silver nanowire as a transparent conducting electrode", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 128, p. 264, 2014.
- [30] Y. Yu *et al.*, "Solution-processed multifunctional transparent conductive films based on long silver nanowires/polyimide structure with highly thermostable and antibacterial properties", *RSC Adv.*, vol. 7, p. 28670, 2017.

[31] G. Haacke, "New figure of merit for transparent conductors", *Journal of Applied Physics*, vol. 47, p. 4086, 1976.

## APÊNDICE A – Tabela extendida com os parâmetros de sínteses

Síntese	Rota	Sal	Taxa de gotejamento [mL/h]	Concentração molar AgNO <sub>3</sub> [mol/L]	Dados de concentração molar [mol/L]	Razão molar
A	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	5	0,1200	0,1230	1,0250
B	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	5	0,1200	0,1230	1,0250
C	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	5	0,1200	0,1230	1,0250
D	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,0940	0,3650	3,8830
E	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	5	0,1200	0,0307	0,2558
F	Poliol	NaBr	9	0,0500	0,1900	3,8000
G	Poliol	NaBr	9	0,0500	0,1900	3,8000
H	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,1500	0,6152	4,1013
I	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,1000	0,4100	4,1000
J	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,2000	0,4100	2,0500
K	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,1000	0,8201	8,2010
L	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,2000	0,8201	4,1005
M	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,1000	0,4100	4,1000
N	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,1500	0,6152	4,1013
O	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,2000	0,4100	2,0500
P	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,1000	0,8201	8,2010
Q	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,2000	0,8201	4,1005
R	Poliol	NaCl	60	0,1177	0,4920	4,1787
S	Poliol	NaCl	60	0,1177	0,4920	4,1787
T	Poliol	NaCl	60	0,1177	0,4920	4,1787
U	Poliol	NaCl	60	0,1177	0,4920	4,1787
V	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	Não se aplica	0,0940	0,1000	1,0638
W	Poliol	NaCl	5	0,1200	0,9000	7,5000
X	Poliol	NaBr	9	0,0760	0,0467	0,6145
Y	Poliol	NaCl	5	0,1200	0,9000	7,5000
Z	Poliol	NaCl	5	0,1200	0,9000	7,5000
AA	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	5	0,0940	0,1470	1,5638
AB	Poliol	NaBr	9	0,1000	0,1535	0,1535
AC	Poliol	CuCl <sub>2</sub>	5	0,1200	0,9000	7,5000
AD	Poliol	NaBr	5	0,1200	0,9000	7,5000

## APÊNDICE B – Método de corte dos substratos de vidro

Para fazer a deposição do material condutor, foram utilizadas lâminas de vidro para microscopia. As dimensões de cada lâmina são de 25 x 75 mm, com 1-1.2 mm de espessura, conforme indicado no pacote das lâminas mostrado na Figura 75.

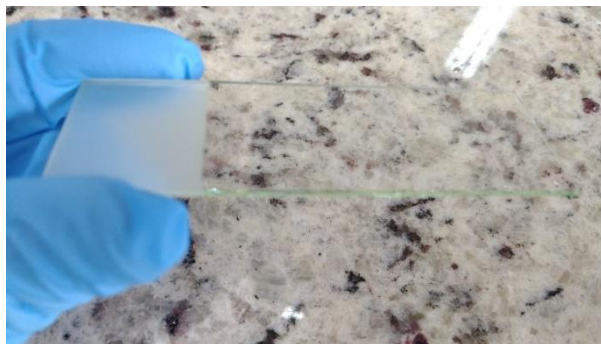
Figura 75 – Caixa com as especificações das lâminas de vidro



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Cada lâmina de vidro inteira possui uma área fosca de 2 x 2,5 mm<sup>2</sup> em uma de suas extremidades, como é possível ver na Figura 76. Esta parte fosca geralmente é utilizada para receber informações escritas, mas para o recorte dos substratos será inutilizada.

Figura 76 – Lâmina de vidro inteira

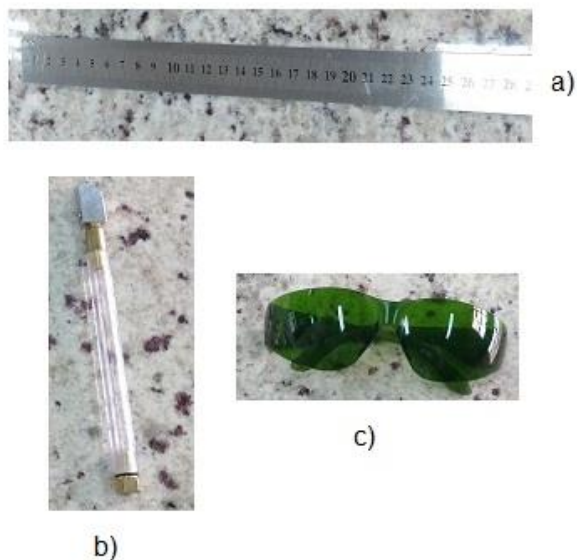


Fonte: Elaborada pela autora (2019)



Uma lâmina de vidro inteira pode ser cortada em 5 áreas menores de 1 x 2,5 mm<sup>2</sup>. Os cortes foram realizados com a utilização dos instrumentos mostrados na Figura 77, sendo eles, uma escala métrica de aço (a), uma lapiseira com grafite comum para riscar o vidro, um cortador de vidro (b) e óculos de segurança (c).

Figura 77 – Instrumentos utilizados no corte das lâminas de vidro



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

A marcação das linhas (Figura 78) onde o vidro deve ser cortado foi feito com a lapiseira e a escala métrica.

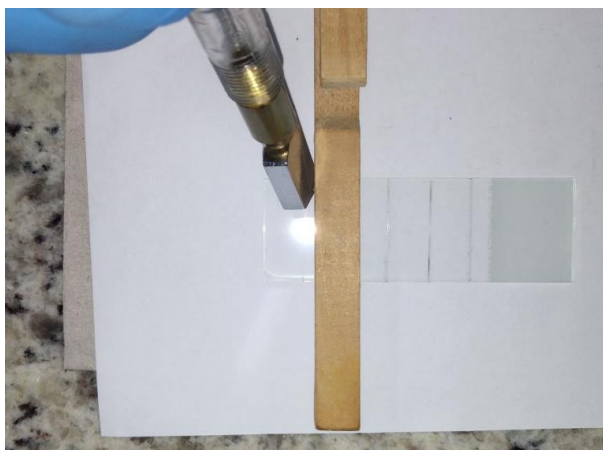
Figura 78 – Lâmina de vidro inteira com marcações de 1 cm para o corte



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Utiliza-se o cortador de vidro para riscá-lo e marcar a linha sobre a qual ele será cortado, ou quebrado. A Figura 79 mostra a utilização do cortador em conjunto com um prendedor de madeira que serviu apenas como guia para manter a retidão da marcação.

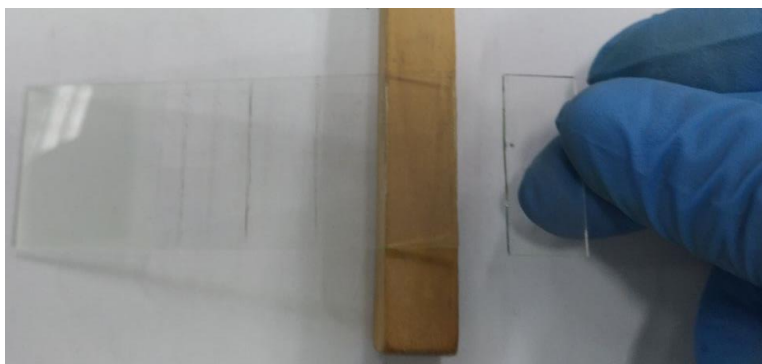
Figura 79 – Lâmina de vidro sendo riscada com o cortador de vidro



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

Em seguida, o corte é finalizado, apoiando o vidro sobre uma superfície, que neste caso é o mesmo prendedor de madeira e quebrando sobre a linha riscada.

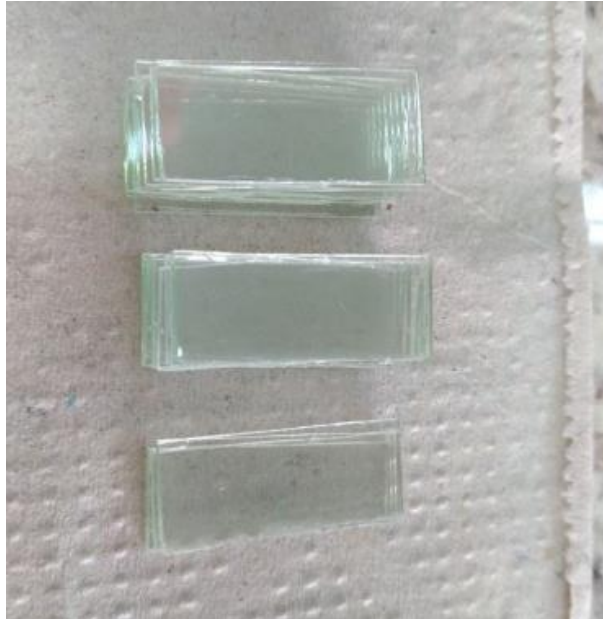
Figura 80 – Finalização do corte da lâmina de vidro



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

As lâminas cortadas servem para alojar parte da deposição dos diferentes materiais condutivos estudados, em outras palavras, elas são o substrato.

Figura 81 – Lâminas de 1 x 2,5 mm resultantes do corte de lâminas inteira



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

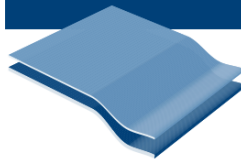
O último passo na etapa de corte das lâminas de vidro é realizar um acabamento com lixa como a da Figura 82. Esta etapa se dá apenas por motivos estéticos e de segurança contra possíveis rebarbas que possam cortar a pele durante seu manuseio. A ausência deste processo não interfere nas variáveis de estudo deste projeto.

Figura 82 – Frente e verso da lixa utilizada para dar acabamento no vidro cortado



Fonte: Elaborada pela autora (2019)

## ANEXO A – Ficha técnica da poliamida



Tratamento por COEXTRUSÃO - COEX  
Homopolímero PET

### TERPHANE 10.21

Filme de poliéster biorientado TRANSPARENTE,  
com tratamento por COEXTRUSÃO (COEX) em uma face.

### Características

- Apresenta alto desempenho nos processos de impressão, laminação, metalização, *cold seal* e empacotamento automático em máquinas verticais e horizontais;
- Baixa permeabilidade a gases, vapor d'água e aromas;
- Pode ser utilizado em contato direto com alimentos;
- A face tratada permite ancoragem de tintas (processos de rotogravura e flexografia), adesivos e vernizes.

### Aplicações

Impressão, laminação com cartão e outros substratos (ex.: filmes e papéis), ou metalização. Mercado de embalagens em geral.  
Exemplos: refrescos em pó, sabonetes e refeições desidratadas.

### Valores Típicos

PROPRIEDADES		Métodos de Análise	Unidade	Valores Típicos				
Espessura		ASTM D 374	µm	8*	10	12	18*	23
Gramatura		ASTM D 646	g/m <sup>2</sup>	11,2	14	16,8	25,2	32,2
Rendimento		ASTM D 646	m <sup>2</sup> /kg	89,3	71,4	59,5	39,7	31,1
Resistência à ruptura	Longitudinal	ASTM D 882	kgf/mm <sup>2</sup>	20				
	Transversal			21				
Alongamento à ruptura	Longitudinal	ASTM D 882	%	120				
	Transversal			100				
Módulo a 0,5%	Longitudinal	ASTM D 882	kgf/mm <sup>2</sup>	450			435	
	Transversal			480			480	
Haze		ASTM D 1003	%	4			5	
Retração a 150°C - 30'	Longitudinal	Terphane GT-MA-022	%	1,5				
	Transversal			0				
Coeficiente de atrito (face int. X face ext.)	Estático	ASTM D 1894	-	0,5				
	Dinâmico			0,4				
Permeabilidade ao oxigênio		ASTM D 3985 25°C - seco	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia	165	135	110	75	60
Permeabilidade ao vapor d'água		ASTM F 1249 38°C - 90% UR	g/m <sup>2</sup> .dia	60	50	40	30	25

\* Volumes sob consulta

#### Nota:

As características técnicas referidas neste documento, constituem valores típicos, que retratam modas estatísticas, calculadas considerando-se o histórico do produto. Tais características não devem ser entendidas, nem utilizadas, como os limites de especificação do produto. Recomenda-se ao usuário realizar as devidas provas em processo (impressão, laminação, etc.), a fim de se assegurar do bom desempenho do produto para a utilização pretendida. A Terphane não se responsabiliza pela utilização inadequada do produto.

Para informações adicionais, favor contatar nossa área comercial.

junho 2007



Av. Eng. Luiz Carlos Bernini, 1.645 - 9ª andar - CEP 04571-011, Brooklin Novo - São Paulo - SP - Brasil  
Tel.: [55 11] 6014-3970 e 6014-3971 - Fax: [55 11] 6014-3978  
marketing@terphane.com.br - desenvolvimento@terphane.com.br  
www.terphane.com

## USOS

1. Emendas de papel vegetal, documentos entre outros;
2. Utilização em escritório;
3. Aplicações diversas em indústrias,

## APLICAÇÃO

Fita para aplicação manual, a fita 810 Scotch® também pode ser aplicada por aparelhos dispensadores manuais.

A aplicação da fita é facilitada se for feita à temperatura ambiente (25°C). Temperaturas muito baixas ou muito altas causam, respectivamente, endurecimento e amolecimento do adesivo.

## CONDIÇÕES DE ESTOQUE E VALIDADE

Recomenda-se o estoque da Fita 810 Scotch® a temperatura de 20 a 25 °C, 40 a 50% de umidade relativa e protegida de raios UV. Nestas condições e na embalagem original a garantia da fita é de até dois anos a partir da data de fabricação da mesma.



**Industrial Business**  
**Packaging Systems Division - PSD**

3M do Brasil Ltda.  
Rod. Anhanguera, Km 110  
Sumaré – SP  
CEP 13181-900

Serviço de Atendimento ao Consumidor  
**Linha Aberta 0800 013 23 33**

Site:  
**[www.3m.com/br/industria](http://www.3m.com/br/industria)**

### Serviço Técnico

Telefone 0xx19 3838-7114  
Fax 0xx19 3838-6892  
e-mail : [dsjunqueira2@mmm.com](mailto:dsjunqueira2@mmm.com)

## ANEXO B – Ficha técnica da tinta de prata



ISO 9001 Registered Quality System.  
Burlington, Ontario, Canada QMI File # 004008

### Silver Conductive Epoxy Adhesive Moderate Cure / High Conductivity 8331 Technical Data Sheet

8331

#### Description

This is a two-part, smooth, silver paste adhesive that cures to form a hard, durable polymer. In its cured state, it is highly electrically and thermally conductive. It adheres strongly to metals and glass, and it adheres well to most plastics used in electronic assemblies.

It has a convenient 1-to-1 mix ratio and a 10-minute working life. It achieves an operational cure in five hours at room temperature and full cure in a day. At 65 °C, it cures in only 15 minutes.

#### Applications & Usages

The 8331 can be used as a solder replacement for bonding heat-sensitive electronic components and for making conductive bonds where solder is not an option, such as when bonding to glass, plastics, or soft metals. It allows for quick, cold soldering repairs of electronic devices. Furthermore, it makes excellent thermal connections, provides excellent EMI/RFI shielding, and is very effective at filling in seams between metal plates. It is especially useful in repairing rear window defrosters on automobiles.

Its primary applications are in the repair and assembly of electronic devices. It is used in the automobile, aerospace, marine, communication, instrumentation, and industrial control equipment industries. It is also widely used by hobbyists and makers.

#### Benefits and Features

- **Electrical resistivity: 0.007 Ω·cm**
- **Thermal conductivity: 0.90 W/(m·K)**
- **1:1 mix ratio by volume**
- **Working life: 10 minutes**
- **Cure time: 24 hours at room temperature or 15 minutes at 65 °C**
- **Good adhesive strength**
- **Strong resistance to water, brine, acids, bases, and aliphatic hydrocarbons**
- **Room temperature storage**
- **Shelf life greater than three years**



ISO 9001 Registered Quality System,  
Burlington, Ontario, Canada QMI File # 004008

# Silver Conductive Epoxy Adhesive Moderate Cure / High Conductivity 8331 Technical Data Sheet

8331

## Usage Parameters

Properties	Value
Working Life <sup>a)</sup>	10 min
Shelf Life	≥3 y
Service Cure @22 °C [72 °F]	5 h
Full Cure @22 °C [72 °F]	24 h
Full Cure @65 °C [149 °F]	15 min
Full Cure @90 °C [194 °F]	12 min
Full Cure @125 °C [257 °F]	7 min
Full Cure @150 °C [302 °F]	5 min

a) Cure and life values 5 g and room temperature unless stated otherwise.

## Temperature Ranges

Properties	Value
Constant Service Temperature	-55 to 150 °C [-67 to 302 °F]
Storage Temperature of Unmixed Parts	16 to 27 °C [60 to 80 °F]

## Principal Components

### Name

Part A: Bis-F Epoxide Resin  
Metallic Silver  
Part B: Aliphatic Amines  
Metallic Silver

### CAS Number

28064-14-4  
7440-22-4  
140-31-8 + 84852-15-3 + 68411-71-2 + 111-40-0  
7440-22-4

## Properties of Cured 8331

Physical Properties	Method	Value <sup>a)</sup>
Color	Visual	Silver Grey
Density @26 °C [79 °F]	ASTM D 1475	2.44 g/mL
Hardness	Shore D durometer	70D
Tensile Strength	ASTM D 638	15 N/mm <sup>2</sup> [2 200 lb/in <sup>2</sup> ]
Elongation	"	0.3%
Compressive Strength	ASTM D 695	39 N/mm <sup>2</sup> [5 700 lb/in <sup>2</sup> ]
Shear Strength	ASTM D 732	1.6 N/mm <sup>2</sup> [230 lb/in <sup>2</sup> ]
Lap Shear Strength (Aluminum 5052)	ASTM D 1002	8.0 N/mm <sup>2</sup> [1 160 lb/in <sup>2</sup> ]
Izod Impact <sup>b)</sup>	ASTM D 256	1.7 kJ/m <sup>2</sup> [0.80 ft·lb/in]
Flexural Strength	ASTM D 790	17 N/mm <sup>2</sup> [2 500 lb/in <sup>2</sup> ]
Water Absorption	ASTM D 570	0.04%
Outgassing (Total Mass Loss) @ 24 h	ASTM E 595	6.27%
Water Vapor Release (WVR)	"	0.09%
Collectable Volatile Condensable Material	"	0.16%
Solderable		No
Electric Properties	Method	Value
Volume Resistivity <sup>c)</sup>	Method 5011.5 in MIL-STD-883H	0.007 Ω·cm

## ANEXO C – Ficha técnica parcial do etilenoglicol

páginas 2 e 4 de 7

**Dinâmica**  
Química Contemporânea Ltda.

**FISPQ**  
Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos  
Etilenoglicol - versão 01 - data: 10/06/2015 - Pág. 2 de 7

	P405	Armazenar em local fechado à chave.
<b>Destruição</b>	P501	Eliminar o conteúdo/ recipiente em instalação aprovada de destruição de resíduos.

### 3. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES

Substância	Fórmula e Peso Molecular	CAS	Classificação GHS	Concentração
Etilenoglicol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	107-21-1	Classificações na seção 2	Máx. 100%

### 4. MEDIDAS DE PRIMEIROS-SOCORROS

<b>Recomendação Geral</b>	Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.
<b>Se Inalado</b>	Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, dar respiração artificial. Consultar um médico
<b>Em contato com a pele</b>	Lavar com sabão e muita água. Consultar um médico.
<b>Em contato com os olhos</b>	Lavar os olhos com água como precaução.
<b>Se engolido</b>	Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.
<b>Sintomas e efeitos mais importantes, agudos ou tardios</b>	Quando ingerido, os sintomas precoces simulam a inebriação por álcool, seguidos de náusea, vômito, dor abdominal, fraqueza, sensibilidade muscular, insuficiência respiratória, convulsões, colapso cardiovascular, edema pulmonar, tetania hipocalcêmica e acidose metabólica grave. Se não for feito tratamento, pode ocorrer morte dentro de 8 a 24 horas. As vítimas que sobreviverem ao período inicial de toxicidade geralmente desenvolvem insuficiência renal, juntamente com danos ao cérebro e fígado. A exposição e/ou consumo e/ou consumo de álcool pode aumentar os efeitos tóxicos.

### 5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

<b>Meios adequados de extinção</b>	Utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou dióxido de carbono.
<b>Perigos especiais decorridos da substância e mistura</b>	Óxidos de Carbono.



conformidade com as leis e boas práticas de laboratório. Lavar e secar as mãos.

#### Proteção do corpo

Vestuário completo de proteção para produtos químicos. O gênero de equipamento de proteção deve ser escolhido de acordo com a concentração e a quantidade da substância perigosa no lugar de trabalho.

#### Proteção respiratória

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use um respirador de partículas do tipo N100 (E.U.A.) ou cartuchos de respiração do tipo P2 (EN 143) como apoio a controles de engenharia. Se o respirador for o único meio de proteção, use um respirador de ar de cobertura facial total. Use respiradores e componentes testados e aprovado de acordo com as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (US) ou EN 166 (EU).

## 9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto	Líquido incolor	Pressão de vapor	0,11 hPa a 20°C
Odor	Dado não disponível	Densidade de vapor	2.14 (Ar = 1.0)
pH	Dado não disponível	Densidade relativa	Dado não disponível
Ponto de Fusão	-13°C	Solubilidade	Completamente miscível
Ponto de Ebulição	196° - 198°C	Coefficiente de partição n-octano/água	Log Pow: -1.36
Ponto de Fulgor	111°C – câmara fechada	Temperatura de autoignição	400°C
Taxa de evaporação	1	Temperatura de decomposição	Dado não disponível
Inflamabilidade	Dado não disponível	Viscosidade	Dado não disponível
Limites de inflamabilidade superior / inferior ou explosividade		Limite superior de explosão: 15.3% (V) Limite inferior de explosão: 3.2% (V)	

## 10. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

## ANEXO D – Ficha técnica do polivinilpirrolidona 40

**SIGMA-ALDRICH**<sup>®</sup>

[sigma-aldrich.com](http://sigma-aldrich.com)

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)

Email USA: [techserv@sial.com](mailto:techserv@sial.com)

Outside USA: [eurtechserv@sial.com](mailto:eurtechserv@sial.com)

### Product Specification

Product Name:

Polyvinylpyrrolidone - average mol wt 40,000

Product Number:

PVP40

CAS Number:

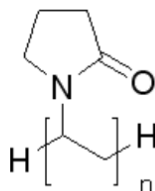
9003-39-8

MDL:

MFCD00149016

Formula:

(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>x</sub>



#### TEST

#### Specification

Nitrogen (anhydrous)	11.5 - 12.8 %
Water (by Karl Fischer)	≤ 5.0 %
Appearance (Color)	White to Off-White
Appearance (Form)	Powder
Solubility (Color)	Colorless to Light Yellow
Solubility (Turbidity)	Clear
100 mg/mL, H <sub>2</sub> O	
Brookfield Viscosity	350 - 600 cps
(40% W/W at 26 deg C)	
pH	3 - 7
10% in H <sub>2</sub> O	
K-Value	29 - 32
Recommended Retest Period	-----
4 years	

Specification: PRD.0.ZQ5.10000015954

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at [Sigma-Aldrich.com](http://Sigma-Aldrich.com). For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

# ANEXO E – Ficha técnica do polivinilpirrolidona 360

**SIGMA-ALDRICH®**

*sigma-aldrich.com*

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)

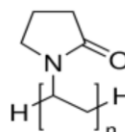
Email USA: [techserv@sial.com](mailto:techserv@sial.com)

Outside USA: [eurtechserv@sial.com](mailto:eurtechserv@sial.com)

## Product Specification

Product Name:  
Polyvinylpyrrolidone - average mol wt 360,000

Product Number: **PVP360**  
CAS Number: 9003-39-8  
Formula: (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>x</sub>



### TEST

### Specification

Appearance (Colour)	White to Faint Yellow
Appearance (Form)	Powder
Solubility (Colour)	Colorless to Faint Yellow
Solubility (Turbidity)	Clear to Very Slightly Hazy
SOLUTION AT 100MG/ML IN WATER	
Infrared Spectrum	Conforms to Structure
Water (by Karl Fischer)	≤ 10 %
Nitrogen Compounds	11.0 - 12.8 %
Heavy Metals (as Lead)	≤ 5 ppm
Recommended Retest Period	-----
4 Years	
K-Value	80 - 100

Specification: PRE.0.ZQ5.10000013400

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at [Sigma-Aldrich.com](http://Sigma-Aldrich.com). For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

## ANEXO F – Ficha técnica do ITO

**SIGMA-ALDRICH**

[sigma-aldrich.com](http://sigma-aldrich.com)

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)

Email USA: [techserv@sial.com](mailto:techserv@sial.com)

Outside USA: [eurtechserv@sial.com](mailto:eurtechserv@sial.com)

### Product Specification

Product Name:

Indium tin oxide coated PET – surface resistivity 60  $\Omega$ /sq, L x W x thickness 1 ft x 1 ft x 5 mil, sheet

Product Number:

639303

$\text{In}_2\text{O}_3 / \text{SnO}_2$

MDL:

MFCD00171662

#### TEST

#### Specification

Transmittance	$\geq 78.0 \%$
@ 550nm	
Surface Resistance (ohm/sq)	45 - 65
Dimensions	Confirmed
L x W x thickness: 1 ft x 1 ft x 5 mil	

Specification: PRD.0.ZQ5.10000093802

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at [Sigma-Aldrich.com](http://Sigma-Aldrich.com). For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.