

## Filmes finos condutivos de nanotubos de carbono com nanofios de prata

## Conductive thin films of carbon nanotubes with silver nanowires

**Thiago Ismael Torrano do Amaral Mello**

[thiagotamello@hotmail.com](mailto:thiagotamello@hotmail.com)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

**Carlos Eduardo Cava**

[Carloscava@utfpr.edu.br](mailto:Carloscava@utfpr.edu.br)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

### RESUMO

Neste trabalho foi estudado a deposição por gotejamento de filmes finos com materiais condutores em tamanho nanométrico com o objetivo de encontrar uma razão ótima de nanofios de prata, que são fios de prata com uma alta razão de aspecto em tamanho nanométrico, e de nanotubos de carbono um alótropo do carbono, condutor e em formato tubular com diâmetro em nanômetros. Variou-se a concentração de nanofios de prata nos filmes depositados de 10% até 100% no volume total. A resistência de folha dos filmes obtidos foi medida e a condutividade calculada a partir da resistência de folha e espessura. Foi realizado um tratamento químico com vapor de ácido clorídrico para melhorar a conexão dos nanofios de prata. O tratamento demonstrou-se efetivo aumentando a condutividade de todas as concentrações a partir de 0%. Os filmes obtidos, com e sem tratamento químico, não demonstraram uma redução na resistência de folha. Entretanto demonstraram um aumento na condutividade em concentrações de 10% e 20%, e com tratamento químico nas concentrações de 10%,20%,30%,40%,70%,80%,90% e 100% observou-se um aumento na condutividade. O maior valor obtido de condutividade foi com 70% com 6,95 S/cm. Este valor de condutividade está ligado a formação de ilhas de agregados dos materiais reduzindo a dispersão no filme.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanotubos de carbono. Nanofios de prata. Filmes finos.

### ABSTRACT

In this work the casting deposition of thin films with conductive materials in nanometric size was studied in order to find an optimum ratio of silver nanowires and carbon nanotubes. The concentration of silver nanowires in the deposited films was varied from 10% to 100% in the total volume. The sheet strength of the films obtained was measured and the conductivity calculated from the sheet strength and thickness. A chemical treatment with hydrochloric acid vapor was performed to improve the connection of silver nanowires. The treatment was effective, increasing the conductivity of all concentrations from 0%. The films obtained, with and without chemical treatment, did not demonstrate a reduction in sheet resistance. However, they showed an increase in conductivity at concentrations of 10% and 20%, and an increase in conductivity was observed with chemical treatment at concentrations of 10%,20%,30%,40%,70%,80%,90% and 100%. The highest value obtained with conductivity was 70% with 6.95 S/cm. This conductivity value is linked to the formation of islands of aggregates of the materials reducing the dispersion in the film.

**KEYWORDS:** Carbon nanotubes. Silver nanowires. Thin films.

**Recebido:** 31 ago. 2018.

**Aprovado:** 04 out. 2018.

#### Direito autorial:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



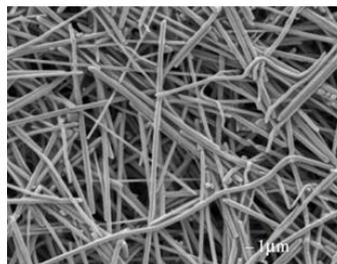
## 1. INTRODUÇÃO

Tintas condutoras têm sido pesquisadas nas últimas décadas com o intuito de terem aplicações em diferentes dispositivos eletrônicos, como placas de circuitos, sensores, células solares, displays, telas sensíveis ao toque e diodos emissores de luz.

Os óxidos transparentes condutores (OTC), são os mais utilizados nos dias atuais devido a sua grande transparência, baixa resistividade e alta adesão aos substratos rígidos. Entre estes óxidos podemos destacar o óxido de índio dopado com estanho (ITO) que apresenta resistividade de  $2.10^{-4}$  ohm·cm. Este óxido atualmente é o mais utilizado como filme fino condutor. Para atender aplicações atuais, futuras e também reduzir os custos, novos materiais têm sido pesquisados e desenvolvidos para substituição do ITO. Apesar de apresentarem propriedades elétricas, óticas excepcionais e com técnicas de deposição muito bem aprimoradas, a falta de flexibilidade, perda de condutividade quando submetido a dobramento e o aumento do custo do índio, condenam o futuro do ITO.

Os nanofios de prata (AgNW) têm sido exaustivamente pesquisados pois apresentam propriedades satisfatórias como filmes finos para ser o substituto do ITO, na Figura 1 pode ser visto uma rede de AgNW sintetizados pelo método poliol.

Figura 1- Rede AgNW obtidos pelo método poliol.



Fonte: LI, et al. (2017).

É possível também utilizar outro material condutor para melhorar a conexão entre os AgNW, alguns trabalhos fazem a utilização de polímeros condutores, outras partículas metálicas, grafeno, e MWCNT.

O nanotubo de carbono é um dos alótropos de carbono constituídos de apenas átomos de carbono com ligações covalente, com hibridização do tipo  $sp^2$  entre os átomos de carbono, formando um material tubular composto de hexágonos, tendo uma boa condutividade elétrica. Podendo existir nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT). Um dos grandes desafios após a obtenção de nanotubos de carbono é a sua dispersão em um meio para utiliza-lo em outros materiais. Devido a sua alta razão de aspecto e também a sua grande área superfície ele tende a se aglomerar devido a forças de Van der Waals dificultando muito uma dispersão homogênea em qualquer matriz.

A procura de uma tinta condutiva é investigada neste trabalho, utilizando tintas condutivas de MWCNT, com incremento de tintas condutivas de AgNW, variando a concentração total de AgNW na dispersão. Obteve-se eletrodos com baixa resistividade em espessuras da escala de dezenas de micrometros, alta condutividade, baixa rugosidade e filmes homogêneos, em substratos rígidos pelo método de gotejamento.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Tintas dispersas comerciais de MWCNT e AgNW foram utilizadas neste trabalho. Os substratos para deposição foram laminas de vidro, as quais foram cortados e limpos utilizando uma solução de 70 mL de ácido sulfúrico com 30 mL de peróxido de hidrogênio. Após a reação a solução foi descartada e os substratos ultrassonificados com álcool isopropílico duas vezes e armazenando em álcool isopropílico. Em frascos plásticos microtubulares do tipo eppendorf, foram depositados um total de 100  $\mu$ L da mistura das tintas de MWCNT e de AgNW, variando a concentração de AgNW, aumentando a concentração de AgNW em passos de 10%, começando em 0% até 100% (vol/vol). Colocando sob agitação magnética por 5 minutos e gotejando 10 $\mu$ L em 2 substratos, para cada concentração utilizada. Os filmes obtidos foram colocados em um forno com vácuo a 120°C por 1 hora. Os filmes obtidos foram separados em duas categorias de “Padrão” e “HCl”.

Os substratos na categoria HCl foram submetidos a tratamento químico sob vapor de ácido clorídrico (HCl). Este tratamento foi feito colocando 100 mL de ácido clorídrico 32% em um béquer de 100 mL, colocando os substratos acima do béquer para entrar em contato com o vapor de ácido clorídrico por 5 minutos sob luz ambiente.

A resistência de folha foi obtida pelo método 4 pontas, com um 4 pontas feito no laboratório de nanomateriais aplicados. Foi feita 5 medidas e obtido a média entre as medidas para cada concentração.

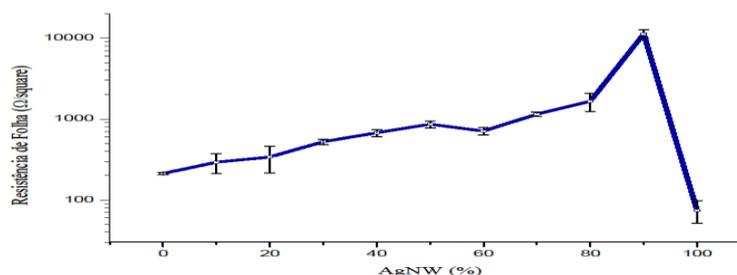
A espessura dos filmes obtidos foi medida por perfilometria com o perfilometro da marca Bruker, com a média de 5 medidas de espessura para cada concentração.

A morfologia de cada filme foi observada em microscópio ótico com luz refletida, com amplificação de 200x.

## 3. RESULTADOS

A resistência de folha dos filmes depositados em função da concentração de AgNW estão na Figura 2.

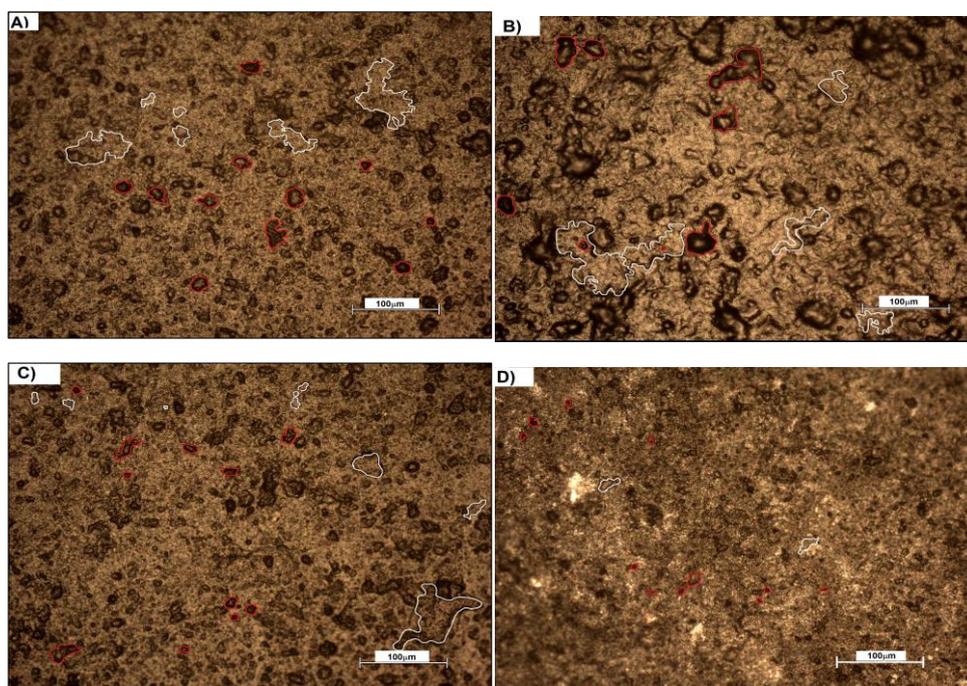
Figura 2 - Resistência de folha obtida em função da concentração de AgNW.



Fonte: Autor (2018).

A maioria das amostras revelou ter ilhas de aglomerados de MWCNT e ilhas de aglomerados de AgNW como na Figura 3. A única sem a formação de ilhas é a amostra de 100% AgNW.

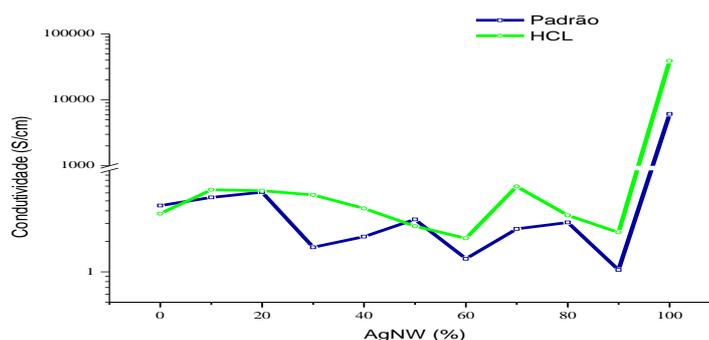
Figura 3 – Microscopia ótica de luz polarizada com magnificação de 200X de amostras depositadas por gotejamento, variando a concentração de AgNW nas amostras. A) 40% AgNW. B) 50% AgNW. C) 80% AgNW. D) 90% AgNW.



Fonte: Autor (2018).

A condutividade versus concentração de AgNW obtida tanto para as amostras Padrão quanto para as amostras HCl, estão na Figura 4.

Figura 4 – Curvas de medidas de condutividade de amostras Padrão e HCl versus concentração de HCl.



Fonte: Autor (2018).

#### 4. DISCUSSÃO

Pela microscopia ótica das dispersões na Figura 3 de A) até D) é possível ver algumas **ilhas de MWCNT**, destacadas em vermelho e **ilhas de AgNW** destacadas em branco. As ilhas de MWCNT e as de AgNW apresentam o fenômeno *de coffee ring* aonde o material ao ser depositado há a concentração maior de material nas fronteiras da gota depositada. Este fenômeno não possibilita a formação de uma rede uniforme de MWCNT e AgNW dispersos, não formando o contato com a

matriz, não criando a conexão necessária para melhorar a condução do filme. Nas concentrações até 50% as ilhas de AgNW não criam um caminho com menor resistência para o fluxo de elétrons na matriz, mas sim se isolam em ilhas diminuindo a dispersão na matriz de MWCNT e a concentração total de AgNW dispersos. A partir de concentração maiores que 50% de volume de AgNW é esperado que a matriz seja maior de AgNW e que os MWCNT atuem como o meio a facilitar a condução na matriz de prata. Contudo os MWCNT aparecem aglomerados em ilhas. A grande porosidade observada na Figura 3 (D) explica o aumento na resistência de folha desses filmes.

O tratamento com HCl se baseia na oxidação dos AgNW pelo oxigênio no ar, equação (1), AgNW quando submetidos ao vapor de HCl, reagem formando cloreto de prata (AgCl), descrito na equação (2). A equação (3) então demonstra que quando exposto a luz visível AgCl é decomposto em íons de prata e íons de cloro. Os íons de prata que participam da reação são retirados de AgNW que estão abaixo na conexão e então eles são depositados nos AgNW que estão por cima do contato. O mecanismo está descrito na Figura 5.

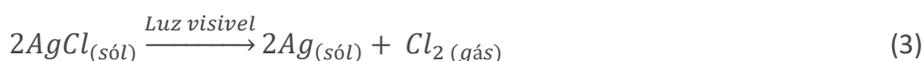
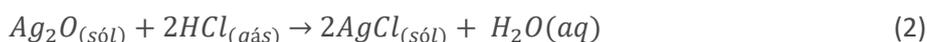
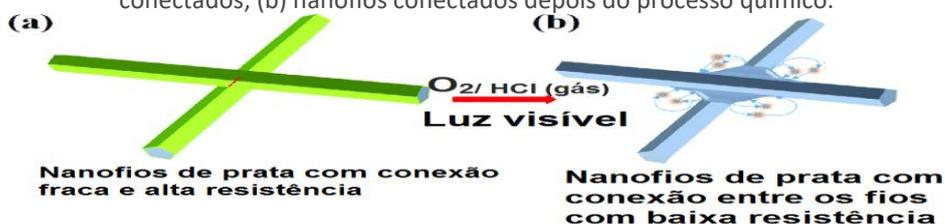


Figura 5 - Mecanismo de junção química dos nanofios de prata, (a) nanofios não conectados; (b) nanofios conectados depois do processo químico.



Fonte: LIANG, et al. (adaptado). (2017)

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Não houve um decréscimo na resistência de folha em qualquer concentração de AgNW, mas houve um aumento na condutividade do filme em concentração de 10% e 20% de AgNW em filmes Padrão e aumento da condutividade em filmes tratados com HCl em 10%, 20%, 30%, 40%, 70%, 80%, 90% e 100% de concentração de AgNW. A morfologia foi investigada microscopia ótica com magnificação de 200x, visualizando ilhas de MWCNT e ilhas de AgNW. Os filmes obtidos apresentam um máximo de 6,95 S/cm de condutividade em concentração de 70% AgNW. Apesar da condutividade de do ITO ser  $5 \cdot 10^3$  S/cm é possível aplicar estes eletrodos flexíveis para dispositivos eletrônicos comerciais.



## REFERÊNCIAS

SIEGEL, Adam C. et al. Foldable Printed Circuit Boards on Paper Substrates. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 1, p.28-35, 8 jan. 2010. Wiley.

MABECK, Jeffrey T.; MALLIARAS, George G.. Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, v. 384, n. 2, p.343-353, 4 ago. 2005. Springer Nature.

ROWELL, Michael W. et al. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 23, 5 jun. 2006. AIP Publishing.

PARK, Sang-hee K. et al. Transparent and Photo-stable ZnO Thin-film Transistors to Drive an Active Matrix Organic-Light- Emitting-Diode Display Panel. **Advanced Materials**, v. 21, n. 6, p.678-682, 9 fev. 2009. Wiley.

SOARES, Felipe Barbosa. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE PRATA PARA APLICAÇÕES EM ELETRODOS TRANSPARENTES E FLEXÍVEIS**. 2017. 92 f. Dissertação (Mestrado) -Curso de Física, Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

HU, Liangbing et al. Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes. **Acs Nano**, v. 4, n. 5, p.2955-2963, 28 abr. 2010. American Chemical Society (ACS).

MINAMI, Tadatsugu. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 17, p.5822-5828, jul. 2008. Elsevier BV.

KIM, H. et al. Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. **Journal Of Applied Physics**, v. 86, n. 11, p.6451-6461, dez. 1999. AIP Publishing.

KUMAR, Akshay; ZHOU, Chongwu. The Race To Replace Tin-Doped Indium Oxide: Which Material Will Win?. **Acs Nano**, v. 4, n. 1, p.11-14, 26 jan. 2010. American Chemical Society (ACS)

ZOU, Jingyu et al. Metal grid/conducting polymer hybrid transparent electrode for inverted polymer solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 20, 17 maio 2010. AIP Publishing.

GIRTAN, Mihaela. Comparison of ITO/metal/ITO and ZnO/metal/ZnO characteristics as transparent electrodes for third generation solar cells. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, v. 100, p.153-161, maio 2012. Elsevier BV.

VOSGUERITCHIAN, Michael; LIPOMI, Darren J.; BAO, Zhenan. Highly Conductive and Transparent PEDOT: PSS Films with a Fluorosurfactant for Stretchable and Flexible Transparent Electrodes. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 2, p.421-428, 25 nov. 2011. Wiley.

ROWELL, Michael W. et al. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 23, 5 jun. 2006. AIP Publishing.

MACHUNO, Luis Gustavo Baptista et al. Multilayer Graphene Films Obtained by Dip Coating Technique. **Materials Research**, v. 18, n. 4, p.775-780, ago. 2015. FapUNIFESP (SciELO).

LIMA, L F et al. Water based, solution-processable, transparent and flexible graphene oxide composite as electrodes in organic solar cell application. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 10, p.1490-1500, 8 fev. 2016. IOP Publishing.

SALVATIERRA, Rodrigo V. et al. ITO-Free and Flexible Organic Photovoltaic Device Based on High Transparent and Conductive Polyaniline/Carbon Nanotube Thin Films. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 12, p.1490-1499, 19 out. 2012. Wiley.

SUN, Yugang et al. Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing. **Nano Letters**, v. 2, n. 2, p.165-168, fev. 2002. American Chemical Society (ACS).

LI, de et al. Flexible transparent electrodes based on silver nanowires synthesized via a simple method. **Royal Society Open Science**, v. 4, n. 9, p.1-8, set. 2017. The Royal Society.

SOREL, Sophie et al. The dependence of the optoelectrical properties of silver nanowire networks on nanowire length and diameter. **Nanotechnology**, v. 23, n. 18, 13 abr. 2012. IOP Publishing.

HE, Weiwei; YE, Changhui. Flexible Transparent Conductive Films on the Basis of Ag Nanowires: Design and Applications. **Journal Of Materials Science & Technology**, v. 31, n. 6, p.581-588, jun. 2015. Elsevier BV.



ZENG, Xiao-yan et al. A New Transparent Conductor: Silver Nanowire Film Buried at the Surface of a Transparent Polymer. **Advanced Materials**, v. 22, n. 40, p.4484-4488, 3 ago. 2010. Wiley.

SACHSE, Christoph et al. Transparent, dip-coated silver nanowire electrodes for small molecule organic solar cells. **Organic Electronics**, v. 14, n. 1, p.143-148, jan. 2013. Elsevier BV.

YU, Zhibin et al. Highly Flexible Silver Nanowire Electrodes for Shape-Memory Polymer Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**, v. 23, n. 5, p.664-668, 6 dez.

HU, Liangbing et al. Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes. **Acs Nano**, v. 4, n. 5, p.2955-2963, 28 abr. 2010. American Chemical Society (ACS).

CHOI, Dong Yun et al. Annealing-free, flexible silver nanowire–polymer composite electrodes via a continuous two-step spray-coating method. **Nanoscale**, v. 5, n. 3, p.977-983, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC).

GARNETT, Erik C. et al. Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions. **Nature Materials**, v. 11, n. 3, p.241-249, 5 fev. 2012. Springer Nature.

LANGLEY, D. P. et al. Metallic nanowire networks: effects of thermal annealing on electrical resistance. **Nanoscale**, v. 6, n. 22, p.13535-13543, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC).

TOKUNO, Takehiro et al. Hybrid transparent electrodes of silver nanowires and carbon nanotubes: a low-temperature solution process. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 1, 2012. Springer Nature.

XU, Qiaojing et al. Solution-Processed Highly Conductive PEDOT: PSS/AgNW/GO Transparent Film for Efficient Organic-Si Hybrid Solar Cells. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 5, p.3272-3279, 29 jan. 2015. American Chemical Society (ACS).

LEE, Donghwa et al. High-performance flexible transparent conductive film based on graphene/AgNW/graphene sandwich structure. **Carbon**, v. 81, p.439-446, jan. 2015. Elsevier BV.

CAVA, Carlos Eduardo. **SENSORES DE GASES UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO E O ESTUDO ESTRUTURAL DO ÓXIDO DE FERRO HEMATITA**. 2012. 119 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.



PRASEK, Jan et al. Methods for carbon nanotubes synthesis—review. **Journal Of Materials Chemistry**, v. 21, n. 40, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC).

BADDOUR, Carole e; BRIENS, Cedric. Carbon Nanotube Synthesis: A Review. **International Journal Of Chemical Reactor Engineering**, v. 3, n. 1, 12 jan. 2005. Walter de Gruyter GmbH.

POPOV, V. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science And Engineering: R**, v. 43, n. 3, p.61-102, 15 jan. 2004. Elsevier BV.

MORAES, Rodrigo A. et al. The effect of different chemical treatments on the structure and stability of aqueous dispersion of iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 11, p.2191-2201, nov. 2011. FapUNIFESP (SciELO).

RASTOGI, Richa et al. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 328, n. 2, p.421-428, dez. 2008. Elsevier BV.

MICCOLI, I et al. The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, v. 27, n. 22, 18 maio 2015. IOP Publishing.

KHANARIAN, G. et al. The optical and electrical properties of silver nanowire mesh films. **Journal Of Applied Physics**, v. 114, n. 2, p.024302-1232131, 14 jul. 2013. AIP Publishing.

KOGA, Hirotaka et al. Uniformly connected conductive networks on cellulose nanofiber paper for transparent paper electronics. **Npg Asia Materials**, v. 6, n. 3, p.123-1234, mar. 2014. Springer Nature.

LIANG, Xianwen et al. Room-Temperature Nanowelding of a Silver Nanowire Network Triggered by Hydrogen Chloride Vapor for Flexible Transparent Conductive Films. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 46, p.40857-40867, 10 nov. 2017. American Chemical Society (ACS).

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fundação Araucária, ao CNPq, pelo apoio financeiro, a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela infraestrutura e materiais e ao



Instituto de Física de São Carlos pelos nanofios de prata para a realização deste trabalho.