

Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Química – PQI/USP

Carolina Kayano Apolinário – 7207121

Luan Merida de Medeiros – 7206795

Uso de Spray Coating para impressão de nano partículas

São Paulo

2014

Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Química – PQI/USP

Carolina Kayano Apolinário – 7207121

Luan Merida de Medeiros – 7206795

Uso de Spray Coating para impressão de nano partículas

Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química apresentado à faculdade de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, orientador pelo Prof. Dr. Jonas Gruber para obtenção do título de Engenheiro.

São Paulo
2014

AGRADECIMENTO – Carolina Kayano

Agradeço a minha mãe, Ely, por todo apoio ao longo da minha caminhada para entrar na faculdade e ao longo dela, que sempre esteve por perto em todos os momentos, me aconselhando e me ajudando. Agradeço também pela paciência, compreensão e força.

Agradeço ao meu pai, João, pelo apoio e pelos seus conhecimentos, que mesmo de longe sempre me ajudou.

Agradeço a meu namorado, Gabriel, pela paciência, compreensão e espera no período que realizei a pesquisa na Bélgica.

Agradeço ao meu irmão, Fábio, por estar do meu lado e aos meus familiares por me apoiarem nessa caminhada.

Agradeço ao Professor Dr. Ir. Wim Deferme e a Professora Dr. Anitha Ethirajan da Hasselt University que me orientaram, guiaram e me apoiaram ao longo dos quatro meses que realizei as pesquisas na Bélgica.

Agradeço ao Professor Dr. Jonas Gruber pela oportunidade dada para realizar o intercâmbio que resultou em minha tese de conclusão de curso e a orientação para elaboração do mesmo.

Agradeço ao aluno de PHD, Jeroen Stryckers, por me orientar e passar seus conhecimentos para que eu pudesse realizar meus experimentos.

Agradeço a aluna de PHD, Lien D'Olieslaeger, por me ajudar com alguns procedimentos, me ensinando a utilizar novos equipamentos.

Agradeço as pessoas que conviveram comigo na Bélgica que fizeram com que minha passagem por lá fosse muito agradável.

Agradeço por último ao meu companheiro de tese, Luan, por me ajudar na elaboração desse trabalho e pela convivência durante os quatro meses de trabalho na Bélgica.

AGRACECIMENTO – Luan Medeiros

Agradeço primeiramente à minha família, quem me apoiou e permitiu que minhas pesquisas e viagens fossem realizadas com sucesso.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Jonas Gruber não somente pela oportunidade de viagem, mas principalmente pela confiança, amizade, fibra e pelos conhecimentos transmitidos durante o curso.

Agradeço grandemente à colega de tese Carolina Kayano por toda a ajuda, atenção, compreensão em horas difíceis, companheirismo na viagem e por dividir comigo este trabalho.

Agradeço a todo aquele que, direta ou indiretamente, contribuiu para os nossos resultados e acreditou em nosso potencial.

RESUMO

Dentre as atividades realizadas, o relatório foi dividido em 4 partes. Na primeira parte, tem-se uma revisão bibliográfica que engloba temas como impressão de nano partículas, nano partículas metálicas e poliméricas e tipos de impressão.

A segunda parte do relatório conta com os procedimentos e resultados da impressão com solução de água com presença de dodecil sulfato de sódio (SDS), assim como o procedimento de limpeza dos substratos de vidro utilizados na impressão e o ponto ótimo de impressão em condições

Nesta etapa procurou-se otimizar a quantidade de etanol acrescentada à solução, assim como ter uma base para as melhores condições de temperatura de prato e vazão para a próxima etapa.

Na terceira parte, temos o início da aplicação de nano partículas, que foram utilização em soluções de água e etanol com apenas 1% de componentes sólidos, que foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura e microscópio de força atômica, que são melhores explicados na quarta parte deste relatório.

Palavras chave: Spray Coating, nano partículas, técnica de múltiplas passagens

ABSTRACT

Among the activities carried out, the report was divided into 4 parts. The first part is a literature review that covers topics such as printing of nano particles, nano metallic and polymeric particles and types of printing.

The second part of the report includes the procedures and results of printing with water solution with the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS), as well as the procedure of cleaning the glass substrates used in printing.

At this stage we tried to optimize the amount of ethanol added to the solution, as well as having a basis for the best conditions of temperature and flow plate to the next step.

In the third part, we have the beginning of the application of nano particles, which were used in solutions of water and ethanol with only 1% of solid components, which were analyzed by scanning atomic force microscope and electron microscopy, which are best explained in fourth part of this report.

Keywords: Spray Coating, Nano particles, Multi pass technique

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Célula solar</i>	18
<i>Figura 2 - Etiqueta RFID</i>	18
<i>Figura 3 - Processos de formação de nano partículas bimetálica de Cu-Ag^[4]</i>	20
<i>Figura 4 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i>	22
<i>Figura 5 - Imagem de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)</i>	22
<i>Figura 6 - Resultado de uma Difração de Raio X</i>	22
<i>Figura 7 - Esquema de funcionamento de um Sping Coating^[15]</i>	24
<i>Figura 8 - Foto de um Sping Coating^[15]</i>	24
<i>Figura 9 - Foto de uma Ink jet printing^[15]</i>	25
<i>Figura 10 - Esquema de uma Ink jet printing com carregamento eletrostático^[15]</i>	25
<i>Figura 11 - Esquema de impressão de Screen Printing^[15]</i>	26
<i>Figura 12 - Foto de uma Screen Printing^[15]</i>	26
<i>Figura 13 - Spray Coater utilizado nos experimentos</i>	27
<i>Figura 14 - Glove box</i>	28
<i>Figura 15 - MEV de camada de nano partículas de Ag (barras de 100 nm)</i>	28
<i>Figura 16 - Esquema das camadas de uma célula solar</i>	29
<i>Figura 17 - Suporte para as placas de vidro</i>	31
<i>Figura 18 - Imersão das placas no béquer com solução de sabão</i>	32
<i>Figura 19 - Banho ultrassônico</i>	32
<i>Figura 20 - Placas imersas em béquer com isopropanol em prato de aquecimento</i>	33
<i>Figura 21 – Secador</i>	33
<i>Figura 22 - Placa de petri com papel filtro contendo placas limpas</i>	34
<i>Figura 23 - MEV em imagem retroespalhadas</i>	37
<i>Figura 24 – Substrato: Placas de vidro</i>	37
<i>Figura 25 - Tudo para filtrar as nano partículas</i>	38
<i>Figura 26- Tubo utilizado para a limpeza na centrifuga</i>	49
<i>Figura 27 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 60°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol</i>	54
<i>Figura 28 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 70°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol</i>	54
<i>Figura 29 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 80°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol</i>	55
<i>Figura 30 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 90°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol</i>	55
<i>Figura 31 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 60°C e vazão de 0,1 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol</i>	56
<i>Figura 32 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 80°C e vazão de 0,1 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol</i>	58

<i>Figura 33 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 80°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol</i>	<i>58</i>
<i>Figura 34 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 80°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol</i>	<i>59</i>
<i>Figura 35 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 60°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 70% de etanol</i>	<i>60</i>
<i>Figura 36 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 70°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 70% de etanol</i>	<i>60</i>
<i>Figura 37 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 80°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 70% de etanol</i>	<i>61</i>
<i>Figura 38 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 80°C e vazão de 0,1 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 70% de etanol</i>	<i>61</i>
<i>Figura 39 – MEV Camada base: sol. 30% etanol, 70°C e 0,1 ml/min (5 passagens)</i>	<i>77</i>
<i>Figura 40 - MEV Base + 5x 0,1 ml/min e 50% etanol.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 41 - MEV Base + 5x 0,1 ml/min e 70% etanol.....</i>	<i>78</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Resultado das impressões com temperatura de prato ambiente e a 50°C com vazões de 0,3 e 0,5ml/min</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 2 - Resultado da impressão a 50°C e diferentes vazões e percentuais de etanol na solução</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 3 - Resultados da impressão das diferentes soluções em varias temperaturas de prato com vazão de 0,2ml/min</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 4 - Resultados da impressão das diferentes soluções em varias temperaturas de prato com vazão de 0,3 ml/min</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 5 - Resultados obtidos na pesagem.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 6 - Resultado do percentual de sólido</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 7 - Peso de cada componente (solução lavada).....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 8 - Peso de cada componente (solução não lavada)</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 9 - Condições de impressão</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 10 - Condições de impressão</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 11 - Resultados da medição da espessura da camada impressa com solução de 30% etanol</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 12 - Resultado da medição da espessura da camada impressa com solução de 70% etanol</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 13 - Média das medidas das espessuras</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 14 - Espessura - solução 30% etanol, 60°C</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 15 - Espessura - solução 30% etanol, 70°C</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 16 - Espessura - solução 30% etanol, 80°C</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 17 - Espessura - solução 30% etanol, 90°C</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 18 - Espessura - solução 70% etanol, 60°C</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 19 - Espessura - solução 70% etanol, 70°C</i>	<i>72</i>
<i>Tabela 20 - Espessura - solução 70% etanol, 80°C</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 21 - Espessura - solução 70% etanol, 90°C</i>	<i>74</i>

SUMÁRIO

1	Introdução	13
1.1	Hasselt University.....	14
1.1.1	História	15
1.1.2	IMO-IMOMECC	16
2	Referência teórica	18
2.1	Uso de nano partículas	18
2.1.1	Nano partículas de cobre.....	19
2.2	Camada protetora	19
2.2.1	Camada protetora de carbono.....	19
2.2.2	Camada protetora de surfactantes e polímeros.....	19
2.2.3	Camada protetora a base de sílica	20
2.2.4	Camada protetora metálica.....	20
2.3	Preparação de nano partículas de cobre	20
2.3.1	Análises	21
2.4	Técnicas de impressão	23
2.4.1	Spray Coating	26
2.4.2	Nano partículas poliméricas.....	28
3	Metodologia e Material	30
3.1	Metodologia.....	30
3.1.1	Spray Coating.....	30
3.1.2	Limpeza do substrato utilizado	30
3.1.2.1	Procedimento:	31
3.1.3	Microscópio de Força Atômica (MFA).....	34
3.1.3.1	Princípios básicos.....	34
3.1.3.2	Modo de contato.....	35
3.1.3.3	Modo de não contato.....	35

3.1.4	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	36
3.2	Material	37
4	Experiência com solução de H ₂ O com SDS	39
4.1	Preparação da solução	39
4.2	Impressão por Spray Coater – teste inicial.....	39
4.2.1	Conclusão.....	40
4.3	Impressão por Spray Coater – análise de variação de temperatura de prato e porcentagem de etanol	40
4.3.1	Conclusão.....	43
4.4	Impressão por Spray Coater – melhores percentuais de etanol.....	43
4.4.1	Conclusão.....	44
4.5	Impressão por Spray Coater – vazão de 0,2 e 0,3 ml/min e diferentes temperaturas de prato.....	45
4.5.1	Conclusão.....	47
5	Experiência com solução de nano partículas (1% de sólido).....	49
5.1	Lavagem das nano partículas	49
5.2	Medição da parte sólida das soluções	50
5.3	Preparação das soluções para impressão	51
5.4	Impressão com camada simples	53
5.4.1	Impressão com solução com 30% etanol	53
5.4.2	Impressão com solução com 70% etanol	59
5.5	Impressão com multiplas camadas	62
6	Estudo da espessura da camada	63
6.1	Impressão com solução de 30% etanol.....	67
6.2	Impressão com solução de 70% etanol.....	71
6.3	Conclusão	76
7	Experiência com impressão de uma camada base e camadas subsequentes distintas	77

8	Conclusão	80
9	Bibliografia	81

1 Introdução

Esta dissertação de trabalho de conclusão de curso tem por objetivo apresentar e discutir os resultados objetivos na pesquisa feita na Unversidade de Hasselt (Bélgica), durante o período de estágio janeiro – maio 2014, realizado no instituto IMO-IMOMEC, com a supervisão direta do Prof. Dr. Ir. Wim Deferme e orientação do Prof. Dr. Jonas Gruber.

Todos esses métodos de impressão aqui expostos, em conjunto com as condições ótimas de impressão do spray coating, são estudados no escopo da impressão, em etapa a posteriori, de células solares; fato este que motivou toda esta pesquisa.

A técnica de produção de células a partir da impressão de tintas é relativamente recente, e tais células são compostas de várias camadas que são depositadas sobre vidro ou um plástico flexível – de onde nasce a possibilidade de uso da impressão por jato de tinta.

Por ser um estudo novo, a importância sobre as condições ótimas desse jateamento se mostra extremamente importante face aos avanços tecnológicos.

Dando lugar de depositar compostos químicos sobre o substrato (com a técnica tradicional de deposição de vapor químico), que desperdiça a maioria do material no processo, a tecnologia jato de tinta pode ser usada para criar padrões bem mais precisos, depositando apenas o material necessário e evitando grande desperdício de material.

1.1 Hasselt University

Hasselt University é uma universidade inovadora independente que é regionalmente ancorada. A universidade se destaca pela excelência em ensino, pesquisa superior em áreas pioneiras e engajamento ativo na inovação e no empreendedorismo. O objetivo geral é o de combinar a excelência acadêmica com relevância econômica e social. A universidade tem como objetivo ampliar a participação de seus talentos e inspira seus alunos e funcionários a desenvolver todo o seu potencial em um ambiente dinâmico ^[1].

Hasselt University é alvo de alunos por ter uma atraente graduação, pós-graduação e programas de doutorado; que são caracterizados por um elevado nível acadêmico e a integração de competências de empregabilidade ao longo da vida. Os programas são suportados por uma variedade de formas de ensino e aprendizagem inovadoras e eficazes.

Política de pesquisa da universidade é dirigida a pesquisa de ponta em áreas pioneiras em diversos domínios (materiais eletrônicos, TIC, ciências da vida, tecnologia limpa, bioestatística, segurança no trânsito e mobilidade, inovação aberta e pequenas empresas). Nas áreas multidisciplinares, os institutos de pesquisa da Hasselt University combinam pesquisas fundamental e aplicada, incluindo pesquisas contratadas por indústrias e organizações regionais e internacionais. A universidade assume um papel ativo em estimular atividades econômicas inovadoras na região, incluindo a coordenação de clusters de empresas temáticas regionais em domínios como as ciências da vida, energia renovável e tecnologia limpa.

Hasselt University tem uma extensa rede de contatos internacionais e desenvolve programas conjuntos com universidades em Flandres e Holanda.

1.1.1 História

A Hasselt University foi oficialmente estabelecida em 1971 como 'Limburgs Universitair Centrum' (LUC), mas apenas em 1973 que a universidade iniciou literalmente seu funcionamento, recebendo seus primeiros alunos. Ao longo de 40 anos, a Hasselt University cresceu como uma inovadora e dinâmica universidade com 2 campus (Diepenbeek e Hasselt) e 7 institutos de pesquisa ^[2].

Em 1991, a universidade ampliou seus horizontes acadêmicos, transformando a Limburg Business School. Ao mesmo tempo, a Hasselt University tornou-se uma instituição com direito de organizar programas de pós-graduação e doutorado em suas três faculdades.

Na última década a Hasselt University expandiu seu currículo minuciosamente. Desde setembro de 2004, a universidade oferece um programa único (licenciatura e mestrado) em Transportation Sciences. Um programa de bacharelado em Direito foi criado em setembro de 2008, em cooperação com a Universidade de Maastricht e KU Leuven. Três anos mais tarde, um programa de mestrado em Direito foi criado.

2012 revelou-se um novo marco na jovem existência da universidade. Em 20 de setembro o novo 'city campus' no coração de Hasselt foi oficialmente inaugurado.

Em setembro de 2013, quatro programas novos (licenciatura e mestrado) serão adicionados ao currículo da universidade: Arquitetura, Design de Interiores, Ciências da Reabilitação e Fisioterapia e Ciências Industriais. Essa expansão também implica a criação de duas novas faculdades: a Faculdade de Arquitetura e Artes e a Faculdade de Tecnologia de Engenharia. Isso trará a um número total de seis faculdades, ao lado da Faculdade de Economia de Negócios, Faculdade de Medicina e Ciências da Vida, Faculdade de Ciências e da Faculdade de Direito.

Este processo mais recente de expansão - que faz parte de uma reforma do ensino superior em Flandres - significa que a Universidade de Hasselt será o lar de cerca de 5.400 estudantes (acima do número anterior de aproximadamente 3000 estudantes) e 1.100 membros da comunidade acadêmica, administrativa e técnica (sendo de 850 antes da expansão).

1.1.2 IMO-IMOMECE

IMO é o Instituto de Pesquisa de Materiais da Hasselt University, localizado no campus universitário de Diepenbeek (Província de Limburg, Flandres, Bélgica) [3].

A competência central do IMO é o desenvolvimento e caracterização de novos sistemas de materiais com potencial uso em microeletrônica, bioeletrônica e nanotecnologia.

Há uma colaboração muito estreita com IMEC (Interuniversity Microelectronics Centre, Louvain), o qual uma divisão local IMOMECE está inserida dentro das instalações do IMO. A maior parte das pesquisas fundamentais no campo de competências centrais é realizada pelo IMO, enquanto a maioria dos programas de pesquisa aplicada em colaboração com parceiros industriais é realizada por IMOMECE.

Há cerca de 110 pessoas que trabalham na IMO-IMOMECE. Cerca de 50 estudantes estão preparando seu doutorado, a equipe é extremamente interdisciplinar (químicos, físicos, engenheiros, pesquisadores biomédicos entre outros). Cerca de 70% do financiamento das pesquisas na IMO-IMOMECE vêm de projetos de pesquisa aplicada, principalmente, em colaboração com parceiros industriais, e 30% de financiamento para a pesquisa fundamental do governo flamengo e da universidade.

As atividades de pesquisa concentram-se nas seguintes principais linhas:

- Eletrônica de plásticos incluindo síntese de polímeros conjugados, multifuncionais (Fotovoltaicos, LEDs, transistores, biossensores...);
- Eletrônica molecular e Biossensores (em estreita colaboração com o instituto de pesquisa biomédica (BIOMED), da Universidade de Hasselt e com grupos de pesquisa da Universidade de Maastricht (UM));
- Um grande intervalo de materiais (CVD diamond, BN...) para aplicações ópticas, eletrônicas e bioeletrônicas;
- Químicos, precursores a base de água para filmes nano cristalinos para aplicações eletrônicas (SBT, PZT, BLT...) e para nano pós (exemplo ZnO);

- Aspectos de confiabilidade de sistemas de materiais usados em equipamentos eletrônicos, com ênfase na alta temperatura materiais eletrônicos e materiais III-V;
- Nano física;
- Caracterização química e física.

2 Referência teórica

Primeiramente, foi realizada uma pesquisa literária de vários artigos científicos, com temas relacionados a nano partículas, camada protetora de nano partículas, preparação de nano partículas, possíveis análises, tecnologias de *printing* e *coating*, nano partículas poliméricas, células solares, entre outros.

Os artigos que foram envolvidos nesta parte do trabalho se encontram na bibliografia separados por seus respectivos assuntos. Eles foram indicados pelo professor Dr. Ir. Wim Deferme e pela aluna Lien D'Olieslaeger. Após a leitura dos artigos, foi elaborado uma apresentação em Power Point, que foi exposta pela aluna para os professores Dr. Ir. Wim Deferme e Dra. Anitha Ethirajan. A apresentação encontra-se no Anexo 1 do relatório.

2.1 Uso de nano partículas

Primeiramente, foi visto a aplicação de nano partículas na indústria. Temos como exemplo: impressão em eletrônicos, células solares (Figura 1), dispositivos eletroluminescentes, etiquetas RFID (Radio-Frequency IDentification) (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), dispositivos microeletrônicos entre outros.



Figura 1 - Célula solar



Figura 2 - Etiqueta RFID

2.1.1 Nano partículas de cobre

O foco da pesquisa foi nano partículas de cobre, que é um substituto para nano partículas de ouro e prata, por ser um material mais barato e por apresentar características importantes, como uma alta condutividade (apenas 6% menos que a prata) e por poder ser sintetizada com equipamentos de baixo custo e em larga escala.

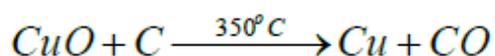
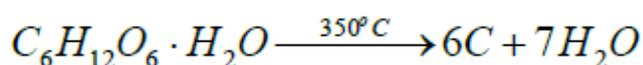
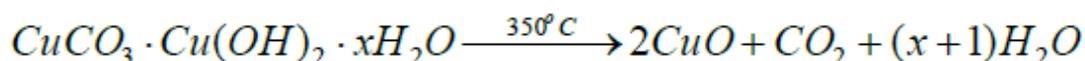
No entanto, alguns pontos negativos surgem com essa substituição, como a oxidação da superfície das nano partículas de cobre na presença de uma atmosfera contendo oxigênio e hidrogênio. A consequência disso é a necessidade de um aumento na temperatura de sinterização e a diminuição de condutividade elétrica [4].

Uma solução para isso é diminuir a exposição das nano partículas de cobre ao oxigênio atmosférico através de uma camada protetora na superfície das nano partículas por um segundo material. Esse material pode ser materiais a base de carbono (como carbono e grafeno), surfactantes e polímeros, sílica e metais.

2.2 Camada protetora

2.2.1 Camada protetora de carbono

A camada protetora a base de carbono pode ser feita em larga escala em um processo de apenas uma etapa. As nano partículas são sintetizadas pela técnica de “*reducing flame*” e resulta em nano partículas de cobre com aproximadamente 50 nm de diâmetro com uma camada de grafeno de 3 nm. O processo segue as seguintes reações:



2.2.2 Camada protetora de surfactantes e polímeros

Camadas protetoras de surfactantes ou polímeros previnem a agregação e aglomeração da dispersão de nano partículas. As nano partículas de cobre são revestidas por uma densa camada de agentes de proteção, que devem ter uma espessura mínima, cerca de 1,6 nm, o que define a condutividade elétrica da

dispersão. O agente protetor mais utilizado é o poli(N-vinilpirrolidona) (PVP), mas também é utilizado o polipirrol (PPY), a imina de polietileno (PEI) e o tetraetilenopentamina (TEPA).

2.2.3 Camada protetora a base de sílica

Uma proteção inorgânica é uma fina camada protetora de sílica. A presença da sílica, um material isolante com alto ponto de fusão, é um grande obstáculo na obtenção de um padrão condutor contínuo, por isso não é a forma mais indicada de proteção.

2.2.4 Camada protetora metálica

Por último, temos a camada protetora feita de um segundo metal, formando uma nano partícula bimetálica. O metal secundário reduz sobre o núcleo da nano partícula de cobre, formando uma fina concha metálica. Esse processo requer várias etapas, resultando em nano partículas de diâmetro entre 10 nm e 50 nm. Depois do processo de sinterização ocorre uma diminuição de resistência da dispersão. Em tinta a base de água é utilizada 25% em massa de dispersão de Ag-Cu nano partículas.

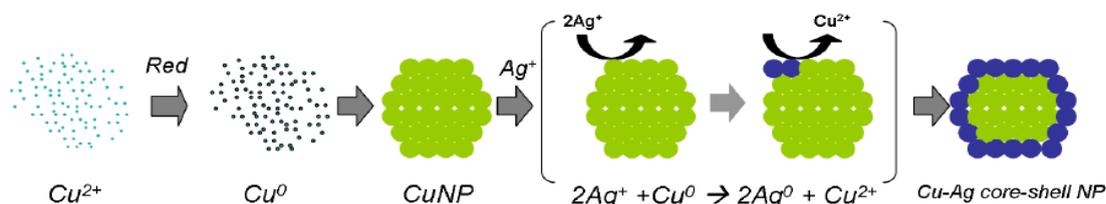


Figura 3 - Processos de formação de nano partículas bimetálica de Cu-Ag ^[4]

2.3 Preparação de nano partículas de cobre

Para a preparação de nano partículas de cobre, temos alguns métodos como “*wet phase*” (método poliol), decomposição térmica, redução química e método plasma térmico^[8].

No método “*wet phase*” estudado, foi utilizado uma solução de glicol-polivinilpirrolidona (PVP) como agente protetor. A síntese de metais nobres pode ser produzida a partir de um solvente aquoso ou não aquoso e apresenta propriedades únicas como susceptibilidade eletrônica e ressonância magnética.

A preparação da solução é feita da seguinte forma:

PVP + solução (ex.: etileno glicol) + solvente (ex.: AgNO₃)

Resultando em uma solução de coloides monodispersos com partículas de aproximadamente 21 nm. Esse resultado é obtido em 3 etapas:

- Sistema instável, distribuição heterogênea, com partículas pequenas (10 nm);
- Rápida evolução, as pequenas partículas rapidamente desaparecem, formando partículas maiores (~21nm);
- Formação de colide monodisperso estável com tamanho médio de 21 nm.

O PVP tem um papel importante na proteção das partículas sintetizadas. Em baixa concentração, não forma os coloides monodispersos e tem uma evolução irregular. Em alta concentração, há a formação dos coloides monodispersos.

Já para a preparação de nano partículas por Redução Química, temos uma produção em larga escala, onde ocorre a redução de sulfato de cobre com sódio hipofosfito em etileno glicol na presença de PVP. Resultando em nano partículas com tamanho entre 30 e 65 nm pela variação do tempo, temperatura e taxa de sulfato de cobre sobre o surfactante da reação ^[9].

2.3.1 Análises

As análises citadas em muitos dos artigos consistem na avaliação de tamanho e formato das nano partículas, na quantidade de metal presente na amostra e na resistência (Ω/\square). Para a avaliação de tamanha e formato, foram utilizados Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, Figura 4), técnicas de espectroscopia de absorção de UV e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV, Figura 5) ^[5]. A difração de raio X (Figura 6) foi utilizada para detectar a quantidade de metal presente na amostra e “*the four-point probe technique*” que mede a resistência (Ω/\square) ^[17].

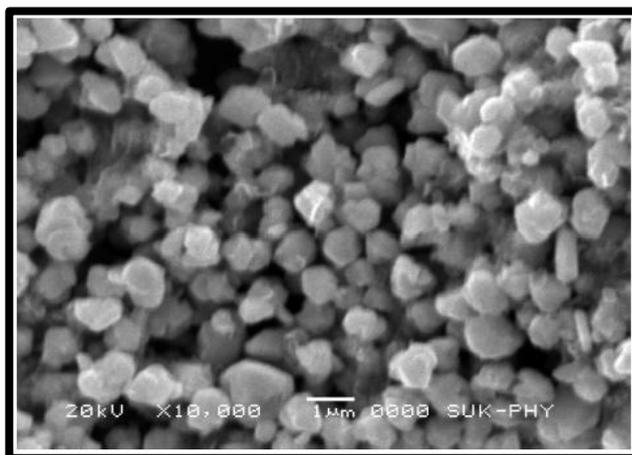


Figura 4 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

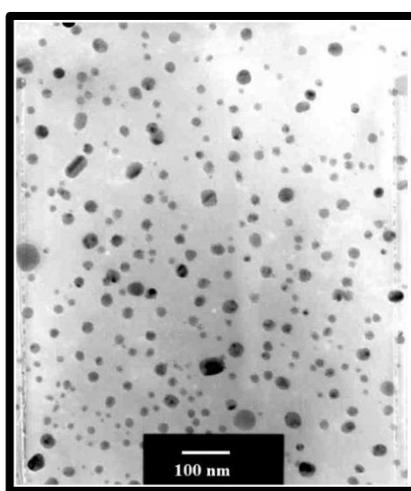


Figura 5 - Imagem de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

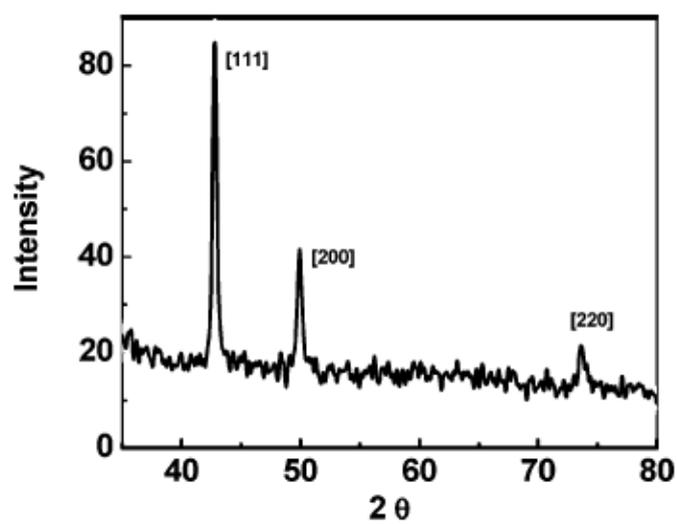


Figura 6 - Resultado de uma Difração de Raio X

2.4 Técnicas de impressão

Foram estudadas duas técnicas de impressão, a técnica de Printing e de Coating. Algumas diferenças foram observadas entre ambas que serão exemplificadas a seguir. Há uma técnica de impressão, a Ink jet printing, que pode ser classificada como ambas as técnicas ^[15].

Coating é utilizado para descrever um processo no qual uma camada de tinta é transferida para um substrato através de *pouring*, *painting*, *spraying*, *casting* ou *smearing* em uma superfície. Exemplos dessa técnica são *Spin coating*, *Doctor blading*, *Casting*, *Slot-die coating* e *Spray coating*, que foi a técnica utilizada nos testes experimentais.

Já o Printing é usado para descrever um método através do qual uma camada de tinta é transferida a partir de um selo para um substrato por meio de uma ação reversível. Temos como exemplo as seguintes técnicas: *Screen printing*, *Pad printing*, *Gravure printing*, *Flexographic printing* e *Offset printing*.

Uma técnica muito utilizada experimentalmente é a *Sping Coating* por ser um método de deposição muito confiável e realizável. Ela produz camadas suaves e uniformes, mas não é adequada para a fabricação *roll-to-roll*. Métodos alternativos de deposição são *Ink jet printing*, *Screen printing*, *Doctor blading* e *Spray coating*, que diminuem custos de produção ^[14].

No Spin Coating ^[15], há a formação de um filme muito homogêneo e fino sobre o substrato, que deve ser manuseado individualmente. A camada se forma pela deposição da tinta sobre o substrato que está girando com certa velocidade angular, isso faz com que boa parte da tinta aplicada seja ejetada e desperdiçada. O disco do substrato pode chegar a uma dimensão de até 30 cm de diâmetro, sendo considerada uma área grande. Essa técnica é muito importante para o desenvolvimento de células solares poliméricas, no entanto, não é compatível com fabricação roll-to-roll.

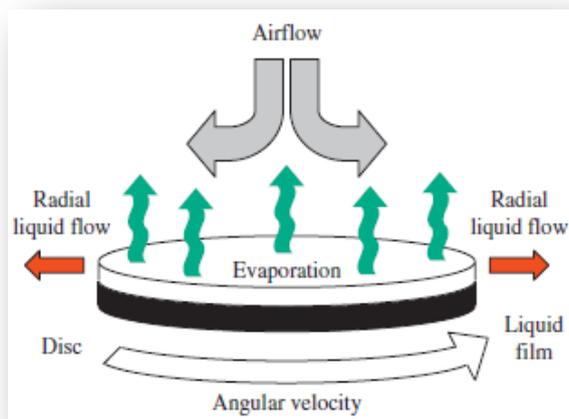


Figura 7 - Esquema de funcionamento de um Sping Coating ^[15]

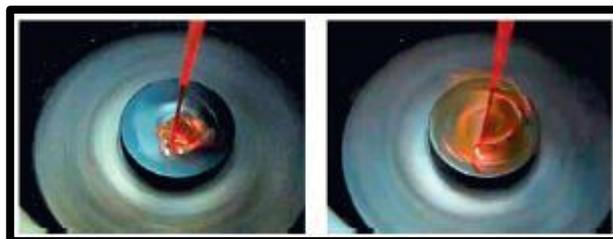


Figura 8 - Foto de um Sping Coating ^[15]

A técnica de Ink Jet Printing ^[15] apresenta uma alta resolução, mas tem uma limitação pela velocidade de impressão. Ela requer a utilização de tintas com baixa viscosidade, entre 4 e 30 cP, e com alta volatilidade. Algumas impressoras necessitam que a tinta possa ser carregada eletrostaticamente para o direcionamento das partículas.



Figura 9 - Foto de uma Ink jet printing ^[15]

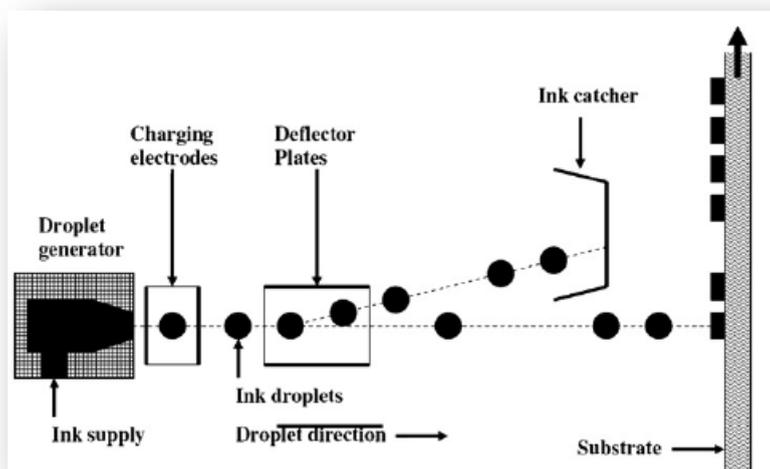


Figura 10 - Esquema de uma Ink jet printing com carregamento eletrostático ^[15]

No Screen Printing^[15] não se tem a perda de muita tinta, pois podemos reaproveitar a tinta excedente de uma impressão em outra. Essa técnica requer tintas com alta viscosidade e baixa volatilidade, oposto da Ink Jet Printing. A tela de impressão é feita de matérias tecidos, como fibras sintéticas ou de malha de aço. Ela pode ser adaptada a processos roll-to-roll.

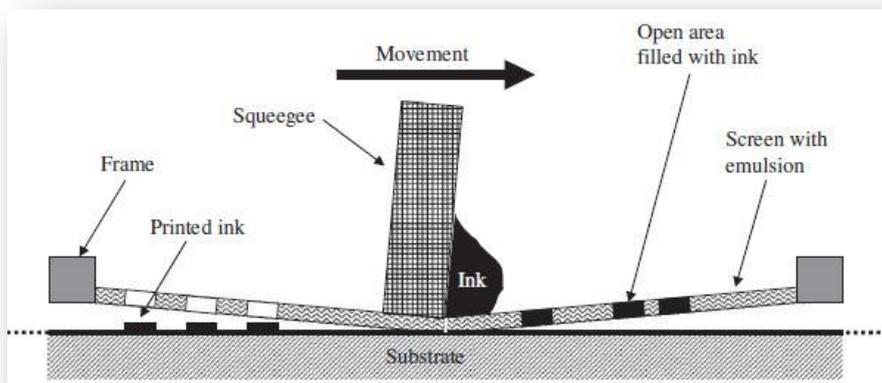


Figura 11 - Esquema de impressão de Screen Printing ^[15]

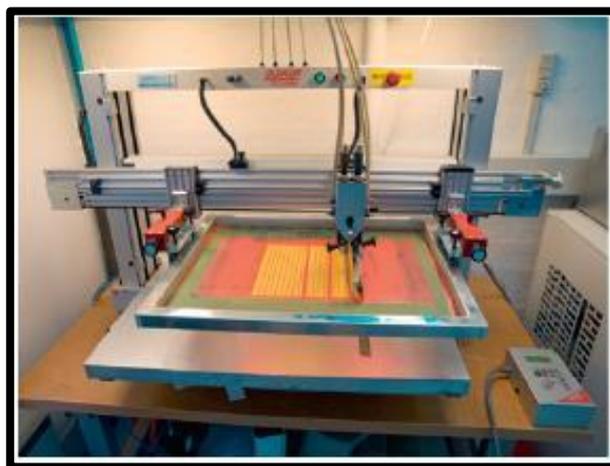


Figura 12 - Foto de uma Screen Printing ^[15]

Na técnica Doctor Blading ^[15], o filme tem uma formação lenta, mas com uma espessura bem definida e tem uma pequena perda de tinta (apenas 5%). Matérias que tem facilidade de agregar ou cristalizar devem ser utilizados em outra técnica como o Spin Coating, pois geralmente isso ocorre no doctor blading.

2.4.1 Spay Coating

O Spray Coating ^[14] é uma técnica bem estabelecida em artes gráficas, industrialmente e em pintura. A tinta é automatizada no bocal por pressão ou por ultrassom, sendo direcionada ao substrato por uma corrente de gás. Essa técnica pode cobrir relativamente grandes áreas, tendo um tempo de secagem rápido.



Figura 13 - Spray Coater utilizado nos experimentos

As variáveis do Spray Coating são a viscosidade do fluido, a pressão do spray, a distancia entre o bocal e o substrato, o tempo do spray e o numero de camadas. Essas variáveis podem afetar a formação final da camada de filme^[17].

Há duas técnicas para essa impressão, a técnica de camada simples e a técnica de múltiplas camadas. Na técnica de camada simples, ocorre a impressão de uma única e uniforme camada molhada, o aerógrafo se move em linhas paralelas com uma vazão de aproximadamente 0,8 ml/min a uma distancia de 3 cm do exemplar, formando uma fina camada. Na técnica de múltiplas camadas, há a sobreposição de subcamadas ultrafinas, são necessárias varias passagens sobre a amostra com uma vazão mínima de aproximadamente 20 µl/min a uma distância de 10 cm.

Após a impressão, o exemplar deve sofrer um tratamento de recozimento. Para esse tratamento é utilizado normalmente temperaturas entre 130°C e 150°C durante 5 a 10 minutos em uma câmara glovebox (Figura 14) com atmosfera de N₂.



Figura 14 - Glove box

O aumento da temperatura de sinterização é concomitante com o aumento do tamanho da aglomeração no processo de recozimento (Figura 15).

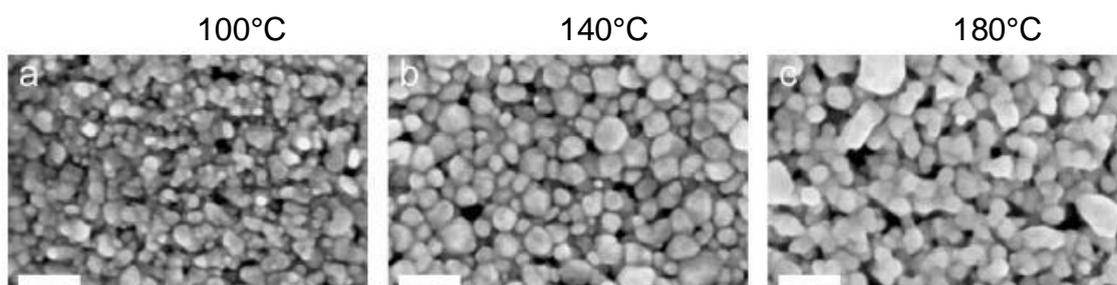


Figura 15 - MEV de camada de nano partículas de Ag (barras de 100 nm)

2.4.2 Nano partículas poliméricas

Células solares orgânicas altamente eficazes têm sido feitas a partir de finas camadas contendo uma mistura de polímero doador e receptor de elétron^[21]. Tendo uma morfologia resultante fortemente dependente em vários parâmetros como:

- A solubilidade individual dos polímeros no solvente usado;
- A interação com a superfície do substrato;
- A espessura da camada;
- O método de deposição, de secagem e de recozimento.

Experimentalmente, o polímero é dissolvido num solvente adequado (não miscível com água). Em seguida, é adicionada a uma solução aquosa contendo um surfactante apropriado. Um elevado cisalhamento é aplicado para obter uma miniemulsão estável contendo gotículas de solução de polímero. Há a evaporação do solvente. Resultando em uma dispersão estável de nano partículas de polímero sólido em água.

Células solares são utilizadas como fontes alternativas de obtenção de energia, limitada pelo curto tempo de vida de operação e pela dificuldade de produção em larga escala^[14]. Um exemplo de celular solar é da Figura 16 contendo as seguintes camadas:

- Poly(3-hexyl thiophene) – P3HT
- (6,6)-phenyl C61-butyric acid methyl ester – PCBM
- Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) – PEDOT:PSS
- ZnO NPs
- Indium-tin-oxide (ITO)

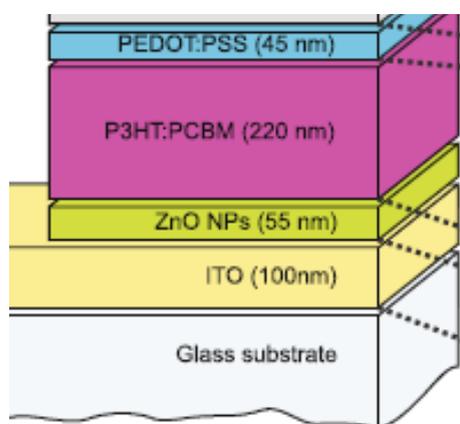


Figura 16 - Esquema das camadas de uma célula solar

3 Metodologia e Material

3.1 Metodologia

Para a realização dos experimentos, foi utilizado o método de impressão Spray Coating. Além deste, utilizamos um método de limpeza do substrato de vidro com varias etapas de limpeza.

Para analise dos dados, utilizamos o aparelho Dektak para a medição da espessura da camada de nano partículas impressa no substrato. E para o fornecimento de imagens, que foram utilizadas para analise da cobertura dos substratos, utilizamos o Microscópio de Força Atômica (MFA) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

3.1.1 Spray Coating

A metodologia de impressão por Spray Coating foi explicada na parte de referencia teórica. Nesta parte, será mostrado as condições que foram utilizadas para a impressão.

Todos os experimentos foram realizados com uma distância do bocal para o substrato de 10 cm, com uma Accumist de 0,7 polegadas (variava de 0,07 a 1,0).

No programa do Spray Coating, alguns parâmetros podiam ser ajustados. Dentre os ajustes possíveis, os fizemos em duas variáveis. Dentro de Gerador, a energia ociosa do bocal (Nozzle Idle Power) permaneceu constante em 0,8 watts e a energia executada do bocal (Nozzle Run Power) foi variada entre 2 watts e 4 watts. Dentro de Bomba (Pump), variamos a vazão que a tinta saia pelo bocal, que serão mostradas ao longo das experiências.

Além disso, variamos também a temperatura do prato que era colocado o substrato de vidro. Isso influenciou o tempo de secagem da tinta após a impressão e a formação da camada impressão sobre o substrato.

3.1.2 Limpeza do substrato utilizado

Foram usadas as seguintes substâncias para a limpeza:

- *Soap-solution* – solução de sabão
- *Demi water*- Água

- Isopropanol
- Acetona

3.1.2.1 Procedimento:

Primeiramente, deve-se cortar algumas placas de vidro ou reutilizar placas já utilizadas previamente. As placas de vidro tem dimensão de 2,5cm por 7,5cm e devem ser contadas em quadrados de 2,5 x 2,5 cm com o auxílio de um instrumento com ponta de diamante, que recorta o vidro onde ele deve ser quebrado.

Colocar em um béquer 150 ml de solução de sabão, com essa solução ensaboar as placas de vidro para tirar a sujeira grossa e coloca-las no suporte para placas (Figura 17). Esse suporte é imerso dentro do béquer que continha a solução de sabão (Figura 18).

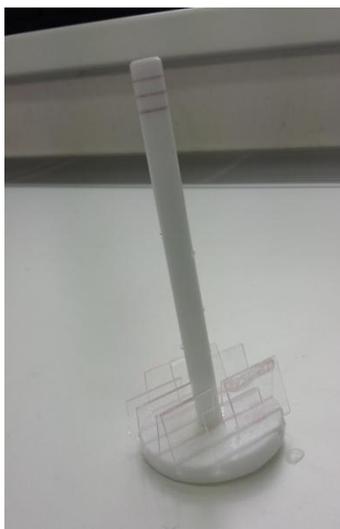


Figura 17 - Suporte para as placas de vidro



Figura 18 - Imersão das placas no béquer com solução de sabão

Esse béquer com as placas de vidro deve ser levado a um banho ultrassônico (Figura 19) por 30 minutos. Após esse procedimento, devemos retirar o béquer do banho e lavar o béquer e as placas com *demi water* por 3 vezes, por ultimo encher o béquer com 150 ml de *demi water* e levar novamente ao banho por mais 5 minutos.



Figura 19 - Banho ultrassônico

Em outros dois béqueres, colocar 150 ml de acetona em um dos béqueres e 150 ml de isopropanol no outro. Após os 5 minutos de banho ultrassônico de água, colocar as placas de vidro no béquer com acetona e deixar no banho por mais

10 minutos. Enquanto isso colocar o isopropanol em um prato de aquecimento na temperatura 7.

Após o banho de acetona, colocar as placas de vidro no isopropanol (Figura 20), pré-aquecido, por mais 10 minutos. Diminuir a temperatura do prato para 3 durante esse procedimento para não evaporar todos o isopropanol. Em seguida, secar as placas de vidro com o vento do secador (Figura 21) e colocar em placas de petri forradas com papel filtro (Figura 22).



Figura 20 - Placas imersas em béquer com isopropanol em prato de aquecimento



Figura 21 – Secador

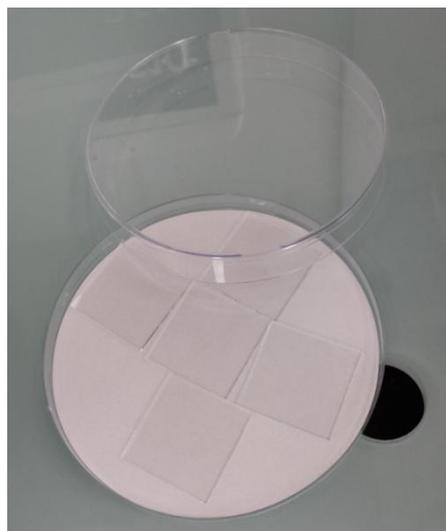


Figura 22 - Placa de petri com papel filtro contendo placas limpas

Com esse procedimento de limpeza as placas de vidro estão prontas para serem utilizadas na impressão por Spray Coater.

3.1.3 Microscópio de Força Atômica (MFA)

O MFA é um microscópio de varredura por sonda que foi criado em 1980, mostrando as primeiras imagens com escala atômica. O microscópio é composto por uma ponta delgada, normalmente feita de silício (SiO_2 ou Si_3N_4) que escaneia uma superfície nas direções x, y e z.

3.1.3.1 Princípios básicos

Uma pequena ponta escaneia uma superfície, enquanto um sistema de feedback mantém a ponta sobre a superfície do exemplar, a uma pressão constante sobre a superfície para obter a altura ou a altura constante para obter informação de força. A ponta está montada na extremidade de uma mola plana, o cantiléver que geralmente tem entre 100-500 μm de comprimento.

As interações entre a ponta e a superfície do exemplar podem ser repulsivas ou atrativas, de acordo com a proximidade feita à superfície. Como podemos ver a seguir:

- 10^{-5} m: Amortecimento do filme de fluido
- 10^{-6} m: Forças Eletrostáticas (atrativas ou repulsivas)

- 10^{-7} m: Forças de tensão superficial do fluido (atrativas)
- 10^{-9} m: Forças de Van Der Waals (atrativas)
- 10^{-10} m: Forças de Coulomb (repulsiva)

Portanto com maiores distancias a força predominante é a força de Van der Waals que é atrativa, mas com a aproximação da ponta ao substrato, a força começa a ser repulsiva, devido a interação entre os orbitais. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns Angstroms.

Essas forças entre a ponta e o exemplar fazem com que o cantiléver sofra flexões ou deflexão. Um defletor mede as deformações do cantiléver ao decorrer da varredura da ponta sobre a amostra, ou da amostra sob a ponta. As medidas feitas permitem que o computador gere um mapa com a topografia da superfície.

Existem inúmeros modos de MFA. Cada um é definido primeiramente em termos de tipo de força que está sendo medida e como isso é feito.

3.1.3.2 Modo de contato

No modo contato, a ponta está em constante contato com o exemplar. Ela é levada até bem perto do exemplar até que o forçade repulsão eletrônica comece a agir. A força de contato causa deflexões no cantiléver para acomodar as mudanças de topografia e um sinal de feedback é utilizado. A força entre a ponta e a superfície é mantida constante durante a digitalização, mantendo uma deformação constante.

Este modo é indicado para superfícies rígidas, pois caso haja uma camada de liquido na amostra, ela irá interferir nas imagens do MFA. Em condições ambientais, a maioria das amostras tende a desenvolver uma camada líquida. O modo contato pode causar danos a amostra devido a suas compressão e as forças geradas.

3.1.3.3 Modo de não contato

No modo não contato, a ponta do cantiléver oscila perto da superfície, sem que haja contato. A distância entre a ponta e o substrato é na ordem de dezena a centenas de Angstroms. A interação que ocorre é de atração devido as forças de Van Der Waals.

Neste modo, o sistema oscila perto da frequência de ressonância do cantiléver, entre 100 e 400 kHz, com uma amplitude de dezenas de Angstroms. O sistema detecta mudanças em sua frequência de ressonância ou na amplitude de oscilação. Com isso é possível que o computador forme imagens da topografia do exemplar.

Neste modo, a amostra não sofre o atrito, presente no modo de contato, causado pela ponta do MFA após um determinado número de varreduras. Neste método é usado preferencialmente em amostra moles. Porém essa grande distância entre a ponta e a amostra traz uma limitação a resolução da imagem. Esta limitação pode ser contornada com a utilizando-se o modo intermitente.

3.1.4 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Desenvolvida mais recentemente, a microscopia eletrônica é diferente da microscopia óptica principalmente no que concerne ao tipo de radiação utilizada.

Enquanto na microscopia óptica utiliza-se luz visível, na microscopia eletrônica se usa um feixe de elétrons que incide na amostra, podendo ser refletido (microscópio eletrônico de varredura) ou transmitido (microscópios eletrônicos de transmissão) através do material.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a geração de imagens de alta resolução da topografia de superfícies e da determinação de variações espaciais de composição química, por meio de análise química quantitativa.

No processo de interação do feixe eletrônico com a matéria, diversos sinais são emitidos pela amostra como os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem informações sobre a topografia da superfície da amostra e são responsáveis pelas imagens de alta resolução, enquanto que os elétrons retroespalhados fornecem imagens características de variação de composição.

As imagens a, e b mostradas acima demonstram a alta resolução em superfície do MEV. São imagens que demonstram que podemos diferir partículas quanto a sua morfologia, porosidade e estrutura tridimensional utilizando os elétrons de varredura.

Análises no microscópio eletrônico de varredura de superfícies polidas podem gerar resultados mais detalhados sobre sua superfície, como mostra a figura seguinte:

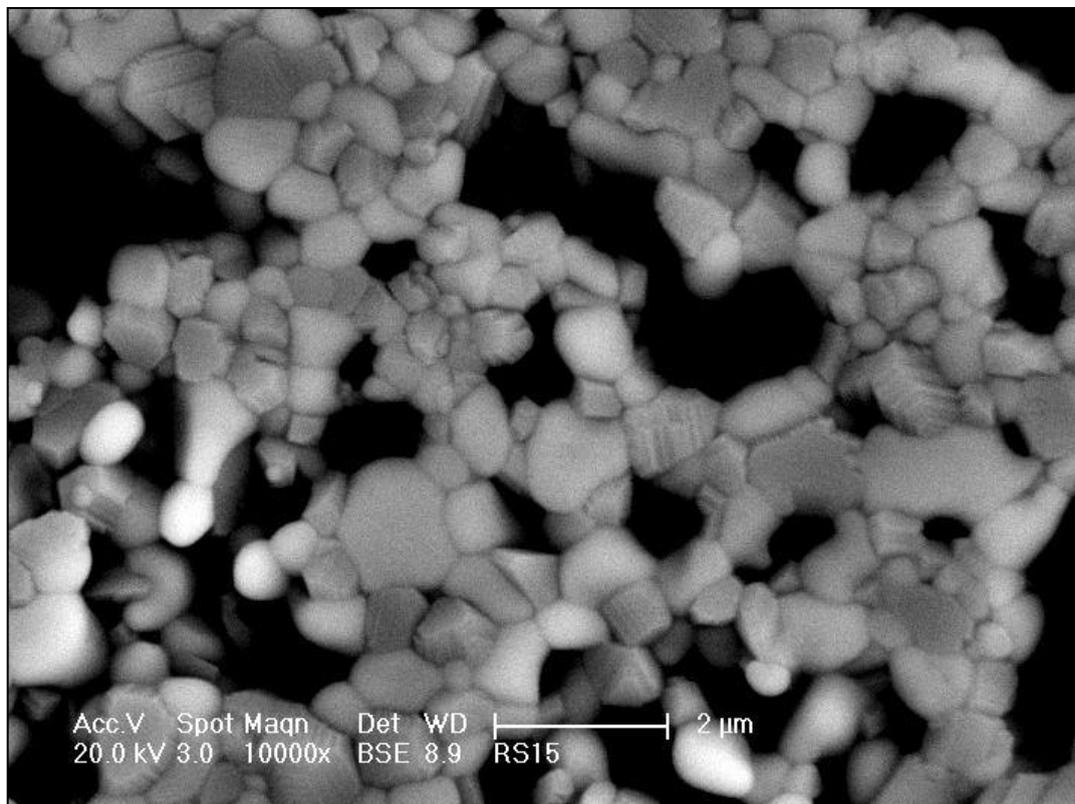


Figura 23 - MEV em imagem retroespalhadas

3.2 Material

Para a realização dos experimentos, utilizou-se principalmente as placas de vidro como substrato de impressão (Figura 24). Essas placas tinham dimensão de 2,5 x 2,5 cm.

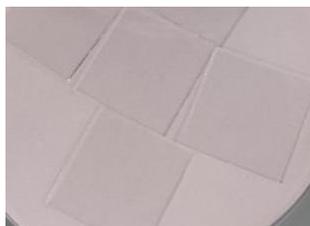


Figura 24 – Substrato: Placas de vidro

Para a limpeza dos substratos, utilizou-se um suporte para placas, bequer, placa de petri e papel filtro.

Para a limpeza das nano particular, utilizou-se um tubo duplo com um filtro no tubo interno (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

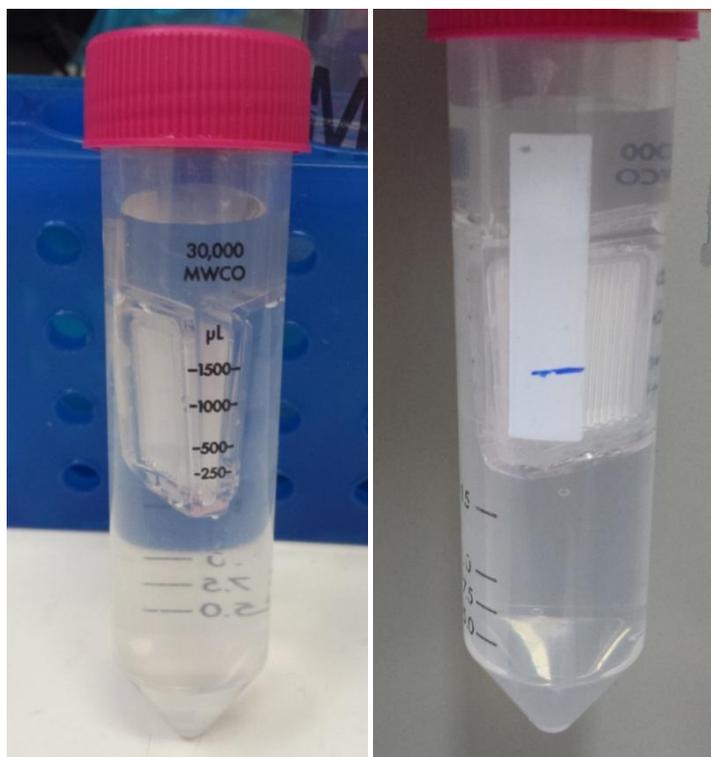


Figura 25 - Tudo para filtrar as nano partículas

4 Experiência com solução de H₂O com SDS

4.1 Preparação da solução

Para prepararmos as soluções foram utilizados os seguintes compostos:

- Água destilada
- Dodecil sulfato de sódio – SDS (sólido)
- Etanol

Para preparar a primeira solução foi utilizada a proporção de 72 mg de SDS para cada 24 g de água. Para uma solução com 100 ml, utilizamos 0,2991 g de SDS completando o frasco com água até atingir 100 ml.

Para as outras soluções que continham etanol, foi utilizada a mesma solução descrita acima com a adição de uma porcentagem de etanol, como veremos nos próximos passos.

4.2 Impressão por Spray Coater – teste inicial

Primeiramente, a solução de água/SDS preparada foi usada para a impressão no spray coater. A primeira condição utilizada foi a temperatura de prato ambiente, vazão de 0,2 ml/min e energia de 2 watts. Formaram-se algumas gotículas no substrato. No passo seguinte, aumentamos a temperatura do prato para 25°C e 30°C com vazão de 0,2 ml/min. O substrato secou mais rápido, no entanto, ainda formaram-se algumas gotículas. Assim, aumentamos a temperatura de prato para 50°C e a vazão para 0,3 ml/min, após a secagem ainda tínhamos a formação de gotículas no substrato.

No segundo dia de impressão, foram adicionados 20% de etanol a mistura utilizada anteriormente. A impressão foi feita com uma temperatura de prato de 50°C e com vazão de 0,3; 0,4 e 0,6 ml/min, uma pequena quantidade de colorante foi adicionada a solução para o auxílio na visualização dos resultados. Quando estávamos imprimindo, houve a formação de um filme que rapidamente se transformou em gotículas. Então adicionamos mais 50% de etanol à solução que já continha 20% de etanol, no entanto, os mesmos resultados com as gotículas foram observados. Foi aumentada a temperatura do prato para 70°C e algumas vazões

foram utilizadas, ainda assim, todos os resultados foram a formação de um filme seguido da formação de gotículas nos substratos com a secagem.

4.2.1 Conclusão

Como pudemos observar os resultados não foram satisfatórios. A conclusão que pode ser tirada dessas primeiras impressões é que a presença de etanol na mistura pode auxiliar na formação de um filme e que o aumento da temperatura de prato é outra possível solução para a formação de filme.

4.3 Impressão por Spray Coater – análise de variação de temperatura de prato e porcentagem de etanol

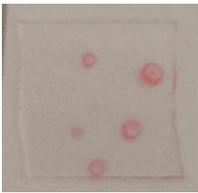
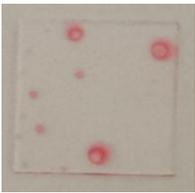
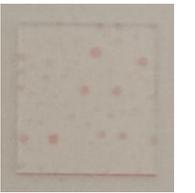
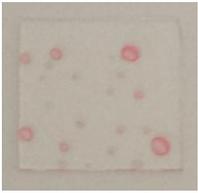
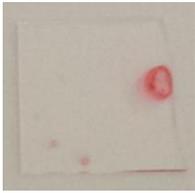
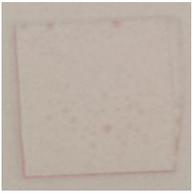
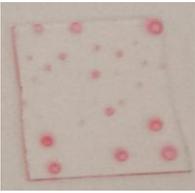
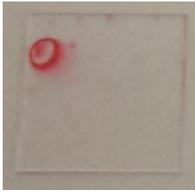
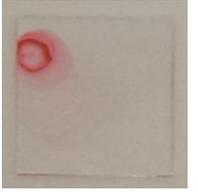
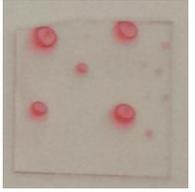
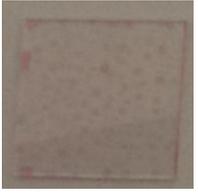
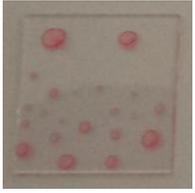
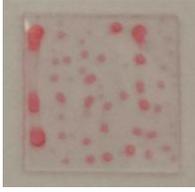
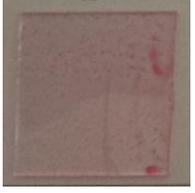
Para podermos analisar a evolução de diferentes percentuais de etanol na solução, diferentes temperaturas e diferentes vazões, foram preparadas algumas soluções e alguns experimentos foram feitos. Foram preparadas soluções de SDS/água com etanol, as soluções continham 0%, 20%, 40%, 50%, 60%, 80% e 90% de etanol e a parte de SDS/água tinha as mesmas proporções que a solução inicial. Um novo colorante foi utilizado nesta etapa, para melhor visualização dos resultados, após impressão o colorante apresentou cor rosa.

As condições utilizadas foram vazão a 0,3 e 0,5 ml/min e duas temperaturas de prato, temperatura ambiente e 50°C. No primeiro dia, imprimimos todas as soluções com o prato na temperatura ambiente e com as duas vazões citadas. Pudemos ver uma melhora nos resultados, observando que com o aumento do percentual de etanol, houve a diminuição de tamanho das gotículas formadas, chegando a gotículas muito pequenas com cor entre elas, utilizando a solução de 90% etanol. No entanto, ainda houve a formação do filme no começo, seguido pela formação das gotículas com a secagem. Podemos observar também que mesmo com a mudança de vazão, 0,3 e 0,5 ml/min, não se pode observar mudanças muito grandes entre elas.

No segundo dia, utilizou-se temperatura de prato de 50°C e as duas vazões 0,3 e 0,5 ml/min. Os resultados foram melhores que o primeiro dia, nas soluções com menos etanol, 0%, 20% e 40%, ainda tivemos a formação de um filme seguido da formação de gotículas, e com as soluções de 50% e 90% pudemos observar gotículas menores com cor entre elas, mas com as soluções de 60% e 80% tivemos

os melhores resultados, podendo ver um filme em todo o substrato. Nesta temperatura de prato pode-se observar que a vazão de 0,3 ml/min foi a melhor vazão.

Tabela 1 - Resultado das impressões com temperatura de prato ambiente e a 50°C com vazões de 0,3 e 0,5ml/min

Porcentagem de Etanol	Temperatura Ambiente		50°C	
	0,3 ml/min	0,5 ml/min	0,3 ml/min	0,5 ml/min
0%				
20%				
40%				
50%				
60%				
80%				
90%				

4.3.1 Conclusão

Com esses resultados, foi possível concluir ver que as soluções com 60% e 80% de etanol, altas temperaturas do prato e vazão de 0,3 ml/min foram as melhores formulações e condições para a impressão. Então decidimos que seria feita também uma solução com 70% de etanol para vermos os resultados. Uma solução com 30% de etanol também foi feita, devido à professora Anitha ter dito que o maior percentual de etanol já utilizada com as nano partículas que serão utilizadas no próximo passo foi de 30%. Então poderíamos observar se é possível utilizar esse percentual de etanol.

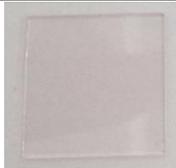
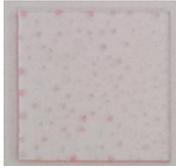
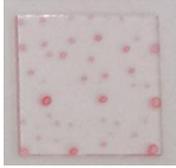
4.4 Impressão por Spray Coater – melhores percentuais de etanol

Primeiramente, utilizamos uma temperatura do prato de 50°C que foi a melhor utilizada até o momento, com a impressão das soluções de 30%, 60%, 70% e 80% de etanol em cinco diferentes vazões 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 ml/min.

A solução com 30% de etanol teve melhores resultados que o esperado. A vazão de 0,1 ml/min não foi suficiente para a formação de um filme ou de gotículas, o substrato permaneceu igual; com a vazão de 0,2 ml/min formou uma camada muito fina; com 0,3 ml/min formou-se uma camada com pequenas gotículas; e com 0,4 e 0,5 ml/min formaram-se gotículas.

Com a solução de 60% de etanol, a vazão de 0,1 ml/min teve o mesmo resultado que a de 30%, nada pode ser visto no substrato; com a vazão de 0,2 e 0,3 formou-se uma fina camada; com 0,4 ml/min formaram-se pequenas gotículas; e com 0,5 ml/min formaram-se gotículas. Com a solução de 70% de etanol, a vazão de 0,1 ml/min teve o mesmo resultado que a de 30% e 60%; com as vazões de 0,2, 0,3 e 0,4 ml/min formou-se uma fina camada; com 0,5 ml/min formaram-se gotículas muito pequenas. Com a solução de 80% de etanol, formaram-se finas camadas em todos os exemplares com exceção de vazão de 0,5 ml/min, que se formaram gotículas muito pequenas.

Tabela 2 - Resultado da impressão a 50°C e diferentes vazões e percentuais de etanol na solução

Vazão	Percentual de etanol			
	30%	60%	70%	80%
0,1				
0,1				
0,3				
0,4				
0,5				

4.4.1 Conclusão

Observando os resultados obtidos, foi possível concluir que a melhor vazão foi de 0,2 ml/min seguida da 0,3 ml/min para todas as soluções. Portanto o próximo passo foi imprimir essas 4 soluções com as vazões de 0,2 e 0,3 ml/min em diferentes temperaturas de prato (30°C, 40°C, 60°C, 70°C, 80°C). E as impressões a 50°C já realizadas também foram utilizadas para comparação.

4.5 Impressão por Spray Coater – vazão de 0,2 e 0,3 ml/min e diferentes temperaturas de prato

Primeiramente, foi impressa a solução de 30% de etanol em todas as temperaturas de prato citadas anteriormente. A vazão de 0,2 ml/min teve os melhores resultados em todas as temperaturas, formando um filme. A vazão de 0,3 ml/min formou algumas gotículas nas temperaturas de 30°C e 40°C; em 50°C formou-se pequenas gotículas e em 60°C, 70°C e 80°C formou-se um filme, mas não homogêneo.

Com todos os outros percentuais de etanol, os exemplares formaram um filme em todas as temperaturas com melhores resultados com vazão de 0,2 ml/min.

Tabela 3 - Resultados da impressão das diferentes soluções em varias temperaturas de prato com vazão de 0,2ml/min

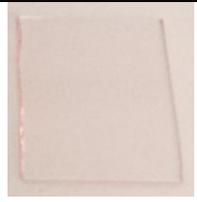
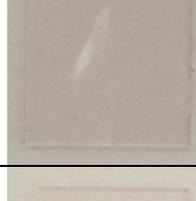
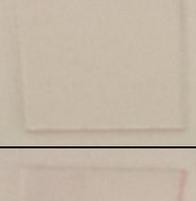
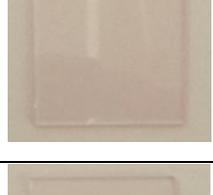
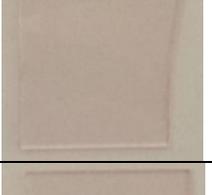
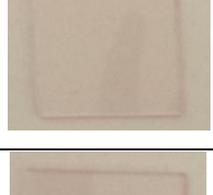
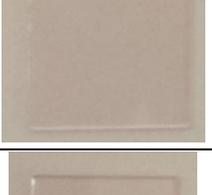
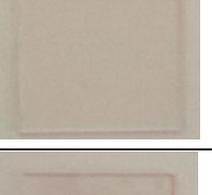
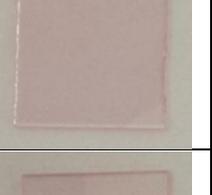
Temperatura	Porcentagem de Etanol			
	30%	60%	70%	80%
30°C				
40°C				
50°C				
60°C				
70°C				
80°C				

Tabela 4 - Resultados da impressão das diferentes soluções em varias temperaturas de prato com vazão de 0,3 ml/min

Temperatura	Porcentagem de Etanol			
	30%	60%	70%	80%
30°C				
40°C				
50°C				
60°C				
70°C				
80°C				

4.5.1 Conclusão

Com esses resultados pode-se observar que as soluções com 60%, 70% e 80% de etanol tiveram resultados similares e que formam filme em diferentes temperaturas. Mas como a intenção inicial era utilizar apenas 30% de etanol na solução, com esse teste, pode-se observar que a solução de 30% de etanol também atende com a formação de filme com a condição de uma vazão de 0,2 ml/min e temperaturas de prato mais elevadas.

A partir disso, uma solução com nano partículas será preparada e as condições para impressão serão 30% de etanol na solução, temperaturas de prato de 30°C a 90°C e vazões entre 0,1 e 0,3 ml/min.

5 Experiência com solução de nano partículas (1% de sólido)

5.1 Lavagem das nano partículas

Uma solução com nano partículas foi preparada pela aluna Lien contendo uma solução aquosa com poliestireno (PS) e dodecil sulfato de sódio (SDS). Essa solução foi lavada em uma centrifuga. Para esse procedimento, utilizamos um tubo especial com duas partes. No tubo interno que continha um filtro, foi colocado 1,5 ml da solução de nano partículas e preenchido com água destilada até completar a parte interna; no tubo externo foi preenchido apenas com água destilada até a marca azul. Podemos observar o tubo utilizado nas imagens abaixo:

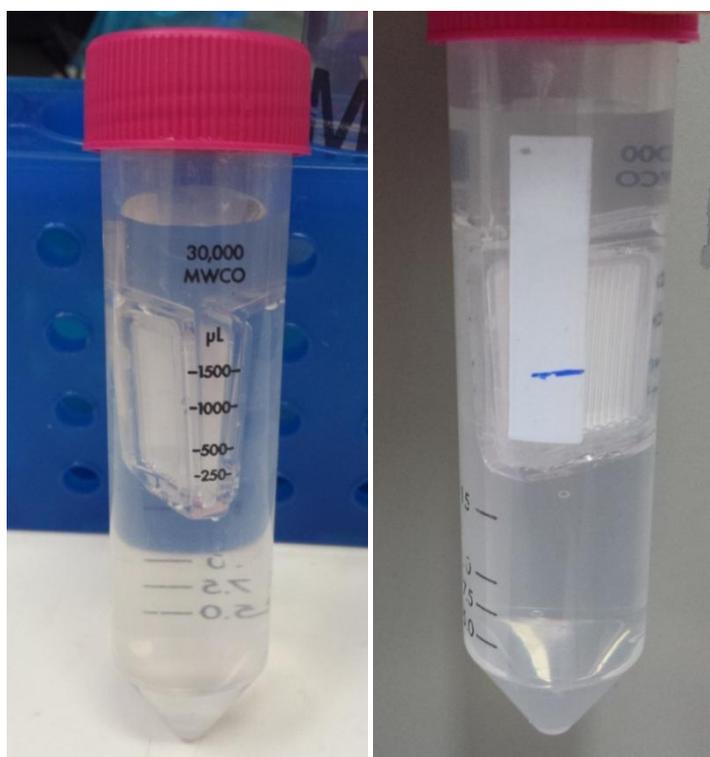


Figura 26- Tubo utilizado para a limpeza na centrifuga

O procedimento de limpeza foi feito numa centrifuga com rotação de 2.000 rpm durante 20 min. Esse procedimento foi repetido por 15 vezes e a cada nova rodada a água do tubo externo era trocada pro uma água destilada limpa. Ao final das 15 vezes o conteúdo do tubo interno foi coletado em um novo tubo.

5.2 Medição da parte sólida das soluções

Após a lavagem da solução, ficamos com duas soluções com as nano partículas, a solução lavada e a solução original não lavada. Calculamos o percentual de componente sólido de ambas as soluções.

Em uma balança, pesamos um pequeno frasco, depois zeramos a balança e adicionamos uma quantidade da solução não lavada, pesamos. Esse frasco foi levado a um parto de aquecimento até que toda a parte líquida fosse evaporada e só restasse a parte sólida. Depois esse frasco foi pesado novamente e assim calculamos a fração de sólido na solução. O mesmo procedimento foi feito com a solução lavada.

Tabela 5 - Resultados obtidos na pesagem

	Solução não lavada	Solução Lavada
	Peso (g)	Peso (g)
Frasco	7,0455	7,1173
Líquido (solução)	0,3148	0,3335
Sólido + Frasco	7,0881	7,1227
Sólido	0,0426	0,0054

A partir dos dados experimentais acima, pode-se calcular a porcentagem de sólido contida na solução.

$$\% \text{ Sólido} = \frac{\text{Massa do sólido}}{\text{Massa da solução}}$$

$$\% \text{ Sólido}_{\text{sol.não lavada}} = \frac{0,0426}{0,3148} = 13,53\%$$

Com isso, temos o percentual de parte sólida em cada solução, não lavada e lavada.

Tabela 6 - Resultado do percentual de sólido

Solução	Percentual
Não lavada	13,53%
Lavada	1,619%

5.3 Preparação das soluções para impressão

A partir dos dados obtidos na segunda parte do relatório, chegou-se à conclusão que é possível utilizar apenas 30% de etanol na solução para impressão sem ter grande perda na qualidade da impressão. Com isso, prepararam-se soluções de 30% em massa de etanol e 1% em massa de componentes sólidos a partir, tanto da solução lavada como da solução não lavada.

Para isso alguns cálculos foram realizados para a obtenção da quantidade de cada componente na solução.

Para prepararmos a solução a partir da solução lavada, não foi possível preparar 30 g de solução, pois não havia solução de nano partículas lavada suficiente, portanto o fator limitante foi a quantidade de solução lavada existente. Na Tabela 7 temos a quantidade utilizada de cada componente na preparação da solução:

Tabela 7 - Peso de cada componente (solução lavada)

Componente	Peso (g)
Solução com nano partículas	15,32
Etanol	7,44
Água	2,04
Total	24,8

Cálculos:

A partir de 5,32 g de solução lavada, consegue-se calcular a quantidade de outros componentes:

$$\text{Massa de Sólido} = 15,32 \text{ g} * 1,619\% = 0,248\text{g}$$

$$Massa\ Total = \frac{0,248\ g * 100\%}{1\%} = 24,8g$$

$$Massa\ de\ Etanol = 30\% * 24,8\ g = 7,44g$$

$$Massa\ de\ \acute{A}gua = 24,8\ g - 15,32\ g - 7,44\ g = 2,04\ g$$

Já para prepararmos a solução a partir da solução de nano partículas não lavada, consegue-se preparar 30 g de solução. A seguir, tabela com os dados:

Tabela 8 - Peso de cada componente (solução não lavada)

Componente	Peso (g)
Solução com nano partículas	2,217
Etanol	9
Água	18,783
Total	30

Cálculos:

$$Massa\ de\ Sólido = 1\% * 30\ g = 0,3$$

$$Massa\ de\ Sólido\ com\ NP = \frac{0,3\ g * 100\%}{15,53\%} = 2,217\ g$$

$$Massa\ de\ \acute{A}gua = 30\ g - 2,217\ g - 9g = 18,783\ g$$

Para a preparação das soluções foi utilizado tubo com tampa, balança e pipeta. Primeiramente, o tubo foi colocado na balança e ela foi tarada, após esse passo, os componentes líquidos foram adicionados com o auxílio da pipeta um a um de acordo com o peso determinado acima, até a obtenção da solução final.

Para auxiliar na visualização de impressão, após a preparação das duas soluções, adicionamos um pouco de colorante em cada solução, sendo este o mesmo já utilizado na solução sem nano partículas.

5.4 Impressão com camada simples

5.4.1 Impressão com solução com 30% etanol

Primeiramente, utilizou-se a solução com nano partículas lavadas e 30% de etanol. Ela foi impressa por Spray Coating nas temperaturas 30°C a 100°C em vazões entre 0,1 e 0,3 e energia de 4 W. Nem todas as temperaturas tiveram impressões em todas as vazões. A Tabela 9 (abaixo) conta com as vazões que cada temperatura foi impressa.

Tabela 9 - Condições de impressão

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)
30	0,1; 0,2
40	0,1; 0,2
50	0,2; 0,3
60	0,2; 0,3
70	0,2; 0,3
80	0,2; 0,3
90	0,2; 0,3
100	0,2

A partir dos resultados das impressões, é claro concluir que as melhores temperaturas foram de 60°C a 90°C na vazão de 0,2 ml/min a partir das imagens do microscópio ótico, como mostram as imagens a seguir:

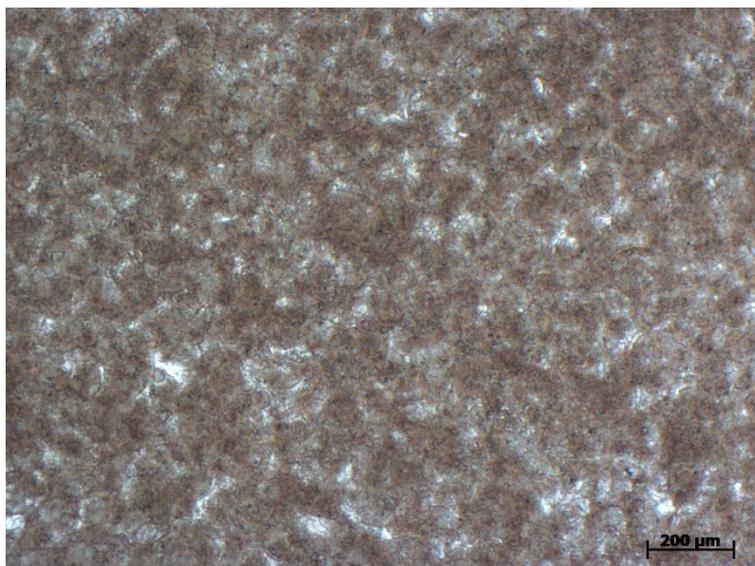


Figura 27 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 60°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol

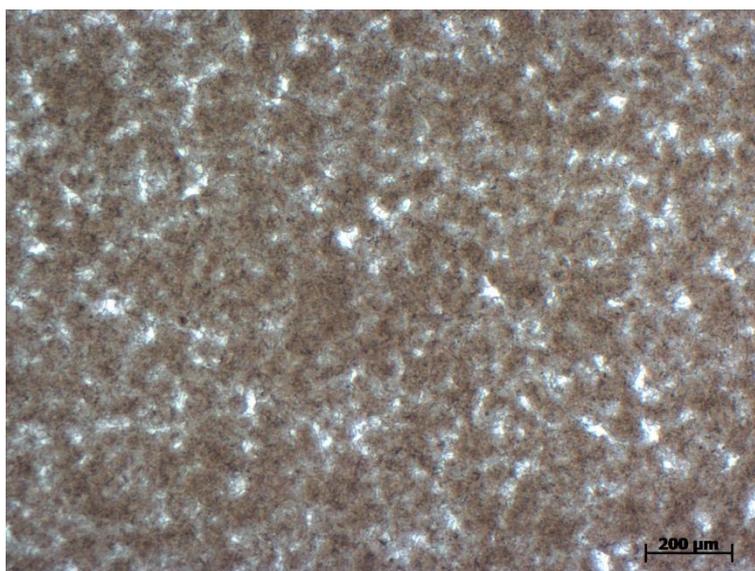


Figura 28 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 70°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol

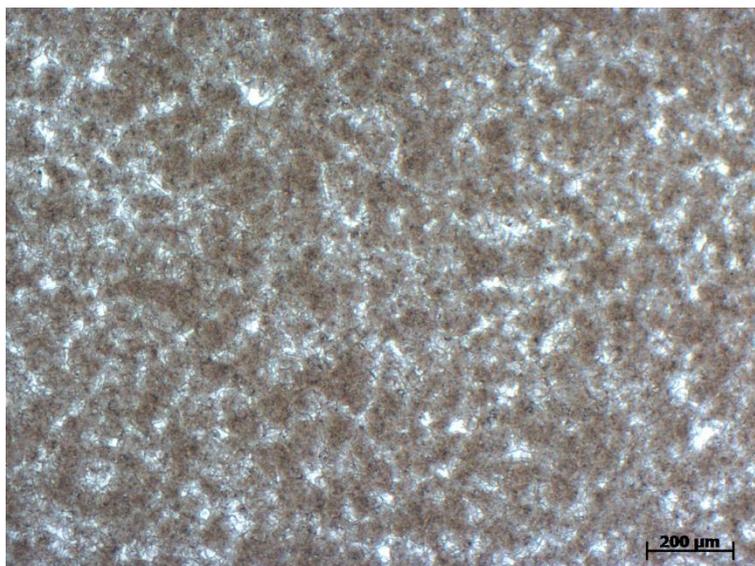


Figura 29 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 80°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol

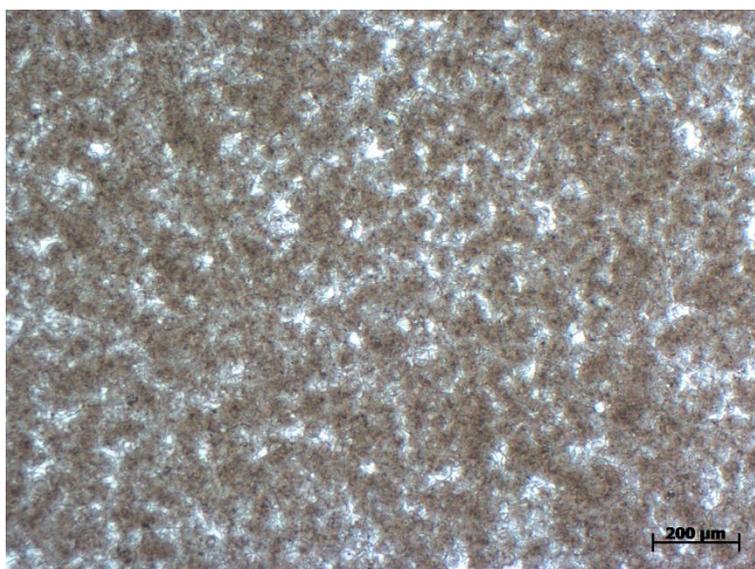


Figura 30 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 90°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol

Essas foram as melhores impressões por apresentarem uma distribuição mais homogênea da camada e não apenas gotículas como podemos observar na Figura 31, além de apresentar buracos menores e em menor quantidade.

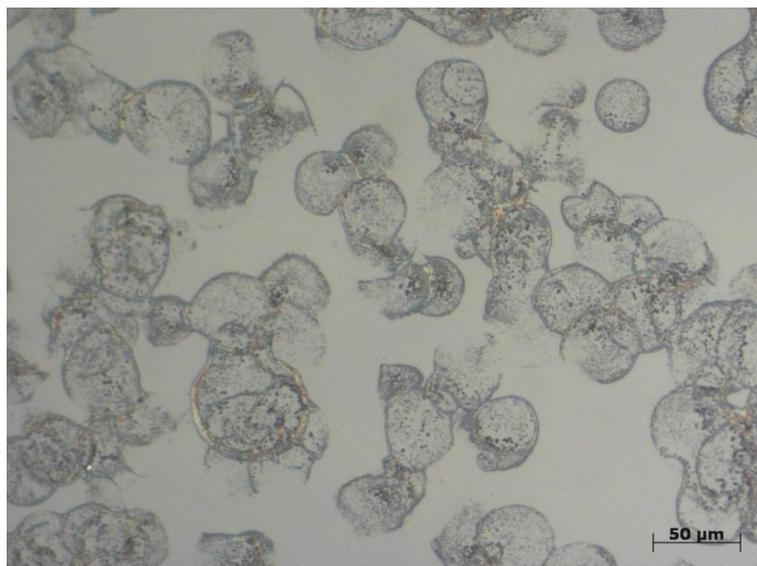


Figura 31 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 60°C e vazão de 0,1 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol

Com isso, foi realizado MEV para os exemplares nas condições citadas anteriormente, mais o exemplar de 70°C e vazão 0,3 ml/min para efeito de comparação. As imagens do MEV podem ser observadas no Anexo 2, onde tem-se a apresentação com esses resultados.

A partir das imagens do MEV, pode-se concluir que a impressão à temperatura de 80°C teve a melhor cobertura. Mas as outras impressões também tiveram resultados muito bons, com pequenos buracos, como tinham sido constatados nas imagens de microscópio.

Após realizar a impressão das nano partículas lavadas, também foi realizado a impressão das nano partículas não lavadas com 30% de etanol com energia de 4 W. As impressões foram realizadas nas seguintes condições:

Tabela 10 - Condições de impressão

Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)
30	0,2
40	0,1; 0,2
50	0,2; 0,3
60	0,1; 0,2; 0,3
70	0,1; 0,2; 0,3
80	0,1; 0,2; 0,3
90	0,2; 0,3
100	0,2

Também se pode observar que as temperaturas de 60°C a 90°C e vazão de 0,2 ml/min foram as melhores condições para a impressão. Tendo sido realizado um microscópio de força atômica (MFA) dos exemplares nas condições de 80°C com impressão na vazão 0,2 e 0,3 ml/min e 90°C com 0,2 ml/min, que também podem ser encontrados nos resultados no Anexo 2.

Além das imagens por MFA, também foram realizadas imagens com o microscópio de todos os exemplares.

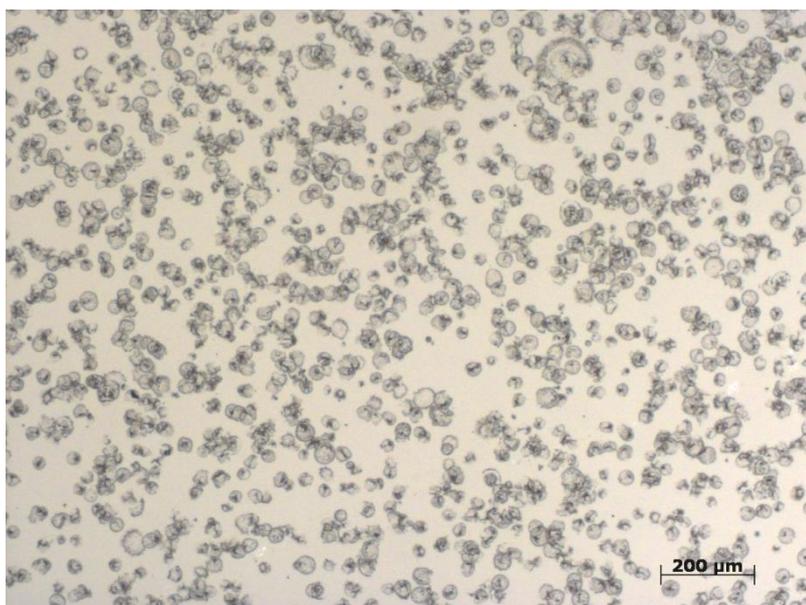


Figura 32 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 80°C e vazão de 0,1 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol

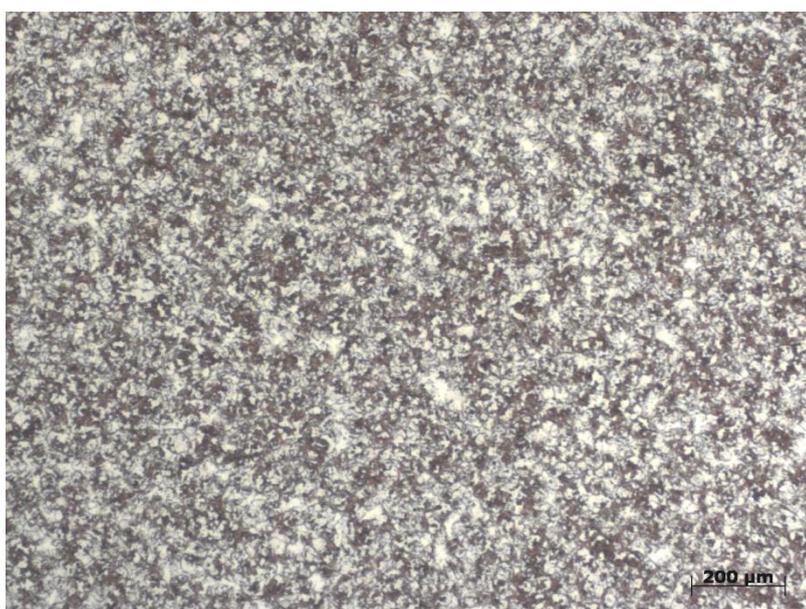


Figura 33 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 80°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol

Como é possível observar nas imagens acima, a impressão com vazão de 0,1 ml/min apresenta muitos espaços vazios, com uma irregularidade na distribuição das nano partículas. Já na impressão com vazão de 0,2 ml/min, pode-se observar uma melhor cobertura do exemplar pelas nano partículas de uma forma mais homogênea que a anterior, no entanto ainda é possível observar algumas imperfeições. A a seguir, que é uma ampliação da imagem anterior, pode melhor ilustrar este fenômeno:

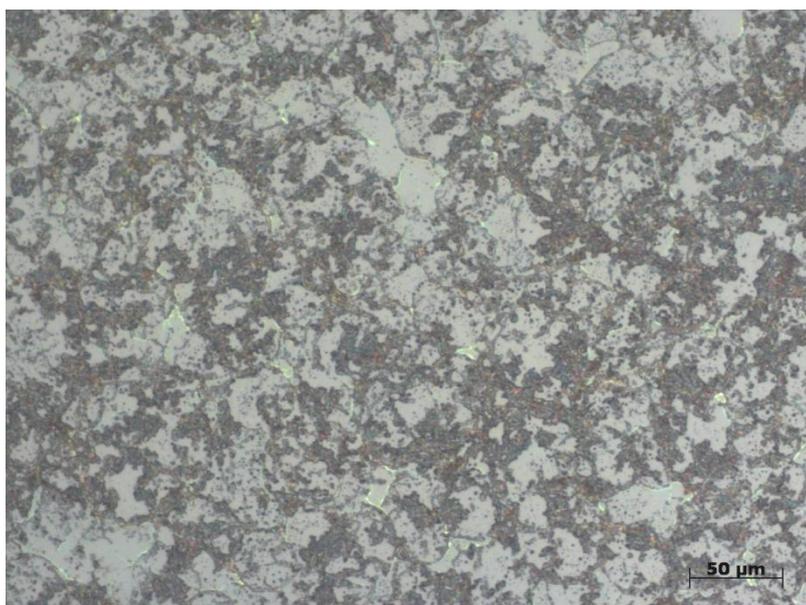


Figura 34 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 80°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 30% de etanol

Com os resultados obtidos com a impressão das duas soluções a diferentes temperaturas de prato e diferentes vazões, chegamos à conclusão que o resultado obtido ainda não estava dentro do esperado, não tendo sido apresentadas impressões com camadas totalmente homogêneas e devido à presença de buracos. Decidimos testar a impressão de uma solução com 70% de etanol com nano partículas não lavadas e 1% de componentes sólidos.

5.4.2 Impressão com solução com 70% etanol

Para a solução com 70% de etanol, foram impressas com vazão de 0,1 e 0,2 ml/min e com temperatura de prato de 60°C, 70°C, 89°C e 90°C, já que foram as melhores temperaturas para as impressões com 30% de etanol.

Primeiro, foi impresso os exemplares com uma energia de 2,5 W. Nessa impressão não houve a formação de um filme, a tinta impressa saía em forma de spray e gotejava sobre o substrato. Isso ocorreu devido a baixa energia empregada. Para a próxima impressão decidiu-se, então, utilizar a energia de 4 W.

Essa impressão com energia de 4 W apresentou resultados melhores, devida à formação de um filme no momento em que o spray encontra a superfície do substrato. Além disso, as impressões com vazão de 0,2 ml/min apresentaram camadas mais homogêneas.

Os melhores resultados foram:



Figura 35 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 60°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 70% de etanol

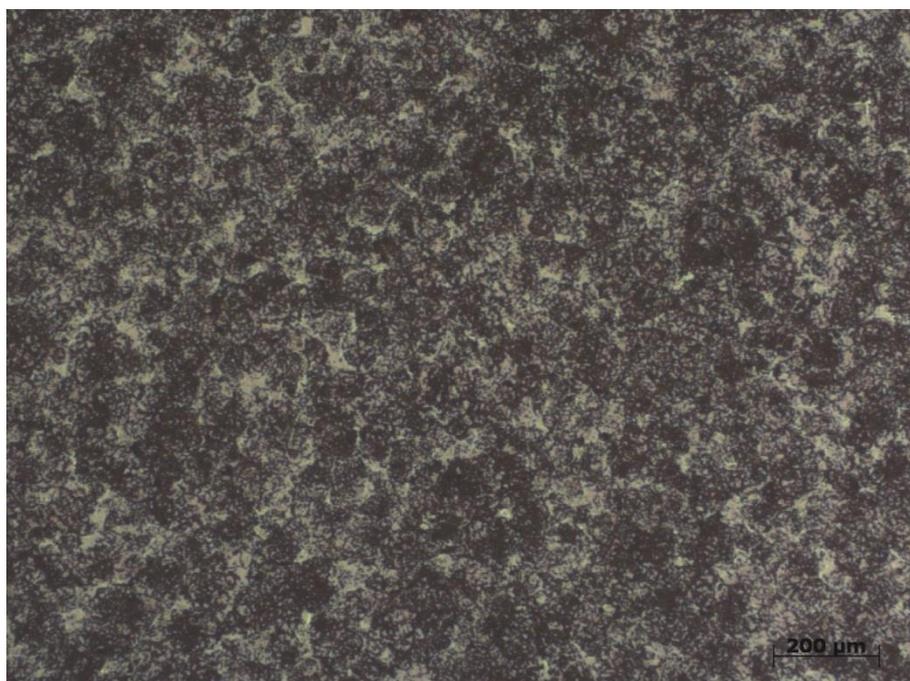


Figura 36 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 70°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 70% de etanol

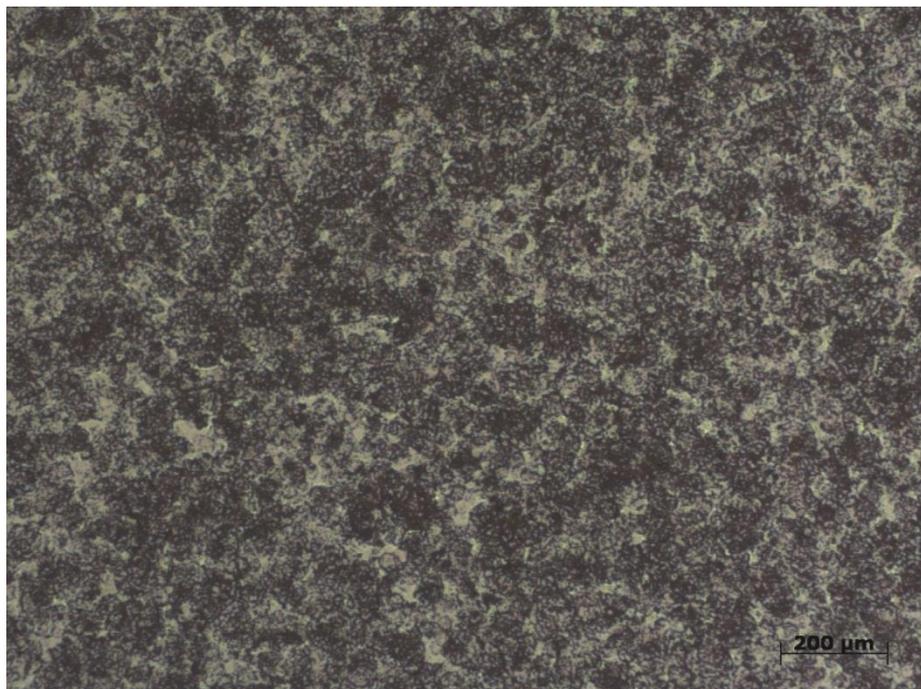


Figura 37 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 80°C e vazão de 0,2 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 70% de etanol

Pode-se comparar com a figura abaixo de uma impressão com vazão de 0,1 ml/min, que apresenta uma camada muito menos uniforme, com vazios aparentes.

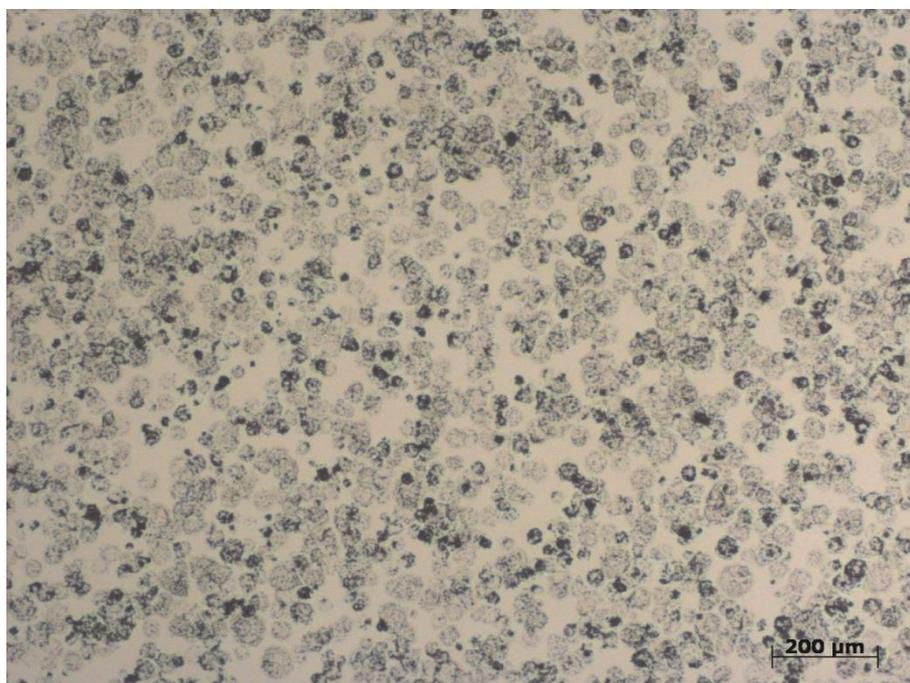


Figura 38 - Imagem de microscópio da impressão a temperatura de prato de 80°C e vazão de 0,1 ml/min de solução com nano partículas lavadas com 70% de etanol

Podem ser observadas no anexo 3 algumas imagens do MEV para as experiências com 30% e 70% etanol.

A partir dos resultados obtidos anteriormente, chegamos à conclusão que estamos no caminho certo. As próximas impressões serão com energia de 4W, usaremos as duas soluções, as temperaturas de prato serão variadas entre 60°C e 90°C e usaremos algumas vazões para impressão.

Para esse passo, iniciaremos a impressão de múltiplas camadas. Que permitirá o preenchimento dos vazios encontrados nas impressões até o momento.

5.5 Impressão com multiplas camadas

Como a solução com nano partículas lavadas e não lavadas não apresentou muita diferença nos resultados, resolveu-se utilizar as nano partículas não lavadas. Todas as impressões foram feitas com energia de 4W.

Primeiramente, imprimiu-se a solução de 30% etanol, nas temperaturas de prato de 60°C, 70°C 80°C e 90°C, com vazões de 0,1 e 0,2 ml/min e com 1, 2, 3, 4 e 5 camadas. Posteriormente, imprimiram-se as mesmas condições com a solução de 70% etanol.

Com essas impressões, foram feitas imagens no microscópio ótico para identificar quais eram as melhores impressões para que fosse realizadas imagens no MEV. Essas imagens se encontram no anexo 3.

Com as imagens, pode-se concluir que a melhor vazão de impressão foi de 0,2 ml/min. A melhor solução de nano partículas foi a de 70% etanol. E não foi notada muita diferença entre as impressões com diferentes temperaturas.

Além disso, os exemplares com 3, 5 e 10 passagens apresentaram imagens com um bom preenchimento das camadas, sendo observado quase nenhum vazio.

A partir desses resultados, decidiu-se medir a espessura das camadas a fim de avaliar a influência das condições de impressão neste parâmetro.

6 Estudo da espessura da camada

Primeiramente, foi realizado um estudo da espessura do filme impresso nos substratos, utilizando-se o aparelho Dektak, das placas que já haviam sido impressas.

Para essa medição foi feito um rico com um palito que madeira que retirava parte das nano partículas impressas da superfície do substrato. Assim podíamos comparar a altura da parte sem partículas com a altura da camada, achando um delta da espessura da camada.

O dektak escaneava uma linha dentro do substrato, mostrando as variações de altura. A parte que não continha nano partículas foi considerada como o zero e o próprio programa tirava uma média de altura da parte que continha nano partículas.

Para cada condição de impressão fizemos 3 medidas em diferentes regiões do substrato, tentando contemplar todas as possíveis variações de altura, achando assim um valor médio da espessura que fosse mais próximo do real, minimizando os erros.

Abaixo temos os resultados dessa primeira medição:

Tabela 11 - Resultados da medição da espessura da camada impressa com solução de 30% etanol

Solução com 30% Etanol			
Condição	Esquerda (nm)	Centro (nm)	Direita (nm)
60°C - 0,1ml/min - 1 pass	349,57	189,97	292,6
60°C - 0,1ml/min - 5 pass	417,83	375,83	347,38
60°C - 0,1ml/min - 10 pass	578,24	609,47	570,38
60°C - 0,2ml/min - 1 pass	409,76	388,46	367,89
60°C - 0,2ml/min - 5 pass	1052,58	1281,45	1105,92
60°C - 0,2ml/min - 10 pass	2181,91	2528,68	2553,29
90°C - 0,1ml/min - 1 pass	614,64	420,32	411,82
90°C - 0,1ml/min - 5 pass	1388,75	1218,97	1109,98
90°C - 0,1ml/min - 10 pass	1935,73	1858,06	1503,42
90°C - 0,2ml/min - 1 pass	379,76	431,98	468,5
90°C - 0,2ml/min - 5 pass	1165,22	1328,92	1146,68
90°C - 0,2ml/min - 10 pass	2882,5	2402,12	2282,65

Tabela 12 - Resultado da medição da espessura da camada impressa com solução de 70% etanol

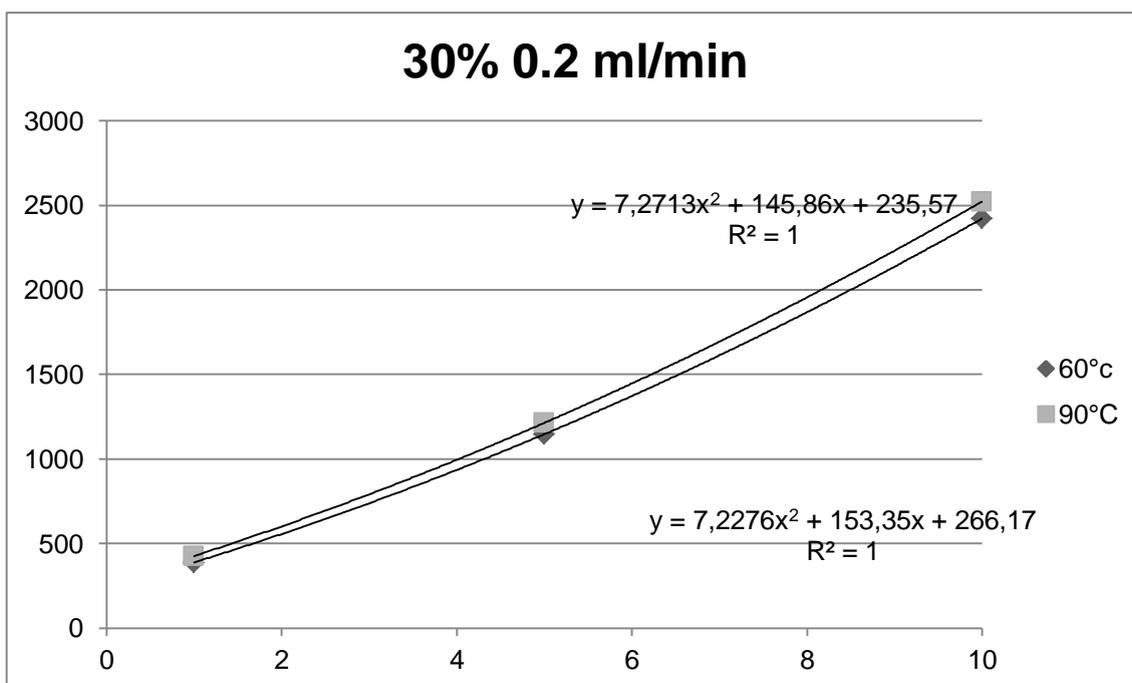
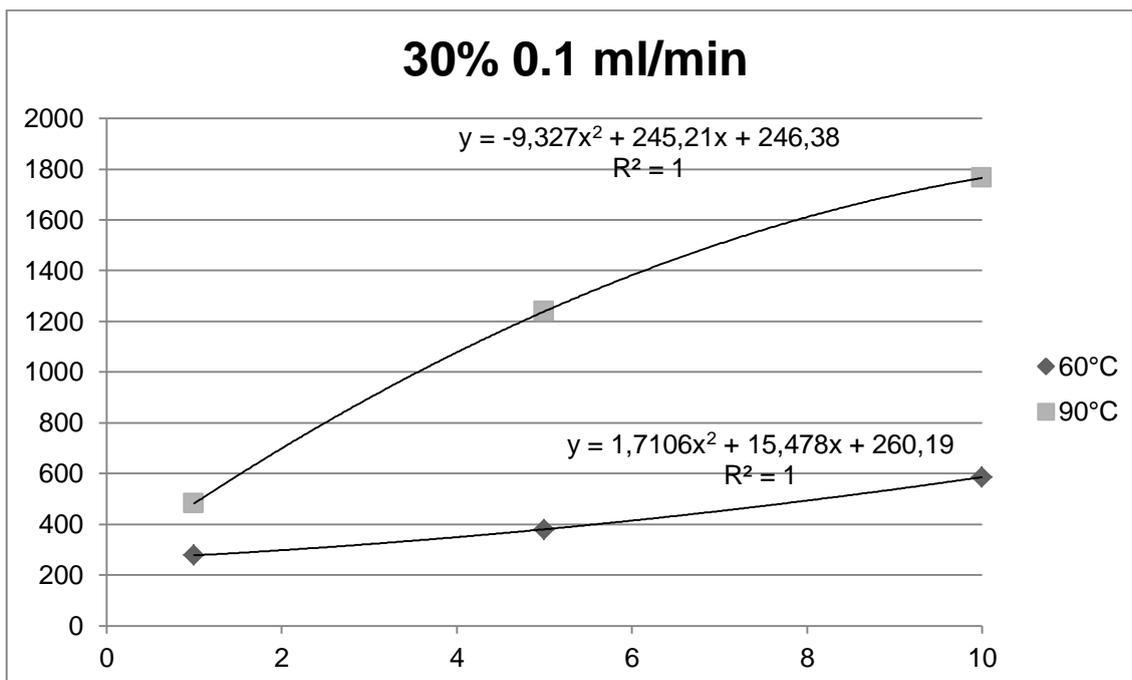
Solução com 70% Etanol			
Condição	Esquerda (nm)	Centro (nm)	Direita (nm)
60°C - 0,1ml/min - 1 pass	208,92	281,74	227,68
60°C - 0,1ml/min - 5 pass	497,63	423,12	500,26
60°C - 0,1ml/min - 10 pass	1323,96	1248,12	1110,48
60°C - 0,2ml/min - 1 pass	409,2	358,06	371,71
60°C - 0,2ml/min - 5 pass	1422,72	1525,71	1681,63
60°C - 0,2ml/min - 10 pass	2298,85	2211,46	2776,23
90°C - 0,1ml/min - 1 pass	88,1	68,83	53,04
90°C - 0,1ml/min - 5 pass	374,11	398,17	420,6
90°C - 0,1ml/min - 10 pass	771,53	704,06	733,11
90°C - 0,2ml/min - 1 pass	520,16	464,09	554,94
90°C - 0,2ml/min - 5 pass	1292,3	1250,32	1253,76
90°C - 0,2ml/min - 10 pass	2635,22	2590	2632,03

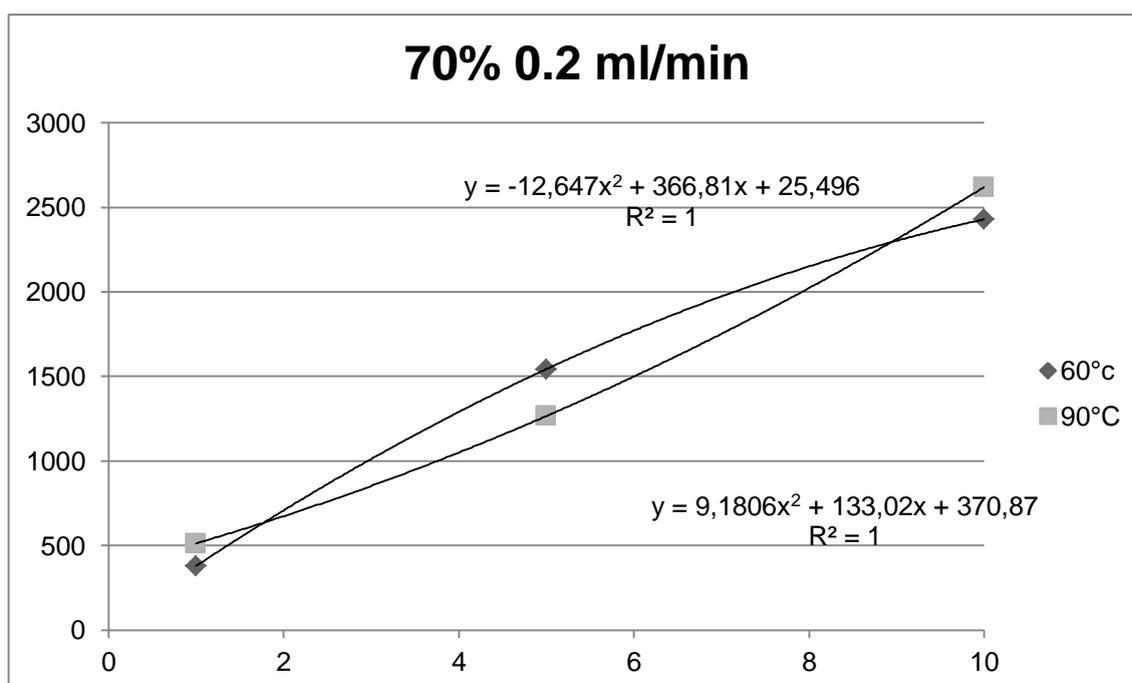
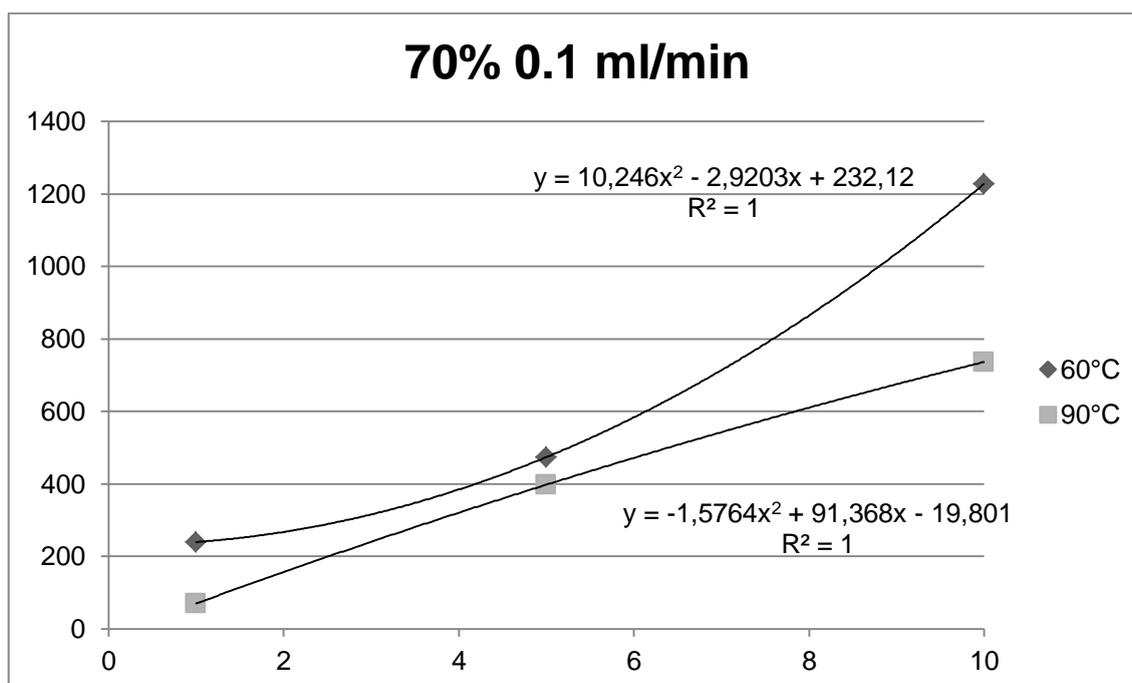
Com esses resultados fizemos uma media dos resultados:

Tabela 13 - Média das medidas das espessuras

Condição	30% etanol (nm)	70% etanol (nm)
60°C - 0,1ml/min - 1 pass	277,38	239,45
60°C - 0,1ml/min - 5 pass	380,35	473,67
60°C - 0,1ml/min - 10 pass	586,03	1227,52
60°C - 0,2ml/min - 1 pass	388,70	379,66
60°C - 0,2ml/min - 5 pass	1146,65	1543,35
60°C - 0,2ml/min - 10 pass	2421,29	2428,85
90°C - 0,1ml/min - 1 pass	482,26	69,99
90°C - 0,1ml/min - 5 pass	1239,23	397,63
90°C - 0,1ml/min - 10 pass	1765,74	736,23
90°C - 0,2ml/min - 1 pass	426,75	513,06
90°C - 0,2ml/min - 5 pass	1213,61	1265,46
90°C - 0,2ml/min - 10 pass	2522,42	2619,08

A partir dos resultados, fizemos alguns gráficos para analisar o comportamento da espessura em relação a variação do numero de camadas e temperatura.





Com esses resultados chegou-se a conclusão que não havia um padrão que o erro nas medições estava muito grande e que deveríamos fazer um estudo mais aprofundado com mais condições impressão.

Então foi impresso, com as soluções contendo 30% e 70% etanol, nas condições de temperatura de prato de 60°C, 70°C, 80°C e 90°C e com 1,2,3,5 e 10 camadas impressas. Para essa impressão, colocou-se uma fita em metade do substrato pra que ficasse sem as camadas nesta parte, para que facilitasse a

medição no Dektak. Pois, com a retirada da fita teríamos a parte sem nano partículas, não sendo necessário fazer o risco.

Para medir a espessura desses novos exemplares, foram feitas 3 medidas em locais diferentes, como na primeira medição, para considerar uma média com menos erros.

6.1 Impressão com solução de 30% etanol

Resultados:

Tabela 14 - Espessura - solução 30% etanol, 60°C

Condição				Dados	Condição		Dados
Etanol %	Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)
30%	60	0.1	1	203,28	0.2	1	388,70
30%	60	0.1	2	256,84	0.2	2	588,63
30%	60	0.1	3	322,17	0.2	3	920,79
30%	60	0.1	5	445,36	0.2	5	1146,65
30%	60	0.1	10	534,98	0.2	10	2421,29

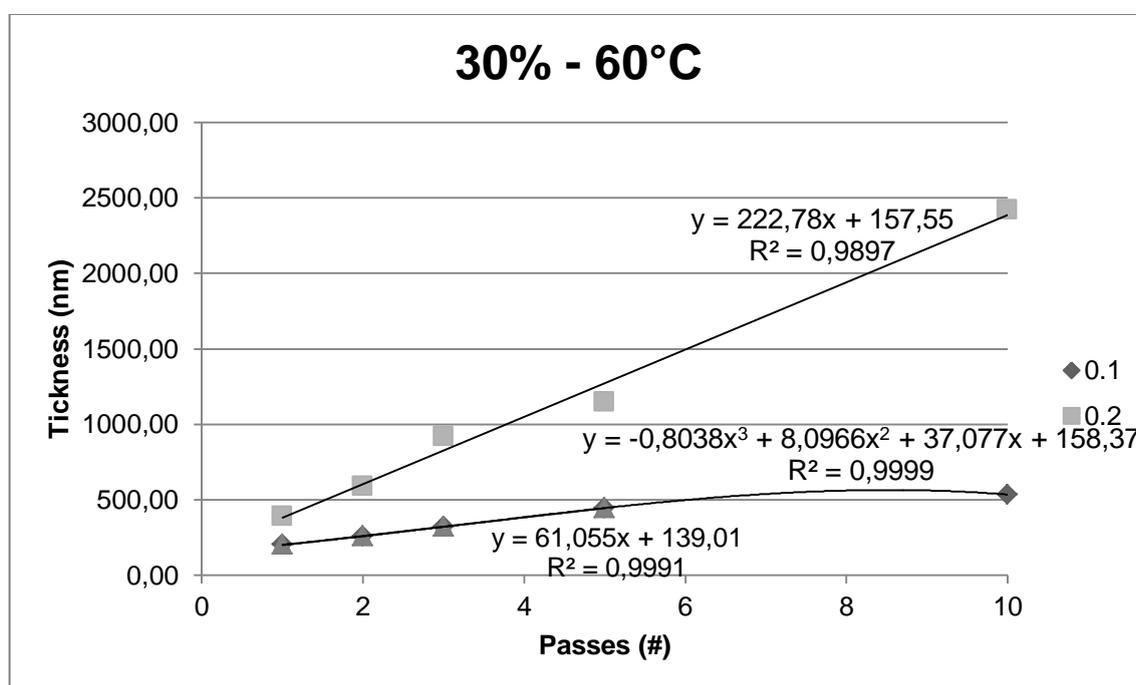


Tabela 15 - Espessura - solução 30% etanol, 70°C

Condição				Dados	Condição		Dados
Etanol %	Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)
30%	70	0.1	1	270,32	0.2	1	479,01
30%	70	0.1	2	292,97	0.2	2	596,27
30%	70	0.1	3	290,92	0.2	3	1038,25
30%	70	0.1	5	477,75	0.2	5	858,58
30%	70	0.1	10	860,58	0.2	10	1819,87

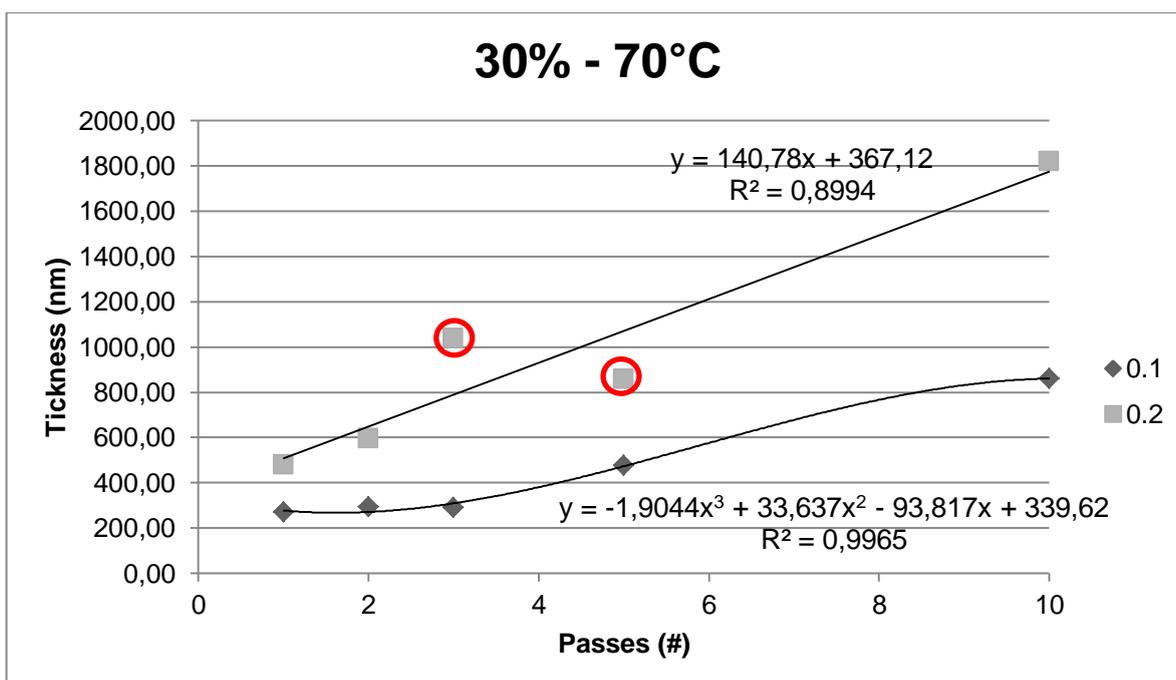


Tabela 16 - Espessura - solução 30% etanol, 80°C

Condição				Dados	Condição		Dados
Etanol %	Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)
30%	80	0.1	1	25,10	0.2	1	368,05
30%	80	0.1	2	89,85	0.2	2	536,09
30%	80	0.1	3	235,48	0.2	3	718,47
30%	80	0.1	5	392,90	0.2	5	989,89
30%	80	0.1	10	449,82	0.2	10	1643,41

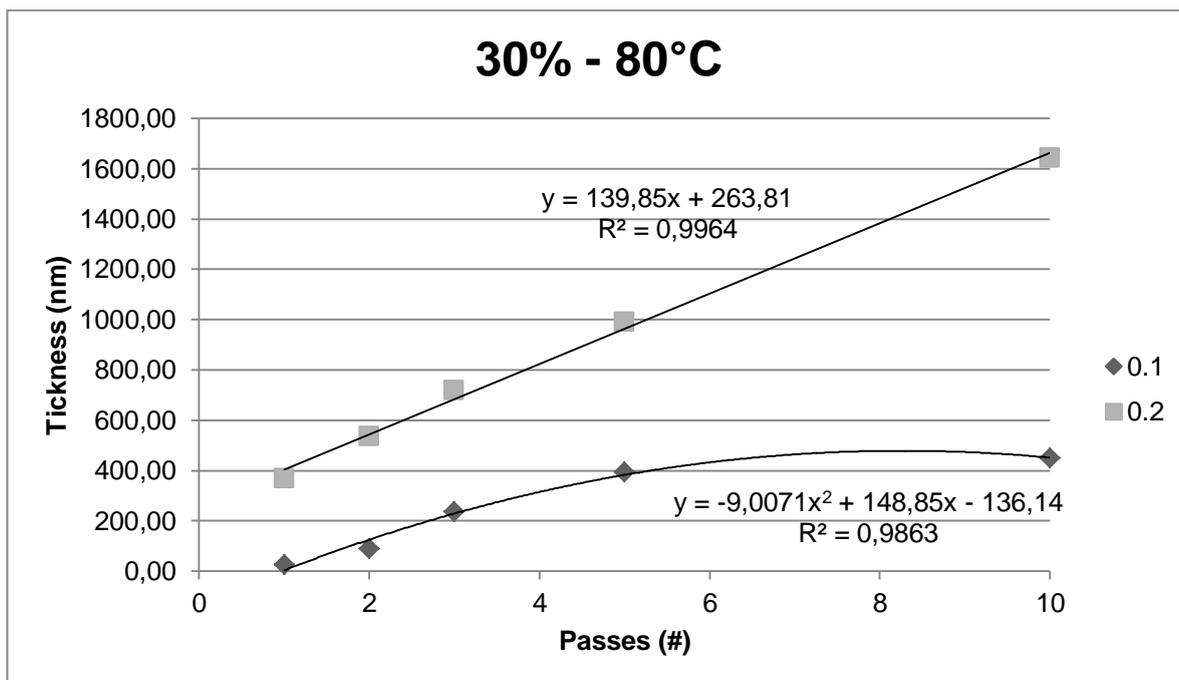
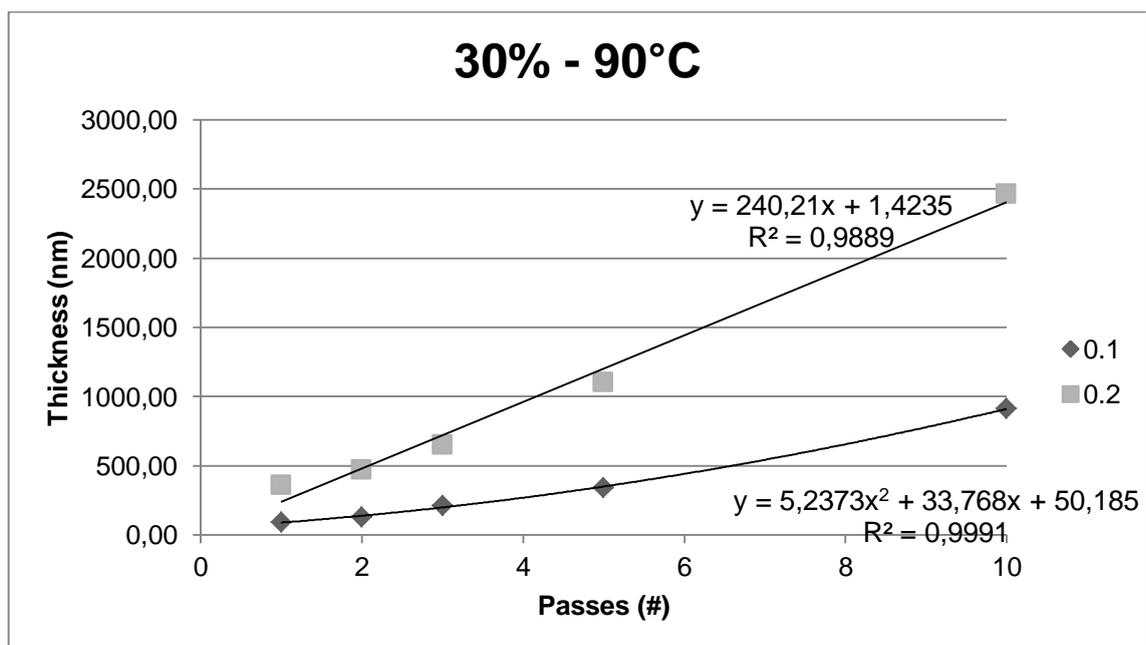


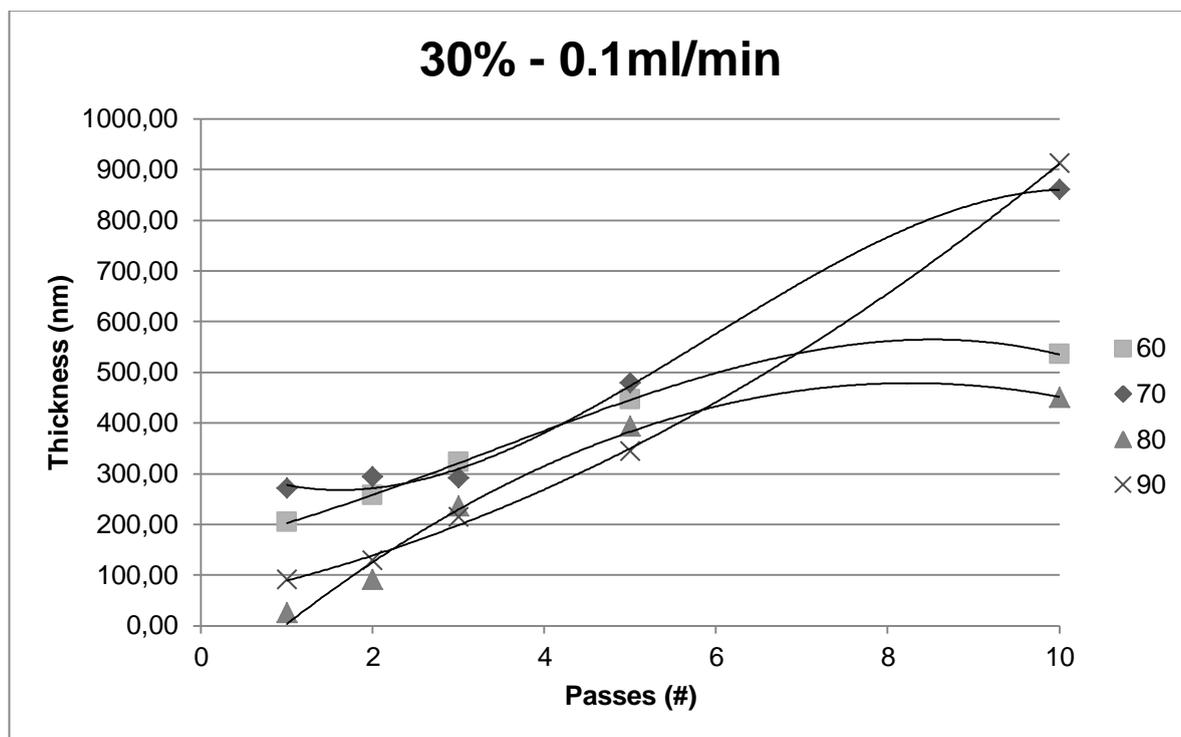
Tabela 17 - Espessura - solução 30% etanol, 90°C

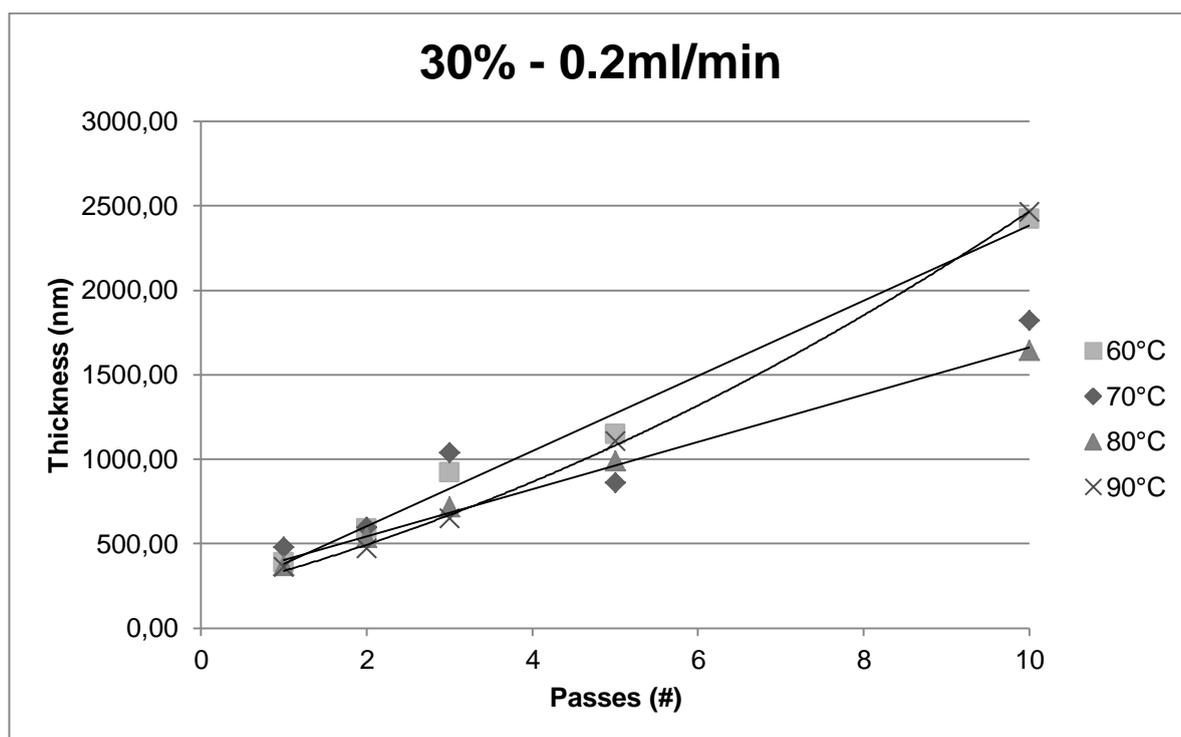
Condição				Dados	Condição		Dados
Etanol %	Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)
30%	90	0.1	1	90,58	0.2	1	362,40
30%	90	0.1	2	127,79	0.2	2	469,94
30%	90	0.1	3	213,70	0.2	3	649,59
30%	90	0.1	5	343,76	0.2	5	1105,57
30%	90	0.1	10	912,21	0.2	10	2464,01



As impressões com vazão de 0,1 ml/min têm um crescimento de espessura mais desacelerado, com exceção do 90°C. A interpretação para isso se deve ao preenchimento dos vazios das camadas antecessoras. Como a vazão da solução é menor, menos nano partículas se encontram na superfície, deixando mais espaços vazios, permitindo que a próxima camada se aloje nos espaços remanescentes da anterior.

Já as impressões com vazão de 0,2 ml/min têm um comportamento mais linear. Isso pode significar que as camadas estão sendo sobrepostas, sem muitos espaços vazios, fazendo com que tenha um crescimento de espessura mais linear.





Nesses gráficos é notável que, para a espessura, a temperatura de prato não é um fator que traz muitas mudanças, principalmente para a vazão de 0,2 ml/min. As divergências na vazão de 0,1 ml/ml devem ser pelo mau preenchimento dos espaços vazios e também pela barra de erro ser muito grande.

6.2 Impressão com solução de 70% etanol

Tabela 18 - Espessura - solução 70% etanol, 60°C

Condição				Dados	Condição		Dados
Etanol %	Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)
70%	60	0.1	1	109,38	0.2	1	379,66
70%	60	0.1	2	262,45	0.2	2	775,66
70%	60	0.1	3	342,04	0.2	3	1028,55
70%	60	0.1	5	443,81	0.2	5	1592,23
70%	60	0.1	10	781,23	0.2	10	2823,41

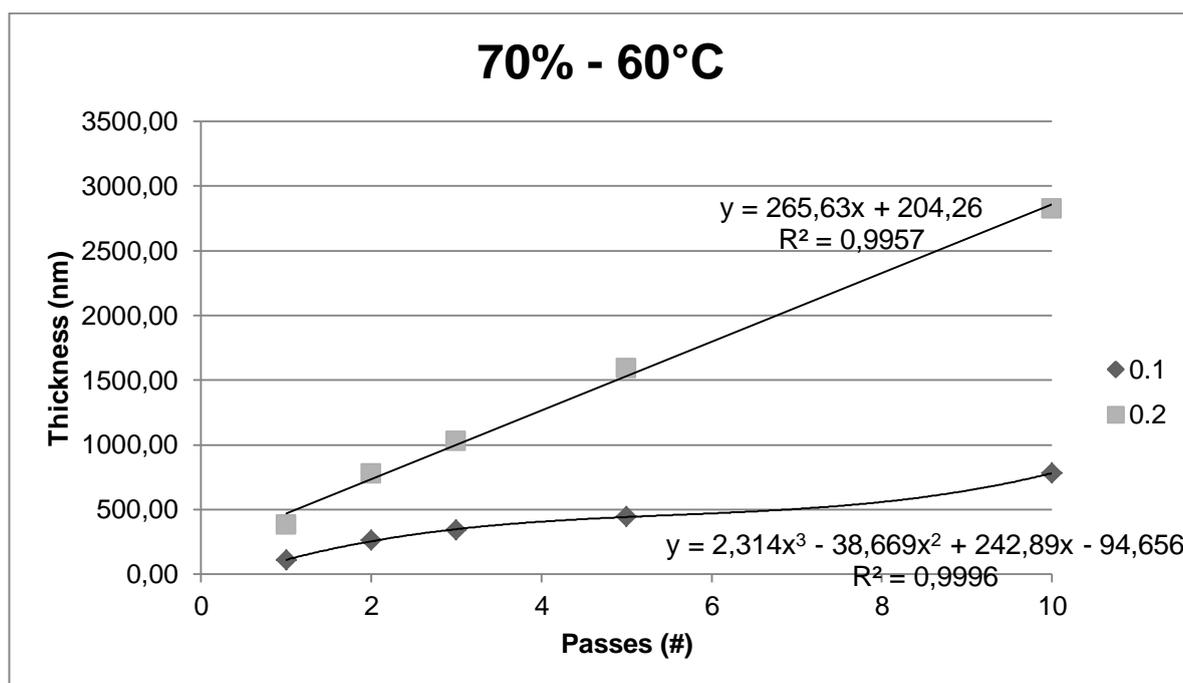


Tabela 19 - Espessura - solução 70% etanol, 70°C

Condição				Dados	Condição		Dados
Etanol %	Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)
70%	70	0.1	1	240,06	0.2	1	511,90
70%	70	0.1	2	456,69	0.2	2	790,79
70%	70	0.1	3	504,26	0.2	3	929,96
70%	70	0.1	5	628,48	0.2	5	1394,69
70%	70	0.1	10	831,33	0.2	10	2780,37

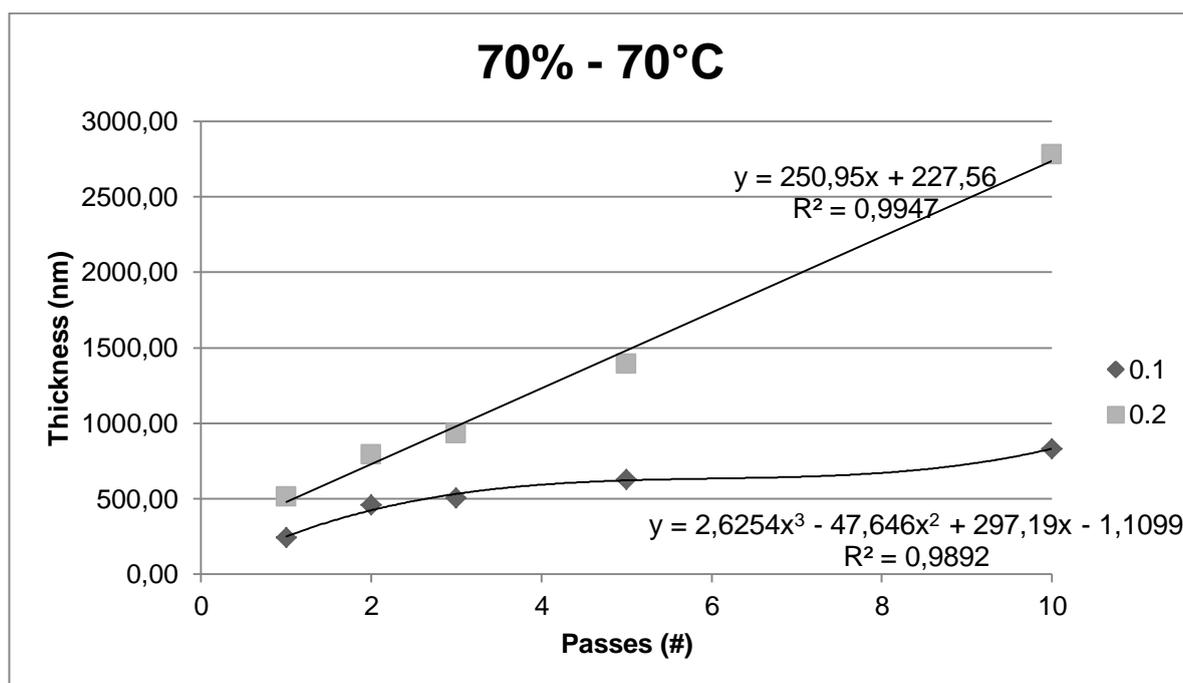


Tabela 20 - Espessura - solução 70% etanol, 80°C

Condição				Dados	Condição		Dados
Etanol %	Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)
70%	80	0.1	1	371,92	0.2	1	578,96
70%	80	0.1	2	407,84	0.2	2	763,95
70%	80	0.1	3	416,90	0.2	3	869,00
70%	80	0.1	5	420,19	0.2	5	1449,87
70%	80	0.1	10	800,99	0.2	10	2367,60

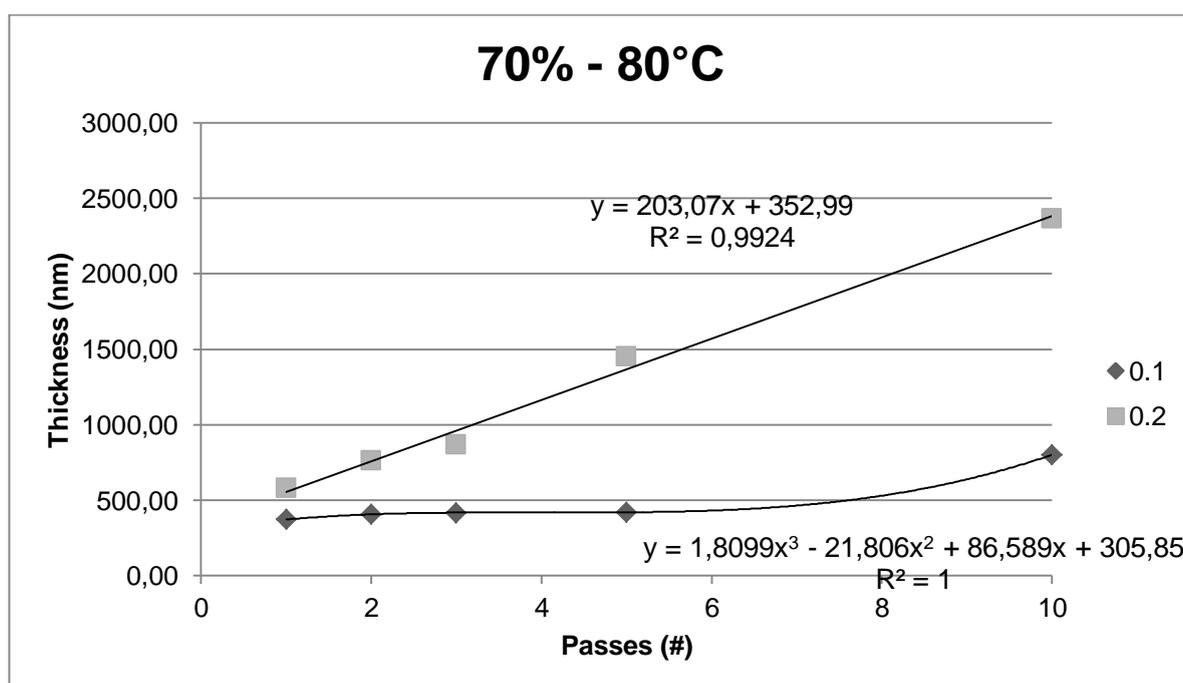
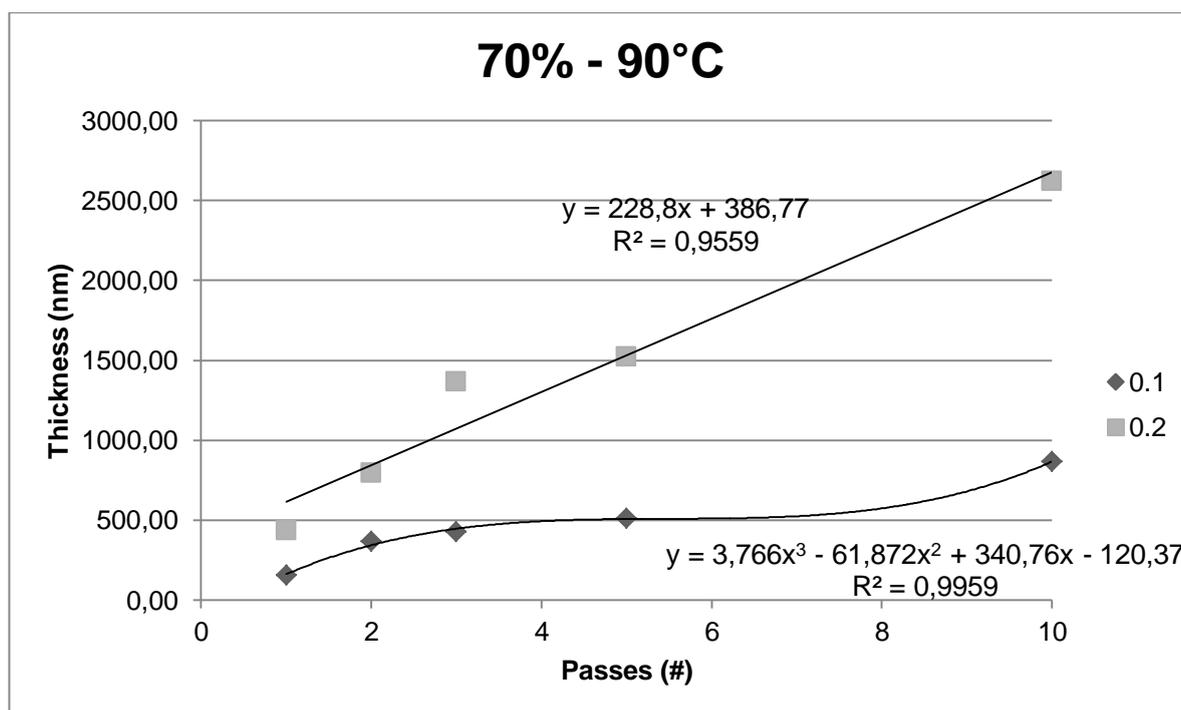


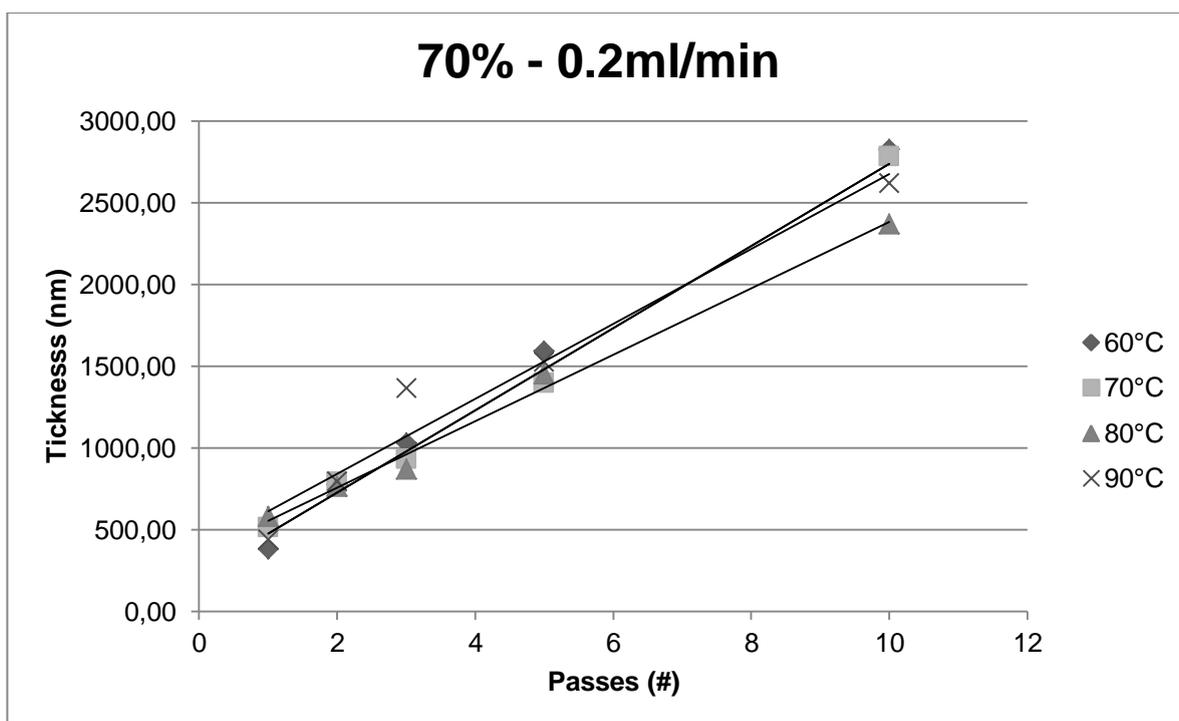
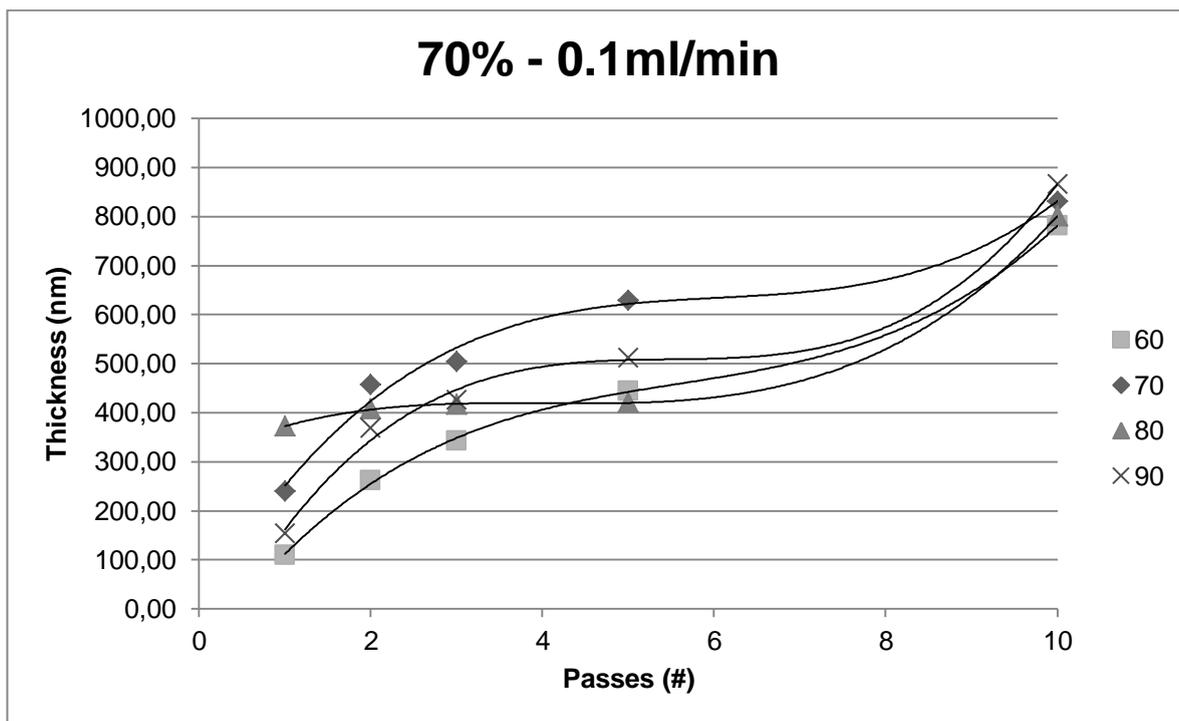
Tabela 21 - Espessura - solução 70% etanol, 90°C

Condição				Dados	Condição		Dados
Etanol %	Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)	Vazão (ml/min)	número passagens	Média (nm)
70%	90	0.1	1	154,17	0.2	1	437,37
70%	90	0.1	2	368,15	0.2	2	794,46
70%	90	0.1	3	425,87	0.2	3	1365,20
70%	90	0.1	5	512,27	0.2	5	1522,51
70%	90	0.1	10	865,88	0.2	10	2619,08



Para a vazão de 0,2 ml/min, as curvas apresentam o mesmo comportamento que a solução de 30%. Já as curvas de 0,1 ml/min sofrem uma desaceleração e depois voltam a acelerar o crescimento da espessura com 10 passagens.

Isso ocorre devido ao maior percentual de etanol na solução, fazendo com que as nano partículas tenham mais mobilidade para se alocar nos vazios nas camadas base, levando ao crescimento não muito grande da espessura.



Como ocorre com a solução de 30% etanol, para 70% etanol, a temperatura de prato não é um fator que influencie o resultado.

6.3 Conclusão

Como a temperatura de prato não é um fator determinante, foi decidido para os próximos experimentos utilizar apenas uma temperatura (70°C).

Além disso, como temos comportamentos diferentes para as camadas impressas com solução de 30% e 70% de etanol, serão realizadas impressões com uma camada base da solução de 30% etanol (com 1% de componentes sólidos) com 5 camadas e vazão de 0,1 ml/min; e as camadas subsequentes serão feitas com solução de 50% e 70% etanol (1% de componentes sólidos) com vazão de 0,1 ml/min e 1, 2, 3, 4 e 5 camadas.

Com esses exemplares impressos, serão realizadas imagens no MEV para avaliar se os vazios estão sendo preenchidos.

7 Experiência com impressão de uma camada base e camadas subsequentes distintas

Como dito anteriormente, foram feitas mais algumas impressões e posteriormente as imagens no MEV que se encontram a seguir.

Camada base:

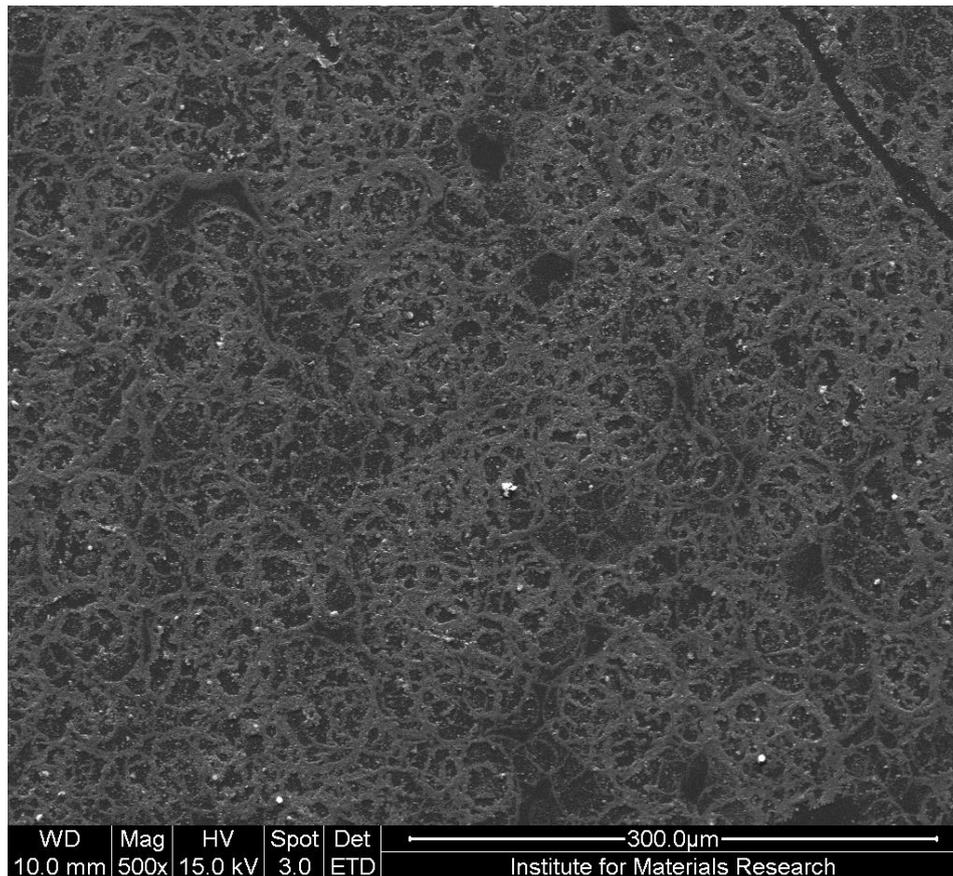


Figura 39 – MEV Camada base: sol. 30% etanol, 70°C e 0,1 ml/min (5 passagens)

A camada base apresenta os vazios já esperados, que serão preenchidos pelas camadas posteriores.

Melhores resultados:

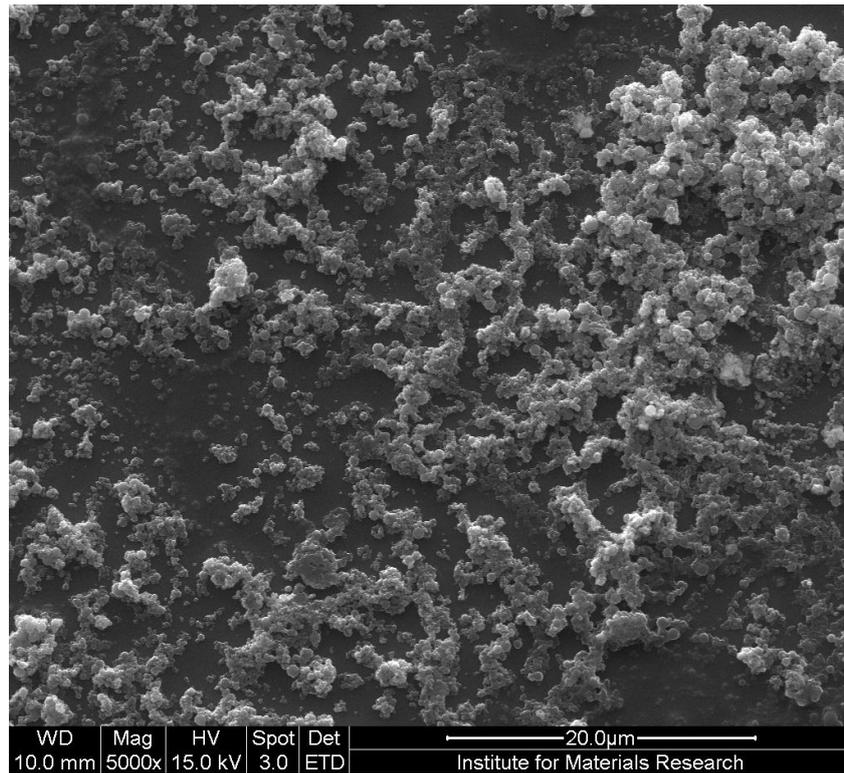


Figura 40 - MEV Base + 5x 0,1 ml/min e 50% etanol

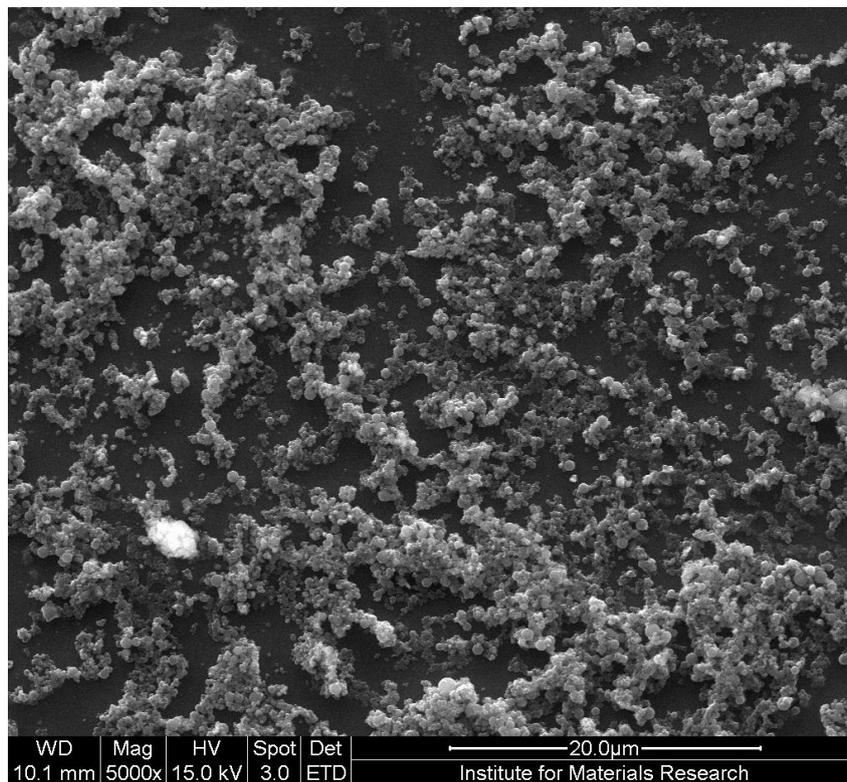


Figura 41 - MEV Base + 5x 0,1 ml/min e 70% etanol

Com esses resultados, conclui-se parcialmente que ainda não se chegou na condição perfeita de impressão.

Contudo, a ideia de camada base seguida de outras camadas é uma boa solução para o preenchimento dos vazios, pois com uma cada base fixa com bastante vazios, torna-se possibilitada a entrada das próximas camadas. Provavelmente, com a impressão das camadas subsequentes com uma vazão de 0,2, teríamos uma maior mobilidade das partículas, permitindo que os vazios sejam melhores preenchidos.

Este estudo está sendo levantado por outra aluna da Escola Politécnica, na Universidade de Hasselt.

8 Conclusão

Este é um estudo muito importante por ter utilidade na impressão de células solares que tem sido uma forma sustentável de produzir energia elétrica, que é indispensável no mundo de hoje.

No início do estudo, as impressões não estavam dentro de esperado, no entanto, no decorrer dos experimentos, chegamos a resultados muito bons, conseguindo camadas muito próximas da homogeneidade com poucos espaços vazios.

Se a pesquisa tivesse continuado por mais alguns dias, poderíamos ter apresentado um resultado final mais detalhado, contudo fizemos nossas sugestões.

Para uma próxima etapa, é interessante fazer a impressão como foi feita na última sessão, mas substituindo a impressão das camadas subsequentes por uma impressão com vazão de 0,2 ml/min, pois verificou-se que com mais líquido sendo injetado na superfície irregular, maior seria a probabilidade de os vazios serem preenchidos.

Além disso, se poderia trabalhar também com o percentual de partículas sólidas presentes na solução. Uma das possibilidades levantada pela professora Anitha, foi a utilização de soluções com 0,5% ou 0,75% de componentes sólidos para uma próxima etapa.

Conclui-se, pois, que o objetivo deste trabalho foi atingido.

9 Bibliografia

[1] www.uhasselt.be/UH/general/Mission_statement.html

[2] www.uhasselt.be/UH/general/history

[3] www.uhasselt.be/UH/IMO/About-IMO-IMOMEK/Preface.html

[4] Shlomo Magdassi, Michael Grouchko and Alexander Kamyshny; Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability; 2010

[5] A. Sarkar, T. Mukherjee, and S. Kapoor; PVP-Stabilized Copper Nanoparticles: A Reusable Catalyst for “Click” Reaction between Terminal Alkynes and Azides in Nonaqueous Solvents; 2008

[6] Norman A Luechinger, Evagelos K Athanassiou and Wendelin J Stark; Graphene- stabilized copper nanoparticles as an air-stable substitute for silver and gold in low- cost ink-jet printable electronics; 2008

[7] Grzegorz Garzel, Jolanta Janczak-Rusch, Leszek Zabdyr; Reassessment of the Ag–Cu phase diagram for nanosystems including particle size and shape effect; 2012

[8] Pierre-Yves Silvert, Ronaldo Herrera-Urbina and Kamar Tekaia-Elhsissena; Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process Part 2. — Mechanism of particle formation; 1997

[9] Youngil Lee, Jun-rak Choi, Kwi Jong Lee, Nathan E Stott and Donghoon Kim; Large- scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics; 2008

[10] Byoungyoon Lee, Yoonhyun Kim, Seungnam Yang, Inbum Jeong, Jooho Moon; A low-cure-temperature copper nano ink for highly conductive printed electrodes; 2009

- [11] Shaowei Cen* and Jennifer M. Sommers; Alkanethiolate-Protected Copper Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Solid-State Morphological Evolution; 2001
- [12] Seok-In Na, Byung-Kwan Yu, Seok-Soon Kim, Doojin Vak, Tae-Soo Kim, Jun-Seok Yeo, Dong-Yu Kim; Fully spray-coated ITO-free organic solar cells for low-cost power generation; 2010
- [13] Claudio Girotto, Barry P. Rand, Soeren Steudel, Jan Genoe, Paul Heremans; Nanoparticle-based, spray-coated silver top contacts for efficient polymer solar cells; 2009
- [14] Claudio Girotto, Barry P. Rand, Jan Genoe, Paul Heremans; Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells; 2009
- [15] Frederik C. Krebs; Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating technique; 2009
- [16] Jonas Weickert, Haiyan Sun, Claudia Palumbiny, Holger Christian Hesse, Lukas Schmidt-Mende; Spray-deposited PEDOT:PSS for inverted organic solar cells; 2010
- [17] Steven K. Hau, Hin-Lap Yip, Kirsty Leong, Alex K.-Y. Jen; Spraycoating of silver nanoparticle electrodes for inverted polymer solar cells; 2009
- [18] Yong-Jin Kang, Kyounga Lim, Sunghoon Jung, Do-Geun Kim, Jong-Kuk Kim, Chang-Su Kim, Soo H. Kim, Jae-Wook Kang; Spray-coated ZnO electron transport layer for air-stable inverted organic solar cells; 2012
- [19] K. Xerxes Steirer, Matthew O. Reese, Benjamin L. Rupert, Nikos Kopidakis, Dana C. Olson, Reuben T. Collins, David S. Ginley; Ultrasonic spray deposition for production of organic solar cells; 2009
- [20] Thomas R. Andersen, Thue T. Larsen-Olsen, Birgitta Andreasen, Arvid P. L. Böttiger, Jon E. Carle, Martin Helgesen, Eva Bundgaard, Kion Norrman, Jens W. Andreasen, Mikkel Jørgensen, and Frederik C. Krebs; Aqueous

Processing of Low-Band- Gap Polymer Solar Cells Using Roll-to-Roll Methods;
2011

[21] THOMAS KIETZKE, DIETER NEHER, KATHARINA LANDFESTER,
RIVELINO MONTENEGRO, ROLAND GÜNTNER AND ULLRICH SCHERF;
Novel approaches to polymer blends based on polymer nanoparticles; 2003

[22] Thue T. Larsen-Olsen, Birgitta Andreassen, Thomas R. Andersen, Arvid P. L.
Böttiger, Eva Bundgaard, Kion Norrman, Jens W. Andreassen, Mikkel
Jørgensen, Frederik C. Krebs; Simultaneous multilayer formation of the
polymer solar cell stack using roll-to- roll double slot-die coating from water;
2012

[23] Andrew Stapleton, Bem Vaughan, Bofei Xue, Elisa Sesa, Kerry Burke,
Xiaojing Zhou, Glenn Bryant, Oliver Werzer, Andrew Nelson, A. L. David
Kilcoyne, Lars Thomsen, Erica Wanless, Warwick Belcher, Paul Dastoor;
A multilayered approach to polyfluorene water-based organic photovoltaics;
2012

[24] A Practical Guide to SPM (Scanning Probe Microscopy) – Veeco Instruments
Inc.