

# Sinteza i inkjet ispis amfifilnih nanočestica srebra

---

**Gudan Pavlović, Iva**

**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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:925561>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Iva Gudan Pavlović

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Iva Gudan Pavlović

**SINTEZA I *INKJET* ISPIS AMFIFILNIH NANOČESTICA  
SREBRA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Doc. dr. sc. Petar Kassal

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Petar Kassal

Dr. sc. Irena Ivanišević

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, rujan 2021.

*Veliko hvala doc.dr.sc. Petru Kassalu na zanimljivoj temi i pomoći pružanoj tijekom izrade ovog rada te na odličnoj suradnji tokom studija. Hvala asistenticama dr.sc. Ireni Ivanišević i Sari Krivačić, mag.appl.chem., na pomoći, pristupačnosti i savjetima, te izv.prof.dr.sc. Stjepanu Milardoviću na savjetima i ustupljenim kemikalijama. Hvala doc.dr.sc. Zvonimiru Katančiću na pristupu inkjet printeru.*

*Veliko hvala mojem Tomislavu, roditeljima i braći, prijateljima i kolegama Ivanu, Nataliji, Ivani, Katarini i Ivanu Niki na velikoj podršci.*

*„Svi životi velikana nas podsjećaju da možemo uzvisiti i svoje živote pa kad odemo za nama da ostanu u pijesak vremena utisnute stope...“*



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

## SAŽETAK

Cilj rada je priprema i *inkjet* ispis vodljivih tinti dobivenih disperzijom amfifilnih nanočestica srebra u alkoholima. Amfifilne nanočestice srebra dobivene su u dva koraka. U prvom koraku sintetizirane su poli(akrilnom kiselinom) stabilizirane nanočestice srebra redukcijom srebrovog nitrata hidrazinom. U drugom koraku provedena je modifikacija tako dobivenih nanočestica srebra reakcijom amidacije. Pripremljene su 5 % - tne suspenzije nanočestica srebra u čistom etanolu i izopropanolu. Stabilnost suspenzija provjerena je mjerenjem zeta-potencijala. Veličina pripremljenih nanočestica određena je metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti, te je bila u rasponu od 4 do 18 nm. Pripremljena je tinta u smjesi etanola i vode u omjeru 1:1, te smjesi izopropanola i vode u omjeru 1:1. Tintama je određena površinska napetost, viskoznost i gustoća, te su ispisane na PET podlogu. Ispisanim filmovima mjeren je površinski otpor.

## KLJUČNE RIJEČI:

Amfifilne nanočestice srebra, vodljiva tinta, vodljivi filmovi, *inkjet* ispis, površinski otpor

## **SUMMARY**

The goal of this work is the preparation and inkjet printing of conductive inks prepared by dispersion of amphiphilic silver nanoparticles in alcohols. The synthesis of amphiphilic silver nanoparticles was performed in two steps. In the first step, silver nanoparticles were synthesized by a reduction of silver nitrate with hydrazine and poly(acrylic acid) as stabilizer. They were further modified via amidation reaction to make them amphiphilic. Silver nanoparticle suspensions (5 wt %) were prepared by dispersing the nanoparticles in ethanol and isopropyl alcohol. The stability of the suspensions was verified by measuring zeta potential. The size of the nanoparticles in the suspensions is in interval from 4 to 18 nm and was determined by using dynamic light scattering method. Finally, two inks were prepared, one in ethanol and water solution in equal volumetric ratios and second one in isopropyl alcohol and water solution in equal volumetric ratios (5 wt % nanoparticles). Surface tension, viscosity and density of the conductive inks were determined, and they were printed on PET substrate. The sheet resistance of the printed films was measured.

## **KEYWORDS**

Amphiphilic silver nanoparticles, conductive inks, conductive films, inkjet printing, surface resistance

# SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD.....  | 1  |
| 2. OPĆI DIO .....   | 2  |
| 2.1. Tiskana elektronika .....  | 2  |
| 2.2. <i>Inkjet</i> ispis .....  | 3  |
| 2.2.1. Fizikalna svojstva vodljivih tinti za <i>inkjet</i> ispis.....                       | 3  |
| 2.3. Vodljive tinte temeljene na nanočesticama metala .....                                 | 5  |
| 2.4. Vodljive tinte temeljene na nanočesticama srebra .....                                 | 6  |
| 2.4.1. Sinteza nanočestica srebra .....   | 7  |
| 2.5. Primjeri amfifilnih nanočestica srebra .....   | 9  |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....  | 18 |
| 3.1. Mjerna oprema i kemikalije .....   | 18 |
| 3.2. Priprema AgNO <sub>3</sub> praha .....   | 19 |
| 3.3. Priprema otopina .....   | 19 |
| 3.4. Sinteza nanočestica srebra.....  | 20 |
| 3.5. Modifikacija površine nanočestica srebra reakcijom amidacije .....                     | 22 |
| 3.6. Priprema suspenzija amidiranih nanočestica srebra.....                                 | 25 |
| 3.7. Ispitivanje utjecaja homogenizacije suspenzija.....                                    | 26 |
| 3.8. Određivanje raspodjele veličina čestica i mjerenje elektrokinetičkog potencijala ..... | 26 |
| 3.9. Određivanje gustoće, viskoznosti i površinske napetosti.....                           | 27 |
| 3.10. Testovi nakapavanja .....   | 27 |
| 3.11. Mjerenje električnih svojstava.....   | 27 |
| 3.12. Priprema i ispis tinte.....   | 28 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA.....  | 31 |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 4.1.   | Sinteza nanočestica srebra.....  | 31 |
| 4.2.   | Sinteza i karakterizacija amfifilnih nanočestica srebra .....                  | 33 |
| 4.2.1. | Stabilnost suspenzija i utjecaj amidacije na stabilnost .....                  | 33 |
| 4.2.2. | Utjecaj homogenizacije suspenzija s modificiranim nanočesticama srebra .....   | 37 |
| 4.3.   | Analiza veličine i raspodjele čestica i elektrokinetičkog potencijala.....     | 41 |
| 4.4.   | Određivanje gustoće, viskoznosti i površinske napetosti.....                   | 44 |
| 4.5.   | Nanošenje na podlogu i karakterizacija električnih svojstava .....             | 46 |
| 4.6.   | Priprema vodljive tinte za <i>inkjet</i> ispis .....                           | 50 |
| 4.6.1. | Tinta pripremljena iz uzorka I <sub>1</sub> u smjesi izopropanola i vode ..... | 50 |
| 4.6.2. | Tinta pripremljena iz uzorka I <sub>1</sub> u smjesi etanola i vode.....       | 54 |
| 5.     | ZAKLJUČAK.....   | 57 |
| 6.     | POPIS SIMBOLA.....   | 59 |
| 7.     | LITERATURA .....   | 62 |



# 1. UVOD

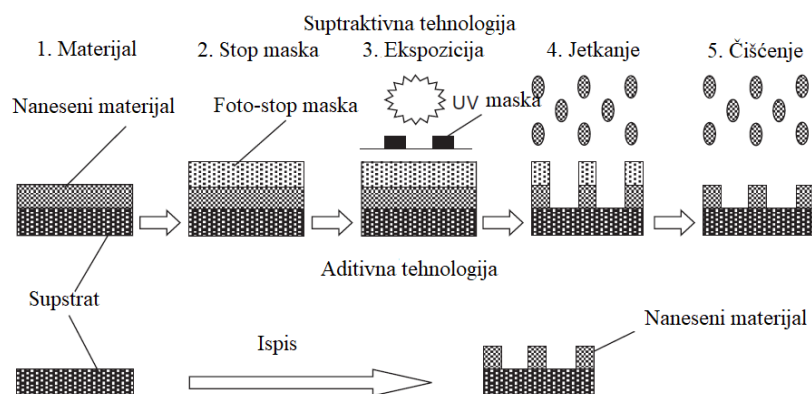
*Inkjet* ispis predstavlja jednu od alternativnih metoda proizvodnje vodljivih elemenata u području fleksibilne i tiskane elektronike. Predmet je intenzivnih istraživanja zadnjih dvadesetak godina jer omogućuje jeftin i jednostavan postupak izrade, proizvodnja ne daje veliku količinu otpada, odnosno visoka je iskoristivost sirovina, te je pogodan za primjenu na širokoj paleti različitih podloga (transparentne, netransparentne, fleksibilne, krute, itd.). Važna komponenta *inkjet* ispisa je vodljiva tinta koja mora zadovoljiti određene uvjete kako bi se ispisom formirali stabilni, homogeni, vodljivi filmovi na željenoj podlozi. Glavna komponenta vodljivih tinti su nanočestice metala od kojih je najčešće primjenjivano srebro zbog dobre vodljivosti, lake stabilizacije unutar suspenzija, činjenice da je oksid srebra također vodljiv, kemijske stabilnosti i relativno niske cijene (u usporedbi sa zlatom, platinom ili grafenom). Relativno nisko talište nanočestica srebra posebno pogoduje primjeni na fleksibilnim podlogama. Tradicionalno se vodljive tinte dobivaju disperzijom nanočestica srebra u različitim otapalima, primarno alkoholima i vodi čime je moguće podesiti adheziju tinte na podlogu, površinsku napetost, viskoznost i gustoću. S obzirom na to, poseban značaj imaju amfifilne nanočestice srebra jer ih je moguće dispergirati u polarnim i nepolarnim otapalima što značajno proširuje prostor za podešavanje svojstava tinte.

U ovom radu sintetizirane su amfifilne nanočestice srebra na koje je vezana poli(akrilna kiselina) redukcijom iz srebrovog nitrata hidrazinom, te je provedena modifikacija površine tih nanočestica reakcijom amidacije. Pripremljene su suspenzije nanočestica u različitim alkoholima kojima je potom određena površinska napetost, viskoznost, gustoća i spektralna svojstva s ciljem kako bi se našlo pogodno otapalo za pripremu tinte za ispis. Konačno su formirane tinte u otopini etanola i vode u omjeru 1:1 i otopini izopropanola i vode u omjeru 1:1. Tinte su ispisane na PET podlogu i mjeren je površinski otpor ispisanih filmova.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Tiskana elektronika

Tiskana elektronika je novi način proizvodnje elektroničkih uređaja uz korištenje stare metode proizvodnje (ispis) u kombinaciji s novim materijalima. Drugim riječima, umjesto tradicionalnog ispisa teksta na papir tiskana elektronika podrazumijeva ispis vodljivih, poluvodičkih ili dielektričnih tinti na odgovarajućoj podlozi (obično plastika) kako bi se dobila željena električna svojstva uređaja. Odabirom odgovarajuće podloge definira se hoće li uređaj biti fleksibilan ili rigidan, transparentan ili netransparentan. Zajednički faktor svim tehnikama proizvodnje tiskane elektronike je da su ti procesi aditivni, dok su tradicionalne metode proizvodnje kao fotolitografija suptraktivne. Kod suptraktivnih metoda materijali se uklanjaju s podloge, dok se kod aditivnih nanose sloj po sloj. Aditivni postupak je puno jednostavniji, daje manje otpada i potrebno je manje materijala za njegovu upotrebu (slika 2.1.). To je posebno važno u proizvodnji malih serija uređaja [1].



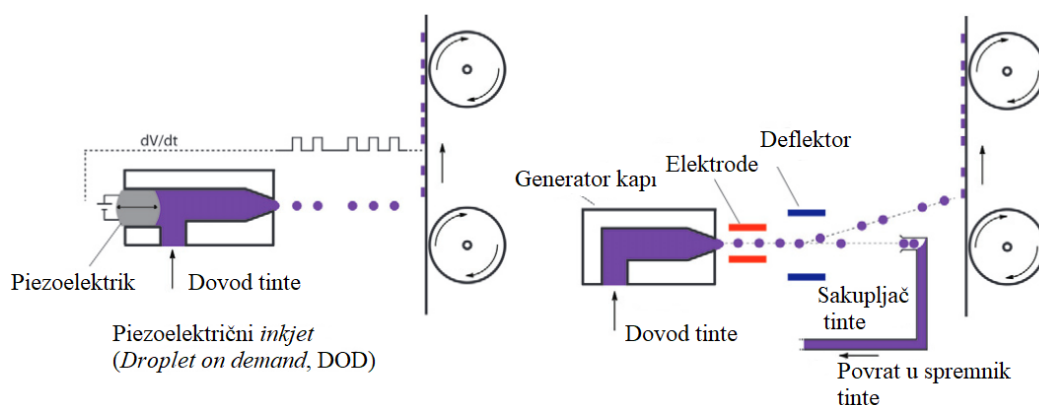
**Slika 2.1.** Koraci u aditivnoj i suptraktivnoj tehnologiji proizvodnje elektronike [1]

Uz tintu i podlogu, treći bitan element tiskane elektronike je postupak ispisa. Najrašireniji postupak je *inkjet* ispis.

Tržište tiskane elektronike jedno je od najbrže rastućih i procjenjuje se da bi do 2027. godine moglo vrijediti 73 milijarde dolara. Danas široko dostupni primjeri tiskane elektronike su RFID (engl. *Radio-Frequency Identification*) oznake, fleksibilne fotonaponske ćelije, savitljivi zasloni, fleksibilne tiskane pločice itd. [1, 2].

## 2.2. Inkjet ispis

Tehnologija *inkjet* ispisa je jedna od metoda ispisa tiskane elektronike koja nudi brzo, kvalitetno i precizno polaganje materijala na podlogu. Omogućuje višeslojni ispis proizvoljnih uzoraka. Od podloga za *inkjet* ispis moguće je koristiti papir, staklo i različite polimerne podloge (PET, PEN, PI, PC). Prednost *inkjet* ispisa je da je to izrazito ekonomična tehnika proizvodnje tiskane elektronike na željenim podlogama u kratkom vremenu [3]. Načelno postoje dva glavna tipa formiranja kapljice u *inkjet* pisačima: tzv. kapljevinu na zahtjev (engl. *Droplet on Demand*, DOD) ispis i kontinuirani ispis (engl. *Continuous inkjet*, CIJ) koji su prikazani na slici 2.2. [2].



**Slika 2.2.** Princip piezoelektričnog DOD *inkjet* ispisa i kontinuiranog *inkjet* ispisa [4]

Za optimalnu proizvodnju i izvedbu 2D i 3D struktura i elektroničkih uređaja sa potrebnim karakteristikama bitan je ispravan odabir metode ispisa, vodljivog materijala, formulacije tinte te podloge na koju se nanosi. Najbitnije karakteristike takvih struktura/uređaja su vodljivost, optička transparentnost, termička stabilnost, fleksibilnost, sklopivost te otpornost na višestruko savijanje, pa se ovisno o području uporabe strukture/uređaja svojstva tinte prilagođavaju podlozi na koji se nanosi [5].

### 2.2.1. Fizikalna svojstva vodljivih tinti za *inkjet* ispis

*Inkjet* tinte trebaju imati dobru mogućnost ispisa za masovnu proizvodnju, dobru adheziju na specifične podloge, visoku rezoluciju, minimalnu potrebu za održavanjem pisača i dugi rok trajanja. Najvažnija svojstva tinte koja se trebaju prilagođavati kako bi se osigurala optimalna izvedba ispisa su viskoznost, površinska napetost, vlaženje i adhezija na podlogu [5].

*Inkjet* metoda ispisa zahtijeva male prilagodljive kapljice kapljevine na podlogu kako bi se postigla veća kvaliteta i reproducibilnost. Zbog toga je prije ispisa potrebno podesiti dinamička svojstva i parametre tinte. Za karakterizaciju tekuće kapljice bitna su tri bezdimenzijska parametra; Reynoldsov broj ( $N_{Re}$ ), Weberov broj ( $N_{We}$ ) i inverz Ohnesorgeovog broja ( $Oh$ ), koja se označava sa  $Z$ . Ti parametri vezani su uz viskoznost, površinsku napetost i gustoću, preko sljedećih jednadžbi [6]:

$$N_{Re} = \frac{v\rho a}{\eta} \quad (1)$$

$$N_{We} = \frac{v^2\rho a}{\gamma} \quad (2)$$

$$Oh = \frac{1}{Z} = \frac{\sqrt{N_{We}}}{N_{Re}} = \frac{\eta}{\sqrt{\gamma\rho a}} \quad (3)$$

gdje su  $\rho$ ,  $\eta$  i  $\gamma$  gustoća, dinamička viskoznost i površinska napetost;  $v$  je brzina kapljevine, dok  $a$  označava dimenzija duljine (promjer ispisane kapljice).

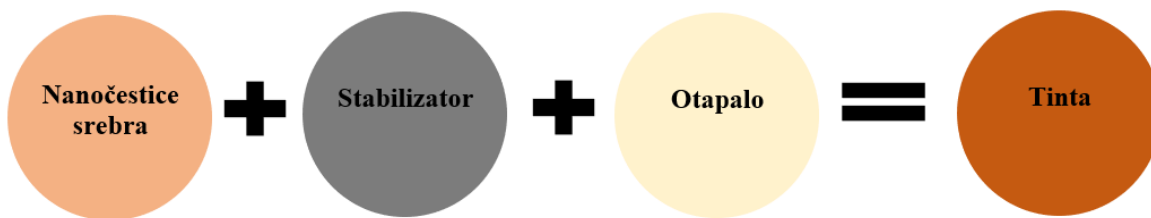
Za stabilno formiranje kapljice kod DOD ispisa vrijednost  $Z$  nalazi se unutar granica  $10 > Z > 4$ . Niske vrijednosti inverza Ohnesorgeovog broja zbog viskozne prirode kapljevine ne dozvoljavaju da kapljica izađe iz mlaznice, dok velike vrijednosti  $Z$  parametra uzorkuju nastajanje velikog broja satelitskih kapi.

Granične vrijednosti Weberovog broja definiraju interval  $2 < N_{We} < 25$ . Donja granica Weberovog broja ( $N_{We}=2$ ) označava granicu kapilarnih sila koje se trebaju svladati kako bi se formirala kapljica, a gornja granica ( $N_{We}=25$ ) ukazuje na nestabilnost formiranja repa tijekom istiskivanja kapljice [3].

Za DOD ispis optimalne vrijednosti viskoznosti i površinske napetosti tinte trebale bi biti u rasponu od 1 do 15 mPa s i 20 do 70 mN/m [5].

### 2.3. Vodljive tinte temeljene na nanočesticama metala

Vodljive tinte se zahvaljujući prisutnosti jako malih metalnih nanočestica (10-100 nm) i promjeni u kemijskim i fizikalnim svojstvima smatraju najprikladnijim sredstvom za izradu tiskane i fleksibilne elektronike. Npr., u usporedbi s metalom većeg obujma, nanočestice zbog svoje veličine imaju puno bolja električna svojstva, bolju pokretljivost elektrona, mali otpor, manju temperaturu taljenja (termodinamička svojstva materijala ovise o veličini čestice [7]). Vodljive tinte temeljene na nanočesticama metala sastoje se od tri bitne komponente: nanočestica metala, stabilizatora/vezujućeg sredstva i otapala (slika 2.3.). Primarna funkcija nanočestica je omogućiti vodljivost tinte, uloga stabilizatora/vezujućeg sredstva je spriječiti aglomeraciju nanočestica kako bi se dobila stabilna suspenzija tinte, a uloga otapala je održavanje reoloških svojstava tinte koja su bitna za prianjanje na podlogu i interakciju s mlaznicama pisača [2].



**Slika 2.3.** Shematski prikaz sastava vodljive tinte temeljene na nanočesticama

Nanočestice koje se koriste u tintama za *inkjet* ispis moraju biti barem sto puta manje od promjera mlaznice, koji obično iznosi od 20 do 50  $\mu\text{m}$ . No, poželjno je da su čestice još manje i preferirano je da budu u rasponu od 30 do 50 nm. Osim toga, bitno je dobiti tintu male viskoznosti s dužim periodom stabilnosti zbog sklonosti čestica prema agregaciji i sedimentaciji, što je posebno izraženo kod tinte s velikim masenim udjelom metalnih nanočestica ( $w = 40 - 60 \%$ ). U svrhu sprečavanja tih pojava koriste se različita disperzijska sredstva koja su obično električni izolatori i potrebno ih je ukloniti procesom sinteriranja nakon ispisa da bi se zadržala željena vodljivost.

Jedan od problema koji se najviše ističe kod tinte na bazi metala je oksidacija. Oksidacija se javlja kad metal koji je izložen zraku reagira s kisikom pri čemu se formira sloj metalnog oksida na površini metala. Nastali metalni oksid smanjuje vodljivost i utječe na izvedbu tinte. Eliminacija oksidacije poskupljuje proces sinteze zbog potrebnih preinaka na aparaturi. Potrebno je ispis vršiti u inertnoj atmosferi ili stabilizirati tintu dodavanjem mješavina ili stabilizatora koji smanjuju oksidaciju i poboljšavaju vodljivost. Zbog dobre električne vodljivosti i stabilnosti prema

oksidaciji najčešće korišteni metali su srebro i zlato, od čega srebro ima najbolju iskoristivost za proizvodnju vodljivih tinti i puno je jeftinije od zlata. Međutim, zbog visoke cijene ta dva metala u odnosu na druge metale, nastoje se zamijeniti manje plemenitim metalima kao što su bakar, nikal ili aluminij [5].

## **2.4. Vodljive tinte temeljene na nanočesticama srebra**

Srebro od svih metala koji se koriste za izradu tiskane elektronike ima karakteristična svojstva na nano razini. Ono posjeduje najveću električnu vodljivost po jedinici volumena u usporedbi s drugim metalima [2]. Uz to, poznato je i jako dobro anti-bakterijsko djelovanje srebra. Također, rezonancija površinskih plazmona (engl. *Surface Plasmon Resonance*, SPR) srebrnih nanočestica ovisi o njihovoj veličini, morfologiji i gustoći što pomaže kod apsorpcije i raspršenja vidljivog dijela svjetla zbog čega srebrne nanočestice nalaze primjenu u izradi OLED-a (engl. *Organic Light Emitting Diodes*) [3]. Široka paleta postupaka sinteze nanočestica srebra omogućava pripremu nanočestica različitih veličina uz uniformnu raspodjelu veličina što nanočestice srebra čini pogodnim za izradu tinti za *inkjet* ispis.

Srebrne nanovodljive tinte koriste se za proizvodnju niskonaponskih sklopova na fleksibilnim podlogama, vodljivim trakama, za kondenzatore i otporničke elemente, biosenzore i dielektrične i inkapsulirane slojeve koji su kompatibilni sa mnogim podlogama uključujući poliester, staklo i keramiku. Srebrna tinta također je prikladna za ekrane, fleksografiku, gravure, kao i za druge procesne tehnike [2].

### 2.4.1. Sinteza nanočestica srebra

Srebrne nanočestice (engl. *Silver nanoparticles*, AgNPs) mogu se dobiti fizikalnim, kemijskim i biološkim metodama. Svaka od tih metoda ima svoje prednosti i nedostatke, ovisno o cijeni i veličini čestica koje se dobiju procesom, tj. njihovoj daljnjoj primjeni. Dva glavna pristupa sinteze funkcionalnog materijala su „odozgo prema dolje“, odnosno „odozdo prema gore“. Za primjenu u tehnologiji tintnog ispisa, daleko najčešće korišten sintetski proces nanočestica srebra je metoda kemijske redukcije.

#### 2.4.1.1. Fizikalne metode

Fizikalne metode su ujedno i tzv. metode visokih energija, a spadaju u pristup „odozgo prema dolje“ (engl. *Top-down*), gdje se čestice mikrometarskih veličina fragmentiraju do čestica nanometarskih veličina. Za razlaganje čestica može se koristiti mehanička sila ili isparavanje/kondenzacija. Čestice dobivene tim metodama imaju raspon veličina od 4 do 10 nm [2]. Jedna od prednosti u odnosu na kemijske metode je što ove metode iziskuju upotrebu manje količine kemikalija.

Isparavanje se provodi termičkim zagrijavanjem ili pobuđivanjem plazmom makroskopskih krutina, praškastih uzoraka, ploča ili žica. Prednosti fizikalnih metoda leže u načinu dobivanja nanočestica u uvjetima, bez tekućeg medija, što je pogodno za krajnju suhu primjenu.

Drugi istaknuti pristup je laserska abrazija gdje se nakupine čestica dispergirane u vodenom mediju ozrače jakim laserom. Velika energija lasera omogućava da se pokidaju veze između čestica u nakupinama, te se tako dobiju manje čestice.

Nedostatak fizikalnih metoda je u tome što podrazumijevaju korištenje skupih instrumenata, pa je ukupni trošak sinteze visok u odnosu na metode izrade „odozdo prema gore“ [2].

#### 2.4.1.2. Kemijske redukcijske metode

Kemijska redukcija kao najčešće primjenjivana metoda za dobivanje AgNP spada u tzv. „odozdo prema gore“ pristup (engl. *Bottom-up*). Nanočestice se dobivaju iz ionskog ili molekuskog prekursora. Ioni i molekule se zatim slažu u uređenu nanostrukturu djelovanjem prikladnog redukcijskog sredstva.

Priprava vodljivih tinti na bazi nanočestica srebra primarno ovisi o željenoj veličini čestica. Različite kombinacije prekursora i redukcijskog sredstva rezultiraju drugačijim rasponom veličina nanočestica (tablica 2-1.).

**Tablica 2-1.** Različita redukcijska sredstva, stabilizatori i veličine dobivenih AgNPs [2, 8, 9]

| Prekursor      | Redukcijsko sredstvo                            | Stabilizator         | Veličina, nm |
|----------------|---|----------------------|--------------|
| Srebrov nitrat | Etilen glikol                                   | PVP                  | 40-380       |
| Srebrov nitrat | Natrijev hidroksid                              | PVP                  | 19           |
| Srebrov nitrat | Trinatrijev citrat                              | PVP                  | 3-10         |
| Srebrov nitrat | Ultrasonifikacija                               | PVP                  | 10           |
| Srebrov nitrat | DEA   | PAA                  | 200-600      |
| Srebrov nitrat | MEA   | PAA                  | 30-50        |
| Srebrov nitrat | Hidrazin hidrat                                 | DDA                  | 5            |
| Srebrov nitrat | Hidrazin hidrat                                 | SDS i citrat natrija | 9-30         |
| Srebrov nitrat | Natrijev borhidrat                              | SDS                  | 30-40        |
| Srebrov nitrat | Askorbinska kiselina                            | CTAB                 | 4            |
| Srebrov nitrat | -   | Natrijev oleat       | 7-12         |
| Srebrov acetat | Mravlja kiselina                                | -                    | <100         |
| Srebrov acetat | Kositrov acetat                                 | Oleinska kiselina    | 5            |
| Srebrov nitrat | Tripropilen glikol, 3-<br>etil-3-oksetanmetonal | PVP                  | 34,4, 100    |
| Srebrov nitrat | Hidrazin hidrat                                 | PAA                  | 2,5          |
| Srebrov nitrat | Taninska kiselina                               | Taninska kiselina    | 15           |

Od redukcijskih sredstava korišteni su etilen glikol, natrijev hidroksid, trinatrijev citrat, dietanolamin (DEA), monoetanolamin (MEA), hidrazin hidrat, natrijev borhidrid, askorbinska kiselina, mravlja kiselina, kositrov acetat, tripropilen glikol, 3-etil-3-oksetanmetonal. Iz tablice se može zaključiti da redukcijsko sredstvo definira veličinu nanočestica. Uz korištenje istog stabilizatora, npr. poli(akrilne kiseline) (engl. *poly(acrylic acid)*, PAA), te uz upotrebu DEA kao redukcijskog sredstva dobiju se čestice veličine od 200 do 600 nm. Uz zadržavanje istog stabilizatora, a upotrebu MEA kao redukcijskog sredstva, dobiju se za red veličine manje čestice.



Još za jedan red veličine manje čestice dobiju se ako se kao redukcijsko sredstvo koristi hidrazin hidrat. Slično se uočava kad se kao stabilizator koristi poli(vinil-pirolidon) (PVP), a izborom redukcijskog sredstva dobiju se čestice različite veličine. Naravno, i stabilizator ima utjecaj na veličinu čestica što se vidi na primjeru korištenja hidrazin hidrata kao redukcijskog sredstva te natrijevog dodecil sulfata (SDS), dodecilamina (DDA) i PAA kao stabilizatora. No, u tom slučaju interval veličina čestica koji je moguće podesiti promjenom stabilizatora je puno manji nego kad se mijenja redukcijsko sredstvo.

#### 2.4.1.3. *Ostale metode dobivanja AgNPs*

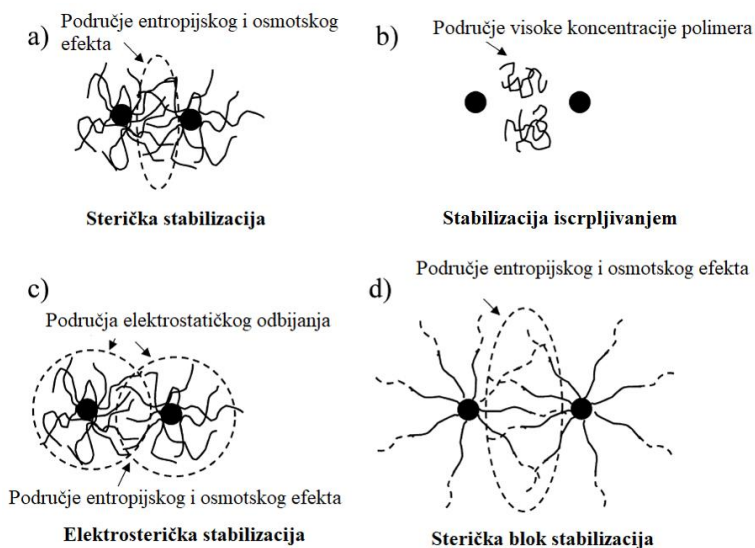
Od ostalih metoda dobivanja AgNPs u literaturi još su zabilježene elektrokemijska sinteza, „zelena“ sinteza, sinteza mikrovalnim zračenjem, te sinteza AgNP poliol procesom [2].

## 2.5. **Primjeri amfifilnih nanočestica srebra**

Priprema amfifilnih metalnih nanočestica omogućava formulaciju vodljivih tinti s različitim otapalima, kao i vlaženje i adheziju različitih podloga tijekom ispisa. Amfifilni spojevi u svojoj molekularnoj strukturi imaju dijelove koji su hidrofilni (polarni) i hidrofobni (nepolarni, lipofilni). Amfifilni polimeri posjeduju to svojstvo zbog čega su atraktivni stabilizacijski agensi za sintezu amfifilnih nanočestica srebra. Hidrofobni dijelovi molekule odgovorni su za formiranje agregata preko inter- i intramolekularnih interakcija, dok hidrofilni dijelovi omogućuju topljivost u polarnim otapalima ili vodi. U metalnim suspenzijama hidrofobne komponente polimera su u interakciji s površinom metalnih čestica te ih na taj način stabiliziraju, dok je hidrofilni dio u interakciji s polarnim otapalom. Ovakav način djelovanja amfifilnih polimera sličan je djelovanju surfaktanata.

Za ovu primjenu najzanimljiviji su diblok-kopolimeri i različiti neionski, kationski ili anionski homo- ili statistički kopolimeri. Postoje četiri generalna principa stabilizacije metalnih nanočestica unutar polimerne matrice. To su: sterička stabilizacija karakteristična za homo-polimere, statističke kopolimere i blok-kopolimere. Moguća je elektrosterička stabilizacija u slučaju nabijenih polimera i stabilizacija iscrpljivanjem (engl. *depletion stabilization*) karakteristična za sustave sa slabo adsorbiranim polimerima koji se pojavljuju u velikim koncentracijama unutar smjese i tako sprečavaju aglomeraciju čestica metala (slika 2.4.). U ovom radu kao primarni stabilizator nanočestica srebra korištena je poli(akrilna kiselina). Poli(akrilna kiselina) je

polielektrolit te spada u anionske homopolimere za koje je karakteristična elektrosterička stabilizacija [10].

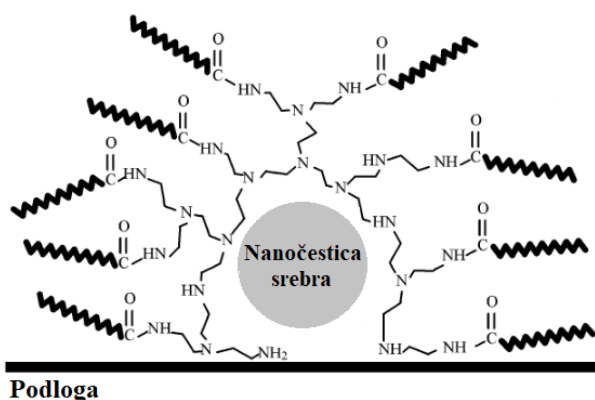


**Slika 2.4.** Vrste stabilizacijskih mehanizama u amfifilnim nanočesticama metala [10]

U nastavku slijedi nekoliko primjera sinteze i karakterizacije amfifilnih nanočestica srebra iz literature bitnih za ovaj rad.

Hiramatsu i suradnici [11] su kao prekursor za sintezu nanosrebra koristili srebrov acetat, 9-oktadecenilamin kao redukcijsko sredstvo i stabilizator, a toluen, heksan i 1,2-diklorbenzen kao pogodna otapala. Reakcija sinteze trajala je od 8 do 24 sata. Odabirom otapala podešavana je veličina nanočestica – tako sinteza pri 110 °C u toluenu generira čestice promjera 9 nm, reakcija u heksanu, na 69 °C daje čestice veličine 12 nm, dok sinteza u 1,2-diklorobenzenu pri 181 °C daje čestice veličine 32 nm. Na kraju reakcije produkt je ispran u metanolu i sušen. Topljivost se podešava reakcijom već sintetiziranih čestica (suhi prah) s hidrofobnim (alifatski tioli) ili hidrofilnim tiolima (tioli s ioniziranim grupama karboksilne kiseline kao 11-merkaptoundekanoična kiselina (MUA)) koji modificiraju postojeći stabilizator. Za analizu raspodjele veličina čestica srebra korišten je transmisijski elektronski mikroskop (TEM). Maksimum UV-Vis apsorpcijskog spektra je na oko 410 nm u vodi i toluenu. FTIR analizom potvrđena je izmjena liganda. Ovaj princip promjene svojstva topljivosti je malo drukčiji u odnosu na amfifilne polimere koji sudjeluju u sintezi čestica srebra, a ovdje se već sintetiziranim česticama mijenja ligand i dobiva se ili hidrofilna ili hidrofobna čestica srebra [12].

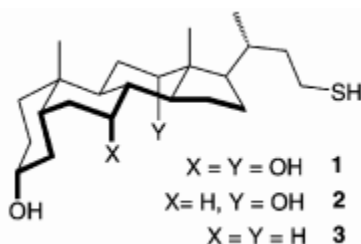
Aymonier i suradnici [13] predstavljaju sintezu nanočestica srebra pomoću amfifilno-modificiranih molekula poli(etilen-imina) (PEI). Amfifilna svojstva polimera PEI su dobivena reakcijom amidacije, čime je omogućena topljivost u nepolarnim organskim otapalima. Autori navode da je amidaciju moguće izvršiti na tri načina: pomoću palmitinske kiseline pri 120 do 150 °C, pomoću metil estera ili karbonil imidazol-aktivirane palmitinske kiseline u tetrahidrofuranu (THF). Neizreagirana palmitinska kiselina, produkti metanol ili imidazol uklanjaju se ultrafiltracijom. Ciljani stupanj amidacije polimera je 40 do 50 %. Kao prekursor je korišten srebrov nitrat, kao otapalo toluen i amidacijom modificirani PEI. Množinski omjer srebrovih iona i dušikovih atoma bio je 0,25 ion  $\text{Ag}^+$  na jedan N-atom.  $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$  je korišten kao redukcijsko sredstvo. UV-Vis spektar potvrđuje maksimum na 428 nm, koji je karakterističan za nanočestice srebra veličine ~10 nm. TEM analizom određena je distribucija veličina čestica raspona 1 do 3 nm. Tako pripremljene otopina je nanosena na staklo i puštena da se osuši, nakon čega su na staklo nanosene bakterije *E. coli*. Struktura modificirane nanočestice srebra na nosaču prikazana je na slici 2.5. Čestice nanosrebra su uspješno blokirale rast bakterija, a dokazano je da primjena amfifilnih čestica sprečava ispiranje uzorka sa stakla pomoću fiziološke otopine i omogućava vezanje čestica na stakleni nosač.



**Slika 2.5.** Izgled modificirane nanočestice srebra na površini nosača [13]

Procedura sinteze amfifilnih nanočestica srebra pomoću tiola kao stabilizatora opisana je od strane autora Bhat i Maitra [14]. Tioli su sintetizirani pomoću transformacije funkcionalne grupe na lancima žučne kiseline. U otopinu  $\text{AgNO}_3$  ( $3 \cdot 10^{-2}$  M) u etanolu dodan je tiol žučne kiseline ( $1,3 \cdot 10^{-4}$  M). Smjesa je miješana 1 sat. Potom je u smjesu kap po kap dodana zasićena otopina  $\text{NaBH}_4$  u etanolu, koja ima ulogu redukcijskog sredstva, te je otopina potom miješana još 2 sata. Nakon toga

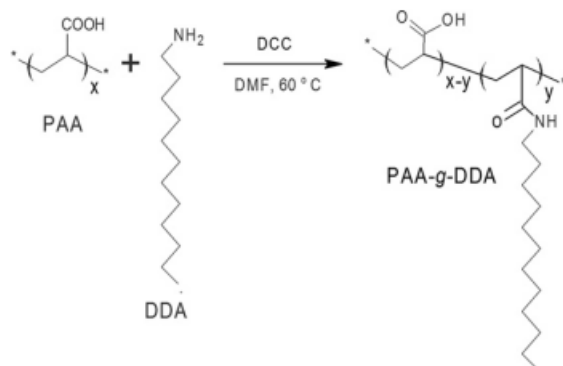
je smjesa ohlađena na  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a koloidno srebro je odvojeno dekantiranjem supernatanta. Pročišćavanje nanočestica izvedeno je sljedećom procedurom: u otopinu nanočestica srebra u 90% EtOH/ $\text{CHCl}_3$  polako je dodan heksan i smjesa je ohlađena dok se nanočestice nisu odijelile. Procedura je ponovljena barem tri puta, nakon čega je smjesa filtrirana, a ostatak je otopljen u otopini 1:1 EtOH/ $\text{CHCl}_3$  i na kraju osušen u vakuumu. Veličina čestica je određena TEM-om. Srednja veličina čestica uz korištenje tiola označenih brojevima 1 i 3 bila je 3 nm, dok je uz korištenje tiola 2 postignuta veličina čestica od 2 nm (slika 2.6). Apsorpcijski spektar nanočestica stabiliziranih svim tiolnim molekulama pokazuje maksimum oko 430 nm. Nanočestice su bile stabilne nakon nekoliko ciklusa sušenja i otapanja. Čestice nisu topljive u većini polarnih i nepolarnih organskih otapala (voda, heksan, toluen,  $\text{CHCl}_3$ ), ali jesu u smjesama otapala i alkohola.



**Slika 2.6.** Kemijska struktura korištenih tiola [14]

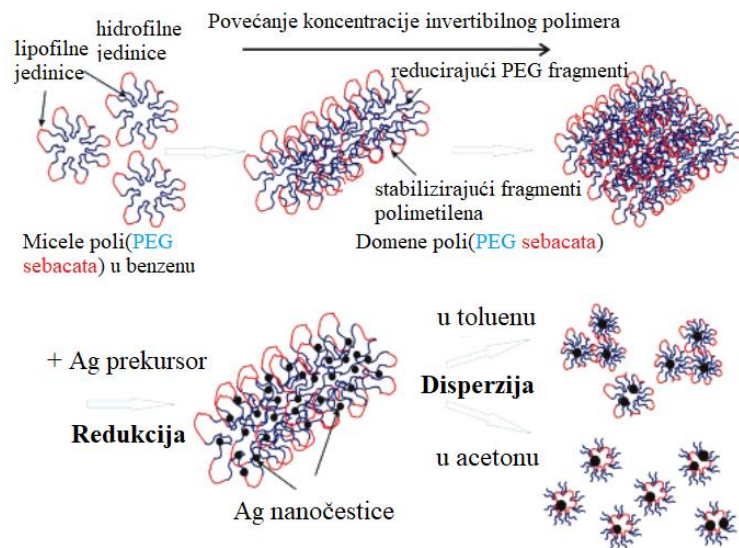
U radu [15] Gui i suradnici opisali su sintezu luminiscentnih nanočestica srebra uz upotrebu graft polimera poli(akrilne kiseline) i dodecilamina (DDA) uz djelovanje UV zračenja. Amfifilni polimer sintetiziran je pomoću karboksi-aminskog spajanja između PAA i DDA uz prisustvo dicikloheksilkarbodiimida (DDC) i *N,N*-dimetilformamida (DMF) pri  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (slika 2.7.). Potom je pomiješano 0,1 M otopine PAA kiseline (koncentracija polimera približno 200 mg/L, stupanj alkilacije oko 20 %) i 0,05 M  $\text{AgNO}_3$  (pH 6.0) i smjesa je izložena UV zračenju (365 nm) kroz različite vremenske intervale čime je potaknuta fotoredukcija. Ovisno o vremenu izlaganja UV zračenju mijenjao se intenzitet luminiscencije. Maksimumi apsorpcijskog spektra bili su oko 511 nm i zabilježen je blagi pomak prema crvenom s povećanjem izloženosti UV zračenju (nastali su veći aglomerati). TEM analizom je određena distribucija veličina čestica sa srednjom veličinom od 11,9 nm (u intervalu od 10 do 15 nm nalazi se 92,5 % čestica). Čestice imaju zanimljivo svojstvo da im se ovisno o pH mijenja hidrofilnost/hidrofobnost. Tako za niske pH vrijednosti (2,5) budu topljive u nepolarnim otapalima (kloroform), dok kod većih pH vrijednosti (8,0) budu

topljive u polarnim (voda). Smanjenje hidrofilnosti i porast hidrofobnosti se događa postupno smanjenjem pH s 5 na 4.



**Slika 2.7.** Sinteza polimera PAA-g-DDA [15]

Voronov i suradnici [16] predlažu postupak za sintezu amfifilnih nanočestica srebra pomoću amfifilnog poliestera kao stabilizatora i redukcijskog sredstva. Polimer je pripremljen reakcijom polikondenzacije dekanske dikiseline i poli(etilen-glikola) u kipućoj otopini toluena uz sumpornu kiselinu kao katalizator. Nanočestice srebra pripremljene su miješanjem 10 ili 30  $\mu\text{L}$  otopine prekursora srebra  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  (približne koncentracije 0,3 g/mL  $\text{Ag}^+$ ), s 2 g otopine poliestera u benzenu. Koncentracije poliestera su bile 5 mM (za 10  $\mu\text{L}$  prekursora), odnosno 25 mM (za 30  $\mu\text{L}$  prekursora). Smjesa je miješana na sobnoj temperaturi. Polimerne micelarne domene služe kao stabilizatori nanočestica i nanoreaktori za njihovu redukciju (za što je odgovoran hidrofilni poli(etilen-glikolski) dio, slika 2.8.). Nanočestice su karakterizirane UV-Vis spektroskopijom, metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (engl. *Dynamic Light Scattering*, DLS) i pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM). Zbog primjene amfifilnog poliestera kao nanoreaktora čestice su topljive u polarnim (acetone) i nepolarnim (toluene) otapalima. Hidrofilnost omogućavaju fragmenti poli(etilen-glikola), a hidrofobnost fragmenti polimetilena. Raspodjela veličina čestica je uska s maksimumom pri 8 nm u acetoneu i 12 nm u toluenu.



**Slika 2.8.** Sinteza nanočestica srebra u nanoreaktorima amfilnog poliestera [16]

Kao nastavak na prethodno istraživanje amfilnih nanočestica sintetiziranih u modificiranom poliesteru [16], Hevus i suradnici su sintetizirali amfilne poliuretane koristeći PEG za hidrofilnu komponentu kopolimera te politetrahidrofuran (PTHF) za hidrofobnu komponentu [17]. Prema autorima činjenica da PTHF dolazi u mnogo različitih molekulskih masa omogućuje poboljšanu mogućnost varijacije hidrofobnih lanaca polimera, tj. varijaciju hidrofilno-lipofilnog balansa polimera (engl. *Hydrophilic-Lipophilic Balance*, HLB), te time veću varijaciju svojstava polimera, a time i nanočestica srebra. Ispitivane su dvije konfiguracije multiblok kopolimera za sintezu nanočestica srebra: alternirajući (engl. *alternating*) i statistički (engl. *random*).

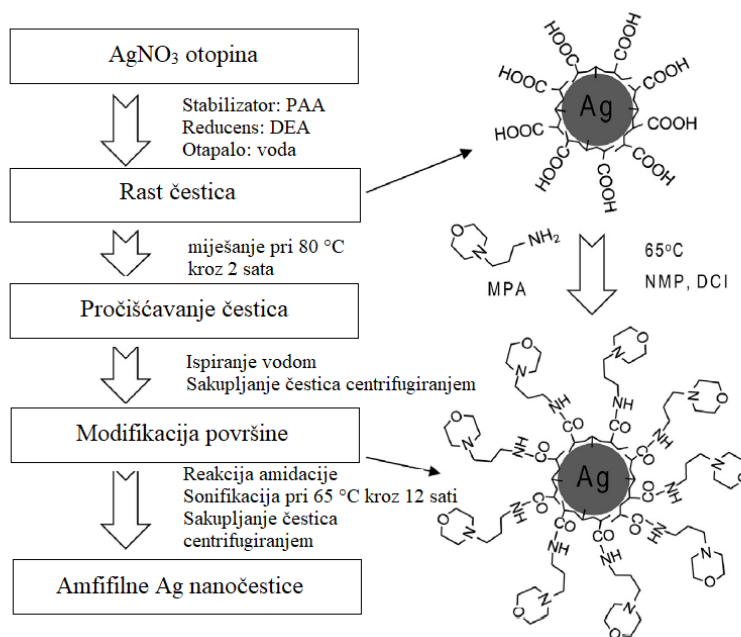
Kao prekursor srebra korišten je  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ , priređen dodavanjem vodene otopine natrijevog hidroksida (0,2 g NaOH/1 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) u vodenu otopinu  $\text{AgNO}_3$  (0,12 g  $\text{AgNO}_3$  / 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) čime je dobiven smeđi precipitat srebrovog oksida. Potom je precipitat ispran s ultračistom vodom uz održavanje pH vrijednosti u rasponu od 8 do 9 i potpuno otopljen u 30 %-noj otopini amonijaka (0,26 mL). Amfilni poliuretani pripremljeni su otapanjem poliuretana u benzenu (0,4 g polimera u 1,6 g benzena za 20 %-u otopinu, odnosno 0,6 g polimera u 1,4 g benzena za 30 %-tnu otopinu). Otopine polimera su miješane preko noći na sobnoj temperaturi i tlaku. Srebrne nanočestice su sintetizirane dodavanjem 30  $\mu\text{L}$  otopine prekursora u 2 g otopine polimera u benzenu. Detaljna procedura sinteze polimera opisana je od strane Hevus i suradnika [18]. Čestice su karakterizirane UV-Vis spektrofotometrom, difrakcijom X-zrakama (XRD), DLS i TEM analizom, uz prethodno

razrjeđenje uzorka u acetonu u volumnom omjeru  $\varphi = 1:100$ . Zabilježen je karakterističan maksimum pri 420 nm u apsorpcijskom spektru. XRD analizom je potvrđeno prisustvo srebra u nanočesticama. Najveću efikasnost redukcije srebra imaju polimeri s većim udjelom PEG-a, tj. duljim PEG lancima. Naime, PEG lanci tvore šupljine u strukturi za koju se lako veže srebro. Isto tako kod više hidrofobnih struktura ne dolazi do formiranja nanočestica srebra. U slučaju nasumičnih poliuretana apsorpcijski maksimumi se pomiču prema crvenom. Uzrok tome je prisustvo srebrovog oksida u uzorku. Nanočestice su bile topive u acetonu i benzenu, a otopine stabilne kroz nekoliko tjedana. Ovisno o koncentraciji, konfiguraciji lanaca i sastavu polimera raspodjela veličina nanočestica kreće se od 6 do 14 nm. Generalno veće čestice su dobivene upotrebom naizmjeničnih poliuretana.

Ahn i suradnici [12] predlažu postupak sinteze amfifilnih mikročestica srebra reakcijom amidacije poli(akrilnom kiselinom) stabiliziranih mikročestica srebra. Sinteza se obavlja u dva koraka. U prvom koraku sintetiziraju se mikročestice srebra koristeći poli(akrilnu kiselinu) kao stabilizator. Priprema se otopina poli(akrilne kiseline) različite molekulske mase (5000 g/mol i 50000 g/mol i dietanolamina (DEA) kao redukcijskog sredstva miješanjem na sobnoj temperaturi kroz 1 h. Potom se u otopinu dodaje srebrov nitrat uz jako miješanje kroz 30 minuta na sobnoj temperaturi, nakon čega se otopina miješa još 2 sata na temperaturi od 80 °C. Smjesa se potom hladi 2 sata, te se dodaje aceton koji potiče taloženje mikročestica srebra. Nakon dekantiranja supernatanta čestice se izdvajaju centrifugiranjem na 5000 okr/min kroz 30 minuta. Tako se dobiju mikročestice srednje veličine od 150 nm. U drugom koraku provodi se reakcija amidacije. Priređene čestice srebra dispergirane su u otopini *N*-metilpirolidona (NMP) uz prisustvo 3-morfolinopropilamina (MPA) i *N,N'*-diizopropilkarboimida (DCI) koji ima ulogu aktivatora reakcije. Reakcija se provodi u vodenoj kupelji potpomognuta UZV pri 65 °C u trajanju od 12 sati. Čestice su potom izdvojene centrifugiranjem na 9000 okr./min kroz 6 sati. Nakon reakcije amidacije dolazi do porasta srednje veličine čestica na 200 nm. Prema autorima dva su razloga ovog fenomena. Prvi je pucanje veze stabilizator-čestica jer je reakcija amidacije trajala dugo (12 h) na povišenoj temperaturi (65 °C). Drugi je razlog što amfifilne čestice tvore stabilne suspenzije u širokoj paleti otapala pa ih teško izdvojiti centrifugiranjem. Postupak sinteze prikazan je na slici 2.9.

Ispitan je utjecaj množinskog omjera  $[\text{NH}_2]/[\text{COOH}]$ , te su za omjer 0,1 čestice pokazivale poboljšanu tendenciju formiranja stabilnih suspenzija u alkoholima, ali tek za omjer 1,0 tvorile su

stabilne suspenzije u široj paleti otapala od vode do lipofilnih alkohola (npr. terpinol). Iz tih priređenih čestica formirane su suspenzije u različitim otapalima masenog udjela srebra 6 %. Suspenzije su imale približno 50 % manju površinsku napetost od čistih otapala, pri čemu su se vrijednosti kretale u rasponu 10 do 30 mN/m. Izmjeren je i kontaktni kut suspenzija na savitljivim (kapton) i rigidnim (staklo) podlogama. Vrijednosti kontaktnog kuta bile su u rasponu od 0 ° za izopropanol do 50 ° za vodu. Viskoznost suspenzija bila je za približno 5 % veća nego viskoznost čistih otapala.



Slika 2.9. Postupak sinteze amfilnih mikročestica srebra i modifikacije površine reakcijom amidacije [12]

Omjer masenih udjela polimera i srebra izmjeren je termogravimetrijskom analizom (engl. *Thermogravimetric analysis*, TGA) prije i nakon reakcije amidacije. Nakon reakcije amidacije povećao se za skoro 50 %.

Pripremljena je tinta dispergiranjem mikročestica srebra u smjesi vode i izopropanola (1:1) uz maseni udio 27,5 % mikročestica, te je ispisana tehnikom ispisa aerosolnog mlaza (engl. *aerosol jet printing*). Ispitan je utjecaj obrade nakon ispisa na podlogu aneliranjem na električni otpor. Aneliranje je provedeno kroz 5 minuta. Izmjerena električna otpornost smanjivala se porastom temperature prilikom aneliranja u rasponu: 5800, 31,4 i 3,7  $\mu\Omega$  cm za temperature 175, 200 i 225



°C. Naime, povećanjem temperature dolazi do dekompozicije polimera čime se povećava vodljivost filmova.

Osim tinte u izopropanolu pripravljena je i tinta u etanolu s masnim udjelom mikročestica srebra od 6 %. Tinta je nanosena na kaptan i staklo te je mjeran električni otpor filmova nakon svjetlosnog aneliranja. Izmjerena je otpornost od 3,9  $\mu\Omega$  cm. Zbog veće veličine mikročestica ove tinte nisu prikladne za *inkjet* ispis.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Mjerna oprema i kemikalije

U eksperimentu su korištene sljedeće kemikalije: srebrov nitrat (BDH PROLABO, UK), limunska kiselina 1-hidrat (GRAM-MOL d.o.o. Zagreb, Hrvatska), natrijev hidroksid (GRAM-MOL d.o.o. Zagreb, Hrvatska), hidrazin hidrat ( $w = 50-60 \%$ , Sigma-Aldrich, SAD), poli(akrilna kiselina) (PAA, Sigma-Aldrich, SAD, molekulska masa 1800 g/mol), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP, Sigma-Aldrich, SAD), *N*-metilpirolidon (NMP, VWR Chemicals BDH, SAD), 3-morfolinopropilamin (MPA, Sigma-Aldrich, SAD), *N,N'*-diizopropilkarboimid (DCI, Sigma-Aldrich, SAD), cikloheksan (99,5 %, BDH PROLABO, UK), etilen glikol (EG, anhidrid 99,8 %, Sigma-Aldrich, SAD).

PET folija Melinex 505, debljine 175  $\mu\text{m}$  korištena je za nakapavanje i ispis tinte.

Za vaganje kemikalija i uzoraka korištena je vaga (Sartorius Lab Instruments, GL224I - 1S, Njemačka).

Za sintezu nanočestica srebra korištena je peristaltička pumpa proizvođača Gilson Minipuls Evolution (Francuska). Za miješanje i zagrijavanje reakcijske smjese korištena je magnetska miješalica Heidolph MR 3001 proizvođača Merck (Njemačka).

Elektrokemijska mjerenja provedena su pomoću polarografskog analizatora (EG&G PAR (USA) Model 264A) i elektroničkog snimača EDAQ (Australija) spojenog s osobnim računalom. Korištena je neprotočna troelektrodna elektrokemijska ćelija volumena 10 mL, disk elektroda ( $d = 3 \text{ mm}$ ) od staklastog ugljika služila je kao radna elektroda, Ag|AgCl||3M KCl||2 M NaNO<sub>3</sub> kao referenta elektroda i Pt žica kao pomoćna elektroda.

Za homogeniziranje suspenzija korištene su ultrazvučna kupelj (Transsonic T 460/H, Elma Hans Schmidbauer GmbH & Co. KG, Njemačka) i ultrazvučna sonda (SONOPULS HD 2070, Badelin, Njemačka).

Spektroskopska snimanja izvedena su na UV-VIS spektrofotometru (Shimadzu UV – 1280, Japan).

Kinematička viskoznost suspenzija dobivena je mjerenjem vremena protjecanja pomoću Ostwaldovog viskozimetra, a površinska napetost izmjerena je pomoću tenziometra (Kruss K6, Njemačka).

Površinski otpori mjereni su pomoću sonde za mjerenje otpora u četiri točke proizvođača Ossila, (UK).

Raspodjela veličine čestica i mjerenje elektrokinetičkog potencijala određeni su pomoću Zetasizer Ultra uređaja (Malvern Pananalytical, UK) opremljenog s He-Ne laserom (632,8 nm) i termostatiranom ćelijom (DTS1070).

Za ispis vodljivih filmova korišten je pisač FUJIFILM Dimatix Materials Printer DMP-2850 (Japan).

### **3.2. Priprema AgNO<sub>3</sub> praha**

Dio AgNO<sub>3</sub> praha prebačen je u staklenu petrijevu zdjelicu te stavljen u sušionik na 110 °C kroz sat vremena. Nakon sušenja AgNO<sub>3</sub> prah stavljen je na hlađenje, te potom prekriven aluminijskom folijom zbog fotosjetljivosti i stavljen u eksikator do idućeg dana.

### **3.3. Priprema otopina**

0,1 M otopina limunske kiseline pripravljena je otapanjem 2,1045 g limunske kiseline 1-hidrata u 100 mL deionizirane vode.

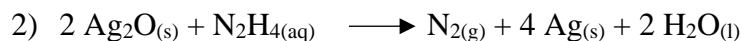
1,15 M otopina natrijeva hidroksida pripravljena je otapanjem 4,6397 g natrijeva hidroksida u 100 mL deionizirane vode.

Vodena otopina hidrazina množinske koncentracije 0,766 M pripravljena je razrjeđivanjem 1,6 mL 50-60 %-tne otopine hidrazin hidrata na dan sinteze, neposredno prije korištenja zbog nestabilnosti.

Sve otopine korištene u izradi diplomskog rada pripravljene su korištenjem ultra čiste vode dobivene Milipore-MilliQ uređajem.

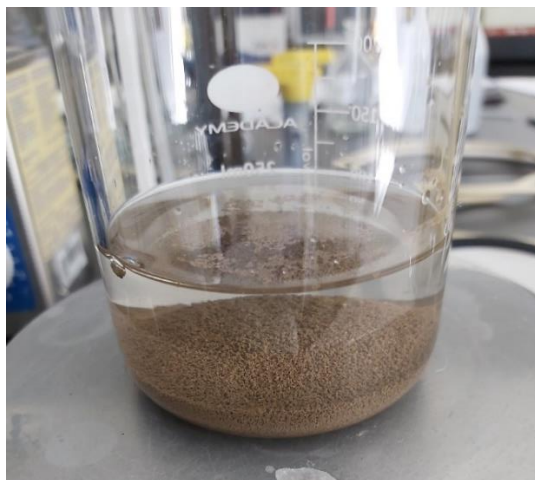
### 3.4. Sinteza nanočestica srebra

Sinteza poli(akrilnom kiselinom) stabiliziranih nanočestica srebra (PAA-AgNP) vršena je u dva koraka prema navedenim kemijskim reakcijama i prema proceduri iz literature [8]:



7,8747 g osušenog praha  $\text{AgNO}_3$  otopljeno je u 50 mL vode. Sustav se nalazio na magnetnoj miješalici uz konstantno miješanje na 300 okr./min. Zatim je dodano 2 x 25 mL 1,15 M NaOH pri čemu su nastale makro čestice  $\text{Ag}_2\text{O}$  (slika 3.1.). Dobiveni talog  $\text{Ag}_2\text{O}$  ispran je ultračistom vodom pet puta po 2 minute uz miješanje na magnetnoj miješalici.

Na oprani talog  $\text{Ag}_2\text{O}$  dodano je 80 mL vode i 160,4 mg poli(akrilne kiseline) uz miješanje kroz 10 minuta.

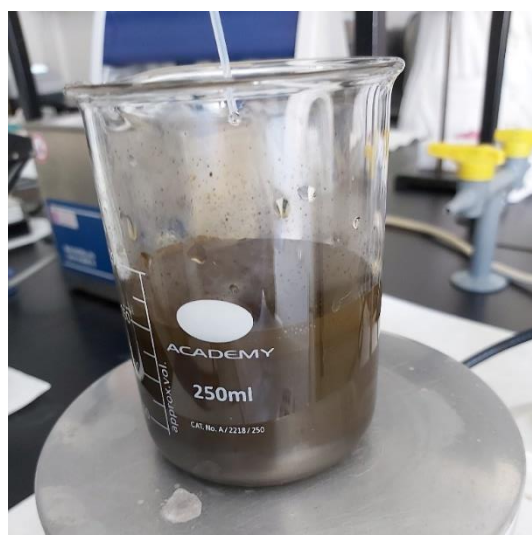


**Slika 3.1.** Dobiveni talog čestica  $\text{Ag}_2\text{O}$

U staklenu čašu od 100 mL stavljeno je 14,5 mL 0,766 M otopine hidrazina i 80,0 mg poli(akrilne kiseline). Tako pripremljena otopina hidrazina i poli(akrilne kiseline) dodavana je pomoću peristaltičke pumpe (slika 3.2.) u reakcijsku smjesu (slika 3.3.) u intervalu po 20 sekundi svake 2 minute uz konstantno miješanje.



**Slika 3.2.** Peristaltička pumpa



**Slika 3.3.** Reakcijska smjesa

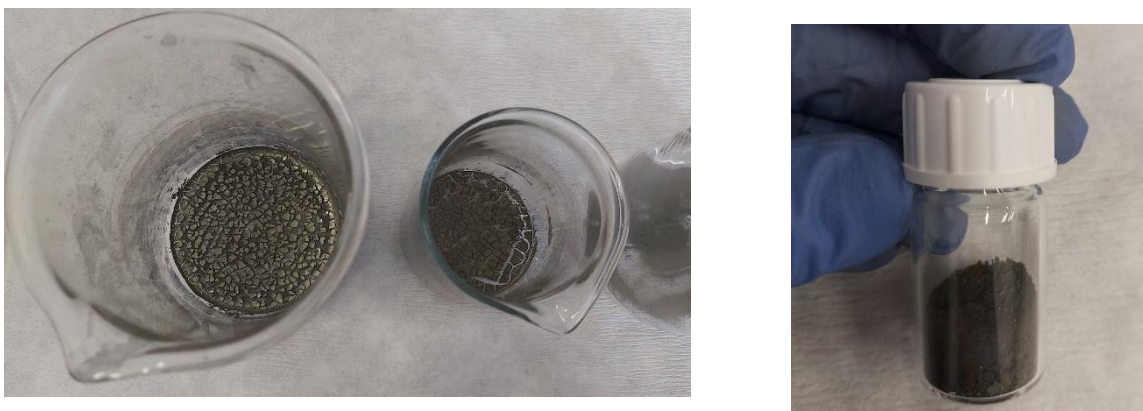
Na kraju reakcije provjera doseg reakcije redukcije provedena je metodom cikličke voltametrije (slika 3.4.).



**Slika 3.4.** Aparatura za cikličku voltametriju

Snimanje metodom cikličke voltametrije provedeno je u rasponu potencijala od  $-0,3$  V do  $0,8$  V i s brzinom promjene potencijala od  $50$  mV/s, na način da je  $50$   $\mu$ L otopine prekursora, reducensa i reakcijske smjese pri kraju sinteze dodano u osnovni elektrolit (Britton–Robinsonov pufer pH =  $10,00$ ). Dobiveni eksperimentalni podaci obrađeni su u programu Origin 9.

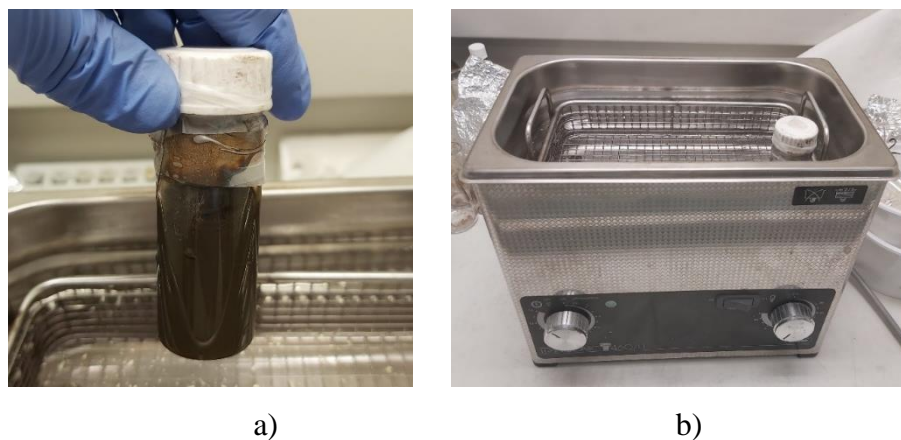
Po završetku sinteze reakcijska smjesa podijeljena je u 2 čaše po  $50$  mL. pH dobivene smjese na kraju sinteze bio je  $8,56$ . U svaku je čašu potom dodano  $40$  mL  $0,1$  M limunske kiseline. Nakon taloženja koje je trajalo  $1$  sat dobiveni produkt ispran je dva puta vodom, te potom acetonom i stavljen preko noći na sušenje u sušionik na  $60$  °C. Dobiveni talog PAA-AgNP prikazan je na slici 3.5.



**Slika 3.5.** Dobivene PAA-AgNP

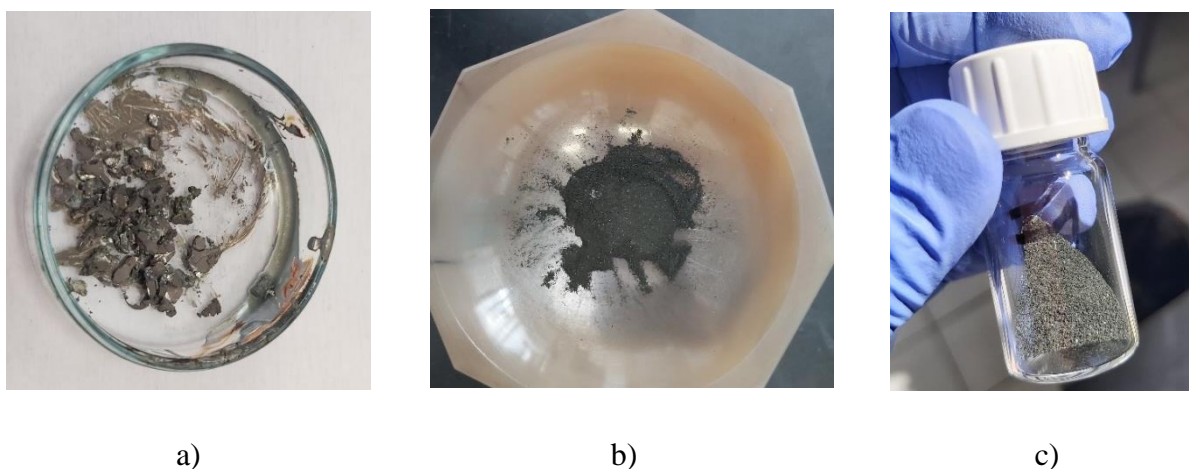
### **3.5. Modifikacija površine nanočestica srebra reakcijom amidacije**

Za reakciju amidacije korišteno je  $4,3374$  g pripremljenih PAA-AgNP-a, te je u staklenu vialu dodano  $10$  mL NMP-a,  $3,83$  mL MPA, te  $4,05$  mL DCI-ja (slika 3.6. a). Modifikacija površine dobivenih PAA-AgNP-a napravljena je prema proceduri amidacije u literaturi [12]. Razlika je u tome da je u ovom radu na ekvivalentnu masu nanočestica srebra korišten  $10$  puta veći volumen NMP-a, DCI i MPA. Reakcijska smjesa je potom homogenizirana ultrazvučnom sondom tako da je dva puta izložena djelovanju od  $30$  % amplitude kroz  $1$  i  $2$  minute, te zatim na  $50$  % amplitude kroz  $5$  min. Nakon homogenizacije reakcijska smjesa stavljena je u ultrazvučnu vodenu kupelj bez zagrijavanja kroz  $2$  sata, nakon čega je kupelj zagrijana na  $65$  °C (slika 3.6. b). Reakcija amidacije ukupno je trajala  $15$  sati.



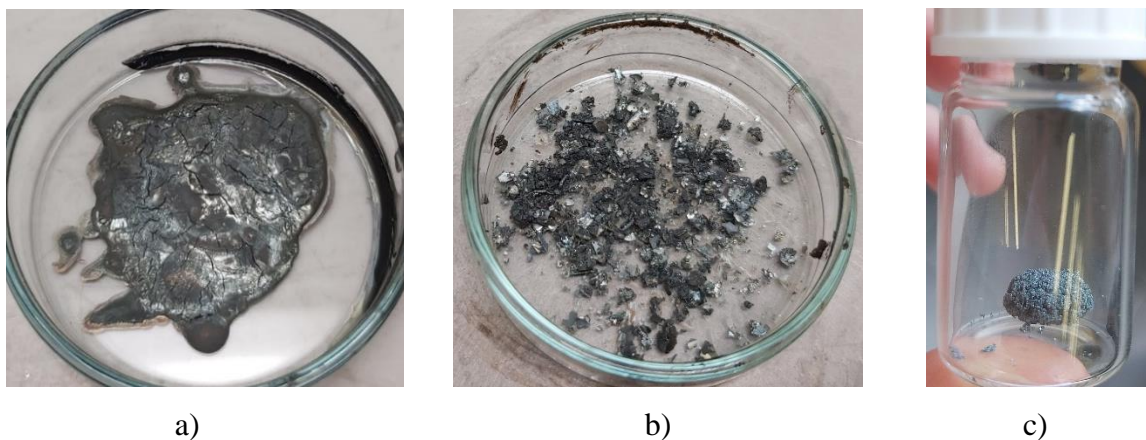
**Slika 3.6.** a) Reakcijska smjesa na početku reakcije amidacije, b) vodena kupelj s reakcijskom smjesom

Smjesa je nakon završetka reakcije prebačena u staklene kivete i stavljena na centrifugiranje kroz 3 sata na 2000 okretaja/min, a potom još 30 minuta na 4000 okretaja/min. Iz centrifugiranih suspenzija izvučen je supernatant. Zaostali talog u epruvetama skupljen je u malu petrijevu zdjelicu i grijan na 150 °C dok se nije osušio (taj uzorak će u nastavku rada biti označen kao I<sub>1</sub>, slika 3.7.). Izvagana masa I<sub>1</sub> uzorka iznosila je 1,4107 g.



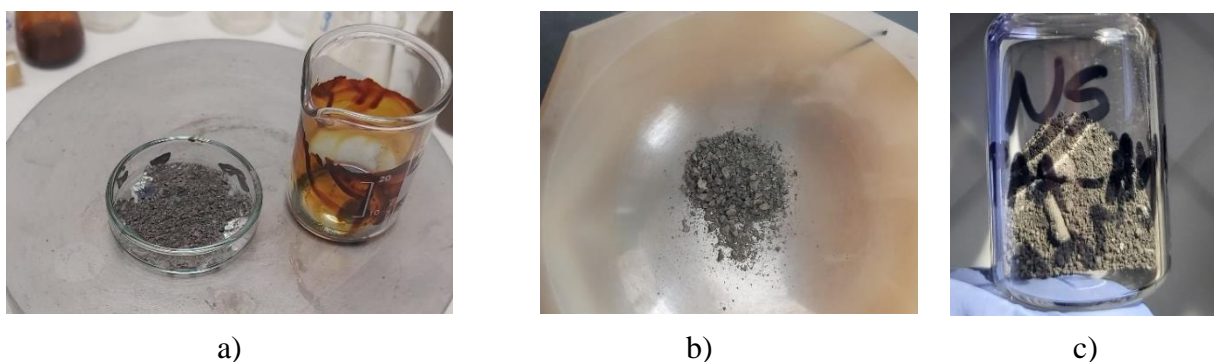
**Slika 3.7.** Uzorak I<sub>1</sub> nakon sušenja na 150 °C (a) prije usitnjavanja, b) i c) nakon usitnjavanja)

Nanočestice zaostale u supernatantu nakon centrifugiranja istaložene su cikloheksanom kroz nekoliko ciklusa pranja i sušenja na 70 °C. Taj uzorak će u nastavku rada biti označen kao I<sub>2</sub> (slika 3.8.). Izvagana masa I<sub>2</sub> uzorka iznosila je 0,2768 g.



**Slika 3.8.** a) Uzorak iz supernatanta, b) uzorak I<sub>2</sub> nakon sedmog dana ispiranja i sušenja, c) uzorak I<sub>2</sub> nakon usitnjavanja

Postupak amidacije nanočestica dobivenih u drugoj sintezi je sljedeći: na 3,3937 g PAA-AgNP-a dodano je 8 mL NMP-a, 3,04 mL MPA, te 3,21 mL DCI-ja. Reakcijska smjesa je potom homogenizirana ultrazvučnom sondom tako da je bila izložena djelovanju od 30 % amplitude kroz 1 minutu. Nakon homogenizacije reakcijska smjesa stavljena je u ultrazvučnu vodenu kupelj na 60 °C. Reakcija amidacije ukupno je trajala 17 sati. Reakcijska smjesa je zatim stavljena u staklene kivete, te u centrifugu na 3500 okretaja/min kroz 3,5 sata. Iz centrifugiranih suspenzija izvučen je supernatant. Zaostali talog u kivetama sastrugan je u malu petrijevu zdjelicu. Nanočestice iz supernatanta su potom istaložene cikloheksanom, uz centrifugiranje na 3500 okretaja/min kroz 30 minuta. Nakon centrifuge uzorci su sušeni na 100 °C u trajanju od 2 sata. Dobiveni uzorak nazvan je NS (slika 3.9.). Izvagana masa NS uzorka iznosila je 1,3228 g.



**Slika 3.9.** Uzorak NS (a) za vrijeme sušenja, b) prije usitnjavanja i c) nakon usitnjavanja



### 3.6. Priprema suspenzija amidiranih nanočestica srebra

Od **I1 uzorka** pripremljene su suspenzije u etanolu, izopropanolu, terpinolu, masenog udjela MPA-PAA-AgNP čestica  $w = 5 \%$ .

Račun za odvagu:

$$m_{\text{susp.IzoOH}} = \rho \cdot V \cdot w = 0,789 \text{ g/cm}^3 \cdot 3 \text{ cm}^3 \cdot 0,05 = 0,1179 \text{ g}$$

$$m_{\text{susp.TpOH}} = 0,934 \text{ g/cm}^3 \cdot 3 \text{ cm}^3 \cdot 0,05 = 0,1401 \text{ g}$$

$$m_{\text{susp.EtOH}} = 0,789 \text{ g/cm}^3 \cdot 3 \text{ cm}^3 \cdot 0,05 = 0,1184 \text{ g}$$

Pripremljene suspenzije stavljene su u ultrazvučnu kupelj (bez zagrijavanja) na homogenizaciju kroz 10 min.

Od **I2 uzorka** pripremljene su 5 %-tne suspenzije s MPA-PAA-AgNP česticama u etanolu i izopropanolu.

Račun za odvagu:

$$m_{\text{susp.EtOH}} = 0,789 \text{ g/cm}^3 \cdot 3 \text{ cm}^3 \cdot 0,05 = 0,1184 \text{ g}$$

$$m_{\text{susp.IzoOH}} = 0,786 \text{ g/cm}^3 \cdot 3 \text{ cm}^3 \cdot 0,05 = 0,1179 \text{ g}$$

Od **NS uzorka** pripremljene su 5 %-tne suspenzije s MPA-PAA-AgNP česticama u vodi, etanolu i izopropanolu.

Račun za odvagu:

$$m_{\text{susp.H2O}} = \rho \cdot V \cdot w = 1,000 \text{ g/cm}^3 \cdot 3 \text{ cm}^3 \cdot 0,05 = 0,1500 \text{ g}$$

$$m_{\text{susp.EtOH}} = 0,789 \text{ g/cm}^3 \cdot 3 \text{ cm}^3 \cdot 0,05 = 0,1184 \text{ g}$$

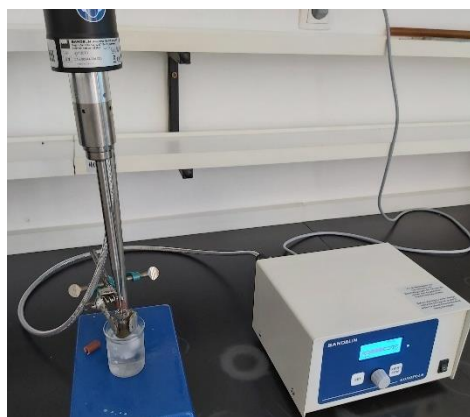
$$m_{\text{susp.IzoOH}} = 0,786 \text{ g/cm}^3 \cdot 3 \text{ cm}^3 \cdot 0,05 = 0,1179 \text{ g}$$

### 3.7. Ispitivanje utjecaja homogenizacije suspenzija

Pripremljene suspenzije stavljene su u ultrazvučnu kupelj (slika 3.10. a) na homogenizaciju kroz 10 minuta. Sniman im je apsorpcijski spektar u rasponu valnih duljina od 350 nm do 700 nm. Potom su suspenzije stavljene na ultrazvučnu sondu (slika 3.10. b) jačine 15 % amplitude kroz 5 minuta, te im je također sniman UV-Vis apsorpcijski spektar. Nakon toga su suspenzije po drugi puta stavljene u ultrazvučnu kupelj kroz 45 minuta. Sniman im je spektar.



a)



b)

Slika 3.10. a) Ultrazvučna kupelj, b) ultrazvučna sonda

### 3.8. Određivanje raspodjele veličina čestica i mjerenje elektrokinetičkog potencijala

Raspodjela veličine čestica određena je pomoću Zetasizer Ultra uređaja opremljenog s He-Ne laserom (632.8 nm) i termostatiranom ćelijom (DTS1070). Kao refrakcijski indeks za srebro uzeta je vrijednost  $n(\text{Ag}) = 0,135$ . Prije snimanja uzorci su volumno razrijeđeni  $\varphi = 1:3200$ ; svako je mjerenje ponovljeno devet puta. Kao hidrodinamički promjer uzeta je prosječna vrijednost maksimuma dobivenih u raspodjeli po brojnosti čestica.

Mjerenje elektrokinetičkog potencijala (engl. *zeta-potential measurements*) stabiliziranih nanočestica srebra provedeno je na istom uređaju i u istoj ćeliji. Kao srednja vrijednost elektrokinetičkog potencijala uzeta je srednja vrijednost trideset uzastopnih mjerenja.

Za obradu podataka kod obje je metode korišten ZS Explorer software.

### 3.9. Određivanje gustoće, viskoznosti i površinske napetosti

Svim formulacijama izračunata je gustoća iz poznatog volumena suspenzije i izmjerene mase. Dinamička viskoznost ( $\eta$ ) suspenzija/tinti dobivena je na sljedeći način: iz izmjerenog vremena protjecanja baždarnih otopina saharoze (masenog udjela 20, 30 i 40 %) računata je kinematička viskoznost ( $\nu$ ) prema formuli:

$$\nu = K \cdot t, \quad (4)$$

gdje je  $K$  konstanta Ostwaldovog viskozimetra ( $K = 0,02972 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), a  $t$  izmjereno vrijeme protjecanja. Iz dobivene kinematičke viskoznosti, dinamička viskoznost izračunata je prema formuli:

$$\eta = \nu \cdot \rho, \quad (5)$$

gdje je  $\rho$  gustoća. Crtan je baždarni pravac ovisnosti dinamičke viskoznosti o vremenu protjecanja. Zatim je mjereno vrijeme protjecanja suspenzije/tinte, te je dinamička viskoznost dobivena uvrštavanjem srednjeg vremena protjecanja suspenzije/tinte u jednadžbu pravca.

Površinska napetost izmjerena je pomoću prstenastog tenziometra; veličina je izražena kao aritmetička sredina tri uzastopna mjerenja.

### 3.10. Testovi nakapavanja

Kako bi se ispitalo prijanjanje suspenzija na plastični supstrat 5  $\mu\text{L}$  svake suspenzije ispušteno je automatskom pipetom na PET foliju. Nakapane folije stavljene su u sušionik na 110 °C kroz 30 minuta. Filmovi nanoseni na staklenu podlogu sušeni su u sušioniku kroz 30 minuta na 210 °C.

### 3.11. Mjerenje električnih svojstava

Formiranim filmovima na PET folijama i staklu mjereno je površinski otpor pomoću sonde za mjerenje otpora u četiri točke. Izmjereni otpor je očitao na računalo u programu „*Ossila sheet resistance lite v1.0.0.0*“. Ovisno o filmu napravljena su dva ili tri ponavljanja mjerenja.



**Slika 3.11.** Sonda za mjerenje otpora u četiri točke

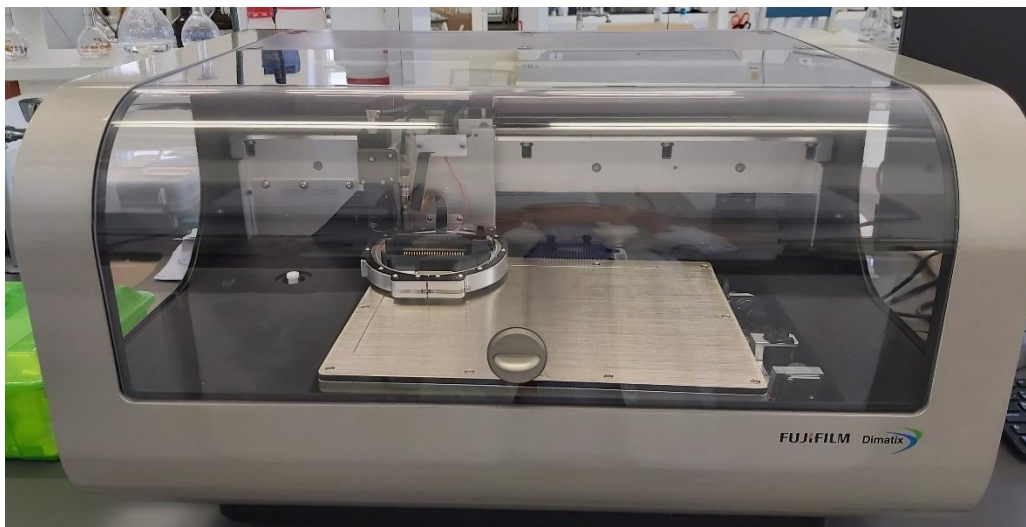
### **3.12. Priprema i ispis tinte**

Na temelju određenih svojstava suspenzija izabran je najbolji uzorak nanočestica i prikladno otapalo za pripremu tinte za ispis. Pripremljene su dvije tinte iz uzorka  $I_1$  u smjesi etanola (EtOH) i vode u volumnom omjeru 1:1 i smjesi izopropanola (IzoOH) i vode u volumnom omjeru 1:1. Za pripremu tinte s masenim udjelom modificiranih nanočestica od 5 % u otapalu IzoOH : H<sub>2</sub>O (1:1) izvagano je 0,3033 g uzorka  $I_1$  i otopljeno u 7 mL smjese IzoOH : H<sub>2</sub>O.

Za pripremu tinte s masenim udjelom modificiranih nanočestica od 5 % u otapalu EtOH : H<sub>2</sub>O (1:1) izvagano je 0,5177 g uzorka  $I_1$  i otopljeno u 12 mL smjese EtOH : H<sub>2</sub>O.

Pripremljenim tintama izmjereni su spektri, određeni su gustoća, viskoznost i površinska napetost, proveden je test nakapavanja. Prije ispisa tinta IzoOH : H<sub>2</sub>O je stavljena u UZV kupelj na 15 min, nakon čega je centrifugirana 30 min pri 500 rpm. Odvojeno je 2 mL supernatanta te je filtriran kroz filter promjera pora 0,45  $\mu$ m. Ostatak supernatanta  $V = 3$  mL nije filtriran. Tinta EtOH : H<sub>2</sub>O je prije ispisa homogenizirana pomoću ultrazvučne sonde, pri amplitudi 30 % u trajanju od 1 minute.

Tinte su potom ispisane na PET foliji pomoću pisača FUJIFILM Dimatix Materials Printer DMP-2850 (slika 3.12.) i softvera Dimatix Drop Manager. Ispisanim filmovima izmjeren je električni otpor u četiri točke.



**Slika 3.12.** Pisač FUJIFILM Dimatix Materials Printer DMP-2850

Zajednički parametri ispisa svih filmova od tinte I<sub>1</sub> IzoOH : H<sub>2</sub>O su: dimenzije ispisa 2x1 cm, napon na svih 16 mlaznica je 20 V, razmak između kapljica (engl. *Drop spacing*, DS) je 5 DPI (engl. *Drops per Inches*), visina spremnika za tintu je 1 mm, razina „jetting waveform“: 13 %, nagib 2, trajanje: 4,224. Specifični parametri za svaki film dani su u tablici 3-1.

**Tablica 3-1.** Parametri ispisa tinte I<sub>1</sub> IzoOH/H<sub>2</sub>O

| Oznaka filma | Napon na mlaznicama, V | Frekvencija jednog prolaska, Hz | Čišćenje svaki n-ti prolaz | Broj slojeva |
|--------------|------------------------|---------------------------------|----------------------------|--------------|
| A1           | 10                     | 20                              | 3                          | 1            |
| A2           | 10                     | 20                              | 5                          | 2            |
| A3           | 10                     | 20                              | 5                          | 3            |
| A4           | 10                     | 20                              | 5                          | 1            |
| A            | 15                     | 30                              | 3                          | 1            |
| A10          | 15                     | 30                              | 3                          | 10           |

Zajednički parametri ispisa svih filmova od tinte I<sub>1</sub> EtOH/H<sub>2</sub>O su: valna funkcija *Low viscosity*, napon na svim mlaznicama 10-15 V, DS iznosa 10 DPI, visina spremnika za tintu je 1 mm, podtlak

iznosa 10 inča H<sub>2</sub>O, čekanje između ispisa dva sloja 20 s. Specifični parametri za svaki film dani su u tablici 3-2.

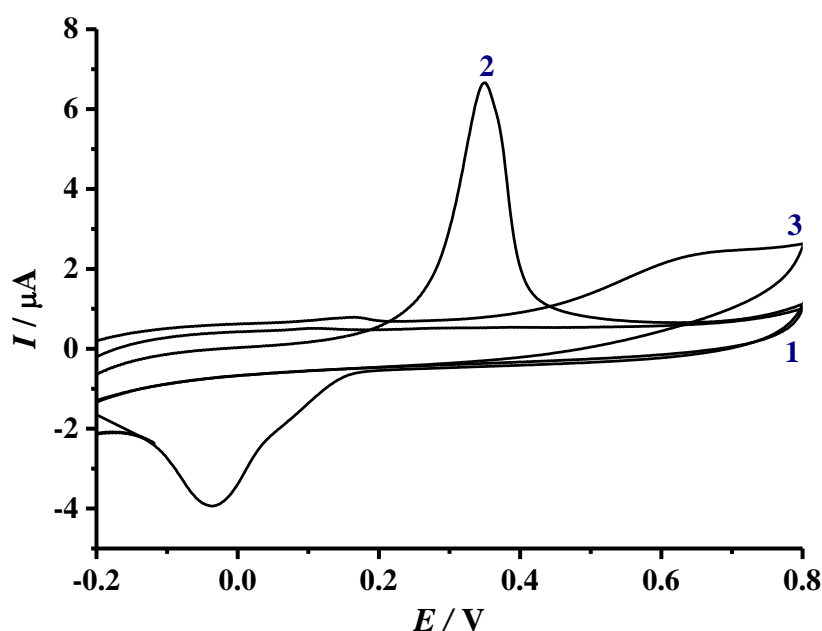
**Tablica 3-2.** Parametri ispisa tinte I<sub>1</sub> EtOH/H<sub>2</sub>O

| <b>Oznaka filma</b> | <b><i>T<sub>c</sub></i>, °C</b> | <b><i>T<sub>p</sub></i>, °C</b> | <b>Frekvencija, kHz</b> | <b>Čišćenje svaki n-ti prolaz</b> | <b>Broj slojeva</b> |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| <b>AI</b>           | 26,5                            | 26,8                            | 10                      | 5                                 | 1                   |
| <b>AII</b>          | 24,4                            | 26,9                            | 10                      | 5                                 | 2                   |
| <b>AIII</b>         | 24,0                            | 26,9                            | 10                      | 5                                 | 3                   |
| <b>AIV</b>          | 24,7                            | 28,3                            | 10                      | 5                                 | 4                   |
| <b>AV</b>           | 24,3                            | 27,4                            | 10                      | 5                                 | 5                   |
| <b>AVB</b>          | 24,3                            | 28,1                            | 10                      | 10                                | 5                   |
| <b>AVC</b>          | 25,3                            | 28,2                            | 10                      | 15                                | 5                   |
| <b>AX</b>           | 24,6                            | 28,6                            | 10                      | 5                                 | 10                  |
| <b>AXC</b>          | 24,7                            | 28,2                            | 10                      | 15                                | 10                  |
| <b>AXD</b>          | 24,7                            | 28,2                            | 5                       | 15                                | 10                  |

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza nanočestica srebra

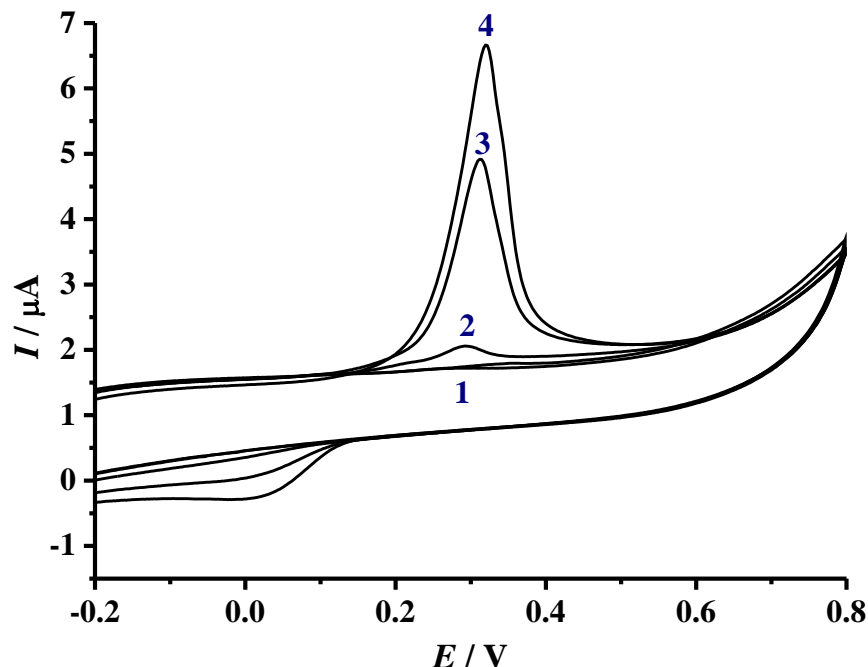
Nanočestice srebra sintetizirane su prema postupku iz poglavlja 3.4. Za praćenje kraja sinteze nanočestica srebra korištena je ciklička voltometrija. Na slici 4.1 prikazani su ciklički voltamogrami disk elektrode od staklastog ugljika u otopini osnovnog elektrolita (Britton - Robinson pufer pH = 10,00), otopini metalnog prekursora ( $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$ ), te otopini hidrazina (0,383 M  $\text{N}_2\text{H}_4$ ).



**Slika 4.1.** Strujni odziv otopine prekursora i reducensa na elektrodi od staklastog ugljika.

Voltamogram označen brojem **1** predstavlja osnovni elektrolit (voltamogram **2** predstavlja oksidacijski val srebra,  $c(\text{Ag}^+) = 50 \mu\text{M}$ ; voltamogram **3** predstavlja odziv hidrazina,  $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 50 \mu\text{M}$ ).

Na slici 4.2. voltamogramima 4 do 2 prikazan je tijek redukcije iona srebra. Val na voltamogramu na približno 0,3 V prisutan je zbog postojanja  $\text{Ag}^+$  iona koji su u kontaktu s negativno nabijenom elektrodom, te se posljedično reduciraju što se očituje kao smanjenje intenziteta strujnog vala.



**Slika 4.2.** Strujni odziv reakcijske smjese pri kraju sinteze nanočestica srebra u BR puferu pH = 10.0. Smanjenje strujnih odziva u reakcijskoj smjesi dodatkom reducensa prikazan je voltamogramima (4-2). Brojem 1 označen je ciklički voltamogram na kraju sinteze.

Kako je kinetika reakcije iznimno brza, a tijekom sinteze je dodana ekvimolarna količina reaktanata, na kraju reakcije dobiven je ciklički voltamogram istog oblika kao odziv elektrode u osnovnom elektrolitu. Što znači da na voltamogramu nema prisutnog strujnog vrha ni srebra ni hidrazina, odnosno da je reakcija potpuna bez ijednog reaktanta u suvišku.

Sintezom je dobiveno 4,8257 g srebrovih nanočestica (PAA-AgNP). Iskorištenje kemijske reakcije je 96,5 %. Dodatno je provedena druga sinteza u kojoj je dobiveno 3,3937 g nanočestica srebra što daje iskorištenje kemijske reakcije od 67,9 %. Manje iskorištenje kemijske reakcije vjerojatno je posljedica previsokog pH za vrijeme pranja i taloženja. Naime, nanočestice srebra su negativno nabijene zbog deprotonirane PAA u bazičnom pH i stoga stabilno dispergirane zbog odbojnih sila koje vladaju među njima. Budući da pH nije bio dovoljno nizak količina protoniranih čestica, tj. onih koje se istalože je bila manja.



## 4.2. Sinteza i karakterizacija amfifilnih nanočestica srebra

Modifikacija površine nanočestica srebra sintetiziranih u prethodnom koraku vršena je kemijskom reakcijom amidacije. Dobivena su tri različita uzorka amfifilnih nanočestica srebra (MPA-PAA-AgNP). Uzorci I<sub>1</sub> i I<sub>2</sub> dobiveni su iz nanočestica sintetiziranih u prvoj sintezi (iskorištenje 96,5 %), a uzorak NS dobiven je iz druge sinteze (iskorištenje 67,9 %). Uzorak I<sub>1</sub> odnosio se na modificirane nanočestice dobivene iz taloga, a I<sub>2</sub> na nanočestice dobivene iz supernatanta. Postupci sinteze su objašnjeni u poglavlju 3.2.

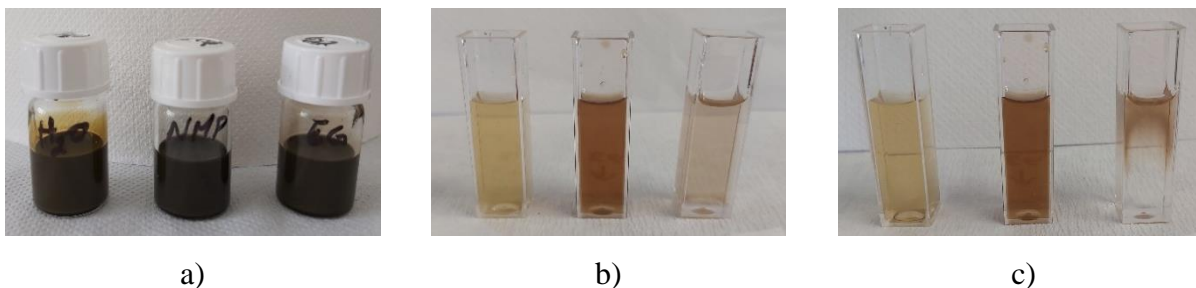
Jasno je bila vidljiva razlika u teksturi nanočestica I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> i NS (slika 4.3. i 3.8. c)). I<sub>1</sub> nanočestice bile su tamnije sivo-crne nijanse i djelovale su sitnije, dok su NS bile svjetlije smeđe boje i krupnije, odnosno imale su tendenciju nakupljanja.



**Slika 4.3.** Izgled amidiranih nanočestica srebra (lijevo I<sub>1</sub> uzorak, desno NS uzorak)

### 4.2.1. Stabilnost suspenzija i utjecaj amidacije na stabilnost

Stabilnost neamidiranih srebrovih nanočestica PAA-AgNP ( $\alpha$  uzorak) provjerena je u tri različita polarna otapala: vodi, NMP-u i etilen glikolu (EG). Suspenzije nanočestica u vodi i EG-u bile su stabilne i nakon 2 sata stajanja, dok su se nanočestice u NMP-u grupirale prema površini (slika 4.4.). Uzorci u kivetama dobiveni su razrjeđivanjem polaznih 5 %-tnih suspenzija u omjeru 6000:1 (suspenzija : otapalo).



**Slika 4.4.** a) Suspenzije neamidiranih nanočestica (maseni udio 5 %) u vodi, NMP-u, EG-u, b) pripadajuće kivete suspenzija u vodi ( $\gamma = 8,4$  ng/mL), EG-u ( $\gamma = 9,3$  ng/mL) i NMP-u ( $\gamma = 8,6$  ng/mL), c) suspenzije nakon 2 h

Nanočestice uzorka I<sub>1</sub> (amidirane) moguće je dispergirati u etanolu, izopropanolu i terpinolu, redom manje polarnim otapalima. Primjećuje se da je najstabilnija suspenzija nanočestica u etanolu gdje je bilo nešto malo taloga ali je otopina homogeno obojana. U izopropanolu bila je vidljiva razlika, odnosno bila su razlučiva dva sloja unutar suspenzije tj. otopina je bila nehomogeno obojana. U suspenziji nanočestica u terpinolu bila je vidljiva još veća razlika između dva sloja i nanočestice su se puno brže taložile (slika 4.5.).



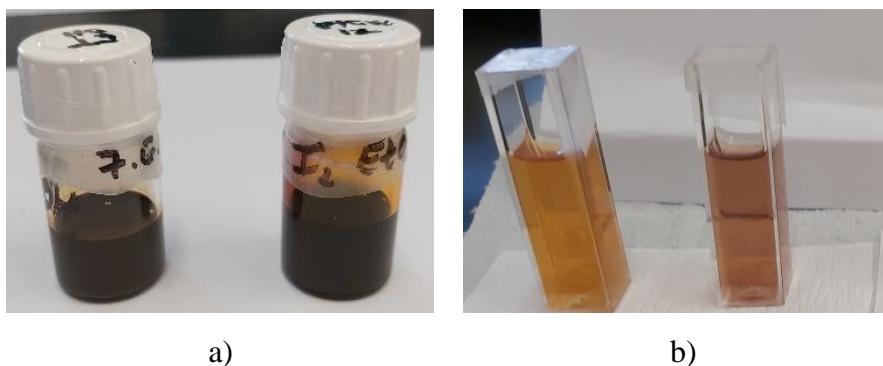
**Slika 4.5.** 5 %-tne suspenzije uzorka I<sub>1</sub> u EtOH, IzoOH i TpOH (s lijeva na desno)

Nakon dva dana stajanja suspenzija EtOH bila je najstabilnija uz malo taloga. Suspenzije IzoOH i TpOH nestabilne su. IzoOH suspenzija imala je talog, ali je bila prisutna boja što znači da je dio nanočestica ostao dispergirani, dok je u TpOH suspenziji došlo je do potpune separacije nanočestica i otapala (slika 4.6.).



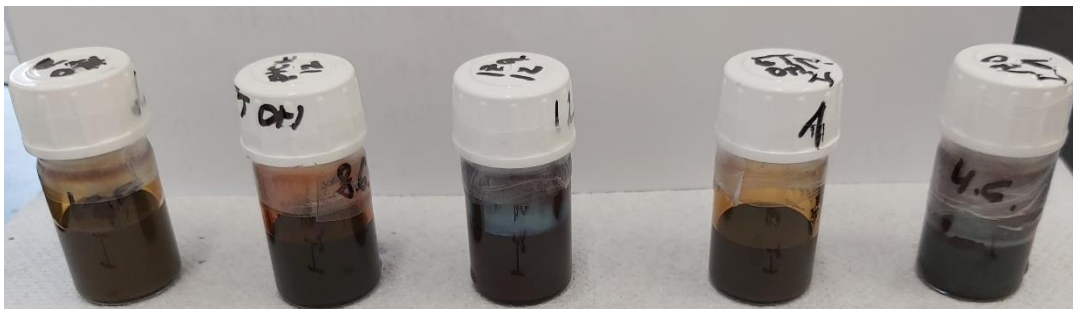
**Slika 4.6.** Izgled suspenzija uzorka I<sub>1</sub> dispergiranog u EtOH, IzoOH i TpOH sa slike 4.5. nakon 48 sati stajanja

Suspenzije uzorka I<sub>2</sub> EtOH i IzoOH bile su stabilne. Boja suspenzije EtOH bila je smeđa, dok je suspenzija IzoOH bila više bakrene boje (slika 4.7.).



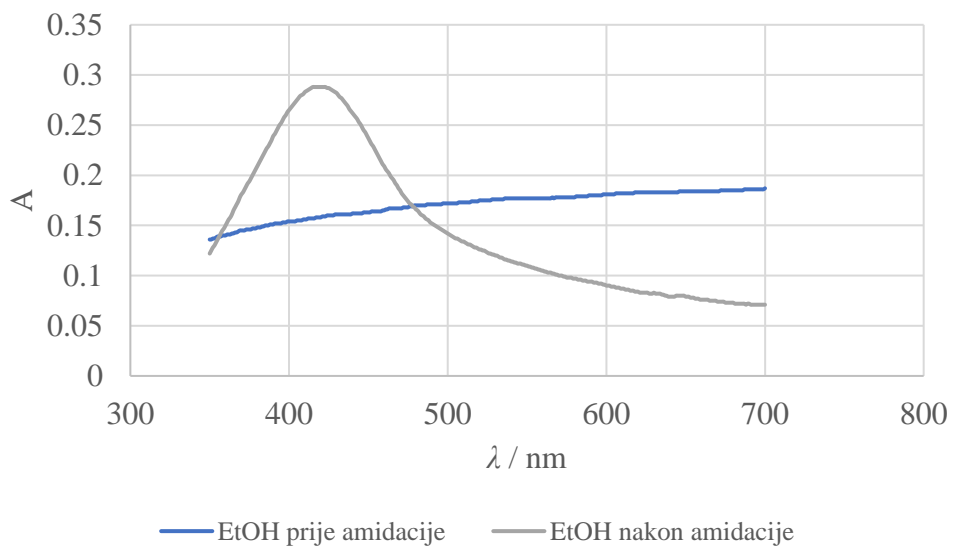
**Slika 4.7.** a) 5 %-tne suspenzije I<sub>2</sub> EtOH i I<sub>2</sub> IzoOH, b) kivete sa suspenzijama EtOH i IzoOH (razrjeđenje 2000:1)

Suspenzije  $\alpha$  (neamidirane nanočestice dispergirane u vodi), I<sub>2</sub> EtOH, I<sub>2</sub> IzoOH, I<sub>1</sub> EtOH, I<sub>1</sub> IzoOH prikazane su zbirno na slici 4.8. Suspenzija  $\alpha$  ima dosta sivog taloga, uz stabilnu smeđu boju. Boja suspenzije I<sub>1</sub> EtOH bila je slična boji suspenzije  $\alpha$  uz nešto manje taloga. Suspenzija I<sub>1</sub> IzoOH imala je malo taloga smeđe boje, boja suspenzije bila je tamnosmeđa. U suspenziji I<sub>2</sub> EtOH bilo je puno više smeđeg taloga od taloga u I<sub>2</sub> IzoOH suspenziji, boja suspenzije bila je bakreno-smeđa. U suspenziji I<sub>2</sub> IzoOH došlo je do pojave metalnog sloja srebra na unutrašnjoj površini staklene posude.



**Slika 4.8.** Suspenzije uzoraka  $\alpha$ ,  $I_1$  i  $I_2$  (maseni udio 5 %), redom slijeva na desno:  $\alpha$  (neamidirane nanočestice u vodi),  $I_2$  EtOH,  $I_2$  IzoOH,  $I_1$ EtOH,  $I_1$  IzoOH

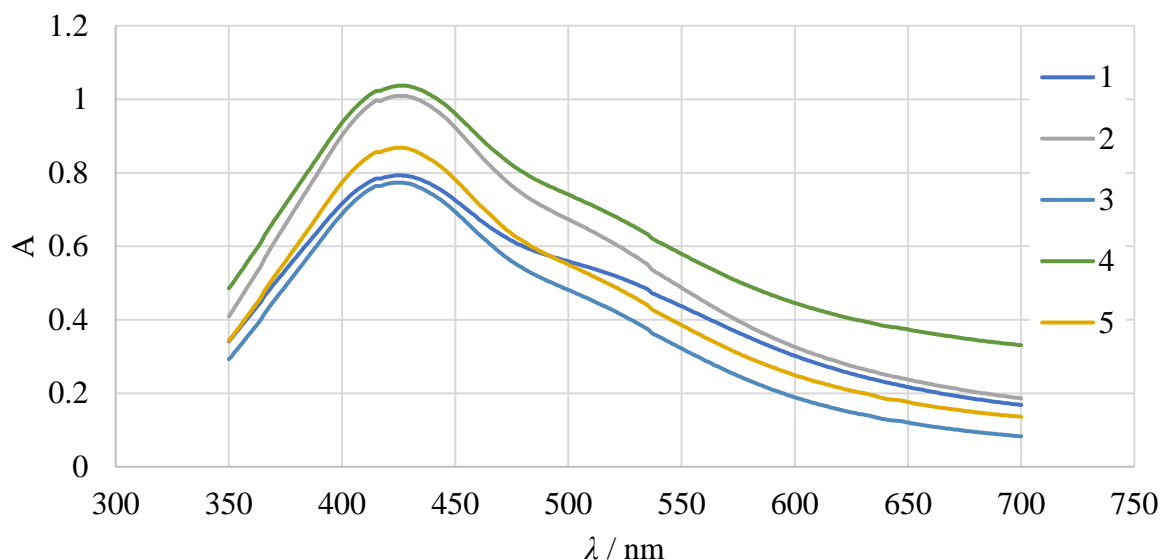
Utjecaj amidacije na stabilnost ispitan je na suspenziji NS uzorka u etanolu na način da su izmjereni apsorpcijski spektri prije i nakon amidacije koji su prikazani na slici 4.9. Prije amidacije na spektru nije vidljiv maksimum karakterističan za nanosrebro, dok je nakon amidacije jasno izražen. Prema tome može se zaključiti da amidacija djeluje povoljno na stabilnost suspenzije nanočestica srebra u etanolu.



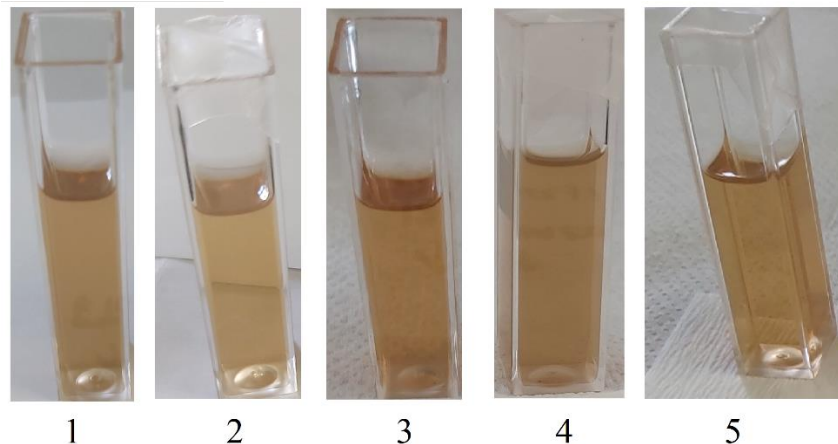
**Slika 4.9.** Usporedba apsorpcijskih spektara NS suspenzija u EtOH prije i nakon amidacije

#### 4.2.2. Utjecaj homogenizacije suspenzija s modificiranim nanočesticama srebra

Utjecaj homogenizacije ispitan je na suspenzijama uzorka I<sub>1</sub> u etanolu, izopropanolu i terpinolu. Ispitana je homogenizacija ultrazvučnom sondom u trajanju od 5 minuta nakon čega je sniman spektar suspenzije. Zatim je opet provedena homogenizacija ultrazvučnom kupelji u trajanju od 45 minuta, te je ponovno sniman spektar. Apsorpcijski spektri za suspenziju u etanolu uz volumno razrjeđenje 1:1000 prikazani su na slici 4.10., a pripadne kivete s uzorcima na slici 4.11. Brojevima su označeni uzorci u različitim trenutcima tijekom ispitivanja utjecaja homogenizacije.



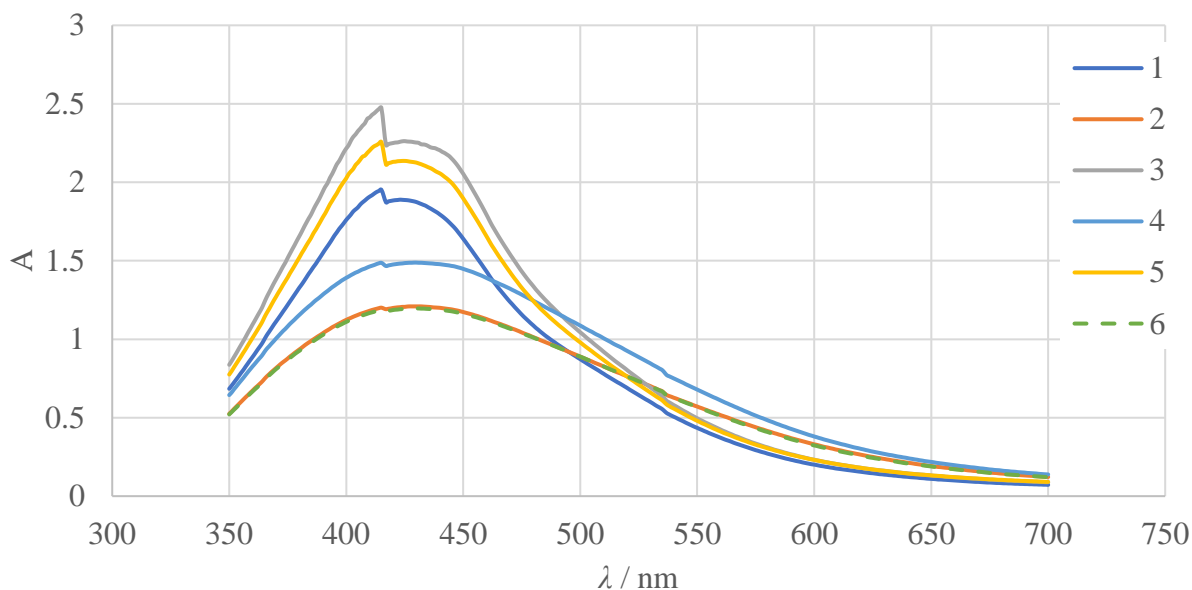
**Slika 4.10.** Apsorpcijski spektri suspenzija uzorka I<sub>1</sub> EtOH razrijeđenih tisuću puta prilikom ispitivanja utjecaja homogenizacije. 1 – uzorak I<sub>1</sub> EtOH prije homogenizacije; 2 – uzorak nakon homogenizacije UZV sondom i nakon dva sata stajanja; 3 – uzorak nakon dva dana stajanja; 4 – uzorak nakon dva dana stajanja i homogenizacije UZV sondom i u UZV kupelji kroz 45 minuta; 5 – uzorak nakon homogenizacije u UZV kupelji kroz 45 minuta.



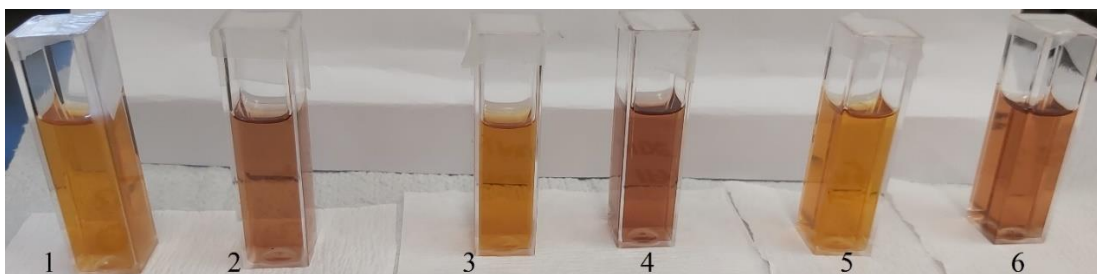
**Slika 4.11.** Kivete sa suspenzijama uzorka  $I_1$  u EtOH čiji su spektri prikazani na slici 4.10.

Na apsorpcijskim spektrima prikazanim slikom 4.10. uočava se maksimum oko 425 nm što je karakteristično za nanočestice srebra prosječne veličine zrna 10 nm [2, 3]. Također je vidljivo proširenje odnosno „rame“ spektra u rasponu valnih duljina od 500 do 525 nm, što ukazuje na postojanje aglomerata u pripremljenim suspenzijama [15]. Najviše vrijednosti intenziteta izmjerene su nakon homogenizacije ultrazvučnom sondom, što ukazuje na bolju dispergiranost nanočestica u suspenziji. Uzorak nakon homogenizacije UZV sondom stajao je dva sata prije mjerenja spektra što nije značajno utjecalo na izmjereni intenzitet.

Utjecaj homogenizacije za uzorak  $I_2$  ispitan je za suspenzije u etanolu i izopropanolu. Za mjerenje spektara korištene su suspenzije pripravljene u volumnom omjeru 1:2000. Pripadni apsorpcijski spektri prikazani su na slici 4.12., a odgovarajuće kivete s uzorcima suspenzija na slici 4.13. Brojevima su označeni uzorci u različitim trenucima tijekom ispitivanja utjecaja homogenizacije.



**Slika 4.12.** Apsorpcijski spektri suspenzija uzorka  $I_2$  EtOH i IzoOH razrijeđenih 2000 puta prilikom ispitivanja utjecaja homogenizacije. 1 – uzorak  $I_2$  u EtOH prije homogenizacije; 2 – uzorak  $I_2$  u IzoOH prije homogenizacije; 3 – uzorak  $I_2$  u EtOH nakon homogenizacije UZV sondom; 4 – uzorak  $I_2$  u IzoOH nakon homogenizacije UZV sondom; 5 – uzorak  $I_2$  u EtOH nakon homogenizacije u UZV kupelji kroz 45 minuta; 6 – uzorak  $I_2$  u IzoOH nakon homogenizacije u UZV kupelji kroz 45 minuta.

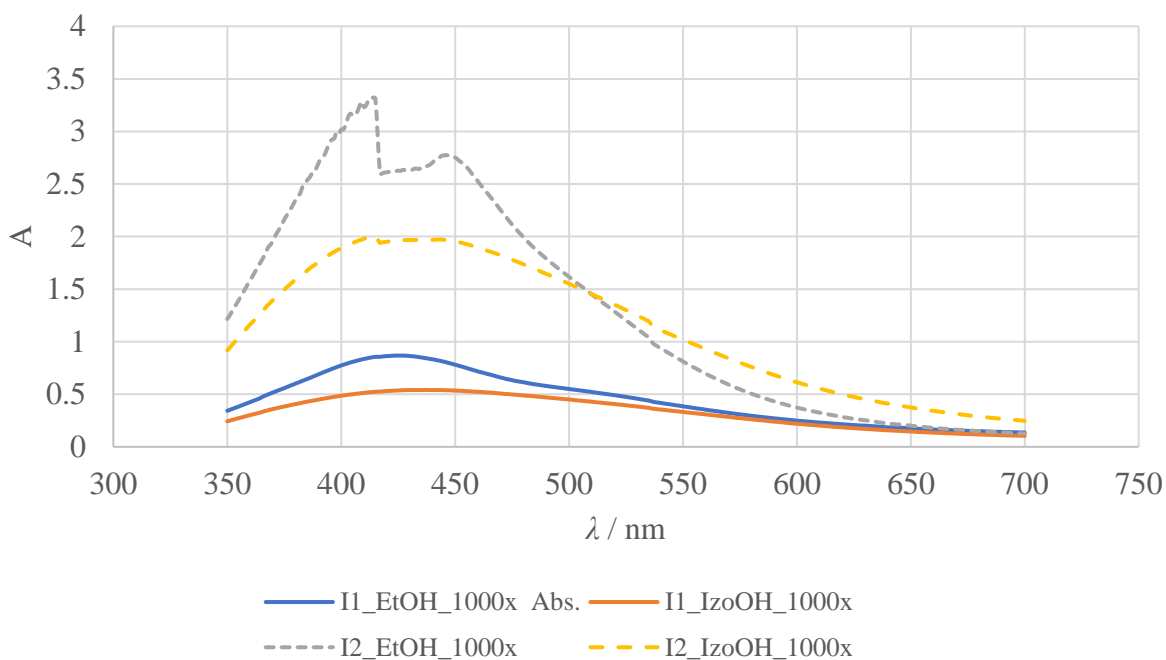


**Slika 4.13.** Kivete sa suspenzijama uzorka  $I_2$  čiji su spektri prikazani na slici 4.12.

Na spektrima se uočava da homogenizacija UZV sondom rezultira većim izmjerenim intenzitetima spektra u odnosu na intenzitete nakon homogenizacije u UZV kupelji. Veće vrijednosti intenziteta dobivene su za suspenzije u etanolu. U izopropanolu je primjetan širi apsorpcijski maksimum i crvenija boja uzroka u kivetu. Sve navedeno upućuje da su u izopropanolu MPA-PAA-AgNP sklonije agregaciji u veće čestice (uz veću raspodjelu veličina čestica), te samim time i manje stabilne. Uočava se nagli skok u intenzitetu na približno 415 nm neovisno o korištenom otapalu.

U slučaju uzorka I<sub>1</sub> isto je prisutan skok, samo što je on znatno manji. Sumnja se da je to posljedica zaostatka otapala ili neke tvari koja je korištena prilikom sinteze nanočestica.

Uspoređen je utjecaj otapala na intenzitet za čestice I<sub>1</sub> i I<sub>2</sub> uz ista razrjeđenja suspenzija nakon homogenizacije kroz 45 minuta u ultrazvučnoj kupelji. Utjecaj na apsorpcijski spektar suspenzija prikazan je na slici 4.14., a pripadne kivete s uzorcima na slici 4.15. Etanol kao otapalo daje suspenzije bolje dispergiranošću čestica (veći intenziteti spektra) za oba uzorka I<sub>1</sub> i I<sub>2</sub>. Relativno veće vrijednosti intenziteta karakteriziraju suspenzije sa uzorcima I<sub>2</sub> što se može vidjeti po tamnijoj boji na slici 4.15.



**Slika 4.14.** Usporedba apsorpcijskih spektara uzoraka I<sub>1</sub> i I<sub>2</sub> u EtOH i IzoOH u razrjeđenju 1:1000

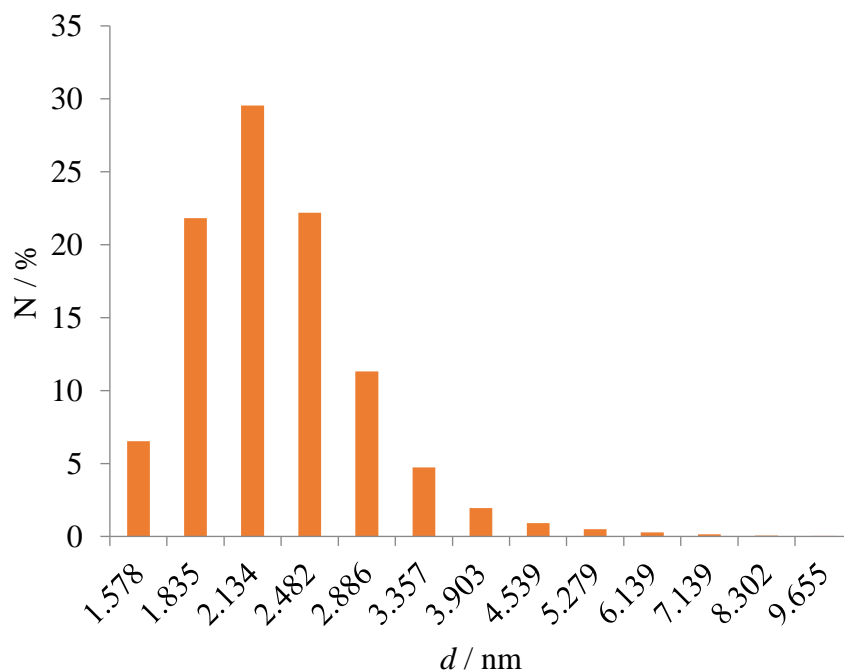


**Slika 4.15.** Kivete sa uzorcima čiji su spektri prikazani na slici 4.14., redom slijeva suspenzija I<sub>1</sub> i I<sub>2</sub> u EtOH, potom desno suspenzija I<sub>1</sub> i I<sub>2</sub> u IzoOH



### 4.3. Analiza veličine i raspodjele čestica i elektrokinetičkog potencijala

Veličina i raspodjela priređenih srebrnih nanočestica određena je metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti. Određena je raspodjela prije i nakon amidiranja u vodi, te nakon amidiranja u 1:1 voda : etanol mediju (koji je korišten u formulaciji vodljivih tinti, poglavlje 4.6.). Također je određen i elektrokinetički (zeta) potencijal, kao mjera stabilnosti suspenzija (tablica 4-1.). Iz histograma neamidiranih nanočestica srebra dispergiranih u vodi na slici 4.16. vidi se raspodjela veličina čestica u rasponu od 1,578 nm do 9,655 nm. Najviše je prisutnih čestica veličine 1,8 nm do 2,5 nm, što je u skladu s prethodnim sintezama ove vrste iz literature [8]. Vrijednost zeta potencijala je po apsolutnoj vrijednosti najveća od svih mjerenih uzoraka i iznosi  $-41,25$  mV. Negativna vrijednost elektrokinetičkog potencijala upućuje na to da je površina nanočestica negativno nabijena, a apsolutna vrijednost zeta potencijala veća od 25 mV ukazuje na visoki stupanj stabilnosti disperzije nanočestica.

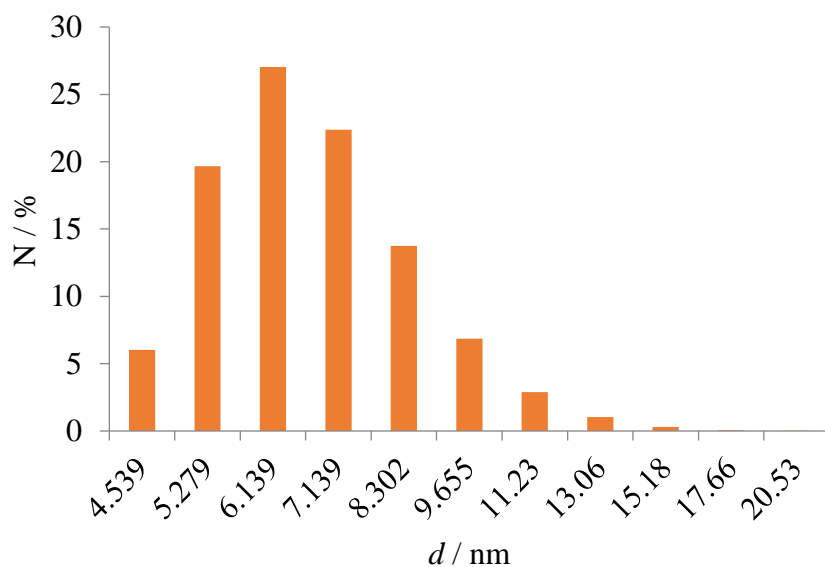


**Slika 4.16.** Histogram raspodjele veličina čestica za uzorak formulacije neamidiranih PAA-AgNP u H<sub>2</sub>O ( $\alpha$ )

**Tablica 4-1.** Vrijednosti zeta potencijala ( $\zeta$ ) amidiranih i neamidiranih suspenzija u vodi, te tinte formulacije EtOH/H<sub>2</sub>O u omjeru 50:50

| Vrsta uzorka   | Zeta potencijal ( $\zeta$ ), mV |
|--|---------------------------------|
| Neamidirane PAA-AgNP u H <sub>2</sub> O                              | -41,25                          |
| Amidirane PAA-AgNP u H <sub>2</sub> O                                | -37,64                          |
| Amidirane PAA-AgNP u H <sub>2</sub> O/EtOH mediju (tinta)            | -32,19                          |
| Amidirane PAA-AgNP u H <sub>2</sub> O/EtOH mediju (tinta)(nakon UZV) | -28,34                          |

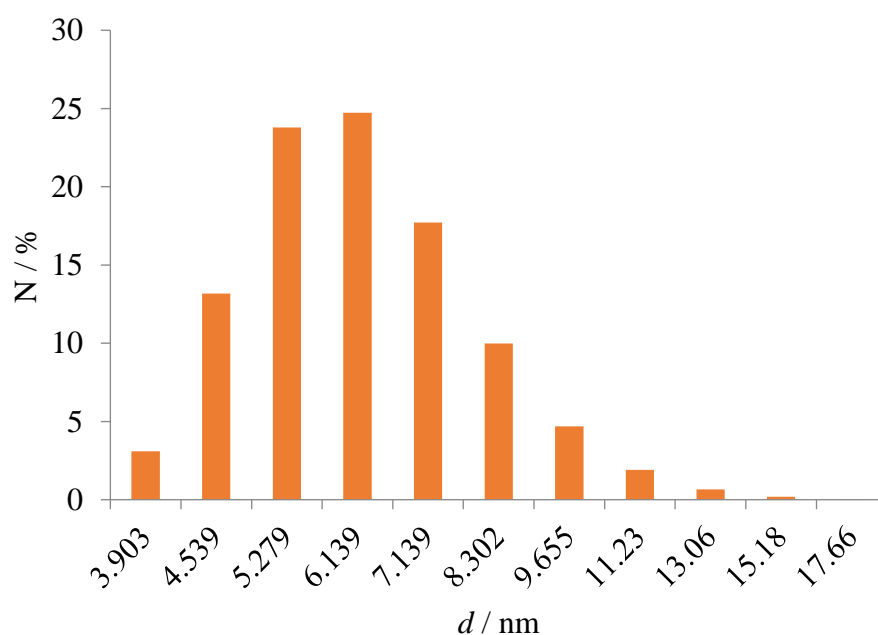
Na slici 4.17. prikazan je histogram raspodjele veličina čestica za uzorak formulacije amidiranih nanočestica. Vidljivo je da su nanočestice srebra nakon amidacije veće (od 4,539 nm do 20,53 nm) u odnosu na neamidirani uzorak, što je posljedica vezanja morfolino-skupine na primarni stabilizator (poli(akrilnu kiselinu)). Isti efekt amidacije zabilježen je u radu [12]. Vrijednost zeta potencijala je nešto manja (-37,64 mV), ali još uvijek veća po apsolutnoj vrijednosti od 25 mV. Iz ovoga možemo zaključiti da amidacija bitno ne utječe na narušavanje stabilnosti vodene suspenzije nanočestica srebra.



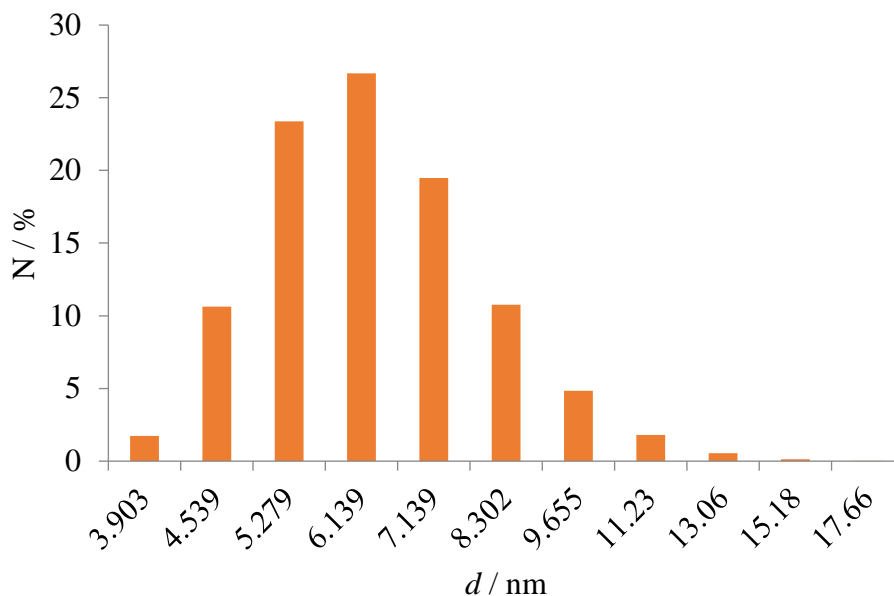
**Slika 4.17.** Histogram raspodjele veličina čestica za uzorak formulacije amidiranih PAA-AgNP u H<sub>2</sub>O

Veličina čestica u tinti pripremljenoj od amidiranih nanočestica srebra u smjesi vode i etanola u volumnom omjeru 50:50 kreće se u rasponu od 3,903 nm do 17,66 nm (slika 4.18.). Veličina čestica i vrijednost zeta potencijala ( $-32,19$  mV) u tinti je nešto manja nego u suspenziji u vodi. Primjenom ultrazvučne sonde za homogenizaciju tinte uočava se blagi porast veličine čestica uz smanjenje (slika 4.19.) apsolutne vrijednosti zeta potencijala (tablica 4-1.).

Zaključno, etanol kao organska molekula nema značajan utjecaj na veličinu čestica u odnosu na čisti vodeni medij i ne narušava stabilnost suspenzije što je vidljivo iz zeta potencijala. U svim uzorcima veličina čestica je bila manja od nužnih 50 nm za ispis tintnim pisačem [19].



**Slika 4.18.** Histogram raspodjele veličina čestica za uzorak formulacije amidiranih PAA-AgNP u H<sub>2</sub>O/EtOH mediju



**Slika 4.19.** Histogram raspodjele veličina čestica za uzorak formulacije amidiranih PAA-AgNP u H<sub>2</sub>O/EtOH mediju, snimano nakon homogenizacije ultrazvučnom sondom u trajanju od 1 min

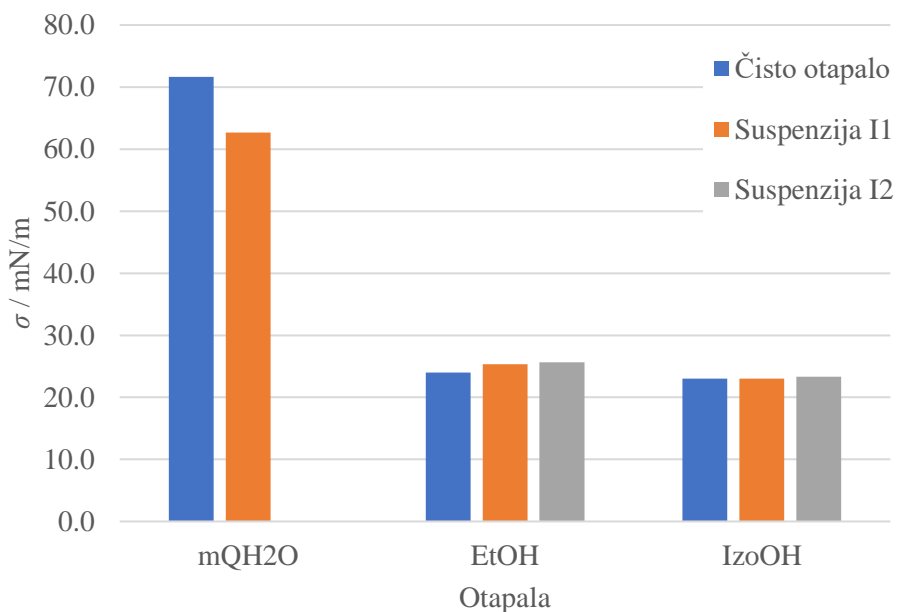
#### 4.4. Određivanje gustoće, viskoznosti i površinske napetosti

Određene su gustoća, viskoznost i površinska napetost suspenzija ( $w = 5\%$ ) I<sub>1</sub> u vodi, etanolu i izopropanolu, te I<sub>2</sub> u etanolu i izopropanolu. Gustoća je izračunata iz izvagane mase suspenzije i poznatog volumena, a izmjerene su površinska napetost i viskoznost čije su vrijednosti prikazane u tablici 4-4. i grafički uspoređene na slikama 4.20. i 4.21. Za usporedbu, također su izmjerena ista svojstva čistih otapala koja su prikazana u tablicama 4-2. i 4-3.

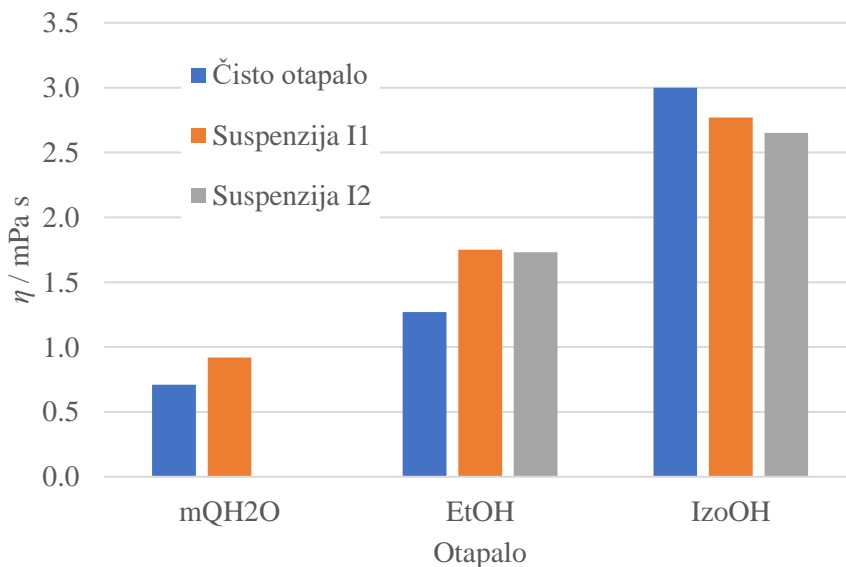
Može se vidjeti da za uzorke I<sub>1</sub> i I<sub>2</sub> razlika u iznosima površinske napetosti i viskoznosti nije značajna u odnosu na otapalo u kojem su dispergirane nanočestice. U odnosu na čisto otapalo, površinske napetosti suspenzija svih uzoraka ne odstupaju značajno od površinske napetosti čistih otapala. Prema tome, može se zaključiti da otapalo dominantno definira površinsku napetost suspenzije. Jedan od mogućih razloga tome je mali maseni udio nanočestica u suspenziji (5%). Relativno manji iznosi površinske napetosti suspenzija u odnosu na slobodnu površinsku energiju susstrata (PET 42 mN/m [20] i staklo 83,4 mN/m; [21]) potvrđuju mogućnost dobrog razlijevanja i prijanjanja suspenzija na podlogu.

Viskoznost suspenzija u etanolu je malo veća u odnosu na viskoznost čistog otapala i viskoznosti suspenzija se međusobno vrlo malo razlikuju. U slučaju izopropanola viskoznost suspenzija je malo manja.

Gustoće svih suspenzija u etanolu i izopropanolu su usporedive bez većih odstupanja, osim za uzorak I<sub>1</sub> dispergirani u vodi.



**Slika 4.20.** Površinske napetosti čistih otapala i suspenzija I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> (w = 5 %)



**Slika 4.21.** Viskoznosti čistih otapala i suspenzija I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> (w = 5 %)

**Tablica 4-2.** Površinske napetosti čistih otapala

| Otapalo                 | $\sigma_1$ , mN/m | $\sigma_2$ , mN/m | $\sigma_3$ , mN/m | $\sigma_{sr.}$ , mN/m |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|
| <b>mQH<sub>2</sub>O</b> | 71                | 72                | 72                | 71,7                  |
| <b>EG</b>               | 50                | 50                | 50                | 50,0                  |
| <b>EtOH</b>             | 24                | 24                | 24                | 24,0                  |
| <b>IzoOH</b>            | 23                | 23                | 23                | 23,0                  |
| <b>TpOH</b>             | 34                | 33                | 34                | 33,7                  |
| <b>NMP</b>              | 43                | 42                | 43                | 42,7                  |

**Tablica 4-3.** Viskoznosti čistih otapala

| Otapalo                 | $t_1$ , s | $t_2$ , s | $t_3$ , s | $t_{sr.}$ , s | $\eta$ , mPa s |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|----------------|
| <b>mQH<sub>2</sub>O</b> | 32,40     | 32,38     | 32,71     | 32,50         | 0,71           |
| <b>EG</b>               | 498,66    | 496,90    | 483,25    | 492,94        | 18,57          |
| <b>EtOH</b>             | 47,24     | 47,21     | 46,68     | 47,04         | 1,27           |
| <b>IzoOH</b>            | 91,16     | 91,86     | 91,80     | 91,61         | 3,00           |
| <b>TpOH</b>             | 1413,10   | 1338,84   | 1355,58   | 1369,17       | 52,57          |
| <b>NMP</b>              | 56,75     | 55,61     | 55,56     | 55,97         | 1,62           |

**Tablica 4-4.** Gustoće, viskoznosti i površinske napetosti suspenzija

| Suspenzija                          | $\rho$ , g/cm <sup>3</sup> | $\eta$ , mPa s | $\sigma$ , mN/m |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------|-----------------|
| <b>I<sub>1</sub> H<sub>2</sub>O</b> | 1,0550                     | 0,9200         | 62,67           |
| <b>I<sub>1</sub> EtOH</b>           | 0,7830                     | 1,7500         | 25,33           |
| <b>I<sub>1</sub> IzoOH</b>          | 0,7340                     | 2,7700         | 23,00           |
| <b>I<sub>2</sub> EtOH</b>           | 0,8160                     | 1,7300         | 25,67           |
| <b>I<sub>2</sub> IzoOH</b>          | 0,7960                     | 2,6500         | 23,33           |

#### 4.5. Nanošenje na podlogu i karakterizacija električnih svojstava

Test nanošenja suspenzija na podlogu proveden je da bi se ispitali adhezija i razlijevanje, odnosno kompatibilnost suspenzija i podloge od interesa prije izrade i ispisa same tinte.

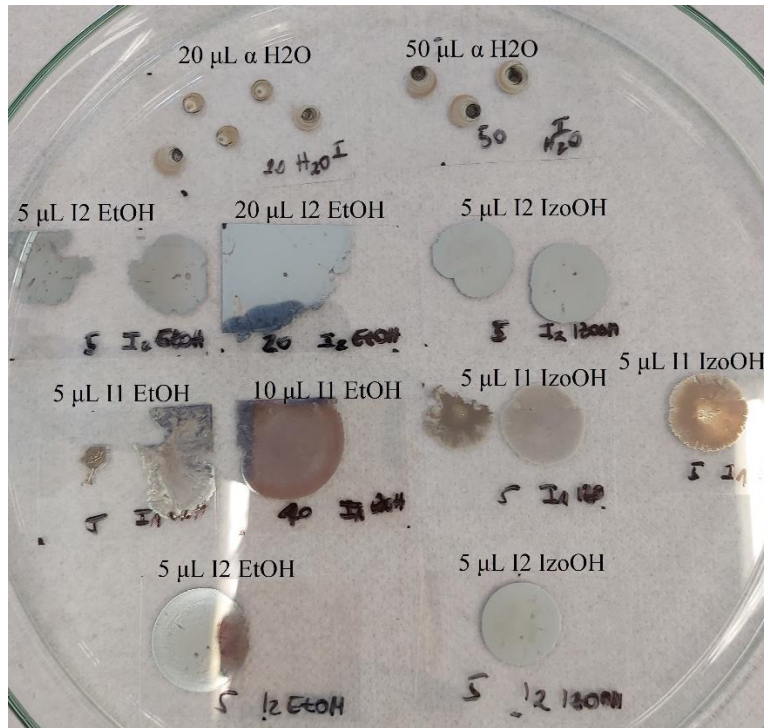
Na PET podlogu nanošeni su različiti volumeni suspenzija kako bi se dobio film optimalnog promjera cca 2 cm. Prianjanje i razlijevanje nije bilo isto za sve suspenzije zato su volumeni bili različiti. To se posebno odnosi na suspenzije u vodi, što dokazuju i izmjerene površinske napetosti

(tablica 4-4.). Uz svaki uzorak na slikama 4.22. i 4.23. je istaknut nanesei volumen u  $\mu\text{L}$ . Pronađen je optimalni volumen od  $5 \mu\text{L}$ , pa je dalje nanošen taj volumen na staklo.

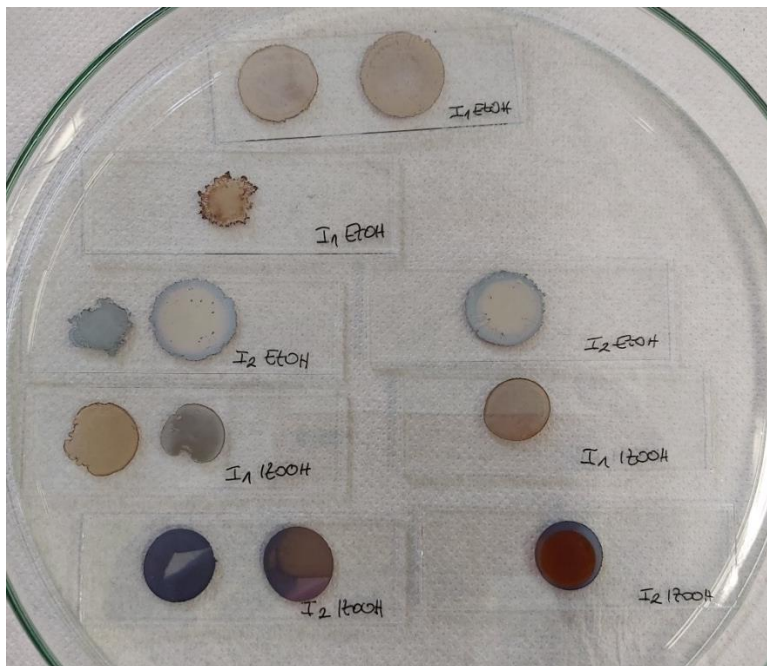
Sve suspenzije u čistom etanolu i izopropanolu razlijevale su se na PET supstratu i na staklu. Suspenzije uzoraka  $I_1$  i  $I_2$  bile su stabilne i homogene nakon razlijevanja i sušenja na  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 30 minuta za PET, te  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 30 minuta za staklo (slike 4.22.-4.25.).



**Slika 4.22.** Suspenzije  $\alpha \text{H}_2\text{O}$ ,  $I_1 \text{EtOH}$ ,  $I_1 \text{IzoOH}$ ,  $I_2 \text{EtOH}$  i  $I_2 \text{IzoOH}$  nanese na PET podlogu (prije sušenja)

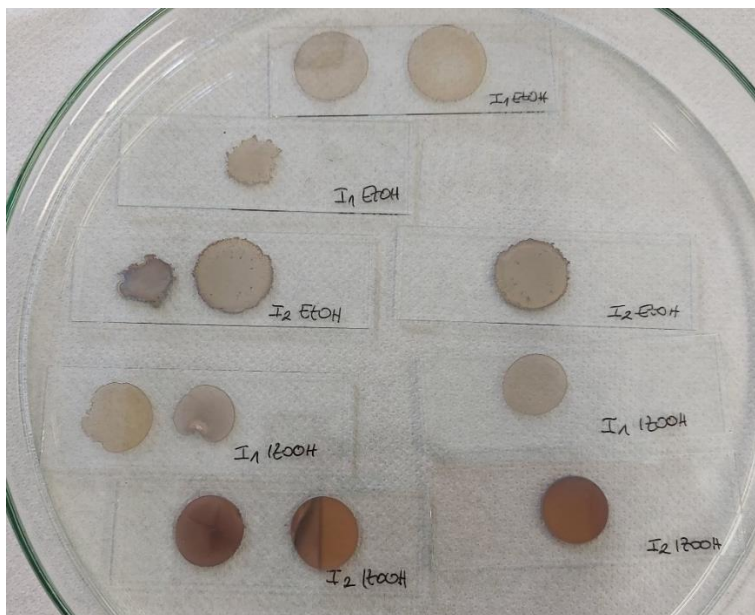


**Slika 4.23.** Suspenzije  $\alpha$  H<sub>2</sub>O, I<sub>1</sub> EtOH, I<sub>1</sub> IzoOH, I<sub>2</sub> EtOH i I<sub>2</sub> IzoOH nanese na PET podlogu (nakon sušenja)



**Slika 4.24.** Suspenzije I<sub>1</sub> EtOH, I<sub>1</sub> IzoOH, I<sub>2</sub> EtOH i I<sub>2</sub> IzoOH ( $V = 5\mu\text{L}$ ) nanese na staklo (prije sušenja)





**Slika 4.25.** Suspenzije I<sub>1</sub> EtOH, I<sub>1</sub> IzoOH, I<sub>2</sub> EtOH i I<sub>2</sub> IzoOH (V=5 $\mu$ L) nanese na staklo (nakon sušenja)

Mjeren je površinski otpor u četiri točke svim filmovima suspenzija na PET-u (tablica 4-5.). Prilikom prvog mjerenja otpor je izmjeren jedino za filmove I<sub>1</sub> EtOH i I<sub>1</sub> IzoOH. Filmovi su potom ispolirani filter papirom nakon čega je otpor izmjeren na svim filmovima. Napravljeno je mjerenje i na suspenziji  $\alpha$  uzorka (neamidirane čestice) u vodi za dva različita volumena. U oba slučaja filmovi su bili vodljivi s tim da je otpor za film dobiven razlijevanjem 50  $\mu$ L suspenzije za red veličine manji od filma dobivenog razlijevanjem 5  $\mu$ L suspenzije. Najmanji površinski otpor izmjeren je za film I<sub>1</sub> EtOH, dok je drugi po redu film I<sub>1</sub> IzoOH. Valja napomenuti da je samo mjerenje površinskog otpora bilo teško izvedivo zbog nejednolike debljine filma, postojanja pukotina na filmu, te zbog relativno male veličine nekih filmova. Zbog toga su standardne devijacije nekih mjerenja velike. Vidi se da su filmovi od I<sub>1</sub> uzorka imali manji površinski otpor u odnosu na filmove dobivene iz I<sub>2</sub> uzorka. Svi filmovi od amidiranih čestica imaju manji površinski otpor u odnosu na filmove iz neamidiranih čestica. U slučaju uzorka I<sub>1</sub> površinski otpor filmova je za dva reda veličine manji u odnosu na  $\alpha$  uzorak, dok je u slučaju uzorka I<sub>2</sub> površinski otpor manji za jedan red veličine. Na temelju rezultata mjerenja površinskog otpora odlučeno je da će se vodljive tinte pripremiti iz uzorka I<sub>1</sub>.

Od filmova na staklu vodio je jedino I<sub>1</sub> IzoOH film (tablica 4-6.). Izmjerena vrijednost površinskog otpora je usporediva s filmom I<sub>1</sub> EtOH na PET-u, a za red veličine je manja od površinskog otpora filma I<sub>1</sub> IzoOH na PET-u. Ostali filmovi nisu vodili ni nakon poliranja, posljedično zbog skidanja s podloge.

**Tablica 4-5.** Izmjereni površinski otpori filmova na PET-u

| Suspenzija           | V <sub>suspenzije</sub> ,<br>μl | R <sub>1</sub> , kΩ/sq | R <sub>2</sub> , kΩ/sq | R <sub>3</sub> , kΩ/sq | R <sub>sr.</sub> , kΩ/sq | stdev,<br>kΩ/sq |
|----------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------|
| α H <sub>2</sub> O   | 50                              | 0,1032                 | 0,0984                 | 0,1045                 | 0,1020                   | 0,0032          |
| α H <sub>2</sub> O   | 5                               | 1,8931                 | 2,0881                 | 1,9682                 | 1,9831                   | 0,0984          |
| I <sub>1</sub> EtOH  | 5                               | 0,0029                 | 0,0024                 | 0,0145                 | 0,0066                   | 0,0068          |
| I <sub>1</sub> IzoOH | 5                               | 0,0267                 | 0,0911                 | 0,1050                 | 0,0743                   | 0,0418          |
| I <sub>2</sub> EtOH  | 5                               | 159,8400               | 120,6200               | 473,7500               | 251,4033                 | 193,5538        |
| I <sub>2</sub> IzoOH | 5                               | 4,9097                 | 13,2390                | 13,1680                | 10,4389                  | 4,7886          |

**Tablica 4-6.** Izmjereni površinski otpori filmova na staklu

| Suspenzija           | V <sub>suspenzije</sub> ,<br>μl | R <sub>1</sub> , kΩ/sq | R <sub>2</sub> , kΩ/sq | R <sub>3</sub> , kΩ/sq | R <sub>sr.</sub> , kΩ/sq | stdev,<br>kΩ/sq |
|----------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------|
| I <sub>1</sub> EtOH  | 5                               | -                      | -                      | -                      | -                        | -               |
| I <sub>1</sub> IzoOH | 5                               | 0,0048                 | 0,0000                 | 0,0053                 | 0,0034                   | 0,0029          |
| I <sub>2</sub> EtOH  | 5                               | -                      | -                      | -                      | -                        | -               |
| I <sub>2</sub> IzoOH | 5                               | -                      | -                      | -                      | -                        | -               |

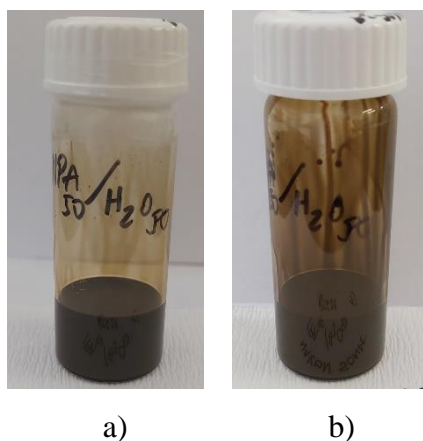
## 4.6. Priprema vodljive tinte za *inkjet* ispis

Pripremljene su dvije tinte iz uzorka I<sub>1</sub> u smjesi izopropanola i vode (50:50), te u smjesi etanola i vode (50:50). Tintama su određena spektralna, reološka i električna svojstva.

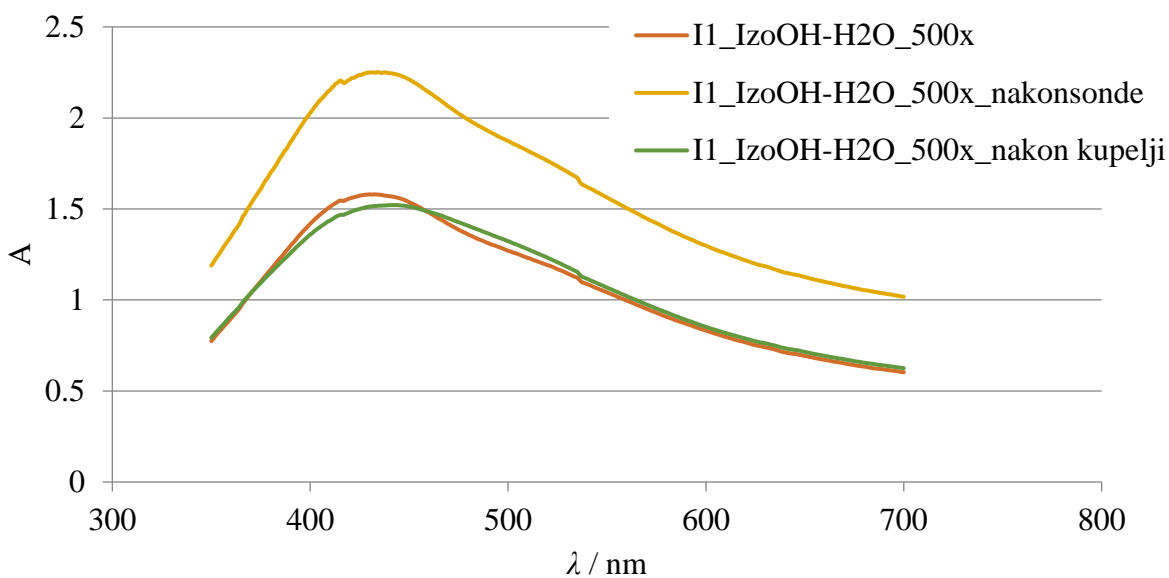
### 4.6.1. Tinta pripremljena iz uzorka I<sub>1</sub> u smjesi izopropanola i vode

Pripremljena tinta iz uzorka I<sub>1</sub> dispergiranog u izopropanolu i vodi (1:1) bila je smeđe boje (slika 4.26.). Određena su joj spektralna svojstva za razrjeđenje 500 : 1 prije i nakon homogenizacije (slika 4.27.). Homogenizacija ima za posljedicu veće intenzitete spektra kao i u prethodnim slučajevima. Uočava se karakterističan maksimum nanosrebra oko 430 nm, skok oko 414 nm, te

rame oko 520 nm. Nakon homogenizacije UZV sondom povećanje intenziteta je najveće, dok nakon homogenizacije pomoću UZV kupelji nema promjene intenziteta.



**Slika 4.26.** a) Tinta iz uzorka I<sub>1</sub> sastava IzoOH/H<sub>2</sub>O (50:50) prije homogenizacije, b) nakon homogenizacije



**Slika 4.27.** Spektralna svojstva tinte I<sub>1</sub> IzoOH/H<sub>2</sub>O prije i nakon homogenizacije

Na slici 4.28. prikazane su kivete s tintom I<sub>1</sub> IzoOH/H<sub>2</sub>O razrijeđenom 500x redom s lijeva na desno: prije homogenizacije, nakon homogenizacije s ultrazvučnom sondom i nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji kroz 45 minuta. Što se tiče stabilnosti nakon stajanja četiri dana u kivetama došlo je do pada intenziteta boje zbog taloženja nanočestica (slika 4.28. b)).



a)



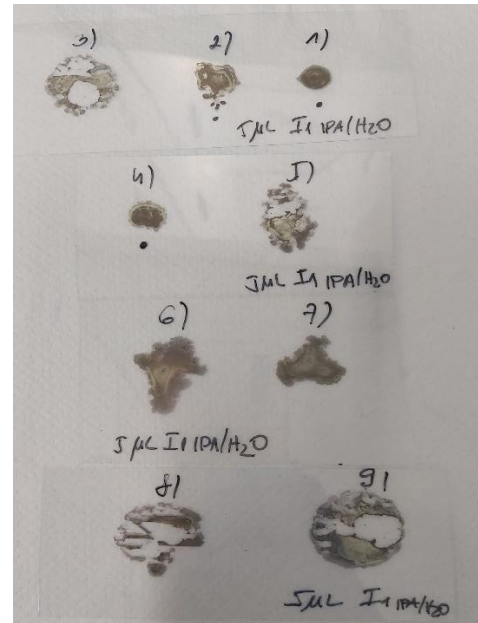
b)

**Slika 4.28.** a) Kivete s tintom I<sub>1</sub> IzoOH/H<sub>2</sub>O razrijeđenom u omjeru 500:1 nakon snimanja spektra, b) kivete s tintom razrijeđenom u omjeru 500:1 nakon 4 dana stajanja

Tinta je nanescna na PET radi provjere prijanjanja i mjerenja otpora filma. Prije sušenja tinta se razlijevala po podlozi i nije dobro prijanjala. To se može vidjeti na slici 4.29. po izgledu filmova, odnosno postojanju područja nepovezanosti filmova, nepravilnosti oblika filma i nehomogenosti boje. Jedan od razloga tome je dodavanje vode u tintu koja povećava površinsku napetost u odnosu na suspenziju u kojoj je bio čisti alkohol (slika 4.23.).



a)



b)

**Slika 4.29.** Filmovi dobiveni nanošenjem tinte I<sub>1</sub> IzoOH/H<sub>2</sub>O na PET: a) prije sušenja, b) nakon sušenja

Izračunata gustoća tinte je unutar preporuka za gustoću tinte za *inkjet* ispis od 1 g/cm<sup>3</sup> iz literature [22]. Površinska napetost tinte malo je veća od površinske napetosti suspenzija u čistom

izopropanolu vjerojatno zbog dodatka vode. Viskoznost tinte veća je od suspenzija u čistom izopropanolu i od samog otapala. Vrijednosti viskoznosti i površinske napetosti (tablica 4-7.) su u skladu s primjerima iz literature [3].

**Tablica 4-7.** Gustoća, viskoznost i površinska napetost tinte I<sub>1</sub> IzoOH/H<sub>2</sub>O

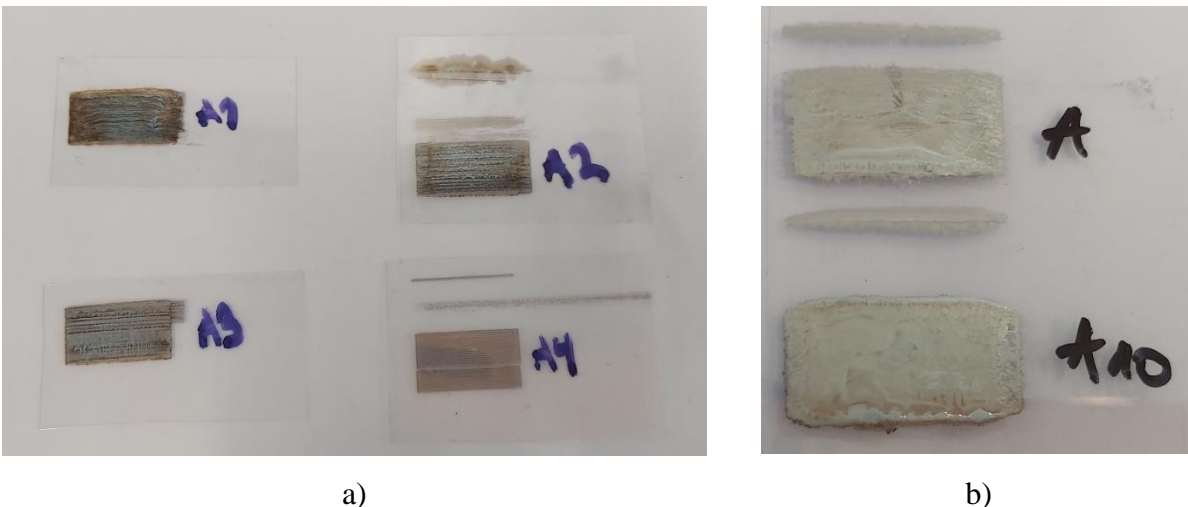
| Tinta                                 | $\rho$ , g/cm <sup>3</sup> | $\eta$ , mPa s | $\sigma$ , mN/m |
|---------------------------------------|----------------------------|----------------|-----------------|
| I <sub>1</sub> IzoOH/H <sub>2</sub> O | 0,8835                     | 3,4209         | 27              |

Izmjerene vrijednosti otpora prikazane su u tablici 4-8. Prikazani su samo oni filmovi za koje je bilo moguće izmjeriti otpor. Oznaka filma odgovara broju uz film na slici 4.30. b). Izmjerene vrijednosti ovih filmova su veće od vrijednosti otpora filmova dobivenih iz suspenzija u čistom izopropanolu. Mogući razlog toga je loše razlijevanje i prijanjanje tinte na supstrat u ovom eksperimentu.

**Tablica 4-8.** Otpori filmova dobivenih nakapavanjem na PET

| Oznaka filma | $R_1$ , k $\Omega$ /sq | $R_2$ , k $\Omega$ /sq | $R_3$ , k $\Omega$ /sq | $R_{sr.}$ , k $\Omega$ /sq | stdev, k $\Omega$ /sq |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1            | 8,3328                 | 273,1600               | 4670,2000              | 1650,5643                  | 2618,4315             |
| 2            | 6,0579                 | 4,5279                 | 6,8570                 | 5,8143                     | 1,1835                |
| 4            | 94,6280                | 16,5920                | 109,1700               | 73,4633                    | 49,7858               |

Izgled ispisanih filmova prikazan je na slici 4.30. Svaki film ispisan je s drugačijim postavkama ispisa koje su opisane u poglavlju 3.12. Nakon sušenja (110 °C, 30 min) filmovi su bili srebrne boje, a prije sušenja smeđe-srebrne (slika 4.30. a) i b)). Prije poliranja niti jedan film nije bio vodljiv. Nakon poliranja vodio je samo film A10 (deset slojeva tinte) sa srednjim iznosom otpora 57,1  $\Omega/\square$  (tablica 4-9.). Izmjerena vrijednost otpora je usporediva s iznosima otpora ispisanih filmova nanočestica srebra na PET podlozi iz literature, a koji se kreće u intervalu od 0,175  $\Omega/\square$  do 108,5  $\Omega/\square$  [5]. U radu [12] izmjereni su površinski otpori filmova na kaptonu u rasponu od 580  $\Omega/\square$  do 0,37  $\Omega/\square$  nakon aneliranja na temperaturama od 175 °C do 225 °C. Naime, poznato je da sinteriranje pomaže u smanjenju površinskog otpora filmova od metalnih nanočestica jer tako nastaje kontinuirana mreža nalik čistom metalu i uklanja se nevodljivi polimer što povećava vodljivost [5, 12, 23].



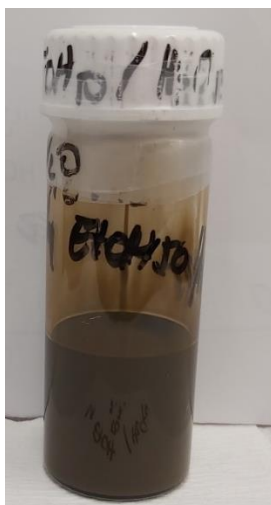
**Slika 4.30.** Filmovi dobiveni *inkjet* ispisom tinte I<sub>1</sub> IzoOH/H<sub>2</sub>O (50:50): a) prije sušenja, b) nakon sušenja

**Tablica 4-9.** Otpori filmova nakon poliranja dobivenih *inkjet* ispisom tinte I<sub>1</sub> IzoOH/H<sub>2</sub>O

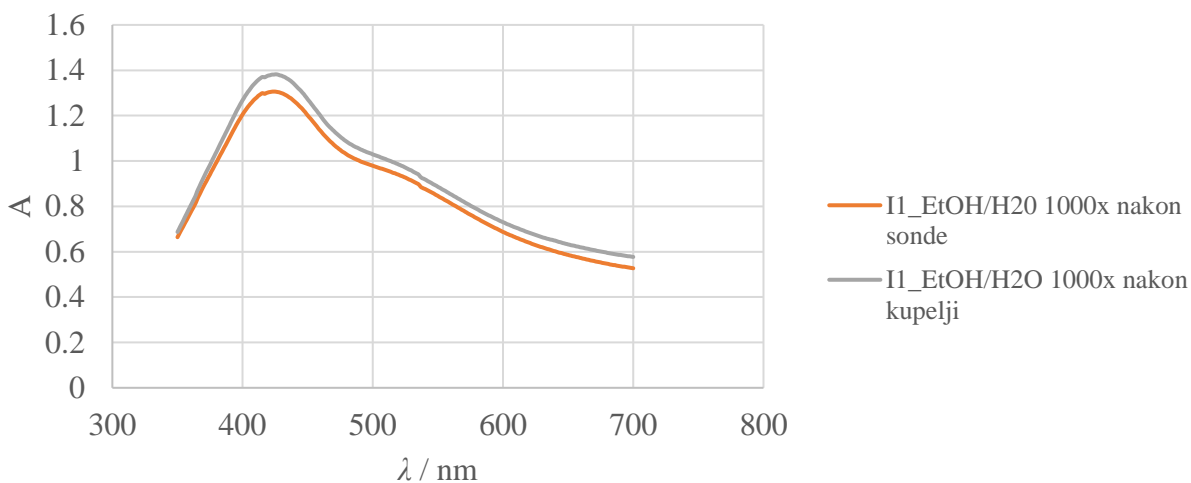
| Oznaka filma | $R_1, \Omega/\text{sq}$ | $R_2, \Omega/\text{sq}$ | $R_3, \Omega/\text{sq}$ | $R_{\text{sr.}}, \Omega/\text{sq}$ | stdev, $\Omega/\text{sq}$ |
|--------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| A10          | 33,5760                 | 95,7900                 | 41,9520                 | 57,1060                            | 33,7621                   |

#### 4.6.2. Tinta pripremljena iz uzorka I<sub>1</sub> u smjesi etanola i vode

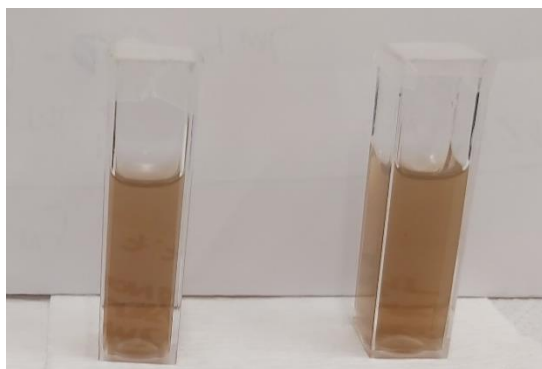
Drugi tip tinte pripremljen je iz uzorka I<sub>1</sub> dispergirano u etanolu. Tinta je također bila smeđe boje (slika 4.31.). Određena su joj spektralna svojstva u razrjeđenju 1000 puta prije i nakon homogenizacije (slika 4.32.). Uočava se karakterističan maksimum srebra pri 420 nm. Također, vidljivo je rame pri 520 nm, te skok u intenzitetu oko 415 nm.



**Slika 4.31.** Tinta iz uzorka I<sub>1</sub> sastava EtOH/H<sub>2</sub>O (50:50)



**Slika 4.32.** Spektralna svojstva tinte sastava I<sub>1</sub> EtOH/H<sub>2</sub>O (50:50) nakon homogenizacije



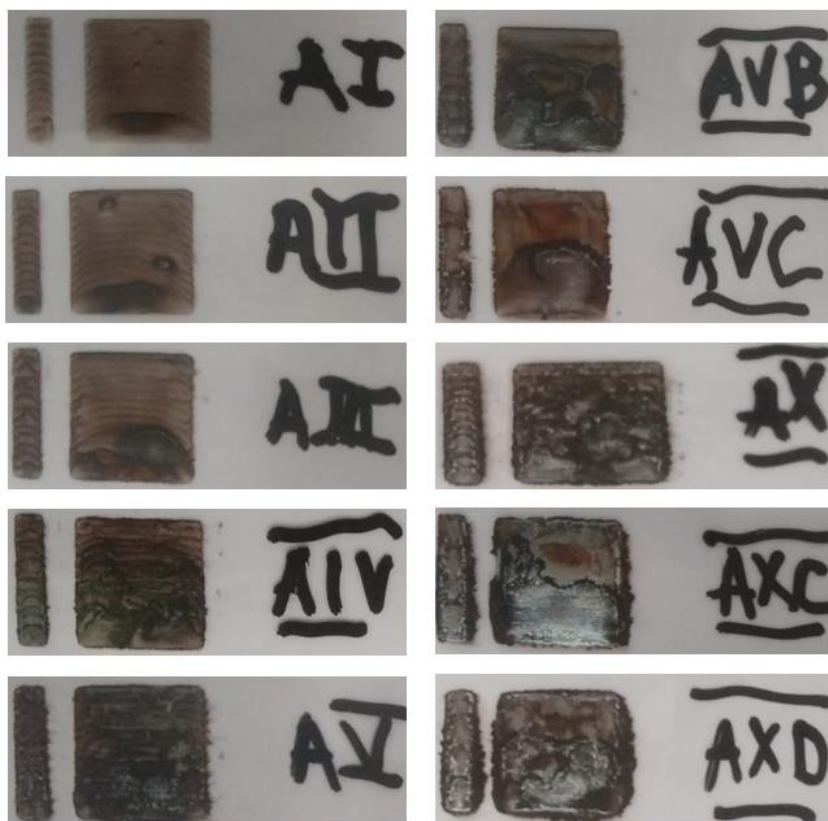
**Slika 4.33.** Kivete sa razrijeđenom tintom (1000x) nakon homogenizacije s UZV sondom (lijevo), nakon homogenizacije s UZV kupelji (desno)

Površinska napetost i viskoznost tinte I<sub>1</sub> EtOH/H<sub>2</sub>O (50:50) (tablica 4-10.) su veće nego kod suspenzija nanočestica u čistom etanolu (tablica 4-4.). Gustoća je blizu optimalne vrijednosti od 1 g/cm<sup>3</sup>. U odnosu na tintu I<sub>1</sub> IzoOH/H<sub>2</sub>O (50:50) vrijednost viskoznosti je manja za 24 %, a vrijednost površinske napetosti je veća za 15 %. Ispitan je utjecaj homogenizacije na reološka svojstva tinte i pokazano je da homogenizacije ne utječe na viskoznost i površinsku napetost.

**Tablica 4-10.** Reološka svojstva tinte I<sub>1</sub> EtOH/H<sub>2</sub>O

| Tinta  | $\rho$ , g/cm <sup>3</sup> | $\eta$ , mPa s | $\sigma$ , mN/m |
|--|----------------------------|----------------|-----------------|
| I <sub>1</sub> EtOH/H <sub>2</sub> O<br>Prije homogenizacije | 0,9005                     | 2,598          | 31              |
| I <sub>1</sub> EtOH/H <sub>2</sub> O<br>Nakon homogenizacije | 0,8765                     | 2,598          | 31              |

Ispisani filmovi prikazani su na slici 4.34. Svaki film ispisan je s drugačijim postavkama ispisa koje su opisane u poglavlju 3.12. Filmovi nisu vodili, jer nije provedeno sinteriranje.



**Slika 4.34.** Ispisani filmovi tinte I<sub>1</sub> EtOH/H<sub>2</sub>O



## 5. ZAKLJUČAK

Svrha rada bila je priprema i karakterizacija amfifilnih nanočestica srebra s ciljem povećanja njihove stabilnosti u nevodenom mediju, prvenstveno u alkoholima kako bi ih bilo moguće iskoristiti za pripremu vodljivih tinti za ispis.

Amfifilne nanočestice srebra sintetizirane su u dva koraka. U prvom koraku sintetizirane su nanočestice srebra stabilizirane poli(akrilnom kiselinom). Iskorištenje kemijske reakcije bilo je 96,5 %. U drugom koraku provedena je reakcija amidacije korištenjem 3-morfolinopropilamina s ciljem povećanja amfifilnosti nanočestica. Pripremljene su 5 %-tne suspenzije amidiranih nanočestica koje su bile stabilne u etanolu i izopropanolu. Suspenzije nanočestica u etanolu bile su stabilnije u odnosu na suspenzije nanočestica u izopropanolu, što je potvrđeno UV-VIS mjerenjima koja su dala veće vrijednosti intenziteta za suspenzije u etanolu. Analizom apsorpcijskih spektara suspenzija nanočestica u etanolu prije i nakon amidacije pokazano je da amidacija povoljno djeluje na stabilnost i disperziju nanočestica. Na svim apsorpcijskim spektrima bio je istaknut maksimum oko 420 nm karakterističan za nanosrebro. Metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti na suspenziji neamidiranih i amidiranih nanočestica utvrđeno je da se amidacijom blago povećava srednja veličina nanočestica (2,3 nm prema 6,9 nm) zbog vezanja morfolino skupine na poli(akrilnu kiselinu). Istovremeno je vrijednost zeta potencijala blago smanjena. Izmjerene vrijednosti zeta potencijala za sve suspenzije po apsolutnoj vrijednosti su veće od 25 mV što potvrđuje da su suspenzije nanočestica stabilne.

Ispitan je utjecaj homogenizacije UZV kupelji i UZV sondom na stabilnost suspenzija. Utvrđeno je da homogenizacija UZV sondom utječe na puno bolju dispergiranost nanočestica u odnosu na UZV kupelj. No, i homogenizacija pomoću UZV kupelji je dostatna metoda jer su dobiveni veći intenziteti spektra u odnosu na suspenziju prije homogenizacije. Metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti provjeren je utjecaj homogenizacije pomoću UZV sonde na raspodjelu veličina čestica u tinti te je pokazano da ultrazvuk nema značajnijeg utjecaja na veličinu čestica.

Za kvalitetan *inkjet* ispis, tj. formiranje stabilnih kapljica i dobru adheziju na podlogu bitni su gustoća, viskoznost i površinska napetost tinte. Određena je gustoća 5 %-tnih suspenzija u etanolu i izopropanolu u rasponu od 0,734 g/cm<sup>3</sup> do 0,816 g/cm<sup>3</sup>, viskoznost u rasponu od 1,73 mPa s do 2,77 mPa s, te površinska napetost u rasponu od 23 mN/m do 25,67 mN/m. Navedene vrijednosti su unutar optimalnih vrijednosti potrebnih za *inkjet* ispis prema literaturi. Ciljane podloge za ispis

bile su PET i staklo. Iznosi površinskih napetosti ukazuju na potencijalno dobro prijanjanje što je i potvrđeno testom nakapavanja. Suspenzije su tvorile stabilne, uniformne filmove na tim podlogama. Izmjeren je površinski otpor filmova. Većinu filmova prije mjerenja otpora trebalo je ispolirati kako bi vodili. Izmjerene su najniže vrijednosti površinskog otpora na PET-u od  $6,6 \Omega/\square$ , te na staklu od  $3,4 \Omega/\square$ .

Konačno, pripremljene su dvije tinte za ispis. Prva tinta pripremljena je disperzijom amfifilnih nanočestica srebra u smjesi otapala izopropanol i voda u volumnom omjeru 1 : 1, a druga tinta je pripremljena disperzijom amfifilnih nanočestica srebra u smjesi otapala etanol i voda u omjeru 1 : 1, s masenim udjelom nanočestica od 5 %. Gustoća tinti bila je u rasponu od  $0,8765 \text{ g/cm}^3$  do  $0,8835 \text{ g/cm}^3$ , viskoznost u rasponu od  $2,598 \text{ mPa s}$  do  $3,4209 \text{ mPa s}$ , a površinska napetost u rasponu od  $27 \text{ mN/m}$  do  $31 \text{ mN/m}$ . Izmjerene vrijednosti su unutar optimalnih vrijednosti za *inkjet* ispis. Tinte su iskorištene za ispis filmova na PET podlozi. Izmjeren je površinski otpor filmova (tinta s otapalima izopropanol i voda) u iznosu od  $57,1060 \Omega/\square$  što je u skladu s primjerima iz literature.

## 6. POPIS SIMBOLA

AgNPs – nanočestice srebra

AMP – 2-amino-2-metil-1-propanol

CTAB – cetilmetilamonijev bromid

DCI – *N,N'*-diizopropilkarboimid

DDA – dodecilamin

DDC – dicikloheksilkarbodiimid

DEA – dietanolamin

DLS – engl. *Dynamic Light Scattering* – metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti

DMF – *N,N*-dimetilformamid

DOD – engl. *Droplet on demand*

DPI – engl. *Drops per inches* – kapi po inču

DS – engl. *Drop Spacing* – razmak između kapi

EG – etilen glikol

EtOH – etanol

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

HLB – hidrofilno-lipofilni balans polimera (HLB, engl. *Hydrophilic-Lipophilic Balance*)

IzoOH – izopropanol

MEA – etanolamin

MEMS – engl. *Micro-electromechanical systems*

MPA – 3-morfolinopropilamin

MUA – 11-merkaptoundekanoična kiselina

NMP – *N*-metilpirolidon

NS – nova sinteza

OLED – engl. *Organic Light Emitting Diodes*

PAA – poli(akrilna kiselina)

PAA-AgNP – nanočestice srebra stabilizirane poli(akrilnom kiselinom)

MPA-PAA-AgNP – amidirane nanočestice srebra stabilizirane poli(akrilnom kiselinom)

PC – polikarbonat

PEG – poli(etilen-glikol)

PEI – poli(eter-imid)

PEN – poli(etilen-naftalat)

PET – poli(etilen-tereftalat)

PI – poliimid

PTHF – politetrahidrofuran

PVP – poli(vinil-pirolidon)

RFID – engl. *Radio-Frequency Identification*

SDS – engl. *Sodium dodecyl sulfate* – natrijev dodecil sulfat

SEM – engl. *Scanning electron microscope* – skenirajući elektronski mikroskop

SPR – eng. *Surface Plasmon Resonance* – rezonancija površinskih plazmona

TEM – engl. *Transmission electron microscope* – transmisijski elektronski mikroskop

TGA – engl. *Thermogravimetric analysis* – termogravimetrijska analiza

THF – tetrahidrofuran

TerpOH – terpinol

UV-VIS – ultraljubičasti -vidljivi dio spektra

UZV – ultrazvuk

XRD – engl. *X-ray Diffraction* – difrakcija X-zrakama

## 7. LITERATURA

- [1] M. Keskinen, „End-of-life options for printed electronics“, u *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook*, Elsevier, 2012, str. 352–364. doi: 10.1533/9780857096333.3.352.
- [2] Venkata Krishna Rao R., K. Venkata Abhinav, P. S. Karthik, i S. Surya Prakash, „Conductive silver inks and their applications in printed and flexible electronics“, *RSC Adv.*, sv. 5, izd. 95, str. 77760–77790, 2015, doi: 10.1039/C5RA12013F.
- [3] L. Nayak, S. Mohanty, S. K. Nayak, i A. Ramadoss, „A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics“, *J. Mater. Chem. C*, sv. 7, izd. 29, str. 8771–8795, 2019, doi: 10.1039/C9TC01630A.
- [4] R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, i F. C. Krebs, „Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells“, *Materials Today*, sv. 15, izd. 1, str. 36–49, sij. 2012, doi: 10.1016/S1369-7021(12)70019-6.
- [5] A. Kamyshny i S. Magdassi, „Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics“, *Chem. Soc. Rev.*, sv. 48, izd. 6, str. 1712–1740, 2019, doi: 10.1039/C8CS00738A.
- [6] M. Grouchko, A. Kamyshny, i S. Magdassi, „Formation of Air-Stable Copper-Silver Core-Shell Nanoparticles for Inkjet Printing“, *Journal of Materials Chemistry - J MATER CHEM*, sv. 19, sij. 2009, doi: 10.1039/b821327e.
- [7] W. Luo, W. Hu, i S. Xiao, „Size Effect on the Thermodynamic Properties of Silver Nanoparticles“, *J. Phys. Chem. C*, sv. 112, izd. 7, str. 2359–2369, velj. 2008, doi: 10.1021/jp0770155.
- [8] S. Milardović, I. Ivanišević, A. Rogina, i P. Kassal, „Synthesis and Electrochemical Characterization of AgNP Ink Suitable for Inkjet Printing“, *Int. J. Electrochem. Sci.*, str. 11136–11149, stu. 2018, doi: 10.20964/2018.11.87.
- [9] N. Zhang, J. Luo, R. Liu, i X. Liu, „Tannic acid stabilized silver nanoparticles for inkjet printing of conductive flexible electronics“, *RSC Adv.*, sv. 6, izd. 87, str. 83720–83729, 2016, doi: 10.1039/C6RA19800G.

- [10] A. B. R. Mayer, „Colloidal metal nanoparticles dispersed in amphiphilic polymers“, *Polym. Adv. Technol.*, str. 11, 2001.
- [11] H. Hiramatsu i F. E. Osterloh, „A Simple Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse Gold and Silver Nanoparticles with Adjustable Sizes and with Exchangeable Surfactants“, *Chem. Mater.*, sv. 16, izd. 13, str. 2509–2511, lip. 2004, doi: 10.1021/cm049532v.
- [12] B. Y. Ahn i J. A. Lewis, „Amphiphilic silver particles for conductive inks with controlled wetting behavior“, *Materials Chemistry and Physics*, sv. 148, izd. 3, str. 686–691, pros. 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.08.035.
- [13] C. Aymonier i ostali, „Hybrids of silver nanoparticles with amphiphilic hyperbranched macromolecules exhibiting antimicrobial properties“, *Chem. Commun.*, izd. 24, str. 3018–3019, stu. 2002, doi: 10.1039/b208575e.
- [14] S. Bhat i U. Maitra, „Facially amphiphilic thiol capped gold and silver nanoparticles“, *J Chem Sci*, sv. 120, izd. 6, str. 507–513, stu. 2008, doi: 10.1007/s12039-008-0079-z.
- [15] R. Gui, A. Wan, H. Jin, H. Li, i C. Zhou, „Amphiphilic polymer-template synthesis and pH-triggered phase transfer of luminescent silver nanocrystals“, *Materials Letters*, sv. 96, str. 20–23, tra. 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.01.005.
- [16] A. Voronov, A. Kohut, i W. Peukert, „Synthesis of Amphiphilic Silver Nanoparticles in Nanoreactors from Invertible Polyester“, *Langmuir*, sv. 23, izd. 2, str. 360–363, sij. 2007, doi: 10.1021/la062737t.
- [17] I. Hevus, A. Kohut, i A. Voronov, „Micellar assemblies from amphiphilic polyurethanes for size-controlled synthesis of silver nanoparticles dispersible both in polar and nonpolar media“, *J Nanopart Res*, sv. 14, izd. 4, str. 820, ožu. 2012, doi: 10.1007/s11051-012-0820-x.
- [18] I. Hevus, A. Kohut, i A. Voronov, „Amphiphilic Invertible Polyurethanes: Synthesis and Properties“, *Macromolecules*, sv. 43, izd. 18, str. 7488–7494, ruj. 2010, doi: 10.1021/ma101175k.
- [19] M. C. Dang, T. M. D. Dang, i E. Fribourg-Blanc, „Silver nanoparticles ink synthesis for conductive patterns fabrication using inkjet printing technology“, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, sv. 6, izd. 1, str. 015003, pros. 2014, doi: 10.1088/2043-6262/6/1/015003.
- [20] F. Hild, „Surface Energy of Plastics“. <https://www.tstar.com/blog/bid/33845/surface-energy-of-plastics> (pristupljeno kol. 29, 2021).

[21] „Surface energy“, *Wikipedia*. lip. 30, 2021. Pristupljeno: kol. 29, 2021. [Na internetu].

Dostupno na:

[https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Surface\\_energy&oldid=1031136957](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Surface_energy&oldid=1031136957)

[22] B. Derby, „Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution“, *Annu. Rev. Mater. Res.*, sv. 40, izd. 1, str. 395–414, lip. 2010, doi: 10.1146/annurev-matsci-070909-104502.

[23] M. A. Riheen, T. K. Saha, i P. K. Sekhar, „Inkjet Printing on PET Substrate“, *J. Electrochem. Soc.*, sv. 166, izd. 9, str. B3036–B3039, 2019, doi: 10.1149/2.0091909jes.