

Priprema vodljivih tinti za inkjet ispis temeljenih na ugljikovim nanocjevčicama

Lenac, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:999688>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Lenac

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Lenac

**PRIPREMA VODLJIVIH TINTI ZA INKJET ISPIS TEMELJENIH NA UGLJIKOVIM
NANOCJEVČICAMA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc.dr.sc. Petar Kassal

Članovi ispitnog povjerenstva:

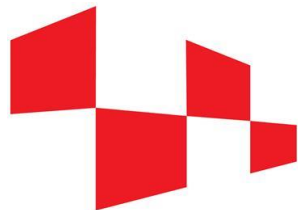
doc.dr.sc. Petar Kassal

dr.sc. Irena Ivanišević

doc.dr.sc. Marin Kovačić

Zagreb, rujan 2021.

*Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za
znanost projektom UIP-2020-02-9139.*



HrZZ

Hrvatska zaklada
za znanost

Zahvale

Zahvaljujem se svome mentoru doc.dr.sc. Petru Kassalu na predloženoj temi i mogućnosti izrade Diplomskog rada, uloženom vremenu, korisnim savjetima i stručnom vodstvu.

Zahvaljujem se asistentici mag. appl. chem. Sari Krivačić na velikoj pomoći, strpljenju za moja brojna pitanja, ugodnoj radnoj atmosferi i savjetima prilikom izvedbe eksperimentalnog dijela i izrade ovog rada.

Zahvaljujem se prijateljima i kolegama na svim druženjima i savjetima, čime su uvelike olakšali moje studiranje.

Za kraj, hvala od srca mojoj obitelji na podršci, a najveće hvala mojoj majci koja me uvijek poticala, vodila, pomagala mi i omogućila sve.

SAŽETAK

Razvoj naprednih oblika tehnologije doveo je do sve složenijih zahtjeva za njihove električne i mehaničke izvedbene značajke. Metode ispisa se nameću kao potencijalni kandidati za masovnu proizvodnju fleksibilnih elektroničkih komponenti u koje se ubrajaju zaslone, diode, tranzistori, baterije, solarne ćelije i senzori. Među njima se ističe tehnologija *inkjet* ispisa, zbog jednostavnog principa rada, primjenjivosti nad raznim vrstama podloga te minimalne količine otpada. Ugljikove nanocjevčice se sve češće primjenjuju u inženjerstvu materijala zbog njihovih superiornih karakteristika kao što su izvrsna električna i toplinska vodljivost, mehanička izdržljivost te mogućnost funkcionalizacije koja im omogućuje široku primjenu. Glavni izazov primjene ovog nanomaterijala je dispergiranje u uobičajenim otapalima zbog njihovih jedinstvenih geometrijskih karakteristika, jakih van der Waalsovih sila i nepolarne prirode koje dovode do neželjenog aglomeriranja nanocjevčica.

Cilj ovog Diplomskog rada bio je prirediti stabilne i električki vodljive disperzije višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica (eng. *Multi-Walled Carbon Nanotubes*, MWCNT) u dostupnim polarnim otapalima, koje bi se mogle podvrgnuti *inkjet* ispisu. Pri tome, korišteni su komercijalno dostupni stabilizatori polivinil butiral (PVB) i SOLSPERSE 20000 sa sinergistom SOLSPERSE 12000. Postignut je velik broj stabilnih disperzija korištenjem navedenih stabilizatora, u rasponu početnih koncentracija 0,5 – 15 mg mL⁻¹. Nakapavanjem disperzija na različite podloge, utvrđeno je njihovo razlijevanje i određen je površinski otpor u širokom rasponu vrijednosti od 0,425 do 6620 kΩ sq⁻¹. Uklonjene su veće nakupine aglomeriranih nanocjevčica, a potom su definirana fizikalna svojstva važna za ispis. Utvrđeno je da disperzije nemodificiranih MWCNT u izopropanolu te funkcionalizirane MWCNT–COOH u mješavini vode i etanola početnih koncentracija 3 mg mL⁻¹ zadovoljavaju preduvjete *inkjet* ispisa te su takve tinte uspješno ispisane na polimerne podloge.

Ključne riječi: tiskana elektronika, nanomaterijali, ugljikove nanocjevčice, *inkjet* ispis, površinski otpor

ABSTRACT

Recent development of advanced forms of technology has led to increasingly complex electrical and mechanical performance requirements. Printing methods are emerging as potential candidates for the mass production of flexible electronic devices, including displays, diodes, transistors, batteries, solar cells, and sensors. Among them, inkjet printing technology stands out due to the operation simplicity, applicability over various substrates, and the minimum amount of waste. The usage of the carbon nanotubes has increased in materials engineering due to their superior characteristics, such as excellent electrical and thermal conductivity, mechanical durability, and functionalization that allows them to be widely used. The main challenge of applying this nanomaterial is dispersion in common solvents due to their unique geometric characteristics, strong van der Waals interactions, and non-polarity leading to unwanted agglomeration of nanotubes.

The aim of this study was to prepare stable and electrically conductive dispersions of Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT) in available polar solvents, which could be subjected to inkjet printing. While performing the study, commercially available stabilizers polyvinyl butyral (PVB) and SOLSPERSE 20000 with the synergist SOLSPERSE 12000 were used. Many stable dispersions were achieved by using the mentioned stabilizers, in the range of initial concentrations of 0.5 – 15 mg mL⁻¹. By drop casting the dispersions on different substrates their spreading was determined. The sheet resistance was also determined in a wide range of values from 0.425 to 6620 kΩ sq⁻¹. Larger clusters of agglomerated nanotubes were removed, and then the physical properties necessary for printing were defined. Dispersions of unmodified MWCNTs in isopropanol and functionalized MWCNT–COOH in a mixture of water and ethanol at initial concentrations of 3 mg mL⁻¹ were found to meet the prerequisites for the inkjet printing and were successfully printed onto polymer foils.

Keywords: printed electronics, nanomaterials, carbon nanotubes, inkjet printing, sheet resistance

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. <i>INKJET</i> ISPIS.....	3
2.1.1. VODLJIVE TINTE ZA <i>INKJET</i> ISPIS.....	5
2.2. UGLJIKOVI NANOMATERIJALI	8
2.2.1. UGLJIKOVE NANOCJEVČICE	8
2.2.2. STRUKTURA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA	9
2.2.3. SVOJSTVA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA	10
2.2.4. PROIZVODNJA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA.....	12
2.3. VODLJIVE TINTE TEMELJENE NA UGLJIKOVIM NANOCJEVČICAMA.....	13
2.4. FLEKSIBILNE PODLOGE.....	15
2.4.1. POLIMERI	15
2.4.2. PAPIR.....	15
2.4.3. TEKSTIL.....	16
2.5. OBRADA NAKON ISPISA.....	16
2.6. ANALIZA TINTI TEMELJENIH NA UGLJIKOVIM NANOCJEVČICAMA I PARAMETARA ISPISA IZ LITERATURE.....	19
2.7. PRIMJENA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA U 2D FLEKSIBILNIM ELEKTRONIČKIM KOMPONENTAMA.....	21
2.7.1. CNT TANKOSLOJNI TRANZISTORI.....	22
2.7.2. CNT TRANSPARENTNI VODLJIVI FILMOVI	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	24
3.1. MATERIJALI.....	24
3.2. INSTRUMENTI	25
3.3. PRIPRAVA DISPERZIJA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA	27
3.3.1. Priprava disperzija bez stabilizatora i s hibridnim nanocjevčicama.....	27
3.3.2. Priprava disperzija sa stabilizatorom PVB	27
3.3.3. Priprava disperzija sa stabilizatorom SOLSPERSE 20000	28
3.3.4. Priprava disperzija sa stabilizatorom SOLSPERSE 20000 i sinergistom SOLSPERSE 12000	29
3.4. NAKAPAVANJE DISPERZIJA NA PODLOGE I ISPITIVANJE ELEKTRIČNE VODLJIVOSTI	30

3.5. ODREĐIVANJE REALNIH KONCENTRACIJA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA U DISPERZIJAMA UV-Vis SPEKTROSKOPIJOM.....	31
3.5.1. Priprema disperzija za ispitivanje njihovih koncentracija i reoloških svojstava	31
3.5.2. Ultraljubičasta/vidljiva (UV-Vis) spektroskopija	31
3.5.3. Snimanje spektara baždarnim otopinama i disperzijama te određivanje njihove koncentracije	32
3.6. ODREĐIVANJE REOLOŠKIH SVOJSTAVA DISPERZIJA	33
3.6.1. Određivanje površinske napetosti	33
3.6.2. Određivanje viskoznosti	33
3.6.3. Određivanje Z-vrijednosti.....	33
3.7. <i>INKJET</i> ISPIS TINTE.....	34
4. REZULTATI I RASPRAVA	35
4.1. PRIPRAVA DISPERZIJA	35
4.1.1. Priprava disperzija bez stabilizatora.....	35
4.1.2. Priprava disperzije sa stabilizatorom PVB	37
4.1.3. Priprava disperzija sa stabilizatorom SOLSPERSE 20000	41
4.1.4. Priprava disperzija sa stabilizatorom SOLSPERSE 20000 i sinergistom 12000	48
4.2. NAKAPAVANJE DISPERZIJA NA PODLOGE I MJERENJE OTPORA.....	53
4.3. ODREĐIVANJE REALNIH KONCENTRACIJA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA U DISPERZIJAMA UV-Vis SPEKTROSKOPIJOM.....	59
4.3.1. UV-Vis analiza baždarnih otopina i kalibracijski pravci.....	59
4.3.2. UV-Vis analiza pripremljenih suspenzija te određivanje realne koncentracije	63
4.4. ISPITIVANJE REOLOŠKIH SVOJSTAVA DISPERZIJA	65
4.5. <i>INKJET</i> ISPIS TINTE.....	66
5. ZAKLJUČAK	68
6. LITERATURA.....	70
7. ŽIVOTOPIS.....	75

1. UVOD

Posljednjih nekoliko godina značajan je interes znanstvene zajednice usmjeren prema tehnologijama tintnog (eng. *inkjet*) ispisa koje pokazuju potencijal za brzu i ekonomski prihvatljivu proizvodnju elektroničkih komponenata [1]. Prema novijim istraživanjima, budućnost digitalnih tehnologija okreće se prema proizvodnji široko primjenjivih fleksibilnih dvodimenzionalnih (2D) i trodimenzionalnih (3D) komponenata niske cijene. Dodatno, poželjno je da su one prenosive, sklopive, mehanički izdržljive te, po potrebi, optički transparentne. Uobičajeni načini proizvodnje 2D elektroničkih sustava uključuju metode vakuumske taloženja, prevlačenja te fotolitografije na krutim podlogama. Navedene metode su komplicirane ili zahtijevaju skupu opremu. Nadalje, u procesu fotolitografije često se koriste kemikalije štetne za okoliš te proces rezultira velikim količinama otpadnih materijala. Za razliku od njih, tehnologije tintnog ispisa omogućuju jednostavno i ekonomski prihvatljivo dizajniranje elektroničkih krugova na fleksibilnim podlogama poput polimera, papira ili tekstila. Tehnika *inkjet* ispisa je aditivna tehnika u kojoj se digitalnom kontrolom ostvaruje točna depozicija materijala na unaprijed definiranim mjestima na podlozi, čime se poboljšava kvaliteta i brzina ispisa. Temeljena na depoziciji kapljica funkcionalnog materijala dispergiranog u odgovarajućem otapalu, odnosno tinte, ova tehnika omogućava postizanje visokih rezolucija uz nisku potrošnju materijala. Zato je bitno pripremiti stabilnu tintu i razumjeti dinamička svojstva fluida koja su definirana odabirom prikladnih otapala, funkcionalnih materijala i surfaktanata [2, 3].

Vodljivi materijali glavni su funkcionalni sastojci tinti koji se koriste za proizvodnju fleksibilnih vodljivih komponenti. Materijali mogu biti: metalne nanočestice i nanožice, grafen, ugljikove nanocjevčice, vodljivi polimeri i organometalni spojevi. Odabir vodljivog materijala većinom je određen zahtijevanim fizikalnim svojstvima elektroničkih komponenata poput vodljivosti, optičke transparentnosti te stabilnosti komponenata pri savijanju i uvijanju. Trenutno se tehnika *inkjet* ispisa koristi za depoziciju različitih tipova vodljivih nanomaterijala, a najčešće se navode nanočestice metala poput zlata i srebra [4]. Unatoč tome što su navedeni metali dobri vodiči, ugljikove nanocjevčice ostvaruju impresivan utjecaj zbog svoje mogućnosti da se ponašaju kao vodiči i poluvodiči, a uz to su i nenadmašivo mehanički izdržljive.

Također, posjeduju izvrsna električna, toplinska i optička svojstva te se smatraju idealnim punilima za funkcionalne nanokompozite [5].

Najčešće korištene fleksibilne podloge za razvoj elektroničkih komponenata proizvedenih metodama tintnog ispisa su razni polimerni filmovi kao što su polietilen tereftalat (PET) i poliimid (PI). Oni imaju dobra mehanička svojstva i lako se obrađuju. Od ostalih podloga spominje se i papir, koji se široko primjenjuje kod proizvodnje RFID oznaka (eng. *Radio-frequency identification*). Tekstilne podloge važne su za proizvodnju elektroničkih komponenata integriranih u odjeći [2].

Novija istraživanja usredotočena su na razvoj tinte s ugljikovim nanocjevčicama za proizvodnju fleksibilnih elektroničkih komponenti tehnologijom tiska. Metodom ispisa moguće je dobiti različite elektroničke komponente poput senzora, elektroničkih zaslona, solarnih ćelija, tankoslojnih tranzistora (eng. *Thin Film Transistor*, TFT) i superkondenzatora. Sjajne prednosti ovakvog načina proizvodnje digitalnih jedinica su: jednostavnost, fleksibilnost, brzina, visoka rezolucija, učinkovitost za masovnu proizvodnju, niska cijena i mogućnost proširivanja sposobnosti komponenata za razliku od drugih tehnologija proizvodnje [4].

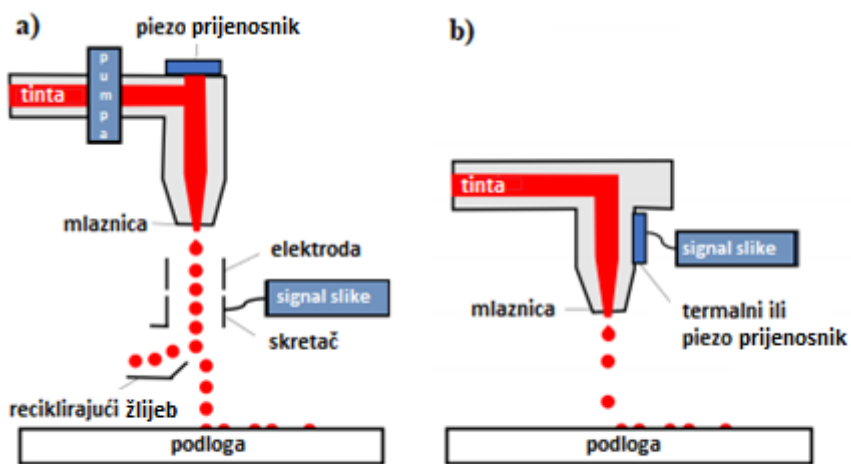
2. TEORIJSKI DIO

2.1. INKJET ISPIS

Tehnologija *inkjet* ispisa temelji se na izbacivanju tinte iz mlaznica spremnika pod utjecajem digitalno (elektronički) generiranog impulsa, formiranju kapljica te njihovom beskontaktnom prenošenju do podloge. Izbačene kapljice tinte pikolitarskog volumena, pod utjecajem gravitacijske sile i otpora zraka, projiciraju se u određeni položaj na podlozi, stvarajući uzorak ispisa. Time je omogućena precizna kontrola morfologije deponiranih slojeva. Debljina depozita, električna vodljivost i transparentnost kontroliraju se primjenom takozvanog procesa prepisivanja u kojem se nanosi više slojeva tinte naknadnim ponavljanjem ispisa istog uzorka u istoj poziciji na podlozi. U usporedbi s ostalim aditivnim metodama, tehnologija *inkjet* ispisa je primjenjiva nad raznim podlogama, uključujući krute i fleksibilne podloge koje mogu imati glatku ili grubu površinu. Također, niska procesna temperatura, jednostavan princip rada i mogućnost istodobnog ispisa različitih materijala pomoću višebrojnih mlaznica, čine *inkjet* ispis sve privlačnijom tehnologijom. Budući da stvara minimalnu količinu otpada, a time i financijskog utroška, pogodna je za masovnu industrijsku proizvodnju i smatra se sigurnom za okoliš. Glavni izazovi ove tehnologije su sporija brzina ispisa u usporedbi s ostalim tehnikama beskontaktnog ispisa (aerosolni ispis i direktni ispis laserom) te lako začepljivanje mlaznica pisača [5, 6].

Ovisno o mehanizmu generiranja kapljica, tehnologija *inkjet* ispisa dijeli se u dvije kategorije: kontinuirani *inkjet* ispis (eng. *Continuous Inkjet*, CIJ) i „kapanje-na-zahtjev“ (eng. *Drop-On-Demand*, DOD) tehnika. Načelo rada navedenih kategorija shematski je prikazano na Slici 1. U kontinuiranom *inkjet* ispisu kapljice se neprestano izbacuju iz mlaznica te se po potrebi usmjeravaju pomoću električnog polja. Neželjene kapljice usmjeravaju se u žlijeb za tintu te se recikliraju. Prednost CIJ tehnike je u kombiniranju brzine ispisa s mogućnošću postizanja povećanih udaljenosti te preusmjeravanja kapljica neovisno o gravitaciji, što je poželjno u svrhe industrijskog grafičkog otiskivanja. Međutim, zbog velike udaljenosti glave pisača od podloge, proizvodnja elektroničkih komponenata CIJ tehnikom otežana je nedostatkom adekvatne rezolucije. Uz navedeno, recikliranjem tinte može doći do njenog zagađenja, što dodatno čini ovaj proces rasipnim [6, 7].

U DOD sustavima, glava pisača izbacuje pojedinu kapljicu kada se fluid u spremniku izloži pulsnom pritisku većem od neke granice. U izostanku pritiska, fluid ne kaplje iz spremnika zbog površinske napetosti [7]. DOD je metoda velike brzine i koristi visoko frekventne višestruke mlaznice iz kojih se pri svakom pulsu kapljice izbacuju paralelno jedna s drugom. Pulsni pritisak postiže se na tri načina: termički, piezoelektrički ili elektrostatski [6]. Kod termalnog DOD pisača, struja prolazi kroz tanki grijač u obliku filma koji zagrijava kapljevину (tintu) do vrenja pri čemu se formiraju mjehurići. Uklanjanjem struje, mjehurići pucaju zbog prijenosa topline. Takav brzi rast i pucanje mjehurića generira pulsni pritisak kojim dolazi do formiranja kapljica na mlaznici pisača. U piezoelektričnoj metodi tlak se stvara primjenom mehaničke sile na piezoelektrični prijenosnik. Kod elektrostatske metode primjenjuje se razlika potencijala između kapljevine i obližnje ploče. Kao rezultat nastaje tzv. Taylorov stožac iz čijeg se vrha generiraju kapljice [3].



Slika 1. Shematski prikaz rada: a) CIJ pisača, b) DOD pisača [8].

2.1.1. VODLJIVE TINTE ZA INKJET ISPIS

Dosad su razvijene raznovrsne višenamjenske vodljive tinte s aktivnim materijalima poput grafena, ugljikovih nanocjevčica, metalnih nanočestica i nanožica, vodljivih polimera i organo-metalnih hibrida [2, 3]. Poznato je da oni imaju visoku optičku transmitanciju, niski površinski otpor (eng. *sheet resistance*) i odličnu mehaničku fleksibilnost [3]. Najčešće se funkcionalne tinte formuliraju na bazi vode, ulja ili otapala te se općenito sastoje od mješavine sastojaka (pigmenata ili boja, otapala, punila, sredstva za reguliranje vlažnosti i aditiva). Specifična svojstva kapljeviti formulacija (fluida) prilagođavaju se tehnologiji ispisa kao i svojstvima korištenih (fleksibilnih) podloga [6]. Tinte za *inkjet* ispis trebale bi imati odlike poput jednostavne i brze pripreme, stabilnosti, dobre adhezije na podloge, dugog roka trajanja i ekonomičnosti. Kako bi se izbjeglo začepljivanje mlaznica, a time i poteškoće u radu i održavanju pisača, poželjno je da veličina suspendiranih čestica funkcionalnog materijala bude manja od 10 % veličine promjera mlaznice pisača [2, 9]. Sastav tinte i njena fizikalna svojstva najvažnija su za postizanje visoke točnosti i rezolucije ispisa. Mogućnost generiranja kapljica u piezoelektričnom DOD pisaču je određena trima važnim parametrima fluida: viskoznošću, gustoćom i površinskom napetošću. Osim što se odabirom aditiva/veziva podešavaju reološka svojstva fluida kako bi se omogućilo formiranje kapljica, istovremeno se produljuje vremenska stabilnost same tinte. Dodatno, primjena aditiva/veziva utječe na rezultirajuća električna i mehanička svojstva komponenata. Obzirom da stabilizatori razdvajaju čestice vodljivog materijala u tinti tvoreći izolatorske dijelove, neželjeni učinak primjene stabilizatora je smanjenje električne vodljivosti otisnutih komponenata [10].

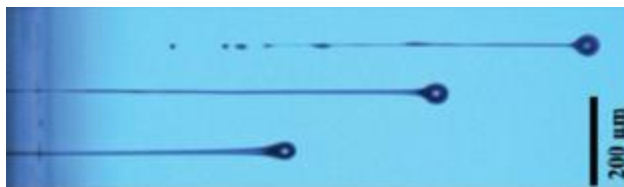
Unatoč brojnim prednostima *inkjet* ispisa, postoji nekoliko ograničenja prilikom pripreme vodljivih tinti i njihove primjene u pisaču. Jedan od glavnih izazova je priprava stabilnih suspenzija. Samo dispergiranje vodljivih materijala u raznim otapalima je u većini slučajeva nedovoljno za izradu tinte. Naime, zbog međusobnih privlačenja, dolazi do flokulacije nanočestica u tinti. Samim time može doći do taloženja čestica i začepljenja mlaznica pisača [4]. Nadalje, sve se više izbjegavaju otapala s visokim vrelištem koja nisu pogodna za zahtjeve „zelene industrije“. Navedeni izazovi u području tiskane elektronike otvaraju širok prostor za napredak i poboljšanja s ciljem postizanja visoke električne vodljivosti i prikladnih svojstava [11].

Uz optimizaciju sastava vodljivih tinti, precizna kontrola procesa formiranja kapljice je ključna za konačnu kvalitetu ispisa. Dinamička svojstva fluida (tinti) ovise o vrsti tehnologije ispisa pa se tako za DOD tehniku *inkjet* ispisa navodi kako bi optimalna viskoznost trebala biti u rasponu 1 – 15 mPa s. Očekuje se da će ona osigurati nesmetani tok tinte kroz mlaznicu bez propuštanja, zgrušavanja ili začepeljivanja. Površinska napetost tinte trebala bi biti u rasponu 20 – 70 mN m⁻¹ [2]. Obično se sposobnost generiranja i izbacivanja jedinstvene kapljice iz mlaznice pisača iskazuje bezdimenzijskim parametrom Z (inverzni Ohnesorgeov broj) koji kategorizira svojstva fluida i analizira mehaniku formiranja kapljice sljedećom jednačinom:

$$Z = \frac{\sqrt{\gamma \times \rho \times a}}{\eta} \quad (1)$$

gdje γ označava površinsku napetost disperzije (N m⁻¹), ρ gustoću disperzije (kg m⁻³), a promjer mlaznice DOD pisača, η dinamičku viskoznost disperzije (Pa s). Mnogi znanstvenici se slažu da bi Z vrijednost trebala biti u rasponu 1 – 10, no postignuti su mnogi rezultati dobrog ispisa gdje je Z vrijednost bila puno veća [4]. Pri niskim Z vrijednostima, viskoznost kapljevine ne dopušta izbacivanje kapljice iz mlaznice pisača, a pri visokim Z vrijednostima nastaje veliki broj tzv. satelitskih kapljica (eng. *satellite drops*) [2]. Na formiranje kapljice može se utjecati korištenjem binarnih i složenijih otapala, aditiva, zagrijavanjem ili hlađenjem tinte te optimizacijom koncentracije tinte [3, 11].

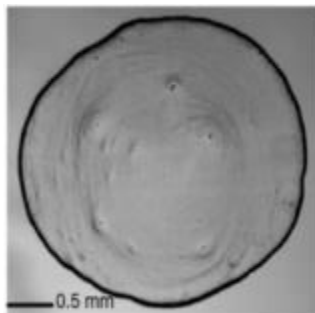
Formiranje satelitske kapljice tijekom ispisa je ograničenje koje treba svladati kako bi se postigao ispisani uzorak visoke rezolucije i točnosti. Nakon što kapljica napusti mlaznicu, brzina kapljice je relativno velika, ali ona s vremenom usporava zbog formiranja dugačkog repa koji ostaje iza kapljice. Ova pojava ovisi o viskoznosti tinte, pri čemu kapljice s većom viskoznosti ostavljaju dulji rep. Veća brzina glave kapljice u odnosu na njen rep uzrokuje raspadanje repa na male frakcije, pri čemu se formiraju satelitske kapljice [3]. Primjer izgleda satelitske kapljice nalazi se na Slici 2.



Slika 2. Primjer izgleda satelitske kapljice [3].

Interakcije između tinte i podloge iznimno su važne za konačnu kvalitetu ispisa. Kada kapljica tinte prvi put dodirne površinu podloge, unutarnje sile određuju prirodu širenja tinte. Širenje ovisi o fizikalnim i kemijskim svojstvima tinte, dok su procesi smještanja i prodiranja u podlogu određeni kemijskom prirodom tinte i poroznošću podloge [4]. Nakon ispisa, interakcija tinte s podlogom te morfološka promjena ispisanog uzorka utječu na izvedbu komponenata. Različiti mehanizmi pri kojima se odvija promjena iz kapljevite u krutu fazu su: isparavanje otapala, hlađenje temperaturom prijelaza i kemijske reakcije.

Raspodjela fluksa isparavanja duž površine kapljice nije jednolika kada se kapljica smjesti na podlogu, već je brzina isparavanja veća na rubu nego u središtu kapljice. To dovodi do kontinuiranog radijalnog vanjskog toka otapala iz središta do vanjske kontaktne linije kapljice (međufaze zraka, kapljevine i podloge) kako bi se nadoknadila kapljevina uklonjena isparavanjem. Stoga, kontaktni kut, a samim time i oblik kapljice, utječe na brzinu isparavanja. Ovaj proces konvekcijskog protoka može se promatrati kao dinamički mehanizam kojim dolazi do neujednačenog deponiranja vodljivog materijala [11]. Riječ je o morfološkoj promjeni koja se naziva učinak prstena kave (eng. *coffee ring effect*, CRE). Primjer pojave CRE prikazan je na Slici 3. Kada se čestice transportiraju prema rubu, taloženje čestica na prstenu ovisi o veličini čestica. Manje čestice, u odnosu na veće čestice, nalaze se na vanjskom rubu prstena. Veličina kapljice također ima utjecaj na spomenuti učinak. Eksperimentalno je dokazano da postoji određena granica veličine kapljice, koja ako se premaši, dovodi do stvaranja CRE. Granični promjer kapljice ovisi o koncentraciji i veličini čestica te relativnoj vlažnosti okoliša u kojem kapljica isparava. Veća koncentracija čestica utječe na smanjenje graničnog promjera kapljica. Nadalje, pri konstantnoj koncentraciji čestica, granični promjer kapljice se smanjuje s porastom relativne vlažnosti [3, 12]. Nakupljanje čestica na rubu te niža koncentracija istih u središtu, smanjuju vodljivost ispisanog uzorka, zbog čega je CRE nepoželjna pojava jer direktno utječe na izvedbu komponenata proizvedenih *inkjet* ispisom. Jedan od načina izbjegavanja CRE je uspostavljanje tzv. Marangonijevog toka koji se postiže kontroliranjem površinske napetosti tinti. To se ostvaruje primjenom binarnih otapala koja se bitno razlikuju prema temperaturi vrenja ili kontaktnom kutu [13]. Zbog ovog učinka, čestice putuju iz područja niže do područja više površinske napetosti unutar kapljice. Prilikom isparavanja javlja se temperaturni gradijent u različitim dijelovima kapljice te gradijent površinske napetosti, što rezultira pojavom Marangonijeva učinka [3].



Slika 3. Primjer izgleda osušene kapljice s učinkom CRE [3].

2.2. UGLJIKOVI NANOMATERIJALI

Ugljikovi nanomaterijali se sastoje od sp^2 vezanih ugljikovih atoma koji tvore kristalne rešetke u obliku šesterokuta i imaju barem jednu dimenziju unutar nanometarske ljestvice. U njih se ubrajaju fuleren, ugljikove nanocjevčice (eng. *carbon nanotubes*, CNT) i grafen (uključujući grafenov oksid i reducirani grafenov oksid). U usporedbi s drugim nanomaterijalima kao što su metalne nanočestice ili vodljivi polimeri, ugljikovi nanomaterijali posjeduju jedinstvene karakteristike kao što su dobra električna vodljivost, visoka kemijska i toplinska stabilnost, niska toksičnost, dobra biokompatibilnost te mogućnost jednostavne funkcionalizacije, što im omogućuje širu primjenu [14]. Potencijalna primjena ugljikovih nanomaterijala je u biomedicini, elektroničkim komponentama, optoelektronici, uređajima za proizvodnju i pohranu energije te senzoricima. Osim toga, ovi nanomaterijali imaju važnu ulogu u kontroli onečišćenja okoliša, budući da mogu adsorbirati teške metale, antibiotike i štetne plinove [15].

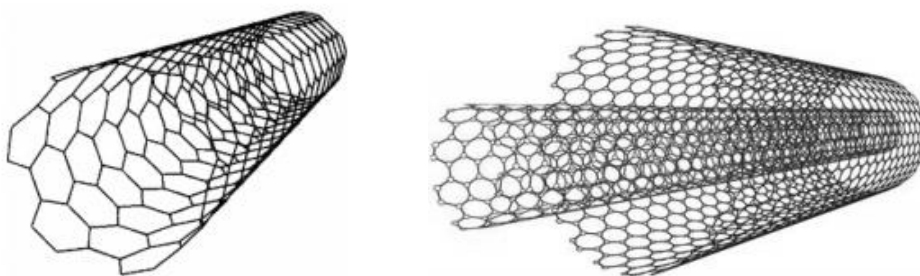
2.2.1. UGLJIKOVE NANOCJEVČICE

Ugljikove nanocjevčice predstavljaju jedan od najoriginalnijih izuma u polju nanotehnologije. Velik potencijal za inženjerske primjene ugljikovih nanocjevčica temelji se na iznimnim mehaničkim, toplinskim i električnim svojstvima te geometrijskim karakteristikama koje se odnose na njihov mali promjer i veliki omjer duljine i širine. Također, smatraju se vrlo korisnima u obliku punila unutar različitih materijala poput polimera, metalnih površina i keramike. Dokazano je da se dispergiranjem vrlo malog masenog udjela nanocjevčica u matrici

ostvaruju kompozitni materijali superiornih mehaničkih, termalnih i električnih svojstava. Ugljikove nanocjevčice imaju potencijalnu primjenu u poljima nanotehnologije, nanomedicine, nano-elektronike, optike te za pripremu tranzistora, aktuatora, senzora, membrana i kondenzatora [16, 17].

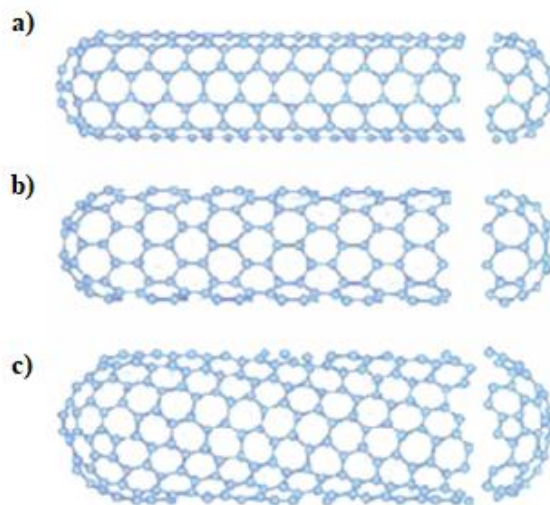
2.2.2. STRUKTURA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA

Ugljikove nanocjevčice su tubularne strukture dobivene rolanjem grafena. Postoje dvije vrste struktura ugljikovih nanocjevčica: jednostjenčane (eng. *Single-Walled Carbon Nanotubes*, SWCNT) i višestjenčane (eng. *Multi-Walled Carbon Nanotubes*, MWCNT). Shematske strukture dviju vrsta nanocjevčica prikazane su na Slici 4. SWCNT se sastoje od jednog zarolanog sloja grafena s promjerom 1 – 2 nm, a duljina cjevčice ovisi o metodi priprave i ne postoji točna granica za njenu duljinu. Obično su reda veličine mikrometra, dok su najdulji primjeri reda veličine centimetra. MWCNT se sastoje od više SWCNT poredanih koncentrično, s promjerom do 100 nm. Jake van der Waalove sile zadržavaju koncentrične cjevčice zajedno, na približnoj udaljenosti od 0,34 nm između slojeva [4, 17]. Zbog postojanja delokaliziranih π -veza unutar i izvan površine stijenke, cjevčice imaju mogućnost uspostavljanja van der Waalsovih interakcija međusobno ili s drugim molekulama. To dovodi do spontanog agregiranja cjevčica u kristalne snopove koji mogu sadržavati i do nekoliko stotina cjevčica.



Slika 4. Shematski prikaz SWCNT (slika lijevo) i MWCNT (slika desno) [17].

Zajednička orijentacija heksagonalne mreže i longitudinalne osi nanocjevčice određuje kiralnost, strukturnu karakteristiku kojom su određena električna svojstva ugljikovih nanocjevčica. Kiralne strukture CNT-a, definirane sposobnošću rolanja grafenskih slojeva pri promjenjivim stupnjevima uvijanja po svojoj dužini, uključuju kiralnu te akiralnu „cik-cak“ strukturu te strukturu „naslonjača“ [17, 18]. U „cik-cak“ konformaciji, dvije nasuprotne C-C veze svakog šesterokuta paralelne su s osi nanocjevčice, dok su kod oblika „naslonjača“ C-C veze okomite na os. Kad su nasuprotne C-C veze pod kutem u odnosu na os nanocjevčice, to znači da je nanocjevčica kiralna [4]. Shematski prikaz navedenih oblika CNT nalazi se na Slici 5.



Slika 5. Shematski prikaz struktura SWCNT: a) „naslonjača“, b) „cik-cak“, c) kiralna [19].

2.2.3. SVOJSTVA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA

Električna vodljivost karakteristična je za kiralne oblike ugljikovih nanocjevčica. U strukturi CNT, svaki sp^2 hibridizirani C-atom povezan s tri susjedna C-atoma u šesterokutne rešetke. Stoga u svakoj jedinici četvrti valentni elektron ostaje delokaliziran te pridonosi električnoj prirodi nanocjevčica. CNT mogu biti vodiči ili poluvodiči (p-tip), ovisno o promjeru nanocjevčice i kiralnosti. Razlika između SWCNT i MWCNT je u energijskom procjepu. Energijski procjep u SWCNT metalnih ili poluvodičkih svojstava je u rasponu 0,4 – 2 eV. Kod MWCNT, zbog velikog promjera vanjske nanocjevčice, energijski procjep iznosi 0 eV.

Potvrđeno je da gustoća struje CNT može premašiti vrijednost od 10^9 A cm⁻² [4]. Individualne metalne CNT imaju intrinzičku električnu otpornost koja je po iznosu blizu otpornosti metala (10^{-6} Ω cm za SWCNT i 3×10^{-5} Ω cm za MWCNT). Ipak, zbog prisutnosti raznih defekata ili nečistoća koje nastaju tijekom sinteze CNT, otpornost je često veća od navedenih vrijednosti [2]. CNT se zbog dobrih elektroničkih svojstava mogu koristiti u tranzistorima, drugim prekidačima i odašiljačima u naprednoj elektronici. Također, primjenjuju se u sensorima, triodama na čipu mikrometarske veličine pri visokim frekvencijama (> 200 MHz), vakuumske mikroelektronici te za generiranje X-zraka.

CNT su vrlo čvrsti materijali, osobito u aksijalnom smjeru. Vrijednosti Youngova modula su u rasponu 270 – 950 GPa, dok je vlačna čvrstoća također velika, u rasponu od 11 do 63 GPa. Vlačna čvrstoća CNT je 100 puta veća od vrijednosti za čelik. Istraživanja su pokazala da CNT nisu ni približno toliko čvrste u radijalnom smjeru. Elastičnost nanocjevčica u radijalnom smjeru važna je kod pripreme kompozita s CNT te njihovih mehaničkih svojstava u kojima su nanocjevčice podvrgnute velikim deformacijama u poprečnom smjeru, kada se opterećenje primjenjuje na kompozitnu strukturu. Budući da su ugljikove veze u grafitu među naj snažnijima u prirodi, CNT su potencijalno najčvršće i najtvrdje strukture koje su znanstvenici ikada sintetizirali. Pomoću TEM mikroskopije dokazano je da su ovi materijali fleksibilni i ne pucaju pri savijanju [17]. Navodi se da SWCNT imaju veću čvrstoću u odnosu na MWCNT [4].

Uvođenje nemodificiranih i modificiranih nanocjevčica u razne materijale može dvostruko povećati njihovu toplinsku vodljivost, što pokazuje da bi ovakvi kompozitni materijali mogli biti korisni za primjene toplinskog upravljanja u industrijama [17]. Toplinska vodljivost je izmjerena za CNT i iznosi 6600 W/m K [4]. Raspored atoma, promjer i duljina nanocjevčice, broj defekata i nečistoća u strukturi te morfologija utječu na toplinska svojstva [17].

Od ostalih svojstava, poznato je da je priroda C-C veze u nanocjevčicama nepolarna, zbog čega se stabilne suspenzije tvore u nepolarnim organskim otapalima kao što su toluen, *N,N*-dimetilformamid (DMF) i tetrahidrofur (THF). Osim toga, CNT mogu biti i kovalentno funkcionalizirane, čime je omogućeno formiranje stabilnih suspenzija i u polarnim otapalima [17, 20]. Funkcionalizacija i ponašanje CNT u otapalima detaljnije je objašnjeno u poglavlju 2.3.

2.2.4. PROIZVODNJA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA

Glavne tehnike sinteze ugljikovih nanocjevčica su: procesi fizikalnog taloženja iz plinovite faze pomoću pražnjenja električnog luka, laserskom ablacijom te kemijskom depozicijom iz plinovite faze (eng. *Chemical vapor deposition*, CVD). Metode pražnjenja električnog luka i laserske ablacije temelje se na kondenziranju vrućih plinovitih ugljikovih atoma koji su dobiveni isparavanjem krutog ugljika. U oba slučaja, dvije grafitne elektrode, koje se nalaze u komori s inertnim plinom (helijem ili argonom), pražnjenjem istosmjernom strujom se zagrijavaju do temperature bliske vrelištu grafita [2]. Za proizvodnju MWCNT nije potreban katalizator, dok se za proizvodnju SWCNT koriste katalizatori, metali prijelaznih skupina kao što su željezo, nikal, kobalt, molibden, itrij i drugi. Kako bi se ostvario odgovarajući poredak C-atoma, odnosno pogodna kristalizacija CNT-a, sinteza se provodi pri temperaturi višoj od 3000 °C. Osnovni zahtjevi ovih metoda uključuju uvjete pod vakuumom i kontinuirane zamjene grafitnih meta, što otežava masovnu proizvodnju nanocjevčica. Velika količina opreme i energije koja se koristi u metodama pražnjenja luka i laserske ablacije, čini ih manje poželjnima za proizvodnju nanocjevčica. Navedenim metodama mogu se dobiti samo praškasti uzorci u kojima su nanocjevčice zapetljane u snopove. CVD metoda temelji se na razgradnji plinovitog ili hlapljivog spoja ugljika, kataliziranoj s metalnim nanočesticama koje također služe kao mjesta nukleacije za početak rasta ugljikove nanocjevčice. Sinteza se provodi pri temperaturama nižim od 1200 °C. Struktura CNT, broj stijenki, promjer, duljina i poredak mogu se lako kontrolirati tijekom CVD procesa. Prednosti CVD metode, poput blagih uvjeta rada, niže cijene i mogućnosti kontrole tijekom procesa, čine ju preferiranom prilikom masovne proizvodnje ugljikovih nanocjevčica. [2, 19].

2.3. VODLJIVE TINTE TEMELJENE NA UGLJIKOVIM NANOCJEVČICAMA

Glavni izazov kod pripreve tinti temeljenih na ugljikovim nanocjevčicama je postizanje stabilnih suspenzija u uobičajenim otapalima zbog njihove nepolarne prirode. Dodatno, veliki omjer duljine i širine nanocjevčica te jake međusobne van der Waalove interakcije, uzrokuju njihovo aglomeriranje. Formiranjem velikih nakupina dolazi do začepljivanja mlaznica pisača, čime se narušava proces ispisa. Kako bi se osigurala visoka električna vodljivost otisnutog filma, važno je da prilikom formulacije tinte ne dođe do mehaničkih oštećenja, odnosno promjena u kiralnosti ugljikovih nanocjevčica. Solvatacija nemodificiranih CNT je praktički nemoguća zbog jedinstvenog elektrostatskog karaktera njihove površine. Ne mogu se smatrati aromatskim, ni lipofilnim ili polarnim strukturama zbog njihovih π -elektrona, koji nisu uravnoteženi nekim drugim atomima, već su delokalizirani duž njihove površine. Međutim, odabirom pogodnog otapala, mogu biti dispergirane u otopini, čime njihova površina postaje pristupačnija za kemijske reakcije s različitim reaktantima. To su najčešće otapala s aromatskim/hidrofobnim i ionskim svojstvima. *N,N*-dimetilformamid (DMF) je poznato otapalo koje se koristi za dispergiranje CNT pri čemu se stvaraju suspendirani snopovi CNT [21]. Kao slična otapala navode se diklormetan i *N*-metil-2-pirolidon (NMP), međutim, koncentracija dispergiranih CNT je ograničena i obično niža od $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ [11]. Funkcionalizacija i pročišćavanje CNT provode se kako bi se svladao problem aglomeriranja i stvaranja velikih snopova nanocjevčica, čime se također poboljšava njihovo raspršivanje u otapalima i polimernim materijalima. Pročišćavanjem nanocjevčica uklanjaju se neželjene čestice koje zaostaju nakon procesa sinteze, a funkcionalizacijom se uvode specifične funkcionalne skupine na površini stijenke ili na krajevima CNT. Za funkcionalizaciju i dispergiranje CNT koriste se razne metode: kovalentna funkcionalizacija, nekovalentna funkcionalizacija uporabom surfaktanta te fizikalno dispergiranje ultrazvukom [17].

Prilikom kovalentne funkcionalizacije, željene skupine se trajno vežu na površinu stijenke ili vrhove CNT. Najčešće su to: karboksilna, karbonilna, hidroksilna skupina, zatim *p*-aminobenzojeva kiselina, fluor te diklor-ugljična skupina. Prednost funkcionaliziranih nanocjevčica je u tome što tvore stabilne disperzije u raznim otapalima, uključujući i ona polarna [17]. Nadalje se vezanjem raznih funkcionalnih skupina omogućuje formiranje kovalentnih veza

s polimerima, čime se značajno poboljšavaju svojstva hibridnih materijala [22]. S negativne strane, kemijskom funkcionalizacijom može doći do narušavanja električki vodljive strukture CNT-a. Nekovalentna funkcionalizacija se zasniva na različitim fizikalnim privlačenjima uključujući: van der Waalove sile, vodikove veze, π - π privlačenja te elektrostatska privlačenja [23]. Obzirom da se njome ne utječe na kemijski integritet C-atoma, električna vodljivost ostaje očuvana. Česti primjeri ove vrste funkcionalizacije uključuju korištenje surfaktanta. Surfaktanti mogu biti anionski, kationski i neionski. Najčešće korišteni surfaktanti u dosadašnjim radovima su: Triton X-100, Tween 20 i Tween 80, polietilen glikol, natrijev dodecil sulfat (SDS), cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB) i dodecil-benzen natrijev sulfonat za pripremu stabilnih suspenzija u vodi te u ostalim otapalima [2]. Također, pretpostavlja se da prisutnost benzenskih prstenova, odnosno aromatskih skupina, pomaže u učinkovitom dispergiranju nanocjevčica. Treba naglasiti da funkcionalizacija i dodatak stabilizatora imaju negativan utjecaj na vodljivost ispisanih uzoraka [2, 17].

Fizikalno dispergiranje je također metoda kojom se smanjuje težnja CNT za aglomeriranjem. Ultrazvukom se aglomeriranim nanocjevčicama dovode određene vibracijske energije koje mogu nadjačati privlačne sile među nanomaterijalima, koji zatim postižu dobro dispergiranje unutar otapala ili polimernog materijala [17]. Također, spominje se metoda homogeniziranja pri visokim tlaku. Superkiseline, kao što je klorosulfonska kiselina, omogućuju dispergiranje ugljikovih nanocjevčica bez uporabe jakih sila [2].

U dosadašnjoj literaturi se koncentracije CNT u tintama obično kreću u rasponu od 0,01 do 10 mg mL⁻¹, ovisno o zahtijevanoj viskoznosti u tehnologiji ispisa. Treba naglasiti da je u mnogim radovima stvarna koncentracija CNT nepoznata, obzirom da se suspenzija prije procesa ispisa filtrira ili pusti da se talog sedimentira, kako bi se mogli ukloniti veći aglomerati nanocjevčica [2].

2.4. FLEKSIBILNE PODLOGE

Fleksibilne podloge bi se, nakon primjene mehaničke sile, u idealnom slučaju, trebale vratiti u originalni oblik. Pri tome električna vodljivost otisnutog filma mora ostati očuvana. U proizvodnji fleksibilnih elektroničkih komponenata metodom ispisa, primjenjuju se tri glavne vrste materijala: polimerni filmovi, papir i tekstil [2].

2.4.1. POLIMERI

Kod izbora polimernog filma, kao podloge elektroničkih komponenata, važno je da polimerni film bude relativno niske cijene, lagan i prikladan za masovnu proizvodnju. Svojstva polimera koja poboljšavaju izvedbu komponenti su: optička transparentnost te električne, strukturalne i mehaničke karakteristike. Najčešće se u ovu svrhu koriste PI (poliimid), PET (polietilen tereftalat), PEN (polietilen naftalat), PC (polikarbonat), PES (poli(eter sulfon)) i PAR (poliarilat). Navedenim materijalima su zajednička dobra mehanička svojstva, jednostavna prerada te otpornost na prodiranje kisika i vode. Ako je za primjenu važna rastezljivost filma, pogodni su poli(dimetilsiloksan) (PDMS), poliuretani i stiren-etilen-butadien-stiren (SEBS). Unatoč navedenim naprednim svojstvima polimernih podloga, niska temperatura staklastog prijelaza navodi se kao njihov glavni nedostatak. Kod pripreme komponenata, često je ključan korak žarenja pri povišenim temperaturama, čime se uklanjaju ostatni organski stabilizatori iz ispisanog uzorka koji smanjuju njegovu vodljivost. Duljim zagrijavanjem polimernih filmova na temperaturi višoj od staklišta dolazi do nepovratne degradacije materijala [2, 24].

2.4.2. PAPIR

Prednosti korištenja papira kod *inkjet* ispisa elektroničkih komponenti kao podloge su široka dostupnost, niska cijena, fleksibilnost, biorazgradljivost i obnovljivost. Kao glavni nedostaci navode se apsorpcija vode i otapala, poroznost te nepovoljna površinska energija. Površinska svojstva jednostavno se mogu modificirati kemijskim tretiranjem ili oslojavanjem, čime se dodatno poboljšava fleksibilnost. Primjena funkcionalnih nanomaterijala (organskih i anorganskih) u procesu proizvodnje papira, omogućava dodatne praktične značajke kao što su

niska propusnost plina, transparentnost, superhidrofobnost i slično. Nakon ispisa na papirnatim podlogama, zahtijevana (termalna) obrada ograničena je na temperature niže od 150 °C [2, 24].

2.4.3. TEKSTIL

Tekstil predstavlja podlogu za komponente ugrađene u odjeću, obuću, odnosno modne dodatke. Takve komponente bi se mogle primjenjivati u zdravstvu, za vojne svrhe i u zrakoplovstvu kao nosivi senzori za jednokratnu uporabu [24]. Glavni izazovi kod procesa ispisa na tekstilnim podlogama su slični ranije navedenim izazovima kod neobrađenih papirnatih podloga. Tekstil se sastoji od brojnih individualnih vlakana, što otežava proizvodnju takozvanih „površinski izvedenih uređaja“ (eng. *surface mounted device*, SMD). Dodatno, tekstilni materijali propuštaju zrak i adsorbiraju velike količine vode. Hrapavost površine i kapilarne sile u tkaninama ograničavaju kvalitetu ispisa, a posebice je kritičan ispis kontinuiranih integriranih krugova. Kod odabira tekstila kao podloge potrebno je imati na umu da pranje gotovog proizvoda, tj. odjeće, mora biti omogućeno te ona mora biti otporna na višestruke mehaničke deformacije. Najčešća metoda proizvodnje vodljivih tekstila je pristup uranjanje-sušenje (eng. *dipping-drying*), odnosno apsorpcija vodljive tinte u tekstilne tkanine, nakon čega slijedi proces sušenja pri povišenoj temperaturi (oko 120 °C) [2, 24].

2.5. OBRADA NAKON ISPISA

Otpor otisnutih uzoraka je kontroliran sastavom tinte, brojem otisnutih slojeva te obradom nakon ispisa. Veći otpor CNT filmova, u usporedbi s intrinzičnim otporom pojedinačnih CNT, je u većini slučajeva povezan s visokim otporom između preklapajućih CNT u nasumičnoj mreži i s relativnim sadržajem metalnih ili poluvodičkih nanocjevčica. Dulje CNT najčešće tvore filmove veće vodljivosti, što ograničava broj spojeva po jedinici površine. Kod pripreme tinte, u obzir se mora uzeti činjenica da prisutnost većih nanocjevčica povećava viskoznost tinte. Otpor filma opada s povećanjem debljine filma (broja ispisanih slojeva). Filmovi nefunkcionaliziranih i funkcionaliziranih CNT raznih debljina na raznim podlogama, uključujući fleksibilne polimere i papir, pokazuju vrijednosti površinskog otpora u širokom rasponu 0,03 – 100 kΩ sq⁻¹. Rezultirajući otpor ovisi o gustoći ugljikovih nanocjevčica unutar

filmova, njihovoj duljini i sastavu (metalni/poluvodički), broju spojeva i prisutnosti nevodljivih materijala kao što su stabilizatori i ovlaživači. Obradom materijala nakon ispisa uklanjaju se zaostali materijali poput viška otapala, adsorbiranih stabilizatora ili drugih organskih aditiva prisutnih u tinti, a koji narušavaju vodljivost. Uklanjanje takvih materijala postiže se procesima raspada, desorpcije ili isparavanja organskog materijala kako bi se omogućili bliži kontakti među česticama u ispisanim uzorcima [2].

Najčešće korištena metoda obrade je toplinska obrada. Međutim, ovaj postupak je dugotrajan i zahtjeva velike utroške energije. Zbog toga nije prikladan za brze i ekonomične proizvodne tehnike. Konkretno, metoda je štetna za fleksibilne elektroničke komponente sastavljene od plastičnih podloga jer one imaju nisku temperaturu staklastog prijelaza. Pri visokim temperaturama potrebnim za isparavanje otapala te uklanjanje stabilizatora, dolazi do degradacije podloge što utječe na strukturne značajke uređaja [25]. Kako bi se svladalo ovo ograničenje, pristupa se alternativnim tehnikama obrade. Jedna od njih je fotonska obrada koja se temelji na izlaganju uzorka svjetlosti visokog intenziteta. Izvori svjetlosti, bljeskalice ili laseri, kategorizirani su prema valnom području svjetla koje se doprema do materijala koji se želi obraditi: ultraljubičasto, vidljivo i infracrveno područje [2]. Intenzivna pulsirajuća svjetlost (eng. *intense pulsed light*, IPL) je ne-lasersko svjetlo visokog intenziteta koje se emitira iz ksenonove lampe sa širokim spektrom valnih duljina, u rasponu 400 – 1200 nm. Najvažnija prednost IPL tehnologije je kratko vrijeme obrade, koje je reda veličine milisekunde. Sa stajališta fleksibilnih elektroničkih komponenti, IPL je vrlo poželjna metoda obrade jer omogućuje selektivno zagrijavanje površinskog sloja otisnutog nanomaterijala, bez zagrijavanja cijele podloge [25].

U procesu sinteriranja plazmom, generiraju se pobuđene vrste (ioni i elektroni) te UV zračenje koji reagiraju s organskim stabilizatorima i dovode do njihove razgradnje. U literaturi su zabilježeni procesi s inertnom plazmom (argonovom ili dušikovom) u jednom koraku ili procesi s oksidirajućom kisikovom i reducirajućom vodikovom plazmom u dva koraka. Obrada se najčešće izvodi izlaganjem otisnutih uzoraka argonskoj plazmi pri niskom tlaku. Temperatura pri kojoj se izvodi ova obrada je manja od 100 °C. Nedostatak navedenog pristupa je dugo vrijeme obrade te su također zabilježene poteškoće u provedbi vakuumskih uvjeta [26]. Kako bi se

izbjegla potreba za skupom opremom, razvijaju se metode pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi [2].

Mikrovalnom obradom moguće je vrlo brzo (unutar nekoliko sekundi) povećati vodljivost otisnutog materijala. Zasniva se na brzom zagrijavanju ispisanih vodljivih slojeva primjenom mikrovalnog zračenja i primjenjuje se za otisnute nanomaterijale na polimernoj ili papirnatoy podlozi [2]. Glavni izazov ove metode je postizanje i kontroliranje homogenosti žarenja [26]. Obrada je uspješna samo ako je debljina ispisanog sloja istog reda veličine kao dubina prodiranja zračenja. Iznimka su metalne nanočestice izvrsnih toplinskih vodiča, primjerice srebra [2]. Lokalno pregrijavanje se može spriječiti podešavanjem mikrovalnih frekvencija prema povećanju vodljivosti tijekom obrade [26].

Obrada elektronskim snopom je novija metoda u kojoj se ispisani uzorci izlažu elektronskom snopu pri atmosferskim uvjetima. Elektronski snop je prikladan za razgradnju organskih ostataka u ispisanim uzorcima pri čemu nema utjecaja na polimernu podlogu [2].

Kemijska obrada je metoda uklanjanja zaostalih materijala iz otisnutog sloja uporabom kemijskih sredstava. Također, u ovu vrstu sinteriranja se ubrajaju postupci izravnog dodavanja kemikalija u formulaciju tinte, koje se ponašaju kao ugrađeni okidači obrade. Ovakvi se postupci mogu izvesti pri sobnoj temperaturi, međutim, pri povišenim temperaturama se ubrzava proces postizanja visoke vodljivosti [26]. Neke metode se zasnivaju na procesima oksidacije i razlaganja stabilizatora, ali većina pristupa se temelje na metodologiji kemije koloida: prvo se odvaja (desorbira) stabilizirajući sloj nakon čega slijedi sjedinjenje nanočestica pri sobnoj temperaturi. Prednost ovakvog pristupa je mogućnost primjene i na podlogama osjetljivima na toplinu i intenzivnu svjetlost, a osim toga izostaje i potreba za skupom i naprednom opremom, kao i za velikom potrošnjom energije [2]. Međutim, dodane kemikalije često ostaju u uzorku, što može biti nepovoljno za ciljanu primjenu [26].

2.6. ANALIZA TINTI TEMELJENIH NA UGLJIKOVIM NANOCJEVČICAMA I PARAMETARA ISPISA IZ LITERATURE

Do sada su razvijene tinte temeljene na raznim vrstama ugljikovih nanocjevčica (SWCNT, MWCNT i funkcionalizirane MWCNT–COOH). Literaturni pregled pripremljenih tinti i parametara ispisa dan je u Tablici 1. Fokus ovog literaturnog pregleda je koncentracija CNT u tintama, budući da je taj podatak često u literaturi nepoznat. Za pripravu tinti korištena su razna otapala kao što su voda, etanol, *N*-metil-2-pirolidon, *N,N*-dimetilformamid, toluen, *o*-diklorobenzen i izopropanol. U najvećem broju navedenih radova korištena je voda kao otapalo. Stabilnost nanocjevčica postignuta je dispergiranjem funkcionaliziranih MWCNT–COOH u čistom otapalu ili uporabom raznih stabilizatora. U radovima su navedeni stabilizatori: SOLSPERSE 46000, polivinil butiral (PVB), natrijev dodecil-sulfat (SDS), S27000, neionski surfaktant s naftilnom skupinom, fotoosjetljivi kopolimer PSAG za polarna otapala te poli(3-dodeciltiofen-2,5-dil) u slučaju nepolarnih otapala. Od dodatnih aditiva navedena su samo sredstva za ovlaživanje komercijalnog naziva Byk 348 i to samo u slučaju uporabe SOLSPERSE stabilizatora.

Raspon masenih koncentracija CNT u tintama (γ) je od 4×10^{-5} do 10 mg mL^{-1} . Najveću koncentraciju CNT postigli su Gbaguidi i sur. [5] dispergiranjem funkcionaliziranih MWCNT–COOH u vodi uz uporabu SDS stabilizatora te Azoubel i sur. [27] dispergiranjem nemodificiranih MWCNT u vodi uz uporabu SOLSPERSE stabilizatora i Byk sredstva za ovlaživanje. Broj otisnutih slojeva kreće se 1 – 100 za koje su dobivene razne vrijednosti električne vodljivosti (σ) te površinskog otpora (R_s), ukoliko su izmjerene. Najmanji površinski otpor postigli su Shimoni i sur. [28] za 12 otisnutih slojeva tinte na PET podlozi u vrijednosti od $156 \Omega \text{ sq}^{-1}$. Koncentracija pripravljene tinte u tom radu bila je 1 mg mL^{-1} . Najveći broj radova je u obradi nakon ispisa koristio metodu toplinskog zagrijavanja otisnutih uzoraka u rasponu temperatura 40 – 140 °C. Također, u radu Shimonija i sur. [28] korištena je obrada tretiranja vrućom dušičnom kiselinom. Naveden je i primjer obrade fotonskog sinteriranja uporabom IPL uređaja u radu Mitre i sur. [29].

Tablica 1. Literaturni pregled sastava tinti, koncentracija ugljikovih nanocjevčica i parametara inkjet ispisa

Vrsta CNT	Otapalo	Stabilizator	Aditivi	γ (CNT)/ mg mL ⁻¹	Broj slojeva	Podloga	Post obrada	R _s	Ref
MWCNT	H ₂ O	neionski surfaktant s naftilnom skupinom	-	0,15	20	papir, fotografski papir	-	760 Ω/sq	[30]
SWCNT	H ₂ O	SOLSPERSE 46000	Byk 348	1	12	PET	nakon svakog sloja ispiranje etanolom, na kraju vrućom otopinom HNO ₃ (70 %) 10 min	156 Ω/sq	[28]
MWCNT	H ₂ O	SOLSPERSE 46000	Byk 348	10	6	PET	-	-	[27]
SWCNT	NMP	-	-	0,003		Si	žarenje 140 °C	-	[31]
SWCNT	DMF	-	-	4 x 10 ⁻⁵	2-100	SiO ₂ (500 nm)/Si	-	-	[32]
MWCNT -COOH	H ₂ O	-	-	0,26	90	papir i prozirna folija (Canon BT-400)	-	4 x10 ⁴ Ω/sq	[33]
SWCNT	toluen, oDCB	poli(3-dodeciltiofen -2,5-dil)	-	0,2	8	1737F Corning staklo	žarenje 14 h, 120 °C (N ₂)	-	[34]
SWCNT	H ₂ O	SDS	-	0,25	1-20	PES MF membrana-spojena na PET	-	-	[35]
MWCNT	H ₂ O	S27000	-	3	4	papir	ispiranje destiliranom vodom i sušenje	1,1 x10 ⁴ Ω/sq	[36]
MWCNT -COOH	H ₂ O	PSAG	-	0,05	20	fotografski papir	sušenje 40 °C 5 min, nakon svakog sloja	-	[37]
MWCNT -COOH	H ₂ O	SDS	-	10	30	papir i Kapton FPC supstrat (poliimid)	sušenje na zraku nakon svakog sloja; nakon zadnjeg sloja sušenje 15 min pri 90 °C	500 Ω/sq	[5]
MWCNT -COOH	IP	-	-	0,5	do 30	PET (debljina 100 μm)	IPL 0,82 J/cm ² , trajanje 1 ms	1x10 ⁵ Ω/sq	[29]

2.7. PRIMJENA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA U 2D FLEKSIBILNIM ELEKTRONIČKIM KOMPONENTAMA

Tiskane elektroničke komponente proizvode se procesom taloženja tankih slojeva funkcionalnog materijala (tinte) na podloge niske cijene koje se mogu reciklirati. Iako su zahtjevi za masovnu proizvodnju ovakvih komponenti sa željenim značajkama još uvijek izazovni, trenutno stanje materijala i procesa proizvodnje pokazuju rastući trend u ponovljivosti procesa izrade te mogućnosti materijala da ispune određene zahtjeve za specifične primjene uređaja. Metode ispisa su postale prihvaćene za veliku proizvodnju fleksibilnih elektroničkih komponenti kao što su radio frekventne identifikacijske oznake, fleksibilni zaslone osjetljivi na dodir, tranzistori tankog filma, elektroluminiscentni uređaji itd. Većina komponenti je još uvijek u stadiju proizvodnje prototipova i optimizacije, ali iz godine u godinu uočava se sve veći napredak u ovom polju. To pokazuje da će rješenja za masovnu proizvodnju ovakvih elektroničkih komponenti s dobro definiranim standardima proizvodnje biti dostupna u vrlo bliskoj budućnosti [2, 8]. Tankoslojni filmovi s CNT imaju tri glavne primjene u elektroničkim komponentama:

1. kao tankoslojni tranzistori primjenjivi u kemijskim i biološkim sensorima,
2. kao transparentne elektrode primjenjive u solarnim ćelijama, zaslonima, aktuatorima itd.,
3. kao nanoporozne elektrode za pohranu energije u baterijama, gorivnim člancima te superkondenzatorima [38].

Dosadašnjim pregledom literature pronađene su primjene tankoslojnih filmova s CNT, istaloženih metodom *inkjet* ispisa [2, 38-45]. U poglavljima 2.7.1. i 2.7.2. opisani su neki od primjera izrade elektroničkih komponenti navedenom metodom. Iako je poznata primjena CNT u nanoporoznim elektrodama, za nju još uvijek nema literaturnog pregleda u kojem se koristi tehnologija *inkjet* ispisa za pripremu tankog filma. Stoga navedena primjena neće biti opisana u ovom Diplomskom radu.

2.7.1. CNT TANKOSLOJNI TRANZISTORI

Tankoslojni tranzistor je specifična vrsta unipolarnog tranzistora koji se izrađuje taloženjem tankog filma poluvodičkog sloja i električnih kontakta na podržavajućoj nevodljivoj podlozi [2]. CNT se u TFT koristi kao materijal kanala (dio tranzistora koji spaja uvod i dovod, odnosno priključke tranzistora) jer osiguravaju veliku pokretljivost nosioca naboja, niski radni napon, stabilni su na vanjske podražaje te imaju visoke I_{ON}/I_{OFF} omjere [38, 40].

Pripravljen je TFT na temelju poli(9,9-di-n-dodecilfluorena) (PFDD) i poluvodičkih SWCNT kanala kombinacijom „roll-to-roll“ (R2R) utiskivanja i *inkjet* ispisa. Metodom R2R otisnute su upravljačka elektroda i dielektrik, a *inkjet* ispisom kanal te uvod/dovod elektrode. Izmjerena je pokretljivost od $25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ te I_{ON}/I_{OFF} omjer veći od 10^5 [42]. U drugom primjeru fokus je bio na pripravi kratko-kanalnog TFT-a metodom *inkjet* ispisa s duljinom kanala $1 \mu\text{m}$ kako bi se povećala radna brzina do 18,21 GHz. Kombinacijom kratkog kanala i poluvodičkih SWCNT izmjeren je I_{ON}/I_{OFF} omjer do 10^6 [41]. Pripravljen je rastezljivi TFT s nerazvrstanim CNT te poluvodičkim SWCNT visoke čistoće. Koristio se hibridni izolator upravljačke elektrode koji se sastoji od PDMS i nanočestica barijeva titanata (BaTiO_3). $\text{BaTiO}_3/\text{PDMS}$ kompozit omogućio je visoku dielektričnu konstantu, superiornu rastezljivost kao i dobru kompatibilnost s podlogom. Izmjerena je pokretljivost iznosa $4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ te I_{ON}/I_{OFF} omjer veći od 500. TFT je zadržao električne karakteristike, uključujući pokretljivost i I_{ON}/I_{OFF} omjer čak i pod vlačnim naprezanjem od 50 % pri 1400 ciklusa bez raslojavanja [39].

2.7.2. CNT TRANSPARENTNI VODLJIVI FILMOVI

Posljednjih nekoliko godina, tržište za transparentne vodljive filmove je naglo poraslo zbog sve češćih primjena LCD zaslona, zaslona osjetljivih na dodir, solarnih ćelija tankog filma i svjetlosno emitirajućih uređaja [2]. Transparentni vodljivi filmovi ugljikovih nanocjevčica idealna su zamjena za ITO (indij-kositreni oksid) elektrode. ITO slojevi imaju nekoliko mana: visoka cijena, skup proces proizvodnje i lomljivost sloja što znači da imaju ograničenu uporabu u proizvodnji fleksibilnih uređaja [2, 45].

U primjeru tiska vodljivog filma kompozita SWCNT–COOH te vodljivog polimera poli(3,4-etilendioksitiofen) polistiren sulfonata (PEDOT-PSS) na raznim podlogama metodom *inkjet* ispisa dobivena je vrijednost površinskog otpora od $10 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ te optička transmitancija od 90 % [44]. Poznat je primjer pripreme vodene tinte SWCNT za *inkjet* ispis u kojem je površina SWCNT modificirana skupinama koje u sebi sadrže kisik, što je povećalo stabilnost suspenzije obradom UV/ozonom. Nakon ispisa, na podlogama je uočena pojava CRE. Transparentni vodljivi filmovi su otisnuti u 40 sloja, čime je postignuta vrijednost površinskog otpora od $870 \Omega \text{ sq}^{-1}$ s optičkom transparentnošću od 80 % pri valnoj duljini od 550 nm [43]. Uzimajući u obzir CRE, znanstvenici su dobili transparentni vodljivi film SWCNT otisnut u 6 sloja na PET podlozi. Izmjeren je površinski otpor od $156 \Omega \text{ sq}^{-1}$ s transparentnošću od 81 % pri valnoj duljini od 600 nm. Navedeni postupak smatra se polazištem za proizvodnju fleksibilnog elektroluminiscentnog uređaja, gdje 8 ispisanih slojeva isprepletenih CNT prstenova tvori transparentne elektrode. Ovakvi ispisani CNT prstenovi se također mogu koristiti kao transparentne vodljive elektrode za proizvodnju, solarnih ćelija, organskih svjetlo-emitirajućih dioda (OLED) te zaslona osjetljivih na dodir u mobitelima [28].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovoga rada sastoji se od pripreve, karakterizacije te *inkjet* ispisa električki vodljive tinte temeljene na ugljikovim nanocjevčicama.

3.1. MATERIJALI

U Tablici 2. nalazi se popis kemikalija koje su korištene prilikom provedbe eksperimentalnog dijela Diplomskog rada. Za pripravu svih vodenih disperzija u eksperimentu korištena je ultračista voda (MQ) vodljivosti $0,061 \mu\text{S cm}^{-1}$, dobivena Milipore MiliQ uređajem.

Tablica 2. Popis korištenih kemikalija te njihovih proizvođača.

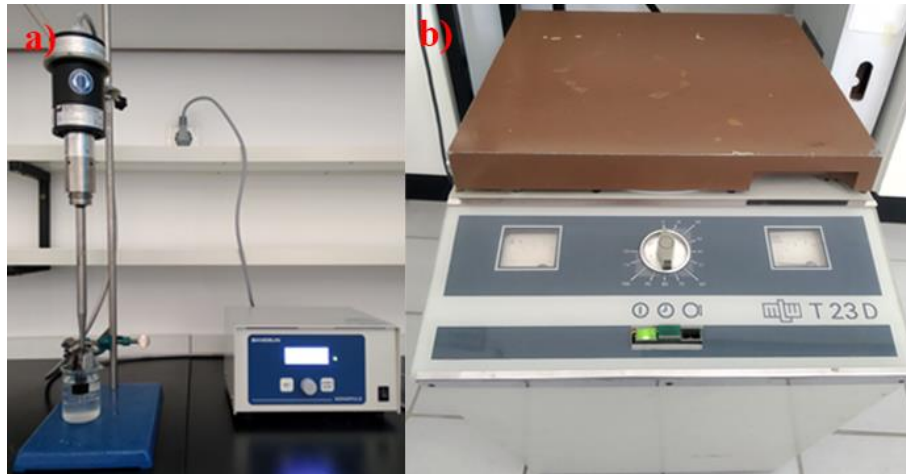
Kemikalija	Proizvođač	Država proizvodnje
MWCNT, promjer 10 – 20 nm, duljina 10 – 30 μm , akt. površina 200 – 350 m^2/g	Nanostructured & Amorphous Materials Inc.	SAD
MWCNT–COOH, promjer 10 – 20 nm, duljina 10–30 μm	Nanostructured & Amorphous Materials Inc.	SAD
polivinil butiral	Sigma-Aldrich	Tajvan/SAD
SOLSPERSE 20000	Lubrizol	Ujedinjeno Kraljevstvo
SOLSPERSE 12000	Lubrizol	Ujedinjeno Kraljevstvo
etanol, apsolutni p.a.	GRAM-MOL d.o.o.	Hrvatska
2-propanol, p.a.	GRAM-MOL d.o.o.	Hrvatska
etilen glikol	Sigma-Aldrich	SAD
terpinol, smjesa izomera	Alfa Aesar GmbH&Co kg	Njemačka

3.2. INSTRUMENTI

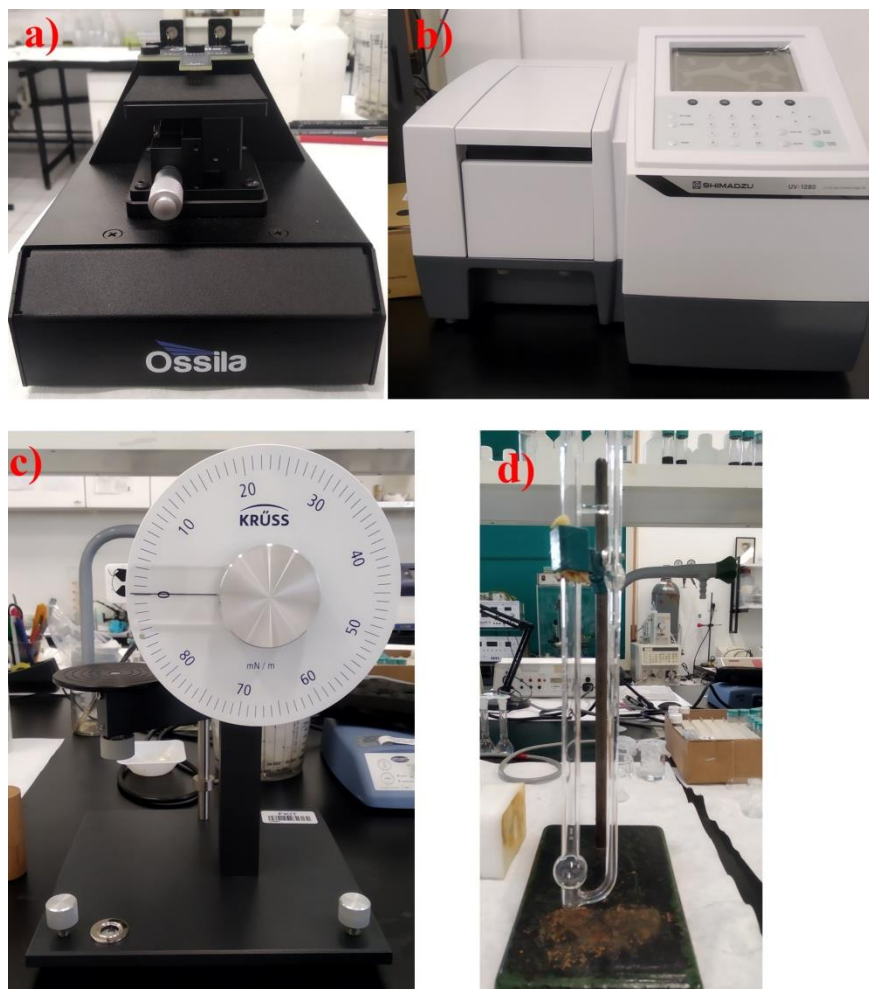
Prilikom izrade Eksperimentalnog dijela ovog rada, korišteni su sljedeći instrumenti:

- ultrazvučna kupelj: Elma Transsonic 460/H,
- ultrazvučna sonda: SONOPULS,
- centrifuga: MLW T23D,
- digitalni multimetar, ISO-TECH IDM 67
- proba u četiri točke: *Ossila Four Point Probe*,
- UV-Vis spektrofotometar: Shimadzu UV-1280,
- tenziometar: KRÜSS, Njemačka,
- mikro-Ostwaldov viskozimetar volumena 2 mL, 516 13 / Ic, SI Analytics GmbH, Njemačka,
- *inkjet* pisač: FUJIFILM Dimatix Materials Printer DMP-2850.

Navedeni instrumenti su prikazani na Slikama 6-8.



Slika 6. a) Ultrazvučna sonda SONOPULS, b) Centrifuga MLW T23D.



Slika 7. a) *Ossila Four Point Probe* instrument za mjerenje otpora u četiri točke, b) UV-Vis spektrofotometar Shimadzu UV-1280, c) Tenziometar KRÜSS, d) mikro-Ostwaldov viskozimetar volumena 2 mL.



Slika 8. FUJIFILM Dimatix Materials Printer DMP-2850.

3.3. PRIPRAVA DISPERZIJA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA

3.3.1. Priprava disperzija bez stabilizatora i s hibridnim nanocjevčicama

Pripravljene su disperzije višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica modificiranih s karboksilnom skupinom (MWCNT–COOH), početne koncentracije 3 mg mL^{-1} . Korištena su otapala: etanol, etilen-glikol i MQ voda. Disperzije su homogenizirane 45 min u ultrazvučnoj kupelji.

Pripremljene su takozvane hibridne disperzije formirane miješanjem nemodificiranih MWCNT i MWCNT–COOH u omjeru 1:1. U hibridnim disperzijama, vezanjem MWCNT–COOH van der Waalsovih privlačnim silama na nemodificirane MWCNT moguće je dobiti stabilnu suspenziju nemodificiranih cjevčica u polarnim otapalima [22]. Pripravljene su disperzije početnih koncentracija 3 mg mL^{-1} u etanolu, etilen-glikolu i MQ vodi. Produljeno je vrijeme homogeniziranja u ultrazvučnoj kupelji, tako što je prvo 30 minuta homogenizirana disperzija MWCNT–COOH, potom su dodane nemodificirane MWCNT te je disperzija homogenizirana još 60 minuta.

3.3.2. Priprava disperzija sa stabilizatorom PVB

Pripravljen je niz disperzija nemodificiranih MWCNT u etanolu početnih koncentracija 0,5, 1, 3 i 10 mg mL^{-1} , uz stabilizator PVB. Navedeni stabilizator je sintetska smola koja, osim steričke stabilizacije, poboljšava adheziju na supstrat. Omjer nanocjevčica i stabilizatora u svim je disperzijama postavljen na 2:1.

Uz navedeni omjer nanocjevčica i stabilizatora također su pripravljene sljedeće disperzije: $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ MWCNT–COOH u etanolu, $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ hibridnih MWCNT u etanolu te 3 mg mL^{-1} nemodificiranih MWCNT u izopropanolu. Homogeniziranje u ultrazvučnoj kupelji trajalo je 45 min, osim u slučaju disperzije hibridnih MWCNT, čija je priprava jednaka postupku za hibridne nanocjevčice opisanom u poglavlju 3.3.1.

Provedeno je određivanje optimalne količine stabilizatora u disperziji $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ MWCNT u etanolu. Uspoređene su disperzije u kojima se nalazi 25, 40, 50 i 75 % stabilizatora u odnosu na masu suhih MWCNT.

3.3.3. Priprava disperzija sa stabilizatorom SOLSPERSE 20000

SOLSPERSE 20000 je polimerni stabilizator koji poboljšava dispergiranje pigmenta (nanocjevčica) i stabilnost u polarnim organskim otapalima. Prema uputama proizvođača određeno je da se važe 2 mg stabilizatora po kvadratnom metru aktivne površine pigmenta (nanocjevčica), a pretpostavljeno je da vrijednost aktivne površine nanocjevčica iznosi 250 m²/g [46].

Pripravljene su disperzije nemodificiranih MWCNT u etanolu, početnih koncentracija 0,5, 1, 3 i 10 mg mL⁻¹. Postavljeni omjer nanocjevčica i stabilizatora je 2:1. Disperzije su homogenizirane primjenom ultrazvučne kupelji u trajanju od 30 min. Isti je postupak pripreme disperzija proveden uz MQ vodu kao otapalo.

Nadalje, pripravljene su disperzije nemodificiranih MWCNT u etilen-glikolu početnih koncentracija 0,5, 1, 3, 10, 12, 15 i 20 mg mL⁻¹, uz omjer nanocjevčica i stabilizatora 2:1. Homogenizacija ovih disperzija u ultrazvučnoj kupelji trajala je 45 min.

Dodatno je pripravljena disperzija nemodificiranih MWCNT početne koncentracije 3 mg mL⁻¹ u terpinolu, uz homogenizaciju u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 45 min.

Pripravljene su disperzije MWCNT-COOH i hibridnih nanocjevčica u vodi, etanolu, etilen-glikolu i terpinolu početnih koncentracija 3 mg mL⁻¹, uz omjer nanocjevčica i stabilizatora 2:1. Homogenizacija hibridnih MWCNT je provedena prema postupku opisanom u poglavlju 3.3.1.

U konačnici je ispitan utjecaj povećanja koncentracije stabilizatora na stabilnost disperzija. Pripravljena je disperzija nemodificiranih MWCNT u etanolu početne koncentracije 0,5 mg mL⁻¹ gdje je koncentracija stabilizatora 0,4 mg mL⁻¹ te su dodatno pripravljene disperzije u kojima je postavljena fiksna koncentracija stabilizatora od 20 mg mL⁻¹, a početne koncentracije nanocjevčica u disperzijama su 0,5, 1, 3 i 10 mg mL⁻¹.

3.3.4. Priprava disperzija sa stabilizatorom SOLSPERSE 20000 i sinergistom SOLSPERSE 12000

SOLSPERSE 12000 je pigmentirani sinergist koji se koristi u kombinaciji sa SOLSPERSE polimernim stabilizatorom kako bi se dodatno pospješilo dispergiranje i stabilnost nanocjevčica u disperziji. Pripravljene su disperzije nemodificiranih MWCNT u etanolu početnih koncentracija 3, 4, 5, 6, 8, 10 i 15 mg mL⁻¹. Također, pripravljene su disperzije istih nanocjevčica u etilen-glikolu početnih koncentracija 3 i 10 mg mL⁻¹. Postavljeni optimalni maseni omjer stabilizatora (uključujući mase SOLSPERSE stabilizatora i sinergista) prema CNT je 1:2, a prema uputama proizvođača određeno je da maseni omjer stabilizatora SOLSPERSE 20000 i sinergista SOLSPERSE 12000 iznosi 9:1 [47]. Disperzije su homogenizirane 45 min u ultrazvučnoj kupelji.

Provedeno je određivanje optimalne količine stabilizatora i sinergista u disperziji MWCNT početne koncentracije 3 mg mL⁻¹. Pripravljene su disperzije tako da je u njima ukupna masa stabilizatora u odnosu na masu suhih MWCNT jednaka 25, 40, 50 i 75 %.

Ispitano je ponašanje disperzija u kojima se nalaze modificirane i hibridne MWCNT u vodi, etanolu i etilen-glikolu početnih koncentracija 3 mg mL⁻¹.

U konačnici je ispitana stabilnost MWCNT-COOH u smjesi otapala etanola i MQ vode u omjeru 1:1. Omjer nanocjevčica i stabilizatora u ovim sustavima je 2:1, a omjer stabilizatora i sinergista 9:1. Navedene disperzije su homogenizirane 45 min u ultrazvučnoj kupelji.

3.4. NAKAPAVANJE DISPERZIJA NA PODLOGE I ISPITIVANJE ELEKTRIČNE VODLJIVOSTI

Stabilnost pripremljenih disperzija određena je temeljem vizualne inspekcije. Stabilna disperzija nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji ne taloži barem nekoliko sati. Disperzije stabilne više od tjedan dana nakon homogenizacije odabrane su za nakapavanje na sljedeće podloge: polimimid, PET (Melinex 0), PET oslojen filmom koji potiče adheziju (razlijevanje) i mikroskopsko stakalce. Na svaku su podlogu pomoću automatske pipete kapnute tri kapi disperzije jednakih volumena (5 i 20 μL). Po nakapavanju je provedeno sušenje u sušioniku. Kapljice nanosene na PET podloge sušene su u trajanju od 30 min pri 120 $^{\circ}\text{C}$, a one nanosene na polimimidne podloge i mikroskopska stakalca sušene su pri 200 $^{\circ}\text{C}$, također u trajanju od 30 min. Nakon sušenja, kapljicama je primjenom multimetra izmjerena vrijednost otpora u dvije točke. Primjenom probe u četiri točke izmjeren je površinski otpor (R_s). Navedenim električnim svojstvom karakteriziraju se tanki filmovi vodičkih i poluvodičkih materijala, a radi se o mjerenju otpora između dva nasuprotna kraja kvadrata. Glavna prednost mjerenja površinskog otpora u odnosu na druga mjerenja otpora je neovisnost o veličini kvadrata, što omogućuje laku usporedbu između različitih uzoraka. Definira se preko sljedeće jednadžbe:

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (2)$$

gdje ρ označava otpornost materijala, a t debljinu materijala. Rezultat ove jednadžbe daje mjernu jedinicu Ω . Obzirom da se radi o otporu između suprotnih strana kvadrata (eng. *square*), koristi se mjerna jedinica $\Omega \text{ sq}^{-1}$. Proba u četiri točke sastoji se od četiri električne probe poredane u liniji s jednakim razmakom između svake probe. Prilikom mjerenja struja ulazi i izlazi iz uzorka kroz dvije vanjske probe, a pad napona se mjeri između dvije unutarnje probe. Tako se iz mjerenja eliminiraju otpori kontakata i žice [48].

Konačno, mjerenja otpora pomoću multimetra i probe u četiri točke su provedena ponovno nad istim disperzijama neposredno nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 45 min.

3.5. ODREĐIVANJE REALNIH KONCENTRACIJA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA U DISPERZIJAMA UV-Vis SPEKTROSKOPIJOM

3.5.1. Priprema disperzija za ispitivanje njihovih koncentracija i reoloških svojstava

Disperzije su dodatno homogenizirane u ledenoj kupelji pomoću ultrazvučne sonde. Amplituda je namještena na 20 %, a vrijeme homogeniziranja svake disperzije je 15 min. Neposredno nakon homogeniziranja, disperzije su centrifugirane 30 minuta pri 500 okr/min., što daje $g = 16,77$. Centrifuga korištena u eksperimentu prikazana je na Slici 2.b). Otopina iznad taloga je odvojena pomoću automatske pipete tako da se izdvoji 85 % početnog volumena disperzije ili manje, ovisno o količini zaostalog taloga na dnu kivete.

3.5.2. Ultraljubičasta/vidljiva (UV-Vis) spektroskopija

UV-Vis spektroskopija instrumentalna je metoda koja se temelji na analizama apsorpcije elektromagnetskog zračenja. Spektrofotometar se sastoji od izvora svjetlosti, držača uzorka, monokromatora i detektora, a mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz uzorak smješten u kvarcnoj kiveti te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Ovom metodom najčešće se analiziraju uzorci u kapljevitom agregatnom stanju. Uzorci apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra. Odnos intenziteta elektromagnetskog zračenja prije, I_0 , i poslije prolaza kroz uzorak, I , odnosno koncentracija analizirane vrste, c (mol dm^{-3}) određuje se preko Lambert Beerovog zakona:

$$A = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon cb \quad (3)$$

gdje je A apsorbanacija na danoj valnoj duljini svjetlosti, ϵ je molarni apsorpcijski koeficijent ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), b je duljina puta svjetlosti (cm) [49].

Stvarna (efektivna) koncentracija nanocjevčica unutar pripremljenih disperzija razlikuje se od početne. Razlozi tome su agregiranje nanocjevčica i njihovo taloženje stajanjem disperzije, te isparavanje lako hlapljivih otapala. Stvarna koncentracija pripremljenih disperzija određena je instrumentalnom analitičkom tehnikom UV-Vis spektroskopije. Spektri uzoraka baždarnih otopina i disperzija snimljeni su u rasponu valnih duljina od 200 do 800 nm.

3.5.3. Snimanje spektara baždarnim otopinama i disperzijama te određivanje njihove koncentracije

Određivanje koncentracije primjenom UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije zahtjeva izradu kalibracijskih dijagrama. U tu su svrhu pripravljene temeljne standardne otopine (T.S.O) u kojima se nalazi otapalo (MQ voda ili etanol) i stabilizator (SOLSPERSE i sinergist ili PVB) koncentracije $1,5 \text{ mg mL}^{-1}$. Te su otopine korištene za pripravu baždarnih otopina i za razrjeđivanje disperzija.

Pripravljene su baždarne otopine nanocjevčica koncentracija 0,0125, 0,025, 0,05 i $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ u T.S.O sa stabilizatorom PVB te isti niz baždarnih otopina u T.S.O sa stabilizatorom SOLSPERSE i sinergistom. Apsorpcijski spektri snimljeni su pri uvjetima navedenim u poglavlju 3.5.2. Očitane su vrijednosti apsorpcije pri 500 nm i pomoću računalnog programa Excel izrađeni su kalibracijski pravci te su određene jednadžbe pravca i R^2 vrijednost.

Apsorpcijski spektri disperzija snimljeni su uz razrjeđenje 100 ili 1000 puta. Pri 500 nm očitane su vrijednosti apsorpcije te su uvrštene u odgovarajuću jednadžbu kalibracijskog pravca, čime su određene realne koncentracije disperzija.

3.6. ODREĐIVANJE REOLOŠKIH SVOJSTAVA DISPERZIJA

3.6.1. Određivanje površinske napetosti

Površinska napetost disperzija je izmjerena primjenom prstenastog tenziometra. Mjerenje nad pojedinom disperzijom ponovljeno je tri puta te je veličina površinske napetosti definirana aritmetičkom sredinom ponovljenih mjerenja. Tijekom mjerenja je definirana temperatura u laboratoriju.

3.6.2. Određivanje viskoznosti

Viskoznost disperzija je određena primjenom mikro-Ostwaldovog viskozimetra. Ovakvo mjerenje se temelji na određivanju vremena potrebnog da uzorak prođe između dviju oznaka na kapilari. Prethodno mjerenju disperzija, viskozimetar je baždaren otopinama saharoze poznate gustoće pri definiranoj temperaturi. Umnoškom tako određenog vremena (t) i konstante viskozimetra, $K = 0,02972 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ (specifikacija proizvođača), dobiva se veličina kinematičke viskoznosti, ν :

$$\nu = K \times t \quad (4)$$

Dinamička viskoznost disperzije, η , koja je značajna za reološku karakterizaciju fluida definirana je produktom kinematičke viskoznosti i gustoće fluida:

$$\eta = \nu \times \rho \quad (5)$$

Mjerenje nad pojedinom disperzijom ponovljeno je tri puta te je veličina viskoznosti definirana aritmetičkom sredinom ponovljenih mjerenja.

3.6.3. Određivanje Z-vrijednosti

Z-vrijednost je bezdimenzijska veličina koju je važno definirati prije procesa ispisa. Izračunata je preko jednadžbe definirane u poglavlju 2.1.1. pod rednim brojem 1.

3.7. INKJET ISPIS TINTE

Stabilna tinta za ispis odabrana je temeljem veličina površinske napetosti, viskoznosti i gustoće. Navedene veličine definirane su dimenzijskim značajkama pisača te su navedene u Tablici 3. Parametri ispisa definirani su pomoću softverskog programa Dimatix Drop Manager. Parametri ispisa uključuju: valnu funkciju, frekvenciju, učestalost čišćenja glave pisača te broj ispisanih slojeva. Prethodno ispisu, disperzija je filtrirana kroz pore veličine 450 nm, kako bi se uklonili aglomerati nanocjevčica koji bi mogli začepiti mlaznice pisača. Kao podloga korišten je neoslojeni PET (Melinex 505) debljine 175 μm . Ispisani uzorci su u obliku kvadrata dimenzija 1×1 cm. Ispis je proveden pri sobnoj temperaturi. U konačnici je određen električni otpor uzoraka mjerenjem u četiri točke.

Tablica 3. Zahtjevi za fizikalnim karakteristikama FUJIFILM Dimatix tintnog pisača [50].

Fizikalno svojstvo	Veličina
Viskoznost	10 – 12 mPa s
Površinska napetost	32 – 42 mN m ⁻¹
Gustoća	$\geq 1 \text{ mg mL}^{-1}$

4. REZULTATI I RASPRAVA

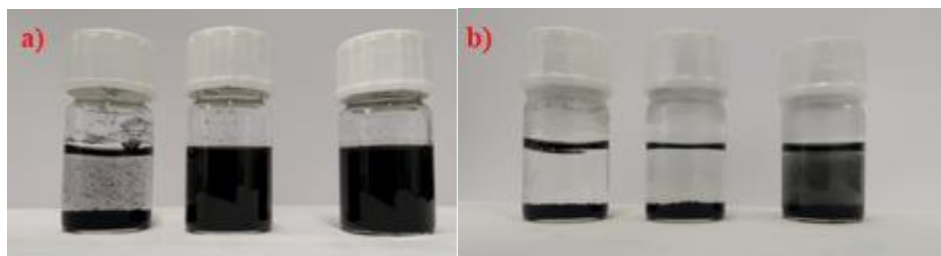
Cilj ovog Diplomskog rada bio je pripremiti električki vodljive disperzije višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) u različitim otapalima. Pratio se utjecaj vrste nanocjevčica i stabilizatora, njihove koncentracije te vrste otapala na stabilnost disperzija, kao i na električnu vodljivost. Nakapavanjem stabilnih disperzija na različite polimerne podloge utvrđeno je njihovo razlijevanje. Nakon određivanja reoloških svojstava, zadovoljavajuće disperzije izabrane su za *inkjet* ispis. U konačnici, provedena je električna karakterizacija otisnutog materijala.

4.1. PRIPRAVA DISPERZIJA

Vodljive disperzije temeljene na MWCNT pripravljene su u raznim otapalima: MQ vodi, etanolu, izopropanolu, etilen-glikolu i terpinolu. Homogeniziranje disperzija provedeno je u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 30 ili 45 min. Radi poboljšanja stabilnosti disperzija, korišteni su stabilizatori PVB, SOLSPERSE 20000 te sustav stabilizatora SOLSPERSE 20000 i sinergista SOLSPERSE 12000. Također je ispitana stabilnost disperzija karboksilnom skupinom modificiranih (MWCNT-COOH) i hibridnih nanocjevčica sa i bez uporabe stabilizatora. Stabilnost disperzija definirana je kao vremenski period u kojem su nanocjevčice jednoliko dispergirane u odgovarajućem otapalu. Drugim riječima, od stabilne disperzije očekuje se izostanak, odnosno što sporije taloženje MWCNT-a u otapalu. Pripravljene disperzije prikazane su na Slikama 9. – 29., a njihove oznake, pripadajuća početna koncentracija i stabilnost navedeni su u Tablicama 4. – 7.

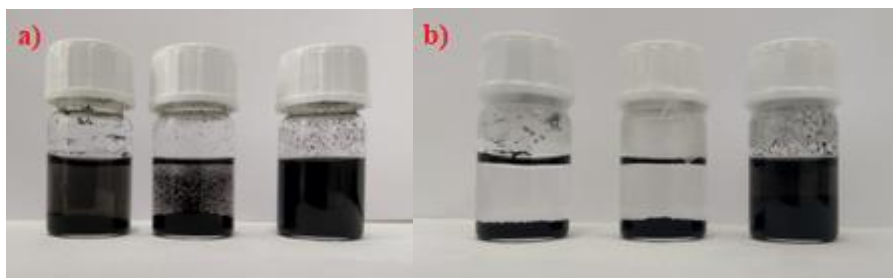
4.1.1. Priprava disperzija bez stabilizatora

Na Slici 9. prikazane su disperzije MWCNT-COOH početnih koncentracija 3 mg mL^{-1} u vodi, etanolu te etilen-glikolu. Postupak pripreme navedenih disperzija ospisan je u poglavlju 3.3.1. Nakon tretmana u ultrazvučnoj kupelji, MWCNT-COOH u vodi bile su u potpunosti sedimentirane, što ukazuje na nestabilnost takve disperzije. MWCNT-COOH u etanolu su potpuno istaložile jedan sat nakon pripreme. Disperzija MWCNT-COOH u etilen-glikolu je bila stabilna nekoliko sati, nakon čega su nanocjevčice djelomično istaložile.



Slika 9. MWCNT–COOH (s lijeva na desno) u MQ vodi, etanolu i etilen-glikolu bez stabilizatora početne koncentracije 3 mg mL^{-1} , uslikano: a) nakon homogeniziranja, b) nakon jednog dana.

Slika 10. prikazuje disperzije s hibridnim MWCNT u vodi, etanolu i etilen-glikolu početnih koncentracija 3 mg mL^{-1} , čiji je postupak pripreve također opisan u poglavlju 3.3.1. Prestankom homogenizacije, hibridne MWCNT u etanolu trenutno su istaložile, dok je disperzija hibridnih MWCNT u vodi djelomično istaložila. Jedan sat kasnije, hibridne MWCNT su u potpunosti istaložile u oba otapala. Disperzija hibridnih MWCNT u etilen-glikolu je bila nekoliko sati stabilna, a idući dan uočeno je djelomično taloženje disperzije koje je trajalo danima nakon završetka homogenizacije.



Slika 10. Hibridne MWCNT u MQ vodi, etanolu i etilen-glikolu početne koncentracije 3 mg mL^{-1} , uslikano: a) neposredno nakon homogeniziranja, b) nakon jednog dana.

U Tablici 4. nalazi se pregled formulacija pripremljenih bez dodatka stabilizatora i kratak opis njihovih stabilnosti. Navedenim postupcima nisu dobivene stabilne disperzije za daljnja ispitivanja. Sama funkcionalizacija nanocjevčica nije dovoljna za postizanje stabilnih disperzija i zaključeno je da je u sustav potrebno uvesti neku vrstu stabilizatora.

Tablica 4. Pripravljene disperzije bez stabilizatora i njihovo ponašanje.

Oznaka	Vrsta CNT	$\gamma/\text{mg mL}^{-1}$	Otapalo	Stabilnost
A-H ₂ O	MWCNT-COOH	3	voda	odmah potpuno taloženje
A-EO	MWCNT-COOH	3	etanol	potpuno taloženje nakon 1 h
A-EG	MWCNT-COOH	3	etilen-glikol	djelomično taloženje nakon nekoliko sati
H-H ₂ O	hibridne	3	voda	potpuno taloženje nakon 1 h
H-EO	hibridne	3	etanol	odmah potpuno taloženje
H-EG	hibridne	3	etilen-glikol	djelomično taloženje nakon nekoliko sati

4.1.2. Priprava disperzije sa stabilizatorom PVB

Na Slici 11. prikazane su disperzije nemodificiranih MWCNT u etanolu početnih koncentracija 0,5, 1, 3 i 10 mg mL⁻¹. U navedenim je disperzijama kao stabilizator korišten PVB, uz postavljeni omjer nanocjevčica i stabilizatora 2:1. Ostali uvjeti formuliranja disperzija opisani su u poglavlju 3.3.2. Po vađenju iz ultrazvučne kupelji, najbolja dispergiranoost nanocjevčica uočena je u formulaciji početne koncentracije 0,5 mg mL⁻¹. Ostale disperzije su već nakon vađenja iz kupelji tvorile veći talog, ali je otopina iznad taloga bila intenzivno crna. Sljedeći dan su disperzije i dalje bile stabilne, a razlikovale su se u količini sedimentiranih čestica na dnu, od kojih je disperzija početne koncentracije 10 mg mL⁻¹ imala najviše sedimentiranih čestica. Naime, u literaturi je objašnjeno da svaka pojedina dispergirana nanocjevčica zauzima određeni volumen u otapalu. Točnije, u određenom volumenu otapala moguće je prirediti stabilnu disperziju neke „granične“ koncentracije CNT, a ako je u otapalu prisutno previše nanocjevčica, prevladavaju van der Waalove sile koje uzrokuju njihovu flokulaciju i taloženje [51]. Nakon tri dana disperzija početne koncentracije 1 mg mL⁻¹ je gotovo potpuno sedimentirala. Disperzija početne koncentracije 0,5 mg mL⁻¹ djelomično je sedimentirala, dok je kod ostalih disperzija otopina iznad taloga i dalje bila intenzivno crna, odnosno stabilna.



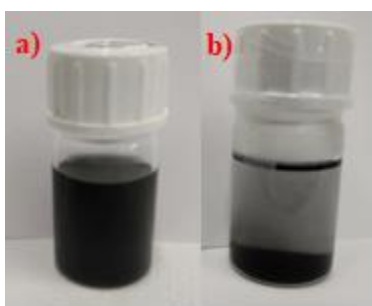
Slika 11. Nemodificirane MWCNT u etanolu, početne koncentracije 0,5, 1, 3 i 10 mg mL⁻¹ sa stabilizatorom PVB, uslikano: a) nakon homogeniziranja, b) pet dana nakon homogeniziranja.

Slika 12. prikazuje disperzije u kojima se nalazi 25, 40, i 75 % stabilizatora u odnosu na masu suhih MWCNT čija je početna koncentracija 0,5 mg mL⁻¹. Disperzije su pripravljene prema postupku opisanom u poglavlju 3.3.2. Već prilikom vađenja iz ultrazvučne kupelji, uočeno je da su disperzije s 25 i 75 % stabilizatora u odnosu na masu nanocjevčica bile djelomično istaložene i takve su ostale nekoliko dana. Disperzija u kojoj se nalazi 40 % stabilizatora je bila stabilna nekoliko dana. Navedena je disperzija dulje stabilna i od disperzije koja sadrži 50 % stabilizatora u odnosu na masu nanocjevčica (prikazana na Slici 11.).

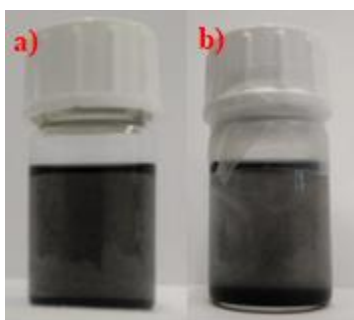


Slika 12. MWCNT u etanolu s 25, 40 i 75 % stabilizatora PVB u odnosu na masu nanocjevčica, početna koncentracija MWCNT u disperzijama je 0,5 mg mL⁻¹, uslikano 5 dana nakon homogeniziranja.

Na Slici 13. prikazana je disperzija MWCNT–COOH, a Slika 14. prikazuje disperziju hibridnih MWCNT u etanolu početnih koncentracija 0,5 mg mL⁻¹. Omjer stabilizatora PVB u odnosu na MWCNT je 1:2. Ostali uvjeti formiranja disperzije navedeni su u poglavlju 3.3.2. Disperzija s MWCNT–COOH uspješno je homogenizirana, uz tanak sloj taloga na dnu bočice. Nakon jednog sata uočeno je značajno taloženje, a nakon tri sata došlo je do potpune sedimentacije MWCNT–COOH. Hibridne MWCNT u etanolu već su po vađenju iz ultrazvučne kupelji bile djelomično sedimentirane, ali stajanjem nakon nekoliko dana nije došlo do daljnjeg taloženja. Dakle, pri ovoj koncentraciji najstabilniju disperziju tvore nemodificirane MWCNT, odnosno funkcionalna karboksilna skupina sa stabilizatorom PVB ne pridonosi poboljšanju stabilizacije.



Slika 13. MWCNT–COOH u etanolu s PVB-om početne koncentracije 0,5 mg mL⁻¹, uslikano: a) po prestanku homogenizacije, b) drugi dan nakon prestanka homogenizacije.



Slika 14. Hibridne MWCNT u etanolu s PVB-om početne koncentracije 0,5 mg mL⁻¹, uslikano: a) po prestanku homogeniziranja, b) drugi dan nakon prestanka homogenizacije.

Slika 15. prikazuje disperziju nemodificiranih CNT u izopropanolu početne koncentracije 3 mg mL^{-1} , uz stabilizator PVB u omjeru 1:2 u odnosu na nanocjevčice. Disperzija je stabilna nekoliko dana nakon priprave.



Slika 15. Nemodificirane MWCNT u izopropanolu s PVB-om početne koncentracije 3 mg mL^{-1} , uslikano po vađenju iz ultrazvučne kupelji.

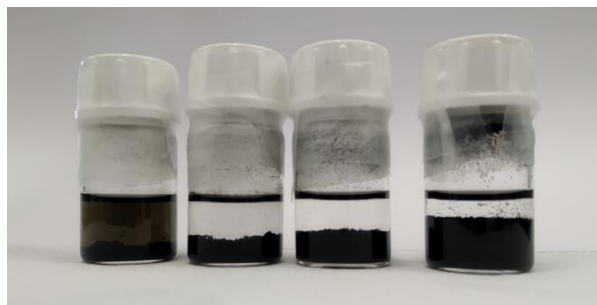
U Tablici 5. naveden je pregled pripremljenih formulacija stabiliziranih PVB-om. Temeljem vizualne inspekcije pripremljenih disperzija može se zaključiti kako stabilizator PVB u etanolu te izopropanolu tvori stabilne disperzije u rasponu koncentracija $0,5 - 10 \text{ mg mL}^{-1}$.

Tablica 5. Pripravljene disperzije sa stabilizatorom PVB i njihovo ponašanje.

Oznaka	Vrsta CNT	$\gamma/\text{mg mL}^{-1}$	Otapalo	Omjer CNT/stab.	Stabilnost
P1-PVB	MWCNT	0,5	etanol	2/1	djelomično taloženje nakon 3 dana
P2-PVB	MWCNT	1	etanol	2/1	djelomično taloženje nakon 3 dana
P3-PVB	MWCNT	3	etanol	2/1	stabilna
P4-PVB	MWCNT	10	etanol	2/1	stabilna
P11-PVB	MWCNT	0,5	etanol	4/1	odmah djelomično taloženje
P12-PVB	MWCNT	0,5	etanol	5/2	stabilna
P13-PVB	MWCNT	0,5	etanol	4/3	odmah djelomično taloženje
A-PVB	MWCNT–COOH	0,5	etanol	2/1	potpuno taloženje disperzije nakon 3 h
H-PVB	hibridne	0,5	etanol	2/1	odmah djelomično taloženje
P-PVB–IP	MWCNT	3	izopropanol	2/1	stabilna

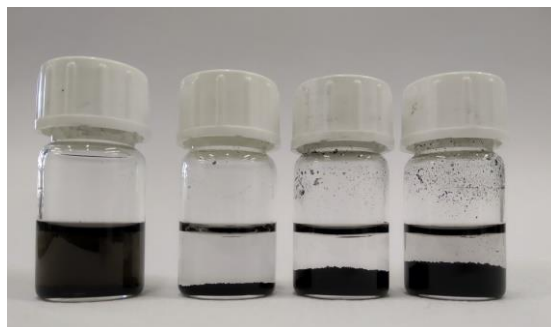
4.1.3. Priprava disperzija sa stabilizatorom SOLSPERSE 20000

Na Slici 16. prikazane su disperzije nemodificiranih MWCNT u etanolu početnih koncentracija 0,5, 1, 3 i 10 mg mL^{-1} . Disperzije istog sastava i koncentracija pripravljene u MQ vodi prikazane su na Slici 15. Postavljeni omjer nanocjevčica i stabilizatora u navedenim disperzijama je 2:1, dok su ostali uvjeti pripreve navedeni u poglavlju 3.3.3. U slučaju disperzija u etanolu, zaostanak velike količine MWCNT-a na stijenkama bočica ukazuje na loše dispergiranje nanocjevčica. Nakon jednog dana disperzije početnih koncentracija 3 i 10 mg mL^{-1} u potpunosti su sedimentirale. Djelomično taloženje uočeno je kod disperzija početnih koncentracija 0,5 i 1 mg mL^{-1} . Nakon tri dana, disperzija početne koncentracije 1 mg mL^{-1} je u potpunosti istaložila, dok je disperzija početne koncentracije 0,5 mg mL^{-1} ostala nepromijenjena.



Slika 16. Nemodificirane MWCNT u etanolu sa SOLSPERSE stabilizatorom početne koncentracije 0,5, 1, 3 i 10 mg mL⁻¹ fotografirane nakon tri dana.

Na Slici 17. prikazane su disperzije nemodificiranih MWCNT u vodi početnih koncentracija 0,5, 1, 3 i 10 mg mL⁻¹. Postavljeni omjer nanocjevčica i stabilizatora u navedenim disperzijama je 2:1. Homogenizacija nije u potpunosti ostvarena, obzirom da je po vađenju iz kupelji uočeno djelomično taloženje MWCNT-a. Tri sata nakon homogeniziranja, formulacija početne koncentracije 0,5 mg mL⁻¹ ostala je nepromijenjena, dok su ostale disperzije u potpunosti istaložile. Formulacija početne koncentracije 0,5 mg mL⁻¹ je i nekoliko dana nakon homogenizacije ostala djelomično istaložena.



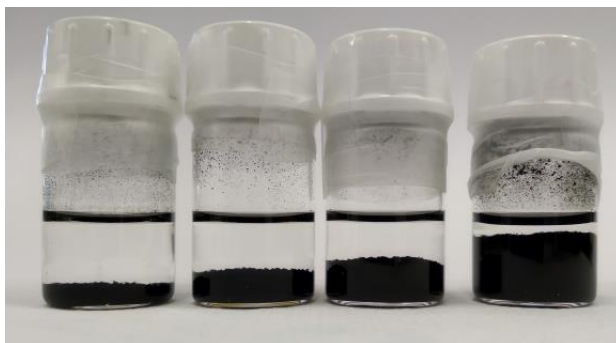
Slika 17. Nemodificirane MWCNT u MQ vodi sa SOLSPERSE stabilizatorom početne koncentracije 0,5, 1, 3 i 10 mg mL⁻¹, fotografirano 2 dana nakon homogeniziranja.

Slika 18. prikazuje disperziju početne koncentracije $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ u etanolu u kojoj je povećana količina stabilizatora tako da je omjer nanocjevčica i stabilizatora iznosio 5:4. Homogenizacija u ultrazvučnoj kupelji nije uspješno postignuta.



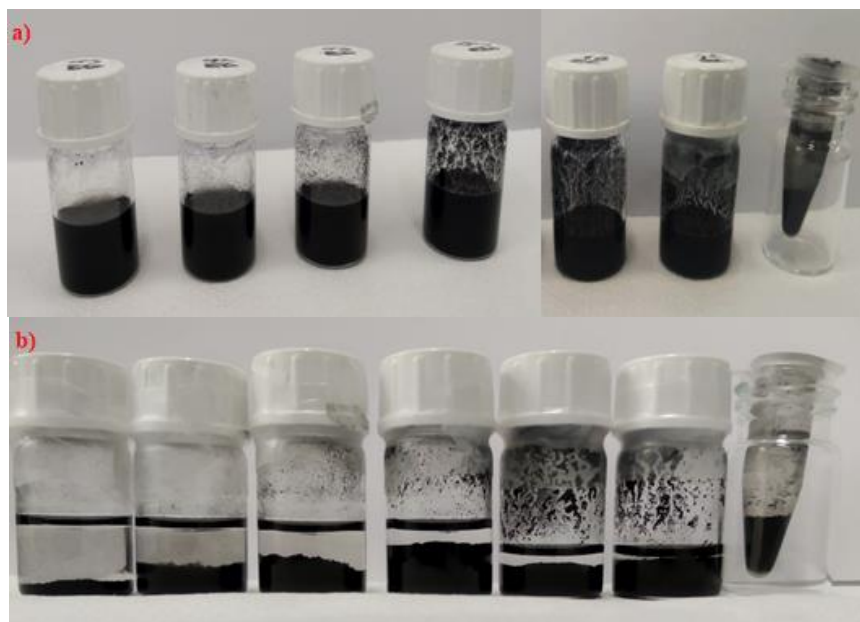
Slika 18. MWCNT u etanolu početne koncentracije $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ sa stabilizatorom SOLSPERSE koncentracije $0,4 \text{ mg mL}^{-1}$ fotografirano po vađenju iz ultrazvučne kupelji.

Na Slici 19. prikazane su disperzije nemođificiranih MWCNT u etanolu početnih koncentracija $0,5$, 1 , 3 i 10 mg mL^{-1} , a koncentracija stabilizatora u tim disperzijama postavljena je 20 mg mL^{-1} . Nanocjevčice su jedan sat po završetku homogenizacije istaložile u svim disperzijama. Zaključeno je da se povećanjem udjela stabilizatora SOLSPERSE 20000 ne dobivaju stabilne disperzije, odnosno prekomjerne količine stabilizatora izazivaju spajanje nanocjevčica. Taj učinak je potvrđen i u literaturi [52]. Stoga se u daljnjim pripravama disperzija s navedenim stabilizatorom koristio omjer nanocjevčica i stabilizatora 2:1.



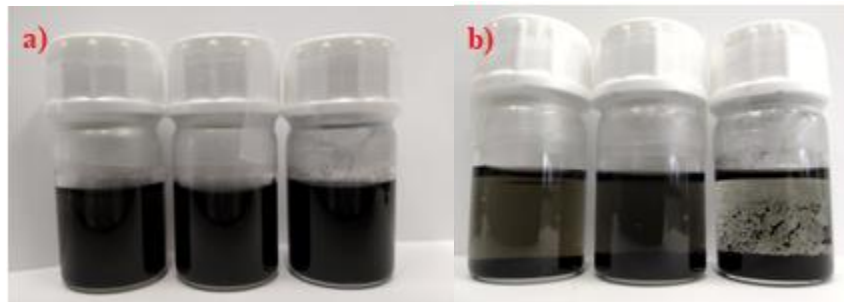
Slika 19. Nemođificirane MWCNT u etanolu sa SOLSPERSE stabilizatorom koncentracije 20 mg mL^{-1} , a početne koncentracije cjevčica u disperzijama su $0,5$, 1 , 3 i 10 mg mL^{-1} , fotografirano drugi dan nakon homogenizacije.

Slika 20. prikazuje disperzije nemodificiranih MWCNT u etilen-glikolu početnih koncentracija 0,5, 1, 3, 10, 12, 15 i 20 mg mL⁻¹. Nakon homogenizacije, u svim disperzijama uočen je velik broj nedispergiranih čestica zaostalih na stijenkama bočica. Disperzija početne koncentracije 20 mg mL⁻¹ nije uspješno homogenizirana, što se može pripisati pripravi u Eppendorfovoj kiveti. Sljedeći su dan sve navedene formulacije u potpunosti istaložile.



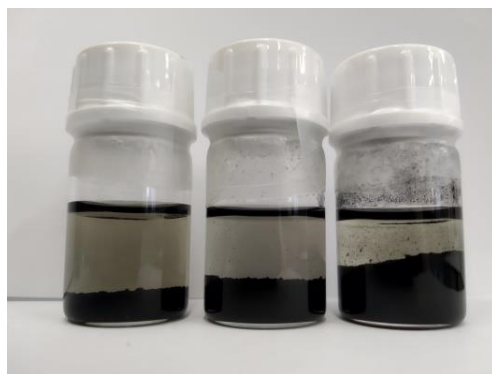
Slika 20. Nemodificirane MWCNT u etilen-glikolu sa SOLSPERSE stabilizatorom početnih koncentracija 0,5, 1, 3, 10, 12, 15 i 20 mg mL⁻¹ uslikano: a) neposredno nakon homogeniziranja, b) nakon jednog dana.

Na Slici 21. prikazane su disperzije modificiranih MWCNT u vodi, etanolu i etilen-glikolu početnih koncentracija 3 mg mL⁻¹. Disperzije su uspješno homogenizirane, međutim one u vodi i etanolu su tri sata nakon homogenizacije počele značajno taložiti. Isto ponašanje je u etilen-glikolnoj formulaciji uočeno tek sljedeći dan.



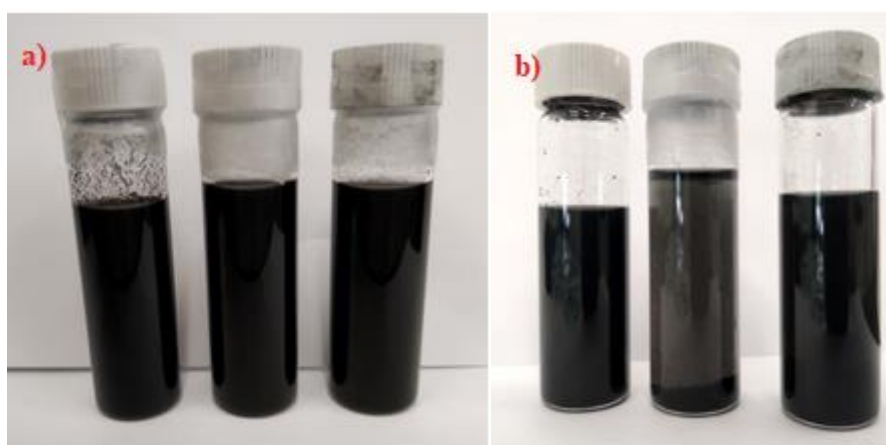
Slika 21. Modificirane MWCNT u vodi, etanolu i etilen-glikolu sa SOLSPERSE stabilizatorom, početne koncentracije 3 mg mL^{-1} , uslikano: a) neposredno nakon homogenizacije, b) nakon jednog dana.

Disperzije hibridnih MWCNT u vodi, etanolu i etilen-glikolu početne koncentracije 3 mg mL^{-1} prikazane su na Slici 22. Hibridna disperzija u vodi samo je djelomično homogenizirana, dok su disperzije u etanolu i etilen-glikolu tretmanom u ultrazvučnoj kupelji u potpunosti homogenizirane. Stajanjem, etanolna disperzija taložila je brže u odnosu na istu u etilen-glikolu. Sljedeći dan sve disperzije su gotovo u potpunosti istaložile te su kao takve ostale nekoliko dana nakon prestanka mješanja.



Slika 22. Hibridne MWCNT u vodi, etanolu i etilen-glikolu sa SOLSPERSE stabilizatorom, početne koncentracije 3 mg mL^{-1} , fotografirano treći dan nakon homogeniziranja.

Slika 23. prikazuje disperzije nemodificiranih, MWCNT–COOH i hibridnih nanocjevčica početne koncentracije 3 mg mL^{-1} u terpinolu. Iako je na stijenkama bočice zaostalo nedispergiranih MWCNT, kapljevita formulacija nemodificiranih nanocjevčica je bila intenzivno crna te je takva ostala nekoliko dana nakon priprave. Formulacija s MWCNT–COOH uspješno je homogenizirana, a na dnu bočice uočena je vrlo mala količina istaloženih čestica. Nakon tri dana došlo je do djelomičnog taloženja nanocjevčica. Disperzija s hibridnim MWCNT je ostala stabilna i nekoliko dana nakon priprave.



Slika 23. Nemodificirane, modificirane i hibridne MWCNT u terpinolu sa SOLSPERSE stabilizatorom, početne koncentracije 3 mg mL^{-1} , uslikano: a) po prestanku homogeniziranja, b) 5 dana nakon homogenizacije.

U Tablici 6. naveden je pregled pripremljenih formulacija sa stabilizatorom SOLSPERSE i ukratko je opisana njihova stabilnost. Temeljem predstavljenih rezultata može se zaključiti kako su stabilne disperzije sa stabilizatorom SOLSPERSE dobivene samo korištenjem terpinola kao otapala.

Tablica 6. Pripravljene disperzije sa stabilizatorom SOLSPERSE 20000 i njihovo ponašanje.

Oznaka	Vrsta CNT	$\gamma/\text{mg mL}^{-1}$	Otapalo	Omjer CNT/stab.	Stabilnost
P1-EOS	MWCNT	0,5	etanol	2/1	djelomično taloženje nakon 1 dan
P2-EOS	MWCNT	1	etanol	2/1	potpuno taloženje nakon 3 dana
P3-EOS	MWCNT	3	etanol	2/1	potpuno taloženje nakon 1 dan
P4-EOS	MWCNT	10	etanol	2/1	potpuno taloženje nakon 1 dan
P1-EOVS	MWCNT	0,5	etanol	5/4	potpuno taloženje odmah
P1-EOPS	MWCNT	0,5	etanol	1/40	potpuno taloženje nakon 1 h
P2-EOPS	MWCNT	1	etanol	1/20	potpuno taloženje nakon 1 h
P3-EOPS	MWCNT	3	etanol	3/20	potpuno taloženje nakon 1 h
P4-EOPS	MWCNT	10	etanol	1/2	potpuno taloženje nakon 1 h
P1-EGS	MWCNT	0,5	etilen-glikol	2/1	potpuno taloženje nakon 1 dan
P2-EGS	MWCNT	1	etilen-glikol	2/1	potpuno taloženje nakon 1 dan
P3-EGS	MWCNT	3	etilen-glikol	2/1	potpuno taloženje nakon 1 dan
P4-EGS	MWCNT	10	etilen-glikol	2/1	potpuno taloženje nakon 2 dana
P5-EGS	MWCNT	12	etilen-glikol	2/1	potpuno taloženje nakon 2 dana
P6-EGS	MWCNT	15	etilen-glikol	2/1	potpuno taloženje nakon 2 dana
P7-EGS	MWCNT	20	etilen-glikol	2/1	potpuno taloženje odmah
P1-H2OS	MWCNT	0,5	voda	2/1	djelomično taloženje
P2-H2OS	MWCNT	1	voda	2/1	potpuno taloženje nakon 3 h
P3-H2OS	MWCNT	3	voda	2/1	potpuno taloženje nakon 3 h
P4-H2OS	MWCNT	10	voda	2/1	potpuno taloženje nakon 3 h
P-TPS	MWCNT	3	terpinol	2/1	stabilna
A-H2OS	MWCNT-COOH	3	voda	2/1	djelomično taloženje nakon 3 h
A-EOS	MWCNT-COOH	3	etanol	2/1	djelomično taloženje nakon 3 h
A-EGS	MWCNT-COOH	3	etilen-glikol	2/1	djelomično taloženje nakon 1 dan
A-TPS	MWCNT-COOH	3	terpinol	2/1	djelomično taloženje nakon 3 dana
H-H2OS	hibridne	3	voda	2/1	djelomično taloženje odmah
H-EOS	hibridne	3	etanol	2/1	djelomično taloženje nakon 1 dan
H-EGS	hibridne	3	etilen-glikol	2/1	djelomično taloženje nakon 1 dan
H-TPS	hibridne	3	terpinol	2/1	stabilna

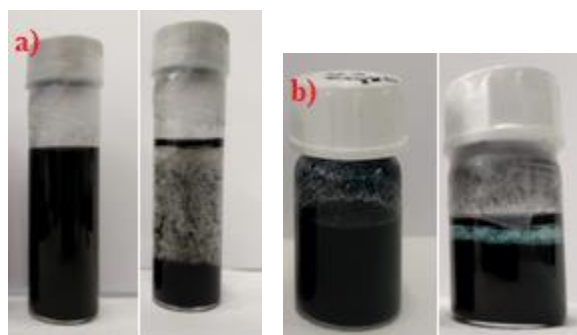
4.1.4. Priprava disperzija sa stabilizatorom SOLSPERSE 20000 i sinergistom 12000

Na Slici 24. prikazane su disperzije nemodificiranih MWCNT u etanolu u rasponu početnih koncentracija 3 – 15 mg mL⁻¹. Sastav te uvjeti priprave formulacija navedeni su u poglavlju 3.3.4. Disperzije su uspješno homogenizirane te su po pripravi bile danima stabilne iako je na dnu došlo do formiranja taloga. Talog je bio veći, što je veća početna koncentracija nanocjevčica. Pet dana nakon priprave, disperzija početne koncentracije 10 mg mL⁻¹ djelomično je istaložila.



Slika 24. Nemodificirane MWCNT u etanolu sa SOLSPERSE stabilizatorom i sinergistom, početne koncentracije 3, 4, 5, 6, 8, 10, 15 mg mL⁻¹, uslikano 5 dana nakon homogenizacije.

Slika 25. prikazuje disperzije nemodificiranih MWCNT u etilen-glikolu početnih koncentracija 3 i 10 mg mL⁻¹. Uvjeti priprave disperzija su opisani u poglavlju 3.3.4. Disperzije su uspješno homogenizirane, međutim nakon tri dana su nanocjevčice u potpunosti precipitirale.



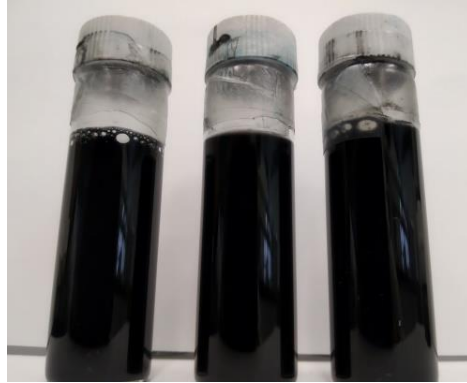
Slika 25. Nemodificirane MWCNT u etilen-glikolu sa SOLSPERSE stabilizatorom i sinergistom početne koncentracije: a) 3 mg mL⁻¹, b) 10 mg mL⁻¹; kod obje slike, lijevo je prikazana disperzija neposredno nakon homogeniziranja, a desno 4 dana nakon homogeniziranja.

Budući da su uspješno pripravljene stabilne disperzije u etanolu, a kao najstabilnija je odabrana disperzija početne koncentracije 3 mg mL^{-1} , provedeno je određivanje optimalne količine SOLSPERSE stabilizatora i sinergista. Slika 26. prikazuje disperzije u kojima se nalazi 25, 40 i 75 % stabilizatora u odnosu na masu suhih MWCNT. Postignuta je dugotrajna stabilnost u svim disperzijama pa je za daljnje pripreve disperzija odabran omjer stabilizatora i MWCNT prema količini nedispergiranih nanocjevčica na stijenkama bočica u navedenim disperzijama. Prema tome, disperzija s najmanje zaostalih nedispergiranih nanocjevčica je bila ona u kojoj se nalazilo 50 % stabilizatora u odnosu na masu CNT pa se taj omjer koristio u daljnjim pripravama disperzija.



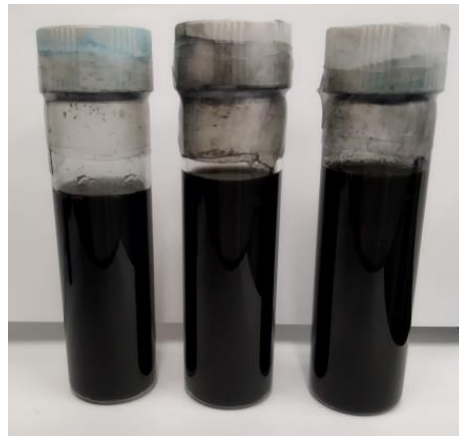
Slika 26. Ispitivanje najboljeg omjera CNT i stabilizatora, početna koncentracija MWCNT je 3 mg mL^{-1} , a udio stabilizatora 25, 40 i 75 % u odnosu na masu suhih MWCNT, fotografirano po prestanku homogeniziranja.

Ispitan je utjecaj vrste nanocjevčica na stabilnost disperzija. Slika 27. prikazuje disperzije modificiranih MWCNT u vodi, etanolu i etilen-glikolu početne koncentracije 3 mg mL^{-1} . Navedene disperzije su postigle višednevnu stabilnost. Iako se na dnu svake bočice nalazio dio istaloženih čestica čija se količina s vremenom povećavala, nije došlo do potpune sedimentacije.



Slika 27. MWCNT-COOH u vodi, etanolu i etilen-glikolu sa SOLSPERSE stabilizatorom i sinergistom, početne koncentracije 3 mg mL^{-1} , uslikano treći dan nakon homogenizacije.

Slika 28. prikazuje disperzije hibridnih MWCNT u vodi, etanolu i etilen-glikolu početne koncentracije 3 mg mL^{-1} . U ovim disperzijama je također postignuta dugotrajna stabilnost, no zapaženo je da je istaložena manja količina nanocjevčica u usporedbi s disperzijama s modificiranim MWCNT.



Slika 28. Hibridne MWCNT u vodi, etanolu i etilen-glikolu sa SOLSPERSE stabilizatorom i sinergistom, početne koncentracije 3 mg mL^{-1} , fotografirano treći dan nakon homogenizacije.

Poznato je da etanol ima nisko vrelište pa disperzije pripravljene u čistom etanolu nisu dobri kandidati za ispis jer isparavanjem uzrokuju začepljenje mlaznica pisača s nanocjevčicama. Stoga je ispitano ponašanje disperzije u kojoj je kao otapalo korištena smjesa MQ vode i etanola u volumnom omjeru 1:1. Osim što se formiranjem binarne smjese povećava vrelište, raste i viskoznost same disperzije. Stoga se uz problem hlapljenja rješava i problem nekontroliranog istjecanja tinte prilikom ispisa. Slika 29. prikazuje disperziju MWCNT–COOH početne koncentracije 3 mg mL^{-1} u spomenutoj smjesi otapala. Postignuta je višednevna stabilnost disperzije pri čemu je bilo vrlo malo istaloženih nanocjevčica na dnu bočice.



Slika 29. MWCNT–COOH u smjesi MQ vode i etanola sa SOLSPERSE stabilizatorom i sinergistom, početne koncentracije 3 mg mL^{-1} , uslikano po završetku homogenizacije.

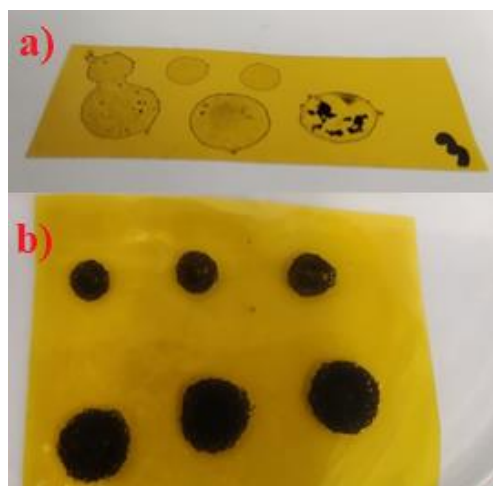
U Tablici 7. dan je pregled pripremljenih formulacija sa SOLSPERSE stabilizatorom i sinergistom te je ukratko opisana njihova stabilnost. Uspoređujući Tablice 4. – 7. zaključeno je da se uporabom ove kombinacije stabilizatora postiže najveći broj dugotrajno stabilnih disperzija.

Tablica 7. Pripravljene disperzije sa stabilizatorom SOLSPERSE 20000 i sinergistom SOLSPERSE 12000 te njihovo ponašanje.

Oznaka	Vrsta CNT	$\gamma/\text{mg mL}^{-1}$	Otapalo	Omjer CNT/stab	Stabilnost
P3-EOSS	MWCNT	3	etanol	2/1	stabilna
P4-EOSS	MWCNT	4	etanol	2/1	stabilna
P5-EOSS	MWCNT	5	etanol	2/1	stabilna
P6-EOSS	MWCNT	6	etanol	2/1	stabilna
P7-EOSS	MWCNT	8	etanol	2/1	stabilna
P8-EOSS	MWCNT	10	etanol	2/1	potpuno taloženje nakon 5 dana
P9-EOSS	MWCNT	15	etanol	2/1	stabilna
P31-EOSS	MWCNT	3	etanol	4/1	stabilna
P32-EOSS	MWCNT	3	etanol	5/2	stabilna
P33-EOSS	MWCNT	3	etanol	4/3	stabilna
P1-EGSS	MWCNT	3	etilen-glikol	2/1	potpuno taloženje nakon 3 dana
P2-EGSS	MWCNT	10	etilen-glikol	2/1	potpuno taloženje nakon 3 dana
A-H2OSS	MWCNT-COOH	3	voda	2/1	stabilna
A-EOSS	MWCNT-COOH	3	etanol	2/1	stabilna
A-EGSS	MWCNT-COOH	3	etilen-glikol	2/1	stabilna
H-H2OSS	hibridne	3	voda	2/1	stabilna
H-EOSS	hibridne	3	etanol	2/1	stabilna
H-EGSS	hibridne	3	etilen-glikol	2/1	stabilna
A-EOH2OSS	MWCNT-COOH	3	etanol i voda	2/1	stabilna

4.2. NAKAPAVANJE DISPERZIJA NA PODLOGE I MJERENJE OTPORA

Za daljnja ispitivanja odabrane su disperzije koje su bile stabilne više od tjedan dana nakon priprave. Odabrane formulacije nakapane su na podloge: poliimid, mikroskopsko stakalce te dvije vrste PET podloga, neoslojeni PET komercijalnog naziva Melinex 0 te PET prevučeni slojem za poticanje adhezije (razlijevanja). Sušenje podloga provedeno je u sušioniku pri temperaturi od 120 ili 200 °C ovisno o vrsti podloge, nakon čega je osušenim kapljicama izmjeren otpor u dvije (R_{2T}) i četiri točke (R_{4T}). Uočeno je da su nakapavanjem disperzija formirane nejednolike kapljice kojima, u većini slučajeva, nije bilo moguće izmjeriti otpor. U slučajevima kada je otpor uspješno izmjeren, dobiven je širok raspon vrijednosti za isti sustav. Naime, od prestanka homogenizacije, nanocjevčice su s vremenom sve više taložile, no iznad taloga je otopina ostala i dalje intenzivno crne boje. Budući da je kod pipetiranja uzet volumen disperzije iz sredine bočica, ponekad je zahvaćen razrijeđeni dio, a ponekad koncentrirani dio s istaloženim nanocjevčicama. Stoga su disperzije ponovno homogenizirane u ultrazvučnoj kupelji neposredno prije ponovnog nakapavanja na podloge. Time se u disperzijama značajno smanjila količina sedimentiranih nanocjevčica, kapljice na podlogama su u većini slučajeva bile ujednačenije, pravilnog kružnog oblika i intenzivno crne. U većini slučajeva je bilo moguće izmjeriti otpor, a same vrijednosti otpora su se znatno smanjile u odnosu na odstajale disperzije, što upućuje na uspješno razbijanje aglomeriranih čestica ponovnom homogenizacijom. Primjer spomenute razlike prije i nakon homogeniziranja disperzija nalazi se na Slici 30. U Tablicama 8. i 9. prikazane su odabrane disperzije, njihove srednje vrijednosti otpora u dvije i četiri točke, definiran je CRE te srednja vrijednost veličine kapljice.



Slika 30. Primjer izgleda nakapane disperzije P5-EOSS na poliimidnoj podlozi:

- a) više od 7 dana nakon homogeniziranja disperzije (nije izmjeren otpor),
 b) neposredno nakon homogeniziranja (uspješno izmjeren otpor).

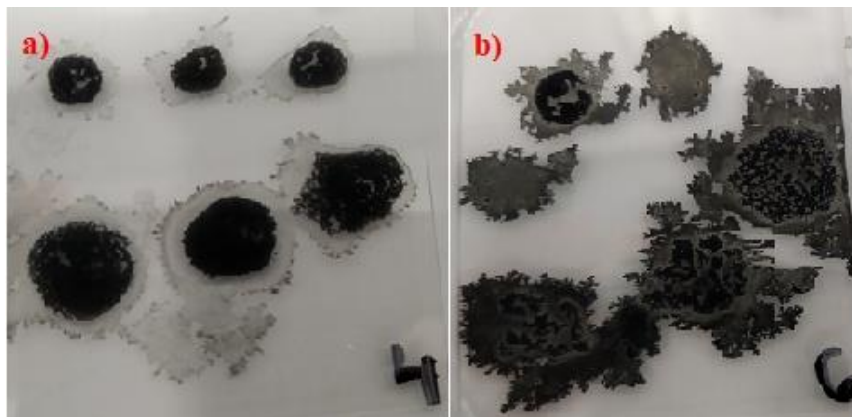
Tablica 8. Mjerenje otpora stabilnim disperzijama na poliimidnoj podlozi i mikroskopskom stakalcu.

PODLOGA		POLIIMID					STAKLO				
Oznaka	$\gamma/\text{mg mL}^{-1}$	$2r/\text{mm}$	$R_{2T}/\text{k}\Omega$	$R_{4T}/\text{k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ (120 °C)	$R_{4T}/\text{k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ (200 °C)	CRE	$2r/\text{mm}$	$R_{2T}/\text{k}\Omega$	$R_{4T}/\text{k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ (120 °C)	$R_{4T}/\text{k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ (200 °C)	CRE
P3-EOSS	3	6,33	1,396	0,600	0,660	NE	8	2,490	1,059	1,088	NE
P4-EOSS	4	8	1,445	0,667	0,720	NE	8,33	1,663	0,702	0,783	NE
P5-EOSS	5	8	1,281	0,619	0,664	NE	8,33	2,271	0,854	0,843	NE
P6-EOSS	6	9	2,873	1,143	1,382	NE	8,33	3,383	0,723	1,173	NE
P7-EOSS	8	8,33	0,986	0,425	0,430	NE	8,33	2,097	0,480	0,433	NE
P9-EOSS	15	>10	43,033	26,121	-	NE	>10	59,667	59,035	80,320	NE
A-EOSS	3	10	-	-	-	NE	>10	-	-	-	NE
H-EOSS	3	9	15,783	18,295	7,514	NE	10	12,497	4,834	10,267	NE
A-EGSS	3	8,67	25,700	3,309	3,361	DA	>10	117,733	21,288	25,252	DA
H-EGSS	3	8	1,323	0,580	0,562	DA	10	5,753	2,112	2,167	NE
P-TPS	3	>10	30,310	6,283	5,082	NE	>10	8,747	2,290	3,181	NE
H-TPS	3	>10	-	-	-	NE	>10	-	-	-	NE
A-H2OSS	3	6	24,700	6,223	8,752	NE	8,33	224,333	50,346	73,030	DA
H-H2OSS	3	6	25,483	9,490	10,971	NE	7	39,833	9,313	3,256	DA
P3-PVB	3	8,33	-	167,337	21,725	NE					
P4-PVB	10	>10	-	28,911	4,339	NE					

Tablica 9. Mjerenje otpora stabilnim disperzijama na PET podlogama.

PODLOGA		PET (Melinex 0)				OSLOJENI PET			
Oznaka	$\gamma/\text{mg mL}^{-1}$	$2r/\text{mm}$	$R_{2T}/\text{k}\Omega$	$R_{4T}/\text{k}\Omega \text{sq}^{-1}$ (120 °C)	CRE	$2r/\text{mm}$	$R_{2T}/\text{k}\Omega$	$R_{4T}/\text{k}\Omega \text{sq}^{-1}$ (120 °C)	CRE
P3-EOSS	3	7,33	1,635	0,625	NE	8	2,377	1,324	NE
P4-EOSS	4	7,33	1,096	0,535	NE	8	1,600	1,052	NE
P5-EOSS	5	6,67	1,176	0,459	NE	8	1,227	0,548	NE
P6-EOSS	6	8,67	1,530	0,864	NE	9	1,838	0,838	NE
P7-EOSS	8	7,33	0,957	0,505	NE	8	1,507	0,966	NE
P9-EOSS	15	>10	5,853	3,976	NE	>10	83,467	25,253	NE
A-EOSS	3	>10	-	-	NE	>10	-	-	NE
H-EOSS	3	>10	33,037	12,039	NE	9,33	17,887	10,886	NE
A-EGSS	3								
H-EGSS	3								
P-TPS	3								
H-TPS	3								
A-H2OSS	3	6	20,143	7,020	DA	7	20,700	6619,767	NE
H-H2OSS	3	6	33,767	37,458	DA	6,33	30,900	3,470	DA
P3-PVB	3	>10	-	2166,467	NE				
P4-PVB	10	9,67	-	8,664	NE				

Kao što se može uočiti iz Tablica 8. i 9., izmjerene vrijednosti otpora su u rasponu 0,425 – 6619,767 k Ω sq⁻¹. Disperzijama MWCNT–COOH u etanolu (oznaka A-EOSS) te hibridnih u terpinolu (H-TPS) nije izmjeren otpor ni na jednoj podlozi. Kako navedene disperzije nisu vodljive, nisu korištene u daljnjem eksperimentu. Na svim podlogama, osim na oslojenom PET-u, disperzija nemodificiranih MWCNT u etanolu početne koncentracije 8 mg mL⁻¹ (oznaka P7-EOSS) ima izmjeren najmanji otpor. Disperzije s nemodificiranim MWCNT u etanolu sa SOLSPERSE stabilizatorom i sinergistom su uglavnom postigle vrlo niske vrijednosti otpora. Nakapavanjem tih disperzija na podlogama, formirao se tanki sloj CNT u obliku pravilnog kruga, dok se otapalo zbog niske površinske napetosti širilo izvan tog kruga. Iznimka iz te serije disperzija je disperzija početne koncentracije 15 mg mL⁻¹ (oznaka P9-EOSS) kod koje su izmjerene nešto veće vrijednosti otpora. Primijećeno je da se u slučaju navedene disperzije nije formirao pravilni krug s nanocjevčicama, već su se nanocjevčice širile zajedno s otapalom. Prikaz navedene pojave nalazi se na Slici 31.



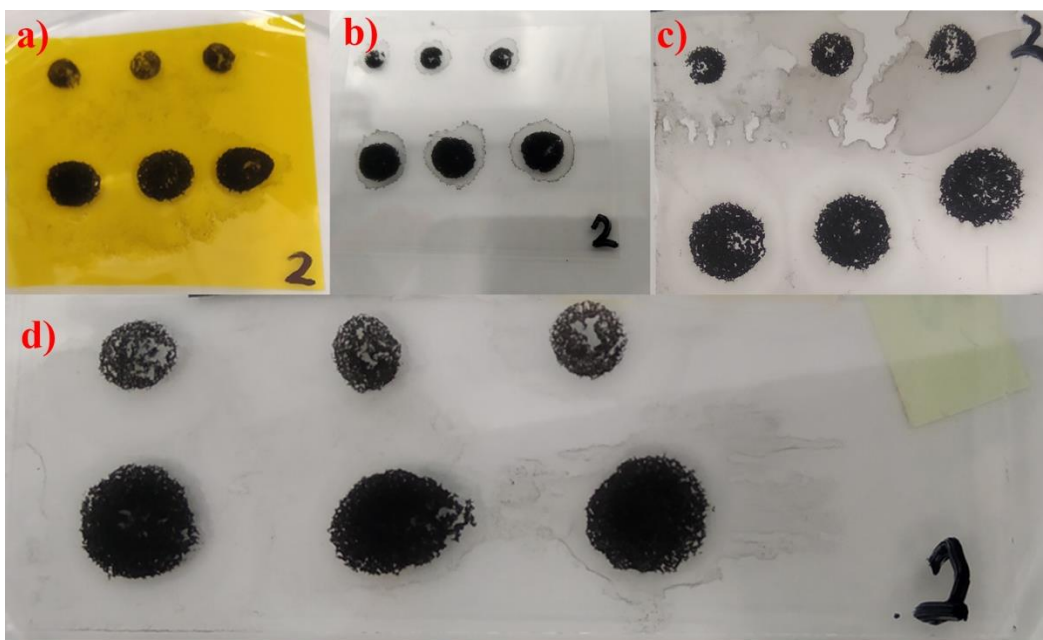
Slika 31. Prikaz formiranja kapljica etanolnih formulacija na PET podlozi: a) početne koncentracije 6 mg mL^{-1} (oznaka P6 EOSS), b) početne koncentracije 15 mg mL^{-1} (oznaka P9 EOSS).

Također, disperzija u etanolu s hibridnim nanocjevčicama ima znatno veće vrijednosti otpora u odnosu na disperziju s nemodificiranim MWCNT iste koncentracije. Poznato je da modificirane MWCNT zbog prisutnosti $-\text{COOH}$ skupine smanjuju vodljivost [2]. Uočeni fenomen je potvrđen usporedbom disperzija s karboksilnom skupinom modificiranih i hibridnih MWCNT u etilen-glikolu. Dakle, disperzija s hibridnim MWCNT pokazuje manje otpore u odnosu na disperziju s MWCNT $-\text{COOH}$. Valja naglasiti da se kod disperzija s etilen-glikolom javlja CRE i primjer takvog slučaja je na Slici 32. Isto tako, CRE je primijećen i kod disperzija u vodi, no ni u jednom od navedenih slučaja CRE nije izražen. Iz literature je poznato da veća površinska napetost otapala, kao što je to u slučaju vode i etilen-glikola, uzrokuje pojavu CRE. Također, poznato je da se uporabom surfaktanata smanjuje površinska napetost kapljevine, što uzrokuje jačanje Marangonijeva toka i pri čemu je CRE manje izražen [53].



Slika 32. Primjer CRE A-EGSS na poliimidnoj podlozi.

Mjerenjem otpora u četiri točke određene su niže vrijednosti u odnosu na mjerenje otpora u dvije točke. Uspoređujući podloge, u pravilu su na PET Melinex 0 podlozi izmjereni najmanji otpori, zatim nešto veći na poliimidnoj podlozi, a na oslojenoj PET podlozi i mikroskopskom stakalcu su izmjereni najveći otpori. Također, uspoređivanjem kapljica istih disperzija na različitim podlogama, uočeno je da se otapala na PET Melinex 0 podlozi najmanje razlijevaju, dok se na oslojenoj PET podlozi najviše razlijevaju. Primjer usporedbe razlijevanja iste disperzije (oznaka P4-EOSS) na različitim podlogama prikazan je na Slici 33. Budući da su poliimid i mikroskopska stakalca stabilni na višim temperaturama od PET podloga, mjerenje otpora provedeno je nakon sušenja pri 120 i 200 °C. Uočeno je da u disperzijama u kojima se nalazi SOLSPERSE kao stabilizator ne dolazi do značajne promjene u vrijednostima otpora između te dvije temperature, a u disperzijama u kojima je PVB stabilizator ipak dolazi do značajnog smanjenja otpora povišenjem temperature zagrijavanja podloga. Može se zaključiti kako se PVB iznad 120 °C raspada (temperatura staklastog prijelaza PVB-a je u rasponu od 171 do 218 °C [54]), čime se povećava broj dodirnih točaka između nanocjevčica, a samim time vrijednost otpora opada. Nadalje, uspoređen je oblik i veličina kapljica ovisno o vrsti otapala. Disperzije u vodi tvore najmanji promjer kapljica, dakle najmanje se razlijevaju jer voda od svih korištenih otapala ima najveću površinsku napetost. Nešto veći promjer kapljica tvore disperzije u terpinolu, pri tome valja naglasiti da nanocjevčice ne formiraju pravilan crni krug kao što je to u slučaju formulacija u vodi, etanolu i etilen-glikolu. Etanol ima najmanju površinsku napetost od korištenih otapala [55], međutim već je ranije spomenuto pravilno formiranje nanocjevčica u obliku pravilnih krugova, dok se otapalo širi izvan tog kruga pa je kod određivanja promjera kapljica izmjeren samo dio gdje se nalaze CNT.



Slika 33. Usporedba razlijevanja otapala iste disperzije P4-EOSS na različitim podlogama:
a) poliimid, b) PET Melinex 0, c) oslojeni PET, d) mikroskopsko stakalce.

Disperzije nemodificiranih MWCNT u izopropanolu s PVB-om i MWCNT-COOH u smjesi vode i etanola su centrifugirane te nakapane na poliimidne i PET podloge. Provedeno je mjerenje otpora u četiri točke te su srednje vrijednosti ponovljenih mjerenja dane u Tablici 10. Formulacija u izopropanolu se jako razlijevala na svim podlogama budući da izopropanol ima nižu površinsku napetost od disperzije u smjesi vode i etanola [55], čije su kapljice stoga znatno manjeg promjera.

Tablica 10. Izmjereni otpori disperzijama nakon centrifugiranja te ocjena CRE i promjera kapljica.

PODLOGA	POLIIMID			PET			OSLOJENI PET		
	$R_{4T}/$ $k\Omega \text{ sq}^{-1}$	$2r/$ mm	CRE	$R_{4T}/$ $k\Omega \text{ sq}^{-1}$	$2r/$ mm	CRE	$R_{4T}/$ $k\Omega \text{ sq}^{-1}$	$2r/$ mm	CRE
A-EOH2OSS	9.814	8	NE	17.392	8	NE	437.245	>10	NE
P-PVB-IP	769.013	>10	NE	3095.600	>10	NE	1267.650	>10	NE

4.3. ODREĐIVANJE REALNIH KONCENTRACIJA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA U DISPERZIJAMA UV-Vis SPEKTROSKOPIJOM

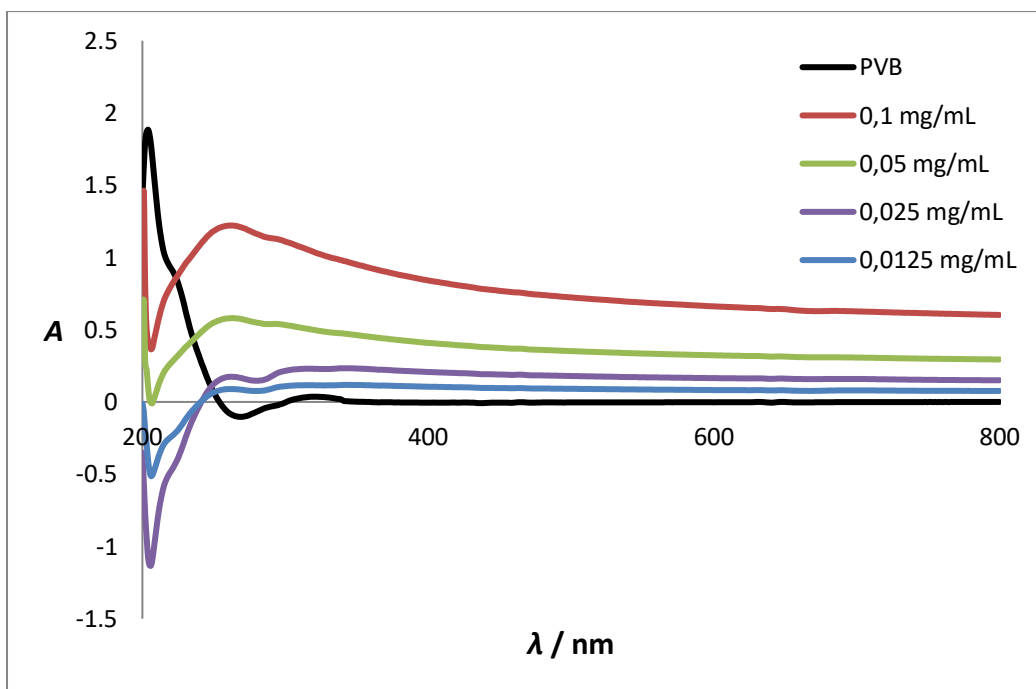
U pripremljenim formulacijama nije postignuto potpuno dispergiranje nanocjevčica, odnosno određeni udio nanocjevčica zaostaje istaložen na dnu bočice i nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji. Kako bi se izbjeglo začepljivanje mlaznica pisača, potrebno je odvojiti istaložene nanocjevčice od ostatka disperzije bez narušavanja njene stabilnosti. Stoga su disperzije još jednom homogenizirane ultrazvučnom sondom (koja je snažnija od kupelji) kako bi se svi veći aglomerati razbili i ostvarili bolje dispergiranje. Potom su disperzije centrifugirane 500 okr/min u trajanju od 30 min. Nakon toga je dekantirana otopina iznad taloga. Budući da je centrifugiranjem dio nanocjevčica uklonjen, njihova koncentracija u disperziji je smanjena. Realna (efektivna) koncentracija nanocjevčica je određena UV-Vis spektroskopijom.

4.3.1. UV-Vis analiza baždarnih otopina i kalibracijski pravci

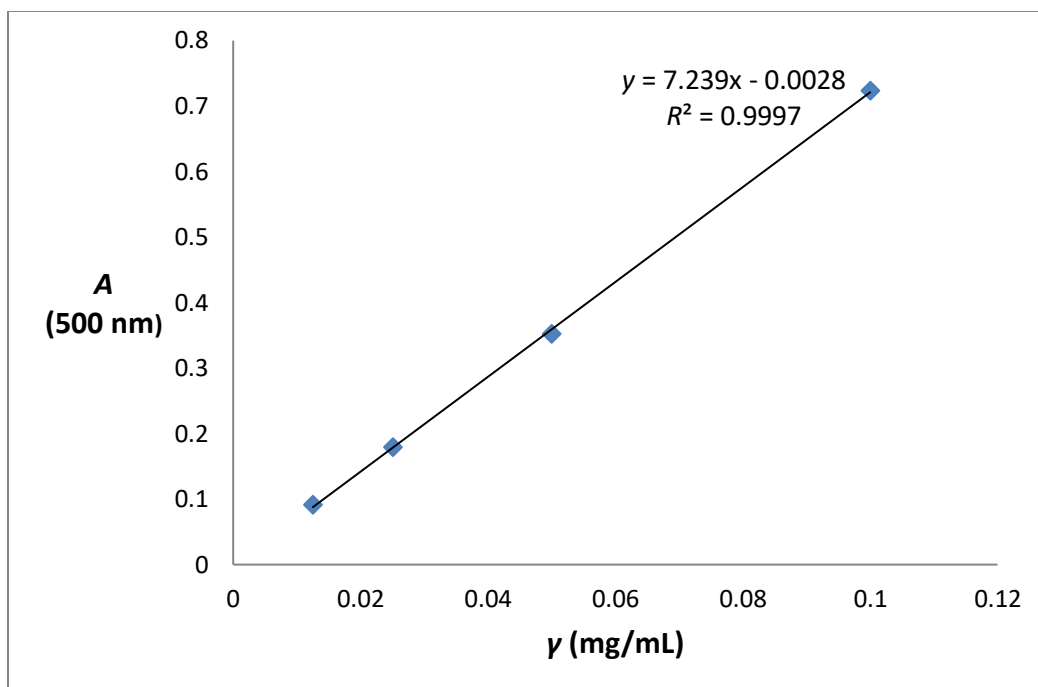
Pripravljene su baždarne otopine korištenjem temeljnih standardnih otopina (T.S.O) otapala i stabilizatora koncentracije $1,5 \text{ mg mL}^{-1}$, a koncentracije MWCNT su 0,1, 0,05, 0,025 i $0,0125 \text{ mg mL}^{-1}$.

Slika 34. prikazuje UV-Vis spektar baždarnih otopina nemodificiranih MWCNT u etanolnoj T.S.O uz stabilizator PVB te spektar čistog PVB-a u etanolu. Iz literature je poznato da se u UV području mogu javiti signali maksimuma apsorpcije zbog rezonancija plazmona u slobodnom elektronskom oblaku π -elektrona nanocjevčica. Točnije, javljaju se apsorpcijski maksimumi u rasponu 155 – 310 nm zbog kolektivne ekscitacije π -elektrona [56]. Iako spektri nanocjevčica pokazuju signal pri oko 251 nm, što odgovara navedenom rasponu, uočeno je da u tom području valne duljine spektar PVB-a pokazuje značajan rast apsorpcije. Pretpostavka je da pri valnoj duljini od 251 nm, PVB ima utjecaj na spektar MWCNT. Odnosno, kada bi se za izračun kalibracijskog pravca koristila navedena valna duljina, ne bi se dobile točne vrijednosti realne koncentracije disperzija CNT. Za karakterizaciju disperzije MWCNT i surfaktanta, vrijednosti apsorpcije su promatrane pri valnoj duljini od 500 nm.

Iz literature je poznato da pri navedenoj valnoj duljini nema utjecaja okoliša (stabilizatora) na nanocjevčice, a iz spektra je vidljivo da PVB pri toj valnoj duljini nema odziv signala [57]. Uzimanjem u obzir vrijednosti apsorbancije MWCNT spektara pri 500 nm, određeni kalibracijski pravac prikazan je na Slici 35. Jednadžba pravca je također navedena na slici, a R^2 vrijednost u iznosu od 0,9997 ukazuje na dobar model, budući da je vrijednost vrlo bliska 1.

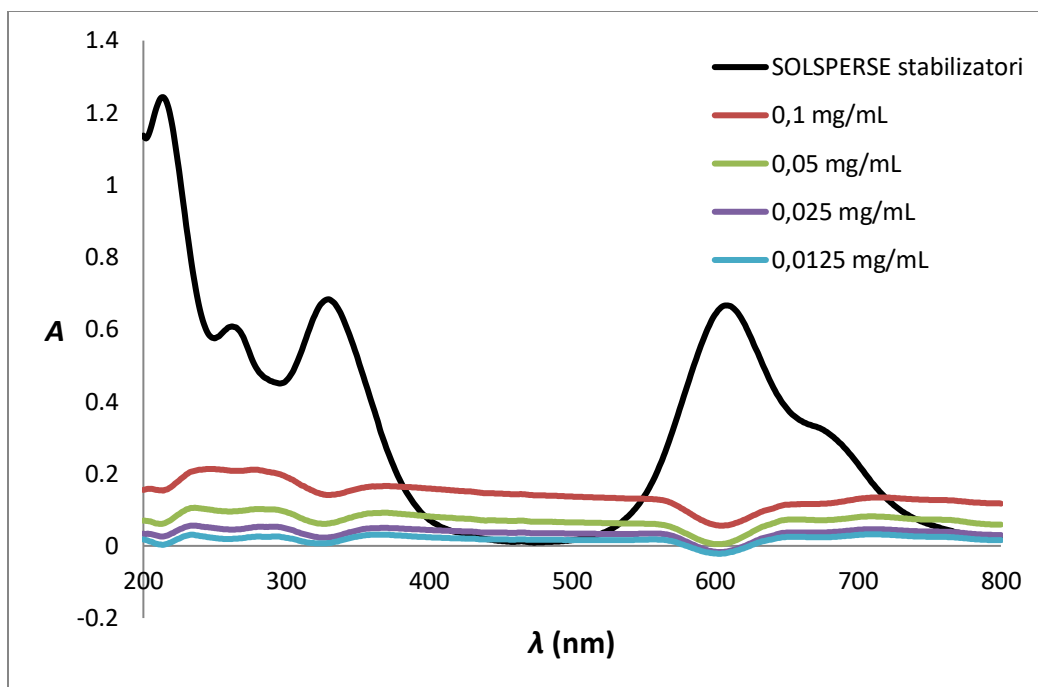


Slika 34. UV-Vis spektri baždarnih otopina MWCNT u etanolu sa stabilizatorom PVB.

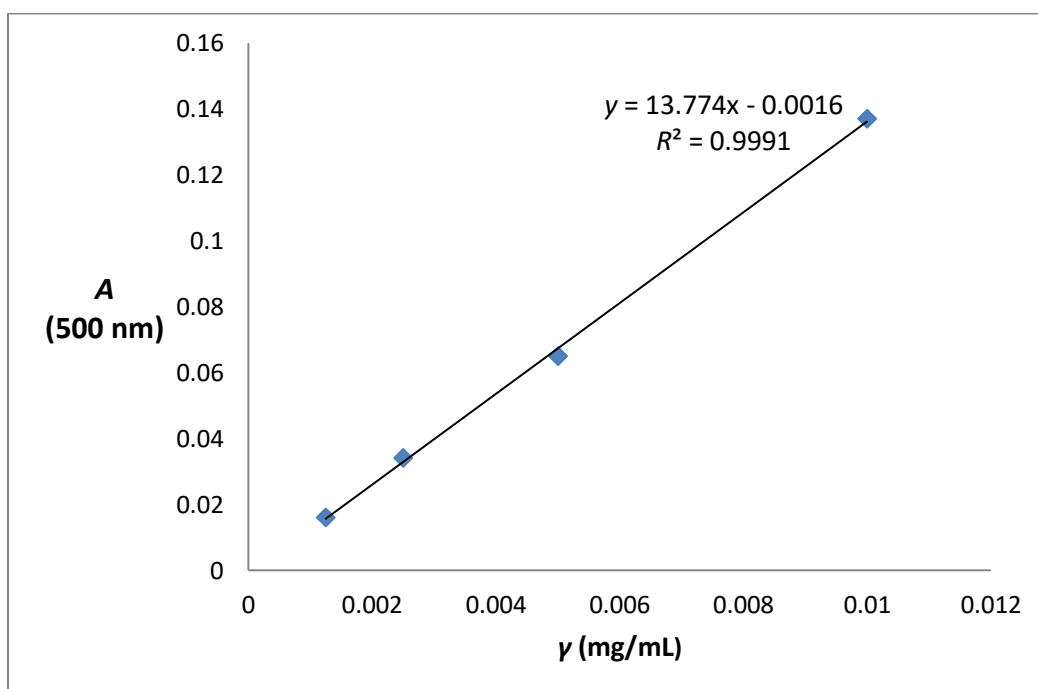


Slika 35. Kalibracijski pravac otopina sa stabilizatorom PVB.

Slika 36. prikazuje UV-Vis spektar baždarnih otopina nemodificiranih MWCNT u (T.S.O) MQ vode i SOLSPERSE stabilizatora i sinergista te spektar čistih stabilizatora. U ovom slučaju, spektri nanocjevčica ne pokazuju izraženi apsorpcijski maksimum, osim jednog širokog signala koji se javlja u području 227 – 285 nm. Pretpostavka je da se zapravo radi o više spojenih apsorpcijskih maksimuma. Takva pojava može ukazivati na široku raspodjelu veličina čestica, odnosno pretpostavlja se da su formirani aglomerati nanocjevčica različitih veličina. Također, uočeno je kod spektra stabilizatora da se javlja niz apsorpcijskih maksimuma, osim u dijelu 430 – 500 nm. Stoga je za izračun kalibracijskog pravca ponovno uzet apsorpcijski maksimum za spektre MWCNT pri valnoj duljini od 500 nm, za kojeg se vjeruje da nema interferencija stabilizatora na spektar. Kalibracijski pravac i pripadajuća jednadžba su prikazani na Slici 37., a R^2 vrijednost je kao i u prethodnom slučaju vrlo bliska 1, točnije iznosi 0,9991 i upućuje na zadovoljavajuć model.



Slika 36. UV-Vis spektri kalibracijskih otopina sa stabilizatorom SOLSPERSE 20000 i synergistom.

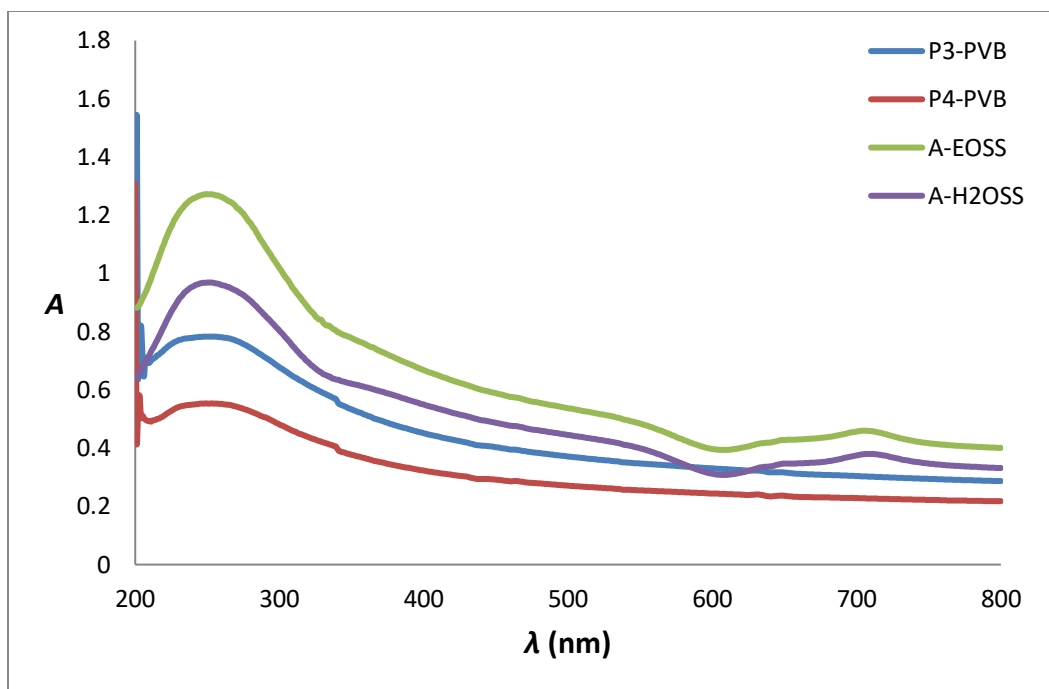


Slika 37. Kalibracijski pravac otopina sa stabilizatorom SOLSPERSE 20000 i synergistom.

4.3.2. UV-Vis analiza pripremljenih suspenzija te određivanje realne koncentracije

Disperzije MWCNT su razrijeđene 100 ili 1000 puta temeljnom standardnom otopinom, ovisno o početnoj koncentraciji disperzije. Snimljeni spektri razrijeđenih disperzija nalaze se na Slici 38. Uočeno je da disperzije funkcionaliziranih MWCNT-COOH imaju nešto izraženije signale od spektara nemodificiranih MWCNT. To se može pripisati $n \rightarrow \pi^*$ prijelazu para nevezujućih elektrona karboksilne skupine [58]. Očitavanjem vrijednosti apsorbancije pri 500 nm i njihovim uvrštavanjem u jednadžbu kalibracijskog pravca, dobivene su vrijednosti realnih koncentracija (γ_{REAL}) disperzija. Usporedba početnih ($\gamma_{\text{POČ}}$) i realnih koncentracija nalazi se u Tablici 11. Iz rezultata u tablici uočen je porast vrijednosti realnih koncentracija u odnosu na početne. Takav rezultat nije smislen, jer je veliki udio nanocjevčica uklonjen centrifugiranjem i dekantiranjem, stoga realna koncentracija CNT u supernatantu mora biti manja od početne. Uočavanjem navedenog problema, zaključeno je da odabrana metoda za definiranje koncentracije disperzija nije točna, pa je odlučeno da se ostalim disperzijama ne snimaju UV-Vis spektri.

Koncentracija CNT-a u supernatantu može se odrediti UV-Vis spektroskopijom, u slučaju da je prisutna samo jedna komponenta u disperziji. To može biti slučaj disperzije funkcionaliziranih nanocjevčica bez prisutnosti stabilizatora, uz naglasak da ne postoje precipitirane nanocjevčice. U ovom radu, određivanje koncentracije CNT-a je otežano zbog prisutnosti stabilizatora, čiji spektar može uzrokovati preklapanja apsorbancije [59]. Kao što je spomenuto, da bi se uopće moglo pristupiti analizi koncentracije CNT-a pomoću UV-Vis spektroskopije, mora se postići potpuna disperzija pojedinih nanocjevčica, bez prisutnosti aglomeriranih nanocjevčica. Naime, samo pojedine nanocjevčice mogu apsorbirati svjetlost u UV-Vis području [57]. Primijećeno je kod pripreve baždarnih otopina da nije postignuta potpuna disperzija nanocjevčica, odnosno da na dnu kivete postoje precipitirane nanocjevčice. Stoga, je zaključeno da ne-centrifugirane disperzije kalibracijskih otopina narušavaju točnost analize koncentracije CNT-a. Nakon centrifugiranja disperzija, uočeno je da se nakon nekog vremena manji udio nanocjevčica istaložio što je također narušilo točnost analize. Prema Shteinu i sur., problem određivanja koncentracije ovakvih disperzija može se riješiti kombinacijom UV-Vis spektroskopije i termogravimetrijske analize (TGA) [59].



Slika 38. UV-Vis spektri disperzija MWCNT i MWCNT–COOH.

Tablica 11. Usporedba koncentracija disperzija prije i nakon centrifugiranja i dekantiranja.

OZNAKA	$\gamma_{\text{POČ}} / \text{mg mL}^{-1}$	$\gamma_{\text{REAL}} / \text{mg mL}^{-1}$
P3-PVB	3	5,1637
P4-PVB	10	37,8229
A-EOSS	3	3,9030
A-H2OSS	3	3,2423

4.4. ISPITIVANJE REOLOŠKIH SVOJSTAVA DISPERZIJA

Poznavanje površinske napetosti, viskoznosti i gustoće tinte pomaže u karakterizaciji kapljice koja se formira prilikom procesa *inkjet* ispisa. Prema literaturi, optimalna viskoznost tinte trebala bi biti u rasponu 1 – 15 mPa s, a površinska napetost u rasponu 20 – 70 mN m⁻¹ [1]. Z vrijednost je bezdimenzijska veličina koja u izračunu kombinira navedena reološka svojstva, a jednadžba prema kojoj se računa je navedena u poglavlju 2.1.1. Također, poznato je da bi za stabilno formiranje kapljice kod ispisa Z vrijednost tinte trebala biti u rasponu 1 – 10. Pri niskim Z vrijednostima, viskoznost kapljevine ne dopušta izbacivanje kapljice iz mlaznice pisača, a pri visokim Z vrijednostima nastaju satelitske kapljice [2].

U Tablici 12. dane su izmjerene vrijednosti površinske napetosti, dinamičke viskoznosti, gustoće te izračunate Z vrijednosti za odabrane disperzije. Iz tablice je uočeno da su gotovo svim disperzijama vrijednosti površinske napetosti i viskoznosti unutar zadanih intervala, jedino disperzija A-EOSS ima nešto nižu vrijednost viskoznosti od zadanog intervala. Nadalje, na temelju tablice je uočeno da vodene disperzije imaju preveliku Z vrijednost, što bi moglo uzrokovati nekontrolirano istjecanje kapljica iz mlaznica pisača. Stoga je odlučeno da navedene disperzije neće biti podvrgnute procesu ispisa. Disperzije u etanolu imaju nešto veću Z vrijednost od zadanog intervala, ali to ne stvara problem kao nisko vrelište etanola. U procesu ispisa, etanol isparava te zaostaju nanocjevčice koje mogu lako i brzo začepiti mlaznice pisača. Budući da vodene disperzije imaju značajno veću površinsku napetost od disperzija u etanolu, uspješno je postignuto optimiranje reoloških svojstava disperzije miješanjem vode i etanola, kao što je u to u slučaju disperzije A-EOH2OSS koja zadovoljava preduvjete za proces ispisa. Disperzija P-PVB-IP prema vrijednostima u Tablici 12. također zadovoljava preduvjete ispisa.

Tablica 12. Reološka svojstva odabranih disperzija.

OZNAKA	POVRŠINSKA NAPETOST (mN m ⁻¹)	GUSTOĆA (g cm ⁻³)	VISKOZNOST (mPa s)	Z- VRIJEDNOST
A-EOSS	25,67	0,8010	2,0054	10,3616
H-EOSS	25	0,8008	2,7294	7,5120
P6-EOSS	25	0,7939	1,9168	10,6504
P3-PVB	24	0,7871	1,5793	12,6113
A-H2OSS	45,67	1,0051	0,9043	34,3316
H-H2OSS	46	0,9497	1,0416	29,0798
A-EOH2OSS	30,67	0,9066	2,7433	8,8083
P-PVB-IP	22,33	0,7742	2,8504	6,6846

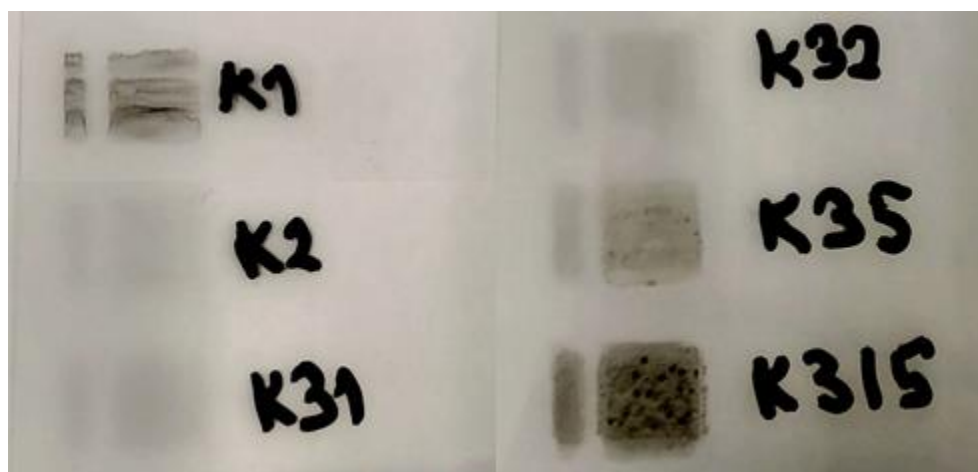
4.5. INKJET ISPIS TINTE

Disperzije A-EOH2OSS i P-PVB-IP su filtrirane prije samog procesa ispisa radi uklanjanja većih aglomerata nanocjevčica. Filtriranjem disperzije P-PVB-IP je dobiven gotovo čisti filtrat, odnosno gotovo sav nanomaterijal je zaostao na filteru pa navedena disperzija nije korištena u procesu ispisa. Disperzija A-EOH2OSS je filtriranjem izgubila većinu nanocjevčica, ali ipak je dio ostao dispergirani u filtratu. Slika 39. prikazuje konačni rezultat ispisa navedene tinte na podlozi PET Melinex 505. U Tablici 13. navedeni su parametri ispisa za svaki otisnuti uzorak. Korištenjem valne funkcije Double Pulse (oznaka K1) dobiven je puno tamniji otisak za jedan sloj tinte nego primjenom valne funkcije Low Viscosity (oznaka K2 i K31). Povećanjem broja slojeva dobivaju se tamniji, netransparentni otisci kao što je to u slučaju K315, gdje je otisnuto 15 slojeva.

Nakon ispisa, otisnutim uzorcima nije uspješno izmjeren otpor. Razlog tomu je da je veliki dio vodljivog materijala zaostao na filteru, budući da je prije filtriranja uspješno izmjeren otpor istoj disperziji.

Tablica 13. Parametri *inkjet* ispisa.

Oznaka	K1	K2	K31	K32	K35	K315
Valna funkcija	Double Pulse	Low Viscosity WF	Low Viscosity WF	Low Viscosity WF	Low Viscosity WF	Low Viscosity WF
Frekvencija	20 kHz	10 kHz	8 kHz	8 kHz	8 kHz	8 kHz
Napon	40 V	40 V	40 V	40 V	40 V	40 V
Čišćenje	svaki 5. prolaz	svaki 10. prolaz	svaki 5. prolaz	svaki 5. prolaz	svaki 5. prolaz	svaki 5. prolaz
Udaljenost od podloge	700 μm	700 μm	700 μm	700 μm	700 μm	700 μm
Rezolucija	5 DPI	5 DPI	5 DPI	5 DPI	5 DPI	5 DPI
Broj slojeva	1	1	1	2	5	15



Slika 39. Rezultat ispisa tinte A-EOH2OSS.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu pripravljene su disperzije MWCNT u raznim polarnim otapalima. Prilikom pripreme su, osim odabira otapala i vrste nanocjevčica, optimirani uvjeti poput masene koncentracije ugljikovih nanocjevčica, vrste stabilizatora i njegova masenog udjela u odnosu na ugljikove nanocjevčice te vrijeme homogeniziranja u ultrazvučnoj kupelji kako bi se postigla dugoročna stabilnost disperzija. Stabilnost je utvrđena vizualnim promatranjem disperzija tijekom perioda od nekoliko dana. Nakon homogenizacije, CNT s vremenom talože, dakle ni u jednom slučaju nije postignuta potpuna dispergiranoost CNT. Najveći broj stabilnih disperzija svih vrsta MWCNT postignut je korištenjem kombinacije stabilizatora SOLSPERSE 20000 te sinergista SOLSPERSE 12000 u etanolu, vodi i etilen-glikolu, uz maseni omjer stabilizatora prema ugljikovim nanocjevčicama 1:2. Postignuti raspon početnih koncentracija CNT u ovim sustavima je od 3 do 15 mg mL⁻¹. Uporabom PVB kao stabilizatora, postignuta je stabilnost disperzija nemodificiranih MWCNT u rasponu početnih koncentracija od 0,5 do 10 mg mL⁻¹ u etanolu i izopropanolu. Također, uporabom SOLSPERSE 20000 stabilizatora, postignute su stabilne disperzije nemodificiranih i hibridnih MWCNT u terpinolu početnih koncentracija 3 mg mL⁻¹. U navedenim sustavima je također korišten omjer stabilizatora prema nanocjevčicama 1:2. U sustavima bez stabilizatora, nije postignuta stabilnost disperzija funkcionaliziranih MWCNT-COOH te hibridnih MWCNT.

Nakon nakapavanja dugoročno stabilnih disperzija na različitim podlogama, osušenim kapljicama je određen površinski otpor i promjer kao pokazatelj razlijevanja otapala. Dobiven je širok raspon otpora od 0,425 do 6620 kΩ sq⁻¹. Za dobivanje ujednačenijih vrijednosti otpora i izgleda kapljica, disperzije je potrebno homogenizirati prije samog nakapavanja. Najmanje vrijednosti otpora su postigle disperzije nemodificiranih MWCNT u etanolu. Formulacije u etanolu i izopropanolu se najviše razlijevaju na podlogama zbog niske površinske napetosti otapala, međutim etanolne formulacije formiraju pravilan krug unutar kojeg su koncentrirane nanocjevčice, dok se otapalo širi izvan tog kruga. Budući da je razlijevanje funkcija površinske napetosti otapala, vodene formulacije se zbog najveće površinske napetosti najmanje razlijevaju. Pri tome je uočena pojava blago izraženog CRE kod formulacija u vodi i etilen-glikolu, što je također funkcija velike površinske napetosti. Najveće razlijevanje otapala postignuto je na oslojenoj PET podlozi. Kao najboljom podlogom pokazala se neoslojena PET podloga jer su na

njoj u većini slučajeva izmjerene najmanje vrijednosti otpora te je uočeno da se otapala na njoj najmanje razlijevaju.

Budući da je prije procesa ispisa potrebno ukloniti veće nakupine aglomeriranih nanocjevčica, određena je realna koncentracija nanocjevčica u supernatantu metodom UV-Vis spektroskopije. Međutim, navedena metoda se pokazala nevaljanom, jer su dobiveni rezultati realnih koncentracija CNT veći od početnih, što je suprotno od očekivanog. Navedenoj metodi se može pristupiti samo u slučaju kada je postignuto potpuno dispergiranje nanomaterijala i kada se nalazi samo jedna komponenta u sustavu.

Površinska napetost, viskoznost i gustoća su određene kao preduvjet za *inkjet* ispis. Pokazalo se da etanolne formulacije imaju prenisku vrijednost površinske napetosti i temperature vrelišta. Nasuprot tome, vodene formulacije imaju previsoke površinske napetosti. Za formulacije u etilen-glikolu i terpinolu problematičnim se ispostavila visoka temperatura vrelišta. Kao dobri kandidati za ispis pokazale su se formulacija MWCNT–COOH u mješavini vode i etanola te formulacija MWCNT u izopropanolu početnih koncentracija 3 mg mL^{-1} . U procesu ispisa mijenjani su parametri tiska poput valne funkcije i broja otisnutih slojeva, međutim ni u jednom otisnutom uzorku nije uspješno izmjeren otpor zbog prevelikog gubitka nanomaterijala u postupku filtracije.

6. LITERATURA

1. K. Yan i sur., *Inkjet printing for flexible and wearable electronics*. *Apl Materials*, 2020. **8**(12).
2. A. Kamyshny, S. Magdassi, *Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics*. *Chem Soc Rev*, 2019. **48**(6): 1712-1740.
3. L. Nayak i sur., *A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019. **7**(29): 8771-8795.
4. S. Kholghi Eshkalak i sur., *A review on inkjet printing of CNT composites for smart applications*. *Applied Materials Today*, 2017. **9**: 372-386.
5. A. Gbaguidi i sur., *Multifunctional inkjet printed sensors for MMOD impact detection*. *Smart Materials and Structures*, 2020. **29**(8): 085052.
6. S.M.F. Cruz, L.A. Rocha, J.C. Viana, *Printing Technologies on Flexible Substrates for Printed Electronics*. 2018.
7. B. Derby, *Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution*, in *Annual Review of Materials Research, Vol 40*, D.R. Clarke, M. Ruhle, and F. Zok, Editors. 2010. 395-414.
8. J. Wiklund i sur., *A Review on Printed Electronics: Fabrication Methods, Inks, Substrates, Applications and Environmental Impacts*. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2021. **5**(3): 89.
9. A. Kamyshny, S. Magdassi, *Conductive nanomaterials for printed electronics*. *Small*, 2014. **10**(17): 3515-35.
10. B. Nagar i sur., *Highly Loaded Mildly Edge-Oxidized Graphene Nanosheet Dispersions for Large-Scale Inkjet Printing of Electrochemical Sensors*. *Chemelectrochem*, 2020. **7**(2): 460-468.
11. D. Li i sur., *Printable Transparent Conductive Films for Flexible Electronics*. *Adv Mater*, 2018. **30**(10).
12. X. Shen, C.M.H., T. S. Wong, *Minimal Size of Coffee Ring Structure*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010. **114**: 5269-5274.
13. D.D. Li i sur., *Printable Transparent Conductive Films for Flexible Electronics*. *Advanced Materials*, 2018. **30**(10).

14. C. Wang i sur., *Advanced Carbon for Flexible and Wearable Electronics*. Adv Mater, 2019. **31**(9): e1801072.
15. Z. Peng i sur., *Advances in the application, toxicity and degradation of carbon nanomaterials in environment: A review*. Environ Int, 2020. **134**: 105298.
16. R. Rafiee, R.M. Moghadam, *On the modeling of carbon nanotubes: A critical review*. Composites Part B: Engineering, 2014. **56**: 435-449.
17. K.S. Ibrahim, *Carbon nanotubes-properties and applications: a review*. Carbon letters, 2013. **14**(3): 131-144.
18. I.V. Zaporotskova i sur., *Carbon nanotubes: Sensor properties. A review*. Modern Electronic Materials, 2016. **2**(4): 95-105.
19. N. Saifuddin, A.Z. Raziah, A.R. Junizah, *Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins*. Journal of Chemistry, 2013. **2013**: 1-18.
20. R. Kour, i sur., *Review-Recent Advances in Carbon Nanomaterials as Electrochemical Biosensors*. Journal of the Electrochemical Society, 2020. **167**(3).
21. S. Manzetti, J.-C.P. Gabriel, *Methods for dispersing carbon nanotubes for nanotechnology applications: liquid nanocrystals, suspensions, polyelectrolytes, colloids and organization control*. International Nano Letters, 2019. **9**(1): 31-49.
22. H. Huang, Z.D., X. Huang, X. Jiang, X. Zhang, *Development of enhanced multiwalled carbon nanotube (MWCNT) conductive polymeric nanocomposites by using acidified derivative of MWCNT as dispersant*. Journal of Applied Physics, 2020. **127**(035501).
23. L. Meng, C. Fu, Q. Lu, *Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes*. Progress in Natural Science, 2009. **19**(7): 801-810.
24. P. Sundriyal, S. Bhattacharya, *Inkjet-Printed Sensors on Flexible Substrates*. 2018: 89-113.
25. H.S. Lim i sur., *Intense pulsed light for split-second structural development of nanomaterials*. Journal of Materials Chemistry C, 2017. **5**(29): 7142-7160.
26. S. Wünscher i sur., *Progress of alternative sintering approaches of inkjet-printed metal inks and their application for manufacturing of flexible electronic devices*. J. Mater. Chem. C, 2014. **2**(48): 10232-10261.
27. S. Azoubel, S. Shemesh, S. Magdassi, *Flexible electroluminescent device with inkjet-printed carbon nanotube electrodes*. Nanotechnology, 2012. **23**(34): 344003.

28. A. Shimoni, S. Azoubel, S. Magdassi, *Inkjet printing of flexible high-performance carbon nanotube transparent conductive films by "coffee ring effect"*. *Nanoscale*, 2014. **6**(19): 11084-9.
29. D. Mitra i sur., *Inkjet Printing and Intense Pulsed Light Sintering of Multiwall Carbon Nanotubes for Sensor Applications*. NIP & Digital Fabrication Conference, 2018. **2018**(1): 33-37.
30. O.S. Kwon i sur., *Fabrication and characterization of inkjet-printed carbon nanotube electrode patterns on paper*. *Carbon*, 2013. **58**: 116-127.
31. P. Beecher i sur., *Ink-jet printing of carbon nanotube thin film transistors*. *Journal of Applied Physics*, 2007. **102**(4): 043710.
32. H. Okimoto i sur., *Tunable carbon nanotube thin-film transistors produced exclusively via inkjet printing*. *Adv Mater*, 2010. **22**(36): 3981-6.
33. K. Kordas i sur., *Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes*. *Small*, 2006. **2**(8-9): 1021-5.
34. S.G. Bucella i sur., *Inkjet Printed Single-Walled Carbon Nanotube Based Ambipolar and Unipolar Transistors for High-Performance Complementary Logic Circuits*. *Advanced Electronic Materials*, 2016. **2**(6): 1600094.
35. M.J. Park i sur., *Inkjet printed single walled carbon nanotube as an interlayer for high performance thin film composite nanofiltration membrane*. *Journal of Membrane Science*, 2021. **620**: 118901.
36. Z. Fan, T.W., G. Luo, F. Wei *Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes-based ink*. *Journal Of Materials Science* 2005. **40**: 5075-5077.
37. Y. Yuan i sur., *Convenient CNT-Paper Gas Sensors Prepared by a Household Inkjet Printer*. *ACS Omega*, 2020. **5**(51): 32877-32882.
38. L. Hu, D.S.H., G. Gruner, *Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Application*. *Chemical Reviews*, 2010. **110**: 5790-5844.
39. L- Cai i sur., *Fully Printed Stretchable Thin-Film Transistors and Integrated Logic Circuits*. *ACS Nano*, 2016. **10**(12): 11459-11468.
40. S. Chung, K. Cho, T. Lee, *Recent Progress in Inkjet-Printed Thin-Film Transistors*. *Adv Sci (Weinh)*, 2019. **6**(6): 1801445.

41. P.M. Grubb i sur., *Inkjet Printing of High Performance Transistors with Micron Order Chemically Set Gaps*. Sci Rep, 2017. **7**(1): 1202.
42. C.M. Homenick i sur., *Fully Printed and Encapsulated SWCNT-Based Thin Film Transistors via a Combination of R2R Gravure and Inkjet Printing*. ACS Appl Mater Interfaces, 2016. **8**(41): 27900-27910.
43. Y.I. Lee i sur., *Inkjet printed transparent conductive films using water-dispersible single-walled carbon nanotubes treated by UV/ozone irradiation*. Thin Solid Films, 2013. **536**: 160-165.
44. T. Mustonen i sur., *Inkjet printing of transparent and conductive patterns of single-walled carbon nanotubes and PEDOT-PSS composites*. physica status solidi (b), 2007. **244**(11): 4336-4340.
45. R. Singh, E. Singh, H.S. Nalwa, *Inkjet printed nanomaterial based flexible radio frequency identification (RFID) tag sensors for the internet of nano things*. RSC Adv., 2017. **7**(77): 48597-48630.
46. Lubrizol, P.c. *DIspersants technology and benefits*. <https://www.lubrizol.com/-/media/Lubrizol/Coatings/Documents/Literature/Dispersants-Product-Guide---19-179700.pdf>. (datum pristupa stranici: 2.9.2021.)
47. Lubrizol, P.c. *Dispersions solutions for paints, coatings and graphic arts*. <https://www.lubrizol.com/-/media/Lubrizol/Coatings/Documents/Literature/Dispersants-Product-Guide---19-179700.pdf>. (datum pristupa stranici: 2.9.2021.)
48. science, O.e.m. *Sheet Resistance: A Guide to Theory*. <https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-theory#measuring-sheet-resistance>. (datum pristupa stranici: 3.9.2021.)
49. S. Mukherji i sur., *Synthesis and characterization of size- and shape-controlled silver nanoparticles*. Physical Sciences Reviews, 2019. **4**(1).
50. *FUJIFILM Dimatix Ink Tutorial*. <https://www.cnfusers.cornell.edu/sites/default/files/Equipment-Resources/Ink%20formulation%20tutorial.pdf>. (datum pristupa stranici: 14.9.2021.)
51. L. Lavagna i sur., *Polyvinyl butyral-based composites with carbon nanotubes: Efficient dispersion as a key to high mechanical properties*. Polymer Composites, 2020. **41**(9): 3627-3637.

52. M. Abubakr i sur., *Preparation, characterization, and analysis of multi-walled carbon nanotube-based nanofluid: an aggregate based interpretation*. RSC Advances, 2021. **11**(41): 25561-25574.
53. L. Nayak, S. Mohanty, A. Ramadoss, *A green approach to water-based graphene ink with reverse coffee ring effect*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021. **32**(6): 7431-7442.
54. C. Carrot, A.B., C. Pillon, *Polyvinyl Butyral*. Handbook of Thermoplastics, 2015: 90-137.
55. *Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis*. <https://www.dataphysics-instruments.com/Downloads/Surface-Tensions-Energies.pdf>. (datum pristupa stranici: 3.9.2021.)
56. G.A. Rance i sur., *UV-vis absorption spectroscopy of carbon nanotubes: Relationship between the π -electron plasmon and nanotube diameter*. Chemical Physics Letters, 2010. **493**(1-3): 19-23.
57. R. Rastogi i sur., *Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants*. J Colloid Interface Sci, 2008. **328**(2): 421-8.
58. J. Santos, A. Silva, R. Bretas, *Using the carbon nanotube (CNT)/CNT interaction to obtain hybrid conductive nanostructures*. 2015. **1664**: 070021.
59. M. Shtein, I. Pri-bar, O. Regev, *A simple solution for the determination of pristine carbon nanotube concentration*. Analyst, 2013. **138**(5): 1490-6.

7. ŽIVOTOPIS

Katarina Lenac [REDACTED] U Karlovcu je 2012. godine završila OŠ Dragojle Jarnević, a potom opći smjer Gimnazije Karlovac 2016. godine. Iste godine upisala je preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije kojeg je završila 2019. godine obranom rada na temu „Priprava celuloznih hidrogelova sa srebrovim nanočesticama“ pod vodstvom prof.dr.sc. Elvire Vidović te stekla titulu prvostupnice primijenjene kemije. U rujnu iste godine upisala je diplomski studij Primijenjene kemije, modul Specifični materijali i napredne tehnologije. U Centru za forenzična ispitivanja istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“, Služba kemijsko-fizikalnih i toksikoloških vještačenja odradila je stručnu praksu u razdoblju od 4. ožujka do 7. lipnja 2019. godine. 2020. godine objavljen je rad u suradnji s mag.ing.cheming. Rokom Blažicem i prof.dr.sc. Elvirom Vidović pod nazivom „Priprava celuloznih hidrogelova modificiranih 2-dimetilaminoetil-metakrilatom i srebrovim nanočesticama“ u časopisu Kemija u industriji.