



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

ELECTRODOS CAPACITIVOS SEMITRANSSPARENTES BASADOS EN TINTAS DE CARBÓN PARA APLICACIONES ELECTROQUÍMICAS

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS
INDUSTRIALES

Autor:
Director:

Gabriel López Montoya
Javier Padilla Martínez



Universidad
Politécnica
de Cartagena

En Cartagena a 9 de octubre de 2019

ÍNDICE

Agradecimientos	5
Resumen	6
Abstract	6
1. Introducción.....	8
2. Descripción de los equipos experimentales	11
2.1 Screen- Printing.....	11
2.1.a Componentes de la máquina de Screen- Printing.	11
2.1.b Procedimiento de impresión.....	12
2.1.c Factores de la impresión	13
2.2 Potenciostato	15
2.2.a Configuración experimental del potenciostato	15
2.2.b Procedimiento de medidas.....	16
2.3 Técnica de las cuatro puntas	18
2.3.a Componentes de la técnica de cuatro puntas	19
2.3.b Aplicación de la técnica de las cuatro puntas.	19
2.3.c Factor de corrección.....	20
2.4 Perfilómetro	21
2.4.a Procedimiento de medidas.....	21
2.4.b Factores del perfilómetro	22
3. Materiales.....	24
4. Resultados	25
4.1 Pruebas iniciales	25
4.1.a Tinta N1.....	25
4.1.b Tinta N2	26
4.1.c Tinta N3.....	28
4.1.d Tinta N4	30
4.1.e Tinta N5.....	30
4.1.f Tinta N6	31
4.1.g Tinta N7.....	31
4.2 Conclusiones de las pruebas	32
4.3 Serie 1	33
4.3.a Análisis de la textura	33
4.3.b Análisis de la carga	34
4.3.c Análisis de la conductividad	38
4.4 Serie 2	40
4.4.a Análisis de la textura.....	40

4.4.b Análisis de la carga	41
4.4.c Análisis de la conductividad	44
4.5 Serie 3	46
4.5.a Análisis de la textura.....	46
4.5.b Análisis de la carga	47
4.5.c Análisis de la conductividad	50
4.6 Serie 4	52
4.6.a Análisis de la textura.....	52
4.6.b Análisis de la carga	53
4.6.c Análisis de la conductividad	57
4.7 Serie 5	58
4.7.a Análisis de la textura.....	58
4.7.b Análisis de la carga	59
4.7.c Análisis de la conductividad	62
4.8 Tinta comercial (Bare conductive).....	64
5. Discusión	66
6. Conclusiones	71
Anexo	72
Diseño de la pantalla	72
Diseños con puntos	72
Diámetro 100 μm	72
Diámetro 50 μm	73
Diseños con líneas.....	74
Grosor 100 μm	74
Grosor 50 μm	74
Pantallas.....	75
Bibliografía	78

Agradecimientos

Me gustaría dar las gracias al Departamento de Física Aplicada y Tecnología Naval de la Universidad Politécnica de Cartagena por suministrarme los materiales y darme acceso al laboratorio para poder realizar este estudio. Agradecer también la labor del profesor Javier Padilla Martínez y de mi compañero de laboratorio Ramón Ruiz Molina por ayudarme en la investigación.

Resumen

En esta investigación se ha avanzado en el desarrollo de tintas con base de carbón para electrodos capacitivos transparentes. Se han analizado las características de textura, carga, comportamiento capacitivo y resistivo tanto para tintas con base comercial como para recetas propias.

Con el objetivo de que estas tintas fueran utilizadas con el método de Screen-Printing, se han realizado distintas composiciones variando la cantidad de carbón. Esta cantidad afecta directamente a la textura, creando pastas densas con las que es difícil trabajar. Cuando la composición es alta la calidad de la impresión empeora.

Para aquellas tintas que son muy líquidas o que al sumergirse en un electrolito se desprenden del sustrato sobre el que han sido depositadas, se les añade cola para mejorar su adherencia y así poder realizar los análisis de carga y resistividad. Por otra parte, la cola dificulta que la tinta pueda transmitir toda su carga por su carácter aislante.

Respecto a la carga, los parámetros más significativos para el estudio son el espesor y la cantidad de carbón en la composición. El espesor permite para saber la cantidad de tinta depositada, y por tanto comparar las tintas por su carga volumétrica. Se ha determinado que las tintas que generan mayor cantidad de carga son aquellas que se han depositado con el menor espesor en cada serie. Las muestras se obtuvieron con espesores variables por lo que el efecto de la cantidad de carbón sobre la carga no queda definido pues para algunas muestras al aumentar dicho espesor la carga también lo hace, pero para otras no, por lo que es posible que exista una relación más compleja entre el espesor y la cantidad de carbón incluida en la tinta.

En cuanto a la transmitancia, se han realizado diferentes diseños de electrodos, con patrones de puntos y líneas de tamaños y distancias variables siempre por debajo del rango de visión humana. Se han adquirido pantallas con estos patrones con los que en un futuro se puedan fabricar los electrodos transparentes.

Abstract

This research had advanced in the development of carbon inks for transparent capacitive electrodes. The characteristics of texture, charge, capacitance and resistive behavior have been analyzed for both commercially based inks and for own recipes.

With the aim that these inks can be deposited via Screen-Printing, different compositions have been tested varying the carbon percentage in the ink. This amount directly affects the texture, creating dense pastes with which it is difficult to work. When the carbon percentage is high the print quality worsens.

For inks that are very liquid or peel off from the deposition substrate when immersed in an electrolyte, glue is added to improve their adhesion and be able to perform charge and resistance analysis. On the other hand, the glue makes difficult for the ink to transmit full charge due to its insulating character.

Regarding the charge, the most significant parameters for the study are the thickness and the percentage of carbon in the composition. The thickness allows to know the amount of ink deposited, and therefore to compare the inks by their volumetric charge. It has been determined that the inks that have shown higher volumetric charges are those corresponding to the thinner sample of each series. The samples were obtained with varying thicknesses so that the effect of the amount of carbon on the charge is not well defined because for some samples when carbon percentage increases so does the charge also does, but not for others not, so it is possible that there is a more complex relationship between the thickness and the carbon percentage in the overall charge obtainable.

As for the transmittance, different electrode designs have been made, with patterns of points and lines of varying dimensions and distances, always below the range of human vision. Screens with these patterns have been acquired with which in subsequent work transparent electrodes can be manufactured.

1. Introducción

La investigación que se ha desarrollado en el presente trabajo se ha realizado con el objetivo de mejorar los dispositivos electrocrómicos. Esta tecnología es cada vez más conocida debido a su gran potencial, el bajo coste y el fácil procesamiento, además la producción de este tipo de dispositivos se puede llevar a cabo a alta velocidad con la aplicación de técnicas de fácil implantación como Screen-Printing. Entre algunas de las aplicaciones más destacadas se podría mencionar el especial interés en la edificación para mejorar la eficiencia energética o en la automoción en el uso de retrovisores antirreflejantes.

Estos dispositivos están formados por una disposición multicapa en la que podemos encontrar un sustrato, un conductor transparente, un electrolito, y el material o materiales electrocrómicos. Estos dispositivos son capaces de cambiar su coloración y también su transmisión óptica de forma reversible debido a una reacción electroquímica producida al aplicarles una diferencia de potencial. Al aplicar un voltaje, uno de los electrodos se reduce, y a la misma vez en el contraelectrodo se produce una reacción de oxidación (o viceversa). Durante estos procesos de reducción y oxidación se produce el cambio de color; dependiendo de la naturaleza del material, se produce la coloración anódicamente (en la oxidación) o catódicamente (en la reducción).¹

Actualmente existen una gran diversidad de estudios sobre cada una de las capas que conforman el dispositivo, todas son merecedoras de análisis ya que existen diferentes posibilidades en cuanto a estructura, configuración, elección de materiales, etc. Uno de los problemas que actualmente se encuentra en el desarrollo de esta tecnología es la elección de un contraelectrodo adecuado, en términos de coloración y de compensación de carga para que el dispositivo en su conjunto funcione correctamente. Diversos estudios han demostrado que, en términos de pureza de color y de contraste alcanzable, la elección de un material transparente puede ser la más ventajosa^{2,3}. En este estudio se pretende avanzar en el desarrollo de contraelectrodos transparentes que puedan ser funcionales para el mayor abanico de configuraciones posibles, idealmente contraelectrodos universales. Para ello deben de contar con un rango de cargas muy amplio manteniendo en todo momento una buena transparencia.

Los aspectos a tratar en cuanto al electrodo conductor transparente son, la conducción (junto con el almacenamiento de carga) y la transparencia, ambos están muy ligados y habitualmente, cuando se trata de aumentar uno se reduce el otro.

Por lo tanto, lo que se pretende conseguir es un electrodo que sea capaz de suministrar la carga necesaria para que el dispositivo pueda cambiar su coloración afectando lo mínimo posible a la transmitancia.

La solución que se pretende desarrollar para suplir el aspecto de la carga, se basa en la aplicación de una tinta de carbono, sobre un sustrato conductor transparente debido a que se ha verificado la durabilidad electroquímica de los materiales de carbono en aplicaciones prácticas como los condensadores eléctricos, y porque el carbono permite que los electrodos sean capaces de almacenar cargas en una doble capa eléctrica independientemente de su polaridad. Además, la capacidad del electrodo aumenta linealmente con el porcentaje de cobertura de carbono, el inconveniente es que cuanto mayor sea la cobertura menor será la visibilidad¹.

Para poder sortear la falta de visibilidad, ya que el carbono es un buen conductor, pero es un material opaco, los investigadores se han basado en los límites de la resolución de la visión humana, que se encuentran entre 20 y 100 μm , para intentar conseguir un dispositivo que cumpla ambos requisitos. Se plantea depositar el carbono en un sustrato eléctricamente conductor como es el ITO (óxido de indio y estaño), en una serie de matrices de puntos o líneas consiguiendo así un contraelectrodo virtualmente transparente⁴.

El tamaño de estos puntos y líneas varia en un rango preferiblemente entre 10 a 1000 μm de diámetro y 20 a 500 μm de altura, los puntos no necesitan ser de tamaño o forma uniforme, son generalmente independientes entre sí, pero pueden estar conectados por líneas finas.

La relación de cobertura de los puntos eléctricamente conductores respecto a la totalidad de la superficie del sustrato es preferible del 3 al 70% y más preferiblemente en torno al 30%⁵.

Por tanto, si se deposita el carbono en una forma de malla de puntos o de líneas del tamaño de micras de manera que sea imperceptible al ojo humano, se puede conseguir un contraelectrodo con la carga y transmitancia requerida para el dispositivo.

Otro de los aspectos a tener en cuenta es el tipo de tinta que se va a utilizar, existiendo muchos tipos de pastas comerciales, pero no todas con la intención de ser utilizadas en esta aplicación en particular. Es necesario que la tinta se pueda aplicar por métodos sencillos y económicos, como inyección, spray o Screen- Printing. Es con esta última técnica con la que se pretende realizar el estudio, debido a su comodidad y rapidez.

A la hora de escoger la tinta para el contraelectrodo se debe tener en cuenta una serie de requisitos, como que con ella pueda aplicarse dicho método de impresión, que sea capaz de aportar carga suficiente, que permita adherirse al sustrato conductor, o que no se disuelva en el electrolito, que suele ser una solución de sales de metales alcalinos y un disolvente orgánico.

En el presente estudio se pretende analizar algunas de las tintas comerciales disponibles, comprobando si son válidas para nuestra aplicación, y en el caso de que no sirvan modificarlas para que cumplan nuestros objetivos, y paralelamente intentar desarrollar una propia tinta.

Existen multitud de tintas aplicadas previamente en dispositivos electroquímicos o electrónicos. Se pueden citar algunas, bien porque en nuestro grupo de investigación se tiene experiencia previa con ellas, o bien por su disponibilidad en el mercado. Entre ellas, se pueden destacar algunas en términos de deposición, basadas en una solución de Etilenglicol, Politetrafluoroetileno (PTFE) conocido como Teflón, surfactante Tritón X y Carbón Activo⁶. Por otra parte es preferible en cuanto a métodos de impresión otro tipo de tintas, la primera basada en 1,2,3-Tricloropropano (TCP), cloruro de polivinilo y carbono en polvo⁷, y la segunda basado en grafito, carbono y resina de vinilo⁸. En cuanto a especiales en procedimiento roll to roll encontramos la pasta comercial Electrodag 407 PF407⁹.

El objetivo general sería conseguir cargas para estas tintas de entre 2 a 10 mCcm⁻² con una transmitancia de entre el 70 al 80%.

2. Descripción de los equipos experimentales

Para realizar la caracterización de las tintas desarrolladas se han utilizado diferentes equipos:

- Máquina de Screen-Printing: Permite decidir la textura mínima que deben tener las tintas para que se realice la impresión.
- Potenciostato: Proporciona tanto como los valores de la carga, como también, aplicando la técnica de las cuatro puntas, la resistividad.
- Perfilómetro: Proporciona las medidas de espesor, para poder definir una carga volumétrica.

2.1 Screen- Printing

La impresión a través de pantalla es un proceso que consiste en presionar tinta a través de una pantalla de malla estampada para crear un diseño impreso, su principal ventaja es que permite reproducir un diseño varias veces debido a que la misma pantalla se puede usar para repetir el diseño. El mayor inconveniente que tiene esta técnica es que al trabajar con mallas de pequeño tamaño la tinta se seque e impida que pueda reproducirse nuevamente, por eso es importante trabajar con tintas que puedan ser retiradas con facilidad.

En este estudio se ha trabajado con el modelo AT-P760-3025 de la marca ALRAUN MASCHINEANBAU que se encuentra en la Figura 1. Con la introducción de la máquina de Screen-Printing en el estudio, se añaden una serie de variables que han de ser tenidas en cuenta, a la hora de proceder a la impresión, como la distancia entre pantalla y la cama, la velocidad de desplazamiento de la paleta, el ángulo de ataque de la paleta, la presión del circuito neumático, el tamaño de los patrones diseñados en la pantalla, aparte de la viscosidad y el grado de mojabilidad

2.1.a Componentes de la máquina de Screen- Printing.

Los elementos que la conforman son:

- Panel de control: Permite cambiar el tipo de programa de impresión, variar la velocidad a la que se mueve la paleta, fijar la altura hasta la que tiene que bajar la pantalla, e incluso admite la posibilidad de pasar a control manual.
- Compresor: Proporciona la presión necesaria al circuito neumático para poder extender y retraer el pistón en cuyo extremo se encuentra la paleta.
- Cama: Es el lugar donde se coloca el sustrato en el que se quiere depositar la tinta. Es importante que esta sea plana para que al desplazar la paleta no se produzcan desviaciones, en nuestro caso para poder utilizar la malla que se ve en la imagen se necesitó de realizar una adaptación pues la pantalla chocaba con la cama y no permitía imprimir.

- Paleta: Se encuentra unida a la punta del pistón, está hecha de un material plástico flexible, es la encargada de repartir la tinta de manera homogénea, por los orificios de los diseños de la malla.
- Pantalla: Esta es la parte fundamental, consiste en un conjunto de hilos entrecruzados, unidos a un marco de madera, en ella se configuran los patrones de agujeros que se quieren producir.

2.1.b Procedimiento de impresión.

La técnica empleada es muy rápida y de fácil aplicación e implementación, los pasos a seguir son:

- Primero: Fijar la pantalla, el recorrido de la paleta y el sustrato donde se quiere depositar la tinta en este caso el PET-ITO a la cama.
- Segundo: Esparcir la cantidad necesaria de la tinta en la pantalla cerca del patrón que se quiera obtener y poner en marcha el programa.
- Tercero: Limpieza de la pantalla y de la paleta, este paso es quizás el más importante y tedioso pues la prueba se realiza en apenas unos segundos, pero la limpieza debe realizarse a conciencia pues si la pantalla se queda obstruida por restos de tinta en el próximo experimento la tinta no podrá pasar por ahí y por lo tanto los resultados quedan condicionados. La limpieza por lo general se realiza con agua caliente y papel, es importante realizarlo de forma delicada e inmediatamente después de la impresión sobre todo cuando se trata con elementos que puedan secar rápido.



Figura 1 Máquina de Screen- Printing.

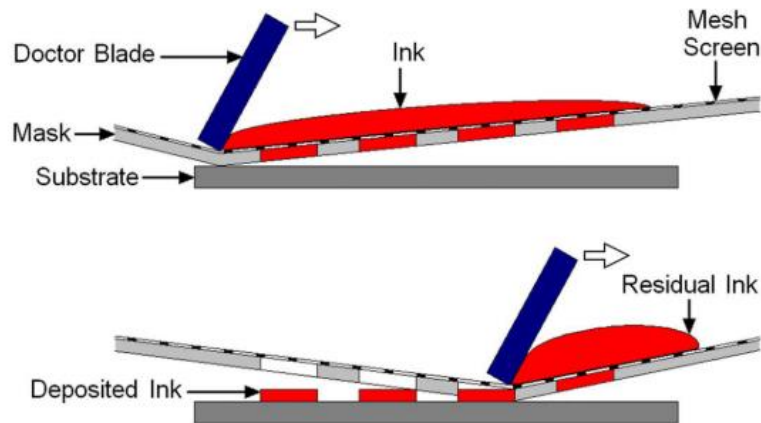


Figura 2 Procedimiento de impresión.

2.1.c Factores de la impresión

Para poder determinar cuáles de los factores son significativos a la hora de realizar la impresión se fue tratando cada uno de los factores de forma individual, de esta manera se utilizó la tinta comercial (Bare conductive , Electric Paint) para todos los ensayos ya que está formulada para realizar esta técnica y así poder sortear los problemas de mojabilidad y viscosidad.

Tanto para evaluar los factores como para el estudio de impresión de las tintas se ha utilizado una pantalla sin los diseños de puntos.

El mallado de la pantalla se puede ver en la Figura 3, en la que se aprecian agujeros de $50\mu\text{m}$, se ha utilizado esta pantalla debido a que no requiere grandes requisitos para realizar la impresión.

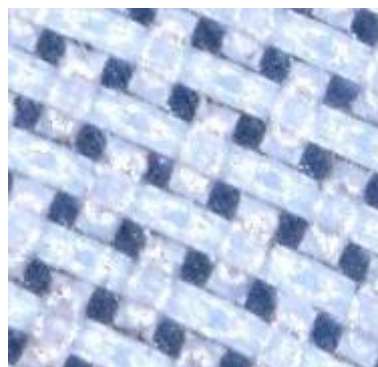


Figura 3 Patrón de los hilos de la pantalla utilizada para las muestras.

En el caso de la presión, se mantuvo la misma distancia entre pantalla y cama, se mantuvo la velocidad de impresión a 250 mm/s , utilizando el mismo sustrato (PET-ITO) todos los casos y se fue variando el valor de la presión en los valores 2 bar, 3 bar, 4 bar y 5 bar. Los resultados obtenidos fueron similares para los cuatro ensayos por lo que descartamos este factor como influyente.

En cuanto a la velocidad de desplazamiento se mantuvo la presión a 2bar, con la misma distancia entre cama y pantalla que para el ensayo caso de la presión, utilizando como sustrato el PET-ITO, se fue variando la velocidad en el panel de control en todo el rango que permite la máquina, la conclusión obtenida fue que al trabajar a velocidades lentas la deposición de la tinta sobre el sustrato se realizaba con mayor nitidez y cantidad de tinta, es por eso que para realizar las impresiones restantes se ha trabajado a la velocidad mínima de 150 mm/s.

El factor referido al ángulo de la paleta no se pudo estudiar pues la máquina no lo permite

La distancia de impresión entre la pantalla y la cama depende del tipo de pantalla utilizada pues cuando el patrón de la pantalla por donde debe pasar la tinta es suficientemente amplio es suficiente con mantener la pantalla a escasos milímetros de la cama, sin embargo, cuando se probó a hacer con pantallas más sofisticadas con patrones de puntos de 50 y 100 μm se llegó a la conclusión de que debían estar pegadas, pero sin ejercer demasiada presión para no romper la pantalla.¹⁰

2.2 Potenciostato

El dispositivo necesario para poder realizar los experimentos electroquímicos es el potenciostato/galvanostato, capaz de suministrar tanto potenciales como corrientes constantes o variables, con el que se han realizado los voltagramas (barridos cíclicos entre dos valores de potencial prefijados) mediante los cuales se pueden obtener las representaciones gráficas I-V de las reacciones redox. Dichas representaciones permiten obtener tanto el valor la carga que genera la tinta (sin tener en cuenta el espesor), como el comportamiento que tiene.

El potenciostato se utiliza habitualmente con una celda electroquímica de tres electrodos (electrodo de trabajo, donde se producen y monitorizan las reacciones redox, electrodo de referencia, que sirve para definir una referencia en cuanto a potencial químico, y contraelectrodo, que permite completar la reacción redox en la celda) y funciona manteniendo el potencial del electrodo de trabajo a un nivel predeterminado (fijo o variable) con respecto al potencial del electrodo de referencia mediante el ajuste de la corriente en electrodo auxiliar, permitiendo estudiar las reacciones redox producidas¹¹.

En este trabajo se utilizó el potenciostato Biologic SP-50.

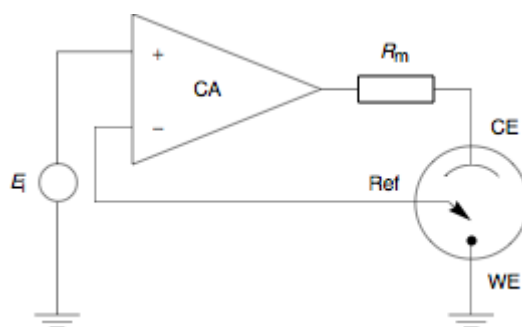


Figura 4 Esquema eléctrico del potenciostato.

2.2.a Configuración experimental del potenciostato

Habitualmente se cuenta con los siguientes componentes:

- Electrodo de trabajo: Es el electrodo en el que se produce la reacción redox que se pretende monitorizar, en nuestro caso está formado por una lámina de cristal recubierta de ITO (óxido de indio y estaño) sobre la que se ha depositado la tinta de carbón correspondiente.
- Electrodo de referencia: En nuestro caso se utilizó un hilo de plata, calibrado a 0.1 V vs NHE.
- Electrolito: Es el medio que permite el movimiento iónico, en este caso se ha utilizado una solución 0,1 M con una sal (perclorato de Litio) en carbonato de propileno.

- Contraelectrodo: necesario para completar la reacción redox global en la celda. En nuestro caso se utilizó una lámina de acero inoxidable AISI 304.
- Cubeta: Es el lugar donde se colocan los electrodos, el electrolito y se realiza el conexionado.

2.2.b Procedimiento de medidas.

- Primero: Se definen los parámetros para los que se quiere hacer el voltograma como el rango de voltaje, la velocidad de pasada, o el número de ciclos.
- Segundo: Una vez se ha verificado que la muestra de tinta depositada sobre el cristal de ITO esta seca y no se desprende se sumerge en el cubículo, con cuidado pues la adherencia de las tintas en general es débil y con el más mínimo contacto se puede desprender. Si la muestra se deshace porque la muestra no soporta el electrolito entonces se descarta la tinta y se procede a limpiar.
- Tercero: Si la tinta soporta el electrolito entonces se coloca el tapón, y electrodo de plata. Se realiza el conexionado, y activamos la opción de voltograma en el programa.
- Cuarto: Una vez obtenido el voltograma se calcula la carga

$$Q = \int I dt$$

- Para ello primero se debe obtener el área obtenida por la curva del voltograma.

$$A = \int I dV$$

- También se debe tener en cuenta la velocidad a la que se cicla.

$$v = \frac{dV}{dt}$$

Se han utilizado dos velocidades diferentes una para la fase de pruebas a 20mV/s y otra para la fase de estudio a 100mV/s.

Despejando dt de la ecuación anterior.

$$dt = dV/v$$

Sustituyendo en la ecuación de la carga.

$$Q = \int I \frac{dV}{v}$$

Es decir que la carga en un voltograma obtiene integrando el área del gráfico I-V y dividiendo por la velocidad de barrido. Para obtener la carga por unidad de área, dividiremos dicho valor entre el área cubierta por la tinta, por otra parte, si lo que se quiere calcular es la carga volumétrica entonces dividiremos por el volumen, con esta finalidad se han medido los espesores de las muestras en el perfilómetro.

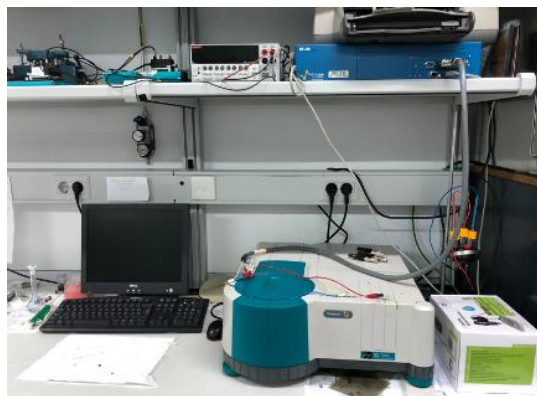


Figura 5 Potenciostato



Figura 6 Conexionado

2.3 Técnica de las cuatro puntas

La conductividad eléctrica es una propiedad física fundamental de la materia que se va a utilizar para caracterizar las tintas y puede obtenerse de la resistencia medida a través de la técnica de las cuatro puntas excluyendo las contribuciones parasitarias.

Existen algunas dificultades en el empleo de esta técnica como la homogeneidad de la muestra o la isotropía, además estas características de la muestra están íntimamente relacionadas con la geometría de la sonda y el tamaño de la muestra.

Para determinar de forma precisa la resistividad a partir de la resistencia media, se deben tener en cuenta algunos factores de corrección, entre otros se considera el espesor de la muestra, la dimensionalidad de la anisotropía y la geometría de la muestra.¹²

Es recomendable para el análisis de los resultados depositar las tintas sobre materiales no conductores, para que el resultado de la medida sea directamente el de la tinta, en nuestro caso han sido depositadas encima de cristales de ITO, que es un material conductor, por eso el análisis que se realizará será de forma cualitativa y no cuantitativa.

Se tomará como circuito equivalente el formado por dos resistencias en paralelo una correspondiente a la tinta y la otra correspondiente al ITO, puesto que todas las muestras han sido depositadas sobre los mismos cristales podremos comparar los resultados.

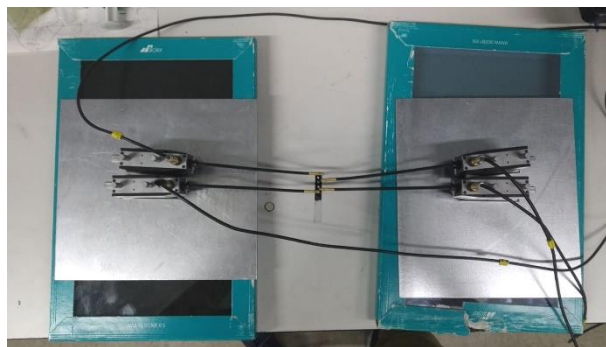


Figura 7 Técnica de medida de las cuatro puntas.



Figura 8 Agujas de Tungsteno.

2.3.a Componentes de la técnica de cuatro puntas

- Fuente de corriente y tensión (en este caso se utilizó el mismo potenciómetro).
- Agujas de Tungsteno: Son las que estarán en contacto con las muestras.
- Tinta de Plata: La tinta se deposita para favorecer que elementos poco conductores puedan transmitir, y también para evitar que las agujas no atraviesen toda la muestra de manera que no lleguen hasta al sustrato. Se colocarán a una distancia de 0,5 cm.

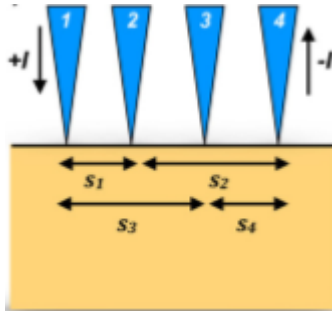


Figura 9 Posicionamiento de las agujas con la técnica de cuatro puntas en línea.

2.3.b Aplicación de la técnica de las cuatro puntas.

- Primero: Preparar las muestras colocando cuatro puntos equidistantes de tinta de plata sobre la muestra, para garantizar un buen contacto eléctrico con las puntas.
- Segundo: Colocar las agujas sobre los puntos de plata, regulando la fuerza de los conectores para que no atraviese la tinta, y tener en cuenta que los dos puntos interiores medirán tensión y los dos exteriores intensidad.
- Tercero: definen los parámetros del rango de tensión en -1 a 1V y el rango de la intensidad en 10mA. Finalmente, para obtener el valor de la resistencia se realiza la gráfica de tensión en V-I, y se calcula el valor de la pendiente.

2.3.c Factor de corrección.

Para el caso ideal con cuatro electrodos igualmente espaciados y alineados a lo largo de una línea la resistencia superficial viene dada por.

$$R_s = F \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I}$$

Donde V es la caída de voltaje medida entre las dos sondas internas, e I es la corriente que fluye a través del par externo de sondas.

El factor F es un factor de corrección geométrico, que depende del espesor de la muestra t y de la distancia de las sondas s; a su vez se divide en tres factores diferentes $F = F_1 \times F_2 \times F_3$, donde F1 es un factor para el grosor finito de la muestra, F2 se refiere a la alineación de las sondas, y F3 es referente al ancho lateral finito de la muestra. En este caso tenemos una muestra de longitud finita por lo que se puede llegar a ciertas simplificaciones de los factores ya que la relación entre el espesor y la distancia de las agujas tiende a cero por lo que los factores $F_1 = F_2 = F_3 = 1$.

Para obtener el valor de la resistividad se multiplica el valor de la resistencia superficial R_s , por el espesor¹².

$$\rho = R_s t$$

2.4 Perfilómetro

Para poder comparar las cargas resultantes de todas las muestras se ha realizado una medida del espesor pues a la hora de depositar la tinta sobre el cristal de ITO no se podía asegurar que se estuviera depositando la misma cantidad de tinta, y por tanto podía dar lugar a confusión a la hora de medir las cargas con los voltagramas, para ello se utilizó el Perfilómetro Veeco Dektak150 de la Universidad de Murcia. Con el perfilómetro es posible medir capas delgadas, altura de cráteres, y cualquier otra característica o detalle topográfico de interés en la superficie. Además, el perfilómetro es capaz de determinar y calcular la rugosidad¹³.

El perfilómetro consta de tres partes:

- Base: Es el lugar donde se deposita la muestra.
- Cabezal: Es la parte móvil del dispositivo, contiene una aguja que es la encargada de pasar por la muestra para realizar las medidas.
- PC: Permite controlar tanto la velocidad como la posición del cabezal.

2.4.a Procedimiento de medidas

El perfilómetro es una herramienta que nos permite medir el espesor con gran precisión el cabezal es la parte móvil que se desplaza por la pieza, unido al cabezal se encuentra la aguja como se puede ver en la Figura 5 es la que está en contacto con la muestra que se utiliza,

- Primero: Antes de realizar cualquier medida se deben preparar las muestras para ello en zonas interiores de la muestra se realizaron unas marcas, dos líneas paralelas de pequeño espesor realizadas con palillos, retirando con cuidado la tinta necesaria hasta llegar a la superficie del cristal de ITO sin dañarlo.

Segundo: Se coloca la muestra en la base o portamuestras, y se define la fuerza que se va a aplicar y los puntos iniciales y finales del recorrido coincidiendo con las marcas anteriores.

- Tercero: El cabezal baja lentamente la punta y se mide eléctricamente sus movimientos convirtiéndolo a un formato digital, es importante que durante el transcurso de la medida no se realicen alteraciones en el medio pues la aguja es muy sensible y mide cualquier interferencia que se produzca.
- Cuarto: Una vez realizada la medida en el ordenador aparecerá el perfil repleto de picos e irregularidades entonces se debe nivelar a cero, y comparar el salto entre la zona que se establece como suelo y la de pico como se puede ver en la Figura 10.

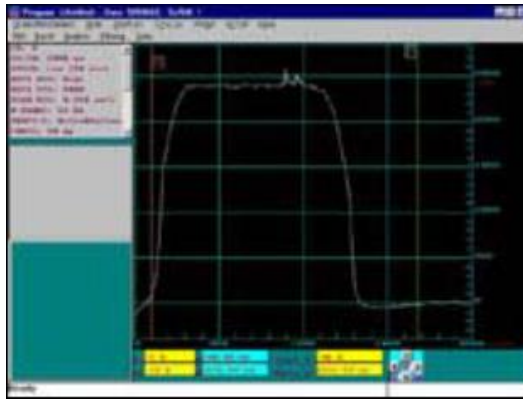


Figura 10 Representación del perfil medido.

2.4.b Factores del perfilómetro

Esta técnica es muy sensible a cualquier alteración en el perfil, por ello es complicado trabajar con este tipo de muestras pues al ser muy viscosas es difícil depositarlas sobre los cristales de ITO de manera homogénea, aunque el principal inconveniente que tienen las tintas desarrolladas es que secan formando numerosas grietas por las que la aguja le es difícil desplazarse. Para asegurar que los resultados obtenidos tuvieran la máxima coherencia se realizaron tres medidas de cada muestra y se obtuvo el valor medio del espesor.



Figura 11 Perfilómetro



Figura 12 Interior del perfilómetro

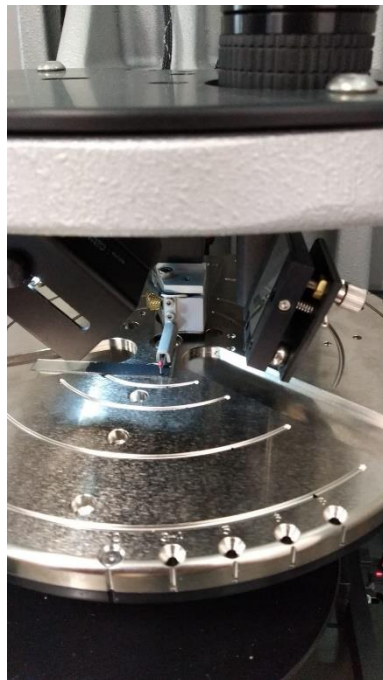


Figura 13 Medición del espesor

3. Materiales

Para la realización de las tintas se han utilizado los siguientes componentes:

Componentes de carga

- Carbón activo (carbon black) 75m²/g de la marca Sigma Aldrich.
- Grafito genérico.

Disolventes

- Etilenglicol con pureza al 99% de la marca Sigma Aldrich.
- Agua destilada
- Dietilenglicol butyl eter con pureza al 99% de la marca Sigma Aldrich.
- Triton X100 de la marca Sigma Aldrich.
- 1 Metil 2Pirrolideno (NMP) con pureza al 99,45 % de la marca Sigma Aldrich.
-

Aglutinantes

- Poli (fluoro de vinileno- co- hexafluoropropileno), (PVDF-HFP), CAS:9011-17-0 de la marca Sigma Aldrich.
- Etilcelulosa CAS:004-34-6 de la marca Sigma Aldrich.
- Politetrafluoroetileno (teflón) de 1μ tamaño de partícula de la marca Sigma Aldrich.

Adhesivos

- Imprimador acrílico transparente (Gesso) de la marca Vallejo
- Cola blanca rápida de la marca Imedio.

Decapante

- Decapante gel de la marca Consuelo López.

Tinta comercial

- Electric Paint de la marca Bare Conductive

4. Resultados

La forma de proceder en este estudio ha consistido en analizar una a una algunas de las tintas para ver su comportamiento y en base a eso realizar pequeñas modificaciones que ayuden a mejorar las propiedades de las mismas para cumplir con nuestros objetivos.

4.1 Pruebas iniciales

Previamente a realizar un estudio en profundidad, se escogieron siete de entre las diferentes recetas de tintas de carbón en la literatura que eran más afines a la investigación, y se les realizó una serie de pruebas para comprobar que cumplían con los objetivos marcados.

La primera prueba consiste en depositar la tinta sobre el cristal de ITO, sin ningún espesor definido a priori; si la tinta es lo suficientemente pastosa entonces se pegará al sustrato conductor.

La segunda prueba consiste en dejar secar esa tinta depositada, sobre una cama caliente a 70°C durante cinco minutos, de esta manera se consigue que los compuestos volátiles se evaporen rápidamente y que se quede el cuerpo de la tinta. Una vez la tinta está seca se puede comprobar si aparece algún tipo de agrietamiento; cuando la tinta se agrieta pierde sus propiedades mecánicas que son las que le permiten estar unida entre sí y al sustrato, por lo que la tinta puede dar lugar a un polvo que al más mínimo esfuerzo se desprenda del sustrato.

Si la tinta consigue superar esta prueba entonces se llega a la tercera prueba que consiste en sumergir la muestra seca en el electrolito; se ha trabajado con carbonato de propileno por ser más denso. El electrolito se conforma por una solución 0,1 M de perclorato de litio en carbonato de propileno. Si la tinta no se cae del sustrato entonces se procede a realizar la caracterización electroquímica y así obtener la carga que puede generar.

4.1.a Tinta N1

La primera tinta que se ha analizado ha sido la tinta basada en etilenglicol, PTFE, surfactante Tritón X100 y carbón activo¹⁴ a esta tinta la llamaremos N1 para mayor comodidad. En el documento seguiremos con esta forma de trabajar con el resto de tintas.

La preparación de esta tinta se realiza mezclando primero el etilenglicol con el Tritón X100 y el PTFE y una vez conseguido una composición homogénea, se añade por último el carbón activo¹⁵, en el documento de referencia se advierte la necesidad de agitar la mezcla unas 12 horas para que la tinta esté lista, este es uno de los caballos de batalla en las preparaciones de tintas, pues tratamos con materiales que se adhieren muy fácilmente a las paredes de los botes y por tanto se hace difícil asegurar que la muestra que se extrae para su análisis tenga la composición que finalmente se requiere, por eso en la mayoría de las tintas que se han fabricado se ha preferido mezclar con varillas que con agitadores

magnéticos ya que estos, con materiales tan densos no son capaces de conseguir el resultado esperado.

Componente	Composición (g)
Etilenglicol	5
PTFE	1
Triton X100	0,05
Carbón Activo	0,05

Tabla 1 Composición de tinta N1.

La tinta N1 no superó la prueba de secado pues se convirtió en un polvo que no se quedaba fijo al sustrato.

Para solventar el hecho de que la tinta se desprendiera fácilmente del sustrato, según algunas investigaciones en el terreno militar se ha descubierto que para hacer una tinta más compacta que se pueda pegar con facilidad se puede utilizar un material aglomerante llamado Gesso¹⁶.

4.1.b Tinta N2

Con esta información se procede a mezclar la tinta N1 con un 5% de Gesso dando lugar a la tinta N2, de esta manera la tinta que antes no era capaz tras el secado de soportar el electrolito ahora si puede soportarlo, por tanto, tendremos esta idea como referente durante todo el estudio para aquellas tintas que no sean capaces de pegarse al sustrato o de soportar el electrolito.

Componente	Composición(g)
Tinta N1	1
Gesso	0,05

Tabla 2 Composición tinta N2.

Al soportar el electrolito se procede a realizar el análisis de la carga, estos datos son meramente orientativos ya que, al no disponer del espesor, puede ser que las cargas que genere una tinta sean mayores que otra debido a que se ha puesto mayor cantidad, sin embargo, da una idea general de su comportamiento.

El análisis de carga se realiza con el potencióstato, para poder utilizarlo debemos utilizar un cubo de cristal donde depositará el electrolito, a un lado se pondrá el electrodo de tinta de carbono, con la parte de la tinta hacia dentro y como contraelectrodo se pondrá uno de hierro, se tapara todo con un tapón para que el electrolito no se evapore durante el proceso de medición y por tanto no haya fallos de medida, el tapón además dispone de un agujero de manera que se pueda introducir por el un cable de plata al que ira conectada la tierra para hacer de referencia.

Los parámetros necesarios para configurar este experimento son los que se describen a continuación en la Figura 14.

Set E_{we} to E_i = 0,000 V vs. Eoc	
Scan E_{we} with dE/dt = 20,000 mV/s	
to vertex potential E_1 = 0,600 V vs. Ref	
Reverse scan to vertex E_2 = -0,500 V vs. Ref	
Repeat n_c = 4 time(s)	
Measure <I> over the last 50 % of the step duration	
Record <I> averaged over N = 4 voltage steps	
E Range = -10 V; 10 V	Resolution = 305,18 μ V
I Range = Auto	
Bandwidth = 5 - medium	
<input type="checkbox"/> End scan to E_f = 0,000 V vs. Eoc	
Force E_1 / E_2 (dE/dt ~ 300 μ V / 15 ms) (dEN ~ 1,2 mV) (1833 points per cycle)	

Figura 14 Parámetros del voltograma para N2.

De estos parámetros los más significativos son el del rango de tensión que va de -0,5 a 0,6 V, y la velocidad a la que se realiza dE/dt de 20mV/s este último ha de tenerse en cuenta a la hora de realizar el cálculo de la carga.

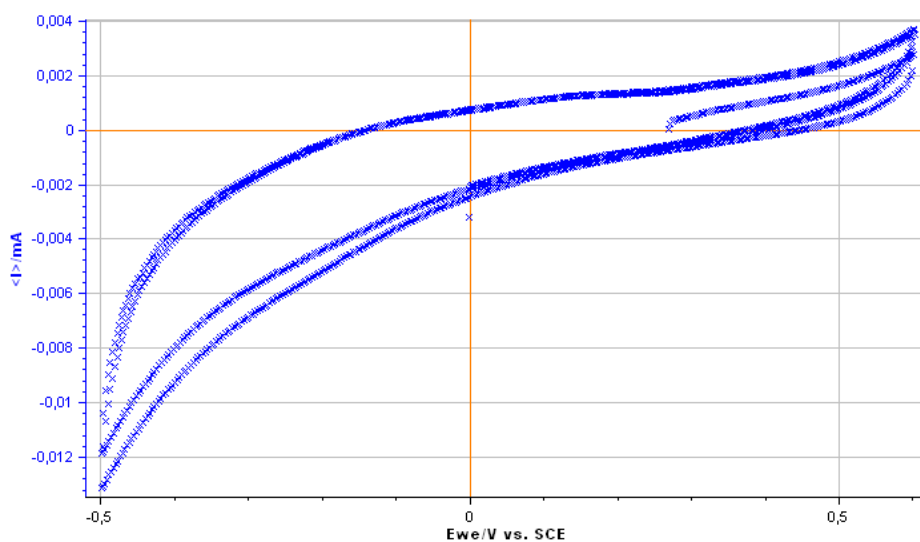


Figura 15 Representación gráfica del voltograma de la tinta N2.

En el voltograma de la Figura 15 se pueden apreciar picos pronunciados son los puntos donde se realiza el proceso redox de oxidación y reducción también se puede apreciar cierto comportamiento capacitivo⁶ en la forma rectangular que tiene, que es lo que se va buscando en el desarrollo de este trabajo ya que este comportamiento permite realizar dispositivos más rápidos y duraderos .

Además, no hay grandes diferencias entre tramos positivo y negativo, lo que indica que la carga se mantiene estable durante el proceso y por tanto el cambio de color se realizaría de forma continua y homogénea

Para saber la carga que se obtiene lo que haremos será la integral del área de la figura.

$$\text{Area cubierta por la tinta} = 0,7 \text{ cm}^2$$

$$Q_A = \frac{\left(\frac{\text{Area positiva}}{\text{velocidad}}\right)}{\text{Area cubierta por la tinta}} = \frac{\frac{0,00135}{0,02}}{0,7} = 0,0918 \text{ mC/cm}^2$$

$$Q_A = \frac{\left(\frac{\text{Area negativa}}{\text{velocidad}}\right)}{\text{Area cubierta por la tinta}} = \frac{\frac{0,00413}{0,02}}{0,7} = 0,295 \text{ mC/cm}^2$$

La carga media resultante es de 0,1934 mCcm⁻² es un buen principio, aunque la carga haya sido baja pues en principio la tinta había sido descartada por no cumplir la adhesión al sustrato y debido a la actuación del Gesso se ha podido saber que carga genera.

4.1.c Tinta N3

Para desarrollar la tinta N3 se han aplicado los conocimientos de la tinta N2 pues si podemos utilizar el Gesso como elemento que dé consistencia a la tinta, entonces lo que se podría hacer es entender la tintas como una composición de tres partes, la primera sería un elemento que, de carga, como es el carbón activo, en segundo lugar, un componente que sirva para diluir el carbón como es el agua, y por último el elemento que permite la unión de todos, el Gesso.

En principio se podría pensar que siendo el carbón el único elemento que genera carga pues cuanto más carbón se ponga mayor será la carga generada, esto se podrá comprobar como más adelante no necesariamente tiene que ser así pues, aunque se añada más carbón la tinta llega a un máximo de carga y pasado ese tope vuelve a bajar a los niveles anteriores.

Esta tinta destaca por su sencillez, pues tan solo son tres componentes muy fáciles de obtener, el problema viene a la hora de mezclarlos, pues si no se consigue que todos los componentes unan bien se puede generar una mezcla con una parte líquida y otra mucho más densa es por eso por lo que es recomendable usar varillas y no agitadores magnéticos pues si se introduce el agitador, el Gesso al secar impedirá poder sacarlo.

Para esta primera prueba sin referencias de algo conocido se realizó la composición en función de cómo se iba comportando al añadir los materiales, lo que se puede observar que hay una gran cantidad de Gesso, más adelante se podrá comprobar que no es necesaria tanta cantidad del elemento aglutinante.

Componentes	Composición (g)
Carbón activo	0,982
Agua	1,27
Gesso	0,825

Tabla 3 Composición de la tinta N3.

La tinta superó la prueba de adhesión sin problemas, en la parte de secado, aunque aparecieron grandes grietas la tinta permaneció pegada al sustrato, incluso cuando se sumergió en el electrolito por lo que se pudo realizar su análisis de cargas.

Para realizar el voltagrama se han utilizado los mismos procedimientos y parámetros que en el caso anterior.

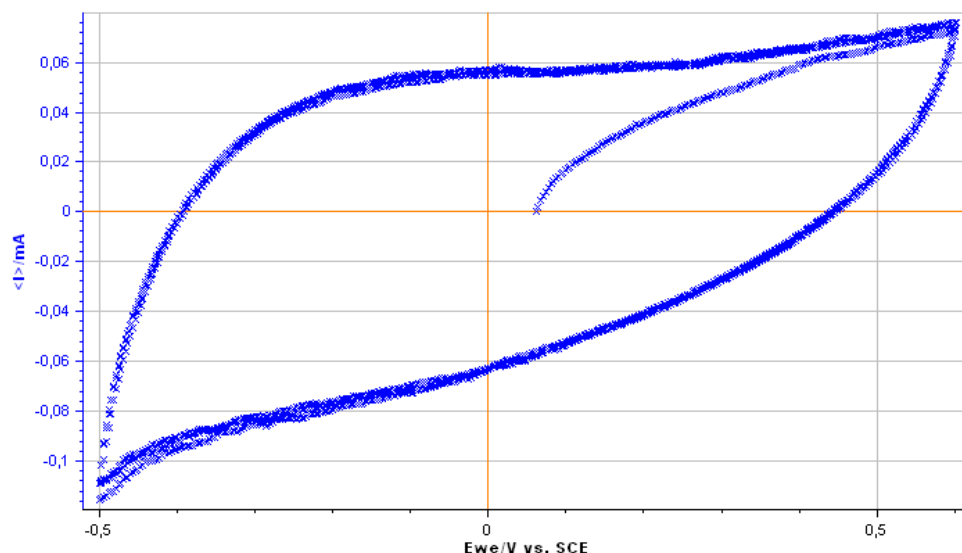


Figura 16 Voltagrama de la tinta N3.

$$\text{Area cubierta por la tinta} = 0,7 \text{ cm}^2$$

$$Q_A = 4,148 \text{ mC/cm}^2 \quad Q_C = 4,428 \text{ mC/cm}^2$$

La carga media de la tinta N3 $4,288 \text{ mC/cm}^2$, esto confirma que la idea de entender la tinta como una composición de tres partes puede ser el camino a seguir.

Como se puede comprobar en la Figura 16, el voltagrama sigue cumpliendo ese carácter rectangular que se busca en este estudio, además el área es mayor que la obtenida para la Tinta N2, aunque los valores de carga sean mayores, para poder afirmar cuál es mejor necesitamos conocer el espesor de cada una y así comparar la carga volumétrica. Sin ese dato, un aumento en el área del voltagramas puede únicamente corresponder con un

mayor espesor, no necesariamente un mejor comportamiento de esa tinta en términos de capacidad de carga.

El uso del Gesso, tiene también sus restricciones pues, tiene algunos aspectos negativos que hay que resaltar a la hora producir tintas con él, pues el compuesto genera una capa alrededor de la tinta que funciona como aislante e impidiendo que la pasta de carbón pueda dar toda su carga, pero es preferible perder algo de carga, si por otra parte se consigue una tinta compacta que pueda adherirse al ITO. El Gesso es un componente muy fuerte y de secado rápido, lo que implica que sea muy difícil de retirar. Este problema merece una gran atención pues la idea de utilizar estas tintas no es solo por la carga como se ha explicado anteriormente la idea es poder utilizar estas tintas con el procedimiento de Screen – Printing, si por tanto se utiliza una tinta con este compuesto y no se retira con facilidad entonces la malla utilizada para generar el patrón quedará obstruida e inutilizada.

Existen geles decapantes, que, sí que permiten retirar el Gesso, pero son muy agresivos por lo que al aplicarlo se podrían deshacer los hilos que conforman la malla, lo que hace inviable el uso de este componente con esta técnica.

4.1.d Tinta N4

En la Tinta N4 se prueba una nueva receta basada en carbón y grafito como elementos de carga en la que se dispone de tres veces más de grafito que de carbono, como elemento compactante se utiliza etilcelulosa y como elemento disolvente dietilenglicol butil eter ¹⁷

Componentes	Composición (g)
Grafito	0,3
Carbono	0,1
Etilcelulosa	0,16
Dietilenglicol butil eter	1,44

Tabla 4 Composición de la tinta N4.

Esta tinta fue descartada pues al dejar secar la tinta se convertía en polvo.

4.1.e Tinta N5

La elección del aglutinante impone numerosas restricciones, debe tener una amplia ventana de estabilidad electroquímica y debe ser soluble en una alta gama de disolventes por estas razones es según la Universidad de Loughborough por la que elegir el polifluoruro de vinilideno (PVDF) es una buena opción, ya que tiene excelentes propiedades electroquímicas y termomecánicas, en particular es electroquímicamente estable entre 0 a 5 V, y no presenta degradación térmica por debajo de 300°C¹⁸.

Partiendo de esta información se añadió a la Tinta N1 un 20% de PVDF, pero la tinta se deshizo igualmente que en el caso sin PVDF.

4.1.f Tinta N6

De lo aprendido en la tinta N6 se pretende hacer una pasta de carbono, con un 80% de carbón activo, como componente aglutinante para darle soporte mecánico un 20% PVDF, como disolvente se añadió poco a poco con una jeringuilla NMP, y usando una varilla para conseguir una mezcla homogénea y pastosa.

Componente	Composición (g)
Carbón Activo	0,01
PVDF	0,0025
NMP	Hasta dejar composición pastosa

Tabla 5 Composición de la tinta N6.

El resultado fue bueno al secar una textura uniforme, pero al depositarlo en el dispositivo con el electrolito se desprendió, pero no en pequeños trozos si no que se deshizo del sustrato de forma compacta eso quiere decir que la tinta se comporta como unidad, tal vez si a esta tinta se le añadiera un tipo de adhesivo que fuera capaz de adherirse al sustrato y no desprenderse como era el Gesso entonces la tinta debería de tenerse en cuenta para el estudio.

4.1.g Tinta N7

La tinta comercial (Bare conductive, Electric Paint) se deposita muy bien sobre el sustrato, además seca sin generar apenas grietas y soporta el electrolito, el inconveniente que tiene es la carga que proporciona, esta es pequeña quizás pudiera mejorarse si añadimos carbón, para añadir este carbón se intentó diluir con etanol, pero la tinta se deshace, lo mejor para conseguir que la tinta comercial esté más líquida es el agua.

4.2 Conclusiones de las pruebas

Con estos resultados obtenidos se va a fijar una hoja de ruta para proceder en el estudio, se pretende conseguir que aquellas que han dado mejores resultados se modifiquen de tal manera que al final puedan ser utilizadas para los objetivos marcados, las tintas que se han elegido para su estudio son, la tinta N1, la tinta N3, la tinta N4, la tinta N6, y la tinta N7.

Los impedimentos que tienen en común la mayoría de las tintas son en primer lugar su capacidad de adhesión, que con la utilización del Gesso parecía estar solucionado dicho aspecto pero como se comentó anteriormente este producto queda descartado por su imposibilidad de retirarse sin producir daños en las pantallas, la solución que se ha encontrado ha sido sustituir dicho compuesto por cola blanca de uso cotidiano de la marca IMEDIO, permitiendo así que se pueda limpiar con facilidad ya que se puede retirar frotando con papel y agua caliente, además les proporciona a las tintas ese factor adhesivo que necesitaban para poder cohesionarse entre sí y pegarse al cristal de ITO. El otro inconveniente es la carga generada por la tinta pues se ha marcado como objetivo de entre 2 a 10 mCcm⁻², para poder solventar este problema se añadirá carbón activo, más adelante se comprobará que no siempre existe una relación lineal entre la cantidad de carbón activo y la carga pues la tinta llega a un punto de máxima asimilación en la que no por añadir más carbón se consigue mayor carga.

Para realizar el estudio se ha partido de las tintas anteriormente mencionadas, y se ha analizado el factor de la cola pues se descubrió que no era necesaria una gran cantidad de este compuesto para que la tinta pudiera soportar el electrolito sin desprenderse, por eso en todo el estudio se mantuvo constante la cantidad de cola de 0,2g para todas las tintas fabricadas.

La forma de proceder ha consistido en mantener todos los componentes de las tintas constantes excepto el valor de carbón, de esta manera se han obtenido cada vez tintas de mayor densidad, para saber cuál era el límite máximo de carbón que se debía añadir, cada una de las tintas se ha sometido a una nueva prueba

La cuarta prueba consiste en la impresión en la máquina de screen- printing, esta prueba consiste en depositar la tinta a través del patrón de la malla con una paleta sobre una lámina de flexible de PET-ITO. Se deposita sobre este material debido a que el estudio se ha orientado a conseguir un dispositivo flexible que permita mayor versatilidad que los dispositivos rígidos fabricados sobre cristal de ITO, esto tiene una dificultad añadida debido al ángulo de contacto, este se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido, pues el ángulo es mayor en el PET-ITO que en el cristal de ITO, lo que quiere decir que el grado de mojabilidad es menor en el PET-ITO, puede resultar que la misma tinta con las mismas condiciones de impresión al imprimir sobre el PET-ITO no se adhiera y sin embargo si lo haga sobre el cristal¹⁰.

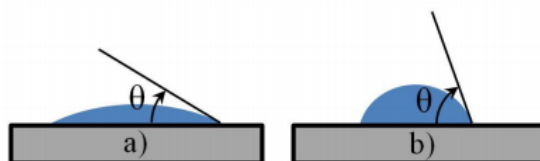


Figura 17 Comparación de ángulos de contacto a)Cristal ITO b) PET-ITO.

4.3 Serie 1

La Serie 1 está basada en la composición de la tinta N1, compuesta con PTFE, etilenglicol, Triton X100, carbón activo y a la que se le añade una cantidad constante para toda la serie de 0,2 g de cola. Para obtener la cantidad de carbón máxima que puede asimilar la tinta, a la composición inicial se le ha añadido carbón hasta que la composición era tan espesa que no permitía realizar la impresión con nitidez, una vez obtenido el límite superior se han preparado muestras con diferentes composiciones para analizar la tinta en profundidad.

MUESTRAS	COMPONENTES										CANTIDAD (g)
	ETILENGLICOL		C.A		PTFE		TRITON		COLA		
	%	PESO (g)	%	PESO (g)	%	PESO (g)	%	PESO (g)	%	PESO (g)	
S1.1	71,43	1	7,14	0,1	3,57	0,05	3,6	0,05	14,29	0,2	1,4
S1.2	70,42	1	8,45	0,12	3,52	0,05	3,5	0,05	14,08	0,2	1,42
S1.3	69,44	1	9,72	0,14	3,47	0,05	3,5	0,05	13,89	0,2	1,44
S1.4	68,97	1	10,34	0,15	3,44	0,05	3,4	0,05	13,79	0,2	1,45
S1.5	68,49	1	10,95	0,16	3,42	0,05	3,4	0,05	13,70	0,2	1,46
S1.6	66,67	1	13,33	0,2	3,33	0,05	3,3	0,05	13,33	0,2	1,5

Tabla 6 Composición de la Serie 1.

Como se puede apreciar la cantidad de carbón va aumentando cada vez, en la S1.1 contiene un 7,14 % en peso de carbón y en la S1.6 llega al 13,33 %, se ha pretendido aumentar este valor poco a poco para saber cómo se comporta la tinta gradualmente.

4.3.a Análisis de la textura

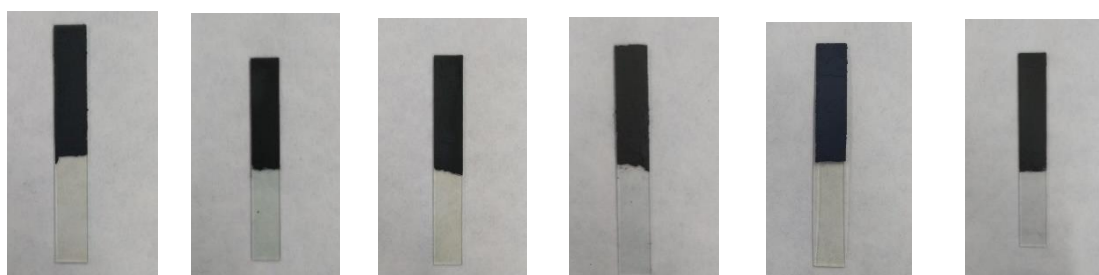


Figura 18 Progresión izquierda a derecha (con contenido de carbón creciente) de la Serie 1 sobre cristal de ITO.

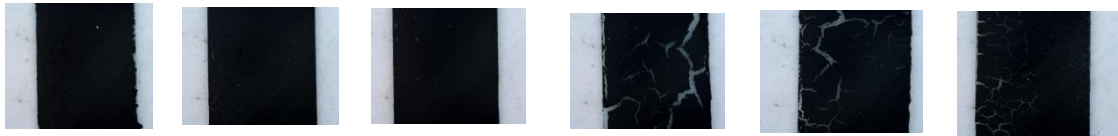


Figura 19 Progresión de la Serie 1 de izquierda a derecha (con contenido de carbón creciente) sobre el cristal de ITO tras el secado visto al microscopio.

En la Figura 18 se puede ver que en la Serie 1 se forman pastas homogéneas que permiten depositarse fácilmente sobre el cristal, en donde hasta la tinta S1.4 con un 10,34% de Carbón, no empiezan a aparecer pequeños grumos que indican la saturación de tinta.

En la Figura 19 se puede apreciar como al aumentar la cantidad de carbón en las tintas aparecen grietas de mayor tamaño tras el secado.

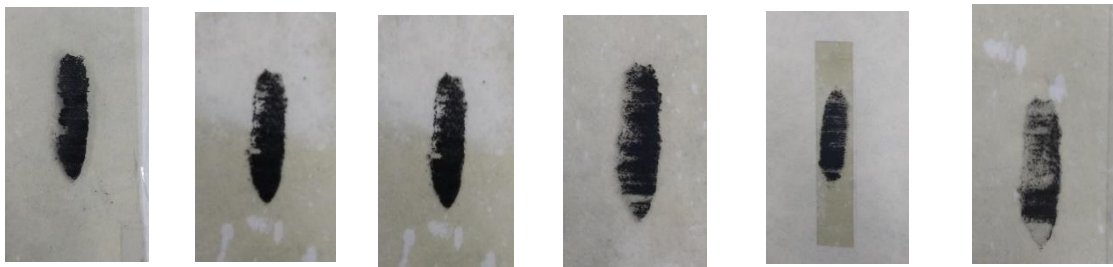


Figura 20 Progresión de izquierda a derecha de la Serie 1 (con contenido de carbón creciente) realizada con la Screen-Printing sobre PET-ITO.

En la Figura 20 se observa que, al densificarse la tinta, existen mayores dificultades para que la huella requerida quede bien definida, se aprecia como a partir de la tinta S1.4 cada vez las zonas no pintadas son mayores este es uno de los factores importantes a la hora de desarrollar este tipo de tintas.

4.3.b Análisis de la carga

El análisis de carga para todas las series se realizó con los siguientes parámetros en el programa EC-Lab.

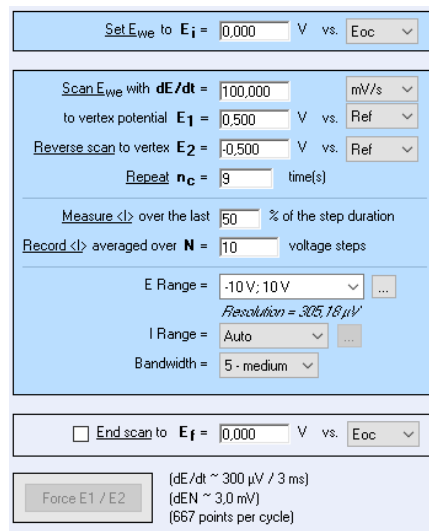


Figura 21 Parámetros del programa EC-Lab.

Se realizaron 10 ciclos a una velocidad de 100 mV/s que luego tendremos que tener en cuenta cuando se calcule la carga, y en el rango de 0,5 a -0,5 V porque es donde se comprobó que la mayoría de las tintas tenían ese comportamiento capacitivo que se busca en el estudio.

Con el objetivo de comparar los datos de forma conjunta se ha representado solo el último ciclo cada una, y los valores de intensidad obtenidos de los voltagramas se han dividido por el volumen cubierto.

El volumen cubierto se calcula con el área cubierta por la tinta y el valor del espesor obtenido con el perfilómetro.

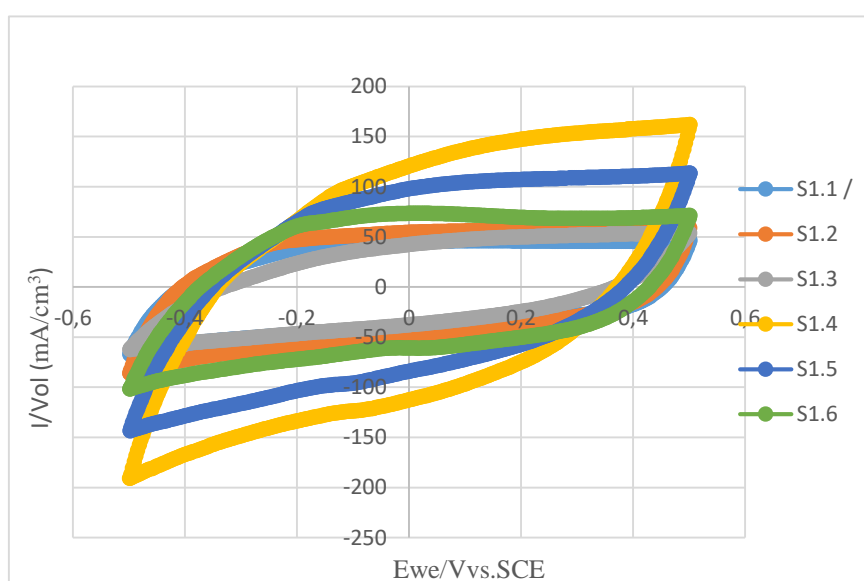


Figura 22 Representación gráfica del último ciclo del voltograma de cada tinta de la Serie 1 dividido por su volumen.

Con estos voltagramas, buscamos confirmar gráficamente el carácter capacitivo de las muestras (reflejado en la ausencia de picos redox) como se muestra en la Figura 22, todas las tintas de la Serie 1 mantienen esa forma rectangular.

En la gráfica también se puede comparar el comportamiento resistivo con la inclinación que tienen los ciclos del voltograma, donde se puede ver que la tinta S1.4 es la más resistiva por su inclinación.

Como los valores de la intensidad han sido divididos por el volumen, se pueden comparar gráficamente, la tinta S1.4 es la que tiene mayor área bajo la curva, con un mínimo de corriente de -200 mA/cm^3 y un máximo de 160 mA/cm^3 y por tanto será la que genere más carga.

En la Tabla 7 se resumen los valores tanto del área cubierta por la tinta como el espesor medido con el perfilómetro, para la Tabla 8 se ha utilizado el mismo procedimiento de cálculo que se ha explicado anteriormente teniendo en cuenta que se ha cambiado la velocidad de la realización del voltograma a 100mV/s, para la obtención de la carga volumétrica se realizará de manera similar a la carga por unidad de área, pero esta vez se divide por el volumen.

	ÁREA			ESPESOR(cm)				VOLUMEN (cm^3)
	ANCHO(cm)	L(cm)	SUPERFICIE (cm^2)	A	B	C	Media	
S1.1	0,7	2,7	1,89	0,00612	0,00598	0,00463	0,005529	0,01045
S1.2	0,7	2,7	1,89	0,00614	0,00528	0,00757	0,006258	0,01183
S1.3	0,7	2,6	1,82	0,00918	0,00697	0,00878	0,008249	0,01501
S1.4	0,7	2,6	1,82	0,00275	0,00201	0,00754	0,003465	0,00631
S1.5	0,7	2,6	1,82	0,00145	0,00993	0,00706	0,004669	0,00855
S1.6	0,7	2,7	1,89	0,00897	0,00912	0,00457	0,007203	0,01361

Tabla 7 Medidas de las muestras de la Serie 1.

En la Tabla 8 se puede ver que la tinta S1.6 es la que tiene mayor carga por unidad de área, pero al tener en cuenta el valor del espesor, su carga volumétrica pasa a ser la tercera más alta.

Por este motivo durante todo el estudio se va a trabajar con la carga volumétrica, para así tener en cuenta la cantidad de tinta depositada.

	CARGAS					
	ÁREA			VOLUMEN		
	$Q_A +$ ($\frac{mC}{cm^2}$)	$Q_A -$ ($\frac{mC}{cm^2}$)	Q_A media ($\frac{mC}{cm^2}$)	$Q_V +$ ($\frac{mC}{cm^3}$)	$Q_V -$ ($\frac{mC}{cm^3}$)	Q_V media ($\frac{mC}{cm^3}$)
S1.1	2,04	2,24	2,14	369,053	404,506	386,373
S1.2	2,88	3,06	2,97	459,869	489,010	474,216
S1.3	3,01	3,11	3,06	364,748	376,562	370,608
S1.4	3,69	3,84	3,77	1065,556	1109,292	1087,204
S1.5	3,79	3,95	3,87	810,705	845,310	827,827
S1.6	4,10	4,51	4,30	569,347	626,854	597,409

Tabla 8 Comparación de valores de carga para la Serie 1.

Al comparar los resultados de la Tabla 7 con la Tabla 8 se aprecia como existen dos factores influyentes en el comportamiento de las tintas: uno es el espesor y el otro la cantidad de carbón en la composición.

Las tintas con menores valores de espesor son las que mayor carga volumétrica tienen, es el caso de la tinta S1.4 que tiene el espesor mínimo de 0,003465 cm y tiene la mayor carga de la serie con 1087,24 mC/cm³.

Con las tintas S1.5 y S1.6 es donde se comprueba esta hipótesis de comportamiento, pues ambas tienen mayor cantidad de carbón activo en su composición que la S1.4, sin embargo, tienen menos carga debido al espesor.

Por otra parte, se puede ver en la Figura 22 como la tinta S1.6 tiene un comportamiento más parecido a las de S1.2 y S1.3 que a la S1.5 esto es debido a que el espesor de la tinta S1.6 tiene un valor intermedio entre ambas, el hecho de que genere más carga que estas dos puede ser debido a la cantidad de carbón en su composición.

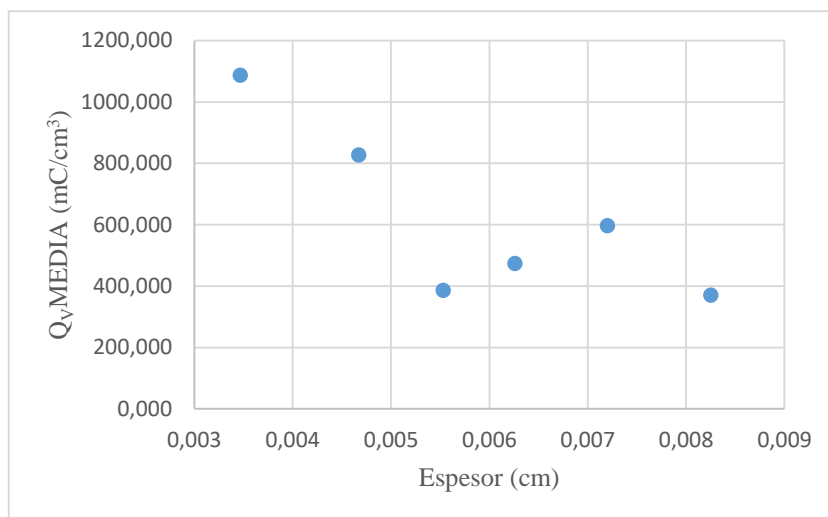


Figura 23 Representación gráfica de la carga volumétrica en función del espesor para la Serie 1.

En la Figura 23 se ve con mayor claridad como al ir aumentando el espesor, la carga volumétrica se va reduciendo. Estos valores se deben a que una película más gruesa tiene mayor dificultad para transmitir la carga

La gran excepción se encuentra con la tinta S1.6 pues a pesar de tener un espesor de 0,007203 cm tiene la tercera mejor carga con 625,85 mC/cm³ esto puede ser debido a que es la tinta con mayor cantidad de carbón.

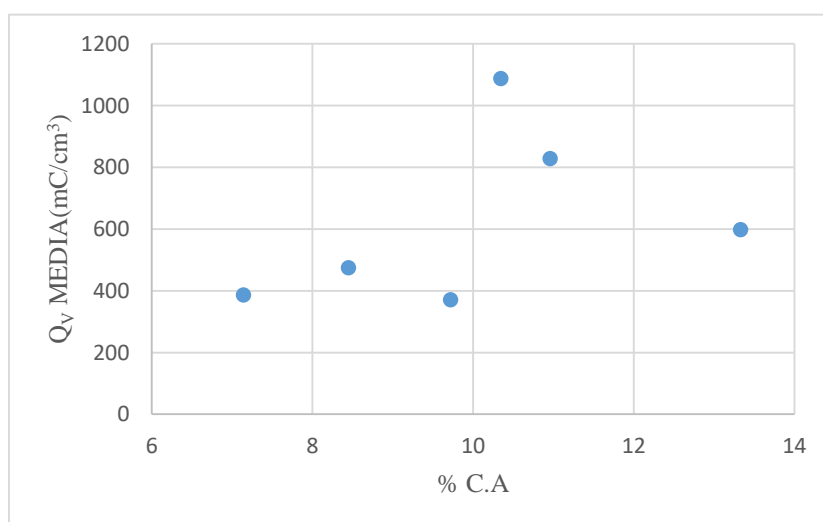


Figura 24 Representación gráfica de la carga volumétrica en función del porcentaje de carbón activo para la Serie 1.

En la Figura 24 se puede apreciar como al añadir carbón la carga va aumentando hasta un máximo, este corresponde con la S1.4 con un 10,34% de carbón, si se sigue aumentando el carbón en la tinta los valores de carga disminuyen.

4.3.c Análisis de la conductividad

Se realizó la técnica de las cuatro puntas con la peculiaridad de que las tintas estaban sobre un sustrato conductor como es el cristal de ITO lo que implicará que la resistencia obtenida de esta manera no corresponda con el valor real de la tinta, sino que proviene de la contribución tanto de la tinta como del ITO. Aun así, la resistencia del sustrato del ITO tiene el mismo valor en todo el caso, por lo que los valores obtenidos para las distintas tintas pueden analizarse al menos de manera cualitativa, como un valor comparativo entre las diferentes muestras. Con el objetivo de que las medidas obtenidas fueran fiables se realizó tres veces cada media comparando con el valor del ITO y obteniendo un valor medio de resistencia.

	Medidas (Ω)			$R_{media}(\Omega)$
S1.1	5,469	5,439	5,489	5,466
S1.2	3,889	3,852	3,844	3,862
S1.3	5,379	5,393	5,451	5,408
S1.4	4,023	4,083	4,01	4,039
S1.5	5,843	5,282	4,608	5,220
S1.6	4,323	4,415	4,305	4,347
ITO+Plata	2,302	6,347	6,357	4,529
ITO solo	5,355	5,436	5,416	5,402

Tabla 9 Medidas obtenidas con la técnica de cuatro puntas.

Para obtener la resistencia superficial.

$$R_s = F \frac{\pi V}{\ln 2 I}$$

El factor F es un factor de corrección geométrico, que a su vez se divide en tres factores diferentes $F = F_1 \times F_2 \times F_3$, donde debido a las simplificaciones $F_1 = F_2 = F_3 = 1$.

Para obtener el valor de la resistividad se multiplica el valor de la resistencia superficial R_s , por el espesor medido en el perfilómetro.

$$\rho = R_s t$$

	Espesor (cm)	$R_s(\Omega/\square)$	$\rho(\Omega m)$
S1.1	0,00553	24,759	0,001369
S1.2	0,00626	17,493	0,001094
S1.3	0,00825	24,496	0,002021
S1.4	0,00346	18,294	0,000633
S1.5	0,00467	23,645	0,001104
S1.6	0,01551	19,693	0,003055

Tabla 10 Valores de resistencia superficial y resistividad para la Serie 1.

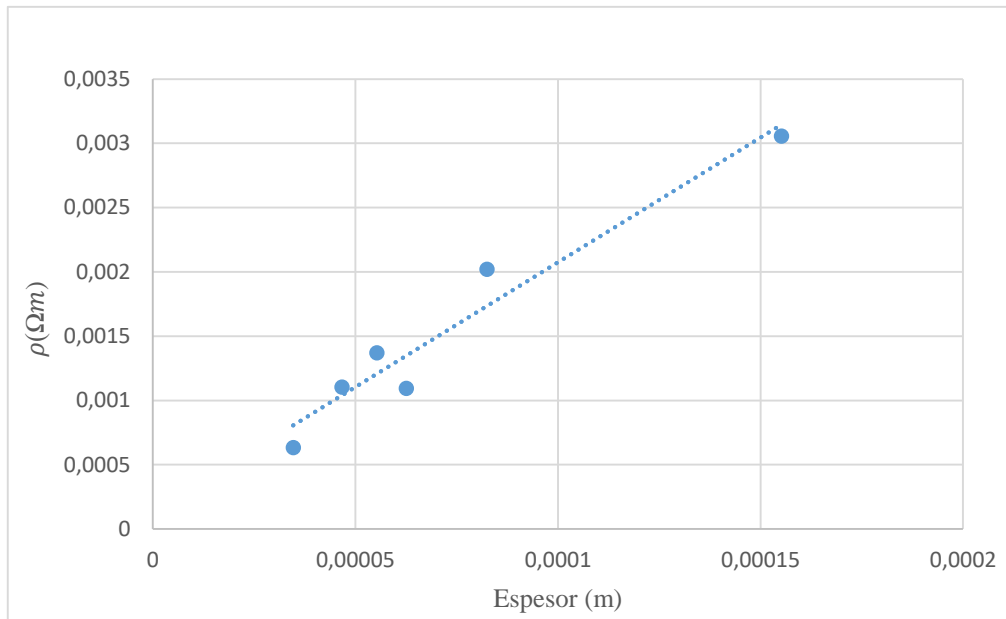


Figura 25 Representación gráfica de la resistividad en función del espesor para la Serie 1.

Como se puede comprobar en la Figura 25 la resistividad de las tintas aumenta en función del espesor siguiendo una tendencia lineal con un R^2 del 94,31% cuya recta de regresión es la siguiente.

$$\text{Ecuación de línea de tendencia} = 19,42 X + 0,0001$$

4.4 Serie 2

Esta serie se basa en la tinta N6 que se compone de PVDF, carbón activo, NMP y ahora añadimos la cantidad constante de 0,2g de cola. La forma de proceder es la misma que en la Serie 1.

MUESTRA	COMPONENTES								CANTIDAD (g)
	CA		PVDF		NMP		COLA		
	%	PESO (g)	%	PESO (g)	%	PESO (g)	%	PESO (g)	
S2.1	6,85	0,1236	1,712	0,0309	80,4	1,45	11,08	0,2	1,8045
S2.2	7,91	0,1444	1,693	0,0309	79,4	1,45	10,96	0,2	1,8253
S2.3	8,81	0,1624	1,676	0,0309	78,7	1,45	10,85	0,2	1,8433
S2.4	9,69	0,1805	1,660	0,0309	77,9	1,45	10,74	0,2	1,8614
S2.5	10,74	0,1985	-	0	78,4	1,45	10,82	0,2	1,8485

Tabla 11 Composición en peso de las muestras de la Serie 2.

La cantidad que se aporta de PVDF a la tinta es muy pequeña: este componente sirve para darle un soporte mecánico, pero al ir añadiendo carbón la cantidad cada vez es más pequeña por lo que se decidió llevarlo al extremo y comprobar si el retirar dicho componente influiría en el resultado.

El carbón aportado a la tinta va desde el 6,85% hasta el 10,74%, de esta forma podremos analizar el comportamiento de la tinta en función del carbón añadido.

4.4.a Análisis de la textura

Esta serie en general tiene el mejor aspecto en cuanto a textura tras el secado de todas las series producidas sin tinta comercial, es una pasta homogénea fácil de extenderse por el cristal de ITO.

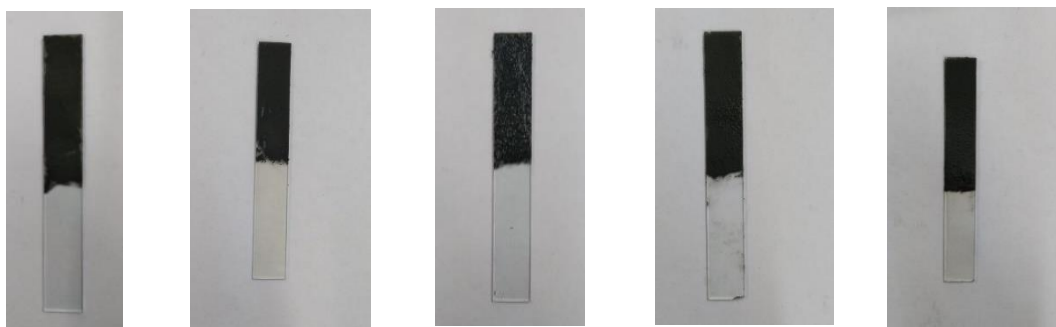


Figura 26 Progresión de izquierda a derecha (con contenido de carbón creciente) de la Serie 2 sobre cristal de ITO.

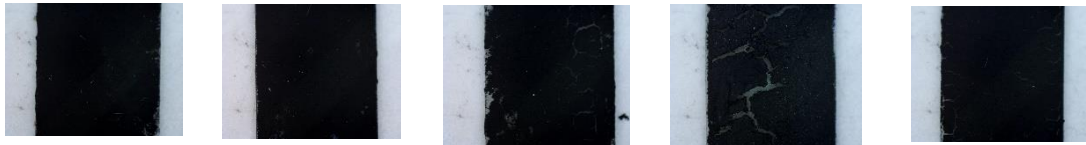


Figura 27 Progresión de izquierda a derecha (con contenido de carbón creciente) de la Serie 2 tras el secado.

Se puede observar como en la S2.4, que contiene un porcentaje en carbón del 9,69%, existe un cierto agrietamiento, este comportamiento se repite en las Series 1 y 3 cuando el porcentaje en carbón se encuentra en torno al 10%. Por otra parte, se puede decir que el PVDF no afecta de manera significativa a la textura, pues la tinta S2.5 que no contiene PVDF tiene características similares al resto de las obtenidas en la Serie 2.



Figura 28 Progresión de izquierda a derecha (con contenido de carbón creciente) de la Serie 2 realizada por Screen-Printing sobre PET-ITO.

Si se comparan los resultados obtenidos en la Serie 2 con los de la Serie 1 se puede comprobar que las impresiones obtenidas son más nítidas la huella queda bien definida, y se deposita una mayor cantidad de tinta.

4.4.b Análisis de la carga

Con la Serie 2 se realiza el mismo procedimiento que en la Serie 1, se realizaron 10 ciclos a una velocidad de 100 mV/s en el rango de 0,5 a -0,5 V porque es donde se comprobó que la mayoría de las tintas tenían ese comportamiento capacitivo que se busca en el estudio.

Se ha representado en la Figura 29 el último ciclo para todas las tintas de la serie 2 dividido por el volumen, se puede comprobar que se mantiene el carácter capacitivo que se está buscando en el estudio. Las áreas positivas y negativas en cada ciclo son similares generando así una carga estable permitiendo que el futuro dispositivo pueda cambiar de color de forma homogénea. Cuando se aumenta la cantidad de carbón en la composición las áreas positivas y negativas aumentan, lo que corresponde con una mayor carga, hasta llegar a un punto óptimo a partir del cual la carga decae.

Se aprecia como el factor del espesor puede ser más significativo que la cantidad de carbón pues la tinta con menor espesor S2.3 tiene el área bajo la curva más grande y por tanto generará la mayor carga.

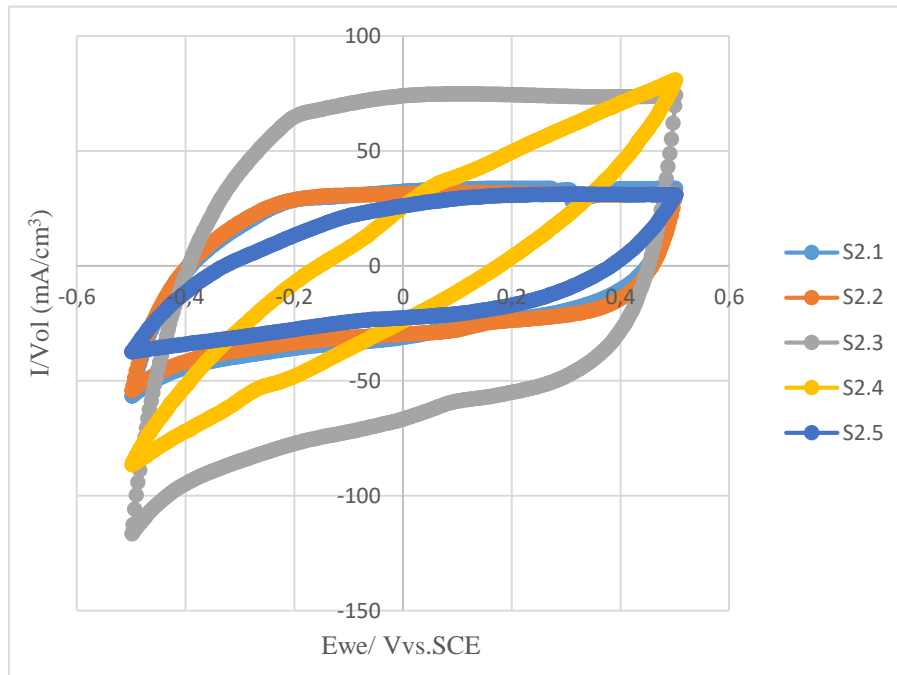


Figura 29 Representación gráfica del último ciclo del voltograma de cada tinta de la Serie 2 dividido por su volumen.

En la Tabla 12 se resumen los valores tanto del área cubierta por la tinta como el espesor medido con el perfilómetro.

Para la Tabla 13 se ha utilizado el mismo procedimiento de cálculo que se ha explicado anteriormente teniendo en cuenta que se ha cambiado la velocidad de la a 100mV/s.

	ÁREA			ESPESOR(cm)				VOLUMEN (cm ³)
	ANCHO(cm)	L(cm)	SUPERFICIE (cm ²)	A	B	C	Media	
S2.1	0,7	2,8	1,96	0,00562	0,00722	0,00557	0,006095	0,011947
S2.2	0,7	2,5	1,75	0,00637	0,00609	0,00580	0,006083	0,010645
S2.3	0,7	2,3	1,61	0,00551	0,00537	0,00287	0,004397	0,007080
S2.4	0,7	2,4	1,68	0,00962	0,00961	0,00930	0,009510	0,015978
S2.5	0,7	2,7	1,89	0,01669	0,01763	0,01548	0,016577	0,031331

Tabla 12 Medidas de las muestras de la Serie 2.

	CARGAS					
	ÁREA			VOLUMEN		
	$Q_A +$ $(\frac{mC}{cm^2})$	$Q_A -$ $(\frac{mC}{cm^2})$	$Q_A media$ $(\frac{mC}{cm^2})$	$Q_V +$ $(\frac{mC}{cm^3})$	$Q_V -$ $(\frac{mC}{cm^3})$	$Q_V media$ $(\frac{mC}{cm^3})$
S2.1	1,62	1,82	1,72	265,27	298,63	281,46
S2.2	1,57	1,84	1,70	257,52	302,39	279,06
S2.3	2,65	3,00	2,82	602,97	682,94	641,71
S2.4	3,67	3,94	3,80	386,23	413,88	399,82
S2.5	3,61	3,85	3,73	217,71	232,26	224,87

Tabla 13 Comparación de valores de las cargas de la Serie 2.

Comparando los valores de la Tabla 12 con la Tabla 13, se llega a la conclusión de que el espesor es el factor dominante pues al igual que en la Serie 1 la tinta con menor espesor se corresponde con la mayor carga volumétrica.

Pero si este fuera el único factor influyente entonces las tintas S2.1 y la S2.2 al tener menor espesor que la S2.4 deberían tener mayor carga, sin embargo, esto no se cumple pues hay que tener en cuenta la cantidad de carbón que se añade a la tinta.

La conclusión a la que podemos llegar con los resultados obtenidos es que existe un punto óptimo para la cantidad de carbón en la composición y otro para el espesor

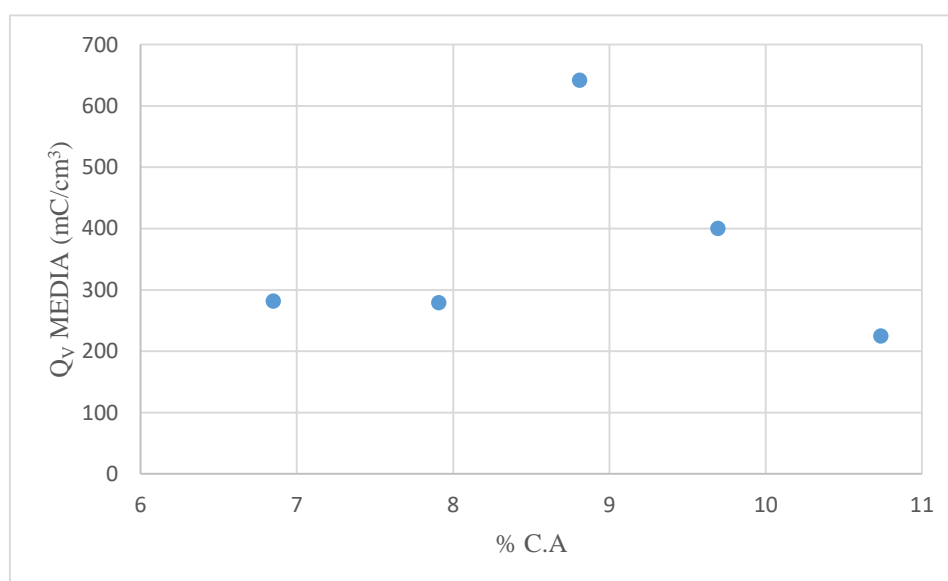


Figura 30 Representación gráfica de la carga por unidad de volumen en función del porcentaje de carbón activo para la Serie 2.

Como se puede comprobar en la Figura 30, la tinta llega a un máximo de carga que corresponde con la Tinta S2.3 con un 8,81% de carbón activo y una carga de $641 mC/cm^3$ y al aumentar la cantidad de carbón la carga decae.

De la misma manera que con la Serie 1, se representan los valores de la carga en función del espesor, para comprobar de una forma visual como una película más gruesa tiene mayor dificultad para transmitir la carga,

En la Figura 31 los valores pertenecientes a los espesores más pequeños son los que tienen mayores valores de carga volumétrica en concreto es la tinta S2.3 con el espesor más pequeño de 0,004397 cm la que tiene la mayor carga coincidiendo en este aspecto con la Serie 1.

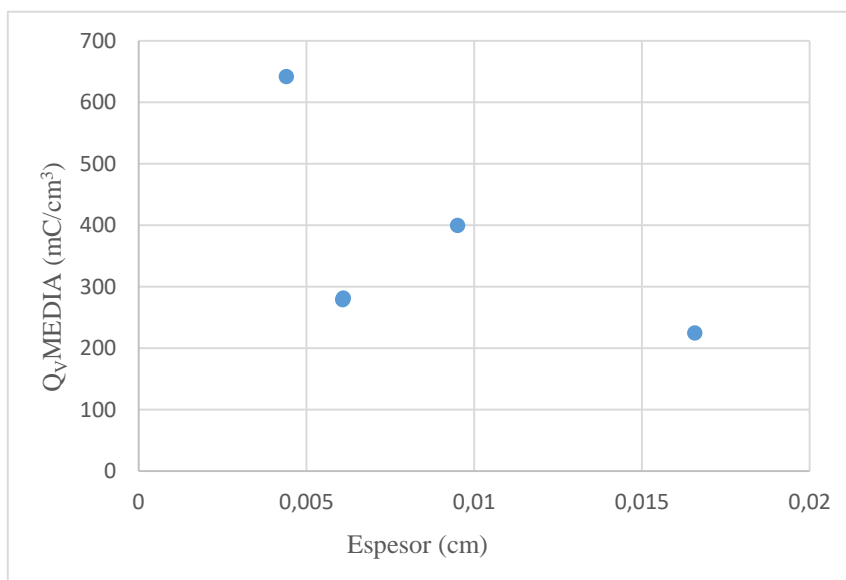


Figura 31 Representación gráfica de la carga volumétrica frente al espesor para la Serie 2.

4.4.c Análisis de la conductividad

Se realizó la técnica de las cuatro puntas utilizando el mismo procedimiento comentado anteriormente

	Medidas (Ω)			R_{media} (Ω)
S2.1	3,458	3,412	3,365	3,411
S2.2	5,1	5,144	5,054	5,099
S2.3	3,987	3,943	3,924	3,951
S2.4	5,314	5,233	5,266	5,271
S2.5	4,903	5,103	4,051	4,662
ITO+Plata	2,302	6,347	6,357	4,529
ITO solo	5,355	5,436	5,416	5,402

Tabla 14 Valores de las resistencias obtenidas con la técnica de cuatro puntas para la Serie 2.

	Espesor (cm)	$R_s(\Omega/\square)$	$\rho(\Omega m)$
S2.1	0,00557	15,45	0,00086
S2.2	0,00580	23,10	0,00134
S2.3	0,00287	17,90	0,00051
S2.4	0,00930	23,88	0,00222
S2.5	0,01548	21,12	0,00327

Tabla 15 Valores de la resistencia superficial y de la resistividad para la Serie 2.

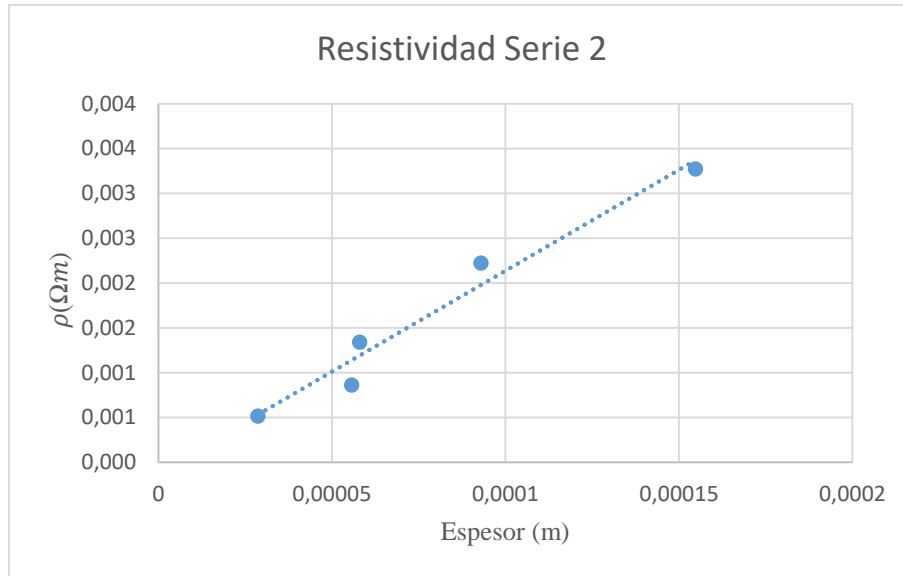


Figura 32 Representación gráfica de la resistividad frente al espesor para la Serie 2.

En la Figura 32 se puede comprobar al igual que en el caso anterior que cuanto mayor sea el espesor menor será la capacidad de la tinta de almacenar carga.

La relación de la resistividad con el espesor se ajusta a una recta con un R^2 del 96,6% cuya línea de tendencia se expresa a continuación.

$$\text{Ecuación de línea de tendencia} = 22,51X + 0,0001$$

4.5 Serie 3

Esta serie se basa en la tinta N3, formada por carbón activo, agua y cola. Esta es la más simple, por los componentes y su preparación. La forma de proceder es la misma que en la Serie 1, se hizo una composición inicial y se fue añadiendo carbón hasta que la tinta o bien no cumplía con los requerimientos en cuanto a textura o no se podía imprimir. Se ha mantenido la cantidad de cola en 0,2g y el agua en 1g para todos los valores de la serie.

MUESTRA	COMPONENTES						CANTIDAD (g)
	CA		H2O		COLA		
	%	PESO (g)	%	PESO (g)	%	PESO (g)	
S3.1	3	0,0371	80,8	1	16,17	0,2	1,2371
S3.2	5	0,0624	79,2	1	15,84	0,2	1,2624
S3.3	7	0,0874	77,7	1	15,54	0,2	1,2874
S3.4	8	0,1000	76,9	1	15,38	0,2	1,3000
S3.5	9	0,1123	76,2	1	15,24	0,2	1,3123

Tabla 16 Composiciones de la Serie 3.

La cantidad de carbón añadida a la tinta va desde un 3% en peso de carbón activo perteneciente a la tinta S3.1 hasta el 9% de la tinta S3.5 de esta manera se tiene un rango de valores para estudiar la tinta.

4.5.a Análisis de la textura

El aspecto negativo que tiene esta tinta es que es difícil de mezclar y la textura final no es tan homogénea como las del resto de las series, debido a que el carbón no se diluye bien en el agua. Es la cola la que le aporta la consistencia mecánica a la pasta permitiendo unirlo todo. Por este motivo en esta tinta aparecen más grietas que en las anteriores: este es un factor a tener en cuenta en la medida del espesor pues puede inducir a error.

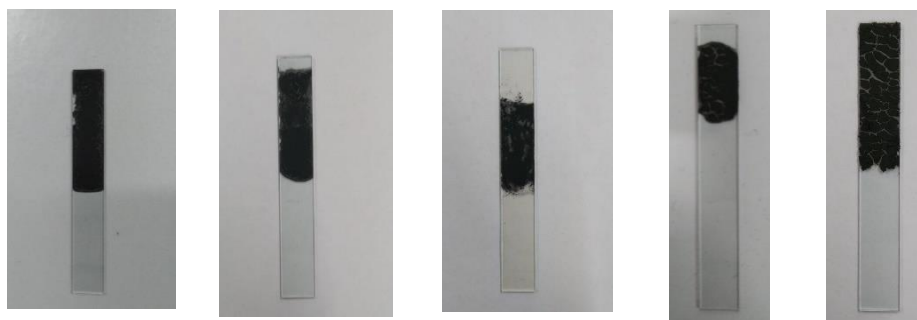


Figura 33 Progresión de izquierda a derecha (con contenido en carbón creciente) de la Serie 3 sobre cristal de ITO .

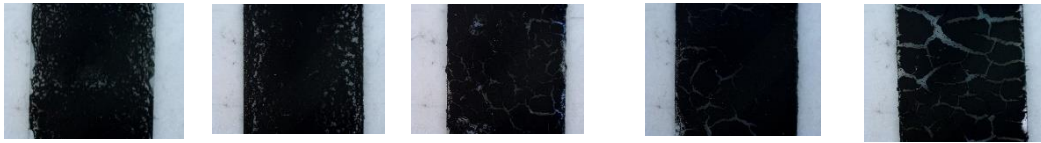


Figura 34 Progresión de izquierda a derecha (con contenido en carbón creciente) de la Serie 3 sobre cristal de ITO tras el secado.

La diferencia de esta serie con las demás es que no es muy densa, por eso cuando se deposita por el cristal de ITO se ve una capa fina. Esta tinta se agrieta desde el principio de la serie.

Al igual que en las series anteriores, cuando la tinta llega a una composición en carbón del 9% es el caso de la S3.5 la tinta manifiesta un agrietamiento significativo tras el secado.

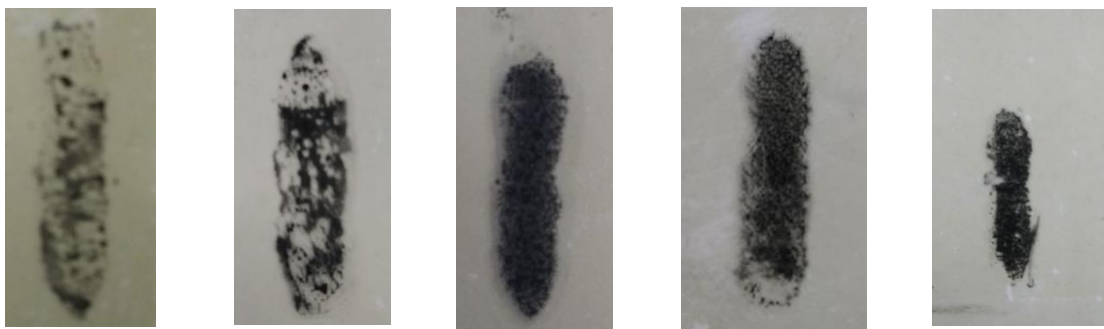


Figura 35 Progresión de izquierda a derecha (con contenido en carbón creciente) de la Serie 3 realizada con la Screen-Printing sobre PET-ITO.

Como se puede apreciar en la Figura 35 los resultados obtenidos en la impresión no son tan buenos como los obtenidos en la Serie 2. Esto es debido a que la tinta es más líquida y cuando se realiza la impresión la tinta no se adhiere bien al PET-ITO quedando una huella poco definida.

4.5.b Análisis de la carga

Con la Serie 3 se realiza el mismo procedimiento que en las series anteriores con los mismos parámetros, y se obtuvo para cada una el voltograma de 10 ciclos a una velocidad de 100 mV/s.

Para comparar todos los valores de la serie se ha escogido el último ciclo de cada uno de los voltogramas y se ha dividido por el volumen cubierto de cada tinta.

En las curvas obtenidas en la Figura 36 al igual que en las series anteriores, cuando se aumenta la cantidad de carbón aumenta la inclinación (es decir la resistencia) y las áreas positivas y negativas.

Las tintas mantienen esa forma rectangular, lo que confirma que se mantiene el comportamiento capacitivo y la estabilidad durante la serie.

Destacar que en la S3.3 el área generada es mucho mayor y más inclinada que las del resto de la serie llegando a un máximo de 300 mA/cm³ y un mínimo de -400 mA/cm³. Las tintas forman áreas prácticamente rectangulares lo que confirma que se mantiene el comportamiento capacitivo y la estabilidad de la carga.

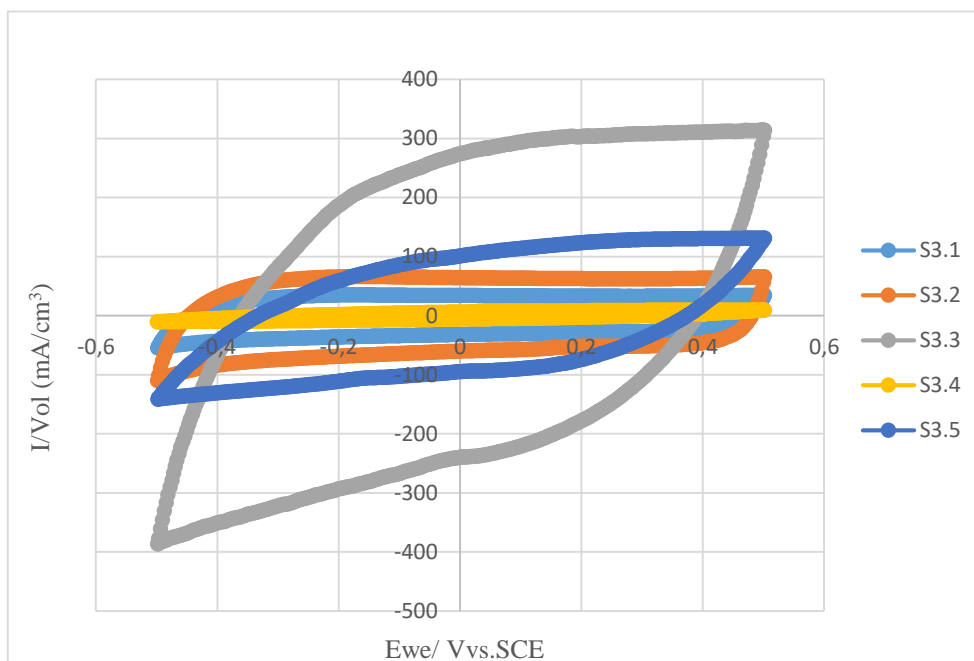


Figura 36 Representación gráfica del último ciclo del voltograma de cada tinta de la Serie 3 dividido por su volumen.

De forma similar que en las series anteriores la tinta con mayor porcentaje de carbón tiene un área (carga) menor que la tinta de partida, esto demuestra que no por añadir más cantidad de carbón se va a obtener una mayor carga.

	ÁREA			ESPESOR(cm)				VOLUMEN (cm^3)
	ANCHO (cm)	L (cm)	SUPERFICIE (cm^2)	A	B	C	Media	
S3.1	0,7	2,5	1,8	0,0080793	0,0032269	0,0039573	0,0046901	0,008207
S3.2	0,7	2	1,4	0,0025251	0,0018693	0,0018937	0,0020753	0,002905
S3.3	0,7	1,6	1,1	0,0007100	0,0021003	0,0020848	0,0014594	0,001634
S3.4	0,7	1	0,7	0,0195855	0,0232805	0,0290839	0,0236697	0,016568
S3.5	0,7	2	1,4	0,0198628	0,0318849	0,0308005	0,0269198	0,047108

Tabla 17 Recopilación de medidas de las muestras de la Serie 3.

	CARGAS					
	ÁREA			VOLUMEN		
	$Q_A +$ $(\frac{mC}{cm^2})$	$Q_A -$ $(\frac{mC}{cm^2})$	$Q_A media$ $(\frac{mC}{cm^2})$	$Q_V +$ $(\frac{mC}{cm^3})$	$Q_V -$ $(\frac{mC}{cm^3})$	$Q_V media$ $(\frac{mC}{cm^3})$
S3.1	1,42	1,54	1,48	301,86	329,35	315,30
S3.2	1,19	1,31	1,25	574,05	632,05	602,35
S3.3	3,35	3,48	3,42	2293,94	2387,78	2340,39
S3.4	4,08	4,26	4,17	172,49	180,10	176,25
S3.5	8,49	8,80	8,65	315,47	326,94	321,15

Tabla 18 Comparación de las cargas de la Serie 3.

Al comparar los valores de la Tabla 17 con la Tabla 18 se concluye que la tinta S3.3 que tiene el espesor mínimo de la serie con 0,0014594 cm tiene la mayor carga con 2387,78 mC/cm³.

Por tanto, existe un espesor óptimo con el que la tinta pueda generar la mayor carga, este factor es predominante, frente a la cantidad de carbón en la composición.

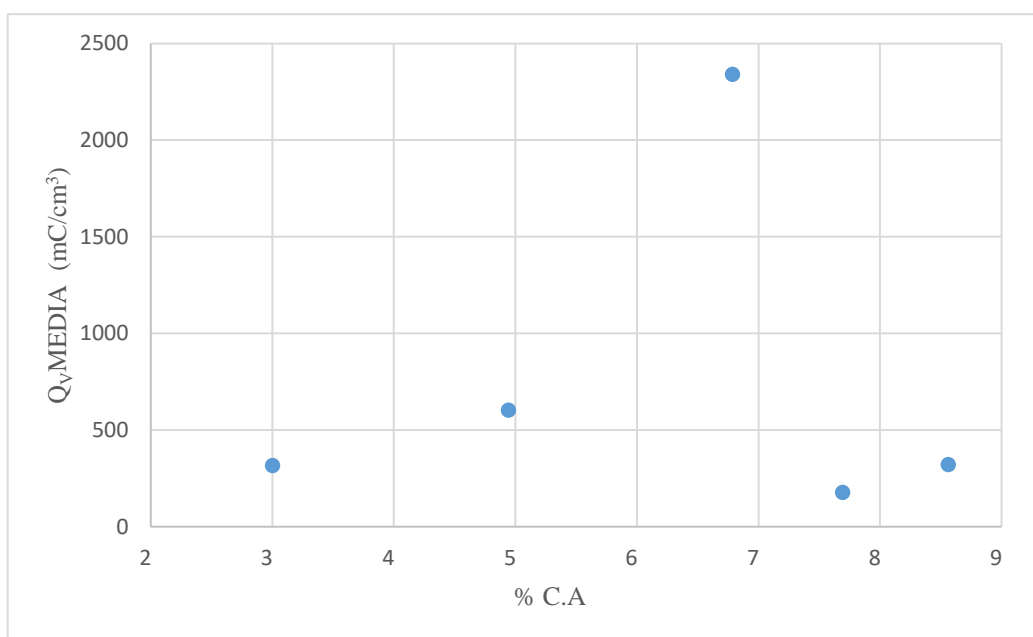


Figura 37 Representación gráfica de la carga por unidad de volumen en función del porcentaje de carbón activo para la Serie 3.

Como se puede comprobar en la Figura 37 al igual que en las series 1y 2 la tinta llega a un máximo de carga que corresponde con la tinta S3.3 con un 7% de carbón activo y una carga de 2340,40 mCcm⁻³, al aumentar la cantidad de carbón la carga decae.

Si comparamos los valores de la carga volumétrica respecto al espesor, al igual que en las series anteriores la tinta que se ha depositado con menor espesor tiene la mayor carga.

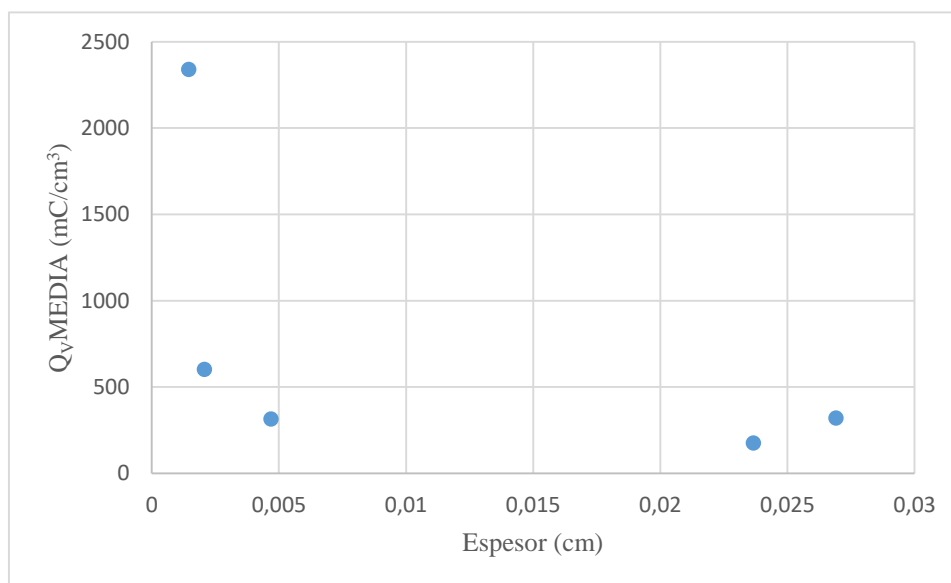


Figura 38 Representación gráfica de la carga en función del espesor para la Serie 3.

4.5.c Análisis de la conductividad

Se realizó la técnica de las cuatro puntas utilizando el mismo procedimiento comentado anteriormente

	Medidas (Ω)			$R_{media}(\Omega)$
S3.1	3,965	3,972	4,031	3,989
S3.2	3,906	4,112	3,945	3,987
S3.3	4,375	4,486	4,466	4,442
S3.4	4,456	4,553	4,513	4,507
S3.5	4,533	4,866	4,452	4,614
ITO+Plata	2,302	6,347	6,357	4,529
ITO solo	5,355	5,436	5,416	5,402

Tabla 19 Valores de las resistencias medidas con la técnica de las cuatro puntas.

	Esesor (cm)	$R_s(\Omega/\square)$	$\rho(\Omega m)$
S3.1	0,0046901	18,07	0,000848
S3.2	0,0020753	18,06	0,000375
S3.3	0,0014594	20,12	0,000294
S3.4	0,0236679	20,42	0,004832
S3.5	0,0269198	20,90	0,005626

Tabla 20 Valores de la resistencia superficial y resistividad de la Serie 3.

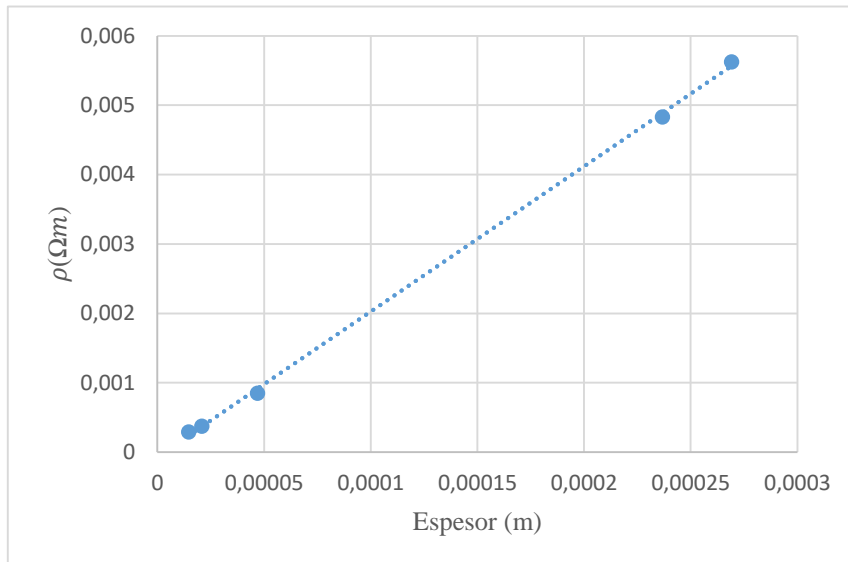


Figura 39 Representación gráfica de la carga frente al espesor para la Serie 3.

De la misma manera que en las series anteriores se obtiene que existe una relación lineal donde a mayor espesor mayor la resistividad con un R^2 del 96,6% cuya línea de tendencia es

$$\text{Ecuación línea de tendencia : } 20,943X - 7 * 10^{-5}$$

4.6 Serie 4

En la Serie 4 se trata de optimizar la tinta comercial (Bare conductive), ya que esta no tiene el comportamiento capacitivo que se busca, y además la carga que genera no es suficiente. Para mejorar la carga se le añade carbón y para que se pueda asimilar mejor el carbón en la tinta se añade una cantidad fija de agua.

MUESTRA	COMPONENTES						CANTIDAD (g)
	TINTA COMERCIAL		C.A		H2O		
	%	PESO (g)	%	PESO (g)	%	PESO (g)	
S4.1	70	0,5	1,4	0,01	28,17	0,2	0,71
S4.2	69	0,5	2,8	0,02	27,78	0,2	0,72
S4.3	68	0,5	4,1	0,03	27,40	0,2	0,73
S4.4	68	0,5	5,4	0,04	27,03	0,2	0,74
S4.5	67	0,5	6,7	0,05	26,67	0,2	0,75

Tabla 21 Composiciones de las tintas de la Serie 4.

4.6.a Análisis de la textura

La diferencia con las otras tintas ensayadas es que la tinta comercial está ya optimizada para la impresión y deposición, por lo tanto, al añadir nuevos componentes se puede mejorar la carga, pero también empeorará la textura.

Pese a que la tinta comercial no tiene problemas en cuanto a la adhesión, se realizó otra serie con tinta comercial y cola para ver cómo podría afectar la cola a la carga y a la textura, los resultados se pueden ver en la Serie 5.

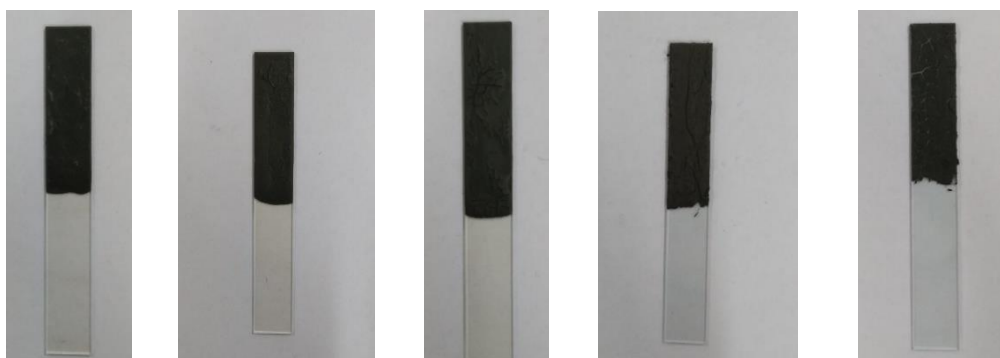


Figura 40 Progresión izquierda a derecha (con contenido en carbón creciente) de la Serie 4 sobre cristal de ITO.



Figura 41 Progresión de izquierda a derecha (con contenido en carbón creciente) de la Serie 4 tras el secado.

Esta tinta es fácil de mezclar, el agua permite diluir la tinta comercial lo suficiente para que el carbón se asimile bien, conforme se va añadiendo carbón la tinta adquiere una textura más pastosa, todas las tintas se extienden bien sobre el cristal de ITO, al calentar debido a que tiene una gran cantidad de tinta comercial el aspecto es mucho más homogéneo y liso que las anteriores series, aunque también aparecen grietas, estas se presentan de una manera más compacta permitiendo que la tinta no se separe del cristal.



Figura 42 Progresión de izquierda a derecha (con contenido en carbón creciente) de la Serie 3 realizada con la Screen-Printing sobre PET-ITO.

Las impresiones obtenidas son de gran calidad depositándose una gran cantidad de tinta de forma homogénea, en donde la huella queda totalmente definida hasta la S4.4 e incluso la S5.5 tiene mejor aspecto que las obtenidas de la Serie 3.

4.6.b Análisis de la carga

Con la Serie 4 se realiza el mismo procedimiento que en las series anteriores con los mismos parámetros, y se obtuvo para cada una el voltograma de 10 ciclos a una velocidad de 100 mV/s.

Para comparar todos los valores de la serie se ha escogido el último ciclo de cada uno de los voltogramas y se han dividido los valores de intensidad entre los volúmenes.

Las curvas representadas en la Figura 43 no son paralelas al eje abscisas, son diferentes a las obtenidas a las series anteriores esto es debido a la importancia que tiene la tinta comercial dentro de la tinta.

El área de las curvas (carga) aumenta a medida que crece la cantidad de carbón en la composición llegando a un máximo con la tinta S4.3 si se sigue incrementado la cantidad de carbón entonces la carga decae.

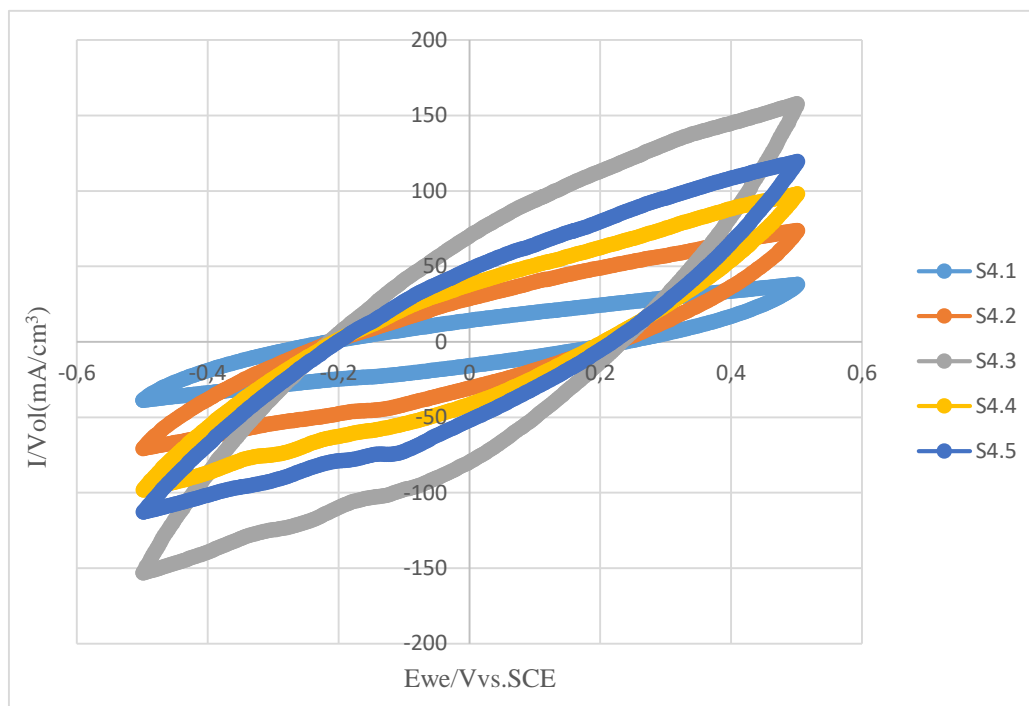


Figura 43 Representación gráfica del último ciclo del voltagrama de cada tinta de la Serie 4 dividido por su volumen.

En la siguiente tabla se pueden ver los valores de las medidas del área cubierta por las tintas y del espesor medido en el perfilómetro los resultados indican la tinta con menor espesor S4.3 es la que genera más carga.

	ÁREA			ESPESOR(cm)				VOLUMEN (cm^3)
	ANCHO (cm)	L (cm)	SUPERFICIE (cm^2)	A	B	C	Media	
S4.1	0,7	2,5	1,75	0,0128574	0,0122358	0,0129057	0,0126625	0,022159523
S4.2	0,7	2,6	1,82	0,0136872	0,0141253	0,0164430	0,0147038	0,02676101
S4.3	0,7	2,5	1,75	0,0112137	0,0095418	0,0097545	0,0101436	0,017751435
S4.4	0,7	2,6	1,82	0,0212398	0,0072532	0,0220816	0,0150396	0,02737211
S4.5	0,7	2,4	1,68	0,0220680	0,0180434	0,0231009	0,0209525	0,035200273

Tabla 22 Recopilación de medidas de las muestras de la Serie 4.

	CARGAS					
	ÁREA			VOLUMEN		
	$Q_A +$ $(\frac{mC}{cm^2})$	$Q_A -$ $(\frac{mC}{cm^2})$	$Q_A media$ $(\frac{mC}{cm^2})$	$Q_V +$ $(\frac{mC}{cm^3})$	$Q_V -$ $(\frac{mC}{cm^3})$	$Q_V media$ $(\frac{mC}{cm^3})$
S4.1	2,35	2,48	2,41	185,62	195,81	190,64
S4.2	5,59	5,62	5,60	380,13	382,08	381,11
S4.3	8,78	8,94	8,86	865,11	881,62	873,33
S4.4	7,68	7,80	7,74	510,45	518,65	514,53
S4.5	13,26	13,44	13,35	632,95	641,50	637,21

Tabla 23 Comparación de valores carga de la Serie 4.

De igual forma que en las series anteriores se ve como son dos los factores principales que afectan al comportamiento de la tinta el espesor y la cantidad de carbón en la composición.

En cuanto al espesor existe un punto óptimo para el que se obtiene la mayor carga que es de 0,0147038 cm correspondiente con la tinta S4.3.

A diferencia con las anteriores, los valores de espesor de la Serie 4 no distan mucho entre si; esto es debido a que es una tinta comercial preparada para que sea fácil de depositar. Si los espesores son similares el factor que toma importancia será la cantidad de carbón de la composición.

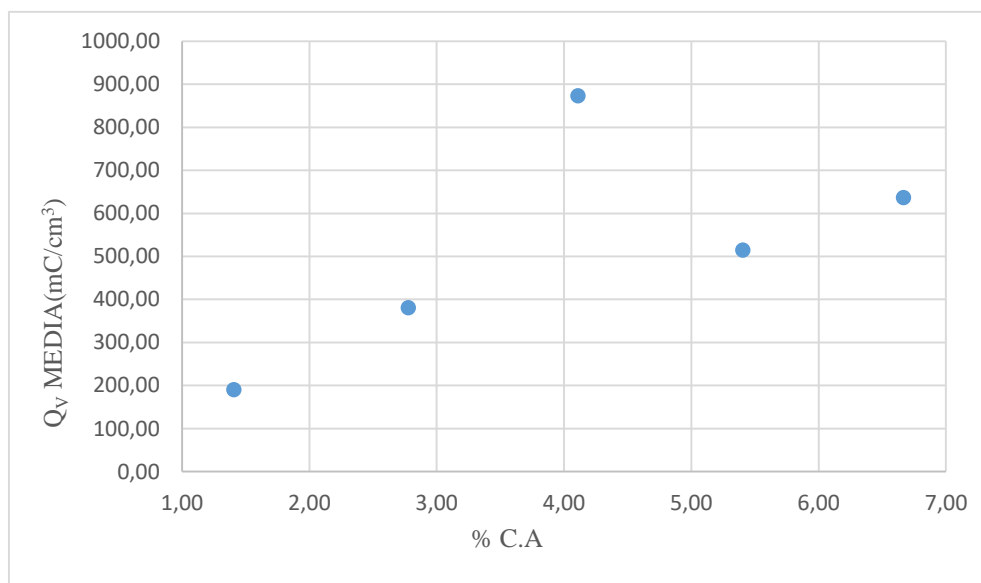


Figura 44 Representación gráfica de la carga por unidad de volumen en función del porcentaje de carbón activo en la Serie 4.

Como se puede comprobar en la Figura 44, al igual que en las series anteriores la tinta llega a un máximo de carga que corresponde con la Tinta S4.3 con un 4,11% de Carbón Activo y una carga de 873,33 mC/cm³ al aumentar la cantidad de carbón la carga decae.

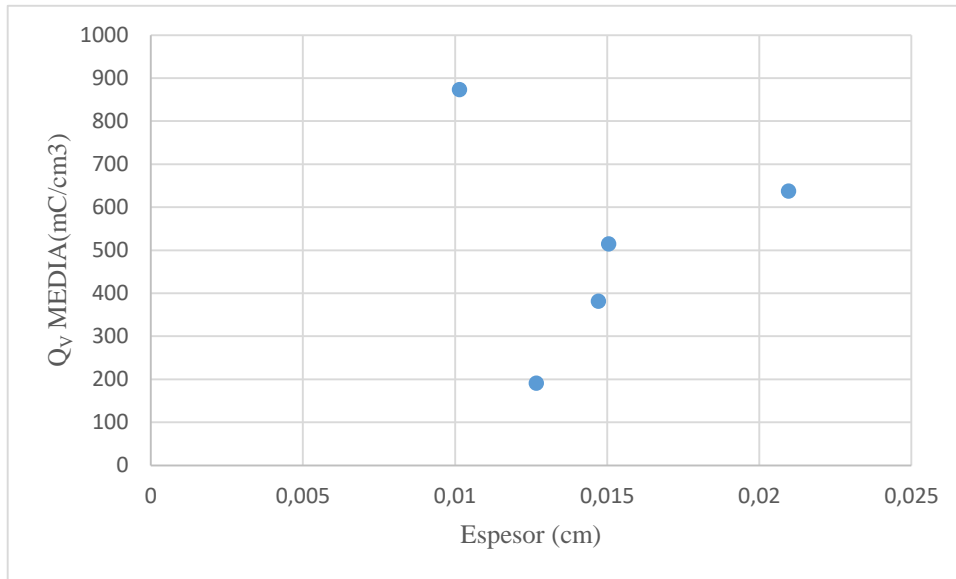


Figura 45 Representación gráfica de la carga volumétrica frente al espesor de la Serie 4.

No se observa una tendencia clara, la carga máxima se encuentra con la tinta de espesor mínimo sin embargo se ve como superada la tinta S4.1 la carga aumenta con el espesor.

4.6.c Análisis de la conductividad

Se realizó la Técnica de las Cuatro Puntas utilizando el mismo procedimiento comentado anteriormente

	Medidas (Ω)			$R_{media}(\Omega)$
S4.1	2,302	2,391	2,388	2,360
S4.2	4,1	4,116	4,154	4,123
S4.3	3,644	3,61	3,824	3,691
S4.4	3,6708	3,641	3,624	3,645
S4.5	3,408	3,476	3,469	3,451
ITO+Plata	2,302	6,347	6,357	4,529
ITO solo	5,355	5,436	5,416	5,402

Tabla 24 Valores de las resistencias medidas con la técnica de las cuatro puntas.

	Espesor (cm)	$R_s(\Omega/\square)$	$\rho(\Omega m)$
S4.1	0,0126625	10,69	0,001353724
S4.2	0,0147038	18,68	0,002746475
S4.3	0,0101436	16,72	0,00169628
S4.4	0,0150396	16,51	0,002483497
S4.5	0,0209525	15,63	0,003275427

Tabla 25 Valores de la resistencia superficial y resistividad de la Serie 4..

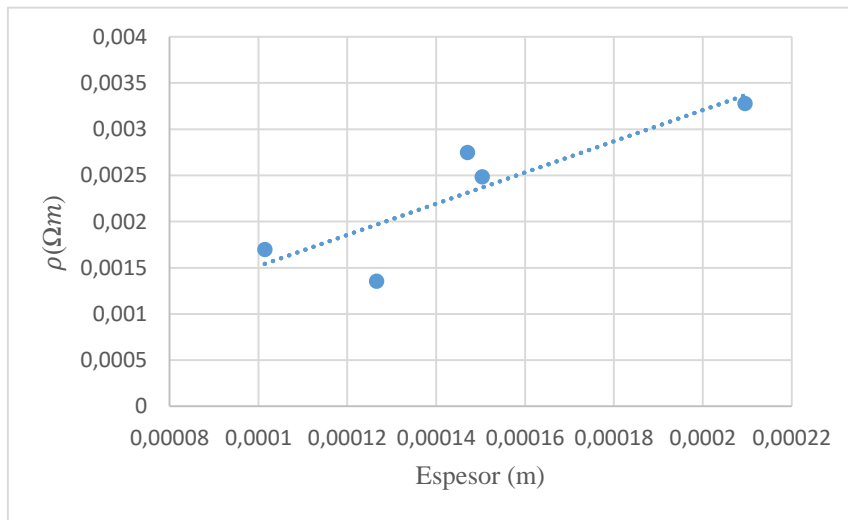


Figura 46 Representación gráfica de la resistividad frente al espesor de la Serie 4.

En cuanto a la resistividad se podría decir que la serie tiene una tendencia lineal que se ajusta con un R^2 del 75,01% donde a medida que aumenta el espesor mayor es la resistividad.

$$\text{Ecuación línea de tendencia} = 16,9X - 0,0002$$

4.7 Serie 5

Con esta serie se pretende estudiar cómo puede afectar añadir cola a la tinta comercial (Bare conductive), la tinta ya está optimizada para su uso como se mencionó en la Serie 4, y por si misma se adhiere bien al cristal de ITO, por lo que añadir cola es con el objetivo de comprobar si puede asimilar más cantidad de carbón que en la Serie 4, aunque como se ha podido demostrar en las series anteriores no por añadir una mayor cantidad de carbón se va obtener mayor carga.

La forma de proceder ha sido la misma que en las series anteriores, se ha mantenido fija la cantidad de agua, cola y tinta comercial, y se ha ido añadiendo carbón para encontrar su máximo de asimilación.

MUESTRA	COMPONENTES								CANTIDAD (g)
	TINTA COMERCIAL		C.A		H2O		COLA		
	%	PESO (g)	%	PESO (g)	%	PESO (g)	%	PESO (g)	
S5.1	55,56	0,5	0	0	22,2	0,2	22,22	0,2	0,9
S5.2	54,95	0,5	1,09	0,01	22,0	0,2	21,98	0,2	0,91
S5.3	54,34	0,5	2,17	0,02	21,7	0,2	21,74	0,2	0,92
S5.4	53,76	0,5	3,22	0,03	21,5	0,2	21,51	0,2	0,93
S5.5	53,19	0,5	4,25	0,04	21,3	0,2	21,28	0,2	0,94
S5.6	52,63	0,5	5,26	0,05	21,1	0,2	21,05	0,2	0,95

Tabla 26 Composición de la Serie 5.

4.7.a Análisis de la textura

Como carácter general para la serie, añadir cola empeora la textura, ya que el carbón se apelmaza formándose una pasta muy espesa con la que es difícil trabajar.

Debido a la densidad de la pasta se ha trabajado con concentraciones menores de carbón, partiendo de 0 hasta llegar a un 5,26%.

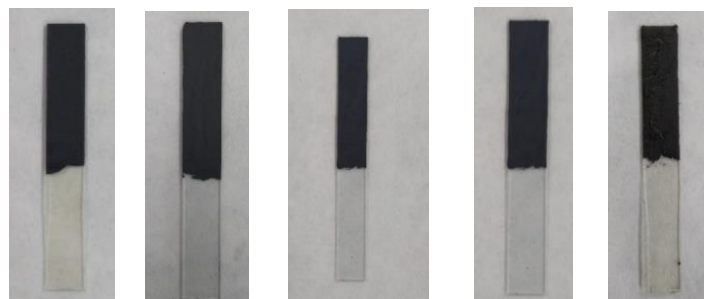


Figura 47 Progresión izquierda a derecha (con contenido en carbón creciente) de la Serie 5 sobre cristal de ITO.



Figura 48 Progresión de izquierda a derecha de la Serie 5 (con contenido en carbón creciente) tras el secado sobre cristal de ITO.

Las tintas generadas se esparcen bien por el cristal de ITO, pero añadir cola hace que formen pastas muy densas, tras el secado aparecen grietas, similares a las obtenidas en la Serie 4.

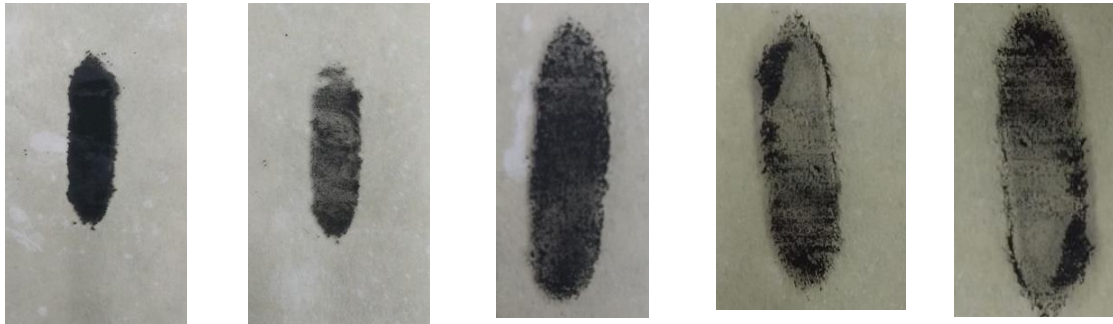


Figura 49 Progresión de izquierda a derecha de la Serie 5 (con contenido en carbón creciente) realizada por Screen-Printing sobre PET-ITO.

La gran diferencia con la Serie 4 se aprecia en la calidad de impresión, los resultados obtenidos son sensiblemente peores, las huellas quedan definidas, pero sin tanta cantidad de tinta como en la serie anterior.

4.7.b Análisis de la carga

Con la Serie 5 se realiza el mismo procedimiento que en las series anteriores con los mismos parámetros, y se obtuvo para cada una el voltograma de 10 ciclos a una velocidad de 100 mV/s.

Para comparar todos los valores de la serie se ha escogido el ciclo el último ciclo de cada uno de los voltogramas y se han dividido los valores de intensidad por el espesor.

En la Figura 50 se puede ver cómo afecta el factor de la cola a la tinta, las curvas tienen menos inclinación y área que las obtenidas en la Serie 4.

Destacar que no se ve una mejoría en la Serie 5 en cuanto a carga, hasta la tinta S5.5 donde se alcanza el área máxima y por tanto la carga máxima. Se repite el comportamiento de las anteriores series donde la carga máxima se encuentra en la tinta de espesor mínimo.

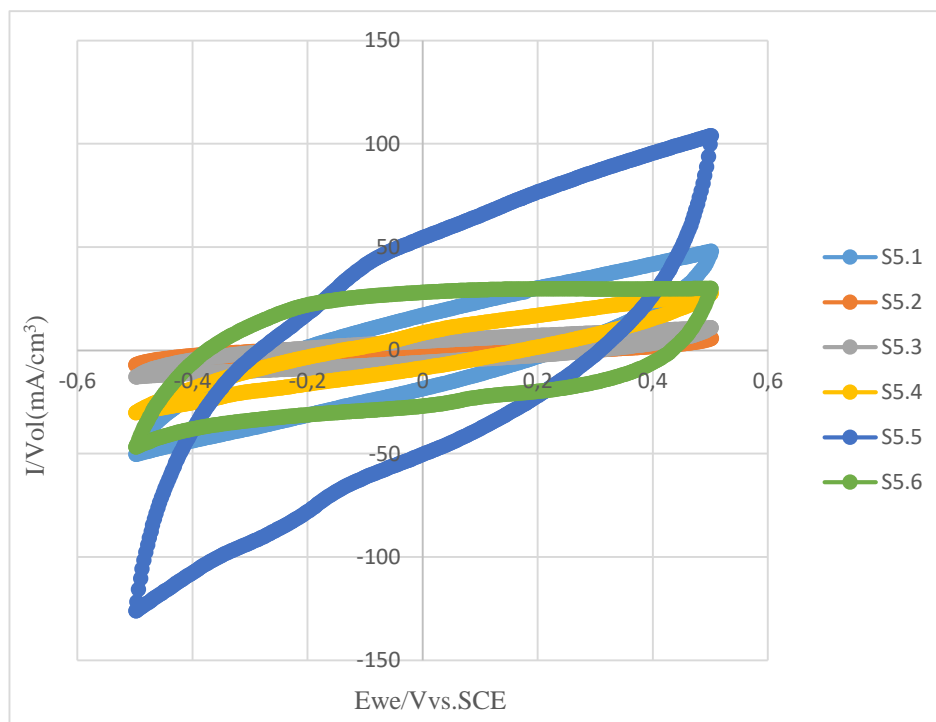


Figura 50 Representación gráfica del último ciclo del voltagrama de cada tinta de la Serie 5 dividido por su volumen.

	ÁREA			ESPESOR(cm)				VOLUMEN (cm^3)
	ANCHO(cm)	L(cm)	SUPERFICIE (cm^2)	A	B	C	Media	
S5.1	0,7	2,6	1,82	0,0033134	0,0032116	0,0042746	0,003569	0,006496
S5.2	0,7	2,6	1,82	0,0307324	0,0174256	0,0324274	0,025895	0,047130
S5.3	0,7	2,6	1,82	0,0122627	0,0113877	0,0098940	0,011137	0,020270
S5.4	0,7	2,6	1,82	0,0400278	0,0131362	0,0380513	0,027147	0,049408
S5.5	0,7	2,7	1,89	0,0034659	0,0040603	0,0044476	0,003970	0,007504
S5.6	0,7	2,5	1,75	0,0074185	0,0092093	0,0056803	0,007294	0,012764

Tabla 27 Recopilación de medidas de las muestras de la Serie 5.

En la Tabla 28 se aprecia como los máximos obtenidos en la carga por unidad de área no corresponden con los obtenidos por unidad de volumen, eso es debido a que en la carga volumétrica se tiene en cuenta el espesor de la tinta y por tanto la cantidad de tinta depositada, por eso en el estudio se trabaja comparando los valores de la carga volumétrica.

CARGAS						
	ÁREA			VOLUMEN		
	$Q_A +$ $(\frac{mC}{cm^2})$	$Q_A -$ $(\frac{mC}{cm^2})$	$Q_A media$ $(\frac{mC}{cm^2})$	$Q_V +$ $(\frac{mC}{cm^3})$	$Q_V -$ $(\frac{mC}{cm^3})$	$Q_V media$ $(\frac{mC}{cm^3})$
S5.1	0,79	0,87	0,83	222,53	243,56	232,81
S5.2	0,75	0,86	0,80	28,89	33,17	30,96
S5.3	0,60	0,73	0,66	53,50	65,51	59,20
S5.4	3,71	3,94	3,82	136,47	145,13	140,73
S5.5	2,21	2,39	2,30	557,17	602,08	579,19
S5.6	1,68	1,93	1,80	229,83	265,01	246,79

Tabla 28 Comparación de valores de carga de la Serie 5.

Al comparar los valores de la Tabla 27 y la Tabla 28, se llega a la misma deducción que en las series anteriores, existen dos factores que afectan al comportamiento de la tinta, uno es la composición de carbón y el otro el espesor, siendo este último el más significativo.

La tinta S5.5 con el espesor mínimo de 0,003970 cm es la que genera mayor carga con 579,19 mA/cm³.

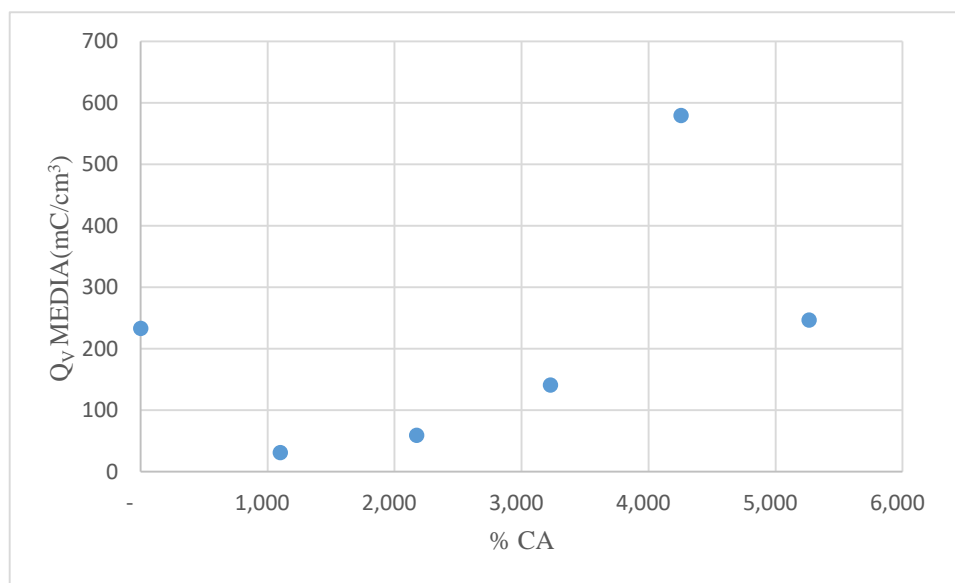


Figura 51 Representación gráfica de la variación de la carga por unidad de volumen en función del porcentaje de carbón activo en la Serie 5.

En la Figura 51 se aprecia como la cantidad de carga va aumentando a medida que se añade carbón hasta llegar a un máximo que coincide con la S5.4 que contiene un 4,26% de Carbón Activo y da una carga de 579,19 mC/cm³. También se aprecia que para la tinta S5.1 que no contiene carbón adicional da mayores valores de carga que hasta la S5.3.

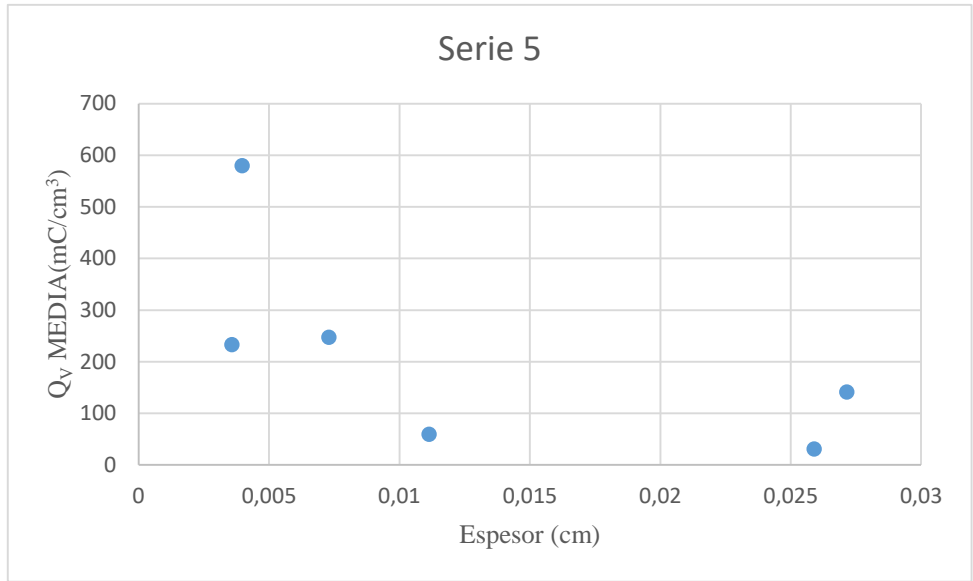


Figura 52 Representación gráfica de la carga volumétrica frente al espesor de la Serie 5.

Se puede apreciar en la Figura 52 como cuando los valores del espesor aumentan la carga volumétrica baja.

4.7.c Análisis de la conductividad

Se realizó la Técnica de las Cuatro Puntas utilizando el mismo procedimiento comentado anteriormente

	Medidas (Ω)			$R_{media}(\Omega)$
S5.1	5,645	5,626	5,615	5,629
S5.2	3,841	3,946	4,04	3,941
S5.3	3,543	3,487	3,551	3,527
S5.4	3,34	3,378	3,496	3,404
S5.5	3,845	3,802	3,912	3,853
S5.6	5,96	5,72	5,532	5,735
ITO+Plata	2,302	6,347	6,357	4,529
ITO solo	5,355	5,436	5,416	5,402

Tabla 29 Valores de las resistencias medidas con la técnica de las cuatro puntas.

	Espesor (cm)	$R_s(\Omega/\square)$	$\rho(\Omega m)$
S5.1	0,003569	25,5	0,000910029
S5.2	0,025895	17,86	0,004623608
S5.3	0,011137	15,98	0,001816586
S5.4	0,027147	15,42	0,004186186
S5.5	0,003970	17,45	0,000692889
S5.6	0,007294	25,28	0,001894864

Tabla 30 Valores de la resistencia superficial y resistividad de la Serie 5.

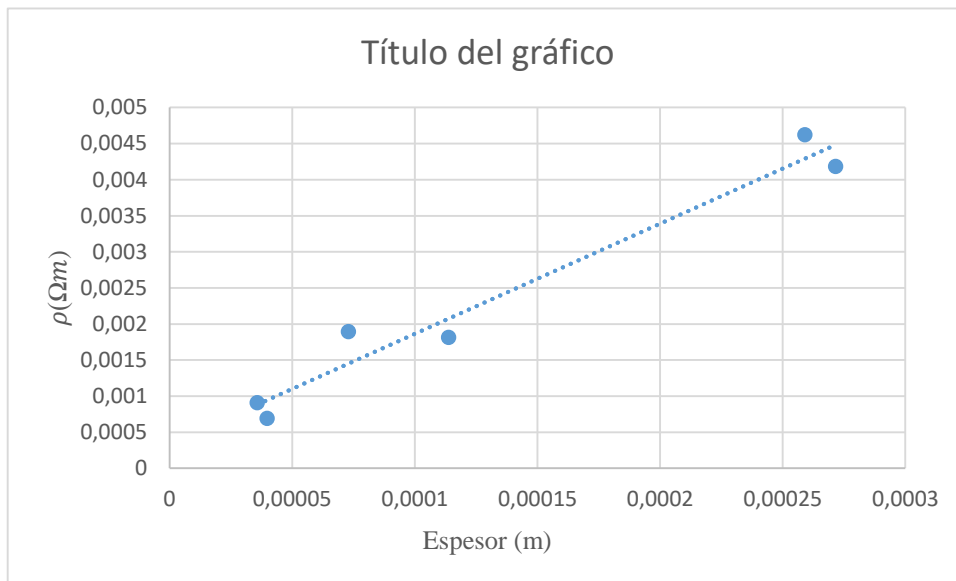


Figura 53 Representación gráfica de la resistividad frente a al espesor de la Serie 5.

Para la Serie 5 se cumple que la resistividad tiene una relación lineal con el espesor por tanto cuanto mayor espesor mayor resistividad, cuyo ajuste tiene un R^2 del 96,21%.

$$\text{Ecuación línea de tendencia} = 15,26X + 0,0003$$

4.8 Tinta comercial (Bare conductive)

Se ha realizado el mismo análisis que para las otras tintas para comparar los resultados. Es una tinta preparada y optimizada para la impresión, su textura viscosa, y muy densa se adhiere bien al cristal de ITO, tras calentar a 70°C, apenas aparecen grietas superficiales, soporta perfectamente el electrolito.

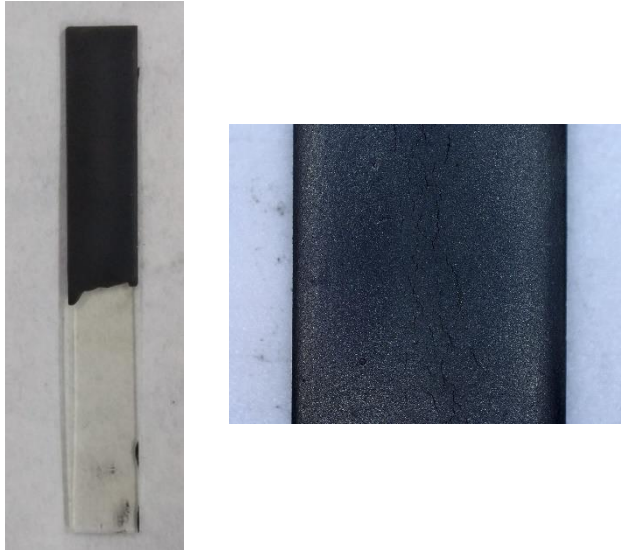


Figura 54 Tinta comercial sobre cristal de ITO.

En la parte izquierda de la Figura 54 se puede ver el resultado de la Tinta Comercial tras el secado y en la parte derecha el resultado al microscopio después de pasar la prueba del electrolito, se puede apreciar una superficie muy lisa con pequeñas grietas superficiales.

Se comprueba que la tinta pueda depositarse por el método de impresión sobre el PET-ITO se observa como queda la huella totalmente definida.



Figura 55 Tinta comercial depositada sobre PET-ITO mediante la técnica de Screen Printing.

Se realizó el análisis de carga.

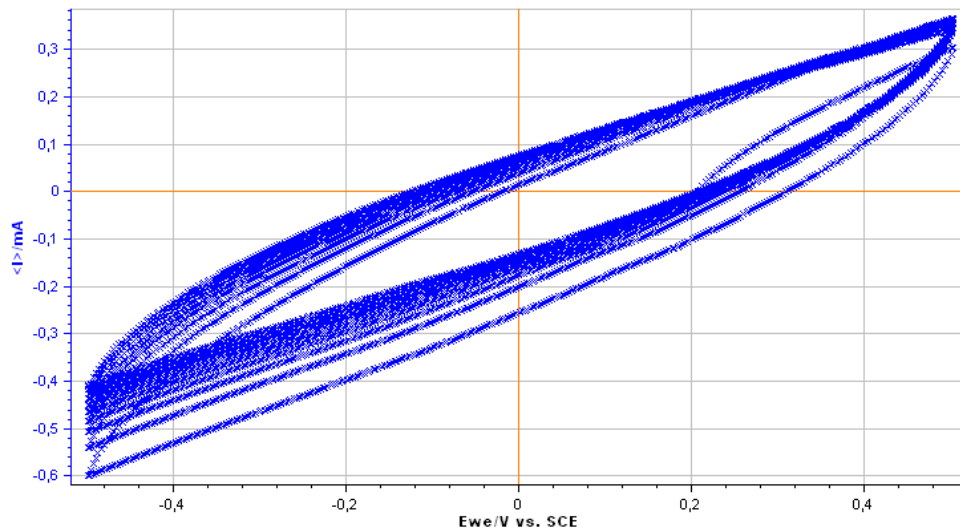


Figura 56 Voltagrama para Tinta comercial.

En el voltagrama se puede apreciar como el comportamiento es muy resistivo; este carácter es predominante en las series 4 y 5 al estar compuestas de esta tinta.

Tinta Comercial	Área (cm ²)	Espesor (cm)	Q_{Amedia} ($\frac{mC}{cm^2}$)	Q_{Vmedia} ($\frac{mC}{cm^3}$)
	1,68	0,0180902	1,06	58,72

Tabla 31 Resumen de datos para la tinta comercial.

Para obtener la resistencia superficial.

$$R_s = F \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} = \frac{\pi}{\ln 2} 3,574 = 16,18 (\Omega/\square)$$

El factor F es un factor de corrección geométrico, que a su vez se divide en tres factores diferentes $F = F_1 \times F_2 \times F_3$, donde debido a las simplificaciones $F_1 = F_2 = F_3 = 1$.

Para obtener el valor de la resistividad se multiplica el valor de la resistencia superficial R_s , por el espesor medido en el perfilómetro.

$$\rho = R_s t = 0,029286 (\Omega m)$$

5. Discusión

Una vez obtenidos los resultados de cada una de las series se procede a realizar una comparación entre ellas.

Textura:

Al añadir carbón a las tintas aumenta la densidad y empeora la textura, por eso cada vez es más difícil de obtener una composición homogénea.

Mediante el método de Screen – Printing se ha verificado como al ir añadiendo carbón, la calidad de la huella empeora, depositándose cada vez menor cantidad de tinta sobre el sustrato (PET-ITO).

Para las series que no están compuestas por tinta comercial, se comprueba que tras el proceso de secado las tintas que contienen una composición en peso de entorno al 10% de carbón activo, se agrietan de forma considerable, haciendo que las muestras sean mucho más frágiles.

Las tintas desarrolladas en la Serie 3, basadas en agua carbón y cola son mucho más líquidas que las obtenidas en el resto de series y puesto que al ir añadiendo carbón se densifica, los resultados de las impresiones son cada vez mejores.

De las tintas sin base comercial se puede destacar en cuanto a textura las obtenidas en la Serie 2, basada en carbón, cola, NMP y PVDF, donde se ha demostrado que la influencia de este último no tiene tanta importancia.

En cuanto a las tintas desarrolladas con base de tinta comercial, se concluye que, aunque el incremento de carbón empeora la textura y aparecen grietas tras el proceso de secado, estas son más compactas que las obtenidas sin base de tinta comercial.

Los mejores resultados obtenidos a la hora de realizar las impresiones con la técnica de Screen-Printing son para la Serie 4 y la Serie 5, pues al estar compuestas de tinta comercial ya están optimizadas por lo que añadir carbón solo las empeora.

Por otra parte, en la Serie 5 se ha comprobado como añadir cola no beneficia a la textura pues, al mezclarse con el carbón y la tinta comercial se forma una pasta apelmazada muy difícil de mezclar.

Como se ha visto en las imágenes trabajar con porcentajes altos de carbón es complicado sobre todo para la impresión, por eso puede ser recomendable trabajar con porcentajes pequeños que no afecten tanto a la textura como en la S4.1 que contiene solo un 1,41 % de carbón activo, con la que se consigue una carga por unidad de volumen de $190,64 \text{ mQ/cm}^3$ la cual ya es el triple de la producida por la tinta comercial.

Carga:

Para poder hacer una comparación entre los valores de carga de las tintas, se debe tener en cuenta la cantidad de tinta depositada en cada muestra, por eso es necesario trabajar con la carga volumétrica.

La carga volumétrica a diferencia de la carga por unidad de área viene afectada por el espesor medido en el perfilómetro, por lo que los máximos obtenidos no se corresponden en ambos casos.

Durante el estudio se ha observado como hay dos variables a tener en cuenta respecto a los valores de carga, una es el espesor y la otra la cantidad de carbón en la composición.

El espesor es una variable que no se ha podido controlar en el experimento pues se ha trabajado con tintas muy densas que eran difíciles depositar con cuchilla sobre los cristales de ITO, por lo que se depositaron con paleta de forma manual.

Se ha podido comprobar como el espesor es un factor muy significativo respecto a los resultados de carga, pues en todas las series la tinta con mayor carga obtenida ha sido aquella que tenía menor espesor.

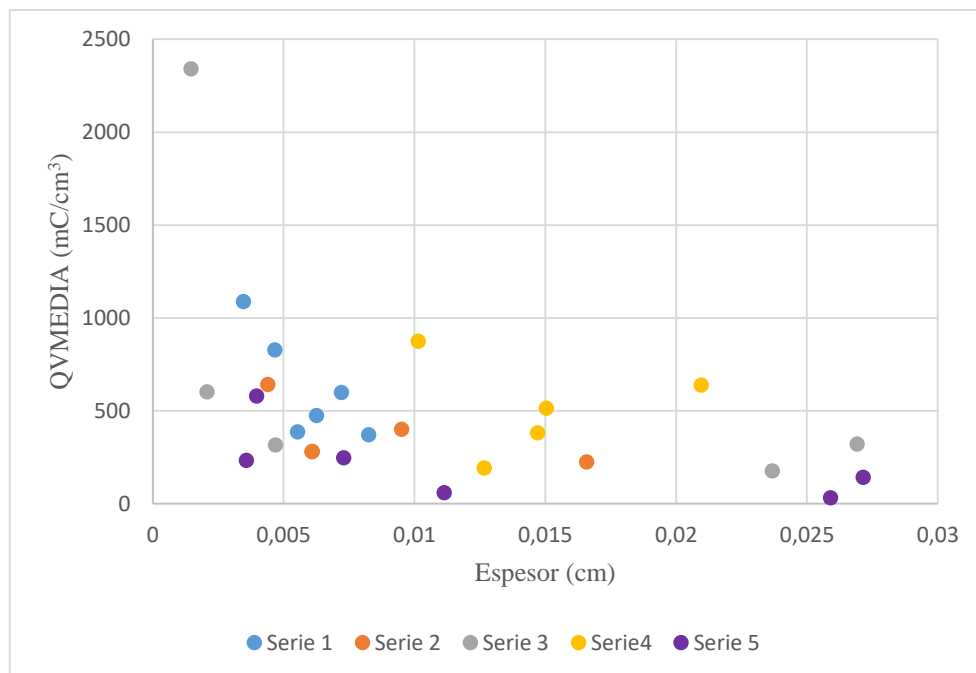


Figura 57 Representación gráfica de la carga en función del espesor para el conjunto de las series.

	Espesor (cm)	Q_{Vmedia} ($\frac{mC}{cm^3}$)
S1.4	0,003465	1087,2
S2.3	0,004397	641,71
S3.3	0,001459	2340,39
S4.3	0,010143	873,3
S5.5	0,003970	579,19

Tabla 32 Recopilación de los valores máximos de carga y su espesor en cada serie.

La Tabla 32 confirma lo que se ha comprobado para cada serie, pero con carácter general, de todas las series la tinta con menor espesor, la S3.3, basada en agua carbón y cola con un espesor de 0,001459 cm es la que genera mayor cantidad de carga.

Al realizar un análisis serie por serie de los valores de la carga en función del espesor se aprecia que no siempre tener menor espesor implica generar mayor cantidad de carga, a pesar de que la carga máxima se encuentre siempre en la tinta con espesor mínimo.

	Espesor (cm)	% CA	Q_{Vmedia} ($\frac{mC}{cm^3}$)
S1.2	0,00625	8,48	474
S1.6	0,007203	13,33	597
S2.1	0,006095	6,85	281,46
S2.4	0,009510	9,69	399,82
S3.1	0,0046910	3	315,3
S3.6	0,026918	9	321,23
S4.1	0,012665	1,4	190,64
S4.5	0,020925	6,7	637,21
S5.1	0,003569	0	232,79
S5.6	0,007294	5,26	246,81

Tabla 33 Comparación de valores de carga en función del espesor.

Con la recopilación obtenida en la Tabla 33 se puede ver que la composición de carbón también afecta al resultado de la carga.

A diferencia del espesor, la cantidad de carbón en las tintas sí que se ha podido controlar con la ayuda de una báscula.

Como se puede ver en los voltagramas, añadir carbón a las tintas influye inclinando el ciclo (aumentando la resistencia) hasta llegar al máximo de carga para cada serie a partir del cual la inclinación se va reduciendo.

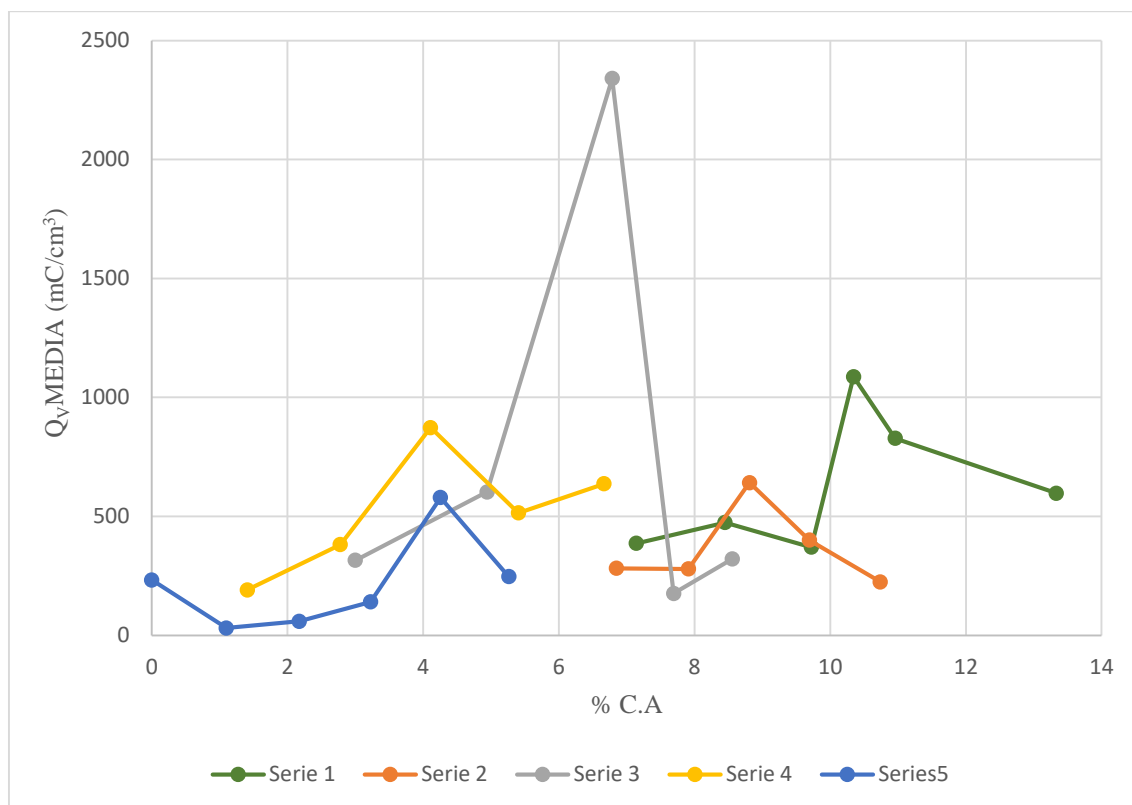


Figura 58 Representación gráfica de la variación de la carga por unidad de volumen en función del porcentaje de carbón activo del conjunto de series.

La tinta comercial obtiene una carga por unidad de volumen de 58,72 mC/cm³ con un espesor 0,01809 cm, se han creado dos series añadiéndole carbón con el objetivo de conseguir una mayor carga, la Serie 4 sin cola y la Serie 5 con cola.

	Espesor (cm)	% CA	$Q_{v\text{media}}$ ($\frac{mC}{cm^3}$)
S4.5	0,0209525	6,7	637,21
S5.4	0,027147	3,22	140,37

Tabla 34 Comparación de valores de la Serie 4 y la Serie 5 con la tinta comercial

Para la Tabla 34 se han escogido aquellas tintas de cada serie que tenían mayor espesor que la tinta comercial para que este factor no influyera tanto en la comparación. Los resultados obtenidos indican que al añadir carbón a la tinta comercial se mejora en cuanto a carga, incluso cuando la tinta contiene cola como el caso de la S5.4.

Si pasamos a comparar los resultados para las Serie 4 y Serie 5, se ve claramente como la Serie 4 al no contener cola tiene valores de carga mayores que la Serie 5 esto es debido a que la cola aísla al carbón impidiéndole almacenar carga, sin embargo, ambas tienen su máximo de carga volumétrica con porcentajes de carbón similares, en torno al 4 % de carbón activo.

		Serie 4					Serie 5		
		Espesor (cm)	%CA	$Q_v media$ ($\frac{mQ}{cm^3}$)			Espesor (cm)	%CA	$Q_v media$ ($\frac{mQ}{cm^3}$)
S4.1		0,0126625	1,41	190,64	S5.1		0,003569	0	232,81
S4.2		0,0147038	2,78	381,11	S5.2		0,025895	1,09	30,96
S4.3		0,0101436	4,11	873,33	S5.3		0,011137	2,17	59,21
S4.4		0,0150396	5,41	514,53	S5.4		0,027147	3,22	140,74
S4.5		0,0209525	6,67	637,21	S5.5		0,003970	4,25	579,19
					S5.6		0,007294	5,26	246,79

Tabla 35 Comparación de los valores de carga por unidad de volumen para de la Serie 4 y de la Serie 5.

Finalmente se decidirá que tintas de las fabricadas son las óptimas para el desarrollo de los dispositivos.

En cuanto a textura, de las series sin base de tinta comercial destacar la Serie 2 basada en carbón activo, PVDF, NMP y cola, los resultados obtenidos tanto tras el secado como tras la impresión son muy buenos. La mejor tinta para esta serie es la S2.3 con una carga volumétrica del 641,71 mC/cm³ y un espesor de 0,004397cm.

La Serie 3 se caracteriza por su simplicidad en la composición, pues sus componentes son más sencillos de conseguir que los del resto de tintas (agua, carbón y cola), además es la tinta que más carga ha generado destacando así el valor de la S3.3 con una carga 2340,4 mC/cm³ y el espesor mínimo de todas las series con 0,0014594 cm.

Por otra parte, el gran inconveniente que tienen las tintas de la Serie 3 es su textura pues el resultado tras el secado son grietas de gran tamaño, pese a esto los resultados tras la impresión son aceptables, por lo tanto, esta sería una buena candidata a tener en cuenta para el desarrollo de dispositivos.

Respecto a las de base con tinta comercial, como ya se destacó anteriormente es preferible utilizar las tintas de la Serie 4 pues aparte de tener mayor carga tienen mejor textura y calidad de impresión, destacar el caso de la S4.3 con una carga de 873,4 mC/cm³ pese a ser la tercera en el ranking de carga, por todos sus otros aspectos positivos se convierte en la tinta que mejor se adapta a los objetivos.

6. Conclusiones

Como conclusiones al análisis realizado, podemos destacar los siguientes aspectos:

Conforme se añade carbón en la composición, las tintas se densifican formando una pasta con la que cada vez es más difícil de trabajar, existiendo por tanto un límite práctico en el porcentaje de carbón que puede ser añadido.

Los resultados de la impresión dependen de la densidad de la tinta: si es muy líquida esta no se adhiere al sustrato, y por el contrario si es muy densa la tinta no puede pasar a través de la pantalla dejando una huella menos definida. Por tanto, es necesario ajustar estos valores de viscosidad para cada formulación.

La carga volumétrica obtenida se ve influida tanto por el espesor como por la cantidad de carbón en la composición. Menores espesores corresponden con capas menos resistivas y capaces de almacenar más carga volumétrica, mientras que un aumento en el porcentaje de carbón, dentro de los límites comentados en cuanto a viscosidad, permite asimismo un aumento en la carga volumétrica. La combinación de ambos factores simultáneamente parece indicar una combinación composición-espesor óptima para cada tinta. En cualquier caso, para las tintas estudiadas, el factor espesor parece ser más relevante.

Añadir carbón a las tintas comerciales, cuya composición está optimizada, empeora la textura, pero aumenta la carga disponible.

La cola es el componente que permite que las tintas se adhieran mejor al sustrato y que soporten el electrolito, permitiendo por tanto trabajar con un abanico de distintas composiciones, aunque en contraposición, apelmaza las tintas y disminuye la carga por su carácter aislante.

Anexo

Diseño de la pantalla

El objetivo principal de este estudio es avanzar en el desarrollo de electrodos semitransparentes basados en tintas de carbón, que puedan generar la carga suficiente como para que el dispositivo electrocrómico cambie de color.

Con las tintas desarrolladas se ha obtenido información sobre la textura y la carga de las tintas, pero no se ha mencionado nada sobre la transparencia pues las tintas son totalmente opacas. Para sortear este problema, se pretende depositar las tintas formando patrones de círculos o líneas del tamaño de micras que no sean visibles al ojo humano ($<100\ \mu\text{m}$).

Una forma de conseguir estos patrones es a través de la técnica de Screen-Printing, para conseguirlos, previamente hace falta fabricar una pantalla con dichos patrones¹⁹.

Las pantallas son mallas de hilo entrecruzado donde se encuentran los patrones a través de los cuales se presiona la tinta para que se deposite sobre el sustrato tomando esa forma.

En nuestro caso, los patrones escogidos serán matrices de puntos de diámetros menores de 100 micras, o disposiciones de líneas paralelas con espesores semejantes. Antes de fabricar las pantallas se han realizado diseños de $2 \times 2\ \text{cm}$, con los tamaños seleccionados de 50 y $100\ \mu\text{m}$ para el diámetro de los puntos y para el grosor de las líneas con separaciones de 500, 400, 300, 200 y $100\ \mu\text{m}$

Para las imágenes que se ven a continuación se ha utilizado el programa Autocad, destacar que se está trabajando con elementos del tamaño de micras y por tanto puede ser que en ciertas imágenes se aprecie cierto patrón que no haya sido buscado a propósito en el diseño, debido a la resolución que tiene el programa.

Diseños con puntos

En el caso de los puntos la distancia de separación se establece entre los centros de los puntos.

Diámetro $100\ \mu\text{m}$

Como se puede ver en las imágenes con esos tamaños de puntos situados a esta distancia estratégica se puede considerar semitransparente para algunos de los casos.

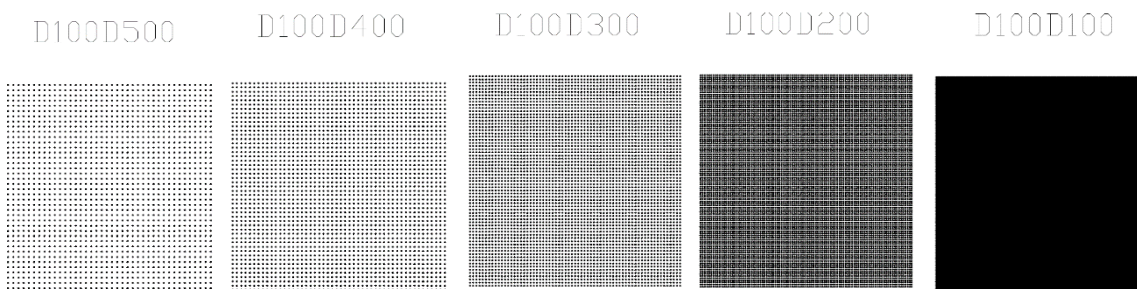


Figura 59 Transmitancias para los diseños de puntos con diámetro de $100\ \mu\text{m}$.

Diámetro 50 μm

La configuración es la misma que para el caso anterior pero esta vez con un tamaño de punto más pequeño.

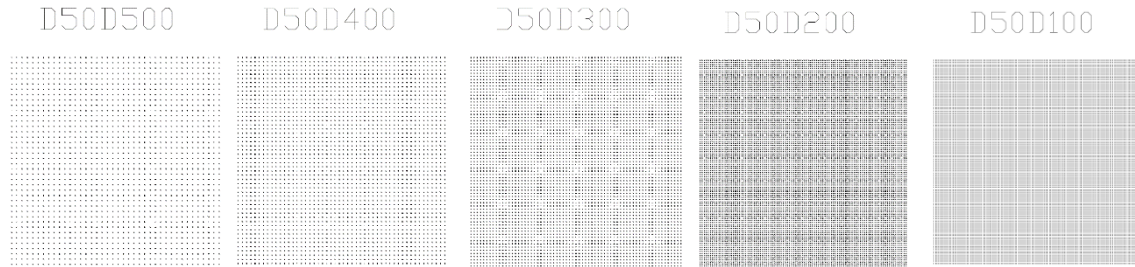


Figura 60 Transmitancias para los diseños de puntos con diámetro de 50 μm .

Diámetro (μm)	Distancia (μm)	Número de Puntos	Área total puntos ocupada(μm^2)	% Ocupado	% Transmitancia
100	500	1600	12566370,61	3,14	96,86
100	400	2500	19634954,08	4,91	95,09
100	300	4489	35256523,55	8,81	91,27
100	200	10000	78539816,34	19,63	80,37
100	100	40000	314159265,4	78,54	21,46
50	500	1600	3141592,654	0,79	99,21
50	400	2500	4908738,521	1,23	98,77
50	300	4489	8814130,889	2,20	97,82
50	200	10000	19634954,08	4,91	95,09
50	100	40000	78539816,34	19,63	80,37

Tabla 36 Transmitancias para los diseños con puntos.

La transmitancia indica la cantidad de luz que es transmitida a través de la superficie, se considera que el valor es bueno si supera el 70 %, como se puede ver en la Tabla 36 tan solo para el caso de diámetro 100 μm y distancia 100 μm se obtiene un valor ínfimo de transmitancia del 21,46% lo que indica que este diseño sería muy opaco.

Diseños con líneas

En el caso de las líneas las distancias tomadas son de borde derecho a borde izquierdo. Se debe tener en cuenta que, aunque pueda parecer en las imágenes que se han realizado líneas de diferentes tamaños, esto es debido a la resolución de los programas utilizados.

Grosor 100 μm

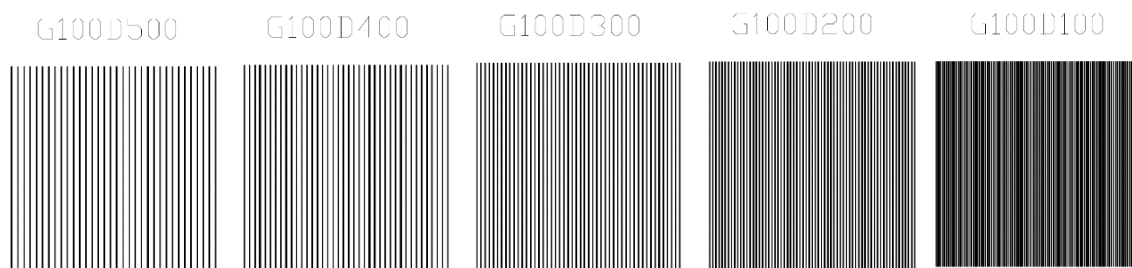


Figura 61 Transmitancias para los diseños de líneas de grosor $100\mu\text{m}$.

Grosor 50 μm

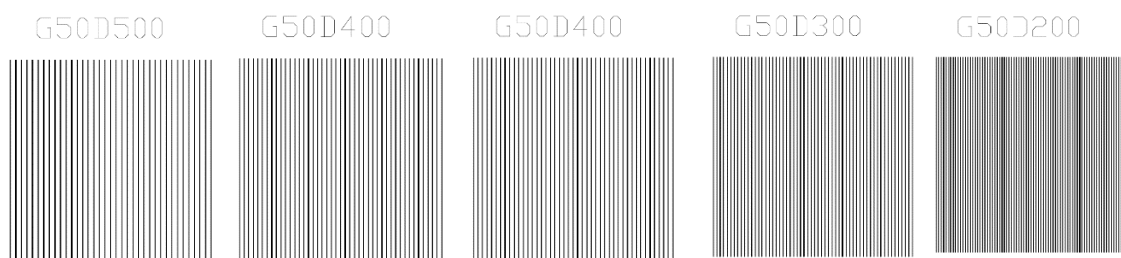


Figura 62 Transmitancias para los diseños de líneas de grosor $50\mu\text{m}$.

Grosor (μm)	Distancia (μm)	Número de líneas	Área total ocupada de líneas (μm^2)	% Ocupado	% Transmitancia
100	500	34	68000000	17	83
100	400	40	80000000	20	80
100	300	50	100000000	25	75
100	200	67	134000000	33,5	66,5
100	100	100	200000000	50	50
50	500	37	37000000	9,25	90,75
50	400	45	45000000	11,25	88,75
50	300	58	58000000	14,5	85,5
50	200	81	81000000	20,25	79,75
50	100	134	134000000	33,5	66,5

Tabla 37 Transmitancias para los diseños de líneas.

Comparando los valores de transmitancia se observa como los diseños con puntos permiten pasar mejor la luz que los de líneas.

Pantallas

Una vez superada la fase de diseño se procede a fabricar las pantallas, para ello se trabajó con la empresa Paymser, en las Figuras 63 y 64 se pueden ver las pantallas adquiridas.

Finalmente se optó por hacer matrices rectangulares de 3x1cm, con patrones de puntos, porque estos resultan más fáciles de reproducir, ya que las pantallas están formadas por un conjunto de hilos entrelazados y para hacer un punto basta con dejar un hueco.

Cada pantalla se ha fabricado con un diseño diferente, la primera para 50 μm de diámetro con distancias entre puntos de 200, 150, 100, 80 y 70 μm , y la segunda de 100 μm de diámetro, con separaciones entre puntos de 400, 300, 200, 160 y 140 μm .

Las medidas de patrones de las pantallas son ligeramente diferentes de las obtenidas en la fase de diseño, esto es debido a la dificultad de fabricación, por el tamaño de hilo y el entrelazado.



Figura 63 Pantalla con diámetro 50 μm .



Figura 64 Pantalla con diámetro 100 μm .

Tras recibir las pantallas se realizó una comprobación al microscopio, y se comprobó que en la pantalla de 50 μm las distancias más pequeñas entre puntos no se cumplían.

También se pudo observar que para obtener los agujeros de 100 μm se dejan cuatro huecos de hilos que juntos suman la totalidad del de 100 μm . Esto impide que la tinta fluya con normalidad, por eso es más difícil obtener en la impresión los puntos con diámetro de 100 μm que los de 50 μm aun siendo estos más pequeños.

Se realizaron numerosas pruebas con ambas pantallas, pero los resultados obtenidos no fueron buenos, porque para ello, hacen falta condiciones perfectas ya que se está trabajando con componentes del orden de micras. Se necesita no solo una tinta optimizada para que pueda pasar por los diseños tan pequeños, sino que además el proceso de impresión debe ser realizado con la mayor exactitud.

El mejor resultado obtenido se consiguió con la tinta comercial (Bare Conductive) para la pantalla de $50\ \mu\text{m}$ con una separación de $150\ \mu\text{m}$ sobre PET-ITO.

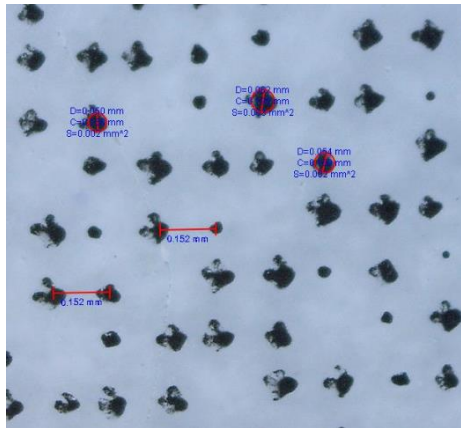


Figura 65 Patrón de diámetro $50\ \mu\text{m}$ y distancia $150\ \mu\text{m}$ sobre PET-ITO con tinta comercial.

La limpieza de estas pantallas añade una mayor dificultad a su uso, pues al ser patrones tan pequeños se corre el riesgo de que la tinta se seque, y obstruya los huecos por los que tiene que pasar, si además la tinta tiene en su composición cola como es el caso de la mayoría de series que se han realizado en el estudio, entonces queda descartada la utilización de estas pantallas.

La pantalla que se utilizó para realizar el estudio de las tintas es la que se ve en la Figura 66 ya que permite realizar impresiones con mayor facilidad y se puede limpiar con mayor facilidad.



Figura 66 Pantalla utilizada para el estudio.

El resultado de utilizar las pantallas de la Figura 63 y de la Figura 64 con la técnica de Screen-Printing con la tinta idónea que permita atravesar los patrones de las pantallas y depositarse sobre el sustrato (PET-ITO) de forma homogénea y sin fallos sería el que se ve en la Figura 67 y Figura 68.

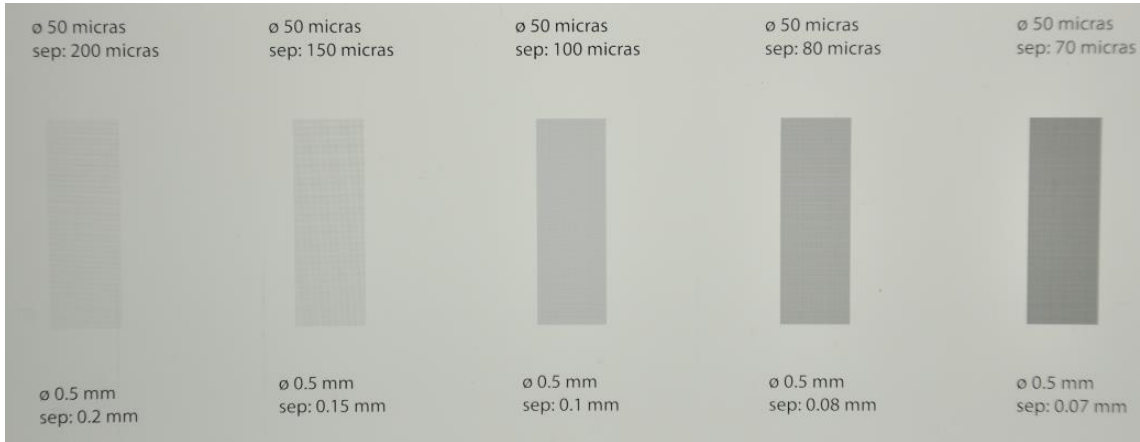


Figura 67 Simulación del resultado de la técnica de Screen –Printing con diámetro de 50 μm , sobre una pantalla de iluminación difusa con condiciones de iluminación D50.

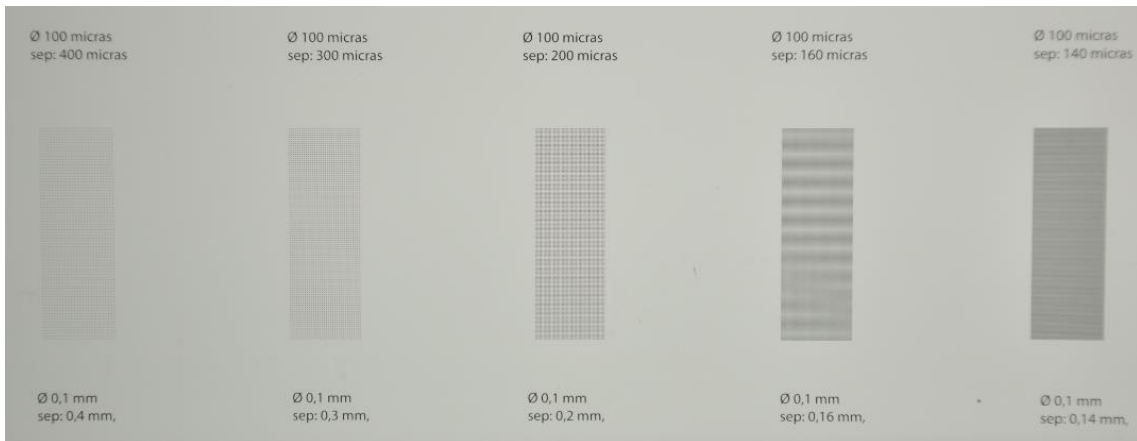


Figura 68 Simulación del resultado de la técnica de Screen –Printing con diámetro de 100 μm sobre una pantalla de iluminación difusa con condiciones de iluminación D50.

En estas imágenes se ve como para los valores iniciales el electrodo es prácticamente transparente que es lo que se buscaba conseguir y se aprecia como al ir reduciendo la distancia entre los puntos el electrodo se hace cada vez más opaco.

Bibliografía

1. Kubo, T. *et al.* Performance and durability of electrochromic windows with carbon-based counter electrode and their application in the architectural and automotive fields. in *Solid State Ionics* **165**, 97–104 (2003).
2. Vasilyeva, S. V. *et al.* Color purity in polymer electrochromic window devices on indium-tin oxide and single-walled carbon nanotube electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 2288–2297 (2009).
3. Padilla, J. & Otero, T. F. Contrast limitations of dual electrochromic systems. *Electrochem. commun.* **10**, 1–6 (2008).
4. Nishikitani, Y., Asano, T., Uchida, S. & Kubo, T. Thermal and optical behavior of electrochromic windows fabricated with carbon-based counterelectrode. *Electrochim. Acta* **44**, 3211–3217 (1999).
5. Kubo, T. *et al.* *United States Patent [191 Kubo et al. US005708523A [54] COUNTERELECTRODE FOR SMART WINDOW AND SMART WINDOW [75] Inventors.* (1996).
6. Pech, D. *et al.* Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor. *J. Power Sources* **195**, 1266–1269 (2010).
7. Andersson Ersman, P., Kawahara, J. & Berggren, M. Printed passive matrix addressed electrochromic displays. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **14**, 3371–3378 (2013).
8. Phillips, C., Al-Ahmadi, A., Potts, S. J., Claypole, T. & Deganello, D. The effect of graphite and carbon black ratios on conductive ink performance. *J. Mater. Sci.* **52**, 9520–9530 (2017).
9. Espinosa, N., Laurent, A., Dos Reis Benatto, G. A., Hösel, M. & Krebs, F. C. Which Electrode Materials to Select for More Environmentally Friendly Organic Photovoltaics. *Adv. Eng. Mater.* **18**, 490–495 (2016).
10. Rodríguez, Á. *et al.* Angulo de Contacto. (2010).
11. Staicopoulos, D. N. High current electronic potentiostat. *Rev. Sci. Instrum.* **32**, 176–178 (1961).
12. Miccoli, I., Edler, F., Pfnür, H. & Tegenkamp, C. The 100th anniversary of the four-point probe technique: The role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems. *Journal of Physics Condensed Matter* **27**, (2015).
13. Introducción. 100
14. Conédéra, V., Mesnilgrete, F., Brunet, M. & Fabre, N. Fabrication of activated carbon electrodes by inkjet deposition. *Proc. 3rd Int. Conf. Quantum, Nano Micro Technol. ICQNM 2009* 157–161 (2009). doi:10.1109/ICQNM.2009.11
15. Akl, M. A., Frag, E. Y. Z., Mohamed, G. G. & Bashanaini, M. S. A. Construction of modified screen-printed and carbon paste electrodes for electrochemical determination of antihistaminic diphenhydramine hydrochloride in pure and pharmaceutical preparations. *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 11546–11563 (2013).
16. Zopf, S. F. & Manser, M. Screen-printed Military Textiles for Wearable Energy Storage. *J. Eng. Fiber. Fabr.* **11**, 155892501601100 (2018).
17. Hatala, M., Gemeiner, P., Hvojník, M. & Mikula, M. The effect of the ink composition on the performance of carbon-based conductive screen printing inks. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **30**, 1034–1044 (2019).
18. Fletcher, S. Screen-Printed Carbon Electrodes. *Adv. Electrochem. Sci. Eng.* **16**, 425–443 (2016).
19. US5940202 patente CE de carbon activo 2 1999 .

