

# Sinteza i karakterizacija nanočestica srebra pogodnih za ispis tintnim pisačem

---

Ivanišević, Irena

Doctoral thesis / Disertacija

2020

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:395205>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-20**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Irena Ivanišević

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA  
SREBRA POGODNIH ZA ISPIS TINTNIM PISAČEM**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Irena Ivanišević

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER  
NANOPARTICLES SUITABLE FOR PRINTING USING  
INK-JET TECHNOLOGY**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2020.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Irena Ivanišević

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA  
SREBRA POGODNIH ZA ISPIS TINTNIM PISAČEM**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Zagreb, 2020.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Irena Ivanišević

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER  
NANOPARTICLES SUITABLE FOR PRINTING USING  
INK-JET TECHNOLOGY**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:  
assoc. prof. Stjepan Milardović, PhD

Zagreb, 2020.

## Bibliografska stranica

### Bibliografski podaci

- ❖ UDK: 620.3:546.57:681.625.923(043.3)
- ❖ Znanstveno područje: prirodne znanosti
- ❖ Znanstveno polje: kemija
- ❖ Znanstvena grana: anorganska kemija
- ❖ Institucija: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za opću i anorgansku kemiju
- ❖ Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović
- ❖ Broj stranica: 150
- ❖ Broj slika: 86
- ❖ Broj tablica: 14
- ❖ Broj literaturnih referenci: 284
- ❖ Datum obrane: 26. listopada 2020.
- ❖ Sastav povjerenstva za obranu:
  - ❖ prof. dr. sc. Danijela Ašperger, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
  - ❖ doc. dr. sc. Petar Kassal, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
  - ❖ prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović, Prirodoslovno-matematički Fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
  
- ❖ Rad je pohranjen u:
  - Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice 4, 10 000 Zagreb;
  - Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20, 10 000 Zagreb;
  - Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1, 51 000 Rijeka;
  - Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Ruđera Boškovića 31, 21 000 Split i
  - Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24, 31 000 Osijek.

Tema rada prihvaćena je na 212. sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 29. siječnja 2018., te odobrena na 10. sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu, održanoj dana 10. travnja 2018. u 349. akademskoj godini (2017./2018.).

*„It is not about the destination, it is about the journey“*

*R. W. Emerson*

*Put do stjecanja doktorata znanosti popločan je preprekama čije savladavanje, izraženo brojnim malim koracima, predstavlja odraz osobnog rasta pojedinca. Međutim, ovaj bi veliki korak za mene bilo u potpunosti nemoguće ostvariti bez bezuvjetne podrške pravih ljudi. Ova stranica pisane riječi premalo je prostora da bih se propisno zahvalila svim ljudima koji su u ovo moje putovanje nesebično ugradili dio sebe.*

*Najveće hvala mom mentoru, izv. prof. dr. sc. Stjepanu Milardoviću na hrabrosti da u onom moru ljudi izabere baš mene za punopravnog člana svojeg tima. Hvala na predloženoj temi, strpljenju i stručnom vodstvu tijekom izrade ovog doktorskog rada. Bez Vas ovo ne bi bilo moguće.*

*Prof. dr. sc. Danijeli Ašperger na praćenju cijelog mog razvojnog puta i na svim lijepim riječima pohvale i podrške – onim znanstvenim, ali i osobnim. Donijeli ste mi mir.*

*Doc. dr. sc. Petru Kassalu na svakom nepostojanom „a“ i „the“, na svim svrsishodnim i na tome što je uvijek bio tu kada je trebalo. Nadam se da ćemo imati još mnogo ugodnih suradnja!*

*Prof. dr. sc. Dubravki Matković-Čalogović, što me nekoć davno uvela u svijet znanosti kao mentorica pri izradi diplomskih radova, i što i dalje čvrsto stoji uz mene. Hvala na pruženom vremenu.*

*Mariji i Kristini, mojim curama iz „sobe cure“ na smijehu i tuzi koje ste svakodnevno dijelile sa mnom. Hvala što ste bile neizostavni dio ovog putovanja.*

*Također osjećam potrebu zahvaliti se svim članovima Zavoda za opću i anorgansku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, koji su svojom podrškom i pomoći omogućili nastanak ove disertacije.*

*Mom Marinu, što si došao u moj život sasvim nenadano, baš onda kada je trebalo. Hvala ti na ljubavi.*

*Na kraju veliko hvala mojim roditeljima na bezuvjetnoj ljubavi i podršci koja se ne može iskazati riječima. Ovaj rad posvećujem vama.*

*Irena Ivanišević*

## SAŽETAK

Drastična promjena omjera površine i veličine čestice rezultira drugačijim fizikalnim i kemijskim svojstvima nanomaterijala u odnosu na makromaterijal. Među različitim vrstama dostupnih nanomaterijala dominiraju nanočestice srebra, čija iznimna opto-elektronička i fizikalno-kemijska svojstva omogućuju njihovu svestranu primjenu. Ovdje se posebno ističe ispis vodljive nanosuspenzije tintnom tehnologijom u svrhu izrade fleksibilne elektronike.

U ovom radu razvijen je brz, jednostavan i ekonomičan sintetski put pripreme nanočestica srebra, zajedno s jedinstvenom metodom karakterizacije koloidne nanosuspenzije. Ciklička voltometrija korištena je kao glavna tehnika za proučavanje dosega pretvorbe ionskog u nanometalno srebro, interakcije među nanočesticama te utjecaja organskih i anorganskih kiselina na površinski vezan stabilizator. Priređene nanočestice srebra, dobivene redukcijom srebrovih(I) iona hidrazinom uz stabilizaciju poli(akrilnom kiselinom) i poli(metakrilnom kiselinom), korištene su kao ishodni materijal za pripravu vodljive tinte namijenjene tehnologiji tintnog ispisa. Za postizanje kompatibilnosti tinte i tiskarskog sustava određena su optimalna fizikalna i kemijska svojstva formulacije (viskoznost i površinska napetost), kao i oblik kristalita, raspodjela veličine čestica te njihov površinski naboj. U svrhu pripreme funkcionalnog materijala zadovoljavajućih električnih značajki za primjenu u fleksibilnoj elektronici, tinte su ispisane na komercijalnim polimernim podlogama koje omogućuju hladno sinteriranje. Kombiniranim mehanizmom kemijskog i termalnog sinteriranja vodljivost ispisanih metalnih slojeva dosegla je vrijednost 70 % vodljivosti elementarnog srebra. Ove izvrsne električne značajke dokaz su optimalne izvedbe i pouzdanog ispisa suspenzije nanometalnog srebra. Na temelju dobivenih rezultata zaključeno je da priređene nanočestice srebra predstavljaju jedinstven multifunkcionalan materijal, s dokazanim potencijalom za dizajn, pripravu i karakterizaciju kemijskih (bio)senzora temeljenih na priređenim srebrovim elektrodama.

**Ključne riječi:** *nanočestice srebra, vodljiva tinta, ciklička voltometrija, tehnologija tintnog ispisa, fleksibilna elektronika*



## SUMMARY

As a result of the decrement in surface to volume ratio, nanomaterials have completely new physical and chemical properties, which differ from their macrosized counterparts. Compared to other nanomaterials, silver nanoparticles exhibit superior opto-electronic and physico-chemical properties, which makes them valuable materials for versatile applications. Amongst potential applications, ink-jet printing of conductive inks for the purpose of flexible electronics fabrication is of special interest.

In this dissertation, a fast, simple and economical synthetic route for the preparation of silver nanoparticles has been developed, together with a unique method for the characterization of colloidal nanosuspensions. Cyclic voltammetry was used as the main technique to study the extent of ionic to nanometallic silver conversion, interactions between nanoparticles and the influence of organic and inorganic acids on the surface-bound stabilizer. The prepared silver nanoparticles, obtained by reduction of silver(I) ions with hydrazine, utilizing poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) as stabilizers, were used as a base for the preparation of conductive inks suitable for ink-jet printing. To achieve compatibility of the ink and printing system, optimal physical and chemical properties of the formulation (viscosity and surface tension) were determined, as well as the shape of the crystallites, the particle size distribution and their surface charge. In order to prepare a functional material with satisfactory electrical properties for use in flexible electronics, the inks were printed onto commercial polymer substrates that allow sintering at room temperature. With the combination of chemical and thermal sintering techniques, the resultant conductivity of printed nanosilver layers reached 70% of bulk silver conductivity. These excellent electrical features are proof of the optimal and reliable printing performance of the nanometallic silver suspension. Based on the obtained results, it was concluded that the prepared silver nanoparticles represent a unique multifunctional material, with proven potential for design, preparation and characterization of chemical (bio)sensors based on the prepared silver electrodes.

**Key words:** *silver nanoparticles, conductive ink, cyclic voltammetry, ink-jet printing technology, flexible electronics*

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
2.1. Nanotehnologija i nanomaterijali .....	3
2.2. Nanočestice srebra.....	5
2.2.1. Politiizam nanočestica srebra .....	6
2.3. Fizikalna svojstva srebra na nanoskali .....	8
2.3.1. Električna svojstva .....	8
2.3.2. Toplinska svojstva.....	9
2.3.3. Optička svojstva .....	10
2.4. Kemijska i biokemijska svojstva srebra na nanoskali .....	12
2.4.1. Baktericidnost nanočestica srebra .....	12
2.4.2. Katalitička svojstva nanočestica srebra .....	14
2.5. Sintaza nanočestica srebra.....	15
2.5.1. Sintaza nanosrebra metodama <i>top-down</i> .....	16
2.5.2. Sintaza nanosrebra metodama <i>bottom-up</i> .....	16
2.6. Stabilizacija nanočestica srebra.....	22
2.6.1. Elektrostatska stabilizacija .....	23
2.6.2. Prostorna (sterička) stabilizacija .....	25
2.6.3. Elektrosterička stabilizacija.....	25
2.7. Tiskana elektronika .....	27
2.7.1. Tehnologija ispisa uporabom tintnog pisača .....	28
2.7.2. Vodljive tinte na bazi metalnih nanočestica.....	31
2.7.3. Sinteriranje ispisane vodljive tinte .....	41
2.7.4. Električna svojstva ispisanog uzorka .....	44
2.8. Metode karakterizacije srebra na nanoskali .....	44

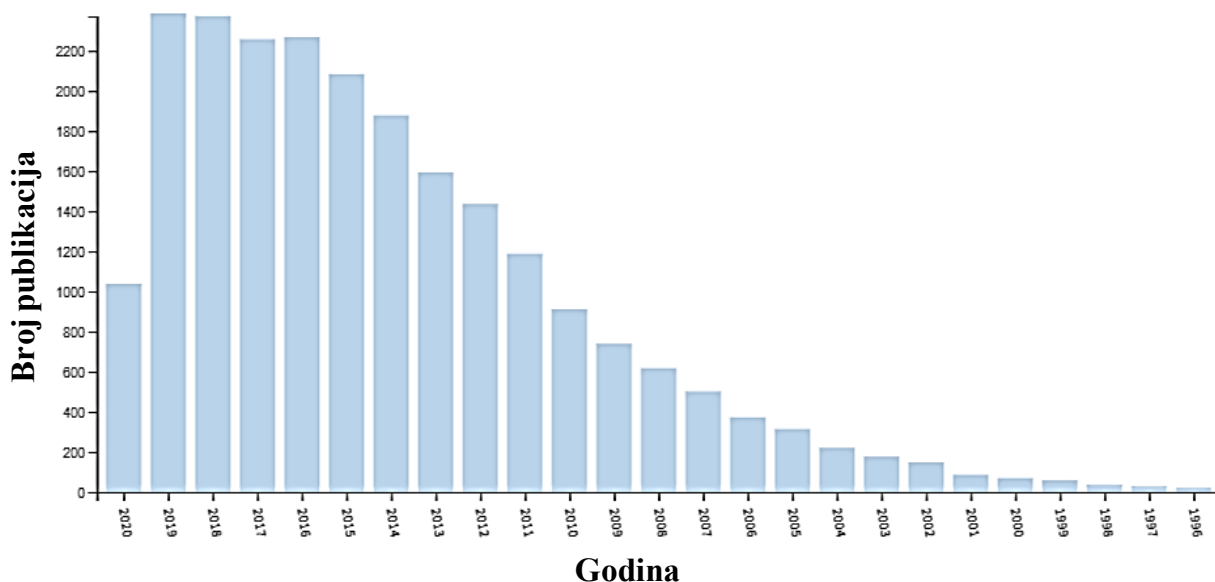
2.8.1. Elektronska mikroskopija.....	45
2.8.2. Apsorpcijska spektroskopija .....	47
2.8.3. Mjerenje elektrokinetičkog potencijala i dinamičko raspršenje svjetlosti .....	48
2.8.4. Elektrokemijske metode .....	50
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>57</b>
3.1. Kemikalije .....	57
3.2. Aparatura .....	58
3.3. Sinteza nanočestica srebra.....	60
3.3.1. Sinteza nanočestica srebra uporabom PAA i PMAA kao stabilizatora.....	60
3.3.2. Taloženje PAA-stabiliziranih nanočestica srebra slabim organskim kiselinama...	61
3.3.3. Taloženje PAA-stabiliziranih nanočestica srebra jakim anorganskim kiselinama	61
3.3.4. Taloženje PAA-stabiliziranih nanočestica srebra limunskom kiselinom.....	61
3.3.5. Taloženje PMAA-stabiliziranih nanočestica srebra limunskom kiselinom .....	62
3.4. Priprema formulacija vodljivih tinti na bazi nanočestica srebra .....	63
3.4.1. Vodljive tinte za proučavanje interakcija između nanočestica .....	63
3.4.2. Vodljive tinte za ispis tintnim pisačem .....	63
3.5. Ispisivanje srebrovih elektroda tintnim pisačem .....	64
3.6. Opis mjerenja .....	64
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>67</b>
4.1. Sinteza nanočestica srebra.....	67
4.1.1. Karakterizacija suspenzije nanočestica srebra .....	72
4.2. Karakterizacija formulacija vodljivih tinti na bazi polimerom-stabiliziranih nanočestica srebra .....	76
4.2.1. Formulacije tinte za proučavanje svojstava nanosuspenzije .....	76
4.2.2. Formulacije tinte za ispis tintnim pisačem .....	97
4.3. Karakterizacija ispisanog filma srebra na fleksibilnoj podlozi .....	109
4.3.1. Elektrode dobivene ispisom PAA-AgNP vodljive tinte.....	109

4.3.2. Elektrode dobivene ispisom PMAA-AgNP vodljive tinte .....	116
4.3.3. Usporedba električnih značajki PAA-AgNP i PMAA-AgNP ispisanih elektroda	121
4.3.4. Elektrokemijsko određivanje debljine sloja ispisanih elektroda .....	124
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>126</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>128</b>
<b>7. PRILOZI .....</b>	<b>143</b>
7.1. Popis kratica .....	143
7.2. Popis simbola .....	144
7.3. Popis grčkih znakova .....	145
7.4. Popis slika .....	145
7.5. Popis tablica .....	150

## **ŽIVOTOPIS**

## 1. UVOD

Danas je nanotehnologija važno moderno istraživačko polje koje se bavi dizajnom, sintezom i manipulacijom čestica dimenzija manjih od  $10^{-6}$  m. Ovdje se posebno ističu nanočestice srebra, čija su jedinstvena fizikalno-kemijska i opto-elektronička svojstva otvorila vrata njihove primjene na polju biomedicine [1], prehrambene [2], kozmetičke [3] i elektroničke industrije [4], gdje se najčešće primjenjuju kao senzori [5] i katalizatori [6]. Pregledom literature s ključnim riječima „nanoparticle“ i „\*silver OR Ag“ u sustavu *WoS*, dobiva se uvid u široki spektar znanstvenih publikacija koje spominju nanočestice srebra (slika 1.).



**Slika 1.** Broj objavljenih znanstvenih članaka vezanih uz nanočestice srebra.  
Preuzeto s *Web of Science* platforme, 22.06.2020.

Prema raspodjeli broja publikacija po godinama možemo zaključiti kako interes u ovom znanstvenom području iz godine u godinu raste. Daljnjim sužavanjem pretrage na primjenu nanočestica srebra u tehnologiji tintnog ispisa, što je ujedno i cilj disertacije, dobiven je rezultat od 98 znanstvenih radova.

Pregledom literature pronađen je široki spektar fizikalnih, kemijskih i bioloških metoda pripreme nanočestica srebra [7]. Ipak, najzastupljenija skupina sintetskih metoda zasniva se na redukciji odgovarajućeg spoja srebra(I) u otopini [8-10]. Uporabom vodenog ili organskog medija uz precizan odabir reducirajuće i stabilizirajuće tvari, može se uvelike manipulirati procesom sinteze i svojstvima priređenog nanosrebra. Danas su znanstvena istraživanja

orijentirana prema pronalasku novih, jednostavnijih, ekonomičnijih i bezopasnih sintetskih putova, koji će omogućiti još preciznije praćenje sintetskog procesa, te kontrolu oblika i veličine finalnog produkta.

Tehnologija tintnog ispisa jedna je od obećavajućih metoda za selektivno nanošenje funkcionalnog materijala na čvrstim i savitljivim podlogama [11]. Zbog svoje iznimne električne vodljivosti, stabilnosti na zraku i cjenovne dostupnosti nanočestice srebra predstavljaju najvažniji izvor materijala za formiranje vodljivih linija u fleksibilnoj elektronici [12]. Radi uspješne primjene i komercijalizacije tehnologije tintnog ispisa, suspenzije nanočestica srebra u odgovarajućem otapalu (vodljiva tinta) moraju ispunjavati dva uvjeta. Prvo, sama tinta mora imati sposobnost preciznog ispisa, kako bi se omogućilo nanošenje željenog uzorka direktno na podlogu. Drugo, tinta mora zadovoljavati točno određena fizikalna i kemijska svojstva kako bi se ostvarila kompatibilnost s tiskarskim sustavom te postigla pouzdana, optimalna izvedba i dobar tiskani uzorak [13]. Vodljive tinte na bazi nanočestica srebra pokazuju gotovo idealna reološka svojstva (Newtonovi fluidi), iznimnu mogućnost disperzije te stabilnost [14].

Nakon ispisa vodljive suspenzije potrebno je pristupiti sinteriranju, tj. procesu spajanja nanočestica srebra u vodljivu strukturu pri temperaturi nižoj od taljenja metala [15]. Kod modeliranja fleksibilne elektronike, odnosno kod tiskanja na papiru i polimernim podlogama, klasična termalna metoda zbog svoje se invazivnosti ne može primijeniti. Shodno tome, razvijen je novi pristup koji omogućuje spontanu agregaciju nanočestica srebra uporabom kemijskih reagensa. Ovaj se postupak naziva sinteriranje pri sobnoj temperaturi [16].

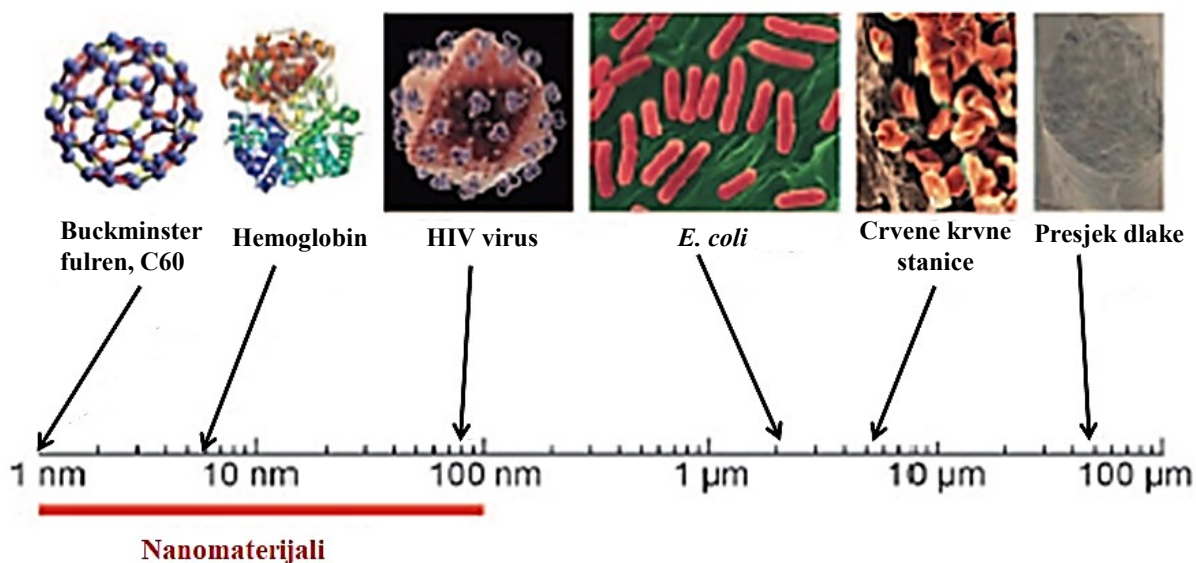
U doktorskom radu dan je inovativni elektrokemijski pristup klasičnoj metodi sinteze nanočestica srebra, gdje je redukcija u vodenom mediju proučavana uporabom cikličke voltometrije. Sustavno su istražena svojstva priređene suspenzije nanočestica srebra (vodljiva tinta) namijenjene tintnoj tehnologiji, kao i utjecaj kombiniranih tehnika kemijskog i termalnog sinteriranja na električne značajke srebrovih elektroda ispisanih na savitljivim polimernim podlogama. Prikazani rezultati predstavljaju doprinos širokom interdisciplinarnom području nanotehnologije u kojem je istraživanje srebrova nanomaterijala objedinjeno elektroanalitičkim karakterizacijskim tehnikama.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Nanotehnologija i nanomaterijali

Nanotehnologija (**grčki**: prefiks *nano* = patuljak) označava skup različitih disciplina razvijenih u posljednjem stoljeću, čiji je zajednički predmet istraživanja usmjeren na proučavanje čestica veličine do 100 nm. Prema IUPAC-u, čestice ovih dimenzija, neovisno o njihovom obliku, nazivaju se nanočesticama [17]. Danas je nanotehnologija brzo napredujuće istraživačko polje koje se preklapa s nizom drugih područja kao što su elektronika, medicina, biotehnologija, znanost o materijalima i druga. Zbog svoje interdisciplinarnе prirode okarakterizirana je kao tehnologija 21. stoljeća [18].

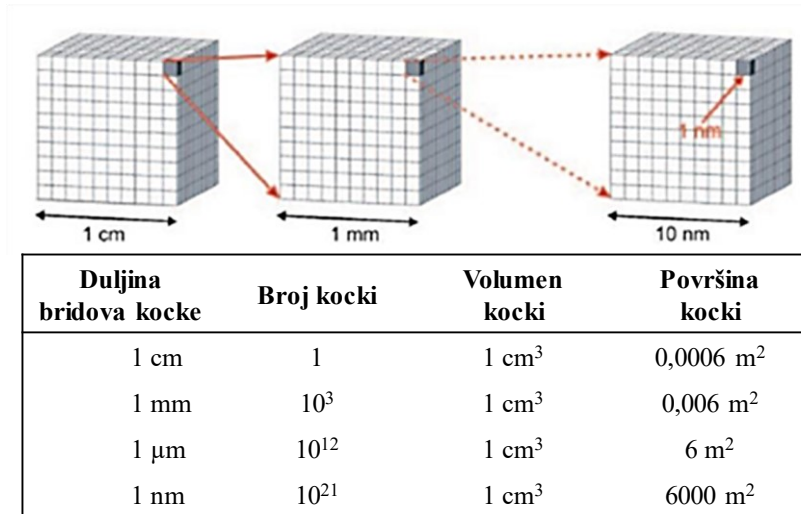
Na presjeku dviju različitih domena, brojčano iskazanih česticama veličine atoma i česticama tvari na makro razini, smjestili su se materijali raspona dimenzija 1 – 100 nm koje karakteriziraju neka nova, specifična svojstva. Nanomaterijali su funkcionalno uređeni sustavi čija je veličina izražena na nanoskali (**slika 2.**).



**Slika 2.** Skala za klasifikaciju nanomaterijala, adaptirano iz reference [19].

Kod tijela dimenzija manjih od 100 nm prevladavaju zakoni kvantne nad klasičnom mehanikom, što se očituje na nekoliko razina. To se prije svega odnosi na restrukturiranje elektronskog sustava čestice (kvantizacija). Najjednostavnije obrazloženje razlike mnogih fizikalnih svojstava čestica nano-dimenzija u usporedbi s česticama mikro-dimenzija je dominantan utjecaj površine. Naime, kod vrlo malih čestica većina atoma smještena je na površini čestice, dok je kod makrotijela glavnina atoma unutar volumena strukture (**slika 3.**).

Proučavanje materijala na nanoskali danas predstavlja jedno od vodećih istraživačkih područja u svijetu.



**Slika 3.** Jednostavan model koji objašnjava odnos površine i volumena nanočestica [19].

Iako je detaljna karakterizacija materijala na nanoskali omogućena tek otkrićem i razvojem elektronske mikroskopije, nanomaterijali se zapravo nalaze u uporabi već tisućama godina. Jedan od najstarijih slučajeva primjene metalnih nanočestica kao pigmenata, poznat pod nazivom *Likurgov pehar*, datira još iz razdoblja Rimskog carstva. Ovaj kalež iz 4. stoljeća napravljen je od stakla koje mijenja boju iz crvene u zelenu ovisno o tome da li svjetlo prolazi kroz pehar, ili se od njega odbija (**slika 4.**). Za ovo su svojstvo zaslužne nanočestice zlata i srebra raspršene u staklu, čime se postiže jedinstven dikroičan efekt [20, 21].



**Slika 4.** Likurgov kalež promatran u refleksiji (**lijevo**) i transmisiji svjetlosti (**desno**).  
(Slika preuzeta s <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/lycurgus-cup>, 10.02.2020)



1857. godine engleski znanstvenik Michael Faraday postavlja temelje istraživanja koloidnih suspenzija metala u laboratoriju [22]. Redukcijom  $\text{HAuCl}_4$  elementarnim fosforom priređuje suspenziju intenzivno crvene boje (**engl.** *ruby red*), koju opisuje kao zlato otopljeno u tekućini u obliku finih čestica nevidljivih golom oku. Gotovo 100 godina kasnije, razvojem elektronske mikroskopije, John Turkevich provodi detaljnu studiju suspenzije rubin crvene boje, otkrivši da su fine čestice zlata zapravo sferne nanočestice prosječne veličine 40 nm [23, 24].

Značajnu prekretnicu u razvoju nanotehnologije postavlja 1959. godine fizičar i Nobelovac Richard Feynman slavnom rečenicom „*Mnogo je prostora na dnu*“ (**engl.** *There's Plenty of Room at the Bottom*) [25]. Ovo je predavanje pred akademsku i industrijsku zajednicu postavilo izazove koji bi se trebali riješiti u budućnosti, uz pružanje vizionarskih ideja za njihovu realizaciju, postavši tako ishodom točkom razvoja nanotehnologije.

## 2.2. Nanočestice srebra

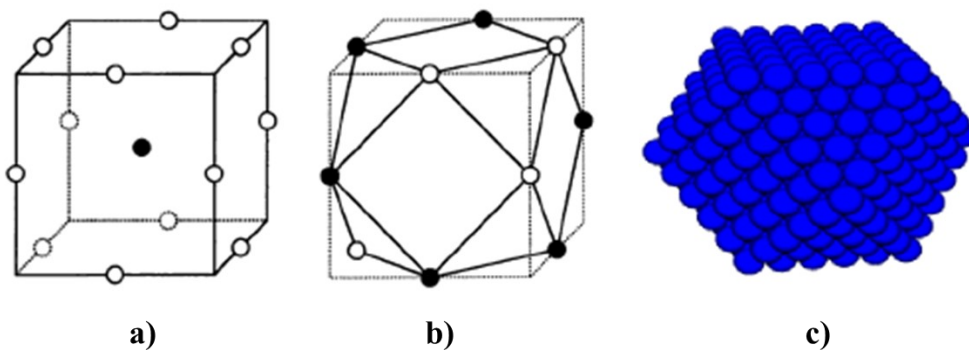
Nanočestice srebra (**engl.** *silver nanoparticles*, AgNPs) fine su čestice koje imaju barem jednu dimenziju manju od 100 nm. Posljednjih nekoliko desetljeća, napredak na polju nanotehnologije i znanosti o materijalima omogućio je razvoj novih sintetskih metoda pripreme nanometalnog srebra, uz preciznu kontrolu oblika, veličine i površinskih svojstava same čestice. Veliki interes znanstvene zajednice, usmjeren prema sintezi nanočestica srebra, potaknut je novim, poboljšanim svojstvima nanosrebra u odnosu na svojstva makro-metala [26, 27].

Na tržištu proizvoda koji u svom sastavu sadrže metalne nanočestice, 24 % svih proizvoda sadrži nanočestice srebra [28]. Međutim, proizvodnja, uporaba i odlaganje proizvoda koji sadrže nanosrebro mogu dovesti do njegova ispuštanja u ekosustav, pa se danas sve više pažnje posvećuje proučavanju citotoksičnosti nanočestica srebra. U svojem priopćenju Rasouli [29] uspoređuje nanočestice srebra s novčićem, pri čemu lice i naličje kovanice oslikavaju dva suprotna potencijala nanosrebra – ljekovito i štetno. Razvojem nanotehnologije i povećane potrebe za njihovom svestranom primjenom, nanočestice srebra danas su najviše istraživani materijal na nanoskali.

### 2.2.1. Politipizam nanočestica srebra

Politipovi (*engl. polytypes*) predstavljaju posebnu podvrstu polimorfizma, kod koje su dvije dimenzije jedinične ćelije identične, dok je treća varijabilna [30]. Za razliku od pravih polimorfa, postojanih samo unutar točno definirane domene temperature i tlaka, više vrsta politipova može istodobno postojati u jednom termodinamičkom sustavu. Politipizam se nalazi kod gusto pakiranih kristalnih struktura, a očituje se u načinu slaganja atoma unutar jedinične ćelije.

Kristalne strukture metala sastoje se od istovrsnih atoma međusobno poredanih na način da tvore što kompaktniju slagalinu. Maksimalnu gustoću slagaline moguće je ostvariti periodičkim nizanjem slojeva atoma slijeda ABCABC i ABAB, čime se definira kubična (*engl. face centered cubic, FCC*) i heksagonska (*engl. hexagonal close packed, HCP*) kristalna rešetka. Za elementarno je srebro karakteristična FCC jedinična ćelija ( $a = 0,4086$  nm) sastavljena od tri (111) ravnine u ponavljajućim ABCABC sekvencama, poznata i kao 3C struktura [31]. Unutar jedinične ćelije svaki je atom srebra okružen s 12 istovrsnih atoma, što konfiguraciju od 13 atoma čini teorijski najmanjom mogućom konstrukcijom nanočestice srebra kubooktaedarskog oblika (**slika 5.**).

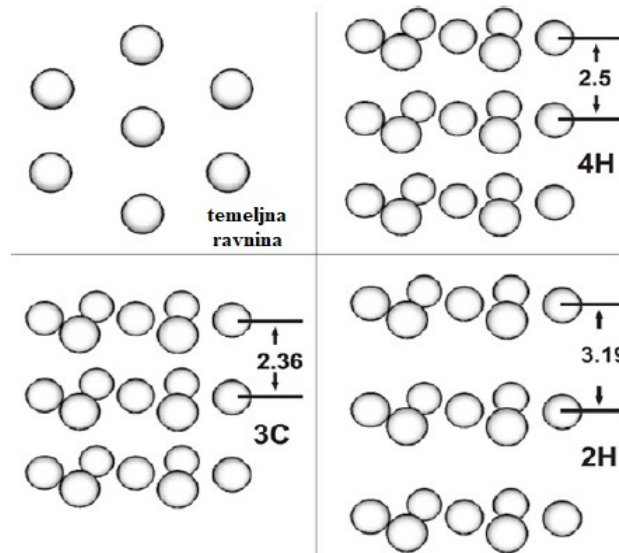


**Slika 5.** (a) FCC jedinična ćelija; (b) nanočestica od 13 atoma unutar FCC jedinične ćelije; (c) gusto pakirani kubooktaedar.

Smanjenjem dimenzija materijala s makro- na nanoskalu, otkrivene su i druge politipne vrste, tj. grupacije atoma u različite poliedre. Proučavanjem tankih filmova srebra Taneja [32] opisuje postojanje rijetke heksagonske 4H faze, u literaturi do tada spomenute samo kod nalazišta minerala u sjeveroistočnoj Rusiji [33]. Postojanje 4H faze potkrijepili su i Chakraborty i suradnici [34], te su pokazali da se prijelaz iz manje stabilne heksagonske faze u stabilniju 3C fazu odvija zagrijavanjem nanokristalita, odnosno rastom zrna. Istraživanjem

nanosrebra oblika štapića (**engl. nanorod**) potvrđeno je postojanje metastabilnog  $2H$  politipa, također heksagonske strukture [35].

Politipne modifikacije srebra razlikuju se u parametrima jedinične ćelije, gustoći pakiranja atoma unutar ćelije, te razmaku međumrežnih ravnina (**slika 6., tablica 1.**).



**Slika 6.** Shematski prikaz  $3C$ ,  $4H$  i  $2H$  politipnih vrsta nanosrebra, praćen porastom udaljenosti između međumrežnih ravnina (mjereno u Å). Adaptirano iz [35].

**Tablica 1.** Kratki prikaz kristalografskih podataka za različite politipne strukture. Preuzeto i adaptirano iz reference [35].

Struktura	Parametri jedinične ćelije (nm)	Međumrežni razmak (nm)	Gustoća ( $\text{g/cm}^3$ )
$3C$ (FCC)	$a = 0,409$	0,236	10,46
$4H$ (HCP)	$a = 0,288; c = 1,000$	0,250	9,97
$2H$ (HCP)	$a = 0,283; c = 0,638$	0,319	8,09

Postojanje politipnih faza srebra različitih struktura i stabilnosti ima znatan utjecaj na karakteristike nanomaterijala, što se prvenstveno očituje kod efekta smanjenja tališta srebra na nanoskali (opisano u **poglavlju 2.3.2.**).

## 2.3. Fizikalna svojstva srebra na nanoskali

### 2.3.1. Električna svojstva

Električne značajke metalnog filma najčešće se iskazuju mjerenjem električnog otpora. Budući da je mjerena vrijednost otpora zavisna o veličini i obliku uzorka, električne značajke materijala prikladnije je iskazati električnom otpornošću  $\rho$  ( $\Omega$  m). Ovo intrinzično fizikalno svojstvo jedno je od najvažnijih karakteristika materijala, a iskazuje koliko se taj materijal opire prolasku električne struje. Na temelju iznosa električne otpornosti (raspona veličina  $10^{-8}$  do  $10^{16}$   $\Omega$  cm) tvari se klasificiraju kao metali, poluvodiči i izolatori. Elementarno srebro je najbolji vodič električne struje, odnosno od svih metala odlikuje se najmanjom otpornošću od  $1,68 \mu\Omega$  cm [14]. Za opisivanje značajki metalnog vodiča u literaturi se često koristi i recipročna vrijednost električne otpornosti – električna provodnost,  $\sigma$  ( $S$  m<sup>-1</sup>) [36].

Smanjenjem veličine kristalita s makro na nanodimenziju dolazi do porasta iznosa električne otpornosti, što se objašnjava pomoću dva ograničavajuća efekta:

- a) *Kvantni efekt*, koji kaže da se kontinuirane elektronske vrpce makrometala na nano razini zamjenjuju s nizom diskretnih energijskih stanja, što ograničava kretanje elektrona te rezultira činjenicom da vodljivi makromaterijal na nanoskali postaje poluvodič ili čak izolator; i
- b) *Klasični efekt*, koji objašnjava otpornost nanomaterijala kao funkciju raspršenja elektrona na specifičnoj površini nanokristalita. Smanjenjem veličine čestice do dimenzija manjih od srednjeg slobodnog puta elektrona raste njena specifična površina, povećava se raspršenje elektrona, a samim time i otpornost.

Zbog svoje jedinstvene strukture, srebro i na nanoskali zadržava iznimne električne značajke, što omogućava ispis suspenzija nanosrebra tintnim pisačem u svrhu formiranja metalnih filmova za primjenu u rastezljivoj elektronici [37]. Najveći problem tehnologije tintnog ispisa je priprava formulacije vodljive tinte što većeg masenog udjela nanočestica srebra, koja bi bila stabilna i primjenjiva tijekom dužeg vremenskog perioda. Za ovu je svrhu nužno koristiti stabilizatore koji se, radi postizanja što boljih radnih značajki otisnutog filma, nakon ispisa moraju ukloniti procesom sinteriranja. Tako su Kim i suradnici [38] tintnom tehnologijom na poliiimidnoj podlozi ispisali suspenziju nanočestica srebra prosječne veličine 21 nm. Nakon obrade nanešenog uzorka pri temperaturi od 250 °C, dobiveni metalni film pokazao je provodnost blisku onoj makrosrebra.

Kemijskom redukcijom *in situ* srebrova(I) nitrata, smještenog između dva poliuretanska (PU) sloja, Zhao i autori [39] su nedavno uspješno modificirali površinu poliesterske tkanine. Na ovaj se način nevodljivi PET supstrat ( $\sigma = 10^{-9}$  S/m) preveo u vodljivi oblik nosive elektronike, PU/Ag/PU@PET „sandwich“ strukture, provodnosti 6 puta veće magnitude ( $\sigma = 18,32$  S/m). Za razliku od velikog udjela nanosrebra potrebnog kod formulacija vodljivih tinti ( $w = 20 - 30$  %), važno je naglasiti da su kod ovog dizajna autori koristili razrijeđene otopine masenog udjela srebra od 0,5 %. Dobivena visoka vrijednost provodnosti metala dokaz je postojanja efekta tuneliranja kod nanočestica, odnosno sposobnosti elektrona da prijeđu kroz zabranjenu zonu. Električne značajke biti će pobliže predstavljene u poglavlju 2.7.3.

### 2.3.2. Toplinska svojstva

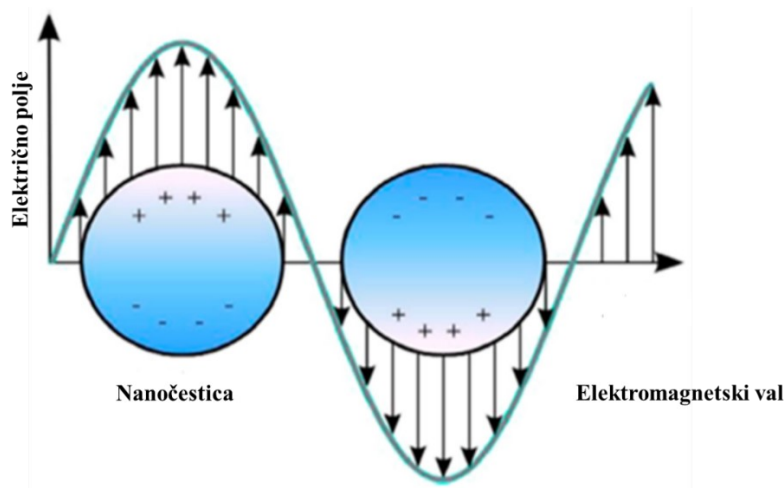
Talište (**engl.** *melting point*,  $T_m$ ) je važno ekstenzivno svojstvo materijala koje predstavlja granicu transformacije iz čvrste, uređene strukture kristalne rešetke u manje uređenu strukturu tekućeg metala [40]. 1956. godine, proučavanjem strukture tankih filmova bizmuta debljine 50 Å metodom elektronske difrakcije, japanski znanstvenik Mieko Takagi izvještava da do očvršćivanja tekućeg sloja dolazi pri temperaturi od 124 °C, što se razlikuje od tališta bizmuta na makroskali (271 °C) [41]. Ova neobična pojava, kojom je talište metala iskazano kao funkcija veličine čestice, a ne kao funkcija privlačnih sila među tim česticama, brzo je privukla pažnju znanstvene zajednice [42]. Za detaljno razumijevanje ovog kompleksnog fenomena potrebno je uzeti u razmatranje parametre kao što su: broj atoma koji sačinjavaju nanočesticu, omjer broja atoma na površini i u unutrašnjosti čestice, oblik čestice te samu vrstu materijala od kojeg je čestica građena. Kao jedna od najvažnijih faznih transformacija, taljenje predstavlja ključnu ulogu na polju obrade i primjene nanomaterijala u znanosti i industriji. Pregledom literature pronađene su različite eksperimentalne studije provedene na temu određivanja taljenja kristalinih materijala na nanoskali [43-47].

Redukcijom dimenzija materijala na nanoskalu dolazi do izrazitog smanjenja tališta, čak i za nekoliko stotina stupnjeva u odnosu na makro-metal. Smanjenjem veličine nanočestica srebra uklopljenih u silicijsku matricu s 30 nm na 8 nm postignuto je smanjenje tališta s 350 °C na 160 °C [48]. Međutim, kompozitni se materijali mogu taliti i na temperaturi puno većoj od one potrebne za taljenje čistog metala [49]. Mnoge eksperimentalne tehnike koje imaju mogućnost uvida u nanostrukture provedene su na kompozitnim materijalima, te nisu sposobne detaljnije obrazložiti problematiku taljenja individualnih nanočestica. Stoga je za

preciznije određivanje temperature tališta malih nakupina atoma nužno u izračun uključiti i računalne metode [50].

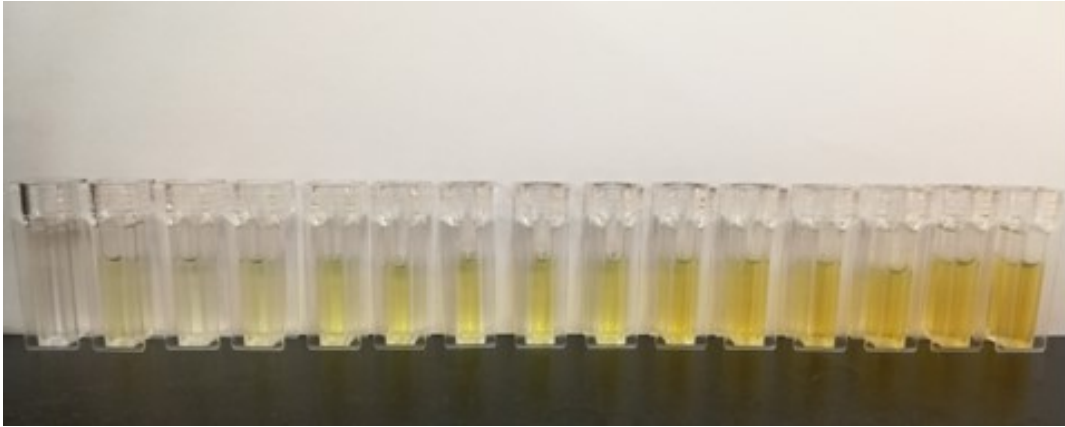
### 2.3.3. Optička svojstva

Poznato je da se boja nanočestica plemenitih metala razlikuje od boje tog istog metala u makroobliku. Objašnjenje proizlazi iz specifične elektronske strukture nanočestica. Naime, zbog velikog omjera površine i volumena, kod nanočestica se većina atoma smješta na samu površinu zrna. Interakcijom vidljivog dijela spektra elektromagnetskog zračenja s nanomaterijalom dolazi do kolektivne ekscitacije odnosno pobude površinskih elektrona (plazmona), tj. pojave koja se naziva rezonancija površinskih plazmona (**engl.** *surface plasmon resonance*, SPR) [51].



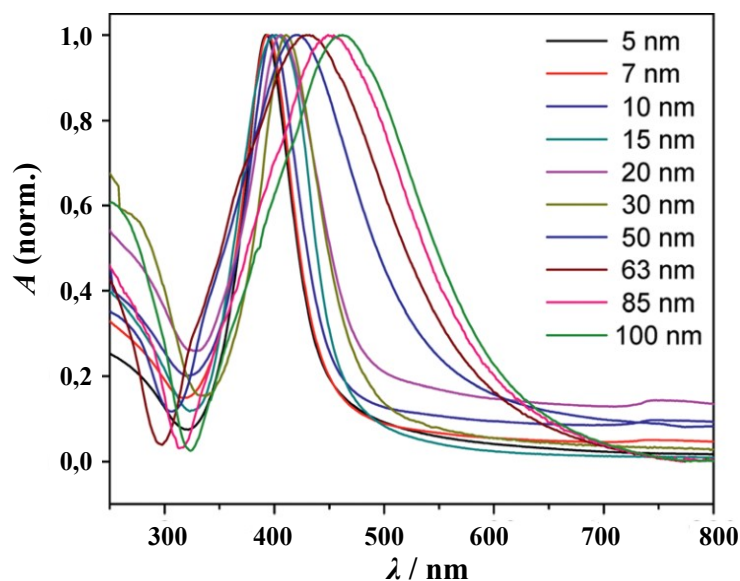
**Slika 7.** Grafička ilustracija rezonancije površinskih plazmona na površini nanočestice [52].

Površinski plazmoni su elektromagnetski valovi koji se šire u pravcu paralelnom s granicom faza nanočestica/dielektrik (**slika 7.**). Apsorpcijom zračenja čija frekvencija odgovara frekvenciji površinskih plazmona čestice dolazi do refleksije zračenja druge valne duljine. Kod većine makrometala frekvencija plazmona nalazi se u UV području, a refleksija u cjelokupnom vidljivom dijelu spektra, što kovinama daje karakterističan metalni sjaj. Djelovanjem svjetlosti na nanočesticu pod utjecajem gibanja plazmona površina metala ponaša se kao plazma. Ova pojava izaziva karakteristično obojenje suspenzija ili solova koji sadrže nanočestice metala, što nije karakteristika čestica makro dimenzija [53]. Optička svojstva nanosrebra ovise primarno o veličini same čestice, ali i njenom obliku, koncentraciji, stupnju aglomeracije te refrakcijskom indeksu u odnosu na medij u kojem se čestica nalazi [54].



**Slika 8.** Koloidno srebro čestica veličine ~10 nm; suspenzije različitih volumnih razrjeđenja.

Suspenzija koloidnog srebra prosječne veličine čestica manjih od 10 nm žute je boje (**slika 8.**), što se u UV-Vis spektru evidentira karakterističnom apsorpcijskom vrpcom pri valnoj duljini ~400 nm. Kod većih čestica položaj apsorpcijskog maksimuma pomiče se prema većim valnim duljinama (**slika 9.**) [55].



**Slika 9.** Batokromni pomak apsorpcijskog maksimuma za nanočestice srebra različitih dimenzija. Adaptirano iz reference [55].

Do pomaka prema većim valnim duljinama može doći i zbog različitih morfoloških značajki objekata iste veličine. Tako su za nanočestice srebra promjera 80 nm Wiley i suradnici [56] pokazali da položaj apsorpcijskog maksimuma uvelike ovisi o njihovom obliku. Sferne čestice imaju izražen val pri 430 nm, dok se maksimum kod kubičnih i čestica oblika trostrane spljoštene prizme javlja pri 470 nm, odnosno 690 nm. Općenito, broj SPR vrpce raste sa smanjenjem elemenata simetrije same čestice. Tako UV-Vis spektar sfernih nanočestica

srebra ima samo jedan izražen apsorpcijski maksimum, dok spektar nanopločica trokutastog oblika posjeduje tri SPR vrpce [57]. Opisane značajke čine nanočestice srebra posebno korisnima za primjenu u optičkim sensorima [58-60], oslikavanju bioloških molekula [61-63] te u svrhu detekcije analita metodom površinski pojačane Ramanove spektroskopije [64-66].

## 2.4. Kemijska i biokemijska svojstva srebra na nanoskali

Kemijska inertnost srebra ne iznenađuje, obzirom da spada u plemenite metale. Ipak, u vodenom se mediju može oksidirati otopljenim kisikom ( $E^\circ = +1,23$  V), ali je kinetika reakcije iznimno spora. Kemijska reaktivnost srebra izraženija je u ionskom obliku, međutim, mnoge soli srebra(I) kao teško topljivi spojevi daju izrazito malu ravnotežnu koncentraciju  $\text{Ag}^+$ , što otežava njihovu daljnju uporabu. Iznimku predstavlja topljiva sol srebrova nitrata koja pruža visoku efektivnu koncentraciju srebra te se od davnina koristi u medicini [67].

Nasuprot tome, kemijska svojstva nanosrebra uvjetovana su efektom površine. Što je čestica manjih dimenzija, omjer broja atoma na površini u odnosu na unutrašnjost čestice više dolazi do izražaja. Slijedi da nanočestice karakterizira velika površinska energija, ali i veća kemijska reaktivnost. Tako se nanosrebro odlikuje iznimnim katalitičkim svojstvima, ali ima i toksičan utjecaj na jednostanične i višestanične organizme [68].

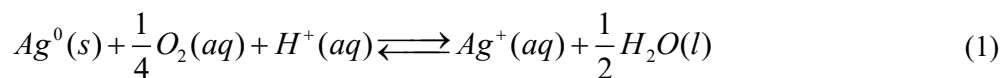
### 2.4.1. Baktericidnost nanočestica srebra

Još od antičkih vremena poznato je da srebro kao makromaterijal ima sposobnost usporavanja ili onemogućavanja rasta mikroorganizama. Grčki filozof Herodot spominje uporabu srebrnih vrčeva za čuvanje vode, dok Hipokrat, otac moderne medicine, opisuje srebrni prah kao sredstvo koje potiče zacjeljivanje rana. Američki liječnik James Marion Sims već od 1852. godine naveliko koristi koloidne pripravke srebra tijekom kirurškog odstranjivanja fistula [69]. U ionskoj formi srebro se koristilo kao vodeći antimikrobni agens, sve do otkrića penicilina 40-tih godina prošlog stoljeća. Međutim, zbog porasta otpornosti velikog broja patogenih mikroorganizama uslijed masovne uporabe antibiotika, te potražnje za razvojem novih, ekonomičnih i učinkovitih antimikrobnih sredstava, danas srebro opet postaje privlačno kao farmakološki aktivna tvar [70].

Znanstvena istraživanja provedena na elementarnom, ionskom i nanosrebru pokazala su da antimikrobni potencijal varira s formom, gdje se zbog svojih malih dimenzija posebno ističu nanočestice [71]. Pretpostavlja se da glavni protumikrobni utjecaj leži u činjenici da se nanočestice ponašaju kao rezervoar za kontinuirano otpuštanje srebrovih iona, koji su biološki



aktivna vrsta [72]. Reakcija oksidacije nanosrebra odvija se u vodenom mediju u prisutnosti otopljenog kisika i u kiselim uvjetima, prema jednadžbi [73]:



Termodinamički gledano, reakcija je iznimno egzergona, pa je za očekivati da pri okolišnim uvjetima dolazi do potpune oksidacije nanosrebra [74]. Međutim, istraživanja provedena na ovu temu pokazala su izrazitu kompleksnost mehanizma kemijske pretvorbe, gdje je početno brza kinetika reakcije regulirana koncentracijom nastalog  $Ag^+$ , te se reakcija zaustavlja prije potpune oksidacije nanočestice [75, 76]. Otapanje nanočestica srebra određeno je fizikalno-kemijskim parametrima kao što su: veličina [77], struktura i sastav zaštitnog sloja [78], te oblik nanočestica [79], ali i sastavom otopine uvjetovanim: koncentracijom otopljenog kisika [80], pH-vrijednošću te ionskom jakosti medija [81]. Otapanje se jako ubrzava u prisutnosti vodikova peroksida kao oksidacijskog sredstva [82].

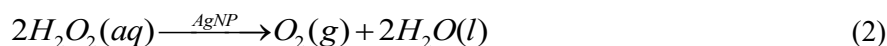
Zbog protumikrobnog djelovanja nanosrebro nalazi široku primjenu u medicini kao sastojak krema, zavoja i flastera za tretiranje rana [83, 84], za impregnaciju katetera [85] te kao komponenta za premaz kirurških instrumenata [86]. Osim u medicini, baktericidna svojstva dolaze do izražaja u tekstilnoj industriji, gdje se impregnacija celuloznih [87], vuninih [88] i pamučnih [89] vlakana nanočesticama srebra primjenjuje u svrhu sprječavanja neugodnih mirisa znojenja.

Iako nanosrebro ima važnu primjenu u raznim sektorima, zbog mogućeg utjecaja na okoliš i zdravlje čovjeka danas se sve veća pažnja posvećuje istraživanjima njegove citotoksičnosti [90]. Štetan utjecaja nanosrebra na biološke sustave vrlo je teško predvidjeti, budući da fizikalna i kemijska svojstva nanomaterijala ovise o mnogo parametara, ali i o vrsti stanične linije i/ili tkiva na kojima se samo ispitivanje provodi [91-93]. Pregledom literature pronađene su brojne *in vitro* [94] i *in vivo* [95] studije međutim, detaljan mehanizam štetnog djelovanja nanosrebra na staničnoj razini i dalje nije u potpunosti razjašnjen. Jedan od najčešće predloženih mehanizama, potvrđen na *in vitro* modelima, opisuje inhibiciju procesa oksidativne fosforilacije uslijed nastanka reaktivnih kisikovih vrsta (**engl.** *reactive oxygen species*, ROS) [96]. U ove vrste spadaju molekulske specije poput superoksidnog radikala ( $O_2^-$ ) te vodikov peroksid ( $H_2O_2$ ), inače esencijalne za održavanje normalnih homeostatskih uvjeta stanice. Međutim, povećana produkcija slobodnih radikala i smanjena sposobnost organizma za njihovu neutralizaciju dovode do oksidativnog stresa stanice. Unutar stanice,

zbog izraženog afiniteta prema sumporu, nanočestice srebra lako induciraju denaturaciju proteina i nukleinskih kiselina, što za posljedicu ima inhibiciju stanične diobe i konačnu apoptozu stanice [97].

#### 2.4.2. Katalitička svojstva nanočestica srebra

Na polju elektrokemijskih senzora kompoziti sastavljeni od metalnih nanočestica pokazali su se kao inovativni materijal za zamjenu enzima u enzimatskim sensorima, pri čemu na površini elektrode dolazi do razgradnje analita. Tako je primjerice pokazano da nanočestice srebra uspješno kataliziraju razgradnju vodikova peroksida, prema kemijskoj reakciji:

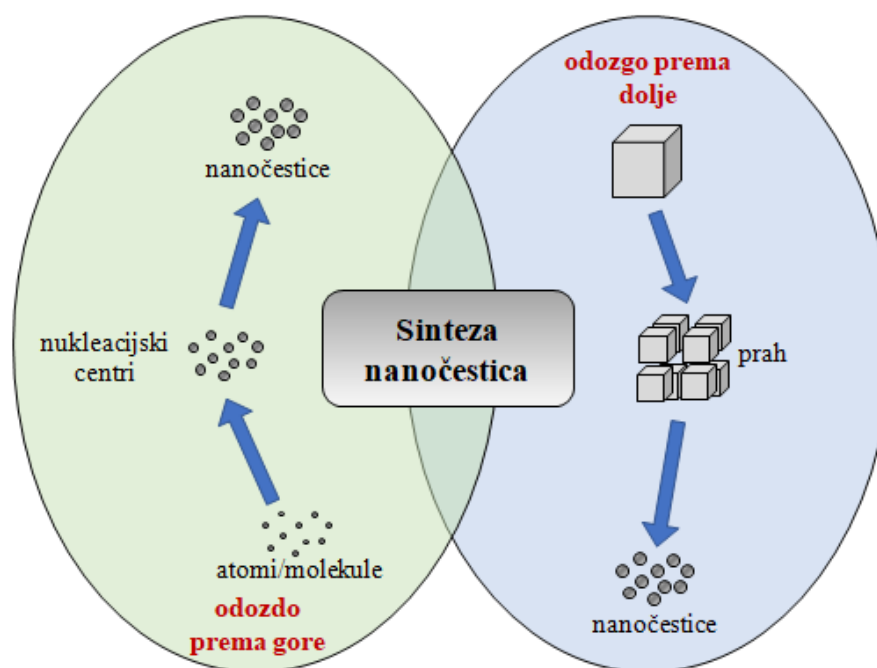


Neenzimski senzorski sustav alternativni je pristup detekcije anorganskih zagađivala, koji uz veliku selektivnost prema analitu i dovoljno nisku granicu detekcije, uvelike olakšava rukovanje na terenu. Piramidalni nanokristali srebra nanešeni na elektrodu od staklastog ugljika pokazali su izvrsnu katalitičku aktivnost prema vodikovom peroksidu u uzorcima otpadnih voda, uz mikromolarnu granicu detekcije (4,31  $\mu$ M) [98]. Elektrodepozicijom nanočestica srebra na fluoropolimer-kopolimer baziran na sulfoniranom tetrafluoroetilenu (nafion) obloženim ugljikovim mikrovlaknima, Gholami i suradnici [99] konstruirali su jednostavan i vrlo selektivan senzor u kojem nanočestice srebra kataliziraju raspad  $H_2O_2$  za manje od 1 sekunde. Donja granica detekcije od samo 0,48  $\mu$ M dodatno potvrđuje učinkovitost neenzimskog sustava za određivanje  $H_2O_2$ . Kao pretvornik signala u elektrokemijskim sensorima korištena je i fleksibilna kompozitna platforma sastavljena od nanočestica srebra nanešenih na sloj grafen-oksida [100]. Senzor pokazuje snažan katalitički odgovor za redukciju  $H_2O_2$  u vremenskom periodu od samo 3 sekunde, uz nešto višu granicu detekcije od prethodno spomenutog (7,90  $\mu$ M), ali i dalje u istom koncentracijskom području.

Nitriti također predstavljaju jedan od čestih okolišnih zagađivala. Zelenom sintezom priređene sferne čestice, prosječne veličine 27 nm, nanešene na površinu elektrode od staklastog ugljika pokazale su dobru elektrokatalitičku aktivnost za redukciju nitrita [101]. Također sferne čestice srebra, prosječne veličine 11 nm, ugrađene u mrežnu strukturu grafen-oksida, poslužile su kao elektrokemijska senzorska platforma za nitrite koja, nanešena na elektrodu od staklastog ugljika, postiže granicu detekcije od 0,24  $\mu$ M [102].

## 2.5. Sinteza nanočestica srebra

Sinteza nanočestica srebra predstavlja prvi korak izrade funkcionalnih vodljivih tinti za primjenu u *ink-jet* tehnologiji. Pregledom literature nađeno je mnogo različitih postupaka sinteze nanosrebra, a svi se mogu objediniti u dva općenita pristupa izrade nanostrukture: odozdo prema gore (**engl. bottom-up**) i odozgo prema dolje (**engl. top-down**) (**slika 10.**).



**Slika 10.** Shematski prikaz *bottom-up* i *top-down* pristupa sintezi nanočestica srebra.

Sintetski pristup *bottom-up* predstavlja skup metoda koje se, koristeći kemijsku promjenu, temelje na grupiranju građevnih jedinica od atomarne ili molekulske razine prema gore, odnosno u složenije uređene strukture. Suprotno tome, pristup *odozgo prema dolje* opisuje slijed fizikalnih postupaka pomoću kojih se materijal makrodimenzija uspješno fragmentira do funkcionalne nanostrukture. Također, postoje metode koje u sebi sadržavaju elemente i jednog i drugog pristupa [103]. Sve metode imaju određene prednosti i nedostatke: neke su još uvijek u fazi razvoja, kod nekih je upitna kontrola tijeka redoks reakcije, neke su primjenjive samo na laboratorijskoj skali, dok se neke mogu provesti isključivo uporabom skupe instrumentacije, ali ovisno o krajnjoj primjeni nanosrebra, svaka ima neku svoju tehnološku prednost.

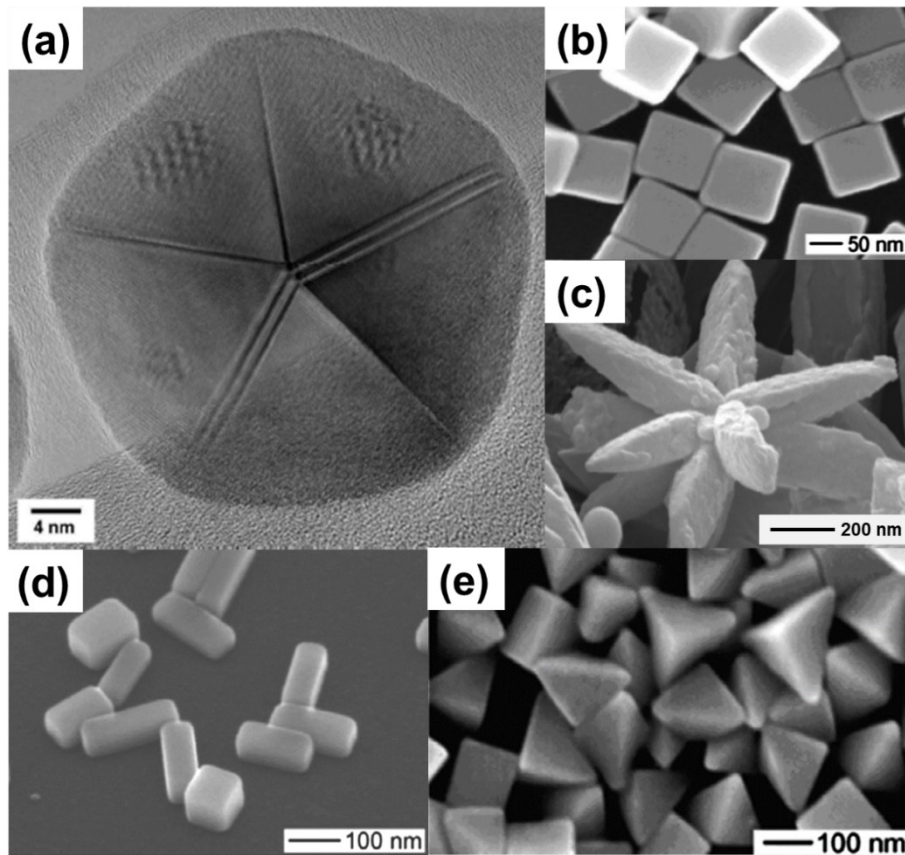
### 2.5.1. Sinteza nanosrebra metodama *top-down*

*Top-down* pristup sintezi nanočestica slijedi princip izgradnje prema dolje, od makromaterijala do nanostrukturiranog materijala [104]. Zajednički nazivnik ovim metodama je kemijska istovjetnost između početnog spoja i produkta, a razlikuju se u načinu prevođenja materijala iz makro– u nano-oblik uporabom mehaničke, električne ili toplinske energije. Tako je nanosrebro uspješno pripravljeno primjenom lasera [105], te fizikalnim [106] i kemijskim [107] taloženjem iz plinovite faze.

Prednost fizikalnog pristupa nanosintezi leži u pripravi iznimno čistog produkta bez primjene štetnih kemikalija. Međutim, otežana kontrola čimbenika koji utječu na veličinu i morfologiju zrna, uz učestalo stvaranje defekata na površini same čestice, za posljedicu imaju široku raspodjelu veličine dobivenih čestica (10 – 100 nm). Ovakvi nedostaci često onemogućavaju daljnju primjenu nanomaterijala u tehnologiji tintnog ispisa.

### 2.5.2. Sinteza nanosrebra metodama *bottom-up*

Princip izgradnje *odozdo prema gore* temelji se na kontroliranom grupiranju atoma i molekula u željenu formu funkcionalnog nanomaterijala. *Bottom-up* tehnike su daleko prikladnije za pripravu nanočestica srebra željenih svojstava. Naime, prednost ovog pristupa leži u sintezi uniformnih čestica precizno određene veličine i oblika, bez artefakata u kristalnoj strukturi i homogenog kemijskog sastava, što je od iznimne važnosti za njihovu daljnju primjenu. Ovim metodama najčešće se sintetiziraju sferne čestice, ali preciznim ugađanjem termodinamičkih i kinetičkih parametara moguće je prirediti i čestice oblika kocke, žice, piramide, prizme, diska, pločica te čestice zvjezdastog oblika (**slika 11.**) [108]. Daleko najčešće korištene metode sinteze u otopini temelje se na kemijskoj i biološkoj redukciji soli srebra(I).



**Slika 11.** TEM i SEM mikrografije: **(a)** sfernih [109]; **(b)** kubičnih [110]; **(c)** zvjezdastih [111]; **(d)** pravokutnih [112] i **(e)** piramidalnih [110] nanočestica srebra priređenih *bottom-up* sintezom. Slika nastala adaptacijom referenci [109-112].

#### *Mehanizam nastanka stabilne nanočestice*

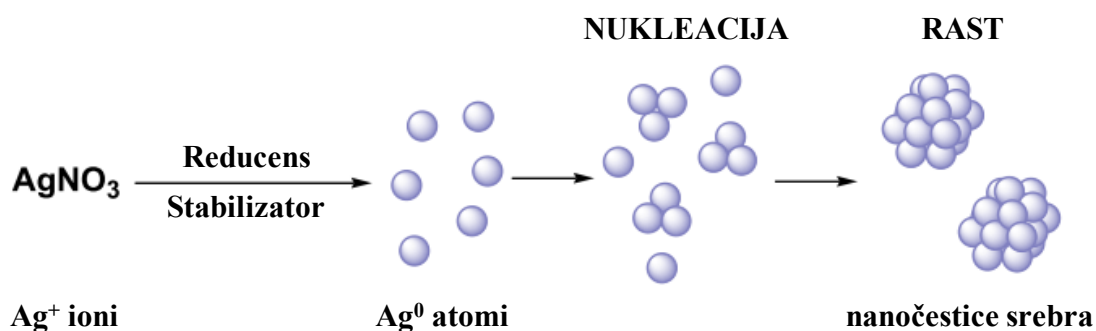
Proces formiranja stabilne nanočestice srebra u homogenoj otopini odvija se kroz dvije faze – nukleaciju i rast nanozrna (**slika 12.**) [113]. Zbog nehomogene redukcije kroz cijeli volumen reakcijske smjese, u određenim dijelovima otopine raste koncentracija atoma srebra, što vodi do lokalnog prezasićenja, odnosno nastanka manjih nakupina zvanih klice (**engl. embryos**):



Ove primarne čestice su termodinamički nestabilne, te su podložne srastanju u veće nakupine – jezgre (**engl. nuclei**):



Jezgre predstavljaju prve stabilne entitete metalne faze u tekućem mediju. Broj i veličina nastalih nukleusa u otopini ovisi o elektrodnom potencijalu redoks para, temperaturi smjese, koncentraciji ishodnih vrsta te svojstvima otapala. Jednom nastale jezgre spontano podliježu fazi rasta i sazrijevanja do formiranja funkcionalne nanočestice. Ovisno o reakcijskim uvjetima, rast jezgri moguće je ostvariti kroz kontinuirano dovođenje metalnih atoma daljnjom redukcijom, ili procesom aglomeracije jezgara u uvjetima kada nema dostupnih pojedinačnih atoma u otopini. Prvi opisani put, poznat pod nazivom *Ostwaldovo zrenje* vodi do formiranja velikih kristaličnih zrna, dok agregacijom nastaju polikristalične nanočestice.

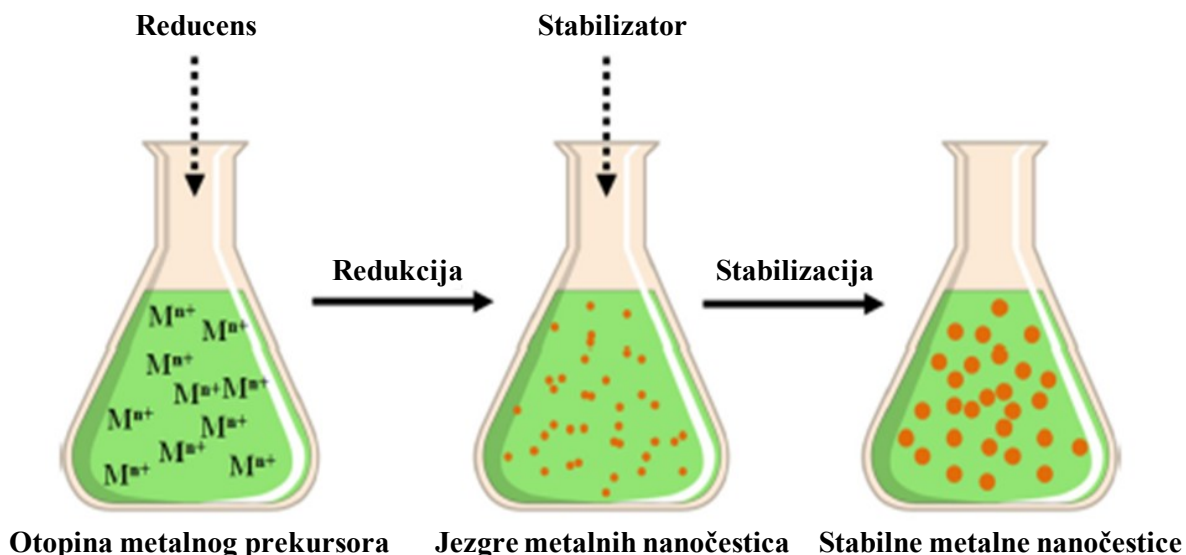


**Slika 12.** Shematski prikaz nastanka nanočestice srebra redukcijom vodene otopine srebrova(I) nitrata. Preuzeto i adaptirano iz reference [114].

#### 2.5.2.1. Metoda kemijske redukcije

Metoda kemijske redukcije je najjednostavnija i najčešće korištena sintetska tehnika koja ne zahtijeva uporabu niti skupih kemikalija ni opreme, a može se provesti u vodenom i organskom otapalu [114]. Pionirski rad na polju *mokre sinteze* (**engl.** *wet chemical synthesis*) 1951. godine postavlja J. Turkevich detaljnim opisom sinteze nanočestica zlata redukcijom tetrakloroauratne(III) kiseline natrijevim citratom [115], postupak koji je nakon nekoliko desetljeća uspješno primijenjen i za sintezu nanočestica srebra.

Metoda kemijske redukcije temelji se na pretvorbi metala iz ionske forme u elementarno stanje djelovanjem redukcijskog sredstva. Za nastanak koloidne suspenzije nužna je prisutnost zaštitne molekule, koja se smješta na površinu nanozrna. Stoga, za metodu kemijske redukcije neophodni su ionski izvor metala, redukcijsko i stabilizacijsko sredstvo (**slika 13.**).



**Slika 13.** Shematski prikaz sinteze metalnih nanočestica redukcijom u otopini [116].

Kao izvor za sintezu nanokristala redukcijom u otopini koriste se soli srebra(I): sulfat [117], acetat [118], perklorat [119], te dominantan srebrov(I) nitrat [120].

Nastanak atoma metala odvija se mehanizmom prijenosa elektrona s redukcijskog sredstva ( $R^{m-}$ ) na oksidiranu metalnu vrstu ( $M^{n+}$ ), prema jednadžbi:



Da bi redoks reakcija uopće bila moguća, potrebno je upotrijebiti onu kombinaciju reaktanata čija će razlika vrijednosti standardnih redoks potencijala ( $\Delta E^\circ$ ) omogućiti uspješnu kemijsku pretvorbu, prema:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad (6)$$

gdje iznos  $\Delta E^\circ$  upućuje na brzinu nastanka atoma metala u tekućem mediju. Što je veća razlika potencijala između određenog redoks para, veća je i brzina nastanka atoma u tekućoj fazi, odnosno dolazi do brže nukleacije. Pozitivan standardni redoks potencijal za redukciju kationa srebra u elementarno stanje ( $E^\circ = +0,799$  V) ukazuje na činjenicu da je redukcija moguća uporabom sredstava negativnog elektrodnog potencijala [121].

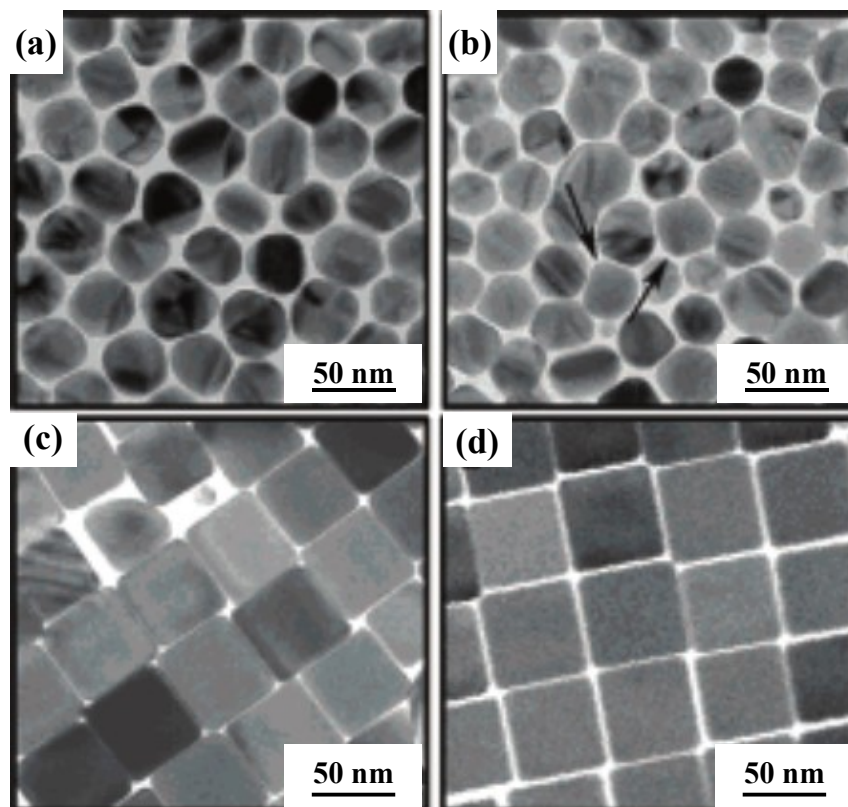
U literaturi postoji niz anorganskih i organskih reducensa koji zadovoljavaju gore navedene uvjete. Jedna od prvih metoda sinteze nanosrebra opisana je 1978. godine redukcijom  $\text{AgNO}_3$  sa suviškom hladne otopine natrijeva borova hidrida ( $\text{NaBH}_4$ ), pri čemu su priređene sferne

nanočestice promjera manjeg od 50 nm [122]. Lee i Meisel 1982. godine modifikacijom *Turkevich* metode uspješno priređuju nanočestice srebra [117]. Budući da je citratni anion slabiji reducens od natrijeva borova hidrida, da bi došlo do uspješne redukcije sintezu je bilo nužno provesti pri povišenoj temperaturi. Dobivene su polidisperzne nanočestice promjera  $60 \pm 20$  nm. Zanimljivo je da su ova dva redukcijska sredstva i danas često zastupljena u sintezi nanočestica srebra.

Askorbinska kiselina također je često korištena redukcija soli srebra(I), jakosti između borova hidrida i citrata. Kombinacijom askorbinske kiseline kao redukcijskog i *Daxad 19* (natrijev polinaftalen sulfonat) kao stabilizacijskog sredstva, Sondi i koautori [123] priredili su nanočestice srebra prosječne veličine  $26 \pm 3$  nm. Korištena stabilizator iznimno je učinkovit u stabilizaciji nanosuspenzija većih ionskih jakosti i koncentracije metala do 0,3 M, što predstavlja važan iskorak u nadogradnji sintetskog procesa prelaskom s laboratorijske na industrijsku skalu.

Sposobnost utjecaja, kako na redoks potencijal reaktivnih vrsta, tako i na sveukupnu kemijsku promjenu, od presudnog je značaja u kontroli svojstava dobivenih metalnih čestica. Tako se visoko pozitivna vrijednost potencijala  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  redoks para može znatno smanjiti formiranjem kompleksnih spojeva visokih konstanti stabilnosti, što omogućava pripravu nanosrebra *Tollensovom* reakcijom [124]. Ova metoda, poznata pod nazivom *srebrno zrcalo*, desetljećima se koristi za elektrolitičko taloženje tankih filmova srebra na čvrstim podlogama. Uz prekursor i reducens, za sintezu stabilne suspenzije nanosrebra nužan je dodatak molekula stabilizatora. Ovisno o prirodi stabilizatora, modifikacija sintetskog procesa pogoduje nastanku čestica različitih oblika (**slika 14.**). Kod redukcije glukozom, pri nižim množinskim omjerima tenzidnog heksadecil trimetil amonijeva bromida (HTAB) stabilizatora i  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  prekursora priređene su sferne čestice, dok se povišenjem količine stabilizatora i temperature do 120 °C generiraju kubične čestice prosječne duljine brida  $55 \pm 5$  nm [125]. Suprotno tome, redukcija triazolom-modificiranom D-galaktozom rezultira primarno sfernim česticama prosječne veličine kristalita  $41 \pm 10$  nm [126].





**Slika 14.** TEM mikrografije različitih oblika nanočestica srebra priređenih *Tollensovom metodom* s množinskim omjerima HTAB/[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> iznosa: **(a)** 1; **(b)** 1,5; **(c)** 2,5; **(d)** 3. Adaptirano iz reference [125].

*Poliol metoda* predstavlja sintetski put u organskom mediju u kojem se redukcija Ag<sup>+</sup> odvija uporabom alkohola s više hidroksilnih funkcionalnih skupina. Uporabom etilen glikola (**engl. ethylene glycol**, EG) kao reducensa, uz poli(*N*-vinil-pirolidon) stabilizator, Sun i Xia [127] priređuju jedinične kristale nanosrebra kubičnog oblika. Variranjem koncentracija reaktanata i vremena trajanja sinteze, dobivene su nanokocke duljine bridova 115 ± 9 nm, 95 ± 7 nm i 80 ± 7 nm. Polietilen glikol (**engl. poly(ethylene glycol)**, PEG) može se istovremeno koristiti kao redukcijsko i stabilizacijsko sredstvo [128]. Autori su pokazali da su oblik i veličina nanočestica srebra temperaturno zavisne varijable, gdje povišenje temperature s 80 °C na 120 °C uzrokuje porast promjera čestice s 10 nm na 80 nm, praćeno promjerno sferne u piramidalnu geometriju čestice.

#### 2.5.2.2. Zelena sinteza

Nažalost, mnoga korištena otapala, ali i izvori metala, te reducensi i stabilizatori nužni za uspješnu sintezu u otopini su kemikalije štetne za okoliš i za ljudsko zdravlje. Biološke metode sinteze nanočestica javljaju se kao efikasni odgovor na nedostatke kemijske sinteze.

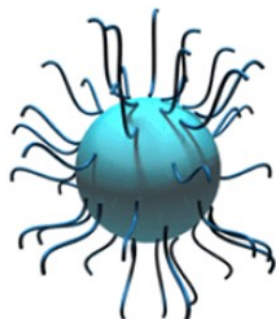
Načela zelenog pristupa podrazumijevaju korištenje vodenog medija uz uporabu blagog redukcijskog i netoksičnog stabilizacijskog sredstva. Nadalje, mnoge biološke metode odvijaju se u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature, što zelenu sintezu čini energetski učinkovitim procesom.

Za sintezu nanočestica srebra različitih dimenzija i oblika uspješno su korišteni ekstrakti različitih biljnih dijelova: sjemenki [129], lišća [130], korijena [131], cvijeta [132], ploda [133] i gomolja [134]. Također, organizmi poput bakterija [135], gljiva [136], kvasaca [137] i algi [138] ispitani su kao potencijalna redukcijska i/ili stabilizacijska sredstva.

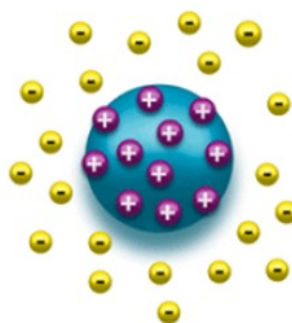
Veliki nedostatak sinteze potpomognute živim organizmima je izrazito kompleksna procedura i oprema potrebna za uspješno održavanje staničnih kultura bakterija ili gljivica, što ih također čini nepraktičnim za uporabu na industrijskoj skali. S druge strane, biljke su široko rasprostranjene, lako dostupne te posjeduju raznoliki spektar metabolita koji djeluju kao brza redukcijska sredstva. Međutim, zbog izrazito kompleksne matice, uporabom čistih biljnih ekstrakta teško je prirediti koloidnu otopinu jednoliko disperznih čestica.

## 2.6. Stabilizacija nanočestica srebra

Zbog velike površinske energije nanočestice su termodinamički nestabilne vrste, što dovodi do njihova rasta, aglomeracije i taloženja. Da bi se to spriječilo, za kontrolu veličine priređenih čestica nužno je koristiti stabilizatore. Ovisno o kemijskoj strukturi molekule stabilizatora, nanočestice mogu biti električki neutralne (sterička ili prostorna stabilizacija), te poprimiti negativan odnosno pozitivan naboj površine (elektrostatska stabilizacija). I jednim i drugim mehanizmom spriječeno je međusobno približavanje čestica i njihova aglomeracija, kao što je prikazano na **slici 15** [139].



sterička stabilizacija

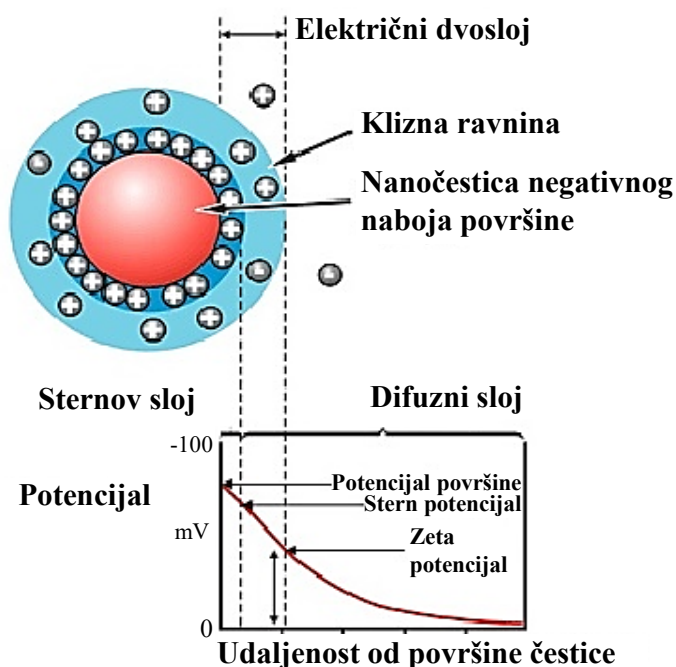


prostorna stabilizacija

**Slika 15.** Shematski prikaz prostorne i elektrostatske stabilizacije nanočestica. Preuzeto s: <https://www.ifm.liu.se/courses/tfya37/Soft%20Matter%20Lecture%202.pdf>, 19.03.2020.

### 2.6.1. Elektrostatska stabilizacija

Elektrostatska stabilizacija koloidne suspenzije temelji se na formiranju električnog dvosloja (**slika 16.**) [140]. Nanočestica srebra poprima površinski naboj vezanjem molekule stabilizatora na površinu zrna i to: a) jednostavnih anionskih vrsta poput kloridnih [141] i citratnih [142] iona; b) polikiselina s ioniziranim funkcijskim skupinama kao što su poli(akrilna kiselina) [143] ili poli(metakrilna kiselina) [144] te c) kationskog tenzida, npr. cetil trimetil amonijeva bromida [145]. Razvoj površinskog naboja čestice direktno utječe na raspodjelu iona u okolnoj regiji, što dovodi do nastanka električnog dvosloja. Približavanjem dviju ovako stabiliziranih nanočestica, uslijed djelovanja Coulombovih odbojnih sila dolazi do njihova odbijanja.



**Slika 16.** Shematski prikaz elektrostatske stabilizacije čestice negativnog naboja površine. Preuzeto s: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/electric-double-layer>, 07.02.2019.

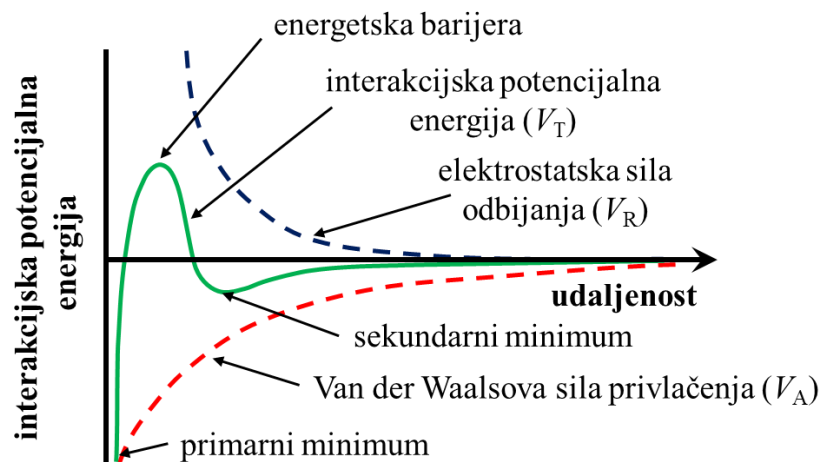
Električni dvosloj sastoji se od unutarnjeg dijela u kojem su ioni specifično adsorbirani za površinu čestice (Sternov sloj), te vanjskog (difuznog) područja protu-iona vezanih Coulombovim interakcijama (Gouy-Chapmanov sloj). Unutar difuznog sloja postoji čvrsta granica koja dijeli masu otopine od sloja iona koji s česticom tvori stabilnu cjelinu. Ovaj stagnirajući sloj kreće se zajedno s česticom, a proteže se od površine čestice do ravnine hidrodinamičkog smicanja (klizna ravnina). Potencijal na granici između čvrste faze čestice i mase otopine naziva se elektrokinetički ili zeta-potencijal.

*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) teorija*

Prema DLVO teoriji stabilnost koloidne suspenzije određena je ravnotežom elektrostatskih i Van der Waalsovih interakcija između nabijenih čestica [146], pri čemu je ukupna potencijalna energija ( $V_T$ ) izražena kao suma privlačnih ( $V_A$ ) i odbojnih sila ( $V_R$ ):

$$V_T = V_A + V_R \quad (7)$$

Približavanjem dviju čestica dolazi preklapanja njihovih ionskih atmosfera, pri čemu do izražaja dolaze elektrostatske odbojne sile. Međutim, istovremeno dolazi i do porasta privlačnih Van der Waalsovih sila. Kombinacija ovih sila, iskazana kroz područje udaljenosti među česticama ( $r$ ), daje ukupni potencijalni energijski profil (**slika 17.**).



**Slika 17.** Interakcijski profil u ovisnosti o udaljenosti među česticama. Adaptirano iz [147].

U području malih udaljenosti među česticama javlja se primarni minimum, gdje su privlačne sile toliko izražene da uzrokuju taloženje čestica. Povećanjem udaljenosti među česticama krivulja potencijala doseže maksimum, pri čemu visina energijske barijere ukazuje na stabilnost sustava. Ovdje prevladavaju odbojne sile, a čestice ostaju raspršene u mediju. Uz dovoljnu kinetičku energiju čestice prelaze u područje sekundarnog minimuma, gdje dolazi do agregacije.

### 2.6.2. Prostorna (sterička) stabilizacija

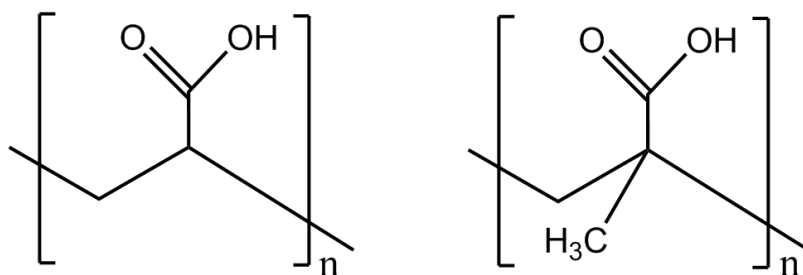
Prostorna ili sterička stabilizacija postiže se adsorpcijom velikih polimernih molekula ili tenzida na površinu nanočestica [148]. Ovisno o stupnju prekrivenosti površine zaštitnim slojem, razlikujemo dva mehanizma prostorne stabilizacije čestica. Ukoliko je površina čestice u potpunosti prekrivena zaštitnom sferom, kontakt između dvije čestice ograničava rigidna struktura molekule stabilizatora. Naime, uslijed nemogućnosti konformacijske promjene, polimerni lanci „strše“ jedni prema drugima, što rezultira smanjenjem entropije sustava. U slučaju kada površina nanočestice nije u potpunosti prekrivena zaštitnim slojem, može doći do djelomičnog preklapanja lanaca površinski adsorbiranog stabilizatora. Porast lokalne koncentracije čestica u dijelu otopine rezultira porastom odbojnih sila između čestica. Pojava je opisana kao efekt osmotskog odbijanja [149].

Najčešće korišteni neutralni homopolimer koji djeluje mehanizmom prostorne stabilizacije nanočestica srebra namijenjenih tintnom ispisu je poli(*N*-vinil-pirolidon), (PVP) [150].

### 2.6.3. Elektrosterička stabilizacija

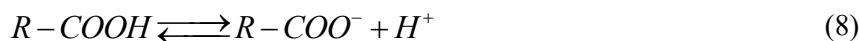
Za stabilizaciju vodene disperzije metalnih nanočestica namijenjenih ispisu tintnim pisacem najčešće se koriste polielektroliti – specije koje djeluju kombiniranim mehanizmom elektrostatske i steričke stabilizacije [151]. Polielektroliti su polimerni spojevi čije su monomerne jedinice u otopinama i/ili u talinama nosioci električkog naboja. Mogu biti građeni od istovrsnih jedinica (homopolimeri) ili od molekula s više različitih funkcijskih skupina (heteropolimeri) [152, 153]. Za stabilizaciju nanočestica srebra najčešće se koriste polielektroliti s tiolnim (–SH), karboksilnim (–COOH) i amino (–NH<sub>2</sub>) funkcionalnim grupama.

U slučaju polielektrolita, kao rezultat kiselinsko-bazne ravnoteže, na polimernom lancu prisutan je određen broj električki nabijenih skupina. Obzirom na stupanj ionizacije nabijenih skupina o pH medija, polielektrolite dijelimo na jake ili slabe. Jaki polielektroliti ne pokazuju značajnu ovisnost o pH-vrijednosti, dok je stupanj ionizacije slabih elektrolita funkcija pH-vrijednosti medija. U potonju skupinu spadaju poli(akrilna kiselina), (**engl.** *poly(acrylic acid)*), PAA) i poli(metakrilna kiselina), (**engl.** *poly(methacrylic acid)*), PMAA). Oba anionska polielektrolita su iznimno učinkovita u stabilizaciji suspenzije nanočestica srebra jer djeluju kombiniranom elektrosteričkom stabilizacijom [154].



**Slika 18.** Strukturni prikaz (**lijevo**) poli(akrilne kiseline) i (**desno**) poli(metakrilne kiseline).

Iz **slike 18** vidljivo je da obje polikiseline posjeduju karboksilnu funkcijsku skupinu, čijom deprotonacijom polimerni lanac poprima negativan naboj:



Stupanj deprotonacije ovisan je o prirodi otapala, pH-vrijednosti medija i ionskoj jakosti otopine, a također je određen molekulskom masom polikiseline, odnosno brojem ionizabilnih skupina. U slučaju polikiselina visoke gustoće naboja, koncentracijska konstanta ravnoteže deprotonacije funkcija je stupnja disocijacije ionizirajuće skupine ( $\alpha$ ). Krivulja dobivena potenciometrijskom titracijom takve polikiseline opisana je Henderson-Hasselbachovom jednačinom:

$$pH = pK_a^* - m \log \left[ \alpha / (1 - \alpha) \right] \quad (9)$$

gdje  $pK_a^*$  definira konstantu deprotonacije polimerne kiseline, a empirijski parametar  $m$  izražava utjecaj ionskog sastava otopine. Omjer konstante deprotonacije polimerne kiseline i njenog monokarboksilnog analoga najčešće iznosi  $10^{-4}$  [155].

*Poli(akrilna kiselina)* slabi je vodotopljivi polielektrolit čiji polimerni lanac poprima veću gustoću naboja porastom pH-vrijednosti medija. Uslijed djelovanja odbojnih elektrostatskih sila među ionizabilnim skupinama polimerni lanac u lužnatom mediju doseže maksimalno ispruženi spiralni oblik, što rezultira povećanom viskoznošću u odnosu na polimer manje gustoće naboja. Pri niskim pH-vrijednostima medija ( $pH < 5$ ) PAA poprima globularnu konformaciju [156]. Priroda otapala te stupanj polimerizacije kiseline definiraju koncentraciju pri kojoj polimerni lanci međusobno interagiraju u dimere odnosno oligomere. PAA se često koristi kao sintetički model za studiju utjecaja prirodnih anionskih polielektrolita na vodeni ekosustav [157].

Iako je strukturno najbliži PAA analog, vodene i alkoholne otopine *poli(metakrilne kiseline)* pokazuju znatno drugačija kemijska svojstva uvjetovana prostornom konformacijom polimernog lanca. Tako je u vodenim otopinama, uslijed postojanja hidrofilnih vodikovih veza, preferirana kompaktnija struktura cikličke nad lančanom formom polimera. Ovome pridonose i hidrofobne interakcije koje privlače metilne skupine u micelama sličnu nakupinu, pri čemu se polimerni lanac dodatno sažima. Suprotno tome, u nepolarnim organskim otapalima dolazi do odmatanja polimernog lanca [158].

## 2.7. Tiskana elektronika

Važan element svih elektroničkih uređaja je formacija vodljive strukture nanošenjem vodljivih filmova metala na podlogu. Konvencionalni elektronički sustavi tradicionalno su se proizvodili fotolitografijom (**engl.** *photolithography*). Robustan uređaj, složen i vremenski dugotrajan proces, uz uporabu štetnih kemikalija i nastanak velike količine otpadnog otapala, ukazali su na potrebu za razvojem novih tiskarskih tehnika.

Kao bolja alternativa razvija se tehnologija sitotiska (**engl.** *screen printing*), tehnika propusnog tiska koja koristi tiskovnu formu (šablonu) za protiskivanje tinte na papirnu, plastičnu ili staklenu podlogu. Iako se proces ispisa sastoji od samo dva koraka – protiskivanja i sušenja tinte – zbog velike količine tinte potrebne za postizanje dobre rezolucije otiska, sitotisk nije primjerena tehnologija za primjenu u tiskanoj elektronici.

Globalna potražnja za proizvodnjom visokokvalitetnih elektroničkih komponenti zahtijeva inovativne tehnike izrade koje su brže i preciznije u usporedbi s tradicionalnim metodama proizvodnje. Tiskana elektronika (**engl.** *printed electronics*) koristi tehnologiju ispisa vodljivog materijala direktno na čvrstu ili fleksibilnu podlogu, u svrhu proizvodnje elektronički funkcionalnih uređaja [159]. Razvoj tehnologija tiska vezanih za računalo otvorio je vrata budućnosti proizvodnje minijaturiziranih elektroničkih uređaja na materijalima poput papira, plastike i/ili keramike. Kratak pregled tehnologija korištenih za izradu tiskane elektronike dan je u **tablici 2**.

**Tablica 2.** Prednosti i nedostaci nekih tehnologija ispisa. Adaptirano iz [160, 161].

Tehnologija	Prednosti	Nedostaci
Sitotisak ( <i>engl. screen printing</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• mogućnost uporabe raznovrsnih formulacija tinte bez obzira na viskoznost</li> <li>• komercijalno dostupne tinte</li> <li>• niska cijena uređaja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• korištenje maski za oblikovanje uzorka</li> <li>• niska rezolucija otisnutog sloja</li> <li>• dugotrajan proces i visoki troškovi proizvodnje</li> <li>• velika količina otpada</li> </ul>
Hibridni tisak ( <i>engl. mixed screen and inkjet printing</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• dobra rezolucija</li> <li>• korištenje različitih vrsta tinti</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• korištenje maski za oblikovanje uzorka</li> <li>• vremenski dugotrajan proces proizvodnje</li> <li>• visoki troškovi proizvodnje</li> </ul>
Stolni pisači ( <i>engl. desktop printer</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• dobra rezolucija</li> <li>• niska cijena uređaja</li> <li>• niska cijena proizvodnje</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ograničena uporaba tintnog materijala</li> </ul>
Profesionalni pisači ( <i>engl. professional inkjet systems</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• visoka rezolucija</li> <li>• uporaba različitih tintnih materijala</li> <li>• niska cijena proizvodnje</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• visoka cijena uređaja</li> </ul>

### 2.7.1. Tehnologija ispisa uporabom tintnog pisača

Tehnologija tintnog ispisa (*engl. inkjet printing technology*) temelji se na kontroliranom nanošenju funkcionalnog materijala direktno na tiskovnu podlogu [162]. Ovisno o signalu dobivenom iz računala, tiskarski sustav ispisuje uzorak željenog oblika na točno određeno mjesto, bilo na ravnim ili hrapavim površinama. Velika prednost digitalnog tiska, u odnosu na konvencionalne tehnike koje koriste stalnu tiskovnu formu, je mogućnost personalizacije svakog otiska. Ostale prednosti ove tehnologije odnose se na nisku cijenu proizvodnje uz uštedu materijala, te mogućnost proizvodnje u industriji. Također, tehnologijom tintnog ispisa izbjegava se proizvodnja velikih količina kemijskog otpada, pa je ona ekološki prihvatljiva. Danas se tehnologija tintnog ispisa na bazi nanosrebra primjenjuje u izradi fotonaponskih ćelija (*engl. photovoltaic cells*) [163], organskih tankoslojnih tranzistora (*engl. organic thin film transistors*) [164], radiofrekvencijskih identifikacijskih uređaja (*engl. radiofrequency identification devices, RFID*) [165] te senzora [166].

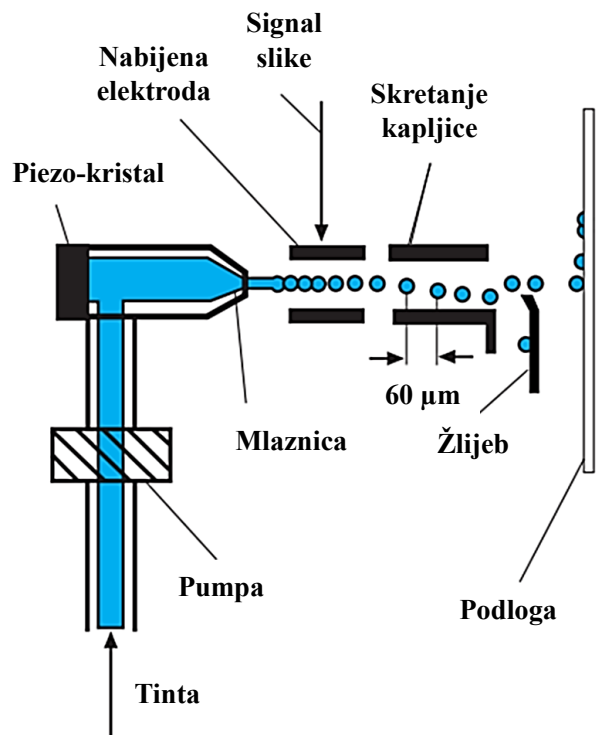
Temelji razvoja tehnologije tintnog ispisa postavljeni su početkom 19. stoljeća, kada se rastavljanje mlaza tekućine u seriju ponavljajućih kapljica objašnjava primjenom dinamike



fluida. Prvi tintni pisač razvija tvrtka Siemens 1951. godine. Od 1970.-tih godina tehnologija tintnog ispisa doživljava eksponencijalni rast, te danas predstavlja vodeću bezkontaktnu tehnologiju izrade funkcionalnih materijala. Obzirom na način formiranja kapljice razlikujemo kontinuiranu i „kapljevina na zahtjev“ tehniku ispisa [167].

### 2.7.1.1. Kontinuirana tehnika ispisa

Kontinuirani načina ispisa (**engl.** *continuous inkjet*, CIJ) primjenjuje visoki tlak za potiskivanje tinte iz spremnika u mlaznice pisača. Prolaskom tinte kroz elektrodne ploče dolazi do razdvajanja mlaza u kapljice, pri čemu se one selektivno nabijaju. Kapljice s nabojem usmjeravaju se odvodnim kanalom natrag u spremnik, dok nenabijene kapljice slobodno prolaze mlaznicom i završavaju na tiskovnoj podlozi. Dakle, taloženje kapljica na tiskovnoj podlozi određeno je nabojem čestica funkcionalnog materijala formulacije tinte, ali i nabojem elektrodnih ploča [168]. **Slikom 19** prikazan je osnovni princip kontinuiranog načina ispisa.



**Slika 19.** Shematski princip rada kontinuiranog tintnog ispisa. Adaptirano iz reference [169].

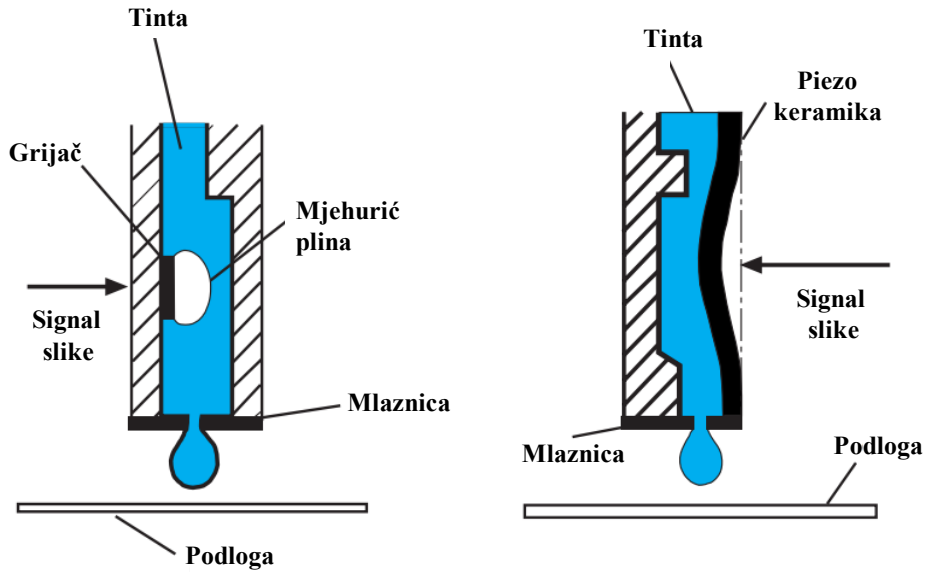
Ovom tehnologijom formiraju se jednolike kapljice veličine približno dvostruke od promjera same mlaznice tiskarskog sustava (60  $\mu\text{m}$ ). Velika prednost neprekidnog protoka tinte je nemogućnost začepljenja mlaznica pisača uslijed aglomeracije i taloženja čestica. Međutim, zbog mogućih onečišćenja uslijed ponovnog korištenja dijela tinte, ova metoda nije pogodna za ispis funkcionalnih nanomaterijala.

### 2.7.1.2. „Kapljevina na zahtjev“ tehnika ispisa

Alternativu kontinuiranom protoku tinte kroz tiskarski sustav predstavlja tehnologija kod koje se kapljice izbacuju samo onda kada je to potrebno (**engl.** *Drop on Demand, DoD*). Položaj pada kapljice tinte na podlogu određuje se preciznim pomicanjem glave pisača iznad nepomične tiskovne podloge. Glave *DoD* pisača obično sadrže desetke, stotine ili čak tisuće zasebnih mlaznica koje se snabdijevaju iz istog tintnog spremnika. Općenito, manji promjer mlaznice generira sitnije kapljice tinte, čime se povećava rezolucija ispisanog uzorka. Ipak, smanjenjem promjera mlaznica dolazi do porasta i površinske napetosti i viskoznosti tinte, odnosno većeg potisnog impulsa potrebnog za odvajanje kapljica. Mlaznice *DoD* tiskarskog sustava obično su promjera 20 – 30  $\mu\text{m}$ , te ispisuju kapljice tinte volumena 10 – 20 pL. Tinta se iz rezervoara izbacuje piezo ili termalnom tehnologijom [11, 170].

*Termalni tintni pisaci* (Canon i Hewlett-Packard) [167] formiraju kapljice selektivnim zagrijavanjem grijača smještenog uz tintni rezervoar, što rezultira nastajanjem mjehura plina koji potiskuje kapljicu tinte (**slika 20.**). Veličina nastale kapljice proporcionalna je veličini mjehurića plina. Budući da zagrijavanje spremnika zahtijeva uporabu lako hlapljivih otapala, ova tehnika nije pogodna za ispisivanje tinte na bazi metalnih nanočestica.

*Piezo tehnologija* (Epson) [167] regulira nastanak kapljice promjenom volumena tintnog spremnika uslijed mehaničke deformacije piezokeramičke pločice. Uvlačenjem (konkavnim svijanjem) piezoelementa smanjuje se volumen te povećava pritisak unutar komore, što rezultira izbacivanjem tinte kroz mlaznice pisača (**slika 20.**). Dobivene kapljice proporcionalne su promjeni volumena tintnog spremnika. Vraćanjem tintnog spremnika u prvotni oblik sustav se relaksira i sprema za izbacivanje sljedeće kapljice. Piezo tehnologija učestalo se koristi za ispis suspenzija metalnih nanočestica.



**Slika 20.** Osnovni princip rada termalnog (**lijevo**) i piezo (**desno**) tintnog pisača. Preuzeto i adaptirano iz reference [169].

Vodljive suspenzije namijenjene proizvodnji elektroničkih komponenti tehnologijom tintnog ispisa mogu biti sastavljene od nanočestica metala, vodljivih polimera i organometalnih spojeva [171].

### 2.7.2. Vodljive tinte na bazi metalnih nanočestica

Metalne nanočestice su najvažniji izvor materijala za formiranje vodljivih linija u fleksibilnoj elektronici. Shodno tome, najveći izazov tehnologije tintnog ispisa leži u formulaciji vodljive tinte. Za postizanje dobre kompatibilnosti između tinte i tiskarskog sustava, kao i funkcionalnost konačnog produkta, tinte temeljene na metalnim nanočesticama moraju zadovoljiti stroga fizikalno-kemijska svojstva. Iako je vodljiva tinta heterogena suspenzija, mora se ponašati analogno homogenoj otopini. Nadalje, tinta mora biti vremenski stabilna pri sobnoj temperaturi, bez tendencije razdvajanja komponenti u zasebne slojeve. Sa stajališta industrije (masovne proizvodnje), proces pripreve tinte treba biti relativno jednostavan, a cijena konačnog proizvoda niska. Vodljive tinte na bazi nanočestica srebra predstavljaju najvažniji komercijalno dostupan nano-proizvod [12], čija će svojstva u sljedećim odjeljcima biti detaljno opisana.

### 2.7.2.1. Priprava vodljive tinte na bazi nanočestica srebra

Izbor metala za formulaciju vodljive nanotinte određen je cijenom materijala, njegovom stabilnošću, lakoćom rukovanja te karakteristikama konačnog proizvoda. Uobičajeni metali za pripravu vodljivih tinti uključuju zlato, srebro i bakar. Zbog svoje kemijske stabilnosti na zraku (u odnosu na bakar koji lako oksidira), električne vodljivosti (najviše od svih metala) te cijene (mnogo povoljniji od zlata), srebro je najlogičniji izbor metala za primjenu u tiskanoj elektronici [172].

Proces pripreme funkcionalne vodljive tinte temeljene na nanočesticama srebra sastoji se od dva odvojena koraka. Prvo se pristupa sintezi nanočestica srebra, te njihovoj izolaciji iz reakcijske smjese do forme praškastog aglomeriranog produkta. Drugi korak sastoji se od ponovne disperzije čestica natrag u otopinu do forme stabilnog nanofluida. Za potpuno razbijanje nakupina u pojedinačne čestice u svrhu postizanja homogenosti, suspenzija se podvrgava miješanju na *vortex* miješalici i/ili na ultrazvučnoj kupelji [173].

Da bi se iz suspenzije pojedinačnih nanočestica formirala vodljiva struktura, mora doći do direktnog fizičkog kontakta među česticama odnosno do nastanka neprekinute linije. Ovdje veličina čestice igra presudnu ulogu. Zahvaljujući nižem talištu čestica na nanoskali u odnosu na makromaterijal moguć je ispis nanotinte na temperaturno osjetljivim podlogama. Veća brojnost čestica suspenzije tinte uvjetuje bolji raspored čestica u ispisanom uzorku, što olakšava kontakt među česticama i njihovo međusobno spajanje. Kao rezultat, metalni film sačinjen od čestica nano dimenzija postiže bolje električne značajke nego onaj sastavljen od mikročestica [174].

U tu svrhu, suspenziju nanočestica nužno je održati stabilnom. Stabilnost nanosuspenzije može se sagledati sa stajališta:

- *Termodinamičke stabilnosti* – kao višefazne komponente sitnih čestica velike površinske energije, suspenzije su termodinamički nestabilne;
- *Kinetičke stabilnosti* – nanočestice su podložne Brown-ovom gibanju koje nadvladava mogućnost precipitacije djelovanjem gravitacije;
- *Kemijske stabilnosti* – između nanočestica, otapala i ostalih komponenti suspenzije ne smije doći do kemijske reakcije;
- *Koloidne stabilnosti* – sitne čestice podložne su formiranju većih nakupina, što smanjuje stabilnost suspenzije.

Površina zrna modificira se molekulama stabilizatorima kako bi se spriječila promjena nanosustava uslijed aglomeracije, rasta i precipitacije čestica. Za zaštitu nanočestica srebra namijenjenih tehnologiji tintnog ispisa najčešće se koriste polimerne molekule.

Za upotrebu otapala kao disperznog medija u formulacijama nanotinti, otapalo mora [175]:

- otapati zaštitni polimer, ali ne i samu metalnu nanočesticu;
- imati optimalno vrelište, pri čemu visoko vrelište nije poželjno zbog lakše obrade sloja nakon ispisa na podlogu, ali ne smije biti ni suviše hlapljivo zbog mogućeg začepjenja tiskarskog sustava uslijed sušenja tinte;
- biti kompatibilno s tiskarskim sustavom;
- osigurati odgovarajuću viskoznost formulacije tinte.

Prve tinte na bazi nanosrebra pripravljane su u organskom mediju zbog hidrofobnog karaktera tradicionalno korištenih stabilizatora. Tako je za izradu prvog funkcionalnog mikroelektroničkog sustava tehnologijom tintnog ispisa korištena suspenzija nanosrebra, masenog udjela metala 10 %, u  $\alpha$ -terpineolu [176]. Uz spomenuti, često korištena otapala za pripremu nanosrebreve tinte su toluen [177] i dimetilbenzen [178]. Međutim, upotreba hlapljivih organskih otapala za sintezu i formulaciju tinte na bazi nanočestica srebra generira velike količine otrovnog otpada uz mogućnost odvajanja čestica tijekom procesa ispisa. U svrhu postizanja okolišno prihvatljivijeg procesa, sinteza nanosrebra i formulacija tinte okreće se prema ekološki vodenom mediju, koji omogućuje uporabu polielektrolita za zaštitu zrna. Također, uslijed elektrostatskih odbijanja između nabijenih skupina adsorbiranih polimera postiže se izvanredna dugoročna stabilnost disperzije. Tako se u novije vrijeme kao sredstvo zaštite i poboljšane disperzije nanočestica srebra u vodenom mediju koristi poli(akrilna kiselina) [179].

#### *2.7.2.2. Reološka svojstva i površinska napetost suspenzije*

Reologija kao grana fizike objedinjuje naizgled nepovezana polja mehanike fluida i čvrstog stanja, pri čemu je naglasak stavljen na proučavanje onih materijala koji se pod utjecajem vanjske sile nepovratno deformiraju. Ovakvi se materijali nazivaju viskoznim materijalima. Proučavanje reoloških svojstava suspenzije metalnih nanočestica nužno je za postizanje kompatibilnosti između tinte i tiskarskog sustava [180]. Uz viskoznost, drugo najvažnije fizikalno svojstvo koje definira protok tinte kroz mlaznice pisaača, te razdvajanje

mlaza na pojedinačne kapljice je površinska napetost. Tako se za detaljno obrazloženje mehanizma nastanka kapi viskoznost objedinjuje uz površinsku napetost, te se obrađuju kao zajednička cjelina.

*Viskoznost* je svojstvo fluida da se opire tečenju uslijed smičnog naprezanja [181]. Prema Newtonu, kod protjecanja realnih fluida njegovi se slojevi gibaju različitom brzinom. Između dva sloja javlja se sila trenja razmjerna gradijentu relativne brzine gibanja među slojevima ( $dv/dy$ ), prema jednadžbi:

$$F = -\eta \times \frac{dv}{dy} \quad (10)$$

gdje  $\eta$  predstavlja dinamičku viskoznost (Pa s ili mPa s). Kinematička viskoznost ( $\nu$ ) mjera je otpora tečenju fluida pod utjecajem gravitacije, a definira se kao kvocijent dinamičke viskoznosti i gustoće fluida ( $m^2 s^{-1}$  ili  $mm^2 s^{-1}$ ).

Viskoznost suspenzija sfernih nanočestica (volumnog udjela čvrste tvari manji od 10 %) slijedi Einsteinovu jednadžbu:

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2,5\Phi \quad (11)$$

Pri čemu je  $\eta$  dinamička viskoznost suspenzije,  $\eta_s$  dinamička viskoznost čistog otapala, a  $\Phi$  volumni udio čvrste tvari. Drugim riječima, viskoznost razrijeđenih suspenzija je linearno proporcionalan volumnom udjelu metalnih nanočestica. Jednadžba vrijedi za Newton-ov fluid kod kojeg utjecaj veličine čestica te interakcija među česticama ne igra presudnu ulogu [182]. Vodljive tinte na bazi nanočestica srebra, masenog udjela metala do 25 %, pokazuju gotovo idealna reološka svojstva koja odgovaraju Newtonovim fluidima [183].

*Površinska napetost* je svojstvo tekućine da u kontaktu sa zrakom na svojoj površini stvara zaštitnu opnu. Posljedica interakcija molekula na granici faza plinovito – tekuće je resultantna sila usmjerena prema unutrašnjosti tekućine pri čemu ona poprima oblik u kojem će površinska energija biti najmanja, odnosno dolazi do nastanka kapljice. Napetost površine ( $\gamma$ ) tekućine definira se kao odnos sile prema duljini ( $d$ ) duž koje ta sila djeluje:

$$\gamma = \frac{F}{d} \quad (12)$$

Površinska napetost iznimno je važna u bilo kojem mehanizmu stvaranju kapljica, uključujući i tehnologiju tintnog ispisa, pri čemu kemijski sastav suspenzije utječe na vrijednost površinske napetosti. Voda i ostale polarne tekućine posjeduju jače međumolekulske veze, pa shodno tome imaju i veću površinsku napetost. Zbog prisutnosti vodikovih veza, od svih otapala voda ima najveću površinsku napetost, dok se kod organskih otapala površinska napetost nalazi u rasponu  $15 - 30 \text{ mN m}^{-1}$ .

Tinta prikladna za tehnologiju ispisa trebala bi imati odgovarajuću viskoznost i površinsku napetost kako bi se olakšalo stvaranje kapljica. Za uspješnu primjenu u piezo-tehnologiji ispisa, suspenzija nanočestica srebra mora imati ponašanje fluida po Newtonu, raspona viskoznosti između  $2 - 30 \text{ mPa s}$ , i površinsku napetost veću od  $35 \text{ mN m}^{-1}$  [184]. Niska viskoznost tinte omogućava brzo punjenje spremnika nakon ispisa ( $100 \mu\text{s}$ ), dok visoka površinska napetost onemogućava curenje tinte iz spremnika.

### 2.7.2.3. Ispisivanje kapljica vodljive tinte

Kao što je već spomenuto, najveći izazov *ink-jet* tehnologije je postizanje kompatibilnosti između nanosuspenzije i glave tintnog pisača. Za uspješan proces ispisa tinta mora zadovoljiti stroge reološke zahtjeve. Kod piezoelektričnog tiskarskog sustava proces razdvajanje mlaza tinte na zasebne kapljice elektromehanički je induciran proces u kojem promjena oblika piezokeramike dovodi do porasta tlaka unutar komore te potiskivanja tinte kroz mlaznice. Do odvajanja kapljice dolazi samo kada kinetička energija tinte nadvlada interakcije površinske energije [185].

Ukoliko je viskoznost tinte visoka, za nastanak kapljice potrebno je primijeniti veliki tlak unutar rezervoara. Suprotno tome, mala površinsku napetost uzrokuje nekontrolirano curenje tinte iz spremnika, pa uz glavne kapljice dolazi do nastanka satelitskih kapljica, što smanjuje razlučivost konačnog produkta. Shodno tome, protok tinte kroz tiskarski sustav, kao i mehanizam rastavljanja mlaza tinte u zasebne kapljice mora biti stabilan i pouzdan; u protivnom dolazi do formiranja različitih oblika metalnog filma na neželjenim dijelovima podloge [161].

Mehanizam nastanka kapljica u *DoD* tehnologiji ispisa kompleksan je proces u kojem se ponašanje Newtonova fluida objašnjava pomoću tri bezdimenzijske fizikalne veličine poznatije kao Reynolds ( $Re$ ), Weber ( $We$ ) i Ohnesorge ( $Oh$ ) brojevi [186]:

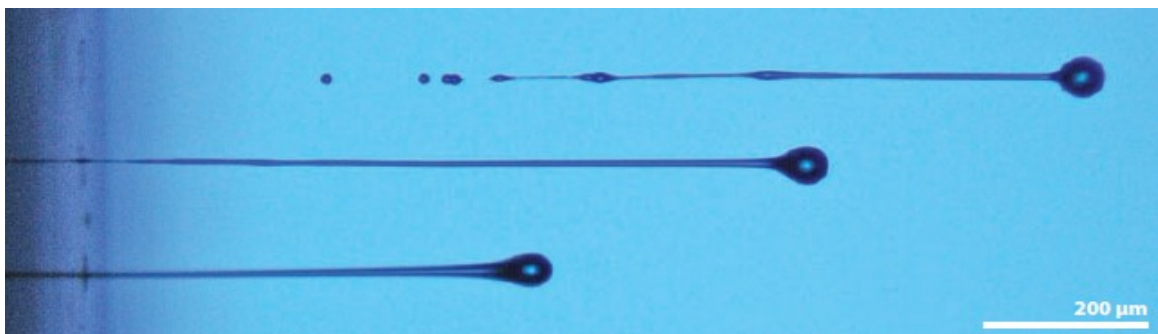
$$Re = \frac{v\rho d}{\eta} \quad (13)$$

$$We = \frac{v^2 \rho d}{\gamma} \quad (14)$$

$$Oh = Z^{-1} = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\gamma\rho d}} \quad (15)$$

gdje su  $\rho$ ,  $\eta$  i  $\gamma$  redom gustoća, viskoznost i površinska napetost funkcionalne tinte,  $v$  definira brzinu prolaska tinte kroz mlaznice pisača, a  $d$  promjer nastale kapljice.

Reynoldsov (13) i Weberov (14) broj zasebno su vezani za hidrodinamička svojstva vodljive suspenzije (viskoznost i površinsku napetost), a objedinjeni zajedno definiraju Ohnesorgeov (15) broj koji ovisi samo o fizikalnim svojstvima fluida [187]. Empirijsko iskustvo za primjenu u tintnoj tehnologiji uvjetuje raspon  $Oh$  broja nanosuspenzije od 0,1 do 1,0. Radi jednostavnosti, u literaturi se mogućnost tintnog ispisa češće tumači inverznom vrijednošću  $Oh$  broja, notiranu kao parametar  $Z$ . Do ispisivanja kapljice doći će u rasponu vrijednosti  $10 > Z > 1$  [188]. Niža vrijednost parametra  $Z$  ukazuje na nemogućnost ispisa tinte uslijed velike viskoznosti suspenzije, a ukoliko  $Z$  vrijednost premašuje gornju granicu, uz nastanak primarnih dolazi i do pojave raspršenih kapljica tinte. Kod *DoD* ispisa Newtonovih fluida poznata je pojava izduženja kapljica koja često dovodi do formacije satelitskih kapljica (**slika 21.**).



**Slika 21.** Nastanak satelitskih kapljica u *DoD* tehnologiji ispisa [189].



## 2.7.2.4. Podloge za ispis vodljivih tinti

Nakon što su definirani parametri za ispis tinte, sljedeći korak sastoji se od postizanja visoke rezolucije otiska na odabranoj podlozi. Na polju tiskane elektronike depozicija vodljiva materijala prvotno se provodila na čvrstim podlogama, pri čemu je prednjačilo staklo. Prednosti stakla kao tiskovne podloge su mnogobrojne – neporozan, slabo reaktivan te proziran supstrat relativno glatke površine koja omogućava jasnu vidljivost ispisanih uzoraka s obje strane. Nadalje, staklo podnosi visoke temperature obrade (do 500 °C) bez pojave deformacija, što je daleko iznad temperature sinteriranja većine funkcionalnih *ink-jet* tinti na bazi nanosrebra (160 °C – 300 °C) [190], te ne utječe na električne značajke metalnog vodiča. Shodno tome, na polju konvencionalne elektronike staklo predstavlja vrijedan materijal [191].

S druge strane, sve veća potreba za razvojem električnih komponenti na savitljivim polimernim i papirnim podlogama ograničava primjenu visokih temperaturnih režima. Kako bi se izbjegla trajna deformacija polimernog supstrata tijekom pretvorbe tinte u vodič, toplinsku je obradu potrebno provoditi ispod staklišta ( $T_g$ ) polimera. Najčešće korištene polimerne podloge za primjenu u fleksibilnoj elektronici, uz pripadajuće temperature staklastog prijelaza, dane su u **tablici 3**.

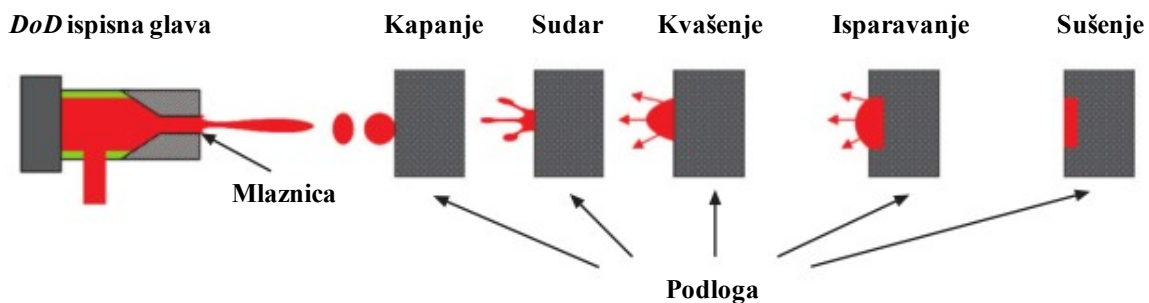
**Tablica 3.** Temperature staklastog prijelaza odabranih polimernih podloga [192, 193].

Polimer	Kratica	$T_g/^\circ\text{C}$
Bisfenol-A polikarbonat ( <b>engl.</b> <i>polycarbonate</i> )	PC	150
Poli(etilen-naftalat) ( <b>engl.</b> <i>poly(ethylene naphthalate)</i> )	PEN	120
Poli(etilen-tereftalat) ( <b>engl.</b> <i>poly(ethylene terephthalate)</i> )	PET	140
Poliimid ( <b>engl.</b> <i>polyimide</i> )	PI	222
Poli(etereter-ke-ton) ( <b>engl.</b> <i>poly(ether ether ketone)</i> )	PEEK	145
Poli(eter-sulfon) ( <b>engl.</b> <i>poly(ether sulfone)</i> )	PES	230
Poli(vinil-klorid) ( <b>engl.</b> <i>poly(vinyl chloride)</i> )	PVC	80

Iako porozan i hrapav materijal, zbog svoje ekonomičnosti, fleksibilnosti i mogućnosti recikliranja papir predstavlja sve češći odabir kao podloga za nanos funkcionalne tinte na bazi nanosrebra [194, 195]. Za poboljšanje rezolucije otisnutog uzorka, te sprječavanje upijanja nanomaterijala unutar porozne strukture, papirna podloga namijenjena tintnom ispisu premazuje se slojem plastične prevlake [196].

#### 2.7.2.5. Kvašenje podloge

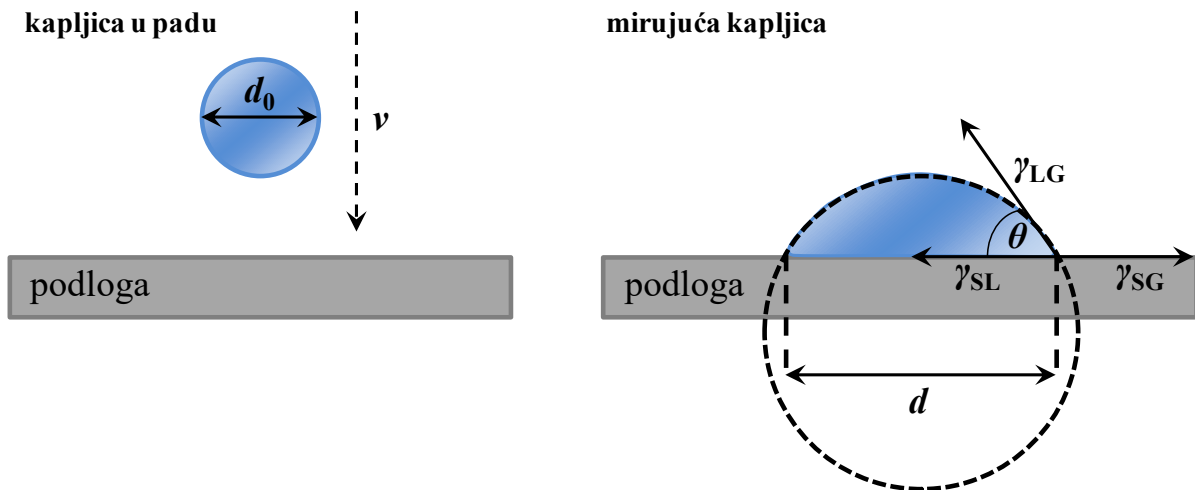
Napuštanjem mlaznice kapljica pada prema ciljanoj podlozi. Proces nastanka fleksibilne elektronike tehnologijom tintnog ispisa slikovito se može prikazati kroz nekoliko koraka (slika 22.).



**Slika 22.** Shematski prikaz ispisa vodljive suspenzije *DoD* tintnom tehnologijom [197].

Za početak, funkcionalni materijal treba: a) biti precizno ispisan na podlogu; b) ostati pozicioniran na željenom mjestu, odnosno kvalitetno kvasiti podlogu. Kod tehnologije *kapljevina na zahtjev* za precizan ispis kapljica pikolitarskih volumena, mlaznice su od podloge udaljene 1 – 2 mm [198]. Pri udaru kapljice na podlogu dolazi do njenoga širenja; fenomen poznat pod nazivom *kvašenje*. Sposobnost tinte da vlaži podlogu definirana je termodinamičkom ravnotežom na granicama čvrste, tekuće i plinske faze [199]. Konačni oblik kapljice, kao i razlučivost tintnog pisača, ovisi o početnom dijametru istisnute kapi ( $d_0$ ), te o kontaktnom kutu ( $\theta$ ) između kapljice tinte i podloge (slika 23.). Budući da je sila gravitacije koje djeluju na padajuću kapljicu pri malim udaljenostima mlaznice od podloge zanemariva, deponirana kapljica poprima oblik sferne kape s bazom promjera  $d$ , numerički izraženo kao:

$$d = d_0 \left( \frac{8}{\tan \frac{\theta}{2} \left( 3 + \left( \tan \frac{\theta}{2} \right)^2 \right)} \right)^{1/3} \quad (16)$$



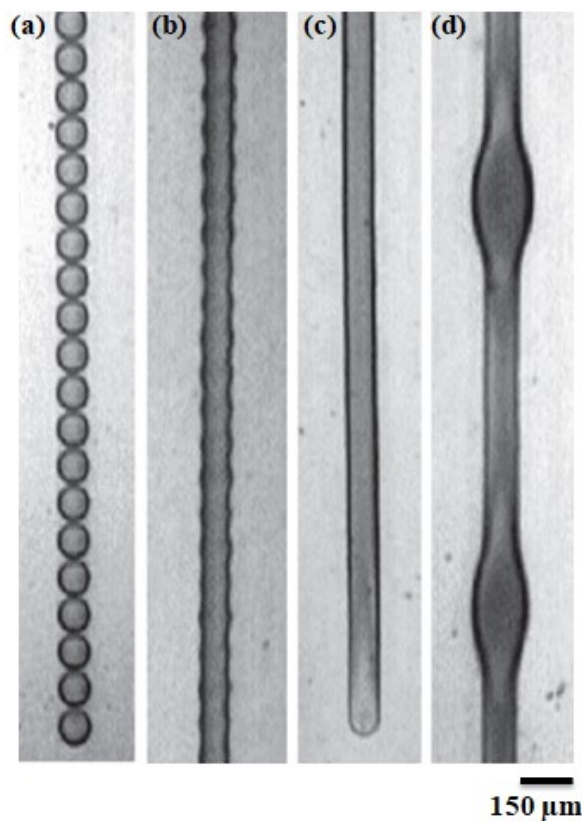
**Slika 23.** Kvašenje podloge i kontakti kut kapljevine s podlogom. Adaptirano iz [200].

Kontakti kut između kapljevine i podloge određuje stupanj prijanjanja funkcionalnog materijala [201]. Kontakti kut od  $90^\circ$  označava prijelaz od djelomičnog prema zanemarivom kvašenju podloge. Površine koje s kapljevinoom na bazi vodene otopine tvore kut manji od  $90^\circ$  smatraju se hidrofilnima, dok veće vrijednosti kontaktnog kuta ukazuju na hidrofobnost površine supstrata.

#### 2.7.2.6. Morfološka svojstva ispisanog uzorka

Jedan od izazova tehnologije tintnog ispisa predstavlja postizanje željene morfologije i geometrije vodljivog uzorka. Sposobnost kontrole geometrije ispisanih uzoraka od iznimne je važnosti za mehaničko prijanjanje, kao i za postizanje zadovoljavajućih električnih značajki metalnog vodiča. Shodno tome, ispisanii uzorci geometrije idealne za primjenu u fleksibilnoj elektronici su glatke ravne linije, bez neravnina i artefakata. U cilju optimizacije električne izvedbe ispisanii uzoraka, nedostaci poput diskontinuiteta u polaganju funkcionalnog materijala na podlogu te prskanja tinte izvan zadanih granica uzoraka trebaju biti svedeni na minimum ili u potpunosti otklonjeni. Kontrola morfologije ispisanog uzorka može se provesti modifikacijom načina ispisa tinte, formulacije tinte, ili modifikacijom površine supstrata.

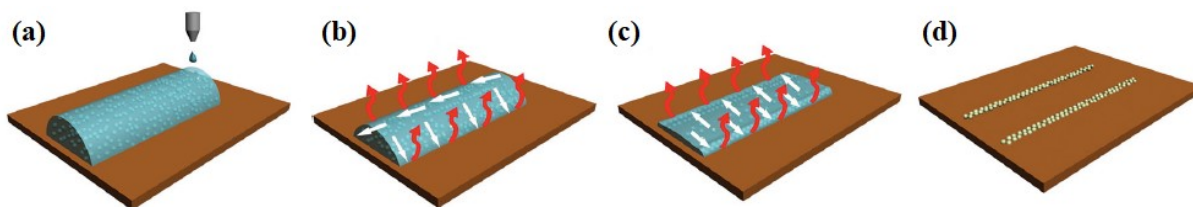
Da bi uopće došlo do nastanka željenog uzorka kapljice tinte moraju međusobno interagirati. Shodno tome, rezoluciju tintnog pisača određuje udaljenost između dvije susjedne kapljice (**engl.** *dot spacing* ili *dots per inch*, dpi) [202]. Ukoliko je taj razmak veći od promjera same kapljice, neće doći do nastanka homogenog filma. Ako je razmak između točaka manji ili jednak promjeru kapljice položene na podlozi formirat će se neravnomjerne linije, a razmak manji ili jednak promjeru ispisane kapljice rezultira oblikovanjem kontinuiranog filma. Općenito, smanjenje razmaka između ispisanih kapljica tinte dovodi do bolje raspodjele funkcionalnog materijala po jedinici površine supstrata (**slika 24.**), što rezultira i boljim električnim značajkama metalnog vodiča.



**Slika 24.** Shematski prikaz morfološke ispisanih uzoraka smanjenjem razmaka među kapljicama s lijeva na desno: **(a)** nedovoljna udaljenost između kapljica za formiranje kontinuirane linije; **(b)** periodično djelomično preklapanje kapi; **(c)** homogeni metalni film; **(d)** premala udaljenost među kapljicama. Adaptirano iz reference [202].

Sušenje kapljica na podlozi često rezultira neravnomjerno raspoređenom suhom tvari po jedinici površine. Razlike u brzini isparavanja otapala od centra prema rubu kapljice dovode do taloženja nanomaterijala oblika prstena, poznato kao *efekt taloga kave* (**engl.** *coffee ring*) [203]. Međutim, ovaj se efekt može upotrijebiti i za precizno nanošenje linija srebra [204].

Kontaktni kut između suspenzije nanočestica srebra ( $w = 2 \%$ ,  $d = 40 - 60 \text{ nm}$ ) i staklene podloge od  $28,6^\circ$  označava idealno kvašenje podloge za formiranje paralelnih *coffee-strain* linija srebra širine  $5 - 10 \mu\text{m}$  (slika 25.).



**Slika 25.** Shematski prikaz formacije vodljive linije srebra uslijed *coffee ring* efekta [204].

Promjena površinske energije supstrata može utjecati na bolje prijanjanje funkcionalnog materijala, što je još jedan način kontrole morfologije ispisanog uzorka. Modifikacija silicijske podloge slojem fluorougljika, uz UV/O<sub>3</sub> tretman i pri blago povišenoj temperaturi primijenjena je za uspješno spajanje kapljica suspenzije nanosrebra u vodljive metalne filmove raspona širine  $48,04 - 139,21 \mu\text{m}$  [205].

### 2.7.3. Sinteriranje ispisanе vodljive tinte

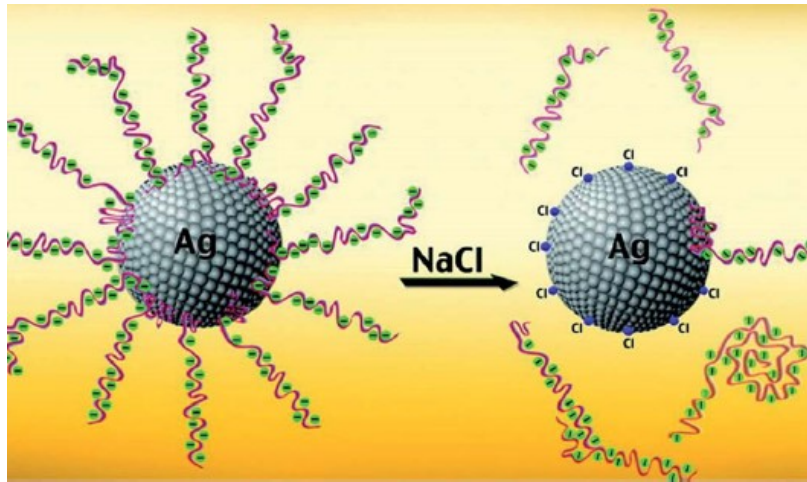
Maseni udio nanometalnih čestica u suspenzijama namijenjenim tintom ispisu iznosi maksimalno 30 %. Drugim riječima, 70 % materijala tinte ne sudjeluje u formiranju vodljive linije. Tu spadaju polimerne komponente, koje stabiliziraju koloidnu suspenziju i osiguravaju prijanjanje funkcionalnog materijala na podlogu, te otapalo i aditivi. Ukoliko sušenjem tinte dolazi do skrućivanja stabilizacijskog sredstva i ostalih komponenti, sprječava se stvaranje kontinuirane faze metalnih čestica, što rezultira slabom električnom vodljivošću. Stoga je uzorak nakon ispisa potrebno dodatno obraditi. Proces spajanja nanočestica metala u vodljivu strukturu pri temperaturi nižoj od temperature taljenja samog metala naziva se *sinteriranje* [15].

Za praktičnu primjenu, električne značajke metalnog vodiča nakon procesa sinteriranja moraju doseći određenu uporabnu vrijednost. Nažalost, vodljivost nanometalnog vodiča postignuta nakon sinteriranja obično iznosi samo mali dio vodljivosti elementarne tvari, budući je srastanje nanočestica u homogenu metalnu fazu temperaturno uvjetovano. Električne značajke metala mogu se uvelike poboljšati ispisom dodatnih slojeva, međutim, ovaj korak dovodi do povećane potrošnje materijala uz produženo vrijeme i veće troškove

proizvodnje. Stoga je cilj pronaći najpovoljniju kombinaciju parametara obrade materijala za postizanje optimalnih električnih značajki konačnog proizvoda, bilo modifikacijom formulacije vodljive tinte, bilo modifikacijom podloge [206].

Konvencionalna tehnika sinteriranja temeljila se na uklanjanju organskog materijala pri povišenoj temperaturi. Tako su Vaseem i autori tehnologijom tintnog ispisa na čvrstoj Si/SiO<sub>2</sub> podlozi uz termalno sinteriranje pri 200 °C proizveli srebrove elektrode otpornosti  $1 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  [207]. Termalnim sinteriranjem (180 °C) linije dobivene ispisom PAA-AgNP vodljive tinte na fotopapiru postignuta je otpornost od 20 % makrosrebra [208]. Autori su također pokazali da do potpune razgradnje poli(akrilne kiseline) kao stabilizatora nanočestica dolazi pri temperaturi od 245 °C, što objašnjava slabe električne značajke nepotpunim sinteriranjem metalnog vodiča.

Unazad nekoliko godina razvijeni su alternativni procesi uklanjanja organskog stabilizatora s površine nanočestice. Tako su Choi i autori [209] konstruirali jednostavni mikroreaktor za *in situ* formiranje vodljivog metalnog filma na staklenoj i polimernoj podlozi. Modifikacijom *Tollensove reakcije* pri sobnoj temperaturi postignuta je vodljivost 50 % elementarnog srebra. Fotonsko sinteriranje primjenjuje svjetlosni puls kao signal za kemijsku pretvorbu metalnog prekursora u vodljivi uzorak. Kang i suradnici [210] primjenom pulsa snage  $50 \text{ J/cm}^2$  u trajanju od 30 ms priredili su vodljivi film srebra otpornosti  $49 \pm 3 \mu\Omega \text{ cm}$ . Kombinacijom fotonskog i mikrovalnog sinteriranja vodljive tinte na bazi poli(akrilnom kiselinom) stabiliziranog nanosrebra ispisan na PEN podlozi priređen je film vodljivosti 60 % makro srebra [211]. Električno sinteriranje je tehnika kod koje primjena napona rezultira protokom električne struje kroz uzorak, gdje uslijed lokalnog zagrijavanja dolazi do formiranja vodljive strukture. Velika prednost ove tehnike nad ostalim metodama sinteriranja je izrazito kratak vremenski period (2  $\mu\text{s}$ ) potreban za postizanje vodljivosti tankog filma srebra na fotopapiru [212]. Relativno nedavno, za sinteriranje uzorka nanosrebra prosječne veličine čestica 70 nm, ispisanog na PEN podlogu, primijenjena je zraka upadnih elektrona, pri čemu je postignuta otpornost magnitude 2,8 puta veće od makro-metala [213]. Ipak, usporedno s termalnom obradom ispisanog uzorka, druge tehnike sinteriranja generiraju niže vrijednosti električne provodnosti [214].



**Slika 26.** Shematski prikaz mehanizma kemijskog odvajanja poli(akrilne kiseline) s površine nanočestice srebra dodatkom  $\text{Cl}^-$  iona [215].

Inovativni pristup sinteriranju, koji u potpunosti eliminira uporabu skupih instrumenata te omogućava proizvodnju ispisanih vodljivih uzoraka pri sobnoj temperaturi je kemijsko sinteriranje. Ova se metoda sastoji od kemijske desorpcije molekula stabilizatora s površine nanozrna, što omogućava međusobni dodir nanočestica i tvorbu vodljive linije. Tako su Grouchko [215] i Tang [216] kemijski sinterirali uzorak polimerom stabiliziranih nanočestica srebra izravnim dodatkom polielektrolitnih otopina koje u svojem sastavu sadrže kloridne ione (**slika 26.**), pri čemu je nastao sloj metalnog srebra gotovo identičnih električnih značajki – 41 % i 40 % vodljivosti elementarnog srebra.

Osim mehanizma sinteriranja otopinama elektrolita, kloridni anion može biti imobiliziran u premazu papirnog supstrata, pri čemu do kemijskog sinteriranja dolazi direktnim nanošenjem vodljive tinte na podlogu [217]. Jedan od prvotnih radova na polju kemijskog sinteriranja opisao je korištenje papirne podloge presvučene slojem kvaterne amonijeve soli (**engl. poly(diallyldimethylammonium chloride)**, PDAC) za formiranje filma metalnog srebra, pri čemu je postignuta otpornost iznosa  $6,80 \pm 0,5 \mu\Omega \text{ cm}$  [16]. Uz kloridne ione, sinteriranje vodljive suspenzije nanočestica srebra uspješno je provedeno i uporabom hidroksidnih iona ( $\rho = 12,11 \mu\Omega \text{ cm}$ ) [218] i klorovodika ( $\rho = 64,0 \mu\Omega \text{ cm}$ ) [219].

### 2.7.4. Električna svojstva ispisanog uzorka

Nakon ispisa vodljive tinte na željenu podlogu, te postupka sinteriranja, pristupa se mjerenju otpora metalnog vodiča u svrhu određivanja električne otpornosti  $\rho$ . Zbog svoje jednostavnosti otpor se u laboratoriju najčešće mjeri digitalnim ohm-metrom, dok je u svrhu preciznijeg određivanja električnih značajki nužno primijeniti mjerenje u 4 točke.

*Metoda mjerenja u dvije točke* primjenjuje dvije sonde na definiranoj udaljenosti koje se pomiču duž površine materijala. Struja prelazi s jedne sonde na uzorak, a kroz drugu izlazi van, dok se rezultirajući napon bilježi potencijetrom ili voltmetrom. Kombiniranjem napona i struje moguće je izračunati otpornost na površini materijala između dvije sonde. Ova je metoda prikladna za uzorke koje karakterizira visoka električna otpornost [220].

U praksi, mjerenje otpora u dvije točke često nije pouzdano zbog pojave kontaktnog otpora između sondi i uzorka, osobito kod uzoraka reda veličine mm. Shodno tome, pristupa se *metodi mjerenja u četiri točke* (**engl.** *four point probe*). Metoda predstavlja jednostavan način mjerenja otpora čvrstih poluvodičkih materijala, ali i uzoraka tankih metalnih filmova nanešenih na fleksibilnu podlogu [221].

Temeljem vrijednosti otpora  $R$  mjerene metodom četiri šiljka, uz poznate vrijednosti širine ( $w$ ), poprečnog presjeka ( $h$ ) te duljine ( $l$ ) ispisanog uzorka, otpornost metalnog vodiča računa se prema izrazu:

$$\rho = \frac{Rwh}{l} \quad (17)$$

### 2.8. Metode karakterizacije srebra na nanoskali

Za sveobuhvatnu karakterizaciju nanomaterijala na bazi srebra poželjno je raspolagati brzim, jednostavnim i nedestruktivnim tehnikama. Primjerice, elektronska mikroskopija predstavlja ključan alat za određivanje veličine i oblika čestice, te morfologije površine. Apsorpcijska spektroskopija brza je i efikasna metoda za proučavanje agregacije nanočestica i stabilnosti koloidne suspenzije, dok metode temeljene na raspršenju svjetlosti pružaju uvid u raspodjelu veličine čestica, uz pripadajući hidrodinamički radijus. Važan odmak od tipično korištenih tehnika karakterizacije predstavlja uporaba elektrokemijskih metoda za praćenje procesa sinteze, kao i za proučavanje interakcija među česticama. U sljedećim poglavljima



predstavljen je kratki teorijski pregled odabranih metoda karakterizacije nanomaterijala na bazi srebra.

### 2.8.1. Elektronska mikroskopija

Elektronska mikroskopija nezaobilazna je tehnika korištena za detaljno proučavanje morfologije materijala na nanoskali. Da bi uočavanje struktura na atomskoj razini uopće bilo moguće, elektronski mikroskopi umjesto vidljiva zračenja primjenjuju snop upadnih elektrona male valne duljine i velike energije, što omogućava visoku rezoluciju slike. Po principu rada razlikuju se dvije tehnike mikroskopiranja.

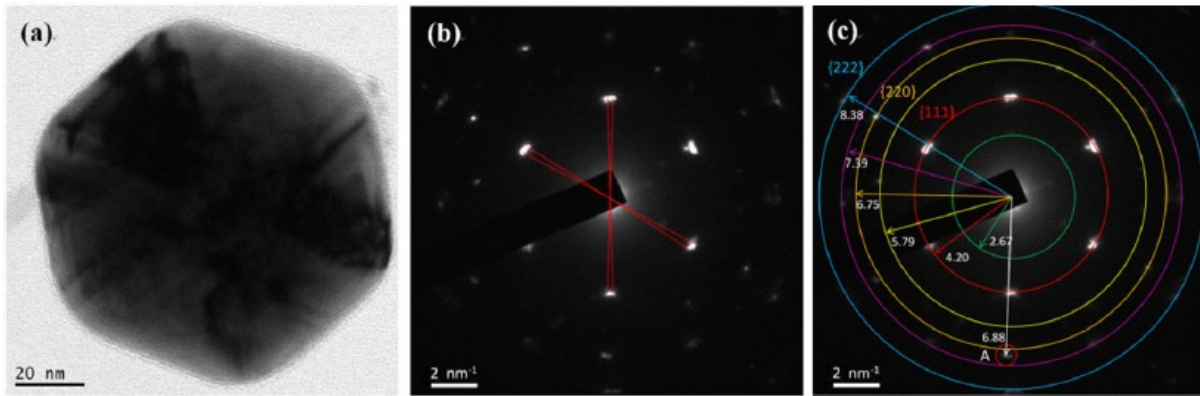
#### 2.8.1.1. Transmisijska elektronska mikroskopija

Transmisijska elektronska mikroskopija (**engl.** *transmission electron microscopy*, TEM) vrlo je značajna tehnika karakterizacije metalnih nanočestica. Ovaj skup i složen instrument daje informacije o topografiji, morfologiji, stupnju disperzije, kompoziciji i kristalčnosti materijala [222].

Kod TEM tehnike, mali dio uzorka smještenog na nosač u vakuumskoj komori obasjava se zrakom elektrona emitiranom iz elektronskog topa. Da bi nastala slika, zraka elektrona mora djelomično proći (transmitirati se) kroz uzorak. Ovisno o debljini i lokalnoj elektronskoj gustoći uzorka, propusnost elektrona biti će veća ili manja, što daje informaciju o strukturi uzorka. Selekcijom raspršenih elektrona dolazi do nastanka TEM mikrografije. Važan dio instrumenta je sustav elektromagnetskih leća – kondenzatorskih, objektivskih i projektorskih – koje služe za regulaciju intenziteta i širine snopa upadnih elektrona, sabiranje i usmjeravanje snopa elektrona, te povećanje slike [223].

Za istraživanje veličine i morfologije nanočestica koriste se dva različita načina snimanja. Tehnikom svijetlog polja (**engl.** *bright-field*), kao posljedica debljine i građe samog uzorka, dobiva se kontrast na TEM mikrografiji. Suprotno tome, tehnikom tamnog polja (**engl.** *dark-field*) sliku stvaraju elektroni difraktirani s kristalografskih ravnina uzorka.

Osim za vizualizaciju, TEM se može koristiti i za detekciju difraktiranog zračenja specifičnog za kristalnu strukturu nanomaterijala. Na odabranom području, difrakcija upadnog zračenja s periodički raspoređenih atoma kristala generira specifičan uzorak (**engl.** *selected area electron diffraction*, SEAD), koji se može koristiti za tumačenje smjerova rasta i za identifikaciju ploha kristala (**slika 27.**) [224].



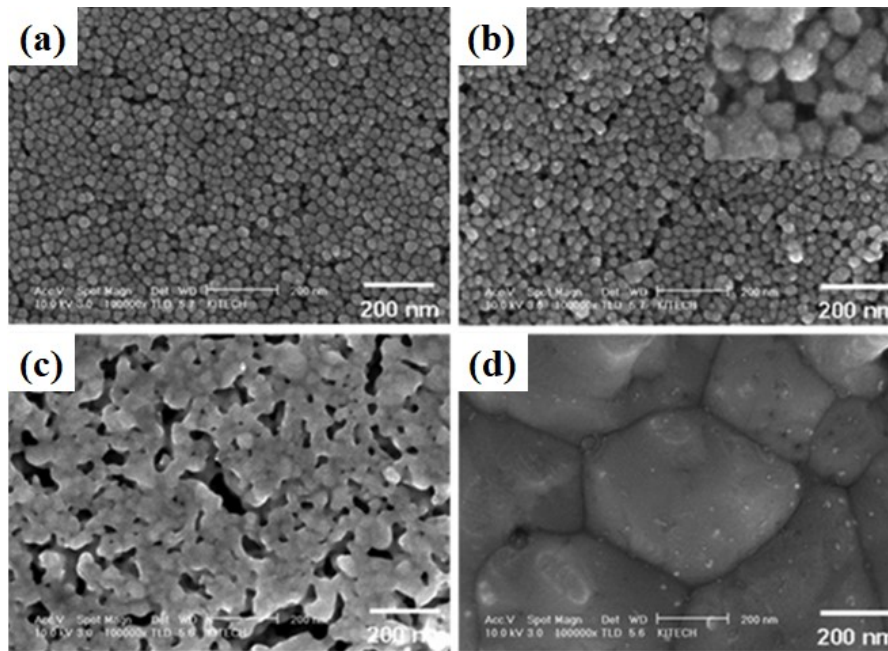
**Slika 27.** a) TEM mikrografija; b) SEAD uzorak; c) određivanje međumrežnih ravnina pomoću SEAD uzorka nanočestice srebra morfologije ikozaedra, dobivene metodom kemijske redukcije potpomognute UVB zračenjem. Adaptirano iz reference [224].

Razvojem transmisijskog elektronskog mikroskopa visoke razlučivosti (**engl.** *high resolution TEM*, HR-TEM) postignuto je povećanje od 1 000 000 puta, s razlučenjem od 1 Å, što omogućuje uvid u same atome. Glavni nedostatak ove metode je izrazito komplicirana priprema uzorka, koja je često složenija i vremenski zahtjevnija od samog procesa mikroskopiranja.

#### 2.8.1.2. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija (**engl.** *scanning electron microscopy*, SEM) koristi zraku visokoenergijskih elektrona za proučavanje morfoloških karakteristika uzorka [225]. Ukratko, SEM funkcioniše na način da precizno fokusirani snop elektrona putuje preko površine uzorka, liniju po liniju, dok se ne skenira cijela površina. Zbog ekscitacije atoma upadnim zračenjem, s površine uzorka emitiraju se sekundarni elektroni (neelastičan sudar) ili povratno raspršeni elektroni (elastičan sudar), čijom detekcijom nastaje SEM mikrografija (**slika 28.**).

Jačina signala ovisi o broju elektrona koji dođu do detektora. Sekundarni elektroni učinkoviti su u otkrivanju reljefne strukture uzorka, dok su povratno-raspršeni elektroni korisni za postizanje kontrasta kod vizualizacije nanokompozitnog materijala.



**Slika 28.** Praćenje promjene morfoloških karakteristika otisnutih AgNP filmova na poliimidnom supstratu tijekom procesa sinteriranja pri temperaturama od: **(a)** 100 °C; **(b)** 140 °C; **(c)** 200 °C i **(d)** 300 °C, uporabom pretražnog elektronskog mikroskopa [38].

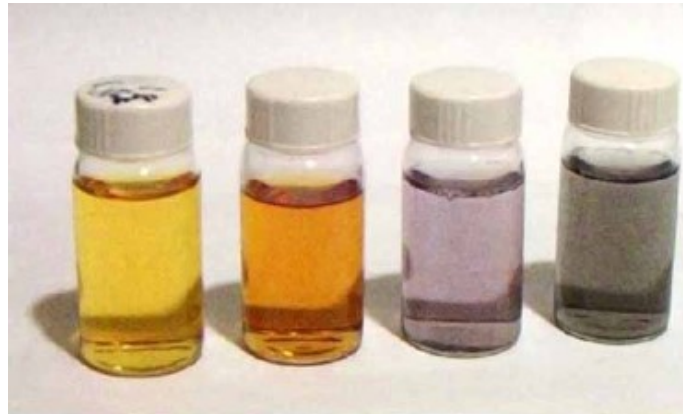
Za SEM su, kao i za TEM, potrebni uvjeti visokog vakuuma, što onemogućuje rad s vodenim otopinama te biološkim uzorcima. Stoga je osamdesetih godina 20. stoljeća konstruiran *environmental* SEM (ESEM) – mikroskop koji radi pod uvjetima sličnim onim u okolišu. Međutim, i dalje se kao glavni nedostatak ove tehnike ističe rezolucija, koja je za red veličine slabija od TEM-a.

### 2.8.2. Apsorpcijska spektroskopija

Primjena ultraljubičasto-vidljive (UV-Vis) apsorpcijske spektroskopije temelji se na jedinstvenom optičkom svojstvu nanometalnih čestica, uslijed čega koloidne suspenzije poprimaju karakteristično obojenje (**slika 29.**). Interakcijom vidljiva dijela elektromagnetskog zračenja i materijala nano dimenzija dolazi rezonancije površinskih plazmona, što u apsorpcijskom spektru rezultira pojavom specifičnih vrpca. Položaj apsorpcijskog maksimuma zavisano je o veličini i obliku čestice, prirodi stabilizatora metalne nanočestice, temperaturi i stupnju agregacije, dok je intenzitet proporcionalan množinskoj koncentraciji nanočestica u uzorku [226]. Slijedeći Beer-Lambertov zakon, apsorpcija nanočestica opisana je jednadžbom:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \times c \times l \quad (18)$$

pri čemu je  $I_0$  intenzitet upadnog snopa zraka svjetlosti određene valne duljine,  $I$  je intenzitet izlaznog snopa zraka,  $\varepsilon$  predstavlja molarni apsorpcijski koeficijent,  $c$  je množinska koncentracija nanočestica u uzorku, a  $l$  predstavlja duljinu optičkog puta kroz uzorak. Dakle, primjena ove brze i jednostavne tehnike vodi do kvantitativnih informacija o koloidnoj suspenziji nanočestica.



**Slika 29.** Obojenje koloidnih suspenzija nanočestica srebra ovisno o stupnju njihove agregacije [227].

### 2.8.3. Mjerenje elektrokinetičkog potencijala i dinamičko raspršenje svjetlosti

Čestice koloidne suspenzije podložne su Brownovu gibanju, a s vremenom se ne talože [228]. Ukoliko se sustav sastoji od metalnih nanočestica određenog površinskog naboja, stabilnost suspenzije posljedica je kompleksne interakcije između samih čestica, ali i između čestica i drugih vrsta prisutnih u otopini [229]. Naime, na čestice s površinskim nabojem adsorbiraju se razne molekulske i ionske vrste, tvoreći tako čvrstu solvacijsku (hidratijsku) sferu koja se kreće zajedno s česticom. Sastav sloja mijenja se u vremenu, a ovisi o ionskoj jakosti medija i prirodi otapala. Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti (**engl. dynamic light scattering**, DLS) i mjerenje elektrokinetičkog potencijala (**engl. zeta-potential measurements**) također koriste navedene efekte među česticama koloida za određivanje njihove veličine i površinskog naboja [230].

DLS je optička tehnika za mjerenje čestica veličine manje od mikrometra [231]. U usporedbi s TEM analizom, gdje se veličina čestica izravno dobiva iz slike pojedinačnog nanokristala u suhim uvjetima, DLS metoda određuje puno veći hidrodinamički radijus ( $R_H$ ) prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (19)$$

gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $T$  termodinamička temperatura,  $\eta$  dinamička viskoznost, a  $D$  translacijski difuzijski koeficijent vezan uz brzinu Brownova gibanja čvrste sfere.

Hidrodinamički radijus teorijska je vrijednost definirana za čvrstu česticu bez solvatacijske sfere, što ne postoji u realnim koloidnim disperzijama. Budući da vrijednost difuzijskog koeficijenta ovisi o ionskoj jakosti medija, strukturi površine i obliku čestice, svaka promjena ovih parametara mijenja prividnu veličinu čestice.

Mjerenje elektrokinetičkog potencijala jednostavna je metoda za određivanje površinskog naboja čestica u otopini na temelju njihove elektroforetske pokretljivosti ( $U_E$ ), iskazano Henryevom jednadžbom [232]:

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta F}{3\eta} \quad (20)$$

pri čemu je  $\varepsilon$  dielektrična konstanta otapala,  $\eta$  dinamička viskoznost fluida,  $F$  Henryeva funkcija, a  $\zeta$  zeta-potencijal izolirane čestice.

Stabilizacija čestica s pozitivno ili negativno nabijenim vrstama sprječava taloženje nanozrna, budući da se između dvije čestice istog površinskog naboja javljaju odbojne Coulombove sile. Oko modificirane površine nanočestice smješta se sloj suprotno nabijenih iona koji se giba zajedno s česticom, odijeljen od ostatka otapala tzv. *plohom smicanja*. Električni potencijal na granici stacionarnog dvostrukog sloja i mase otapala poznat je kao elektrokinetički ili zeta-potencijal ( $\zeta$ ). Apsolutna vrijednost zeta-potencijala veća od 25 mV ukazuje na visok stupanj stabilnosti disperzije metalnih nanočestica.

### 2.8.4. Elektrokemijske metode

Brojne kemijske reakcije koje se odvijaju unutar promatranog sustava, kao npr. sinteza metalnih nanočestica, odvijaju se mehanizmom prijenosa elektrona. U literaturi su detaljno opisane elektrokemijske metode sinteze nanosrebra [233-236], međutim, nigdje nema spomena uporabe elektroanalitičkih tehnika za detaljnu karakterizaciju ni metalnih ni nemetalnih nanočestica. Dakle, tehnike poput cikličke voltametrije te elektrokemijske impedancijske spektroskopije nikako ne spadaju u „klasične“ metode karakterizacije materijala na nanoskali. Budući da se glavina proučavanja suspenzija nanočestica srebra korištenih tijekom izrade ove disertacije temelji baš na implementaciji spomenutih metoda, ovaj pristup predstavlja važan iskorak u načinu proučavanja nanosustava. Shodno tome bit će detaljnije predstavljene.

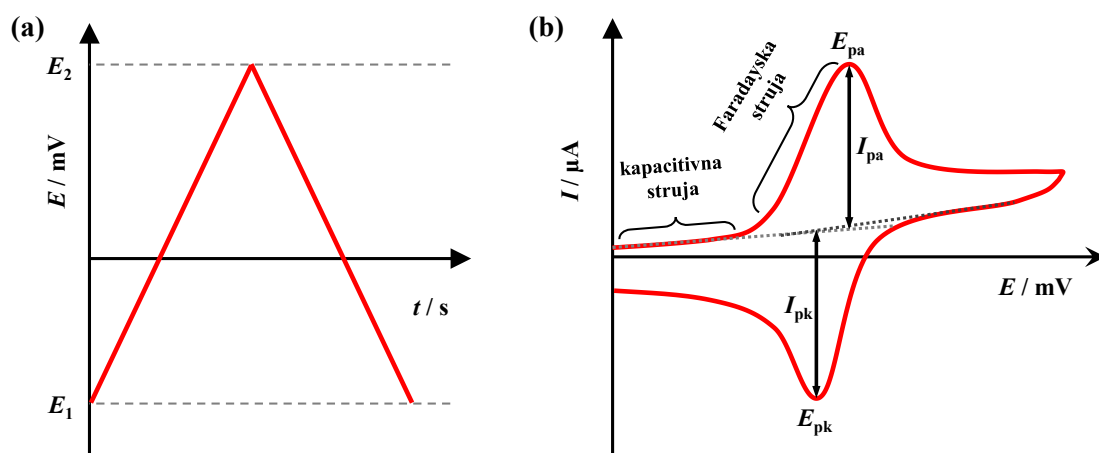
#### 2.8.4.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija (**engl.** *cyclic voltammetry*, CV) jedna od najčešće korištenih elektroanalitičkih tehnika, čija popularnost leži u brzosti i jednostavnoj provedbi eksperimenata, uz mogućnost preciznog određivanja kvalitativnih i kvantitativnih informacija dotičnog elektrokemijskog sustava. Koristi se za studiju termodinamičkih parametara redoks-sustava, adsorpcijskih procesa, te mehanizma prijenosa elektrona na kemijski modificiranim površinama elektroda ili među otopinama elektrolita koji se ne miješaju [237].

Ciklička voltametrija vrsta je potenciodinamičkog elektrokemijskog mjerenja koja se temelji na linearnoj promjeni potencijala radne elektrode od početne do konačne vrijednosti i nazad, pri čemu signal pobude na vremenskoj skali poprima karakterističan trokutasti oblik (**slika 30.**) [238]. Klasičan voltametrijski eksperiment sastoji se od stacionarnih elektroda uronjenih u mirnu otopinu, dok hidrodinamička varijanta podrazumijeva miješanje otopine ili magnetskim miješalom ili okretanjem radne elektrode. Brzina promjene potencijala jedna od najvažnijih varijabli voltametrije jer direktno utječe na trajanje eksperimenta, odnosno intenzitet strujnog odziva.

Mjereni strujni odziv, grafički prikazan kao funkcija narinutog potencijala, naziva se ciklički voltamogram (**slika 30.**). Voltamogram je složena, vremenski zavisna funkcija raznih fizikalnih i kemijskih parametara, čiji karakterističan oblik, u sprezi s jedinstvenim položajem na skali potencijala, predstavlja „*otisak prsta*“ određenog redoks-sustava. Budući da je

voltamogram elektrokemijski ekvivalent spektra kod spektroskopskih tehnika, ciklička voltametrija često se naziva „elektrokemijska spektroskopija“ [239].



**Slika 30.** Signal pobude (**lijevo**) i odziva (**desno**) u cikličkoj voltametriji.

Pri negativnim vrijednostima potencijala radne elektrode odzivna krivulja ne bilježi veliku strujnu promjenu. Na grafičkom prikazu **slike 30** ovaj dio notiran je kao kapacitivna struja. Kapacitivna struja nastaje uslijed postojanja električnog dvosloja, pri čemu dolazi do polariziranja elektrode, ali ne i do odvijanja kemijske reakcije. Suprotno tome, Faradayska struja rezultat je heterogenog prijenosa naboja ( $E$ ) na granici faza elektroda/elektrolit, odnosno nastaje kao rezultat redoks-pretvorbe, prema jednadžbi:



Dakle, pri dovoljno pozitivnom potencijalu radne elektrode dolazi do eksponencijalnog porasta struje uslijed oksidacije tvari A u tvar B. Potencijal pri kojem anodna struja dostiže svoj maksimum označava se s  $E_{pa}$ , a odgovarajuća struja s  $I_{pa}$ . Daljnjim porastom potencijala radne elektrode tvar A se oksidira u tolikoj mjeri da dolazi do narušavanja koncentracijskog gradijenta u međufazi, pri čemu je struja ograničena difuzijom tvari A iz mase otopine do površine elektrode. Promjenom smjera potencijala nastupa redukcija tvari B. Ukoliko je reakcija elektrokemijski reverzibilna, katodna struja iznosom je jednaka, a predznakom suprotna anodnoj struji.

Dva čimbenika koja definiraju oblik *struja – potencijal* krivulje su:

- a) prijenos naboja kroz međufaznu granicu;
- b) prijenos elektroaktivne tvari iz mase otopine do površine elektrode difuzijom.

Heterogeni proces prijenosa naboja opisan je Butler-Volmerovom jednadžbom – temeljnom jednadžbom elektrokemijske kinetike:

$$j(0,t) = C_A(0,t)k^0 \exp\left[\frac{-\alpha nF}{RT}(E - E^0)\right] - C_B(0,t)k^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E^0)\right] \quad (22)$$

gdje ukupna gustoća struje izmjene  $j$  ovisi o koncentracijama elektroaktivnih tvari  $C_A$  i  $C_B$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) u međufaznoj granici, potencijalu radne elektrode  $E$  (V) pri danim uvjetima, termodinamičkom standardnom redukcijском potencijalu  $E^0$  (V), dok je  $k^0$  ( $\text{cm s}^{-1}$ ) konstanta brzine heterogenog prijenosa elektrona. Ukoliko je konstanta brzine  $k^0 > 10^{-1}$ , između faza uspostavlja se termodinamička ravnoteža. Prema tome, jednadžba (22) poprima oblik Nernstove jednadžbe, dajući ovisnost potencijala radne elektrode o koncentraciji analita u otopini.

Prijenos elektroaktivne tvari iz otopine do površine elektrode kod cikličke je voltometrije najsporiji stupanj ukupnog reakcijskog mehanizma, pa je reakcija pod difuzijskom kontrolom. Pri ovakvim uvjetima koncentracija reaktanata na samoj površini elektrode gotovo je jednaka nuli, pri čemu se postiže maksimalna struja elektrokemijske reakcije. Tako je visina vrha vala iskazana kao funkcija brzine prijenosa tvari, a matematički definirana Randles-Ševčikovom jednadžbom [240]:

$$I_p = 0,446zFAC^0 \left(\frac{zFvD_0}{RT}\right)^{1/2} \quad (23)$$

Visina vrha vala ( $I_p$ ) kod elektrokemijski reverzibilnog procesa raste linearno s drugim korijenom promjene brzine potencijala  $v$  ( $\text{V s}^{-1}$ ), gdje  $z$  označava broj izmijenjenih elektrona,  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) geometrijsku površinu elektrode,  $D_0$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) difuzijski koeficijent oksidirane vrste, a  $C^0$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) koncentraciju elektroaktivne tvari u masi otopine.

#### 2.8.4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (**engl.** *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) je metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5 – 10 mV) u širokom području frekvencija (1 mHz – 1 MHz). Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak promjenjive struje iste frekvencije. Ova AC tehnika (**engl.** *alternating current*) omogućava prikupljanje velikog broja informacija o ispitivanom



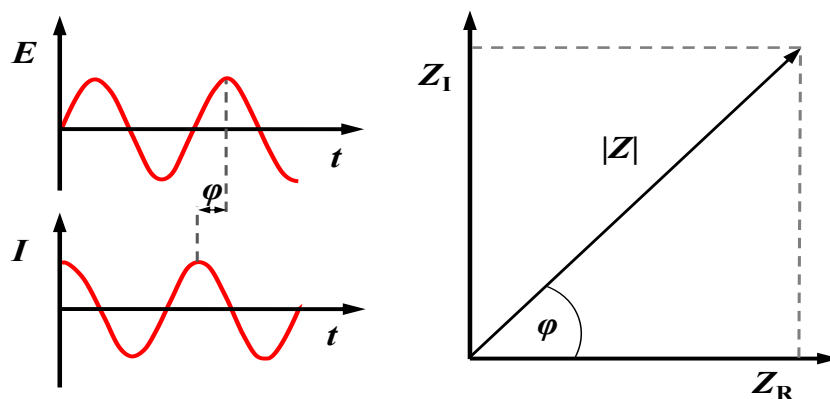
elektrokemijskom sustavu. Koristi se za proučavanje i karakterizaciju kemijski modificiranih materijala koji služe kao elektrode u uređajima poput galvanskih i gorivih članaka, kondenzatora te (bio)kemijskih senzora [241].

U odnosu na polarizacijske tehnike temeljene na istosmjernoj struji (DC tehnike, **engl. direct current**), EIS omogućava proučavanje mehanizma reakcije i mjerenje u otopinama niske vodljivosti, budući da pobuda sinusnim signalom male amplitude ne dovodi do stvaranja elektrokemijskog dvosloja, odnosno promjene stanja površine elektrode i njezine okoline. Stoga se impedancijskoj spektralnoj analizi daje prednost pri istraživanju procesa koji se odvijaju na granici faza elektroda/elektrolit.

U EIS mjerenjima kao signal pobude obično se koristi sinusni val izmjenične struje veličine  $I_0$  i frekvencije  $f$ , dok se odgovor sustava bilježi se kao naponski odziv veličine  $V$  i faznog kuta  $\varphi$  u odnosu na struju. Omjer vremenske funkcije odgovora i pobude naziva se impedancija ( $Z$ ):

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(2\pi ft)}{I_0 \sin(2\pi ft + \varphi)} = \frac{1}{Y} \quad (24)$$

gdje su  $V_0$  i  $I_0$  maksimalni naponski i strujni signali,  $f$  je frekvencija,  $t$  vrijeme, a  $\varphi$  fazni pomak između  $V(t)$  i  $I(t)$  funkcije. Inverzna funkcija  $Y$  je admitancija.



**Slika 31.** Naponski odziv  $V$  sinusoidnoj strujnoj pobudi  $I$  (lijevo), te prikaz impedancije kao vektorske veličine (desno). Adaptirano iz reference [242].

Impedancija je kompleksna veličina (slika 31.) sastavljena od realne komponente – u fazi ( $Z_R$ ) i imaginarne komponente – izvan faze ( $Z_I$ ), prema izrazu:

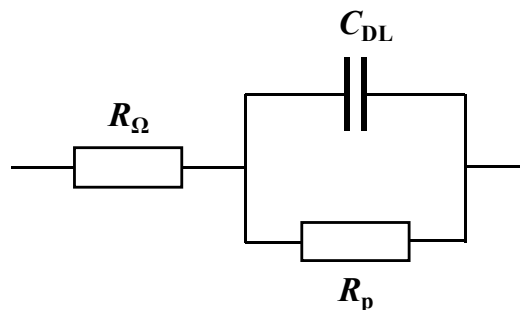
$$|Z| = \sqrt{Z_R^2 + Z_I^2}; \varphi = \tan^{-1} \left( \frac{Z_I}{Z_R} \right) \quad (25)$$

Također se može prikazati i modulom apsolutne impedancije i faznog pomaka:

$$Z_R = |Z| \cos(\varphi); Z_I = |Z| \sin(\varphi) \quad (26)$$

Osnovna teorijska prednost EIS je mogućnost korištenja elektroničkog modela za analizu impedancijskih spektara [243]. Električni ekvivalentni krug (**engl.** *electrical equivalent circuit*, EEC) je teorijski strujni krug sastavljen od različitih električnih elemenata (otpornika, kondenzatora, zavojnica itd.) u kojem svaki pojedini element ima određeno fizičko značenje. Tako npr. granica faza elektroda/elektrolit, na kojoj se odvija elektrokemijska promjena, predstavlja analog električnom krugu sastavljenom od kombinacije otpornika i kondenzatora. U primjeni, impedancijski spektar dobiven za određeni elektrokemijski sustav može se povezati s jednim ili više ekvivalentnih krugova. Slaganjem ekvivalentnih krugova detaljno se mogu tumačiti procesi prijenosa naboja ili tvari, te nabijanje/izbijanje električnog dvosloja.

*Randlesova ćelija* (**slika 32.**) jedan je od modela elektrokemijske impedancije međufaze, a može se primijeniti na mnoge jednostavne elektrokemijske sustave. Komponente kruga u Randlesovoj ćeliji lako se mogu povezati s poznatim fizikalnim pojavama kao što su adsorpcija ili formiranje filma. U prikazanom modelu,  $R_\Omega$  je omski ili nekompensirani otpor otopine između radne i referentne elektrode,  $R_p$  je polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit, a  $C_{DL}$  je kapacitet dvosloja na toj granici faza.

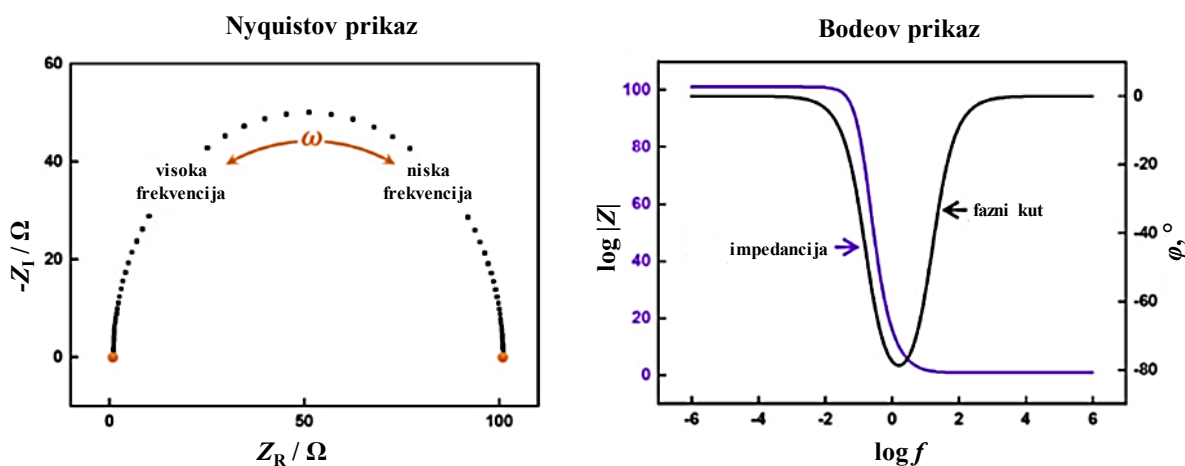


**Slika 32.** Shematski prikaz Randlesove ćelije.

Ako je polarizacijski ili otpor prijenosu naboja poznat, može se izračunati brzina odvijanja elektrokemijske reakcije. Mjerenje kapaciteta dvosloja daje informacije o pojavama

adsorpcije ili desorpcije. U nekim sustavima,  $C_{DL}$  umjesto kapaciteta dvosloja predstavlja stupanj formiranja filma ili prekrivenost elektrodne površine organskim prevlakama.

Nakon završetka eksperimenta, sirovi podaci na svakoj mjerenoj frekvenciji sastoje se od realne i imaginarne komponente potencijala i struje. Podatke dobivene elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, temeljene jednačbama (25) i (26), prikazujemo Nyquistovim i Bodeovim dijagramom (**slika 33.**) [244]. Nyquistov dijagram dan je u kompleksnoj ravni impedancije ( $Z_I$  vs  $Z_R$ ) za svaku izmjerenu frekvenciju, dok je Bodeov prikaz funkcija logaritma apsolutne vrijednosti impedancije i faznog pomaka o logaritmu frekvencije ( $|Z|$  i  $\varphi$  vs  $\log f$ ).



**Slika 33.** Nyquistov (**lijevo**) i Bodeov (**desno**) prikaz za jednostavan elektrokemijski sustav [245].

*Single-sine tehnika* temelji se na mjerenju odzivnog signala kada se na ispitivanu elektrodu narine sinusni signal male amplitude i stalne frekvencije. Frekvencija se zatim mijenja s više na nižu vrijednost, te se mjeri odziv na novi pobudni signal. Ovaj se korak uzastopno ponavlja sve dok se ne prijeđe kroz zadani frekvencijski niz. Detekcijom odzivnog signala određuje se stupanj faznog pomaka između ulaznog i izlaznog vala, te se računa veličina impedancije. Podatci dobiveni ovom tehnikom su izrazito precizni, budući da se mjerenje izvodi u jednom periodu sinusnog vala, a signal generira na jednoj frekvenciji. Mijenjanje vala je jednostavno jer zahtijeva generator frekvencije za samo sinusni val. Prednost tehnike leži u visokoj brzini mjerenja pri višim frekvencijama, a nedostatak se javlja pri niskim frekvencijama, gdje mala brzina mjerenja može uzrokovati promjenu uvjeta eksperimenta nestabilnih sistema.

*Multi-sine tehnika* provodi se kod nestabilnih sustava, gdje je vrijeme trajanja eksperimenta limitirajući faktor. Tehnika se koristi algoritmom Fourierove transformacije za digitalno stvaranje vala, nastalog kombinacijom 20 pobudnih sinusnih signala različitih frekvencija i faznih karakteristika. Stoga je odziv ćelije složeni val kojeg je potrebno dekodirati kako bi se odredile impedancije pri svakoj pobudnoj frekvenciji. Nedostatak ove tehnike leži u nelinearnom odzivu elektrodnog sustava prema valu pobude.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Kemikalije

U **tablici 4** dan je popis kemikalija koje su upotrijebljene prilikom izrade ove disertacije. Sve su kemikalije *p.a.* (**lat. pro analysi**), odnosno analitičkog stupnja čistoće, te su korištene kako su dobivene. Otopine su pripravljene ultra čistom vodom dobivenom Milipore-MilliQ uređajem. Sva mjerenja provedena su pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi.

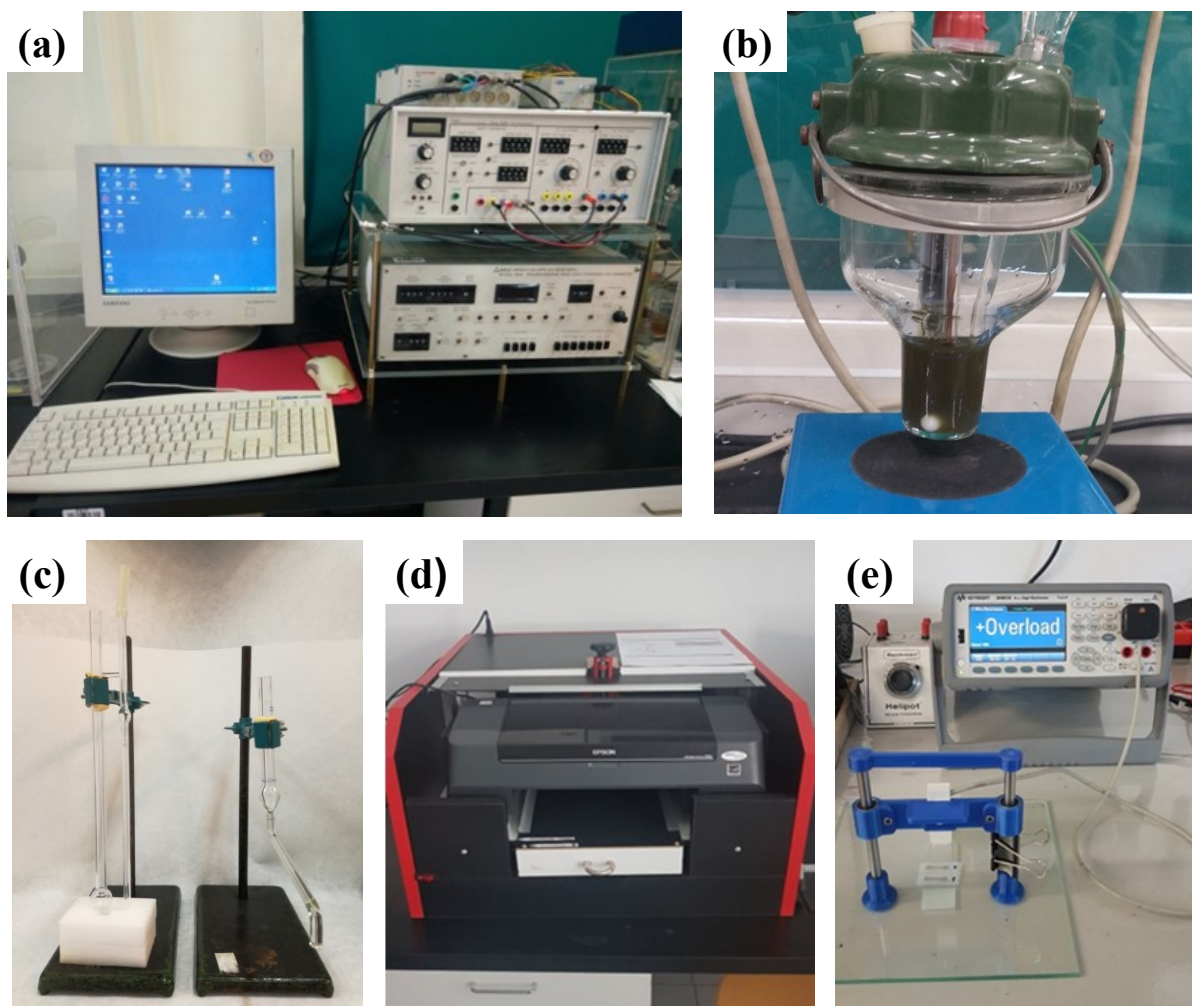
**Tablica 4.** Popis korištenih kemikalija te njihovih proizvođača.

Kemikalija	Proizvođač	Država proizvodnje
Srebrov nitrat, AgNO <sub>3</sub>	VWR Chemicals	Belgija
Natrijev hidroksid, NaOH	Gram-Mol d.o.o.	Hrvatska
Hidrazin monohidrat, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ×H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	SAD
Poli(akrilna kiselina), (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , PAA	Sigma-Aldrich	SAD
Natrijeva sol poli(metakrilne kiseline), (C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Na) <sub>n</sub> , NaPMA	Sigma-Aldrich	SAD
2-amino-2-metil-1-propanol (2-AMP)	Sigma-Aldrich	SAD
Etilen glikol, w(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) = 99,8 %	Sigma-Aldrich	SAD
Borna kiselina, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Acros Organics	Češka Republika
Fosforna kiselina, w(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) = 85 %	T.T.T. d.o.o.	Hrvatska
Octena kiselina, w(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) = 99 %	BDH Prolab	Ujedinjeno Kraljevstvo
Limunska kiselina 1-hidrat, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ×H <sub>2</sub> O	Gram-Mol d.o.o.	Hrvatska
Oksalna kiselina dihidrat, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ×2H <sub>2</sub> O	Kemika	Hrvatska
Jantarna kiselina, C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	Kemika	Hrvatska
L-(+)-askorbinska kiselina, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	T.T.T. d.o.o.	Hrvatska
Perklorna kiselina, w(HClO <sub>4</sub> ) = 60 %	Kemika	Hrvatska
Sumporna kiselina, w(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) = 96 %	Kemika	Hrvatska
Aceton, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Gram-Mol d.o.o.	Hrvatska
Etanol, w(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O) = 96 %	Gram-Mol d.o.o.	Hrvatska

### 3.2. Aparatura

Prilikom izrade doktorske disertacije korišteni su sljedeći uređaji, od kojih su neki prikazani **slikom 34**.

- potenciostat/galvanostat model 263A (EG&G *Princeton Applied Research*) povezan s osobnim računalom te detektorom frekvencije (Frequency Response Detector, EG&G *Princeton Applied Research*),
- polarograf/stripping voltmetar model 264A (EG&G *Princeton Applied Research*) povezan s osobnim računalom pomoću e-codera (EDAQ, Australija),
- neprotočna elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom:
  - radna elektroda: disk elektroda od staklastog ugljika (**engl.** *glassy carbon electrode*, GC,  $d = 3$  mm),
  - referentna elektroda: Ag|AgCl|3M KCl ili Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO<sub>3</sub>,
  - pomoćna elektroda: Pt elektroda,
- Epson Stylus D92 piezo *DoD* tintni pisač,
- pretražni elektronski mikroskop: TESCAN VEGA3, Češka,
- transmisijski elektronski mikroskop: Zeiss EM 10 A, Njemačka,
- digitalni mikroskop: Dino-Lite Premier AM7013MZT(R4), AnMo Electronics, Tajvan,
- analizator veličine čestica: ZetaPlus, Brookhaven Instrumenta Corporation, USA,
- digitalni multimeter: 34461A Digital Multimeter, 6 ½ Digit, Truevolt DMN, Keysight, SAD,
- digitalni voltmetar: pH-metar MA 5740, Iskra, Slovenija,
- spektrofotometar: Varian DMS 80, SAD,
- protočna pumpa: Gilson Miniplus Evolution, Francuska,
- mikro-Ostwald viskozimetar: 516 13 / Ic, SI Analytics GmbH, Mainz, Njemačka,
- Traube stalagmometar,
- ultrazvučna kupelj: Bandelin Sonorex, Njemačka,
- *vortex* miješalica: Vortex mixer SA8, Velika Britanija,
- magnetska miješalica: Heidolph, Njemačka,
- analitička vaga: Kern, ALJ 120-4, Njemačka.



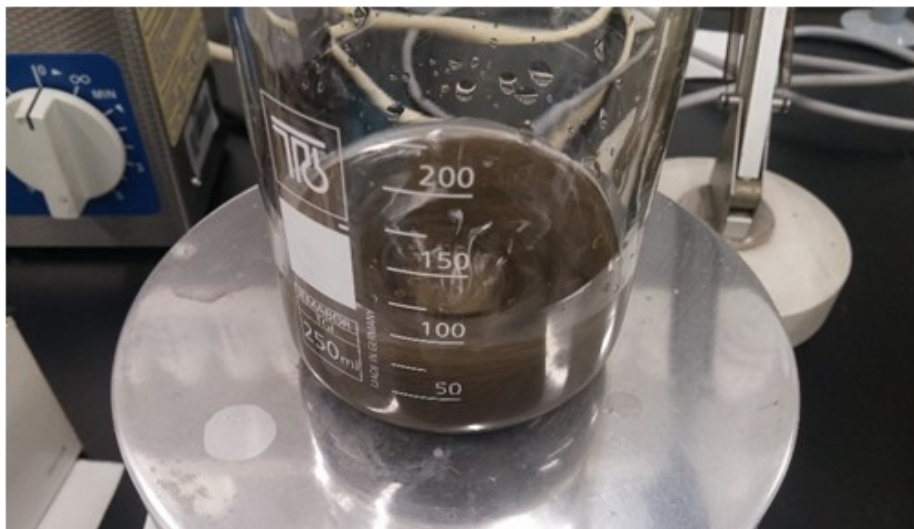
**Slika 34.** Prikaz aparatura korištenih za karakterizaciju i ispis suspenzije nanočestica srebra (vodljive tinte) i karakterizaciju otisnutog metalnog filma: **(a)** potenciostat/galvanostat povezan s osobnim računalom i s; **(b)** pripadajućom troelektrodnom elektrokemijskom ćelijom za CV mjerenja; **(c)** Ostwaldov viskozimetar (viskoznost) i Traubeov stalagmometar (površinska napetost); **(d)** Epson D92 piezo *DoD* tintni pisač te **(e)** digitalni multimeter (mjerenje otpora s četiri sonde).

### 3.3. Sinteza nanočestica srebra

Nanočestice srebra sintetizirane su metodom kemijske redukcije u vodenoj otopini korištenjem srebrova(I) nitrata kao metalnog izvora, te hidrazin monohidrata kao reducensa. Za stabilizaciju nanočestica srebra korištene su poli(akrilna kiselina) i poli(metakrilna kiselina). Budući da je sinteza nanosrebra provedena s ciljem dobivanja praškastog uzorka namijenjenog pripravi formulacije vodljive tinte, u reakcijsku smjesu bilo je nužno dodati taložno sredstvo. U tu je svrhu ispitan utjecaj različitih organskih i anorganskih kiselina.

#### 3.3.1. Sinteza nanočestica srebra uporabom PAA i PMAA kao stabilizatora

Sinteza je provedena na sobnoj temperaturi miješanjem vodenih otopina reaktanata [246]. Srebrov nitrat (3,9 g) otopljen je u vodi, te je otopina zalužena dodatkom 1,15 M otopine NaOH, pri čemu taloži srebrov oksid. Gornji sloj je dekantiran, a talog višekratno ispran deioniziranom vodom. U reakcijsku smjesu, kao i u otopinu reducensa, dodan je stabilizator (PAA ili PMAA). Svježe pripravljena otopina hidrazina peristaltičkom pumpom dodavana je u reakcijsku smjesu prema unaprijed određenim vremenskim intervalima. Reakcijska smjesa poprima tamnosmeđu boju s karakterističnim metalnim odsjajem nastalih nanočestica (**slika 35.**). Doseg reakcije redukcije, odnosno točka završetka sinteze praćena je metodom cikličke voltametrije, pri čemu su u elektrolitskoj ćeliji snimani odzivi neizreagiraniog srebrova iona. Otopina hidrazina dodavana je do izostanka anodnog strujnog vala. Nakon što je ustanovljen stehiometrijski omjer reaktanata, mali dio reakcijske smjese (nulti uzorak) uzet je za daljnja mjerenja.



**Slika 35.** Reakcijska smjesa tijekom sinteze nanočestica srebra.



### 3.3.2. Taloženje PAA-stabiliziranih nanočestica srebra slabim organskim kiselinama

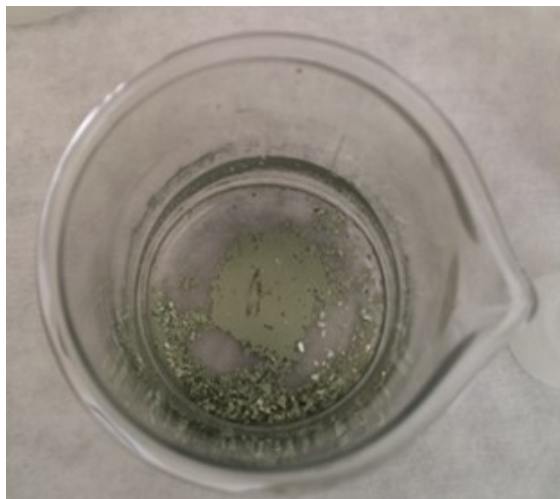
Nakon završetka sinteze reakcijska smjesa podijeljena je u 5 čaša, te je u svaku čašu kao taložno sredstvo dodana različita kiselina (0,1 M limunska kiselina, 3 M octena kiselina, 1 M jantarna kiselina, 1 M askorbinska kiselina i 0,01 M oksalna kiselina). Korištene kiseline različitih množinskih koncentracija imaju istu pH-vrijednost otopine (pH = 2,00). Precipitacijom nanočestica dobiven tamni, muljeviti talog ispran je demineraliziranom vodom i acetonom, te sušen pri 60 °C. Suhi talog mehanički je usitnjavan do praškaste forme i pohranjen u staklenoj posudi s čepom, te je kao takav spreman za pripravu vodljive tinte.

### 3.3.3. Taloženje PAA-stabiliziranih nanočestica srebra jakim anorganskim kiselinama

Nakon uspostavljene točke ekvivalencije reakcijska smjesa podijeljena je na tri jednaka dijela, a za precipitaciju nanočestica korištene su perklorna, sumporna i fosforna kiselina. Da bi se pobliže ispitaio utjecaj jakih anorganskih kiselina na zaštitni omotač nanočestice, napravljene su dvije sinteze za dva usporedna seta eksperimenta. Nakon prve preparacije nanočestice su taložene kiselinama množinske koncentracije 0,10 M, dok su za drugu sintezu korištene otopine razrijeđene za faktor 10 ( $c = 0,01$  M). Izmjerena pH-vrijednost otopine nakon koagulacije jačim kiselinama iznosila je 2,00, dok je uporabom razrijeđenijih kiselina izmjeren pH = 3,00. Otopine iznad precipitata su dekantirane, a nanočestice isprane u tri obroka vodom, te jednom s acetonom. Slijedi pranje, sušenje i usitnjavanje taloga, te primjena praškastog uzorka za formulaciju vodljive tinte.

### 3.3.4. Taloženje PAA-stabiliziranih nanočestica srebra limunskom kiselinom

Za formulaciju funkcionalne vodljive tinte korišten je praškasti uzorak dobiven djelovanjem 0,1 M limunske kiseline na koloidnu suspenziju nanosrebra. Muljeviti crni talog ispran je demineraliziranom vodom i stavljen na sušenje ( $v = 60$  °C). Potpuno suhi produkt poprima karakterističnu metalnu boju srebra (**slika 36.**). Nano tinta temeljena na ovako pripremljenim nanočesticama ispisana je tintnim pisačem u vodljivi film srebra.



**Slika 36.** Karakterističan metalni sjaj nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom).

### 3.3.5. Taloženje PMAA-stabiliziranih nanočestica srebra limunskom kiselinom

Za precipitaciju nanočestica srebra iz reakcijske smjese također je korištena 0,1 M limunska kiselina. Uzorak je u 2 obroka ispran vodom, te sušen pri 60 °C. Dobiven talog bakrene boje (**slika 37.**) usitnjen je u tarioniku, vagan te je određen stupanj iskorištenja. Vodljiva tinta na bazi ovako pripremljenih nanočestica korištena je za ispisivanje vodljivih linija srebra i određivanje električnih značajki otisnutog sloja.



**Slika 37.** Suhi talog nanočestica srebra stabiliziranih poli(metakrilnom kiselinom).

### 3.4. Priprema formulacija vodljivih tinti na bazi nanočestica srebra

Općenito, tinte na bazi metalnih nanočestica pripremaju se resuspendiranjem praškastog uzorka u odgovarajućem otapalu, uz dodatak aditiva za podešavanje reoloških svojstava tinte [247]. Kao otapalo za formulaciju svih vodljivih tinti korištena je vodena otopina etilen glikola,  $w(\text{EG}) = 20\%$ . Otopina ovog sastava pokazala se kao dobitna kombinacija za postizanje zadovoljavajuće viskoznosti i površinske napetosti nanosuspenzije. Za podešavanje lužnatog pH suspenzije, nužnog za aktivaciju funkcionalnih skupina polimera i održavanje homogenosti tinte, korišten je amino-alkohol.

#### 3.4.1. Vodljive tinte za proučavanje interakcija između nanočestica

Karakterizacija vodljive tinte temeljila se na proučavanju svojstava formulacije dobivene redisperzijom nanočestica srebra u vodenoj otopini etan-1,2-diola usporedbom s tzv. *nultim uzorkom* uzetim na kraju sinteze. Da bi se detaljno ispitao utjecaj odabranih organskih i anorganskih kiselina na polimerni zaštitni omotač nanočestice, bilo je nužno pripremiti vodljivu tintu istog masenog udjela nanosrebra kakav je postignut na kraju same sinteze.

Uz cilj da se postigne željeni maseni udio nanosrebra u tinti, odvaga praškastog nanosrebra dispergirana je u odgovarajućem volumenu otapala, uz dodatak amino-alkohola za podešavanje pH-vrijednosti medija. Disperzija nanosrebra u otapalu homogenizirana je ultrazvukom. Homogenost disperzije nanočestica potvrđena je snimanjem UV-Vis spektara.

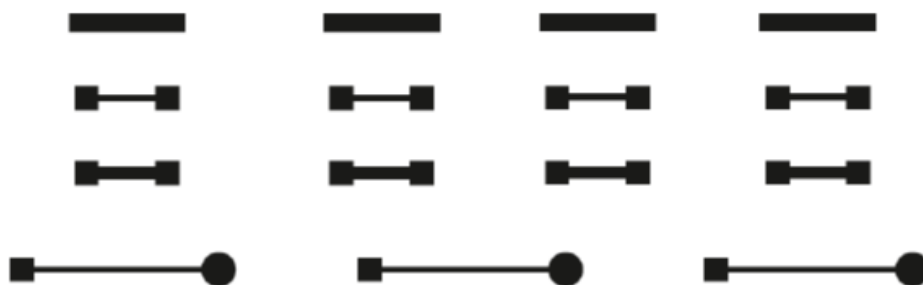
#### 3.4.2. Vodljive tinte za ispis tintnim pisačem

Glavni faktor za postizanje električnih značajki tintnim pisačem ispisanog srebrnog filma je uporaba vodljive tinte visokog masenog udjela nanometala [248]. Naime, dodatak veće količine nanometala kao punila u procesu sinteriranja rezultira formiranjem guste mreže poveznica među česticama i osigurava dobru električnu vodljivost metalnog filma. Zbog toga se za ovu svrhu nisu mogle koristiti tinte priređene za proučavanje interakcija među nanočesticama, već su napravljene formulacije s masenim udjelom nanosrebra od 20%. Radi ispitivanja utjecaja veličine nanozrna na električna svojstva ispisanog sloja, napravljene su dvije različite formulacije vodljivih tinti; jedna na bazi PAA-stabiliziranih nanočestica srebra, a druga na bazi PMAA-zaštićenih zrna. Da bi osigurali dobru homogenost tinte, te izbjegli

začepljenje mlaznica tiskarskog sustava eventualno zaostalim većim nakupinama nanočestica, suspenzija je podvrgnuta i ultrazvučnoj kupelji i *vortex* miješalici. Prije punjenja patrona tiskarskog sustava homogenost vodljive tinte provjerena je UV-vidljivom spektrofotometrijom.

### 3.5. Ispisivanje srebrovih elektroda tintnim pisačem

Sve elektrode ispisane su pomoću Epson Stylus D92 piezo-tintnog pisača na komercijalno dostupnoj fleksibilnoj polimernoj podlozi proizvođača Novacentrix (SAD). Pripravljene vodljive tinte na bazi nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom) i poli(metakrilnom kiselinom) koriste se kao punila patrone za crnu (*black*), purpurnu (*magenta*), tirkiznu (*cyan*) i žutu (*yellow*) boju. Tintni pisač može ostvariti maksimalnu razlučivost ispisa od  $5760 \times 1440$  piksela, te je opremljen s ukupno 177 mlaznica, od čega se njih 90 koristi za izvod tinte iz *black* spremnika, a po 29 mlaznica pripada ostalim spremnicima. Uzorci tankog filma srebra korišteni za daljnju karakterizaciju ispisani su prema predlošku dizajniranom programom *CorelDraw X8* (slika 38.).



**Slika 38.** Različiti predlošci elektroda i linija za ispis vodljive tinte na bazi nanosrebra uporabom tintnog pisača. *Notirano od vrha prema dnu*: tanke srebrne linije širine 3 mm korištene za SEM studiju morfoloških struktura i određivanja debljine linije, manje elektrode za mjerenje otpora (širine 1 mm i 2 mm) te planarne veće elektrode za elektrokemijska potenciostatska mjerenja.

### 3.6. Opis mjerenja

Metoda *cikličke voltametrije* provedena je u neprotočnoj elektrokemijskoj ćeliji volumena 10 mL, s troelektrodnim sustavom opisanim u **poglavlju 3.2.** (slika 34.). Mjerenje je provedeno u rasponu potencijala od  $-0,3$  V do  $0,8$  V, s brzinom promjene potencijala od  $50$  mV/s. Prije mjerenja svakog uzorka, radi provjere čistoće senzorske površine, snima se odziv

radne elektrode u čistom elektrolitu određene pH-vrijednosti (Britton-Robinson pufer, BR). Snimanje cikličkih voltamograma provedeno je dodatkom određenog volumena reakcijske smjese ili formulacije vodljive tinte u 10 mL BR pufera raspona pH-vrijednosti od kiselog do lužnatog medija, s promjenom intervala od 0,50 pH jedinica. Dobiveni podatci obrađeni su programom *Origin* primjenom različitih matematičkih algoritama.

*Mjerenje impedancije* provedeno je tehnikom *single-sine* u istoj elektrokemijskoj ćeliji korištenoj za mjerenje cikličkih voltamograma te u istim BR puferskim otopinama. Impedancijski spektri snimani su pri potencijalu od 310 mV i izmjeničnom naponu od 10 mV, u frekvencijskom rasponu 1 MHz – 1 mHz.

*Optička karakterizacija* suspenzije nanočestica srebra, kao i formulacija vodljivih tinti, napravljena je snimanjem UV-Vis spektara u području valnih duljina od 700 do 350 nm, s brzinom skeniranja uzorka od 100 nm/min. Mjerenje je provedeno u BR puferima raspona od pH = 10,50 do pH = 3,50, u intervalima od 0,50 pH jedinica. Svi su uzorci snimani pri velikom volumnom razrjeđenju ( $\rho_v = 10000$ ), a eksperimentalni podatci interpolirani i obrađeni programom *Origin* primjenom funkcije po *Boltzmann*-u.

*Viskoznost* tinte određena je mikro-Ostwaldovim viskozimetrom, mjerenjem vremena potrebnog da uzorak (volumena 2 mL) prođe između dvije oznake na kapilari. Stakleno kapilarni viskozimetar mjeri kinematičku viskoznost fluida poznate gustoće. Instrument se prvo baždari pomoću standardnih kapljevina poznate viskoznosti ( $K$ ) [249], na temelju čega se viskoznost uzorka izračuna prema jednadžbi:

$$\nu = K \times t \quad (27)$$

*Stalagometrijska metoda mjerenja* površinske napetosti fluida temelji se na brojanju kapljica koje istječu iz tanke staklene cjevčice u određenom vremenu. Do odvajanja kapi pod utjecajem gravitacije dolazi kada težina kapljice nadvlada njenu površinsku napetost. Površinska napetost ( $\Gamma$ ) suspenzije računa se primjenom jednadžbe (28):

$$\Gamma = \gamma_1 \times \frac{m_2}{m_1} \quad (28)$$

gdje  $\gamma_1$  predstavlja površinsku napetost vode ( $72 \times 10^{-3} \text{ mN m}^{-1}$ ), a  $m_1$  i  $m_2$  masu kapljice vode odnosno kapljice suspenzije.

*Raspodjela veličine čestica* određena je pomoću Zeta Plus uređaja (Brookhaven, USA) opremljenog zelenim laserom (532 nm). Kao refrakcijski indeks za srebro uzeta je vrijednost  $n(\text{Ag}) = 0,135$ . Nakon pripreve uzorka tinte alikvot od 20  $\mu\text{L}$  prenesen je u kivetu za DLS, a mjerenje je ponovljeno sedam puta. Kao hidrodinamički promjer uzeta je vrijednost maksimuma dobivenih u raspodjeli po brojnosti čestica. *Mjerenje elektrokinetičkog potencijala* stabiliziranih nanočestica srebra provedeno je na istom uređaju. Prije snimanja uzorci su volumno razrijeđeni, a za mjerenje zeta-potencijala dodana je 10 mM otopina natrijeva klorida. Kao konačna vrijednost elektrokinetičkog potencijala suspenzije uzeta je srednja vrijednost sedam uzastopnih mjerenja. Sve analize napravljene su u Zavodu za fizikalnu kemiju Prirodoslovno-matematičkog Fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, ljubaznošću prof. dr. sc. Tajane Begović.

Za detaljniji uvid u veličinu i morfološke karakteristike priređenog nanomaterijala korištena je *elektronska mikroskopija*. Precizno određivanje veličine jedne nanočestice u suhim uvjetima primjenom transmisijske elektronske mikroskopije napravljeno je u Zavodu za molekularnu biologiju Instituta Ruđer Bošković (posredstvom dr. sc. Željka Graheka). Pretražni elektronski mikroskop (Zavod za fizikalnu kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, ljubaznošću prof. dr. sc. Hrvoja Ivankovića i doc. dr. sc. Anamarije Rogine) korišten je za određivanje debljine tiskanog sloja i praćenje morfoloških promjena ispisanog metalnog filma. Uzorak bez prethodne obrade nanesen je na nosač i stavljen u vakuum-komoru, te izložen upadnoj zruci elektrona energije 10 keV. SEM mikrografija obrađena je upotrebom *Easyprobe* programa. Za određivanje debljine otisnutog sloja, uzorci su poprečno prerezani skalpelom, te je napravljeno 5 nezavisnih mjerenja uzduž vodljive linije.

*Mjerenje električnog otpora* srebrovih elektroda ispisanih tintnim pisačem provedeno je uporabom dvije (*Ohm metar*) i četiri sonde (**engl.** *four point probe*) (Zavod za elektrokemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, ljubaznošću izv. prof. dr. sc. Marijane Kraljić Roković).

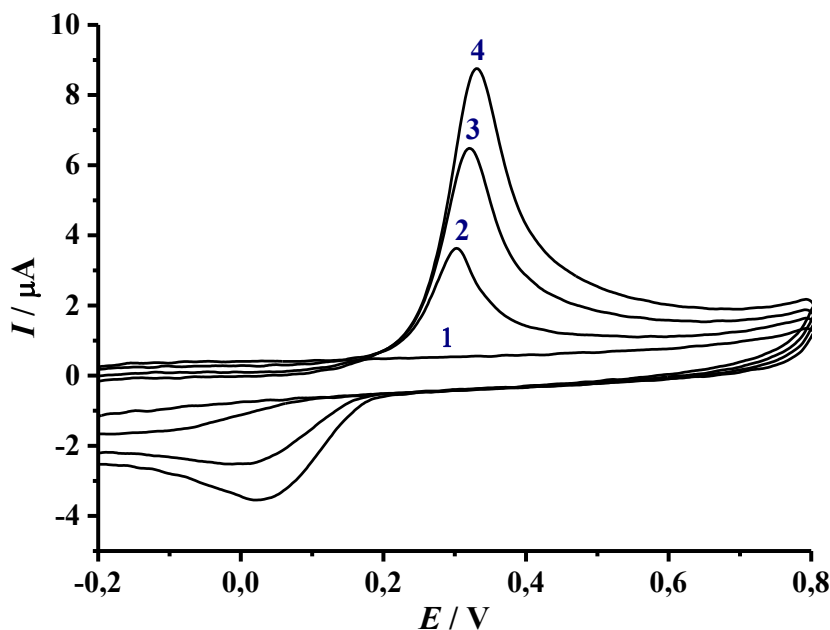
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza nanočestica srebra

Nanočestice srebra pripremljene su metodom kemijske redukcije u vodenom mediju. Ovakva vrsta pripreme nanomaterijala odabrana je zbog svoje jednostavnosti u svim segmentima – od korištenog laboratorijskog posuđa, preko potrebnih kemikalija do uvjeta nužnih za uspješnu kemijsku pretvorbu. Naime, miješanjem dvaju otopina u laboratorijskoj čaši pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, uz sitne promjene parametara kao što su množinska koncentracija i/ili množinski omjer reaktanata, moguće je prirediti nanočestice odgovarajućih svojstava za daljnju primjenu u tehnologiji ispisa tintnim pisačem.

Kao prekursor u svim sintezama korišten je srebrov(I) nitrat. Zbog dobre topljivosti, termalne stabilnosti, komercijalne dostupnosti i ekonomičnosti, ova sol je najčešće korišten izvor za pripravu nanočestica srebra namijenjenih formulaciji vodljive tinte [250-252]. Za pretvorbu ionskog u nanometalno srebro odabrana je vodena otopina hidrazina. Hidrazin je dostupno, snažno i brzo djelujuće redukcijsko sredstvo koje generira nanočestice izrazito malih dimenzija [253]. Iako se radi o toksičnom i eksplozivnom reaktantu, zbog precizne kontrole dosegla kemijske reakcije, otpuštanje suviška neizreagiranog hidrazina u okoliš je onemogućeno [250].

Odziv elektrode od staklastog ugljika u otopini srebrova nitrata opisan je uporabom cikličke voltametrije kao mjerne tehnike (**Slika 39.**).



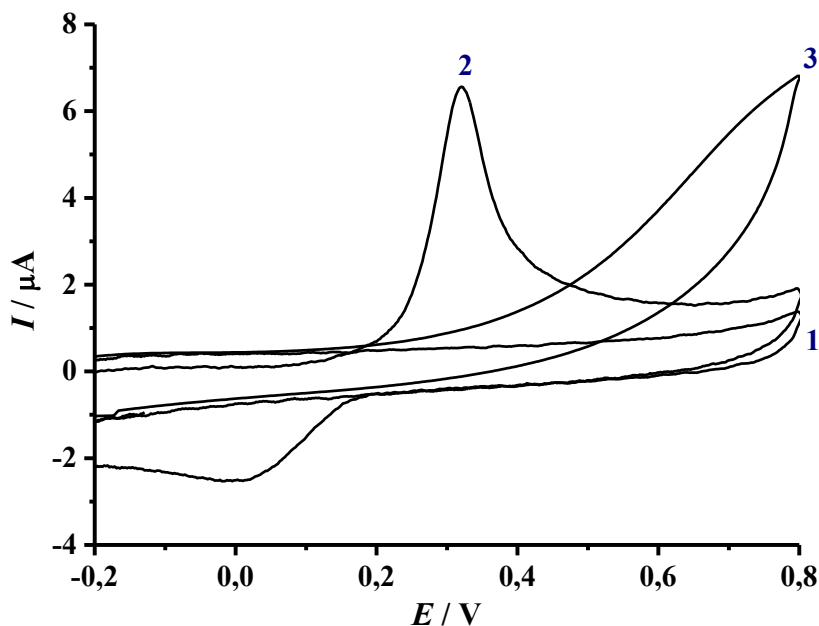
**Slika 39.** Odziv elektrode od staklastog ugljika u otopini srebrova nitrata.

**Slika 39** prikazuje cikličke voltamograme dobivene dodatkom otopine srebrova nitrata u BR pufer  $\text{pH} = 10,00$ . U otopini primarnog elektrolita, u cijelom rasponu potencijala, ne primjećuje se odziv radne elektrode (voltamogram **1**). Međutim, maksimum anodne struje pri potencijalu od 300 mV (voltamogrami **2**, **3** i **4**) karakterističan je za otopinu srebrova nitrata. Odgovarajuće katodne struje, s manje izraženim vrhovima, javljaju se pri potencijalu nižem od 50 mV. Vrh anodnog vala izravno je ovisan o koncentraciji srebrova kationa u otopini, prema jednadžbi (29):

$$I_p / \mu A = (0,400 \pm 0,187) + (0,022 \pm 0,001) \times c(\text{Ag}^+); R^2 = 0,997 \quad (29)$$

Preklapanjem pojedinih strujnih krivulja dobivenih u otopinama reaktanata u zajednički grafički prikaz (**slika 40.**) mogu se lakše usporediti potencijali pri kojima se odvijaju redoks-promjene.

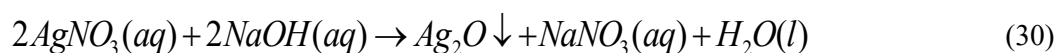




**Slika 40.** Krivulje strujnih odziva dobivenih tijekom preliminarnih istraživanja:  
 (1) voltamogram čistog BR pufera (pH = 10,00); (2) dodatak 200  $\mu\text{M}$  otopine  $\text{AgNO}_3$ ;  
 (3) dodatak 77  $\mu\text{M}$  otopine hidrazina.

Na grafičkom prikazu **slike 40** jasno je vidljivo da do oksidacije elementarnog srebra (krivulja 2) dolazi pri potencijalu nižem od onog potrebnog za oksidaciju molekule hidrazina (voltamogram 3). Shodno tome, zaključujemo da se disk elektroda od staklastog ugljika može primijeniti kao senzor za praćenje koncentracije neizreagiranih reaktanata u reakcijskoj smjesi.

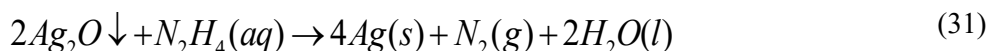
Prvi korak sinteze sastoji se od zaluživanja vodene otopine prekursora, pri čemu taloži srebrov(I) oksid:



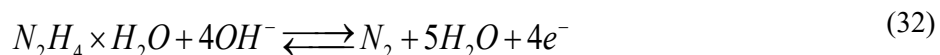
Kod pripreve materijala nano-dimenzija iznimno je važno imati čisti sustav bez prisutnih nečistoća koje bi mogle utjecati na stabilnost koloidne suspenzije, ili se adsorbirati na površinu zrna te promijeniti površinska svojstva nanočestica. Prema jednadžbi (30), nastala topljiva sol natrijeva nitrata može iznimno narušiti elektrostatsku stabilizaciju koloida, tvoreći s nanočesticama srebra negativnog površinskog naboja ionski par. Stoga se otopina iznad taloga dekantira, a precipitat ispire demineraliziranom vodom.

Važni parametri koji određuju tijek sinteze nanosrebra metodom redukcije u tekućem mediju su redosljed miješanja reaktanata te omjer količine dodanog zaštitnog sredstva u odnosu na količinu prisutnog nanometala [254]. Tako su Kim i suradnici [255] obrazložili da se veće iskorištenje reakcije, uz usku raspodjelu čestica manjih dimenzija, postiže postepenim dodavanjem smjese redukcijskog i stabilizacijskog sredstva u otopinu prekursora. Da bi pobliže ispitali utjecaj poli(akrilne kiseline) kao zaštitnog polielektrolita na veličinu nastale čestice, Ryu i autori [256] su proveli nekoliko sinteza nanosrebra, mijenjajući množinski omjer polimer/metal u rasponu vrijednosti od 0 do 2. Stabilnost koloidne suspenzije praćena je mjerenjem zeta potencijala, pri čemu je najviša vrijednost postignuta pri  $[\text{COO}^-]/[\text{Ag}^+] = 0,5$ .

Shodno tome, stabilizator je dodan i u otopinu srebrova oksida i u otopinu hidrazina prije njihova miješanja. Množinski omjer dodanog polimernog stabilizatora (PAA ili PMAA) u odnosu na nanosrebro iznosi 0,6. Postupnim dodatkom svježe pripremljenog redukcijskog sredstva u otopinu prekursora dolazi do nastanka nanočestica srebra, prema (31):

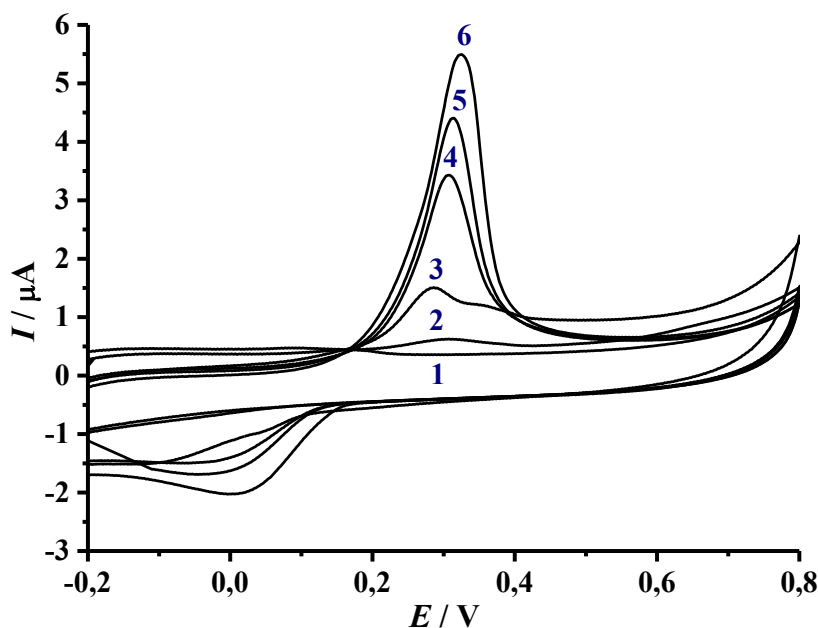


Za redoks par koji uključuje vodenu otopinu hidrazina, utjecaj pH-vrijednosti medija opisan je jednadžbom (32):



Iz jednadžbe (32) vidljivo je kako redukcijska sposobnost hidrazina uvelike opada smanjenjem koncentracije hidroksidnog iona. Stoga je za uspješnu sintezu nanosrebra hidrazinom nužno osigurati lužnate uvjete [257].

Doseg reakcije redukcije praćen je metodom cikličke voltametrije, te grafički opisan **slikom 41**.



**Slika 41.** Ciklički voltamogrami snimljeni u otopini primarnog elektrolita (BR pufer pH = 10,00). Krivulje označene brojevima **6-2** predstavljaju smanjenje koncentracije neizreagirane  $\text{Ag}^+$  vrste, dok voltamogram **1** označava čisti pufer.

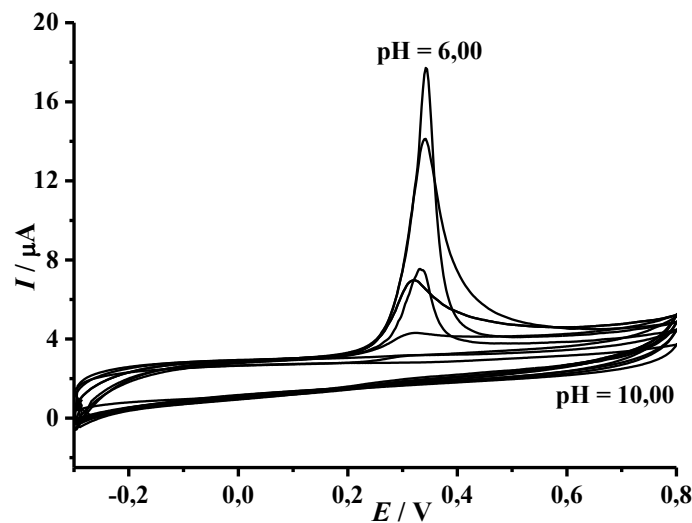
Prikazani ciklički voltamogrami snimani su dodatkom 50  $\mu\text{L}$  reakcijske smjese pri kraju sinteze u otopinu primarnog elektrolita. Voltamogram **1** prikazuje odziv GC elektrode u otopini čistog pufera. U alkalnom mediju, uslijed deprotonirane funkcionalne skupine polimernog stabilizatora, na površini nanozrna javlja se negativan naboj. Među nanočesticama, ali i između njih te negativno nabijene elektrode, javljaju se odbojne Coulombove sile, što pridonosi stabilizaciji koloidne suspenzije. Dakle, u lužnatim uvjetima detekcija nanometalnog srebra nije moguća. Međutim, neizreagirani kationi prisutni u reakcijskoj smjesi uspješno dolaze do površine elektrode, što se na cikličkom voltamogramu očituje kao val. Dodatkom hidrazina u malim obrocima dolazi do postupne redukcije  $\text{Ag}^+$  iona; smanjuje se njegova koncentracija u otopini, a samim time i visina vrha vala (krivulje označene brojevima **6-2**). Kada krivulja strujnog odziva suspenzije nanočestica poprimi oblik identičan odzivu staklaste ugljikove elektrode u čistom puferu, točka ekvivalencije je postignuta. Ovime je potvrđeno da se ciklička voltimetrija može koristiti kao brza i efikasna tehnika za potvrdu dodatka reaktanata u njihovom stehiometrijskom omjeru.

#### 4.1.1. Karakterizacija suspenzije nanočestica srebra

Kako bi se mogao odrediti utjecaj organskih i anorganskih kiselina kao taložnih reagensa na svojstva suspenzije nanosrebra, uzet je uzorak čestica na kraju sintetskog procesa, a prije taloženja (*nulti uzorak*). Određena masa nanočestica u 100  $\mu\text{L}$  reakcijske smjese iznosila je 3,5 mg, što odgovara masenom udjelu od 3,46 %. Za stabilizaciju nanočestica korištena je poli(akrilna kiselina). Adsorbirana na površinu zrna PAA se, uslijed postojanja karboksilne skupine, ponaša kao slaba kiselina. Potpuno deprotonirana funkcionalna skupina na površini nanočestice generira negativan naboj. Drugim riječima, efikasnost elektrostatske stabilizacije koloidne suspenzije nanosrebra ovisi o konstanti disocijacije slabe kiseline [258].

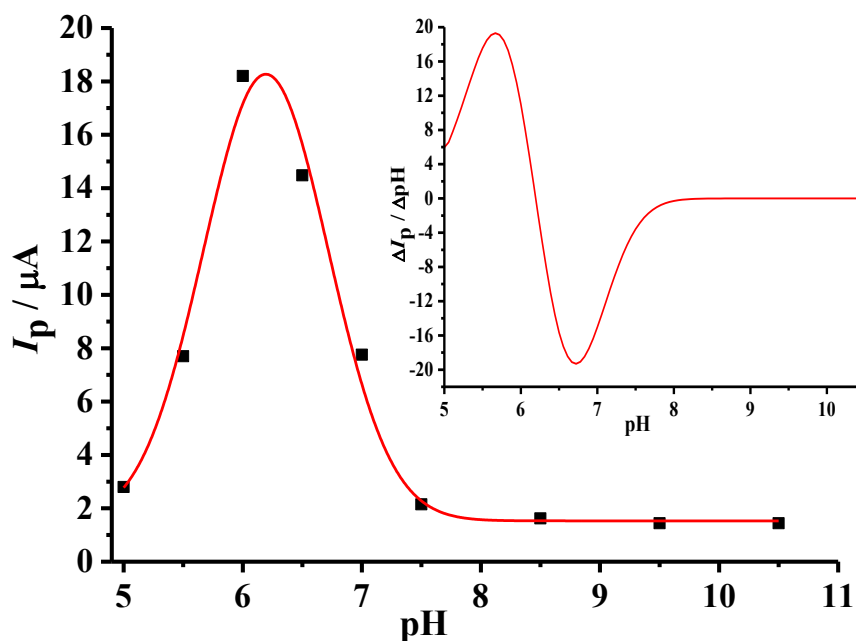
##### *Voltametrijska karakterizacija*

Da bi pobliže opisali utjecaj pH-vrijednosti medija na stabilnost suspenzije nanočestica, snimljen je niz cikličkih voltamograma u BR puferskim otopinama lužnatog, neutralnog i kiselog pH. Mjerenje je provedeno dodatkom 75  $\mu\text{L}$  uzorka reakcijske smjese u 10 mL pufera (**slika 42.**).



**Slika 42.** Odzivne krivulje suspenzije PAA-stabiliziranih nanočestica srebra na kraju sinteze.

**Slikom 42** dan je ukupni pregled strujnih odziva suspenzije nanočestica srebra kroz niz puferskih otopina (pH = 10,00 do pH = 5,00), sa sustavnom promjenom pH vrijednosti od 0,5 jedinica. Na grafičkom prikazu vidljivo je preklapanje nekoliko krivulja dobivenih u bazičnom mediju, te izražen anodni vrh u kiselom mediju. Radi jasnijeg tumačenja svojstava nanosuspenzije, prikazana je ovisnost odgovarajućih maksimuma strujnih odziva o pH-vrijednosti pufera (**slika 43.**).



**Slika 43.** Vrijednosti vršnih struja očitanih s voltamograma prikazanih prethodnom slikom, u ovisnosti o pH-vrijednosti medija. *Umetak* predstavlja prvu derivaciju krivulje dobivene interpolacijom podataka.

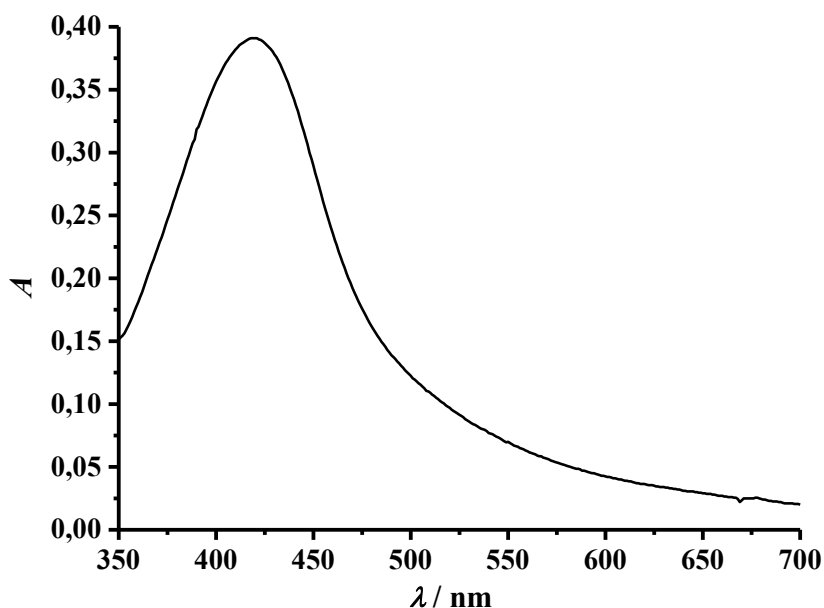
Na grafičkom je prikazu vidljivo da je suspenzija nanočestica srebra dobivenih redukcijom u vodenom mediju vrlo stabilna kroz cijelo lužnato područje. Postupnim prijelazom prema kiseloj sredini zapaža se porast anodne struje sve do postizanja maksimuma pri  $\text{pH} = 6,00$ , nakon čega strujni odzivi bilježe nagli pad, praćen potpunim taloženjem čestica u ćeliji (**slika 44.**).



**Slika 44.** Taloženje nanočestica srebra u kiselom mediju.

*Spektroskopska karakterizacija*

Interakcijom vidljive svjetlosti i nanočestica dolazi do apsorpcije zračenja u području valnih duljina koje odgovaraju frekvenciji površinskih plazmona, pri čemu je boja koloidne suspenzije izravno određena veličinom samih čestica. Stabilne suspenzije na bazi nanosrebra, sastavljene od jako sitnih čestica ( $d < 10$  nm), pokazuju maksimum rezonancije površinskih plazmona pri valnoj duljini  $\sim 420$  nm, a apsorpcijska krivulja poprima strmi izgled uz usku efektivnu širinu vrpce.

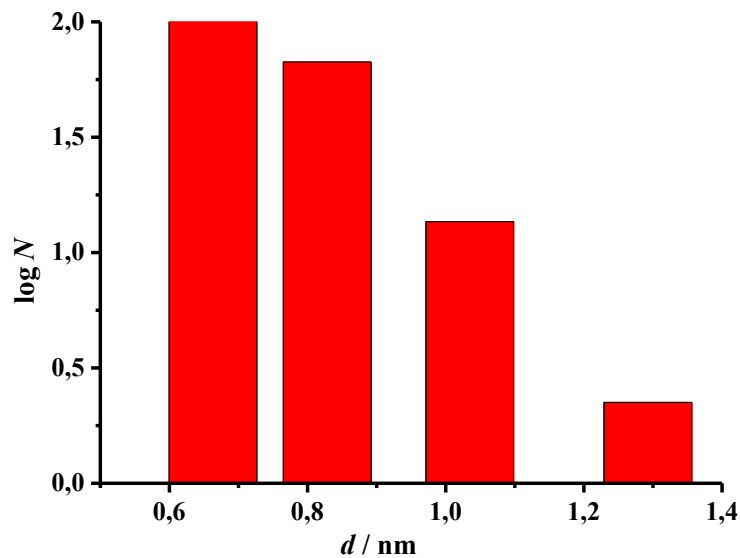


**Slika 45.** Apsorpcijski spektar PAA-stabiliziranih nanočestica srebra na kraju reakcije sinteze.

UV-Vis spektar uzorka koloidne suspenzije nanočestica srebra na kraju sinteze prikazan je **slikom 45**. Pojava apsorpcijskog maksimuma pri 418 nm karakteristična je za izrazito male dimenzije čestica, dok se njegov slab intenzitet (u odnosu na kasnije predstavljene spektre uzoraka tinte većeg masenog udjela metala) pripisuje razrijeđenom sustavu, odnosno niskoj brojevnoj koncentraciji čestica u reakcijskoj smjesi. Simetričan oblik krivulje ukazuje na činjenicu da su dobivene čestice većinom sfernog oblika te uske raspodjele veličina, što je potkrijepljeno analizom dinamičkog raspršenja svjetla.

*Dinamičko raspršenje svjetla*

Čestice nanometarskih dimenzija u suspenziji podložne su konstantnom Brownovom gibanju. Ako se takav heterogeni sustav obasja monokromatskom svjetlošću, uslijed razlike u optičkim svojstvima između dispergiranih čestica i medija u kojem se one nalaze, dolazi do raspršenja upadnog zračenja. Tako se brzina gibanja čestica metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti dovodi u korelaciju s veličinom čestice u suspenziji. Veličina čestice najčešće je opisana hidrodinamičkim promjerom, a valjana je za sferni oblik čestice.



**Slika 46.** Raspodjela veličine poli(akrilnom kiselinom) stabiliziranih nanočestica srebra na kraju sinteze.

Rezultati DLS mjerenja uzorka suspenzije nanočestica srebra na kraju sintetskog procesa prikazani su **slikom 46**. Histogram pokazuje da se uzorak reakcijske smjese sastoji od iznimno velikog broja jako sitnih čestica, promjera u rasponu 0,6 nm – 1,4 nm. Naime, rezultati ukazuju da su dobivene čestice znatno manje u odnosu na veličine do sada priređenih nanočestica srebra namijenjenih ispisu tintnim pisacem dostupnih u relevantnoj literaturi [259]. Shodno tome, kriterij veličine zrna je i više nego zadovoljen za primjenu dobivenog nanosrebra u tehnologiji tintnog ispisa.

## 4.2. Karakterizacija formulacija vodljivih tinti na bazi polimerom-stabiliziranih nanočestica srebra

Za formulaciju vodljive tinte korištene su polimerom-stabilizirane nanočestice srebra dobivene precipitacijom iz reakcijske smjese uporabom kiseline kao taložnog sredstva. Postavlja se pitanje zašto u stabilnu koloidnu suspenziju nanometalnih čestica uvoditi sredstvo koje bi tu ravnotežu narušilo, odnosno da li je moguće napraviti sintezu u jednom koraku, te odmah pri završetku redukcije modificirati reakcijsku smjesu u funkcionalno vodljivu tintu? Sinteza u jednom koraku poznat je put *in situ* pripreme nanočestica srebra uklopljenih u polimernu maticu za antibakterijsku primjenu [260, 261]. Međutim, sintezu nanočestica srebra redukcijom u vodenoj otopini, a namijenjenu primjeni u tiskanoj elektronici, iznimno je teško provesti u jednom koraku. Naime, metoda kemijske redukcije temelji se na uporabi razrijeđenih otopina prekursora, pri čemu nastaje suspenzija siromašna količinom metalnih čestica. Da bi se iz ishodne smjese pripravila funkcionalno vodljiva tinta visokog masenog udjela metala, suspenziju bi trebalo koncentrirati uparavanjem, pri čemu se drastično narušava njena stabilnost. Nadalje, za postizanje kompatibilnosti kapljevina/tiskarski stroj, površinska napetost tinte mora biti strogo podešena, što je gotovo nemoguće postići uporabom čistog vodenog ili organskog medija. Stoga se praškasti uzorak dispergira u smjesi otapala.

Pregledom literature ustanovljeno je da se za taloženje nanočestica srebra namijenjenih ispisu tintnim pisacem iz stabilne suspenzije većinom koriste velike količine organskih otapala kao što su metanol, etanol, aceton, ili njihova kombinacija [208, 262]. Stoga primjena malih količina organskih i anorganskih kiselina potrebnih za uspješnu precipitaciju čestica predstavlja iskorak u pripravi praškastog uzorka nanosrebra za daljnju aplikaciju.

### 4.2.1. Formulacije tinte za proučavanje svojstava nanosuspenzije

Zaštita površine nanozrna od iznimne je važnosti za stabilnost formulacije vodljivih tinti na bazi nanočestica srebra. Za zaštitu metalnih nanočestica najčešće se koriste polimerne molekule čija je funkcija dvojako iskazana kroz: a) elektrostatsku i/ili steričku stabilizaciju koloidne disperzije; b) osiguranje homogenosti tinte onemogućavanjem nastanka većih agregata. Mehanizam elektrostatske stabilizacije dolazi do izražaja kod otapala visoke dielektrične konstante (npr. voda), dok je kod tinti temeljenih na organskim otapalima efektivnija sterička stabilizacija. Nadalje, važno svojstvo zaštitnog sloja mora biti laka mogućnost uklanjanja s površine zrna nakon procesa ispisa, da bi se omogućio fizički kontakt među česticama, odnosno formirao vodljivi sloj [175].



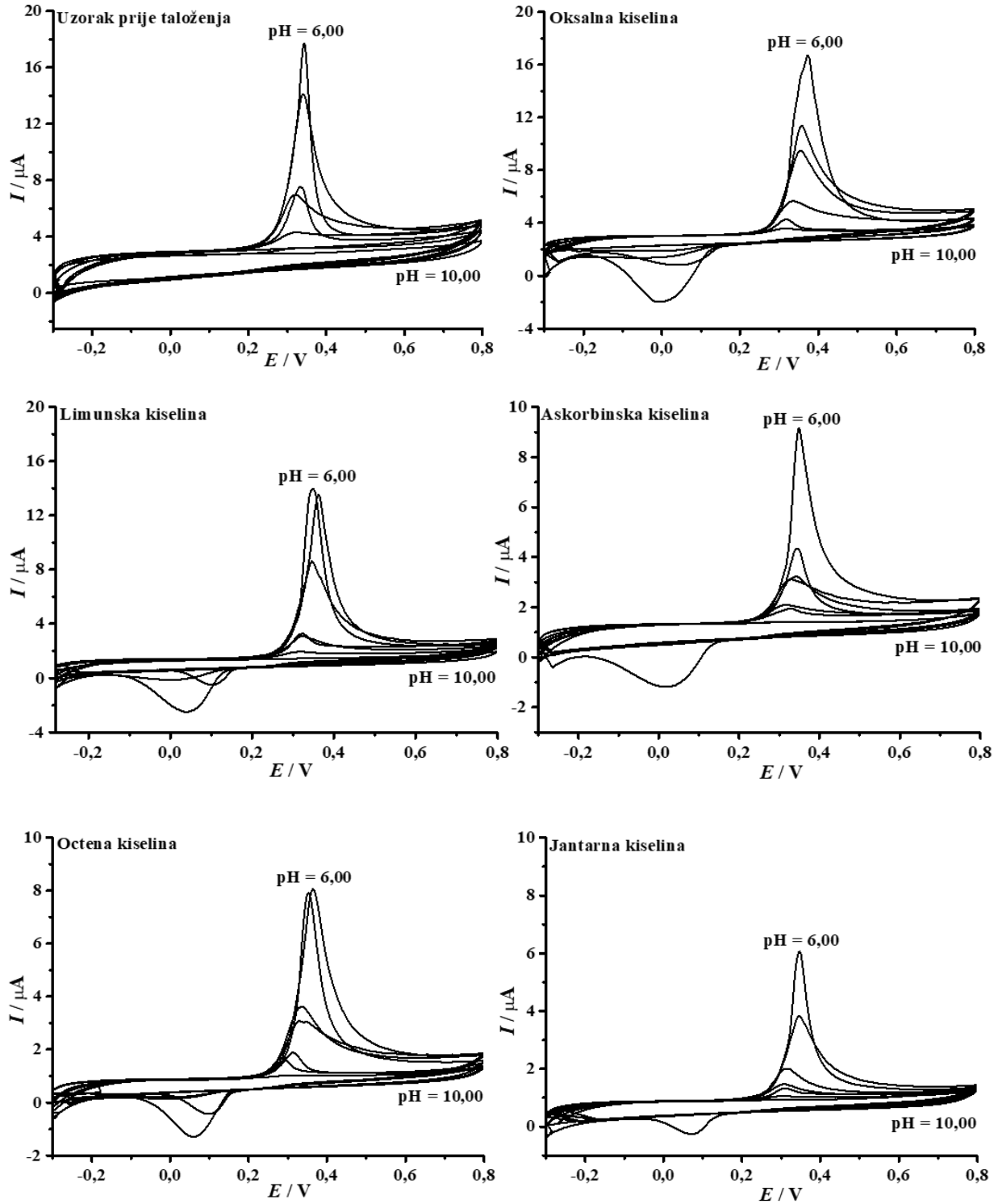
Shodno tome, iznimno je važno ispitati svojstva zaštitne molekule nanozrna, te utjecaj dodatka određenih kemijskih vrsta na prirodu vezanja stabilizatora na površinu nanočestice. U ovu svrhu korištene su nanočestice srebra zaštićene poli(akrilnom kiselinom), na koje je djelovano slabim organskim te jakim anorganskim kiselinama. Praškasti produkt sakupljen nakon precipitacije kiselinama dispergirana je u vodenom mediju, te je pripravljena tinta udjela nanočestica  $w(\text{PAA-AgNP}) = 3,64 \%$ . Svojstva formulacije tinte uspoređena su sa svojstvima stabilne koloidne suspenzije nanočestica prije taloženja, a istog masenog udjela metala.

#### *4.2.1.1. Utjecaj organskih kiselina na stabilizaciju nanočestica srebra*

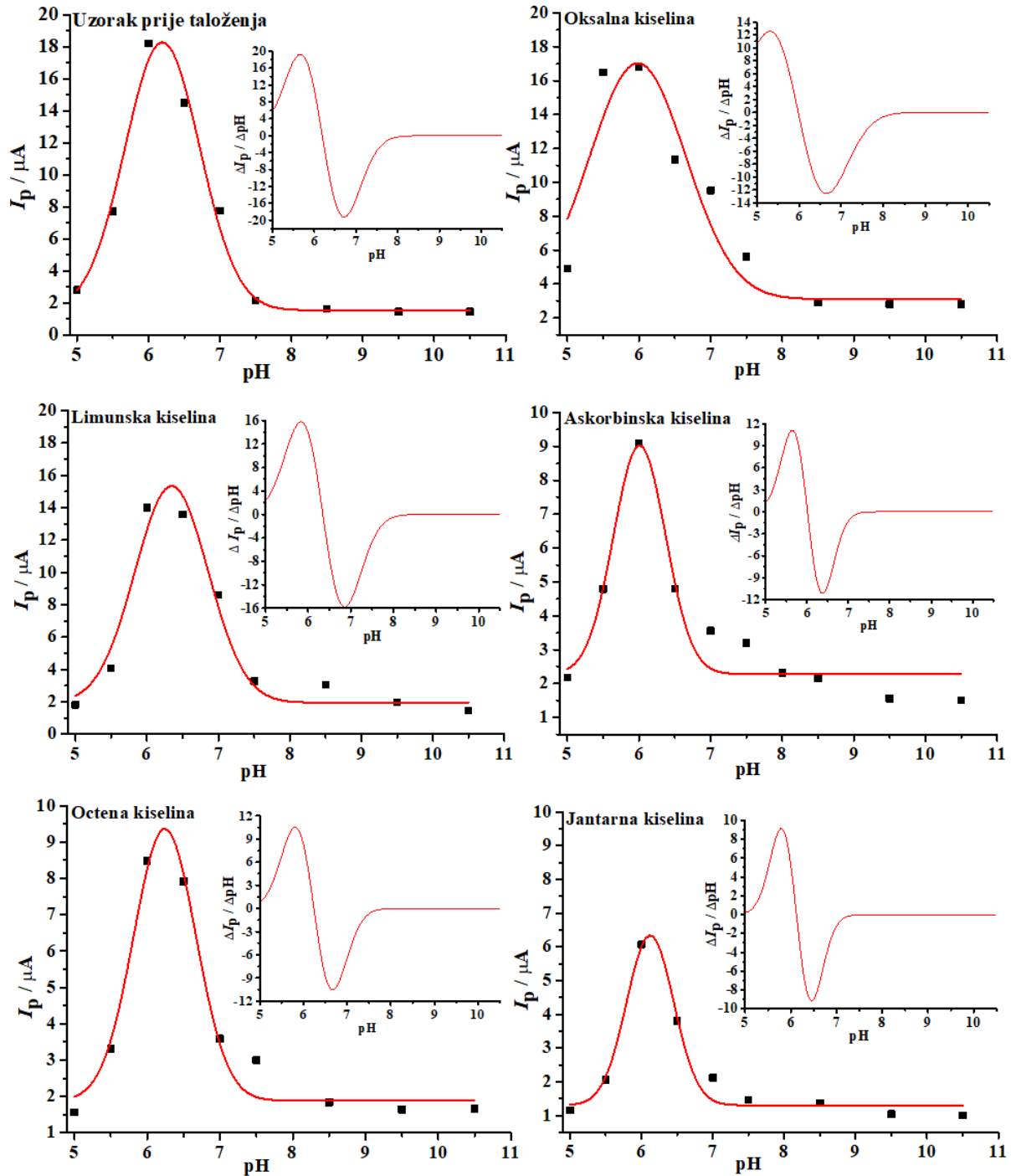
Za ispitivanje utjecaja organskih kiselina na taloženje nanočestica srebra iz reakcijske smjese odabrano je pet kiselina, i to redom: oksalna, limunska, askorbinska, octena i jantarna. Ova je studija temeljena primarno na elektrokemijskim mjerenjima, kombinirajući cikličku voltametriju i elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju kao dvije komplementarne elektroanalitičke tehnike za što detaljnije obrazloženje svojstava nanosuspenzije.

Uzorci vodljive tinte cikličkom su voltametrijom ispitani u nizu BR puferskih otopina, preko lužnatog do kiselog medija. Hidrodinamički voltamogrami, izdvojeni u rasponu pH-vrijednosti medija 10,00 – 6,00, prikazani su na **slici 47**.

Sve analize provedene su na istovrstan način – snimanje uzorka vodljive tinte započeto je u visoko lužnatom mediju i s negativnom vrijednosti potencijala radne elektrode. U ovakvim je reakcijskim uvjetima izražen utjecaj odbojnih sila između elektrode i nanočestica, što kod svih formulacija rezultira malim strujnim odzivima. Snižavanjem pH-vrijednosti pufera, uslijed smanjene disocijacije funkcionalne skupine polikiseline, narušava se stabilnost koloida. Sve više nanočestica dopijeva na površinu radne elektrode, gdje se oksidacija očituje porastom anodne struje. Najveće vrijednosti strujnih krivulja za sve nanotinte postignute su pri  $\text{pH} = 6,00$ . Za detaljnije tumačenje dobivenih cikličkih voltamograma, maksimalne vrijednosti vršnih struja prikazane su kao funkcija pH-vrijednosti (**slika 48**). Radi lakše usporedbe, dodan je i graf nanočestica prije taloženja.



**Slika 47.** Hidrodinamički voltamogrami poli(akrilnom kiselinom) stabiliziranih nanočestica srebra,  $w(\text{PAA-AgNP}) = 3,46\%$ , za uzorak čestica prije taloženja, i vodljivih tinta formuliranih redispersijom čestica nakon taloženja organskim kiselinama. Odzivi snimljeni dodatkom 75  $\mu\text{L}$  uzorka u 10 mL odabranog pufera.



**Slika 48.** Maksimalne vršne struje, očitane s prethodne slike, za uzorak nanočestica prije taloženja, i vodljivih tinta formuliranih redisperzijom čestica nakon taloženja organskim kiselinama. *Umetak:* prve derivacije Gaussovih krivulja dobivenih interpolacijom eksperimentalnih podataka.

Kod svih formulacija primjećuje se blagi porast strujnih odziva snimljenih u alkalnom mediju (od  $\text{pH} = 10,50$  prema  $\text{pH} = 8,00$ ), te izraženiji strujni skok kroz neutralno i blago kiselo

područje. Nakon postignutog maksimuma ( $\text{pH} = 6,00$ ), vršne struje bilježe nagli pad, te postižu vrijednosti reda veličine onih u jakom alkalnom mediju.

Prema tome, za svaku prikazanu krivulju eksperimentalne podatke možemo grupirati u 3 značajne domene: a) područje stabilizacije suspenzije kao posljedica slabih strujnih odziva u lužnatom području; b) područje destabilizacije suspenzije uslijed rasta vršne struje kroz neutralni i blago kiseli medij i c) područje potpunog razdvajanja homogene disperzije u području  $\text{pH} < 6,00$ . Budući da su i u stabilizacijskoj i u fragmentacijskoj zoni postignute iste vrijednosti anodnih odziva, možemo zaključiti da, uz koncentraciju nanočestica i konstantu disocijacije polikiseline, intenzitet struje znatno ovisi i o  $\text{pH}$ -vrijednosti medija.

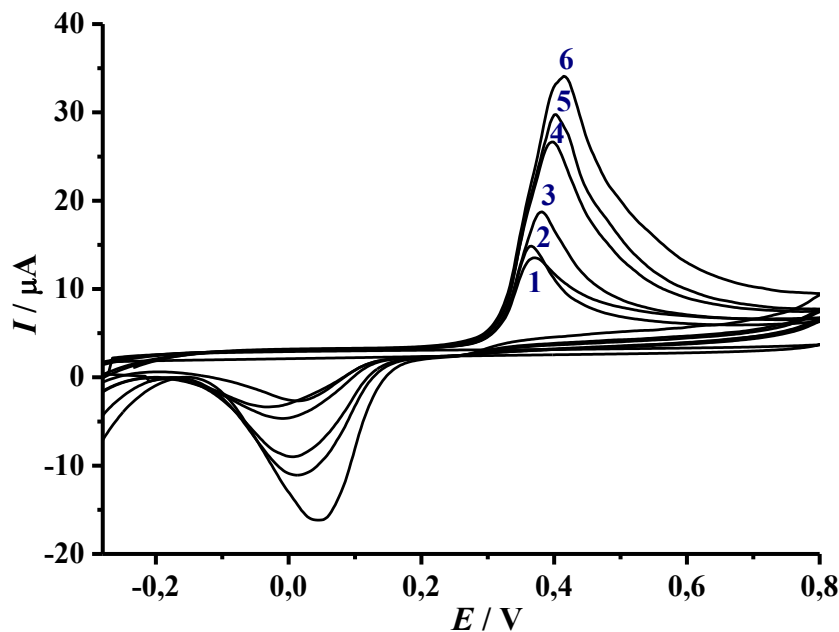
Dobiveni voltamogrami korišteni su u svrhu određivanja konstante disocijacije površinski vezanog stabilizatora. Matematičkom obradom podataka načinjene su prve derivacije krivulja, gdje točka u kojoj funkcija siječe nulu ukazuje na  $\text{p}K_a$  vrijednost polielektrolita (*slika 48., umetci*). Voltametrijskom tehnikom dobivena konstanta disocijacije kiseline uzorka nanosrebra prije taloženja čestica iznosila je 6,18. Za formulacije tinte čestica priređenih taloženjem slabim kiselinama, određene su sljedeće  $\text{p}K_a$  vrijednosti: 5,99 (oksalna kiselina), 6,34 (limunska kiselina), 6,02 (askorbinska kiselina), 6,24 (octena kiselina) i 6,17 (jantarna kiselina). Sve dobivene vrijednosti odstupaju od literaturno dostupnih podataka za slobodnu akrilnu kiselinu u otopini ( $\text{p}K_a = 4,50$ ) [263], ali se podudaraju s vrijednošću opisanom za homopolimer sastavljen od 25 monomernih jedinica ( $\text{p}K_a = 5,98$ ) [264].

Stabilnost disperzije polimerom zaštićenih nanočestica srebra u literaturi obično se prikazuje kao funkcija elektrokinetičkog potencijala o  $\text{pH}$ -vrijednosti medija [265]. Međutim, zeta-potencijal nije svojstvo specifično za samu česticu, već i za njenu okolinu, pa je mjerena vrijednost usko ovisna o ionskoj jakosti medija. Da bi se dobili relevantni rezultati, mjerenja se u većini slučajeva provode pri velikom razrjeđenju. Međutim, na ovaj se način dobiveni podatci značajno razlikuju od njihovih stvarnih vrijednosti u ishodnoj koloidnoj suspenziji, što može dovesti do krivog tumačenja rezultata [266]. Iz literature je poznato da askorbinska i limunska kiselina u sintezi nanočestica srebra mogu poprimiti ulogu i redukcijskog i zaštitnog sredstva [142, 267, 268]. Stoga bi jedan od mogućih mehanizama djelovanja bila njihova adsorpcija na funkcionalnu skupinu primarnog stabilizatora, što bi dovelo do nastanka nanočestica dvostrukog zaštitnog sloja [269]. U tom slučaju, mjerenje zeta-potencijala ne može jednoznačno pokazati koja kemijska vrsta najviše doprinosi stabilnosti koloida.

Analizom krivulja dobivenih metodom cikličke voltametrije možemo sa sigurnošću tvrditi: a) da je površina nanozrna zaštićena slojem poli(akrilne kiseline); b) da djelovanjem organskih kiselina nije došlo do njihovog vezanja na karboksilnu skupinu PAA, odnosno do nastanka amfipatskih molekula. Inače bi krivulja ovisnosti  $I_p$  o pH-vrijednosti pokazivala dvije točke infleksije, tj. bila bi identična krivulji titracije diprotične kiseline.

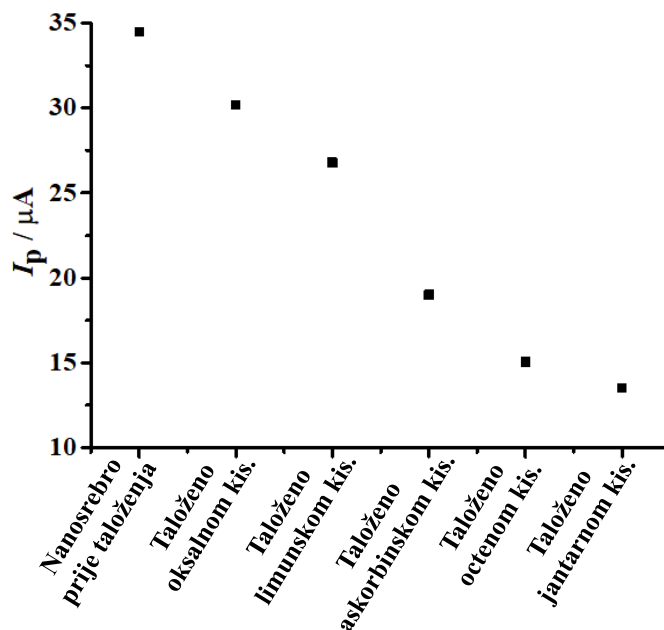
*Elektrokemijska karakterizacija formulacija vodljivih tinti pri strujnom maksimumu*

Budući da su maksimumi strujnih odziva kod svih formulacija zabilježeni pri pH = 6,00, ovaj je pufer odabran kao glavni elektrolit za daljnje proučavanje vodljivih tinti. U svrhu lakšeg proučavanja redoks-sustava, veći intezitet strujnih odziva postignut je dodatkom 150  $\mu\text{L}$  formulacije nanotinte u elektrokemijsku ćeliju. **Slikom 49** sumirani su ciklički voltamogrami svih formulacija tinti snimljenih u odabranom puferu.



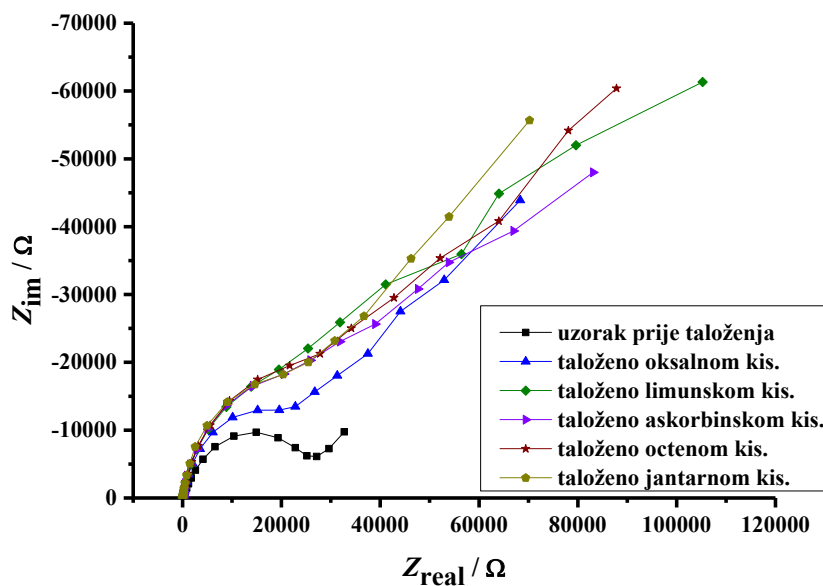
**Slika 49.** Strujni odzivi nanotinte,  $w(\text{PAA-AgNP}) = 3,46 \%$ , u BR puferu pH = 6,00.

Krivulja **6** na prikazu hidrodinamičkih voltamograma **slike 49** definira ne-precipitiranu suspenziju nanosrebra, te od svih bilježi najveću vrijednost vršne struje. Uočljivo je da dodatkom taložnog sredstva dolazi do blagog pomaka vrha vala prema nižim potencijalima (krivulje **5 – 1**). Djelovanje organskih kiselina na stabilnu disperziju nanosrebra vidljivo je i kroz smanjenje strujnih odziva formulacije tinte (**slika 50**).



**Slika 50.** Usporedba postignutih strujnih maksimuma kod uzorka reakcijske smjese prije taloženja i formulacija tinti dobivenih redispergiranjem nanočestica srebra precipitiranih organskim kiselinama.

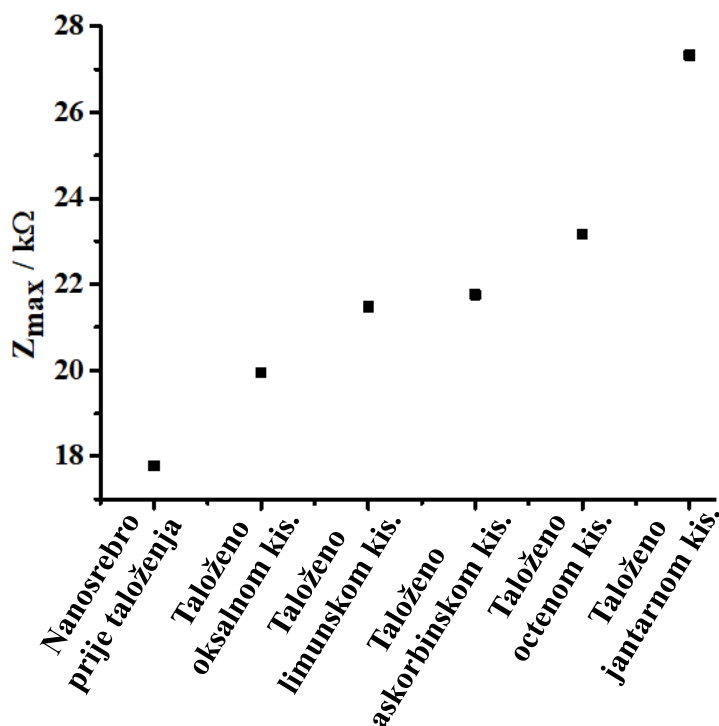
Na ovom grafičkom prikazu jasno je uočljiv kontinuirani pad maksimalnih vršnih struja formulacija vodljivih tinti na bazi nanočestica srebra istaloženih djelovanjem organskih kiselina. Sve primijenjene kiseline, u odnosu na nulti uzorak, pokazuju smanjen odziv, najviše iskazano uporabom jantarne kiseline. Shodno tome, ovi se rezultati mogu pripisati skidanju zaštitnog sloja s površine nanozrna, što uzrokuje blagu destabilizaciju suspenzije.



**Slika 51.** Nyquistov dijagram suspenzije nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom),  $w(\text{PAA-AgNP}) = 3,46 \%$ .

Uz CV mjerenja, elektrokemijska impedancijska spektroskopija vrijedan je alat u analizi elektrokemijskih sustava. Shodno tome, u primarnom elektrolitu (BR pufer, pH = 6,00) provedena je EIS karakterizacija formulacija vodljive tinte, kao i uzorka reakcijske smjese na kraju sinteze. Rezultati dobiveni impedancijskim mjerenjem prikazani su **slikom 51**, a maksimalne vrijednosti impedancija očitane na vrhu polukruga Nyquistova dijagrama dane su **slikom 52**.

Pri visokim frekvencijama impedancija Randlesove ćelije u potpunosti je definirana otporom otopine elektrolita između radne i protuelektrode. Smanjenjem frekvencije naponske pobude, otpor Randlesovog kruga pokazuje ovisnost o zbirnom otporu elektrolita i otporu prijenosa naboja. U našem slučaju, Nyquistov prikaz za uzorak nanočestica srebra prije taloženja ima ponašanje slično idealnoj Randlesovoj ćeliji.



**Slika 52.** Prikaz maksimalnih vrijednosti impedancije na difuzijskom krugu za uzorke nanočestica srebra prije i nakon taloženja organskim kiselinama. Vrijednosti očitane s Nyquistovih dijagrama na prethodnoj slici.

Rezultati EIS mjerenja u skladu su s vrijednostima dobivenim primjenom cikličke voltametrije. Naime, što je veća vrijednost struje odziva u cikličkom voltamogramu, to je manja vrijednost impedancijskog otpora. Prema tome, najmanji impedancijski otpor ima uzorak nanočestica srebra uzet prije taloženja, a najveću vrijednost ima uzorak taložen jantarnom kiselinom.

Elektrokemijske značajke formulacija vodljive tinte temeljenih na nanočesticama srebra taloženim slabim organskim kiselinama, uz izračunatu  $pK_a$  vrijednost sumirane su **tablicom 5**.

**Tablica 5.** Prikaz eksperimentalno određenih strujnih i impedancijskih parametara formulacija vodljivih tinti na bazi PAA-stabiliziranih nanočestica srebra.

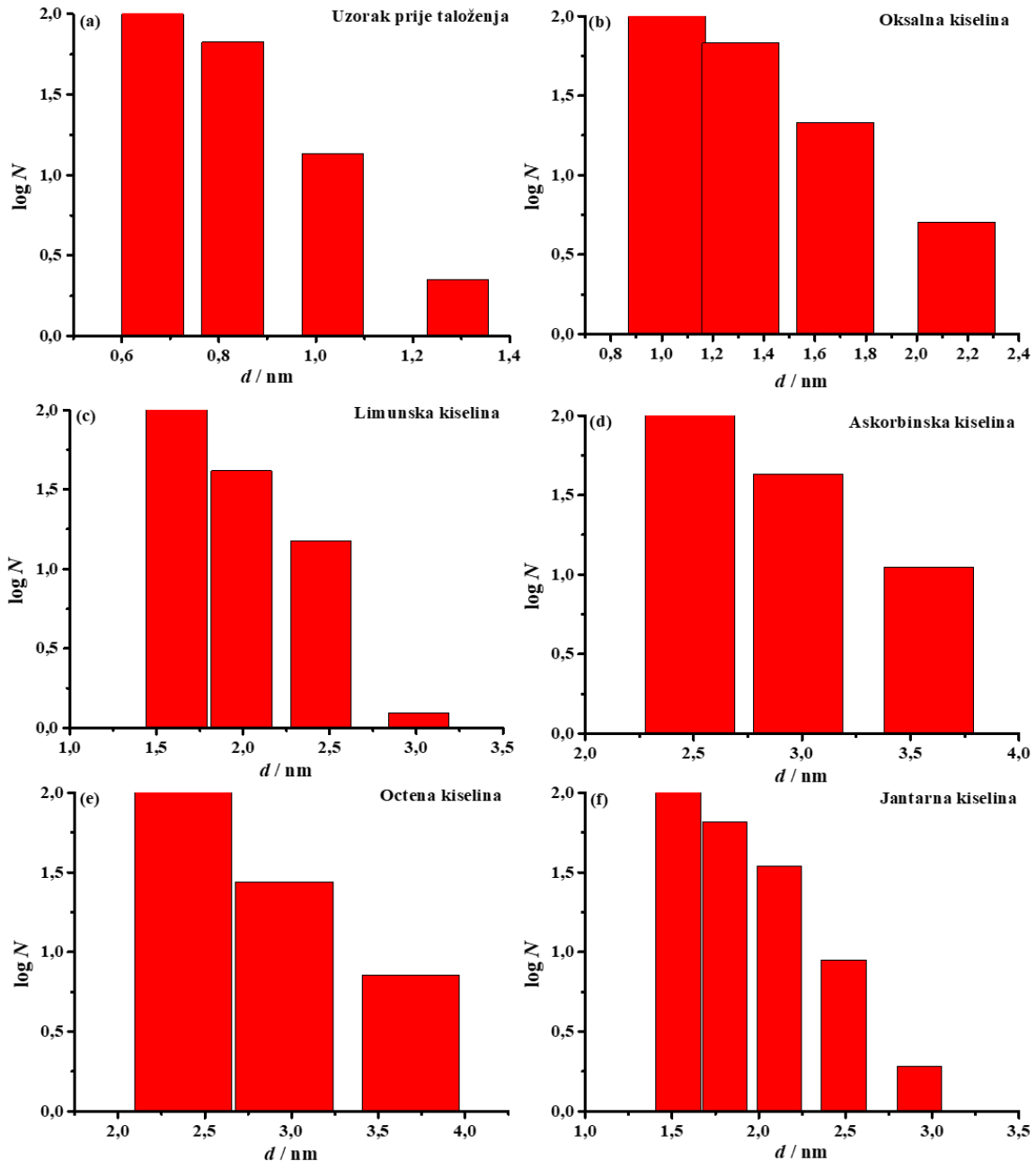
Uzorak nanosrebra	$I_{\max}$ ( $\mu\text{A}$ )	$Z_{\max}$ ( $\text{k}\Omega$ )	$pK_a$
Prije taloženja	34,49	17,78	6,18
Taloženo oksalnom kiselinom	30,19	19,95	5,99
Taloženo limunskom kiselinom	26,80	21,48	6,34
Taloženo askorbinskom kiselinom	19,00	21,76	6,02
Taloženo octenom kiselinom	15,06	23,17	6,24
Taloženo jantarnom kiselinom	13,52	27,33	6,17

#### *Dinamičko raspršenje svjetlosti i mjerenje elektrokinetičkog potencijala*

Veličina i oblik metalnih nanočestica su ograničavajući faktor kod pripreme funkcionalne tinte namijenjene ispisivanju tintnim pisačem [270]. Kako bi se osigurao neometan protok tinte kroz mlaznice tiskarskog sustava, odnosno spriječilo njihovo začepljenje uslijed nastanka aglomerata, nužno je koristiti čestice malih dimenzija. Drugim riječima, postupak sinteze nanočestica srebra za ovu uporabu mora biti strogo kontroliran, a prosječna veličina čestica te njihova elektroforetska pokretljivost precizno definirana.

Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti uspostavlja korelaciju između gibanja čestica koloidne suspenzije i svjetlosti koja se na njima raspršuje, pružajući detaljan uvid u hidrodinamički radijus čestice. Nakon redispersije PAA-stabiliziranih nanočestica srebra u odgovarajućem mediju, u svrhu određivanja moguće promjene u veličini čestica prije i nakon taloženja primijenjena je metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti. Dobivene raspodjele prikazane su **slikom 53**.





**Slika 53.** Raspodjela veličina PAA-stabiliziranih nanočestica srebra **(a)** prije taloženja i nakon taloženja: **(b)** oksalnom; **(c)** limunskom; **(d)** askorbinskom; **(e)** octenom i **(f)** jantarnom kiselinom.

**Slika 53** pokazuje da su nanočestice srebra u svim uzorcima izrazito malih dimenzija i uske raspodjele veličina, što se blisko slaže s rezultatima UV-Vis karakterizacije. Izraženo prosječnim hidrodinamičkim promjerom čestica, uzorci tinti na bazi čestica taloženih ispitivanim organskim kiselinama sadrže neznatno veće čestice nego uzorak suspenzije prije taloženja čestica. U slučaju da nije došlo do promjene ionske jakosti otopine, koja direktno utječe na debljinu međupovršinskog sloja čestice, povećanje veličine nanočestica može se

tumačiti blagim rastom uslijed skidanja zaštitnog omotača s površine djelovanjem organskih kiselina. Ovi su rezultati u skladu s do sada predstavljanim rezultatima dobivenim elektrokemijskim tehnikama.

Mjerenje elektrokinetičkog potencijala neizostavni je alat za karakterizaciju stabilnosti koloidne nanosuspenzije. Iako ne pruža informaciju o kemijskom sastavu suspenzije, numerička vrijednost zeta-potencijala jasno iskazuje tendenciju čestica prema aglomeriranju i precipitiranju. Za homogene suspenzije nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom) očekuju se vrijednosti zeta-potencijala manje od  $-25$  mV. Eksperimentalno određene prosječne vrijednosti promjera ( $d$ ) nanočestica srebra u koloidnoj suspenziji, uz pripadajuće vrijednosti elektrokinetičkog potencijala ( $\zeta$ ), sumirane su **tablicom 6**.

**Tablica 6.** Prosječna veličina nanočestica s pripadajućim vrijednostima elektrokinetičkog potencijala za uzorak suspenzije nanosrebra prije taloženja čestica, te formulacije vodljive tinte pripravljene nakon taloženja čestica slabim organskim kiselinama.

Uzorak nanosrebra	$d$ (nm)	$\zeta$ (mV)
Prije taloženja	$1,00 \pm 0,03$	$-52,83 \pm 1,29$
Taloženo oksalnom kiselinom	$2,00 \pm 0,03$	$-44,86 \pm 1,77$
Taloženo limunskom kiselinom	$1,80 \pm 0,03$	$-46,92 \pm 0,83$
Taloženo askorbinskom kiselinom	$2,70 \pm 0,01$	$-44,89 \pm 1,39$
Taloženo octenom kiselinom	$2,60 \pm 0,02$	$-40,55 \pm 1,10$
Taloženo jantarnom kiselinom	$1,80 \pm 0,02$	$-46,13 \pm 1,27$

#### 4.2.1.2. Utjecaj anorganskih kiselina na stabilizaciju nanočestica srebra

Za studiju utjecaja anorganskih kiselina na polimerni zaštitni omotač nanočestica srebra odabrane su perklorna, sumporna i fosforna kiselina. Elektrokemijski i spektroskopski pobliže je opisano djelovanje odabranih kiselina, i to u dva seta mjerenja – primjenom množinskih koncentracija kiselina  $c = 0,1$  M, te  $c = 0,01$  M. Elektrokemijska karakterizacija provedena je metodom cikličke voltometrije, dodatkom  $50 \mu\text{L}$  formulacije nanočestica taloženih određenom kiselinom u  $10$  mL željenog pufera. Spektroskopska karakterizacija provedena je snimanjem UV-vidljivih spektara, uz veliko volumno razrjeđenje uzorka tinte.

Za obje tehnike korištene su iste BR puferske otopine, raspona pH-vrijednosti od lužnatog do kiselog medija. Postavke parametara i za elektrostatsku i za optičku karakterizaciju tinte identični su onima korištenim kod organskih kiselina, kako bi dobiveni rezultati bili usporedivi.

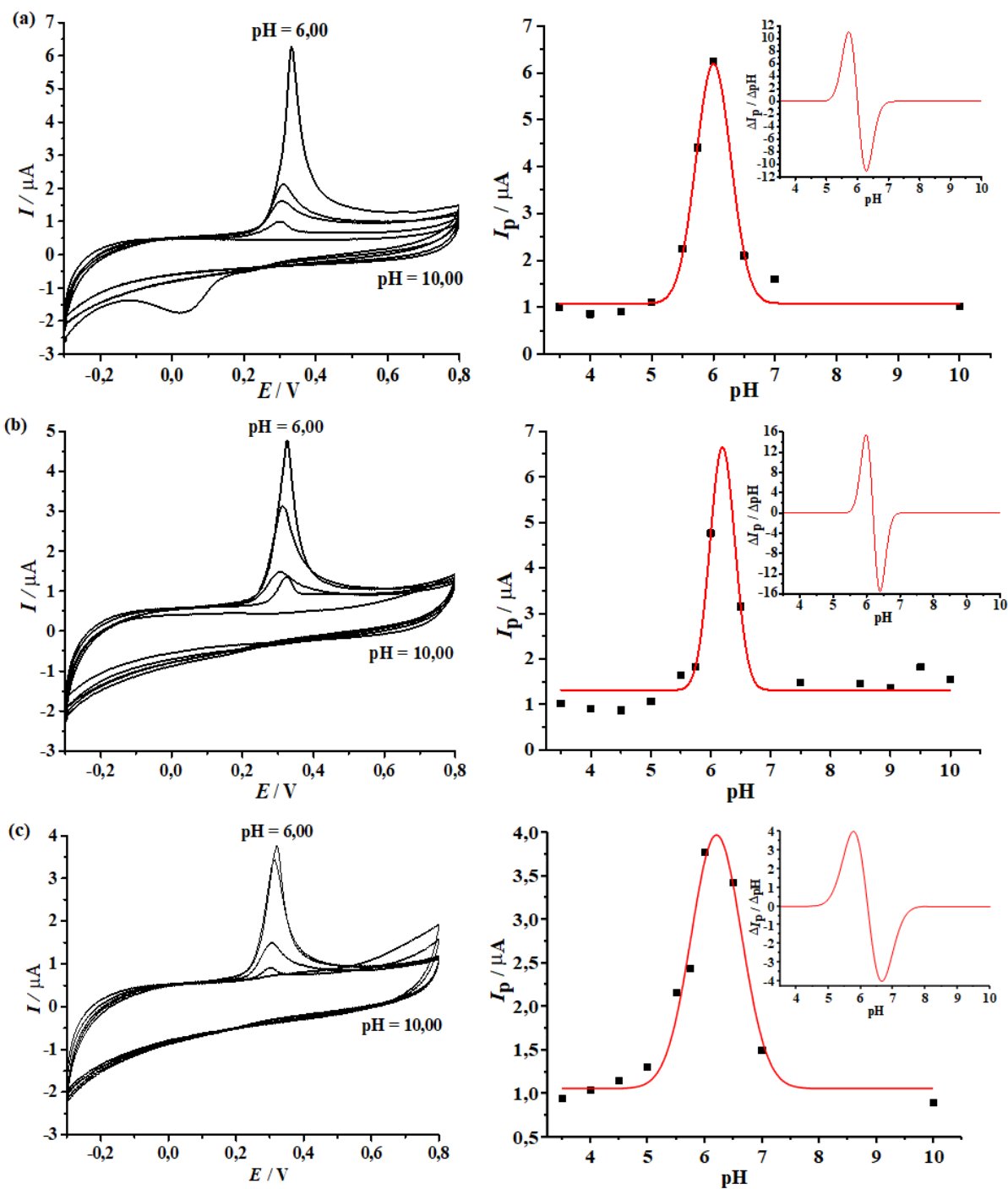
### Utjecaj kiselina množinske koncentracije 0,1 M

#### *Voltametrijska karakterizacija vodljive tinte*

Djelovanje anorganskih kiselina većeg reda koncentracije na količinu adsorbirane PAA ispitano je voltametrijski, a rezultati su prikazani **slikom 54**.

Analogno prethodno opisanim mjerenjima, početni pH puferske otopine bio je u lužnatom području, a potencijal radne elektrode negativan. Djelovanje svih anorganskih kiselina na zaštitni omotač nanočestica srebra prati trend opisan djelovanjem slabih organskih kiselina: a) porast vrijednosti anodne struje promjenom pH-vrijednosti iz lužnatog u blago kiselo područje; b) postizanje maksimuma pri  $\text{pH} = 6,00$ ; c) nagli pad strujnog odziva praćen potpunom fragmentacijom homogene tinte u heterogeni dvofazni sustav. Dakle u lužnatom mediju stabilizaciji koloidne suspenzije pridonose odbojne Coulombove sile među samim česticama, ali i na granici faza nanočestica/elektroda. U središnjem području krivulje, blago kiseli medij uzrokuje protoniranje funkcionalne skupine polikiseline, što rezultira dolaskom određenog broja nanočestica do površine elektrode i pojavom strujnog maksimuma. Jako kiseli medij potpuno protonira karboksilnu skupinu, narušava se elektrostatska stabilizacija tinte praćena rastom i precipitacijom čestica.

Iako je djelovanje anorganskih kiselina na zaštitu zrna slično utjecaju organskih kiselina, uočava se jedna bitna razlika. Dok redisperzijom nanočestica taloženih organskim kiselinama dobivene suspenzije pokazuju maksimalne anodne struje u području od 17,50 do 6,00  $\mu\text{A}$ , kod formulacija dobivenih nakon taloženja 0,1 M anorganskim kiselinama strujni se maksimumi nalaze u mnogo nižem i užem rasponu vrijednosti (6,25 – 3,77  $\mu\text{A}$ ). Budući da jakost struje, uz koncentraciju nanočestica i pH-vrijednosti medija, ovisi i o količini adsorbiranog stabilizatora, ovaj rezultat ukazuje na agresivnije djelovanje jačih anorganskih u odnosu na slabije organske kiseline.



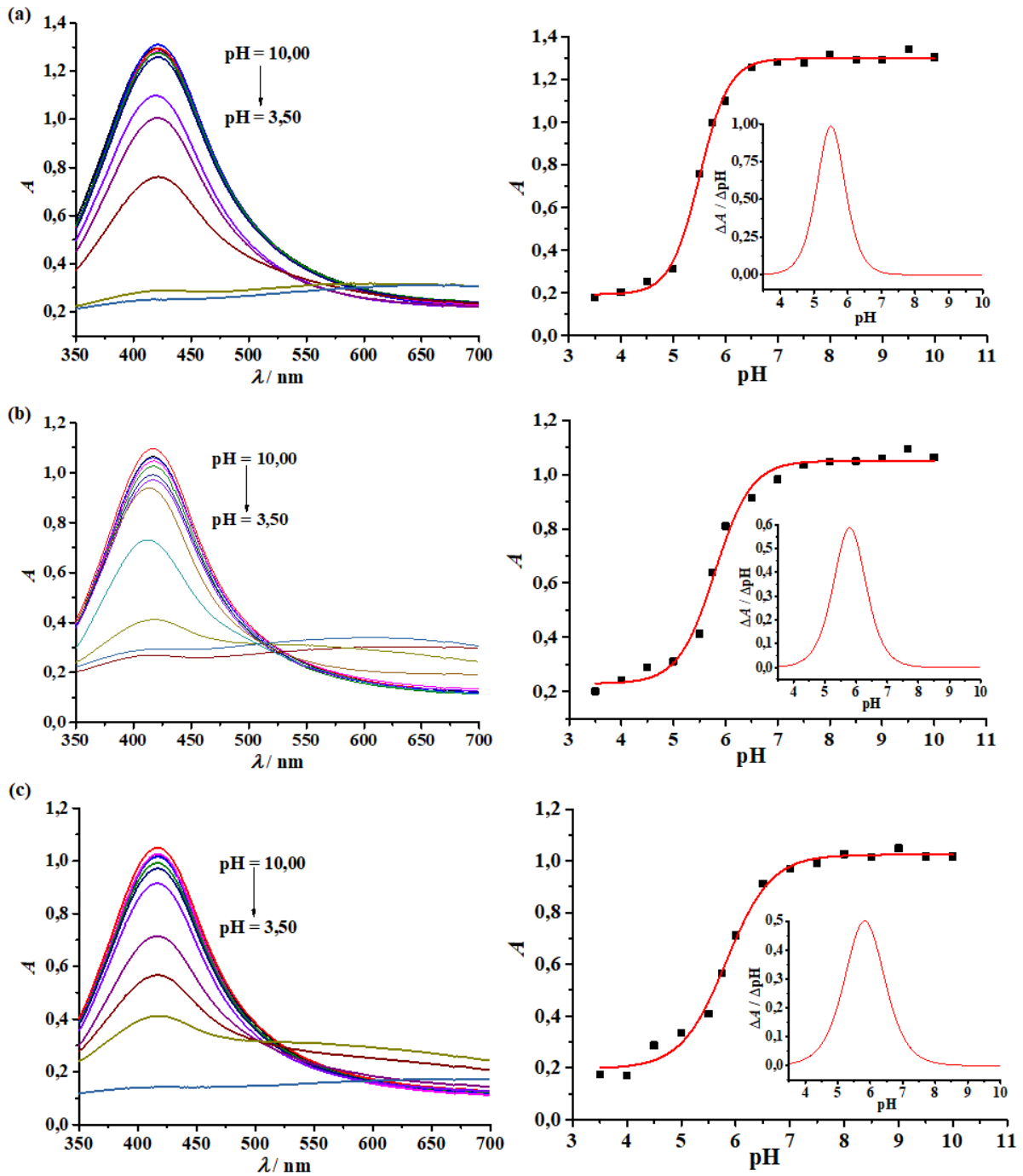
**Slika 54.** Hidrodinamički voltamogrami formulacija na bazi nanočestica srebra taloženih 0,1 M anorganskim kiselinama. Prikaz CV dobivenih u rasponu pH vrijednosti 10,00 – 6,00 (**lijevo**) te pripadajući  $I_{\text{max}}$  vs pH prikazi (**desno**) i to redom za: **a)** perklornu kiselinu, **b)** sumpornu kiselinu, **c)** fosfornu kiselinu.

*Spektrofotometrijska karakterizacija vodljive tinte*

UV-vidljiva spektroskopija vrijedan je alat za kvalitativnu i kvantitativnu karakterizaciju suspenzije metalnih nanočestica. Mjerenjem maksimalne vrijednosti apsorpcije uzoraka vodljive tinte, provedenim za identičan set puferskih otopina primijenjenih kod elektrokemijske karakterizacije, pristupilo se izračunu konstante disocijacije polikiseline adsorbirane na površinu nanočestice na potpuno drugačiji način.

Promjenom pH-vrijednosti pufera, počevši od pH = 10,00, pa smanjenjem pH vrijednosti za 0,5 pH jedinica, kroz lužnati medij bilježi se postepeno smanjenje maksimuma apsorpcije uzorka nanotinte (**slika 55.**, lijevo). U blago kiselom području dolazi do naglog pada mjerenih vrijednosti apsorpcije, dok je u izraženije kiselom mediju apsorpcija uzorka jedva primjetna. Apsorpcijski spektar suspenzije nanosrebra je krivulja s izraženim maksimumom pri valnoj duljini od 419 nm, iz čega je također moguće zaključiti da čestice imaju usku raspodjelu veličina. Izgled krivulje, uz nepromijenjeni položaj apsorpcijskog maksimuma ( $\lambda = 419$  nm), zadržan je za sve uzorke suspenzije snimljene u puferskim otopinama raspona pH 10,00 – 5,50. Ispod ove pH-vrijednosti apsorpcijski je maksimum jedva primjetan, a spektar postaje sličan baznoj liniji. Razlog tome je potpuna protonacija zaštitne poli(akrilne kiseline), što dovodi do aglomeracije nanočestica, njihova rasta i konačno taloženja, pa se u stupcu otopine u kiveti znatno smanji količina slobodnih čestica podložnih apsorpciji upadnog zračenja.

Za razliku od tri domene stabilnosti tinte opisane  $I_p$  vs pH krivuljom, grafički prikaz ovisnosti apsorpcije nanočestica o pH-vrijednosti medija poprima klasičan sigmoidalni oblik krivulje titracije monoprotanske kiseline (**slika 55.**, desno). Za izračun konstante disocijacije adsorbirane polikiseline eksperimentalno dobivene krivulje obrađene su primjenom Boltzmannove funkcije. Maksimum prve derivacije titrationske krivulje (prikazan kao *umetak* na **slici 55.**) je bolje uočljiv i lakše odredljiv, te jasno ukazuje na vrijednost konstante disocijacije polikiseline. Na **slici 55** vidljivo je da taloženje perklornom kiselinom daje nižu vrijednost konstante disocijacije polikiseline (5,53), dok se djelovanjem sumporne (5,80) i fosforne kiseline (5,83) postiže nešto veća i gotovo identična  $pK_a$  vrijednost.



**Slika 55.** UV- vidljivi apsorpcijski (lijevo) spektri uz pripadajuću  $A$  vs pH ovisnost (desno) za uzorke vodljive tinte temeljene na nanočesticama srebra taloženim 0,1 M anorganskim kiselinama: **a)** perklornom; **b)** sumpornom; **c)** fosforom.

*Usporedba eksperimentalno određenih pK<sub>a</sub> vrijednosti*

Radi lakše usporedbe, vrijednosti konstante disocijacije poli(akrilne kiseline) izračunate iz voltametrijskih i spektrofotometrijskih mjerenja prikazane su **tablicom 7**.

**Tablica 7.** pK<sub>a</sub> vrijednosti polikiseline određene voltametrijski i spektrofotometrijski.

<b>c(kiselina) = 0,1 M</b>	<b>pK<sub>a</sub>(CV)</b>	<b>pK<sub>a</sub>(UV-Vis)</b>
HClO <sub>4</sub>	6,00	5,53
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,19	5,80
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6,20	5,83

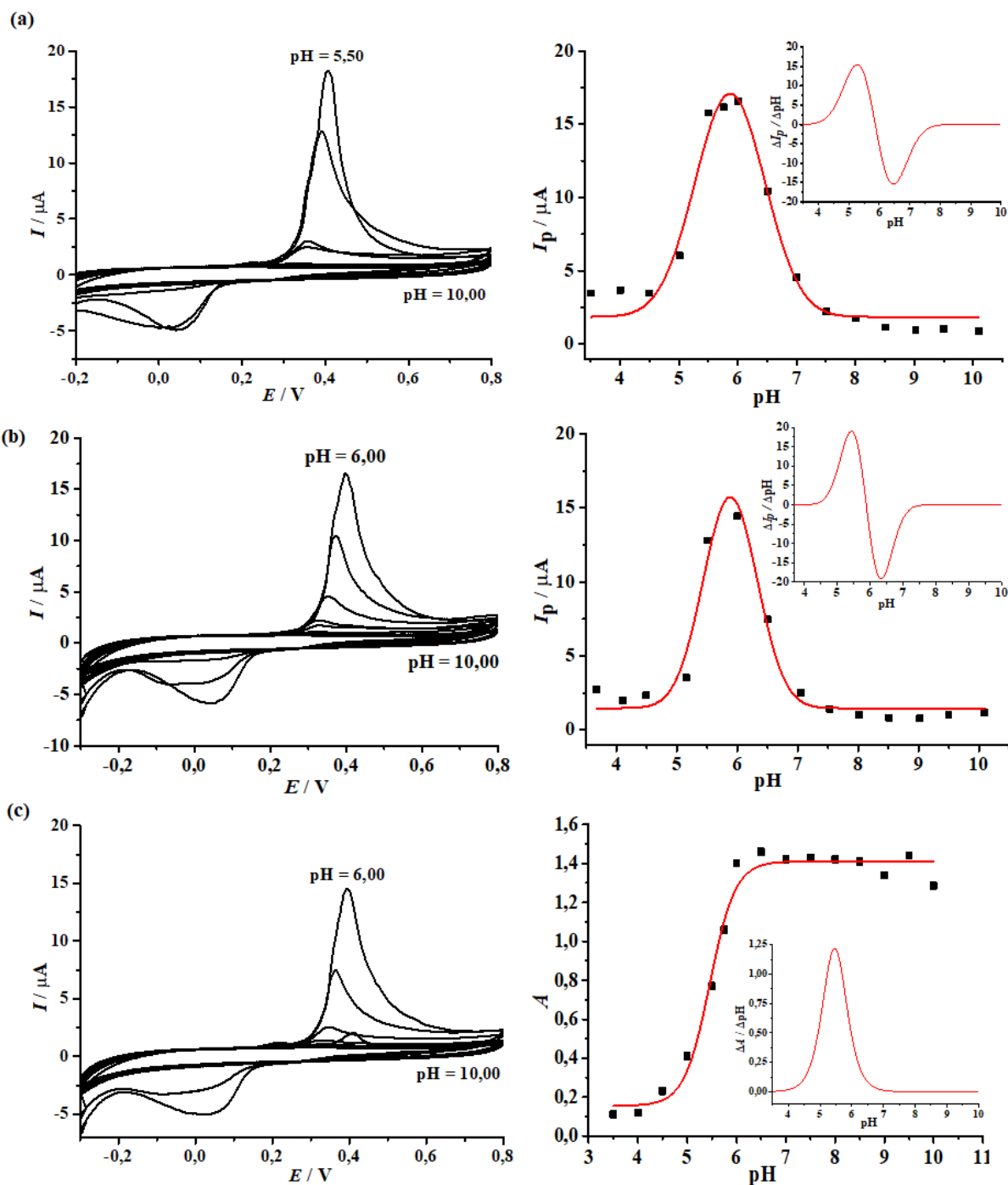
Budući da su vrijednosti konstante disocijacije polikiseline dobivene voltametrijskim mjerenjima iznosom mnogo bliže literaturnom podatku polimera iste molarne mase [264], zaključujemo da je metoda cikličke voltametrije preciznija u odnosu na spektrofotometrijsko određivanje. Razlog ovome vjerojatno leži u kraćem vremenskom periodu potrebnom za kompletnu voltametrijsku u odnosu na spektrofotometrijsku analizu.

**Utjecaj kiselina množinske koncentracije 0,01 M**

Za ispitivanje ovisnosti koncentracije taložne kiseline na količinu zaštitnog polimera, proveden je postupak identičan prethodno opisanim, uporabom istovrsnih kiselina razrijeđenih za faktor 10.

*Voltametrijska karakterizacija vodljive tinte*

Uzorci tinte podvrgnuti su karakterizaciji cikličkom voltametrijom, a izdvojeni voltamogrami, zajedno s prikazima ovisnosti vršnih struja o pH-vrijednosti medija dani su **slikom 56**.



**Slika 56.** Hidrodinamički CV formulacija vodljive tinte priređene od nanočestica srebra istaloženih 0,01 M anorganskim kiselinama. Snimano u BR puferima lužnatih, neutralnih i kiselih pH-vrijednosti (**lijevo**); uz pripadajuće  $I_{\text{max}}$  vs pH prikaze (**desno**) i to redom za: **a)** perklornu kiselinu, **b)** sumpornu kiselinu, **c)** fosfornu kiselinu.



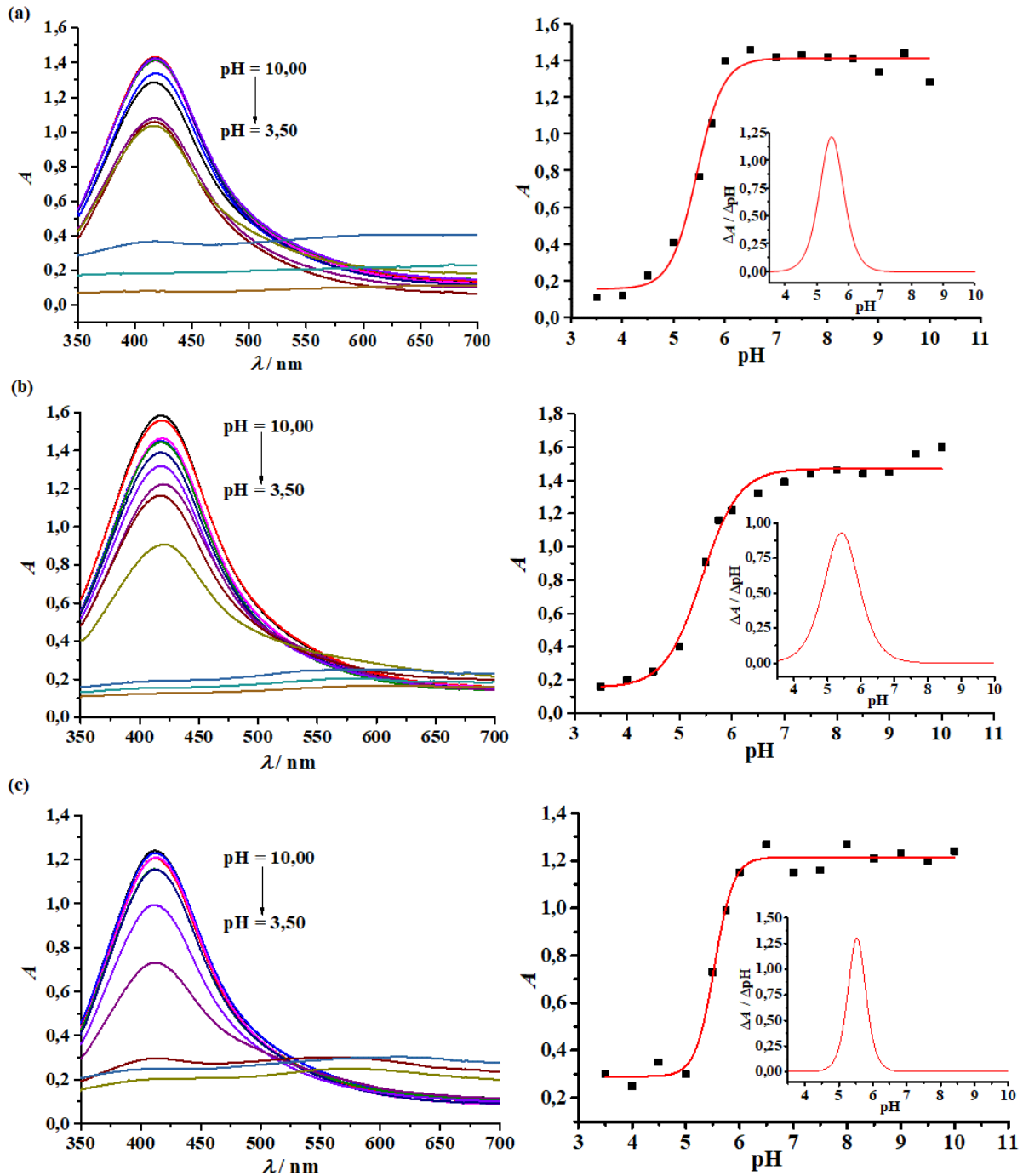
Primjenom anorganskih kiselina niže množinske koncentracije, i kod cikličkih voltamograma i kod prikaza ovisnosti vršne struje o pH-vrijednosti medija, evidentan je porast strujnih odziva vodljive tinte u odnosu na vrijednosti zabilježene nakon djelovanja kiselina više koncentracije. I utjecaj razrijeđenijih anorganskih kiselina na zaštitni omotač čestice srebra analogan je djelovanju organskih kiselina. Štoviše, maksimalne anodne struje formulacije vodljive tinte, zabilježene u rasponu vrijednosti 18,00 – 14,50  $\mu\text{A}$ , istog su reda veličine kao odzivi dobiveni taloženjem organskim kiselinama.

Ovdje treba naglasiti veće odstupanje zabilježeno za tintu sastavljenu od čestica taloženih perklorom kiselinom, kojoj je anodni strujni maksimum postignut u nešto kiselijem mediju ( $\text{pH} = 5,50$ ) nego što je to slučaj kod svih drugih formulacija prije i nakon taloženja čestica. Shodno tome, i izračunata vrijednost konstante disocijacije adsorbirane polikiseline ( $\text{p}K_a = 5,67$ ) odstupa od iznosa dobivenih za sumpornu kiselinu ( $\text{p}K_a = 5,87$ ) i fosforu kiselinu ( $\text{p}K_a = 5,89$ ).

#### *Spektrofotometrijska karakterizacija*

Formulacije tinti priređenih nakon taloženja čestica razrijeđenijim anorganskim kiselinama također su karakterizirane spektrofotometrijski, a rezultati grafički opisani **slikom 57**.

Smanjenjem pH-vrijednosti smanjuju se i apsorbancije uzorka tinte. Najveće vrijednosti apsorbancije dobivaju se nakon taloženja čestica perklorom kiselinom, nešto niže vrijednosti ostvarene su taloženjem sumpornom kiselinom, dok se daleko najmanje apsorbancije ostvaruju djelovanjem fosforne kiseline. Međutim, izračunate  $\text{p}K_a$  vrijednosti za sve kiseline su jako slične, te iznose redom: 5,46 (perklorna kiselina), 5,43 (sumporna kiselina) i 5,53 (fosforna kiselina).



**Slika 57.** UV-vidljivi apsorpcijski spektri (**lijevo**) uz danu ovisnost maksimalne apsorpcije o pH-vrijednosti medija (**desno**) za uzorke vodljive tinte formirane od nanočestica srebra taloženih 0,01 M anorganskim kiselinama: **a)** perklornom; **b)** sumpornom; **c)** fosfornom.

*Usporedba eksperimentalno određenih  $pK_a$  vrijednosti*

Konstante disocijacije polikiseline vezane na površinu nanozrna, određene voltametrijskim i spektrofotometrijskim mjerenjima, prikazane su u **tablici 8**.

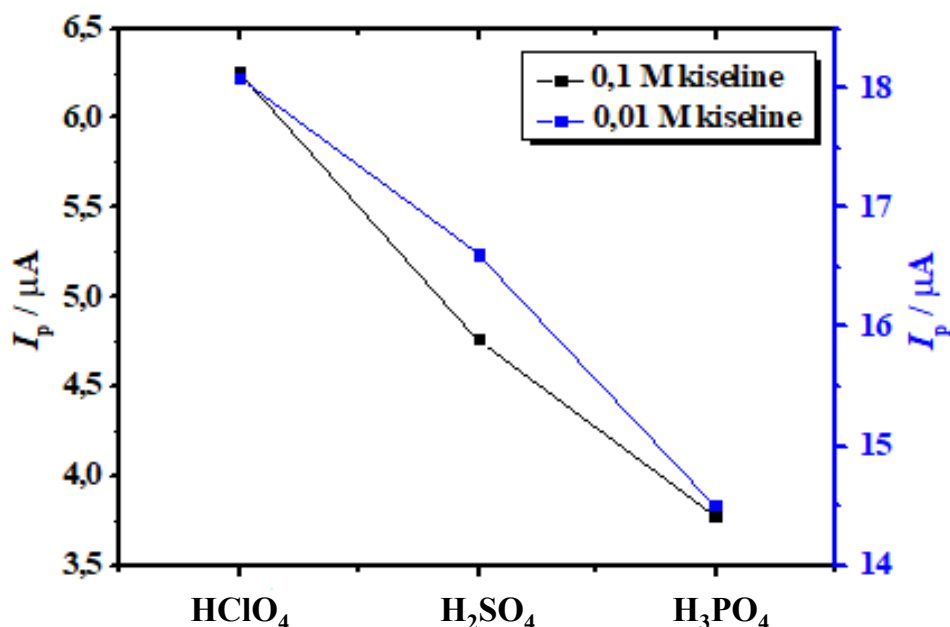
**Tablica 8.** Usporedba  $pK_a$  vrijednosti formulacije na bazi PAA-stabiliziranog nanosrebra nakon taloženja 0,01 M anorganskim kiselinama.

$c(\text{kiselina}) = 0,01 \text{ M}$	$pK_a(\text{CV})$	$pK_a(\text{UV-Vis})$
HClO <sub>4</sub>	5,67	5,46
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,87	5,43
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5,89	5,53

Iz priložene tablice vidljivo je da je, i u slučaju razrijeđenijih anorganskih kiselina, bolje slaganje izračunatih vrijednosti konstante disocijacije polikiseline s teoretskim podatkom dobiveno metodom cikličke voltametrije. Nešto niža  $pK_a$  vrijednost, temeljena na voltametrijskim mjerenjima, bilježi se za perklornu kiselinu, što se veže s maksimalnim strujnim odzivom postignutim u kiselijem mediju ( $\text{pH} = 5,50$ ). Ovo je jedina iznimka od svih do sada prikazanih strujnih odzivnih krivulja – i onih taloženih organskim i anorganskim kiselinama, gdje je strujni maksimum postignut pri  $\text{pH} = 6,00$ . Sve konstante disocijacije polikiseline izračunate spektrofotometrijski iznosom su manje od CV analoga, pa se može zaključiti da je i u ovom slučaju elektroanalitička metoda preciznija.

### Utjecaj koncentracije i vrste anorganskih kiselina na svojstva formulacije nanočestica srebra

Radi lakšeg tumačenja utjecaja koncentracije i vrste kiselina na zaštitni omotač nanočestica srebra, usporedba strujnih odziva dana je **slikom 58**.

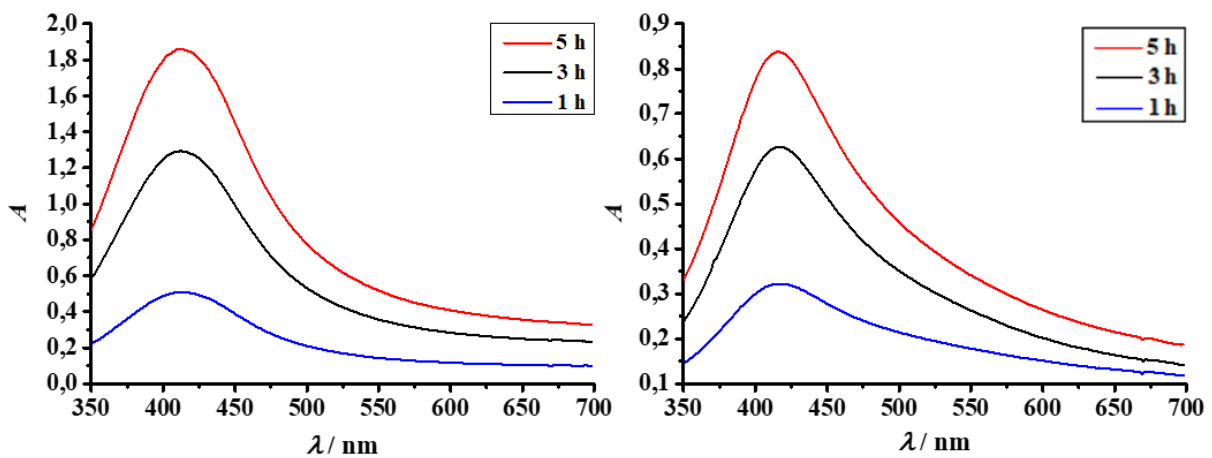


**Slika 58.** Prikaz maksimalnih strujnih odziva formulacija tinte na bazi nanočestica srebra taloženih anorganskim kiselinama koncentracija  $c = 0,01 \text{ M}$  i  $c = 0,1 \text{ M}$ .

Na grafičkom prikazu **slike 58** vidljiv je trend smanjenja vršnih anodnih struja, primjenom i koncentriranijih i razrijeđenijih taložnih sredstava, i to u nizu monoprotionska > diprotionska > triprotionska anorganska kiselina. Djelovanjem perklorne kiseline, i jače i slabije koncentracije, formulacije vodljive tinte postižu dosta visoke vrijednosti vršnih struja, reda veličine onih dobivenih primjenom oksalne kiseline. Iako je jedna od najjačih poznatih Brønsted-Lowryjevih kiselina, perklorna kiselina pokazuje jedva primjetan utjecaj na narušavanje stabilnosti koloidne suspenzije. Lagana destabilizacija suspenzije nanočestica srebra primjećuje se djelovanjem sumporne kiseline, uz blago smanjenje strujnog odziva. Uvođenjem fosforne kiseline dolazi do snažnog uklanjanja poli(akrilne kiseline) s površine nanočestica srebra, što se očituje kroz gotovo identičnu vrijednost strujnih odziva zabilježenih primjenom obje koncentracije kiseline.

#### 4.2.2. Formulacije tinte za ispis tintnim pisačem

Prašasti uzorak nanočestica resuspendiran je u vodenoj otopini etilen glikola, uz dodatak amino-alkohola za podešavanje pH-vrijednosti tinte na 10,50. Budući da je ova formulacija namijenjena ispisu uporabom tintnog pisača, nužno je nanočestice kvalitetno dispergirati u odgovarajućem otapalu, bez prisutnosti ili s zanemarivom količinom agregata. Za učinkovitu homogenizaciju disperzije korištena je ultrazvučna kupelj u sprezi s mehaničkom miješalicom, a tijekom procesa praćen je spektrofotometrijski (**slika 59.**). Za bolju karakterizaciju električnih značajki, srebrove elektrode ispisane su tehnologijom tintnog ispisa uporabom dvije različite formulacije vodljivih tinti.



**Slika 59.** Spektrofotometrijsko praćenje homogenizacije uzorka PAA-AgNP tinte (**lijevo**) i PMAA-AgNP tinte (**desno**) u vremenu provedenom na ultrazvučnoj kupelji. Maseni udio nanosrebra u obje tinte iznosi 20 %.

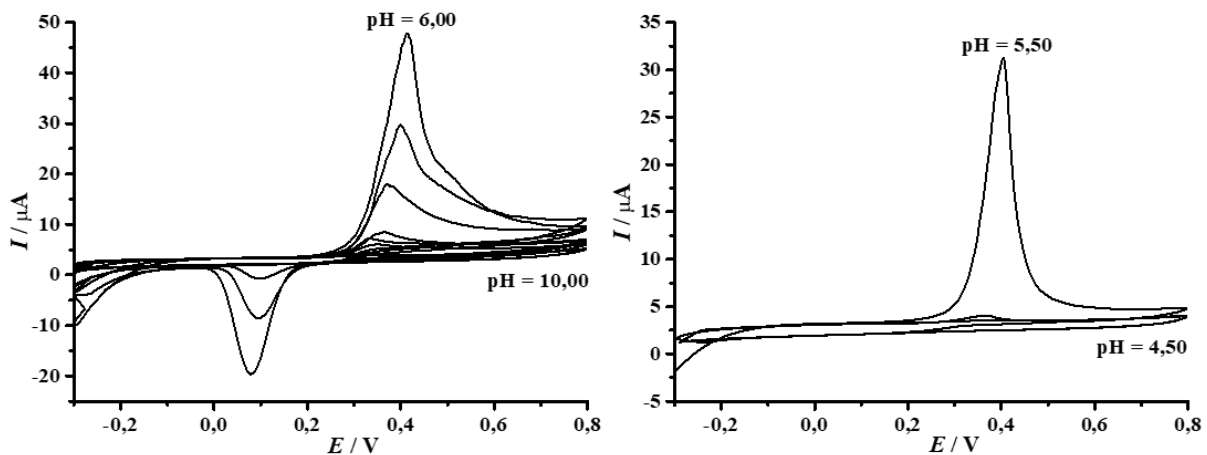
Nanočestice srebra, uslijed rezonancije površinskih plazmona, pokazuju apsorpcijsku vrpču u vidljivom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja, koja je na prikazu PAA-AgNP tinte zabilježena pri  $\lambda = 419$  nm, a kod PMAA-zaštićenih zrna maksimum se javlja pri  $\lambda = 425$  nm. Intenzitet apsorpcije znatno je veći kod PAA-AgNP tinte za isti maseni udio metala. Rezultat ukazuje da su PMAA-AgNP čestice većih dimenzija od onih stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom). Također, PMA-AgNP apsorpcijska vrpča ima nešto veću efektivnu širinu, što upućuje na raznolikiju distribuciju veličine čestica. Ove su tvrdnje kasnije potkrijepljene i DLS analizom koloidne suspenzije. I kod jedne i kod druge tinte ne opaža se postojanje tzv. „ramena“ (engl. *shoulder*) koje je karakteristično za veće nakupine čestica, pa zaključujemo da su kombinirane metode mehaničkog i ultrazvučnog homogeniziranja formulacije obje tinte uspješne.

#### 4.2.2.1. Formulacija tinte za ispis na bazi PAA-stabiliziranih nanočestica

Poli(akrilna kiselina) jedan je od najčešće korištenih stabilizatora nanočestica srebra za primjenu u *ink-jet* tehnologiji [271-273]. Ova je polimerna molekula opisana kao vrstan stabilizator koloidne suspenzije, što pogoduje vremenskoj stabilnosti, čuvanju i pohrani formulacije vodljive tinte. Budući da su poli(akrilnom kiselinom) zaštićene nanočestice srebra predmet proučavanja mnogih istraživačkih skupina, u sklopu izrade ove doktorske disertacije dan je novi pogled na studiju utjecaja površinski vezane PAA na stabilnost koloidne nanosuspenzije. Dinamička viskoznost formulacije tinte (6,54 mPa s), uz površinsku napetost (45,05 mN/m) udovoljava reološkim svojstvima nužnim za ispis suspenzije tintnim pisačem.

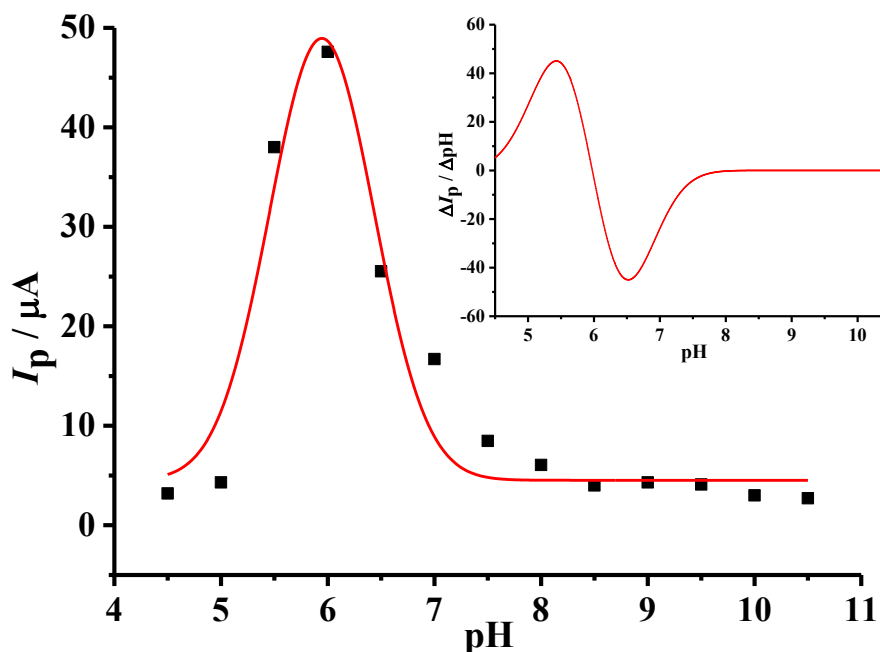
#### Voltametrijska karakterizacija vodljive tinte

Načinjen je niz cikličkih voltamograma vodljive tinte u svrhu ispitivanja učinkovitosti zaštite nanočestica srebra ovom polikiselinom kroz lužnati, neutralni i kiseli medij (**slika 60.**).



**Slika 60.** Ciklički voltamogrami snimljeni u BR puferima pH vrijednosti 10,00 – 6,00 (**lijevo**), te 5,50 – 4,50 (**desno**). Odzivi su snimljeni dodatkom 150  $\mu\text{L}$  formulacije tinte u 10 mL pufera.

Na prikazanim krivuljama vidljivo je da promjenom pH-vrijednosti pufera iz lužnatog (voltamogrami zbirno označeni s pH = 10,00) prema kiselom mediju dolazi do povećanja anodnih struja, s potignutim maksimumom pri pH = 6,00. U jače kiselom području, promjenom pH-vrijednosti pufera prema 4,50, vrh odzivne krivulje se smanjuje, sve dok se ne dostigne vrijednost osnovnog elektrolita.

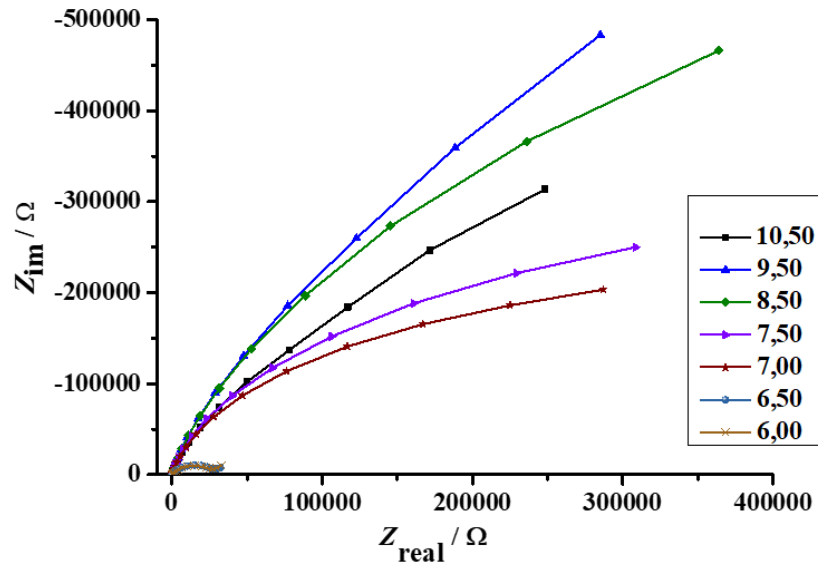


**Slika 61.** Ovisnost vršne struje o pH-vrijednosti medija za voltamograme prikazane prethodnom slikom. Formulacija vodljive tinte masenog udjela nanosrebra  $w(\text{PAA-AgNP}) = 20\%$ . *Umetak:* prva derivacija interpolirane Gaussove krivulje.

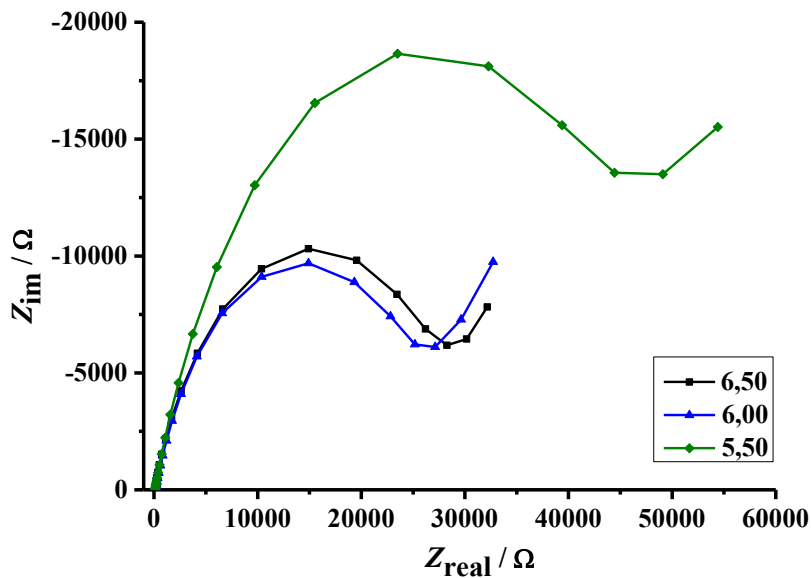
Na temelju vrijednosti strujnih odziva prikazanih **slikom 61** može se zaključiti kako je formulacija nanotinte izrazito stabilna u lužnatom mediju. Kako se pH-vrijednost medija mijenja iz lužnatog prema kiselom, dolazi do protonacije funkcionalne skupine PAA, te vrijednosti odzivnih struja rastu i dosežu svoj maksimum. Smanjenjem pH-vrijednosti pufera ispod  $\text{pH} = 6,00$ , većina karboksilnih skupina poli(akrilne kiseline) postaje protonirana. Budući da nema više elektrostatskog odbijanja između nanočestica, dolazi do njihovog rasta i taloženja, što se na cikličkom voltamogramu očituje u izraženom padu vrijednosti strujnih maksimuma.

#### *Impedancijska karakterizacija vodljive tinte*

U svrhu detaljnijeg proučavanja formulacije vodljive tinte za ispis tintnim pisačem načinjena su impedancijska mjerenja u istim puferским otopinama korištenim kod cikličke voltametrije, te su rezultati prikazani **slikama 62 i 63**.



**Slika 62.** Impedancijski spektri snimljeni u puferskim otopinama različitih pH-vrijednosti uz dodatak nanočestica srebra.

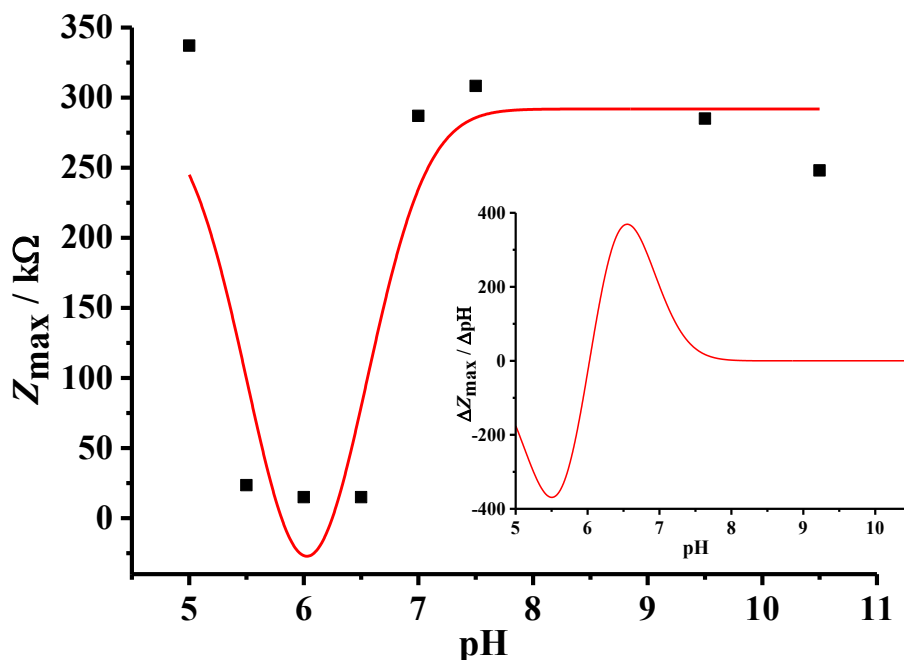


**Slika 63.** Nyquistov prikaz impedancije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra u kiselom mediju.

Impedancijski spektri predstavljeni Nyquistovim prikazima podudaraju se s rezultatima dobivenim cikličkom voltametrijom. Generalno, možemo reći da su ove dvije tehnike komplementarne, i to na način da intenzivniji strujni maksimumi odgovaraju niskim impedancijskim odzivima i obratno. Tako su u jače lužnatom mediju zabilježeni visoki impedancijski otpori, što odgovara malim vrijednostima odzivne struje u cikličkim voltamogramima. Daleko najmanji impedancijski otpori javljaju se pri blago kiselim pH-



vrijednostima (BR puferi 6,50 i 6,00), što je u skladu s najvišim anodnim strujama zabilježenim cikličkom voltametrijom. Vrijednosti maksimalnih impedancija za sve BR puferske otopine, očitane na vrhu polukruga Nyquistova prikaza sumirane su **slikom 64**.

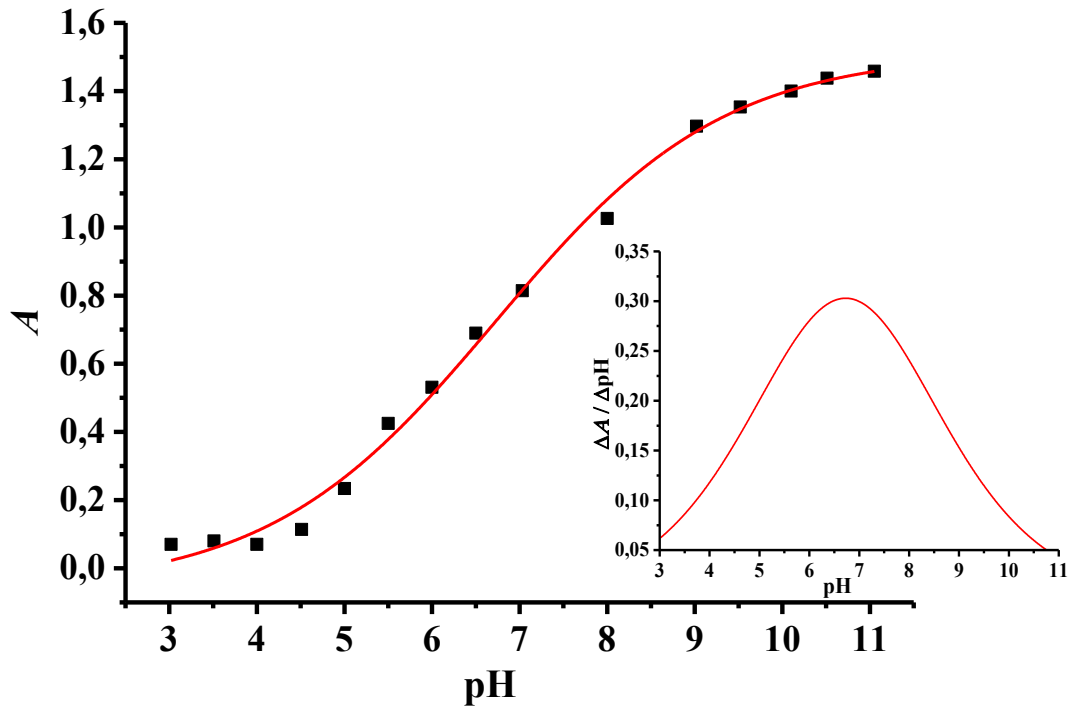


**Slika 64.** Prikaz maksimalne vrijednosti impedancije u ovisnosti o pH-vrijednosti medija; *umetak* prikazuje prvu derivaciju eksperimentalnih podataka.

Mjerene vrijednosti impedancije poprimaju najveće vrijednosti u visoko alkalnom i kiselom mediju, dok se najmanji iznosi mogu očitati u blago kiselim uvjetima. Prva derivacija eksperimentalno dobivenih podataka daje krivulju koja ukazuje na  $pK_a$  vrijednost polikiseline adsorbirane na površini nanočestica srebra (*umetak* na **slici 64**). Vrijednost  $pK_a$  određena iz impedancijskih parametara (6,03) u korelaciji je s rezultatom dobivenim primjenom cikličke voltametrije.

#### *Spektrofotometrijska karakterizacija vodljive tinte*

Za provjeru izračuna konstante disocijacije površinski adsorbirane polikiseline temeljene na voltametrijskim mjerenjima, napravljena je i optička karakterizacija metodom ultraljubičasto-vidljive spektrofotometrije.

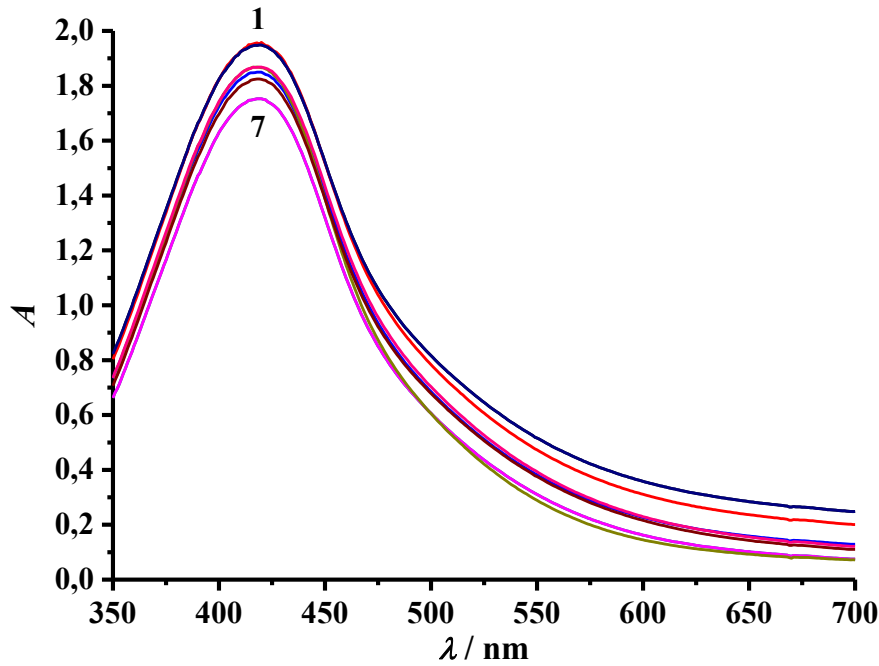


**Slika 65.** Krivulja pH-titracije uzorka nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom). *Umetak:* prva derivacija titracijske krivulje.

Na grafičkom prikazu **slike 65** jasno se vidi da smanjenjem pH-vrijednosti medija opada i vrijednost apsorbancije, što je u skladu s ponašanjem zaštitnog polimera kao slabe kiseline.  $pK_a$  vrijednost izračunata iz eksperimentalnih podataka iznosi 6,73.

#### *Vremenska stabilnost vodljive tinte*

Da bi se vodljiva tinta na bazi nanočestica srebra mogla koristiti za primjenu u tehnologiji tintnog ispisa, mora biti homogena. Vremenska stabilnost tinte praćena je također spektrofotometrijski, a dobiveni spektri dani **slikom 66**.



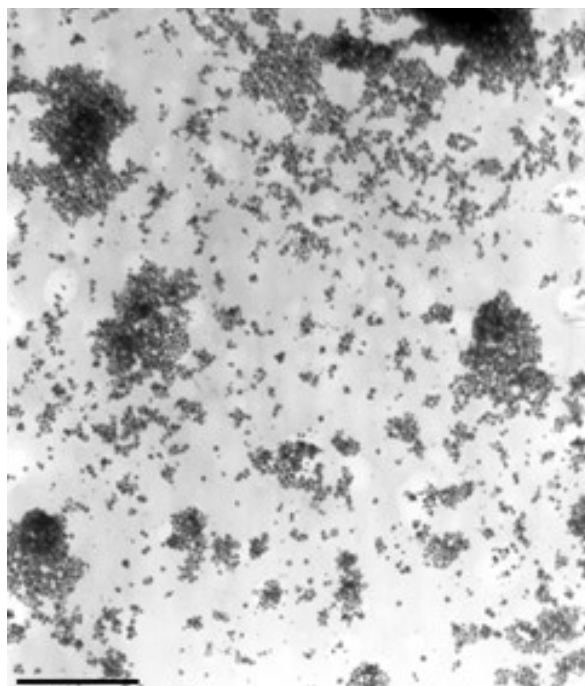
**Slika 66.** UV-vidljivi apsorpcijski spektri formulacije vodljive tinte masenog udjela nanosrebra  $w(\text{PAA-AgNP}) = 20 \%$ , praćeni tijekom perioda od 7 mjeseci.

Iz grafičkog je prikaza vidljivo da apsorpcijski maksimum ostaje na istoj vrijednosti valne duljine ( $\lambda = 419 \text{ nm}$ ) tijekom cijelog testnog perioda, te je u skladu s prethodno predstavljanim SPR vrpčama za suspenziju nanosrebra na kraju sinteze i formulacije različitog masenog udjela metala. Kako nije došlo do promjene u izgledu apsorpcijske krivulje zaključuje se da ne dolazi ni do rasta čestica.

Također, izmjereni elektrokinetički potencijal suspenzije od  $-46,92 \pm 0,83 \text{ mV}$  potvrđuje njenu dugoročnu stabilnost.

#### *Karakterizacija transmisijском elektrоnskom mikroskopijom*

Transmisijska elektrоnska mikroskopija jedina je tehnika koja pruža uvid u zasebnu nanočesticu dajući mogućnost preciznog određivanja oblika i veličine kristalita. U tu je svrhu načinjena TEM analiza uzorka vodljive tinte (**slika 67.**). Na TEM mikrografiji uočljivo je da su priređene nanočestice srebra sfernog oblika i veličine  $2,50 \text{ nm}$ , a oblik zadržavaju čak i u nakupinama. Agregati nanočestica prisutni u uzorku suspenzije ne utječu na stabilnost nanosuspenzije.



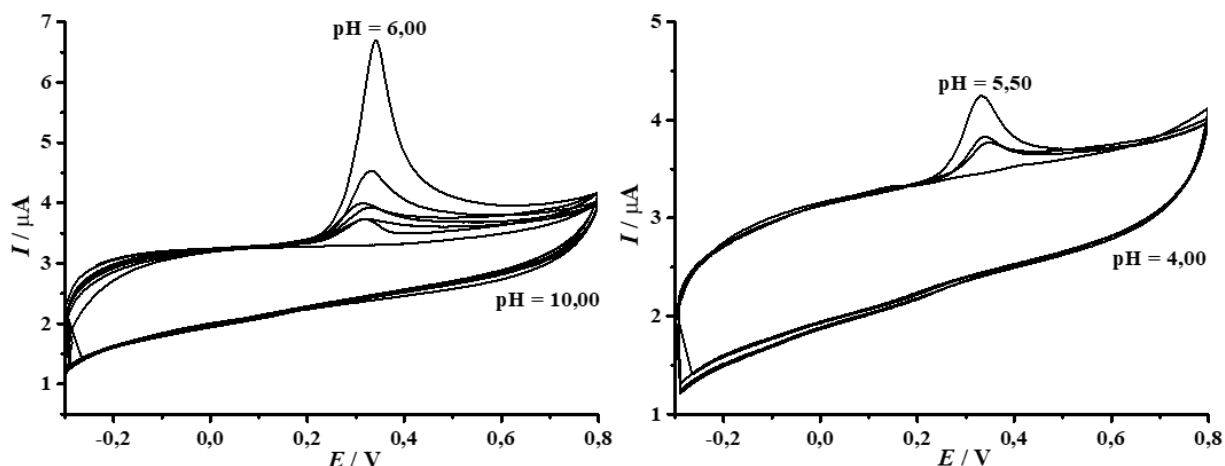
**Slika 67.** TEM mikrografija suspenzije PAA-stabiliziranih čestica srebra. Snimano pri povećanju 2500 $\times$ ; duljina skale iznosi 0,5  $\mu\text{m}$ .

#### *4.2.2.2. Formulacija tinte za ispis na bazi PMAA-stabiliziranih nanočestica*

Poli(metakrilna kiselina) netoksična je makromolekula topljiva u vodi. Karakterizira je iznimna sposobnost koordinacije metalnih nanočestica polarnim karboksilnim skupinama, što je dodatno pospješeno steričkim efektom između metilnih grupa polimernog lanca [274]. Poli(metakrilnom kiselinom) zaštićene nanočestice srebra našle su svoju primjenu kao komponenta senzorske površine za detekciju amonijaka [275], te kao antibakterijsko [276] i antikorozijsko [277] sredstvo. Međutim, do sada nije opisana njihova primjena u tehnologiji tintnog ispisa. Izmjerena je viskoznost i površinska napetost pripravljene formulacije, a dobivene vrijednosti od 20 mPa s, odnosno 41,02 mN/m, u skladu su s propisanim svojstvima suspenzije podložne ispisu tintnim pisačem.

#### *Voltametrijska karakterizacija vodljive tinte*

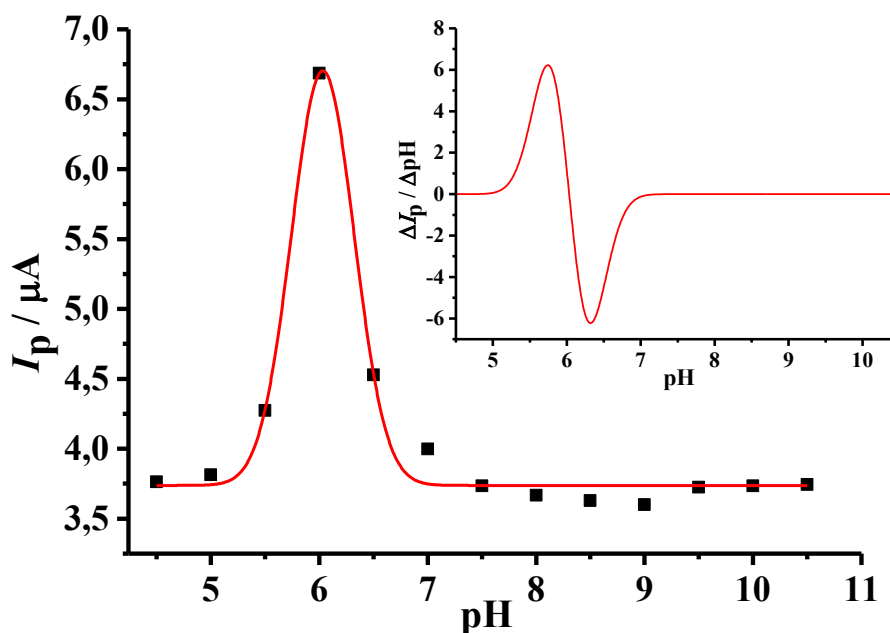
Za detaljniju karakterizaciju tinte na bazi poli(metakrilnom kiselinom) okruženih nanozrna srebra snimljen je niz cikličkih voltamograma u BR puferskim otopinama kroz lužnato, neutralno i kiselo pH područje (**slika 68.**).



**Slika 68.** Ciklički voltamogrami formulacija nanosrebra stabiliziranog poli(metilakrilnom kiselinom) snimljeni u nizu puferских otopina raspona pH-vrijednosti 10,00 – 6,00 (**lijevo**), te 5,50 – 4,50 (**desno**). Odzivi snimljeni dodatkom 50  $\mu\text{L}$  formulacije tinte u 10 mL odabranog pufera.

Na grafičkom prikazu cikličkih voltamograma uočava se promjena visine strujnog vrha s promjenom BR pufera. Najveći strujni maksimum, kao i kod PAA-stabiliziranih čestica, detektiran je pri  $\text{pH} = 6,00$ .

Molekula metakrilne kiseline, isto kao i sama akrilna kiselina, sadržava karboksilnu grupu kao funkcionalnu skupinu. Shodno tome, površinski adsorbirana poli(metakrilna kiselina) posjeduje slobodne karboksilne skupine podložne disocijaciji u ovisnosti o pH-vrijednosti medija u kojem se nalaze. Kod objašnjavanja dobivenih voltamograma, kao i kod grafičkog prikaza vršnih struja vs pH-vrijednosti medija (**slika 69.**), može se primijeniti isto tumačenje kao i kod srebrnih nanočestica stabiliziranih s PAA. Niski strujni odzivi dobiveni u lužnatom mediju upućuju na stabilnu suspenziju nanosrebra. Dakle, karboksilne skupine adsorbiranog polimera su u potpunosti deprotonirane, dajući tako nanočestice negativnog površinskog naboja, što doprinosi elektrostatskoj stabilizaciji same tinte. Pri  $\text{pH} = 6,00$  dolazi do interakcije sada većinom protoniranih nanočestica s elektrodom, što rezultira detekcijom maksimalnog strujnog odziva. Izrazito niske vrijednosti vršnih struja, dobivene u kiselom području, upućuju na potpuni raspad homogene tinte u heterogeni sustav.

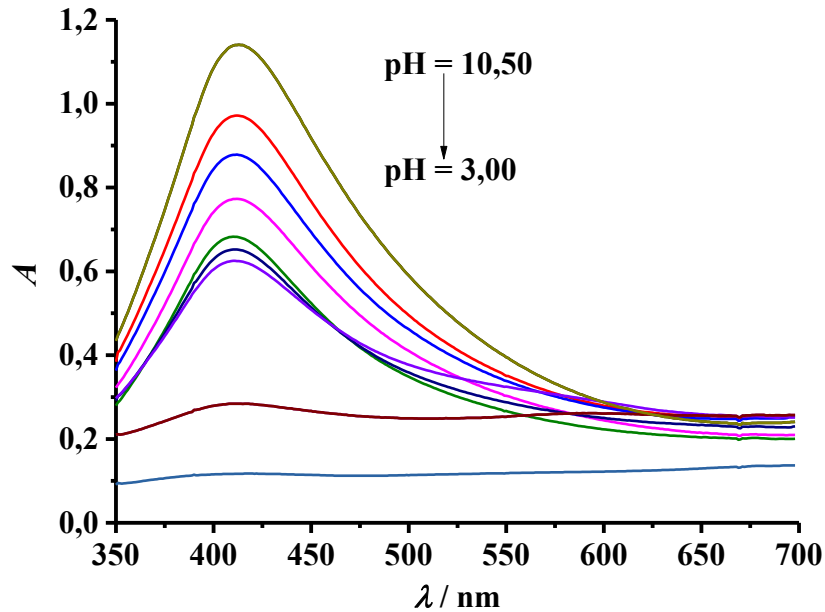


**Slika 69.** Ovisnost vršne struje o pH-vrijednosti pufera za formulaciju vodljive tinte masenog udjela nanosrebra  $w(\text{PMAA-AgNP}) = 20\%$ . Umetak: prva derivacija prikazane krivulje po pH jedinicama.

Konstanta disocijacije poli(metakrilne kiseline) adsorbirane na površinu nanozrna izračunata iz voltametrijskih mjerenja iznosi 6,03, što je različito od literaturne vrijednosti slobodne polikiseline u otopini od 6,98 [278] određene potenciometrijski, odnosno 7,03 [279] određene mjerenjem površinske napetosti.

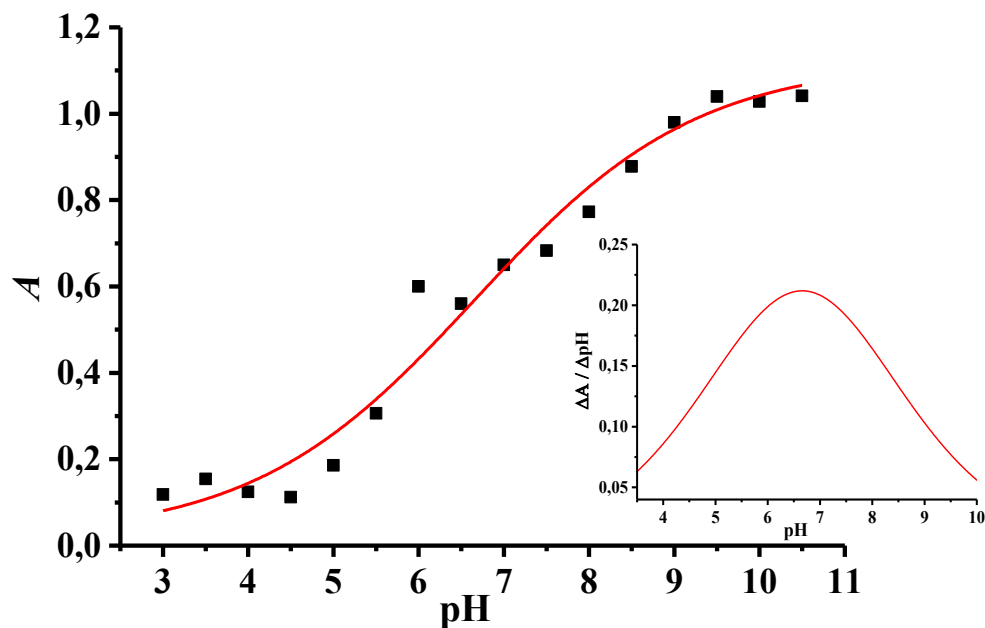
#### *Spektrofotometrijska karakterizacija vodljive tinte*

Osim za optičku karakterizaciju nanočestica, spektrofotometrija je često korišten alat za proučavanje stabilnosti odnosno nestabilnosti koloidne suspenzije. Shodno tome, mjerena je apsorbancija PMAA-AgNP vodljive tinte u širokom rasponu pH-vrijednosti (**slika 70.**).



Slika 70. pH titracija suspenzije PMAA-stabiliziranih nanočestica srebra.

Nastanak nanosrebra potvrđen je pojavom apsorpcijske vrpce u vidljivom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja. Maksimalna apsorpcija pri valnoj duljini od 425 nm u skladu je s literaturnom vrijednošću ( $\lambda = 430$  nm), karakterističnom za čestice promjera manjeg od 30 nm [144]. Ovaj rezultat potvrđen je i određivanjem hidrodinamičkog radijusa čestice dinamičkim raspršenjem svjetlosti. Povećanjem veličine zrna apsorpcijski maksimum pomiče se na 480 nm [280].

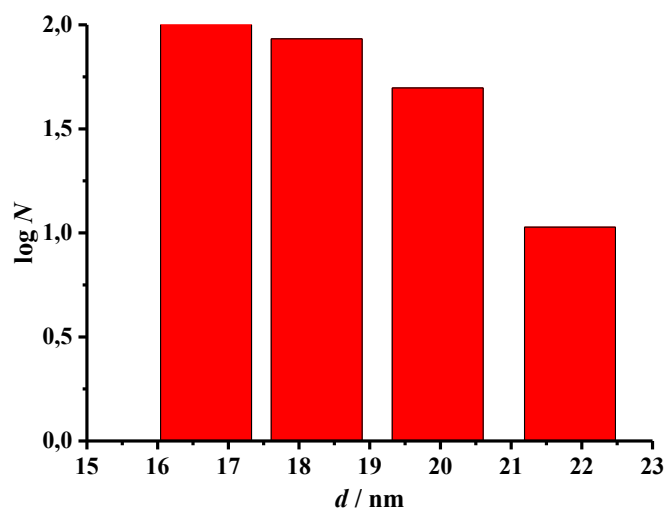


Slika 71. Apsorpcijski maksimumi suspenzije PMAA-stabiliziranih nanočestica srebra u puferima različitih pH-vrijednosti. Umetak: prva derivacija krivulje.

I spektrofotometrijski je potvrđeno slično pH-zavisno ponašanje PAA-AgNP i PMAA-AgNP tinti, što je i za očekivati jer su po kemijskoj strukturi ove dvije polikiseline bliski analozi.  $pK_a$  poli(metakrilne kiseline) izračunata iz spektrofotometrijskih podataka (**slika 71.**) iznosi 6,65, što je nešto veća vrijednost od one dobivene voltametrijskim mjerenjima.

*Dinamičko raspršenje svjetlosti i mjerenje elektrokinetičkog potencijala*

Za dodatnu potvrdu primjenjivosti vodljive tinte u tehnologiji tintnog ispisa, provedena je analiza dinamičkim raspršenjem svjetlosti (**slika 72.**).



**Slika 72.** Distribucija veličine PMAA-stabiliziranih nanočestica srebra.

Poli(metakrilnom kiselinom) stabilizirane nanočestice srebra u uzorku vodljive tinte pokazale su raspodjelu veličina od 16 nm – 22 nm, s prosječnim dijametrom čestice  $18,10 \pm 0,18$  nm. Iako su ove čestice nešto veće od PAA-stabiliziranih zrna, veličina im je i dalje u skladu s propisanim vrijednostima za primjenu u tehnologiji tintnog ispisa – promjer manji od 50 nm [281].

Mjerena vrijednost elektrokinetičkog potencijala od  $-35,49 \pm 1,48$  mV ukazuje na dobru stabilnost koloidne suspenzije, te predstavlja još jedan dokaz primjenjivosti tinte u tehnologiji tintnog ispisa.



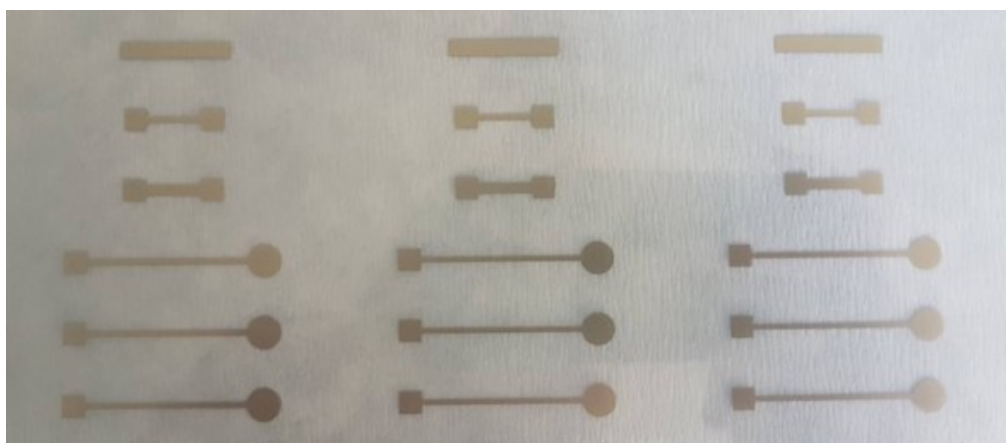
### 4.3. Karakterizacija ispisanog filma srebra na fleksibilnoj podlozi

Električna vodljivost metalnog filma dobivenog ispisom tintnim pisačem najvažniji je parametar za uspješnu primjenu na polju rastezljive elektronike. Međutim, postizanje izvrsnih električnih značajki ispisanog uzorka nanometala značajno ovisi o tretmanu elektrode nakon samog ispisa, odnosno o sinteriranju. Razlog ovome je nužno uklanjanje sloja koji je sa stanovišta koloidne suspenzije djelovao kao stabilizator nanočestice, ali gledano u terminima metalnog vodiča, djeluje kao izolator. Konvencionalan pristup sinteriranja sastoji se od izlaganja ispisanih linija povišenim temperaturama, pri čemu su za postizanje 50 % vodljivosti makrosrebra potrebne temperature veće od 450 °C [282].

Niz srebrovih elektroda priređen je tehnologijom tintnog ispisa na savitljivim podlogama premazanim slojem kvaterne amonijeve soli, koji omogućava početak procesa sinteriranja već pri sobnoj temperaturi [283]. Kao izvor vodljivog materijala za pripremu dviju različitih formulacija tinte korištene su nanočestice srebra zaštićene poli(akrilnom kiselinom), odnosno poli(metakrilnom kiselinom), masenog udjela metala 20 %. Računalno su određeni oblici elektroda različitih parametara, koje su nakon ispisa bile izložene termalnom sinteriranju. Variranjem parametara temperature i vremena sinteriranja evaluiran je kombinirani utjecaj kemijskog i termalnog sinteriranja pri kojem tanki film srebra postiže najbolje električne značajke.

#### 4.3.1. Elektrode dobivene ispisom PAA-AgNP vodljive tinte

Različiti oblici elektroda dobivenih ispisom PAA-AgNP vodljive tinte prikazani su **slikom 73**.



**Slika 73.** Srebrove elektrode dobivene tehnologijom tintnog ispisa suspenzije PAA-zaštićenih nanočestica srebra na savitljivoj podlozi.

***Termalno sinteriranje pri različitim temperaturama***

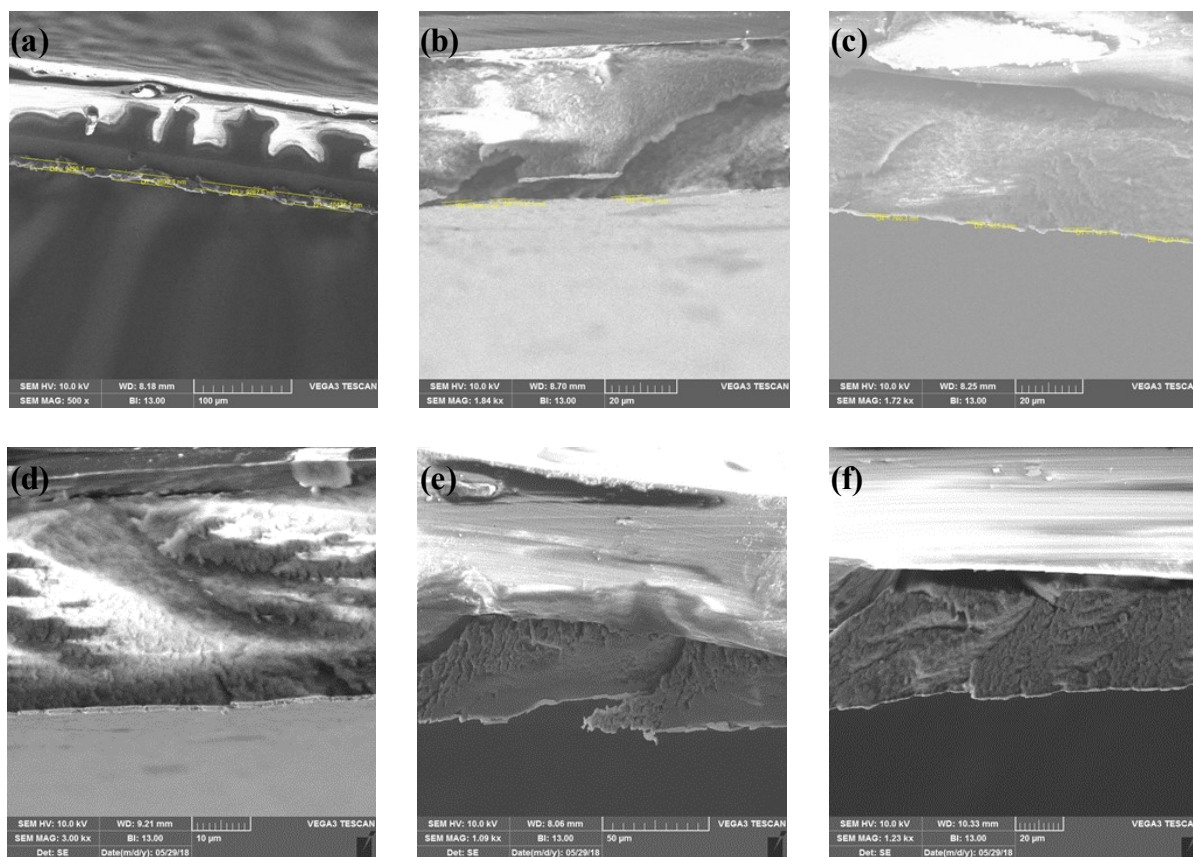
Promjene električnih značajki srebrovih elektroda praćene su u ovisnosti o temperaturi sinteriranja, počevši od sobne (20 °C) do maksimalne temperature od 140 °C. Sve su elektrode bile sinterirane u vremenskom periodu od 20 min, a mjerenja prikazana **tablicom 9**.

**Tablica 9.** Mjerene vrijednosti električnog otpora uporabom različitih metoda za planarne srebrove elektrode, širine 1 mm i 2 mm, o temperaturi sinteriranja.

$v$ (°C)	širina elektrode 1 mm		širina elektrode 2 mm	
	$R$ ( $\Omega$ ) 2 točke	$R$ ( $\Omega$ ) 4 točke	$R$ ( $\Omega$ ) 2 točke	$R$ ( $\Omega$ ) 4 točke
20	1,64	0,40	1,07	0,19
60	1,79	0,42	1,09	0,20
80	1,55	0,41	0,93	0,19
105	1,40	0,42	0,92	0,19
120	1,46	0,40	0,92	0,20
140	1,39	0,37	1,06	0,18

Usporedbom prikazanih veličina lako je uočljivo da se niže vrijednosti električnog otpora za obje elektrode postižu tehnikom mjerenja u četiri točke, zbog kompenzacije kontaktnog otpora dobivenog mjerenjem s dvije sonde.

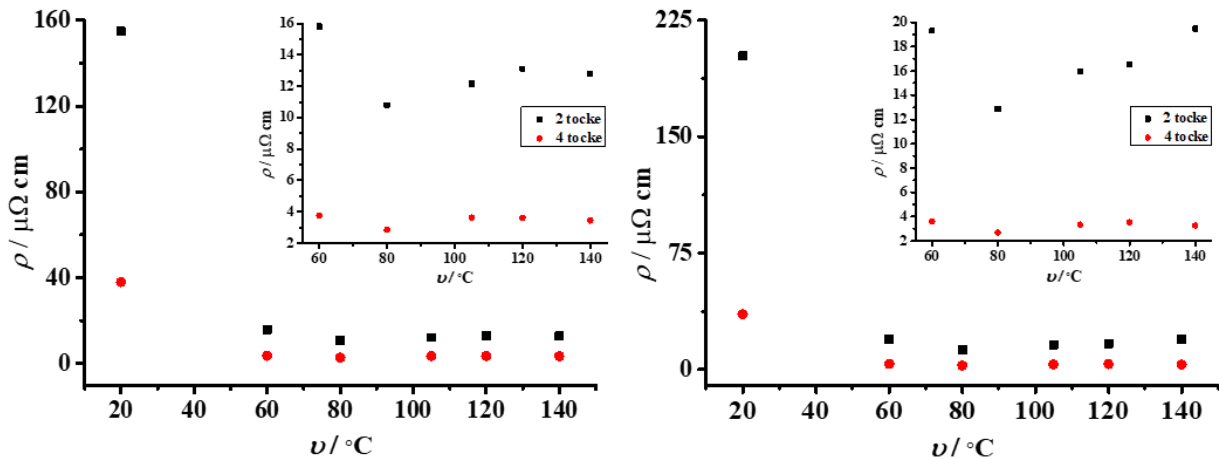
Za određivanje debljine metalnog filma načinjene su SEM mikrografije poprečnog presjeka elektroda otisnutih na fleksibilnoj prozirnoj podlozi.



**Slika 74.** SEM mikrografije poprečnog presjeka nanosrebrove elektrode otisnute na fleksibilnoj podlozi. Sinterirano 20 min pri temperaturama: **(a)** 20 °C; **(b)** 60 °C; **(c)** 80 °C; **(d)** 105 °C; **(e)** 120 °C; **(f)** 140 °C.

Na svim SEM mikrografijama poprečnih presjeka srebrovih elektroda širine 3 mm (**slika 74.**) mogu se uočiti oštećenja i podloge i metalnog filma. Naime, prilikom rezanja elektroda običnim skalpelom moguće je da se duž linije rezanja dio filma s jednog mjesta otkine, te prenese do drugog mjesta na kojem se „zalijepi“. Ovim se objašnjavaju uzorci neobičnog oblika evidentni kao izbočine metalnog sloja na nekim mjestima. Također, uočava se da modificirani tintni pisac neravnomjerno ispisiše kapljice tinte, pri čemu neka mjesta na podlozi ostanu prazna (šupljine), a na nekim mjestima dolazi do djelomičnog prekrivanja kapljica. Ovo rezultira različitim debljinama filma mjeranim na pet mjesta duž vodljive linije, pa je za izračun električne otpornosti vodiča uzeta srednja vrijednost debljine sloja.

Uvrštavanjem vrijednosti otpora, debljine sloja i dužine otisnute linije ( $l = 1$  cm) u jednadžbu (17), za obje elektrode izračunate su vrijednosti električne otpornosti, te su grafički prikazane **slikom 75.**



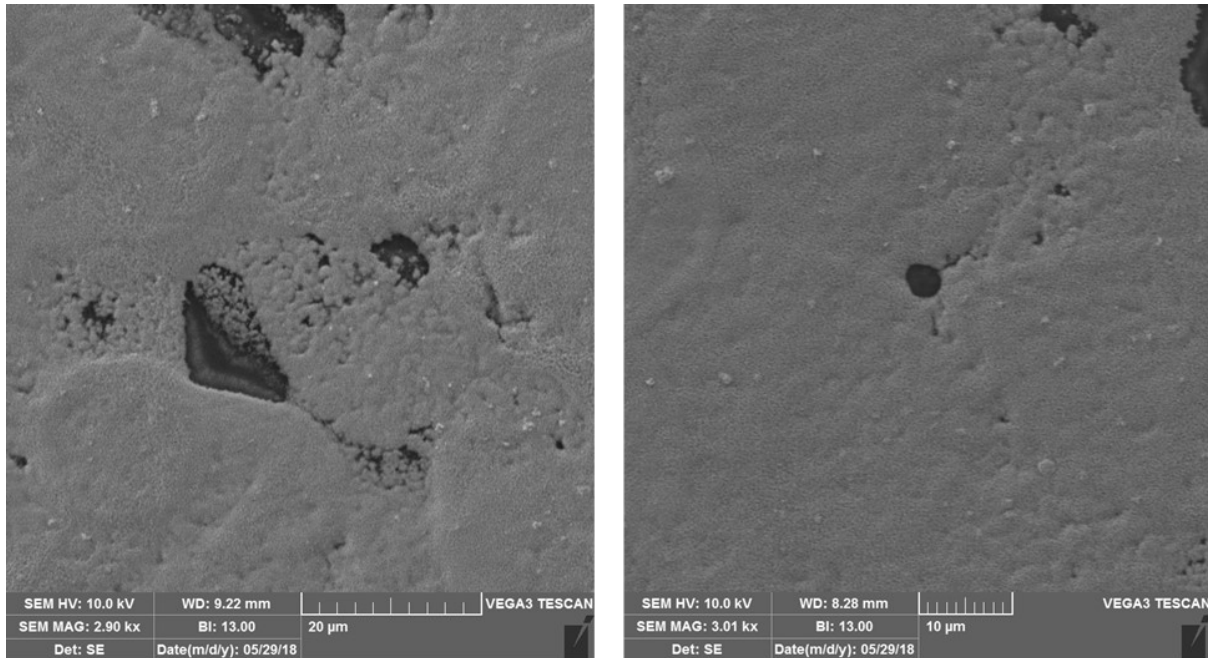
**Slika 75.** Grafički prikaz otpornosti nanosrebrnih elektroda širina 1 mm (**lijevo**) te 2 mm (**desno**) o temperaturi sintiranja u trajanju od 20 min, prema podacima iz **tablice 9**. *Umetak:* uvećani dio početnog dijela grafičkog prikaza.

Na **slici 75**, za oba seta mjerenja, jasno je vidljivo da do najvećeg smanjenja otpornosti za obje elektrode dolazi prelaskom s kemijskog sintiranja pri sobnoj temperaturi na termalno sintiranje pri blago povišenoj temperaturi (60 °C). Daljnjim porastom temperature sintiranja nema izraženijih promjena električnih značajki metalnog vodiča. Također, iznosi električne otpornosti, izračunati na temelju mjerenja otpora metodom 4 šiljka, niži su od vrijednosti postignutih mjerenjem u 2 točke. Rezultati su u skladu s preciznošću mjerenja u 4 sonde, uslijed kompenzacije kontaktnog potencijala na granici uzorak – mjerna sonda, izraženog mjerenjem s 2 elektrode [284]. Shodno tome, svi predstavljeni rezultati temeljeni su na mjerenju otpora u 4 točke.

Nakon sušenja na sobnoj temperaturi, bez termalnog sintiranja, za obje su elektrode izračunate slične početne vrijednosti električne otpornosti od  $36,86 \pm 1,16 \mu\Omega$  cm, što odgovara otprilike 4,50 % vodljivosti srebra na makro skali. Zbog premaza komercijalne podloge slojem kvaterne amonijeve soli dolazi do stvaranja ionskog para s anionskim polielektrolitnim stabilizatorom. Na ovaj se način zaštitni sloj uklanja s površine čestice, što omogućava formiranje vodljive linije metala [16, 284]. Da je doista i nastao relativno homogeni metalni film dokazano je snimanjem površine elektrode pretražnim elektronskim mikroskopom (**slika 76**).

Izlaganjem otisnutih elektroda termalnom sintiranju dolazi do poboljšanja električnih značajki metalnog filma, pri čemu se daljnjim povišenjem temperature za obje elektrode ne bilježe značajnije promjene. Najmanja postignuta električna otpornost za elektrodu širine 1

mm iznosi  $3,43 \mu\Omega \text{ cm}$ , dok je za elektrodu širine 2 mm postignuta vrijednost  $3,26 \mu\Omega \text{ cm}$  (50 % vodljivosti srebra na makro skali). Ove su vrijednosti potkrijepljene i SEM prikazima morfologije površine metalnog filma (**slika 76.**).



**Slika 76.** SEM mikrografija površine PAA-AgNP ispisane elektrode nakon sinteriranja u vremenu od 20 min pri sobnoj temperaturi (**lijevo**) i pri  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  (**desno**).

Već pri sobnoj temperaturi, uslijed kemijskog sinteriranja, nastaje djelomično homogeni vodljivi film srebra. Vidljive manje i veće pukotine u teksturi elektrode dokazuju da stupanj postignutog sinteriranja nije visok, što je u skladu s malom vrijednosti otpornosti u odnosu na elementarno srebro. Termalnim sinteriranjem pri  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  postiže se kompaktniji i vodljivi sloj metala, ali uz izraženije svijanje podloge. Shodno tome, elektrode tiskane na PET podlozi tijekom termalnog sinteriranja ne smiju se izlagati temperaturi većoj od  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ .

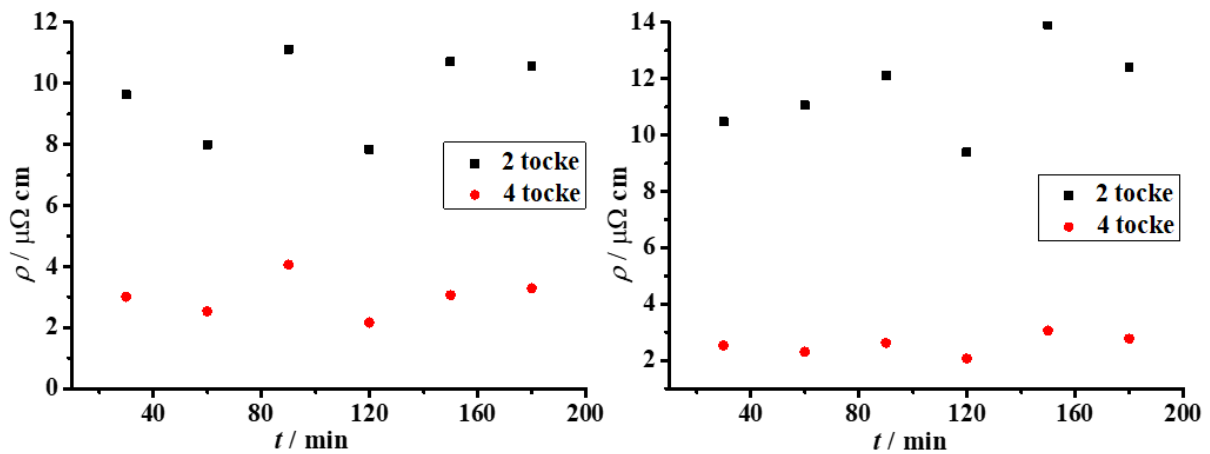
#### *Termalno sinteriranje pri različitim vremenima*

Za što preciznije određivanje parametara koji definiraju električna svojstva ispisanih elektroda, kod ovog je seta mjerenja ispitana ovisnost otpornosti o vremenu sinteriranja pri konstantnoj temperaturi od  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Planarne su elektrode sinterirane u vremenskom rasponu 30 – 180 min, s postepenom promjenom vremenskog okvira sinteriranja za 30 min. Rezultati mjerenja otpora metodama dva i četiri šiljka prikazani su **tablicom 10**.

**Tablica 10.** Mjerene vrijednosti električnog otpora za PAA-AgNP elektrode sinterirane pri različitim vremenima.

$t$ (min)	širina elektrode 1 mm		širina elektrode 2 mm	
	$R$ ( $\Omega$ ) 2 točke	$R$ ( $\Omega$ ) 4 točke	$R$ ( $\Omega$ ) 2 točke	$R$ ( $\Omega$ ) 4 točke
30	1,60	0,50	0,87	0,21
60	1,39	0,44	0,96	0,20
90	1,78	0,65	0,97	0,21
120	1,52	0,42	0,91	0,20
150	1,40	0,40	0,91	0,20
180	1,45	0,45	0,85	0,19

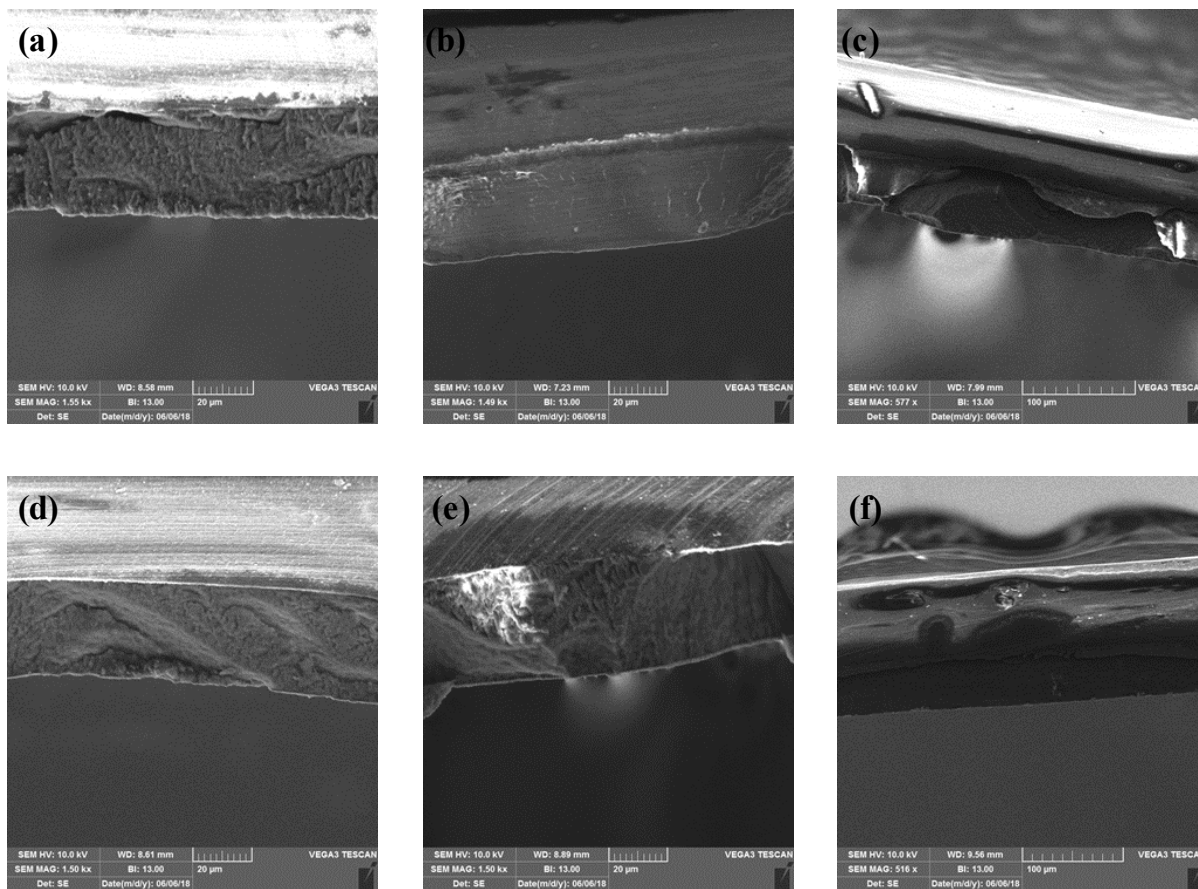
Kao i kod temperaturno ovisnog sinteriranja, eksperimentalne vrijednosti otpora elektroda sinteriranih na istoj temperaturi u različitim vremenima manjeg su iznosa kada se mjerenje provede uporabom četiri sonde. Isti trend prate i izračunate električne otpornosti (**slika 77.**).



**Slika 77.** Ovisnost otpornosti o vremenu sinteriranja pri 120 °C za elektrode dobivene ispisom PAA-AgNP vodljive tinte širine 1 mm (**lijevo**) i 2 mm (**desno**), temeljene na mjerenom otporu metodama 2 i 4 šiljka.

Promjenom vremena sinteriranja pri istoj temperaturi ne dolazi do značajnih promjena električne otpornosti vodiča. Dapače, za obje elektrode tijekom cijelog vremenskog perioda testiranja vrijednosti variraju u uskom rasponu: a) 2,16  $\mu\Omega$  cm – 4,06  $\mu\Omega$  cm za elektrodu širine 1 mm (54 % vodljivosti makro srebra); b) 2,06  $\mu\Omega$  cm – 3,06  $\mu\Omega$  cm za elektrodu širine 2 mm (65 % vodljivosti makro srebra).

Pretražnom elektronskom mikroskopijom poprečnog presjeka elektroda određena je debljina sloja (slika 78.).



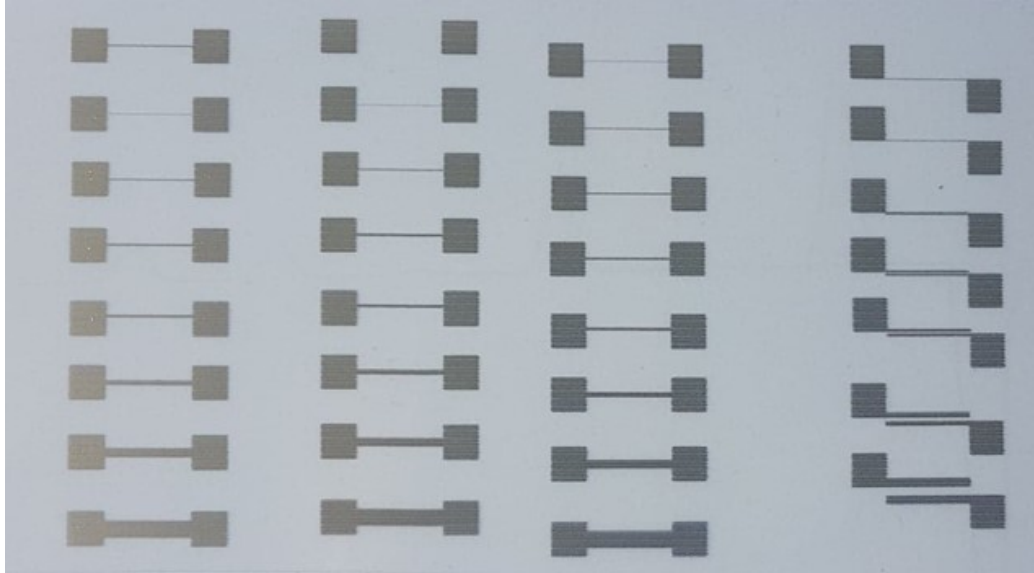
**Slika 78.** SEM prikaz poprečnog presjeka ispisanih nanosrebrnih elektroda sinteriranih pri 120 °C u trajanju od: **(a)** 30 min; **(b)** 60 min; **(c)** 90 min; **(d)** 120 min; **(e)** 150 min; **(f)** 180 min.

Na mikrografijama se vidi tanki vodljivi film srebra, sloj kvaterne amonijeve soli kao premaza podloge te sama prozirna podloga. Na poprečnim se presjecima uočava nehomogenost filma uslijed neravnomjerno nanešene tinte te deformacija podloge prilikom rezanja skalpelom.



### 4.3.2. Elektrode dobivene ispisom PMAA-AgNP vodljive tinte

Srebrove elektrode različitih oblika i dimenzija dobivene ispisom PMAA-AgNP vodljive tinte prikazane su **slikom 79**.



**Slika 79.** Određene vrste elektroda priređene tintnim ispisom PMAA-AgNP vodljive tinte.

#### *Termalno sinteriranje pri različitim temperaturama*

Prvi set karakterizacije PMAA-AgNP otisnutih elektroda bila je studija utjecaja povišene temperature na električne značajke metalnog vodiča. Vrijednosti otpora, mjerene s dvije i četiri sonde, za dvije elektrode različitih širina tablično su prikazane (**tablica 11**).

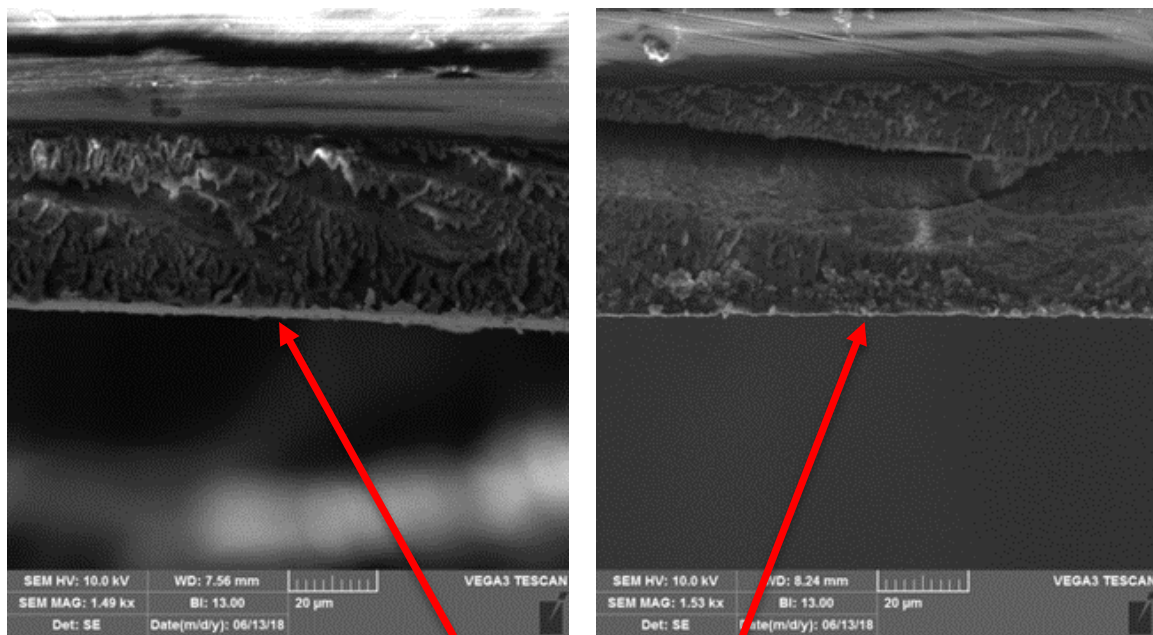
**Tablica 11.** Mjerene vrijednosti električnog otpora uporabom različitih metoda za 2 planarne srebrove elektrode, širine 1 mm i 2 mm, o temperaturi sinteriranja.

$\nu$ (°C)	Širina elektrode 1 mm		Širina elektrode 2 mm	
	$R$ ( $\Omega$ ) 2 točke	$R$ ( $\Omega$ ) 4 točke	$R$ ( $\Omega$ ) 2 točke	$R$ ( $\Omega$ ) 4 točke
20	3,93	1,18	2,22	0,56
60	3,56	1,03	1,96	0,47
80	3,57	1,03	1,92	0,44
105	3,61	1,05	1,93	0,44
120	3,51	1,18	1,85	0,44
140	3,00	0,83	1,63	0,37



Mjerene vrijednosti otpora iznosom su nešto veće nego one opažene kod PAA-AgNP tintnom ispisanih elektroda, ali istog reda veličine. Također, budući da je mjerenje otpora s četiri sonde daleko preciznije, i kod ovih su elektroda vrijednosti električne otpornosti računane uporabom tih eksperimentalnih podataka.

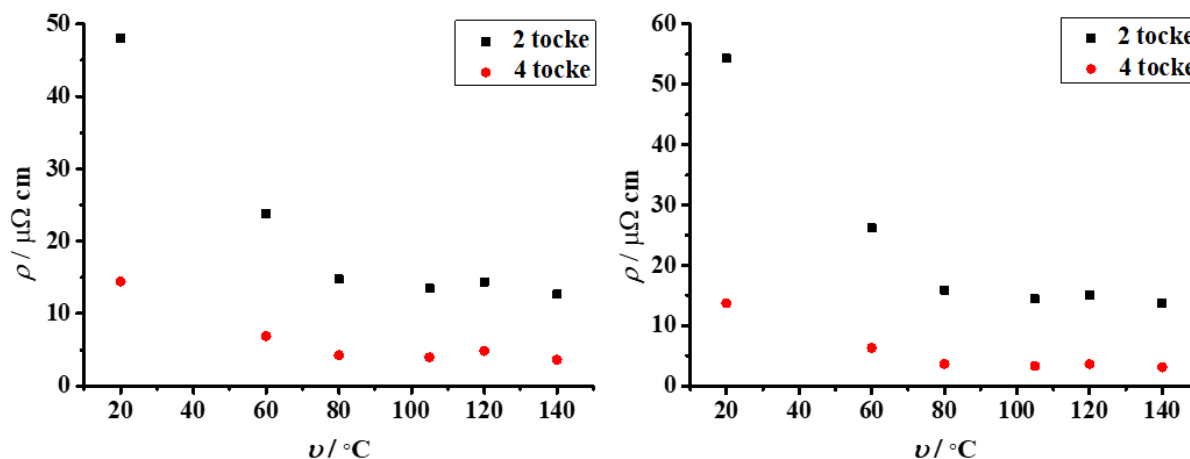
Da sinteriranjem pri povišenoj temperaturi dolazi do nastanka kompaktnijeg metalnog filma vidljivo je snimanjem poprečnog presjeka elektrode pretražnim elektronskim mikroskopom (**slika 80.**).



### Ispisani film srebra

**Slika 80.** SEM mikrografija promjene debljine tankog filma srebra nakon 20 minuta sinteriranja pri: sobnoj temperaturi (**lijevo**), te pri 105 °C (**desno**).

SEM mikrografije (snimljene pri povećanju ~1500 puta) prikazuju vidljivo smanjenje debljine ispisane elektrode s povišenjem temperature sinteriranja. Pri sobnoj temperaturi, unatoč kemijskom sinteriranju, mnoge nanočestice srebra i dalje ostaju zaštićene slojem polimernih lanaca koji povećavaju volumen same čestice te rezultiraju debljim slojem. Povišenjem temperature raste i količina uklonjenog zaštitnog sloja, kao i stupanj pakiranja čestica u kompaktni metalni film. Shodno tome, smanjenje debljine sloja rezultira smanjenjem otpornosti metalnog vodiča (**slika 81.**).



**Slika 81.** Temperaturno ovisno sinteriranje za elektrode ispisane PMAA-AgNP vodljivom tintom širine 1 mm (**lijevo**) i 2 mm (**desno**), prema podacima iz **tablice 11**.

PMAA-AgNP ispisane elektrode slijede isti temperaturno-ovisan trend procesa sinteriranja pokazan kod PAA-AgNP elektroda. Najveće vrijednosti otpornosti, za obje mjerne tehnike otpora, izračunate su za kemijski sinteriranu elektrodu. Do najveće promjene otpornosti prema nižim vrijednostima dolazi uz blago termalno sinteriranje pri 60 °C. Daljnjim povećanjem temperature nema znatnijih promjena električnih značajki metalnog vodiča.

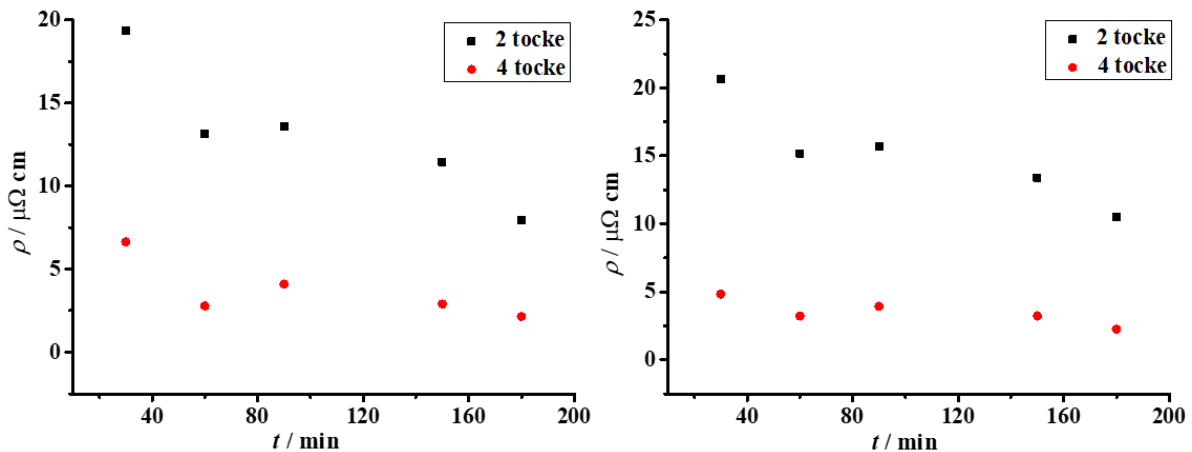
U odnosu na PAA-AgNP, čestice stabilizirane poli(metakrilnom kiselinom) pokazuju veći stupanj sinteriranja pri sobnoj temperaturi, što potkrjepljuju izračunate vrijednosti otpornosti iznosa 14,42 μΩ cm (širina elektrode 1 mm) i 13,70 μΩ cm (širina elektrode 2 mm). Tako kemijskim sinteriranjem elektrode ispisane PMAA-AgNP tintom postižu vrijednost  $11,9 \pm 0,35$  % vodljivosti metalnog makro vodiča.

### ***Termalno sinteriranje pri različitim vremenima***

Utjecaj vremenskog trajanja sinteriranja pri temperaturi od 120 °C praćen je i za PMAA-AgNP elektrode. Izmjerene vrijednosti otpora dane su **tablicom 12**. Kao i već ranije prikazano, i kod termalnog i kod vremenski ovisnog sinteriranja, vrijednosti električnog otpora manjeg su iznosa kada se mjerenje provodi uporabom četiri sonde. Pripadajuće izračunate vrijednosti otpornosti dane su **slikom 82**.

**Tablica 12.** Mjerene vrijednosti električnog otpora za PMAA-AgNP elektrode sinterirane pri različitim vremenima.

$t$ (min)	širina elektrode 1 mm		širina elektrode 2 mm	
	$R$ ( $\Omega$ ) 2 točke	$R$ ( $\Omega$ ) 4 točke	$R$ ( $\Omega$ ) 2 točke	$R$ ( $\Omega$ ) 4 točke
30	4,25	1,46	2,27	0,53
60	3,59	0,76	2,07	0,44
90	3,74	1,13	2,16	0,54
120	3,52	1,00	2,27	0,64
150	3,35	0,85	1,96	0,47
180	2,76	0,75	1,83	0,39



**Slika 82.** Ovisnost otpornosti o vremenu sinteriranja pri 120 °C za elektrode dobivene ispisom PMAA-AgNP vodljive tinte širine 1 mm (**lijevo**) i 2 mm (**desno**), temeljene na mjerenom otporu metodama 2 i 4 šiljka.

Pri temperaturi od 120 °C već nakon 30 minuta sinteriranja obje elektrode pokazuju relativno nisku vrijednost otpornosti, iznosa 6,64  $\mu\Omega \text{ cm}$  (elektroda širine 1 mm) i 4,82  $\mu\Omega \text{ cm}$  (elektroda širine 2 mm). Daljnjim povećanjem trajanja sinteriranja pri konstantnoj temperaturi dolazi do postupnog smanjenja vrijednosti otpornosti. Najniža otpornost za obje elektrode zabilježena je nakon 180 minuta sinteriranja, pri čemu su obje elektrode postigle 76 % vodljivosti makro srebra ( $\rho = 2,20 \pm 0,05 \mu\Omega \text{ cm}$ ).

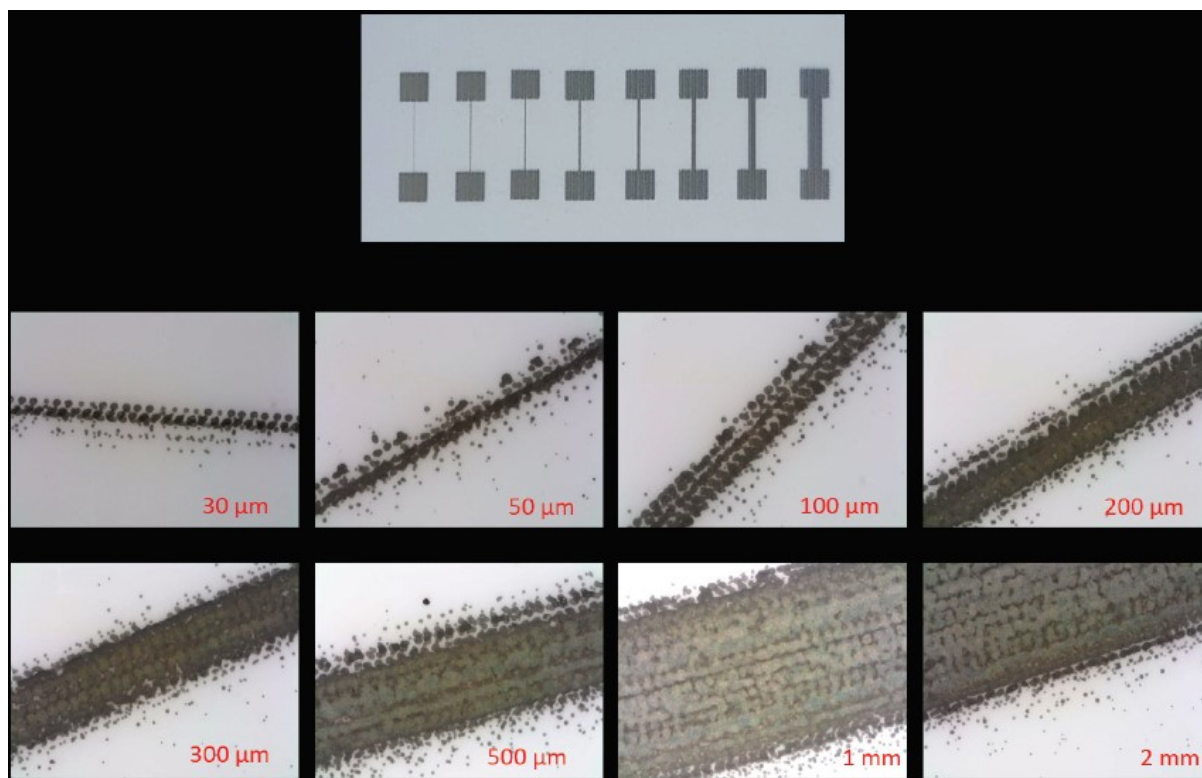
*Kvaliteta ispisanih uzoraka*

Generalno gledano, minimalna vrijednost širine ispisane linije funkcija je rezolucije samog tiskarskog uređaja. Međutim, sinteriranje uzrokuje značajne promjene morfologije otisnute elektrode uzrokovane isparavanjem otapala, srastanjem nanočestica u ravnomjernu liniju te sažimanjem debljine sloja, sve do konačne forme vodljive strukture. Budući da su ispisom PMAA-AgNP tinte dobivene elektrode najniže otpornosti, odabrane su za proučavanje efekta termalnog sinteriranja na širinu vodiča. Stoga je na neprozirnoj fleksibilnoj podlozi otisnut niz od tri zasebna seta elektroda duljina 14 mm, čija je širina varirala u rasponu 0,03 mm – 2,00 mm. Elektrode su sinterirane 30 minuta pri temperaturi od 105 °C, nakon čega im je mjereno otpor metodom dvije točke (**tablica 13.**).

**Tablica 13.** Otpori PMAA-AgNP ispisanih elektroda različitih širina, mjereni nakon sinteriranja pri 105 °C 30 minuta.

Širina elektrode (mm)	R (Ω)		
	1. set	2. set	3. set
0,03	–	–	–
0,05	297,7	–	–
0,10	–	–	175,9
0,20	37,5	48,4	77,4
0,30	20,3	25,1	23,6
0,50	10,7	11,5	11,1
1,00	5,3	4,6	5,2
2,00	2,8	2,4	2,8

Iz prikazanih vrijednosti otpora vidljivo je da je najmanja širina elektrode koja je pokazala vodljivost u sva tri seta mjerenja bila 200 μm. Dakle, korišteni tiskarski sustav ne može ispisati kvalitetne linije metalnog filma širine manje od 0,2 mm koje bi bile primjenjive u tiskanoj elektronici. Također je uočljivo da su širina elektrode i mjereno otpor obrnuto proporcionalne veličine, odnosno da povećanjem širine ujedno dolazi i do smanjenja električnog otpora. Rezultati su potkrijepljeni slikom dobivenom digitalnim mikroskopom (**slika 83.**).

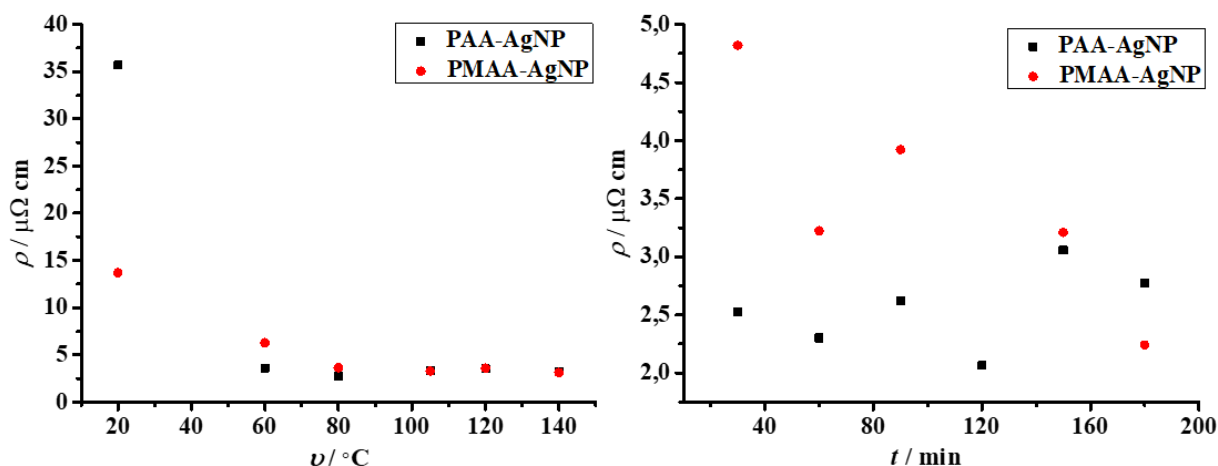


**Slika 83.** Ispisane PMAA-AgNP elektrode različitih širina (**gore**) uz odgovarajući mikroskopski prikaz (**dolje**). Snimano pri povećanju 200 puta.

Kod elektroda širokih manje od 200  $\mu\text{m}$  primjećuju se zasebno ispisane kapljice suspenzije koje se nisu spojile u uzorak željene morfologije. Nedostatak povezanosti funkcionalnog materijala rezultira nevodljivim ispisanim elektrodama. Kod svih mikrografija primjećuje se nastanak raspršenih kapljica. Međutim, elektrode širine veće od 200  $\mu\text{m}$  uz pojavu satelitskih kapljica generiraju i kontinuiranu vodljivu liniju, te daju produkt zadovoljavajućih električnih značajki. Povećanjem širine elektroda smanjuje se njihova električna otpornost.

#### 4.3.3. Usporedba električnih značajki PAA-AgNP i PMAA-AgNP ispisanih elektroda

Pregledom rezultata predstavljenih u prethodnim poglavljima ustanovljeno je da se bolje električne značajke postižu za elektrodu širine 2 mm neovisno o polimeru korištenom za stabilizaciju nanočestica. Shodno tome, u ovom će poglavlju biti dana usporedba električnih značajki PAA i PMAA otisnutih elektroda širine 2 mm, brojučano iskazana mjerenjima otpora u četiri točke.



**Slika 84.** Promjene električne otpornosti PAA-AgNP i PMAA-AgNP ispisanih srebrovih elektroda nakon termalnog sinteriranja pri različitim temperaturama u trajanju od 20 min (**lijevo**) i termalnog sinteriranja pri 120  $^{\circ}\text{C}$  u različitim vremenima (**desno**).

Kombiniranim grafičkim prikazom **slike 84** istovremeno pratimo promjene električnih značajki ispisanih elektroda tijekom i temperaturnog i vremenski ovisnog sinteriranja.

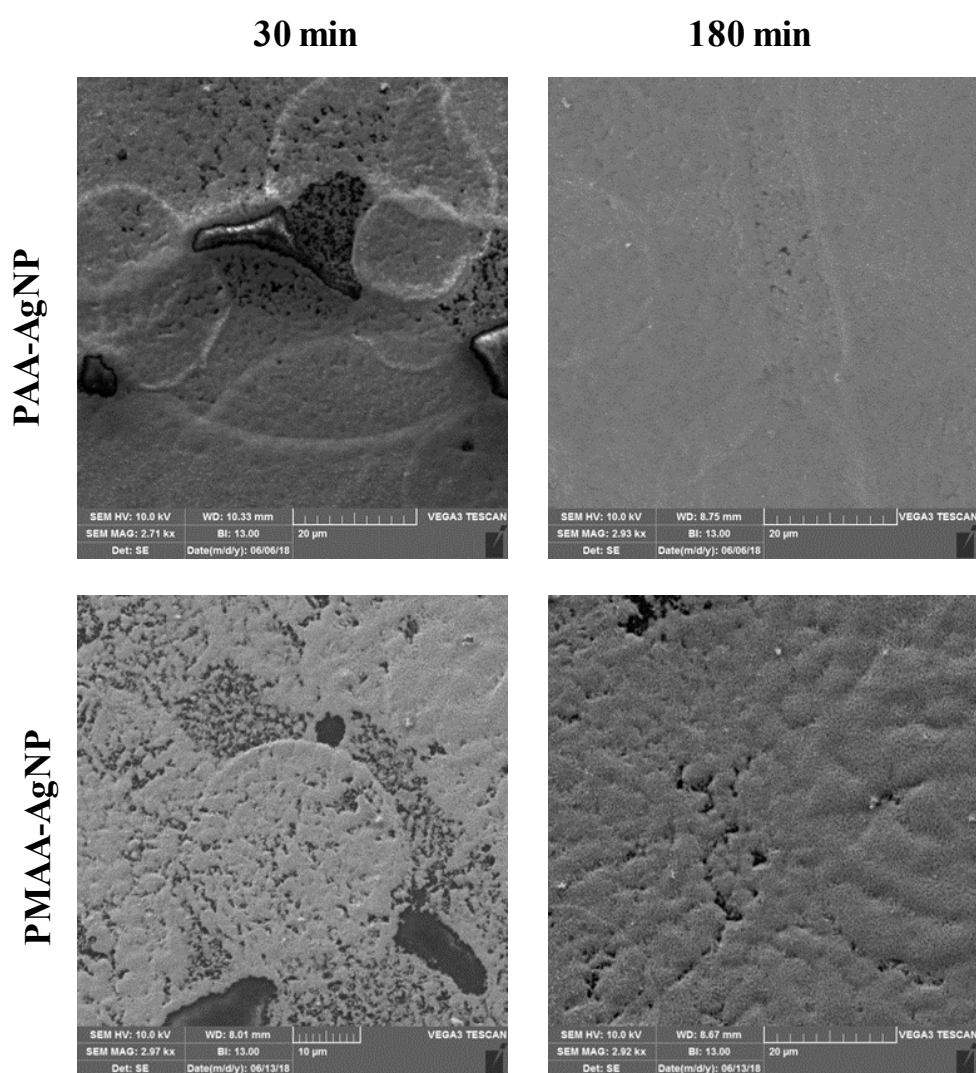
Postignuta otpornost od 4,45 % (PAA-AgNP) i 11,6 % (PMAA-AgNP) vodljivosti elementarnog srebra već pri sobnoj temperaturi (**slika 84. lijevo**) pripisuje se kemijski potpomognutom nastanku vodljive linije uslijed premaza podloge PDAC slojem. Veći iznos otpornosti za elektrodu ispisanu PAA-stabiliziranim česticama može se objasniti većom količinom adsorbiranog polimera, dok su nešto veće PMAA-zaštićene čestice srebra nakon ispisa očito postavljene u položaj povoljniji međusobnom srastanju. Izlaganjem ispisanih linija srebra povišenim temperaturama u trajanju od 20 minuta električna otpornost za obje elektrode pada. Ovaj efekt više dolazi do izražaja kod PAA-AgNP elektroda, što se objašnjava većim stupnjem sinteriranja manjih čestica blagim povišenjem temperature [14]. Daljnjim povišenjem temperature ovaj se efekt gubi, što je izraženo kroz stagnaciju iznosa električne otpornosti metalnog vodiča. Iznad 100  $^{\circ}\text{C}$  obje elektrode postižu gotovo identične vrijednosti električne otpornosti od  $3,3 \pm 0,2 \mu\Omega$  cm, što iznosi 48 % vodljivosti makro srebra.

Termalno sinteriranje pri konstantnoj temperaturi od 120  $^{\circ}\text{C}$  u različitim vremenskim okvirima za PAA-AgNP elektrodu nije pokazalo izražen efekt (**slika 84. desno**). Otpornost svih karakteriziranih elektroda varira u rasponu 2,10 – 3,10  $\mu\Omega$  cm (46 % vodljivost makro srebra), bez vidljivog trenda. Nasuprot tome, duži vremenski period izlaganja PMAA-AgNP elektrode povišenoj temperaturi očituje se postepenim smanjenjem otpornosti. Minimalna vrijednost od 2,24  $\mu\Omega$  cm, postignuta nakon 180 minuta sinteriranja, rezultira otpornošću izraženom kao 71 % vodljivosti elementarnog srebra. Nakon sinteriranja elektroda ispisanih i



PAA-AgNP i PMAA-AgNP vodljivom tintom u trajanju od 180 minuta obje elektrode postižu visoki stupanj sinteriranja, odnosno nastanak relativno homogenog metalnog filma (**slika 85**).

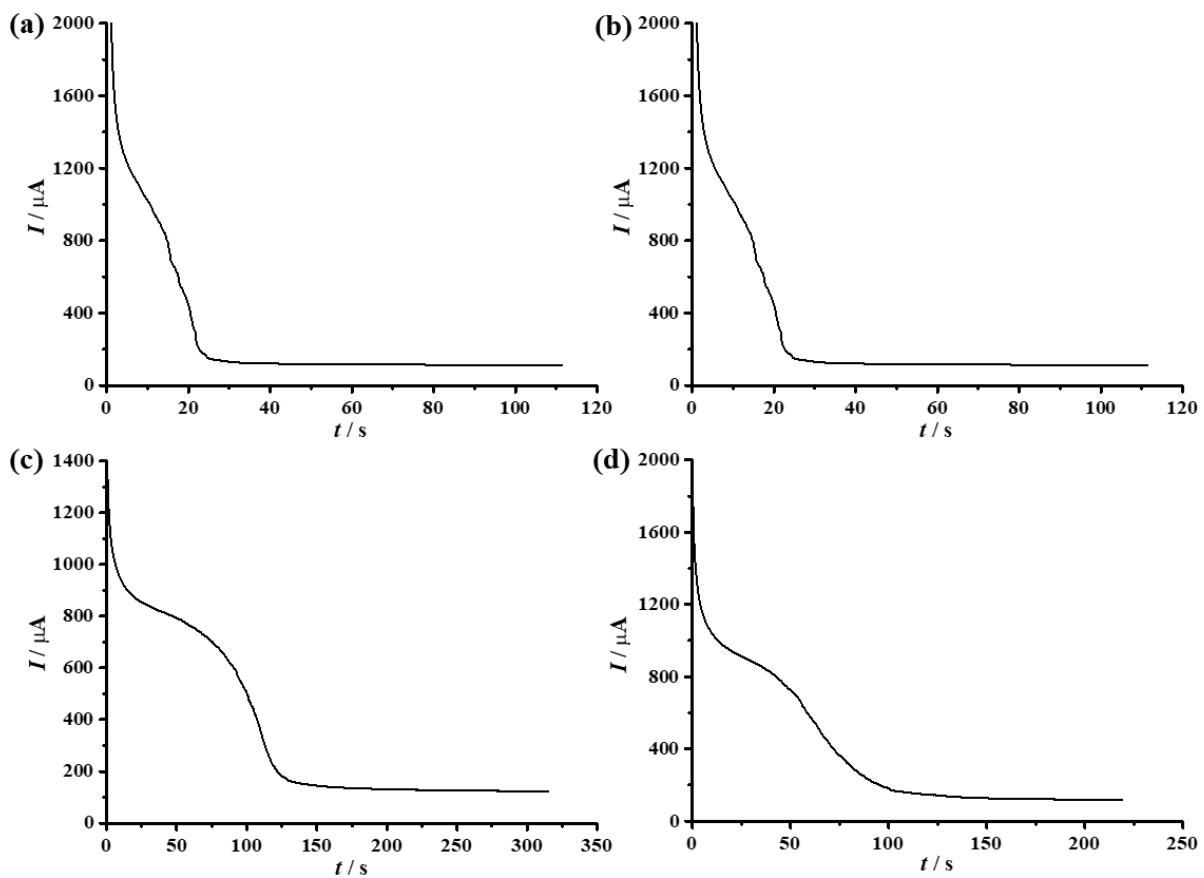
Na prikazu površine elektroda sinteriranih pri 120 °C u trajanju od 30 minuta vidljiva je prisutnost većeg broja šupljina kao i nakupina vodljiva materijala. Ovo upućuje na nedovoljan stupanj sinteriranosti elektrode, koji uzrokuje velike mjerene otpore, a samim time i veće otpornosti. Prikaz površine za obje elektrode nakon termalnog sinteriranja u vremenu od 180 minuta pokazuje ravnomjerniju povezanost vodljiva materijala, uz prisutnost manjeg broja sitnijih šupljina. Analogno tome, veći stupanj sinteriranja generira daleko niže vrijednosti otpornosti dobivenih elektroda.



**Slika 85.** SEM mikrografija površine elektroda ispisanih PAA-AgNP i PMAA-AgNP vodljivim tintama nakon najkraćeg (30 min) i najdužeg (180 min) vremenskog trajanja sinteriranja pri temperaturi od 120 °C.

#### 4.3.4. Elektrokemijsko određivanje debljine sloja ispisanih elektroda

U svrhu usporedbe debljine sloja ispisanih srebrovih elektroda određenih pretražnom elektronskom mikroskopijom, provedeno je anodno otapanje pripremljenih elektroda pri radnom potencijalu od +0,6 V. Korišten je troelektrodni sustav sastava: Ag|AgCl||3M KCl referentna elektroda, platinska žica kao protuelektroda, te PAA-AgNP odnosno PMAA-AgNP radne elektrode, uronjene u 0,1 M elektrolitnu otopinu natrijeva nitrata. Za provedbu ovog eksperimenta radne su elektrode kemijski sinterirane pri sobnoj temperaturi. Krivulje dobivene otapanjem elektroda prikazane su **slikom 86**.



**Slika 86.** Grafički prikaz anodnog otapanja srebrove elektrode dobivene ispisom PMAA-AgNP tinte (**a, b**), te PAA-AgNP tinte (**c, d**) pri potencijalu od 0,6 V.

Integriranjem površine ispod krivulje određena je količina naboja utrošena za otapanje elementarnog srebrova filma. Debljina linije ( $d$ ) izračunata je prema izrazu:

$$d = \frac{QM}{zF\rho r^2\pi} \quad (33)$$



uvrštavanjem količine protoklog naboja  $Q$ , molarne mase srebra  $M$ , broja izmijenjenih elektrona  $z$ , Faradayeve konstanta  $F$ , gustoće elementarnog srebra  $\rho$ , te polumjera kružnice elektrode  $r$ .

Na prikazanim krivuljama vidljivo je da struja ne opada do nulte vrijednosti, što ukazuje na činjenicu da ni u jednom slučaju nije došlo do potpunog otapanja elektrode. Budući da su korištene elektrode sinterirane samo kemijski, a dokazano je da takvom vrstom sinteriranja u sastavu elektrode ostaje pozamašna količina molekula stabilizatora, pretpostavlja se da tijekom mjerenja dolazi do nastanka zaštitne površinske prevlake, što sprječava potpuno otapanje sloja i uzrokuje stagnaciju jakosti struje pri konstantnoj vrijednosti  $200 \mu\text{A}$ . Također je vidljivo da se elektrode ispisane PMAA-AgNP tintom otapaju u kraćem vremenskom periodu nego elektrode sastavljene od PAA-AgNP čestica vodljive suspenzije. Izračunate vrijednosti debljine filma srebra dane su **tablicom 14**.

**Tablica 14.** Debljine PAA-AgNP i PMAA-AgNP tintom ispisanih elektroda izračunate na temelju potenciostatskih mjerenja.

Vodljiva tinta	$d$ elektroda 1 (nm)	$d$ (elektroda 2) (nm)
PAA-AgNP	268,36	214,33
PMAA-AgNP	114,25	86,14

Srednja debljina sloja određena pretražnom elektronskom mikroskopijom mjerenjem poprečnog presjeka elektrode na pet različitih mjesta duž vodljive linije za PAA-AgNP elektrodu iznosila je  $635,23 \text{ nm}$ , dok je taj iznos za PMAA-AgNP elektrodu bio  $456,86 \text{ nm}$ . Usporedbom debljina određenih SEM-om, te debljina određenih elektrokemijskom metodom vidljiva je znatna razlika. Naime, izračunate vrijednosti prikazane **tablicom 14** predstavljaju idealne debljine sloja metalnog filma, te su izračunate uvrštavanjem gustoće elementarnog srebra ( $\rho = 10,46 \text{ g/cm}^3$ ) u jednadžbu (33). Budući da su na nanoskali opisane drugačije politipne vrste srebra (prikazane u **poglavlju 2.2.1.**), moguće je da nastankom tankih metalnih filmova atomi srebra grade drugačiju kristalnu strukturu od one svojstvene elementarnom srebru. Također, prilikom elektrokemijskog eksperimenta uz otapanje same elektrode došlo je i do otapanja rastezljive polimerne podloge, što je moglo utjecati na dobivene rezultate. Iz realnih i idealnih debljina slojeva moguće je odrediti stupanj sinteriranja elektroda.

## 5. ZAKLJUČAK

Istraživanja provedena u ovom radu ukazala su na sljedeće zaključke:

- ❖ Metoda kemijske redukcije prikladna je za pripravu sfernih nanočestica srebra prosječne veličine 2 nm. Nanočestice su priređene redukcijom vodene otopine srebrova(I) nitrata hidrazin hidratom, uz uporabu poli(akrilne kiseline) i poli(metakrilne kiseline) kao stabilizatora.
- ❖ Ciklička voltometrija kao elektroanalitička tehnika uspješno je korištena za praćenje doseg a kemijske pretvorbe ionskog u nanometalno srebro, kako i za proučavanje interakcija među dobivenim nanočesticama, ali i utjecaja organskih i anorganskih kiselina kao taložnih sredstava na stabilnost koloidne suspenzije.
- ❖ Odabrane organske i anorganske kiseline pokazale su se kao izvrsna sredstva za taloženje nanočestica, pri čemu ne dolazi do drastičnog smanjenja količine adsorbiranog polimera na površini nanozrna. Mjerenja su također pokazala da se korištene organske i anorganske kiseline ne vežu na već postojeći zaštitni polimerni sloj nanočestica srebra.
- ❖ Dispergiranjem praškastog uzorka u odgovarajućem mediju priređene su dvije formulacije vodljive nanotinte na bazi nanočestica srebra: stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom) i poli(metakrilnom kiselinom). Obje tinte pokazale su zavidnu vremensku stabilnost.
- ❖ Metodom cikličke voltetrije visoki strujni odzivi ukazuju da su formulacije priređene redispersijom istaloženih nanočestica stabilne, što je potvrđeno i visokom negativnom vrijednošću elektrokinetičkog potencijala.
- ❖ Ugađanjem viskoznosti i površinske napetosti postignuta je visoka kompatibilnost mehaničkog sustava (tintni pisač) i vodljivog materijala (nanotinte), čime je omogućen ispis vodljivih tinti na polimernim podlogama u svrhu izrade fleksibilne elektronike.
- ❖ U svrhu dobivanja metalnog vodiča primijenjena je kombinirana tehnika kemijskog i termalnog sinteriranja. Dobivene srebrove elektrode postigle su izvrsne električne značajke, i to u slučaju PAA-AgNP elektrode 50 % vodljivosti makro-srebra, dok je u slučaju PMAA-AgNP elektrode postignuto 71 % vodljivosti makro-srebra.

Rezultati prikazani u ovom radu predstavljaju doprinos širokom području istraživanja svojstava vodljive tinte temeljene na nanočesticama srebra za primjenu u tehnologiji tintnog ispisa.

## 6. LITERATURA

- [1] S.H. Lee, B.H. Jun, Silver Nanoparticles: Synthesis and application for nanomedicine, *Int. J. Mol. Sci.*, 20 (2019) 1-24.
- [2] M. Carbone, D.T. Donia, G. Sabbatella, R. Antiochia, Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging, *J. King Saud Univ. Sci.*, 28 (2016) 273-279.
- [3] S. Kokura, O. Handa, T. Takagi, T. Ishikawa, Y. Naito, T. Yoshikawa, Silver nanoparticles as a safe preservative for use in cosmetics, *Nanomed.-Nanotechnol. Biol. Med.*, 6 (2010) 570-574.
- [4] A.H. Alshehri, M. Jakubowska, A. Mlozniak, M. Horaczek, D. Rudka, C. Free, J.D. Carey, Enhanced electrical conductivity of silver nanoparticles for high frequency electronic applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 7006-7009.
- [5] C. Caro, P.M. Castillo, R. Klippstein, D. Pozo, A.P. Zaderenko, Silver nanoparticles: sensing and imaging applications, in: D. Pozo Perez (Eds.) *Silver nanoparticles*, IntechOpen, Shanghai, 2010, str. 201-204.
- [6] S. Pandey, J.Y. Do, J. Kim, M. Kang, Fast and highly efficient catalytic degradation of dyes using  $\kappa$ -carrageenan stabilized silver nanoparticles nanocatalyst, *Carbohydr. Polym.*, 230 (2020) 1-45.
- [7] S. Irvani, H. Korbekandi, S.V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods, *Res. Pharm. Sci.*, 9 (2014) 385-406.
- [8] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, S. Ding, Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 256 (2005) 111-115.
- [9] K.C. Song, S.M. Lee, T.S. Park, B.S. Lee, Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method, *Korean J. Chem. Eng.*, 26 (2009) 153-155.
- [10] N. Xia, Y. Cai, T. Jiang, J. Yao, Green synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction with hyaluronan, *Carbohydr. Polym.*, 86 (2011) 956-961.
- [11] P. Calvert, Inkjet printing for materials and devices, *Chem. Mat.*, 13 (2001) 3299-3305.
- [12] K. Rajan, I. Roppolo, A. Chiappone, S. Bocchini, D. Perrone, A. Chiolerio, Silver nanoparticle ink technology: state of the art, *Nanotechnol. Sci. Appl.*, 9 (2016) 1-13.
- [13] A. Kamyshny, M. Ben-Moshe, S. Aviezer, S. Magdassi, Ink-jet printing of metallic nanoparticles and microemulsions, *Macromol. Rapid Commun.*, 26 (2005) 281-288.
- [14] D. Kim, J. Moon, Highly conductive ink jet printed films of nanosilver particles for printable electronics, *Electrochem. Solid State Lett.*, 8 (2005) J30-J33.
- [15] S. Wunscher, R. Abbel, J. Perelaer, U.S. Schubert, Progress of alternative sintering approaches of inkjet-printed metal inks and their application for manufacturing of flexible electronic devices, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 10232-10261.
- [16] S. Magdassi, M. Grouchko, O. Berezin, A. Kamyshny, Triggering the sintering of silver nanoparticles at room temperature, *ACS Nano*, 4 (2010) 1943-1948.
- [17] M. Vert, Y. Doi, K.H. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schue, Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012), *Pure Appl. Chem.*, 84 (2012) 377-408.
- [18] A.L. Porter, J. Youtie, How interdisciplinary is nanotechnology?, *J. Nanopart. Res.*, 11 (2009) 1023-1041.
- [19] H. Goesmann, C. Feldmann, Nanoparticulate functional materials, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 49 (2010) 1362-1395.
- [20] D.J. Barber, I.C. Freestone, An investigation of the origin of the color of the Lycurgus cup by analytical transmission electron-microscopy, *Archaeometry*, 32 (1990) 33-45.
- [21] L. Kool, F. Dekker, A. Bunschoten, G.J. Smales, B.R. Pauw, A.H. Velders, V. Saggiomo, Gold and silver dichroic nanocomposite in the quest for 3D printing the Lycurgus cup, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 11 (2020) 16-23.

- [22] M. Faraday, X. The Bakerian Lecture. — Experimental relations of gold (and other metals) to light, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 147 (1857) 145-181.
- [23] J. Turkevich, Colloidal gold. Part I, *Gold Bulletin*, 18 (1985) 86-91.
- [24] J. Turkevich, Colloidal gold. Part II, *Gold Bulletin*, 18 (1985) 125-131.
- [25] R.P. Feynman, There's plenty of room at the bottom, *Eng. Sci.*, 23 (1960) 22-36.
- [26] A.A. Yaqoob, K. Umar, M.N.M. Ibrahim, Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications-a review, *Appl. Nanosci.*, 10 (2020) 1369-1378.
- [27] I. Fratoddi, Hydrophobic and hydrophilic Au and Ag nanoparticles. Breakthroughs and perspectives, *Nanomaterials*, 8 (2018) 1-25.
- [28] P.M. Potter, J. Navratilova, K.R. Rogers, S.R. Al-Abed, Transformation of silver nanoparticle consumer products during simulated usage and disposal, *Environ. Sci. Nano*, 6 (2019) 592-598.
- [29] H. Rasouli, Devil's hand conceals behind the obscure side of AgNPs: A letter to the editor, *Int. J. Biol. Macromol.*, 125 (2019) 510-513.
- [30] G. Trigunayat, A survey of the phenomenon of polytypism in crystals, *Solid State Ion.*, 48 (1991) 3-70.
- [31] W.P. Davey, Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals, *Phys. Rev.*, 25 (1925) 753-761.
- [32] P. Taneja, R. Banerjee, P. Ayyub, G.K. Dey, Observation of a hexagonal (4H) phase in nanocrystalline silver, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 1-4.
- [33] M.I. Novgorodova, A.I. Gorshkov, A.V. Mokhov, P.P. Perstnev, New structural modifications of native silver, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 243 (1978) 1289-1291.
- [34] I. Chakraborty, S.N. Shirodkar, S. Gohil, U.V. Waghmare, P. Ayyub, The nature of the structural phase transition from the hexagonal (4H) phase to the cubic (3C) phase of silver, *J. Phys.-Condes. Matter.*, 26 (2014) 1-8.
- [35] I. Chakraborty, D. Carvalho, S.N. Shirodkar, S. Lahiri, S. Bhattacharyya, R. Banerjee, U. Waghmare, P. Ayyub, Novel hexagonal polytypes of silver: growth, characterization and first-principles calculations, *J. Phys.-Condes. Matter.*, 23 (2011) 1-12.
- [36] A. Zuruzi, K.S. Siow, Electrical conductivity of porous silver made from sintered nanoparticles, *Electron. Mater. Lett.*, 11 (2015) 308-314.
- [37] R. Shankar, L. Groven, A. Amert, K.W. Whites, J.J. Kellar, Non-aqueous synthesis of silver nanoparticles using tin acetate as a reducing agent for the conductive ink formulation in printed electronics, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 10871-10877.
- [38] D. Kim, S. Jeong, J. Moon, K. Kang, Ink-jet printing of silver conductive tracks on flexible substrates, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 459 (2006) 45-55.
- [39] H.T. Zhao, M.W. Tian, Z.Q. Li, Y.Y. Zhang, S.F. Zhu, X.S. Zhang, S.J. Chen, L.J. Qu, Enhanced electrical conductivity of silver nanoparticles decorated fabrics with sandwich micro-structure coating layer based on "silver colloid effect", *Mater. Lett.*, 240 (2019) 5-8.
- [40] Q.S. Mei, K. Lu, Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals, *Prog. Mater. Sci.*, 52 (2007) 1175-1262.
- [41] M. Takagi, Electron-diffraction study of the structure of supercooled liquid bismuth, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 11 (1956) 396-405.
- [42] G.L. Allen, R.A. Bayles, W.W. Gile, W.A. Jesser, Small particle melting of pure metals, *Thin Solid Films*, 144 (1986) 297-308.
- [43] K.K. Nanda, S.N. Sahu, S.N. Behera, Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems, *Phys. Rev. A*, 66 (2002) 1-8.
- [44] F.G. Shi, Size-dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals, *J. Mater. Res.*, 9 (1994) 1307-1313.

- [45] K.-J. Hanszen, Theoretische untersuchungen über den schmelzpunkt kleiner kügelchen, *Z. Phys.*, 157 (1960) 523-553.
- [46] B. Pluis, D. Frenkel, J.F. van der Veen, Surface-induced melting and freezing II. A semi-empirical Landau-type model, *Surf. Sci.*, 239 (1990) 282-300.
- [47] A.P. Chernyshev, Effect of nanoparticle size on the onset temperature of surface melting, *Mater. Lett.*, 63 (2009) 1525-1527.
- [48] O.A. Yeshchenko, I.M. Dmitruk, A.A. Alexeenko, A.V. Kotko, Surface plasmon as a probe for melting of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 21 (2010) 1-6.
- [49] K. Lu, Z.H. Jin, Melting and superheating of low-dimensional materials, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, 5 (2001) 39-44.
- [50] H.A. Alarifi, M. Atis, C. Ozdogan, A. Hu, M. Yavuz, Y. Zhou, Determination of complete melting and surface premelting points of silver nanoparticles by molecular dynamics simulation, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 12289-12298.
- [51] W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, Surface plasmon subwavelength optics, *Nature*, 424 (2003) 824-830.
- [52] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, Nanoparticles: properties, applications and toxicities, *Arab. J. Chem.*, 12 (2017) 908-931.
- [53] R. El-Dessouky, M. Georges, H.M.E. Azzazy, Silver Nanostructures: Properties, Synthesis, and Biosensor Applications, in: *Functional Nanoparticles for Bioanalysis, Nanomedicine, and Bioelectronic Devices*, Vol. 1, American Chemical Society, 2012, pp. 359-404.
- [54] M.H. Lee, P.J. Dobson, B. Cantor, Optical-properties of evaporated small silver particles, *Thin Solid Films*, 219 (1992) 199-205.
- [55] S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji, Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5-100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy, *RSC Adv.*, 4 (2014) 3974-3983.
- [56] B. Wiley, Y.G. Sun, B. Mayers, Y.N. Xia, Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of silver, *Chem.-Eur. J.*, 11 (2005) 454-463.
- [57] Q.K. Vo, D.D. Phung, Q.N.V. Nguyen, H.H. Thi, N.H.N. Thi, P.P.N. Thi, L.G. Bach, L.V. Tan, Controlled synthesis of triangular silver nanoplates by gelatin-chitosan mixture and the influence of their shape on antibacterial activity, *Processes*, 7 (2019) 1-16.
- [58] J.J. Peng, G.K. Liu, D.X. Yuan, S.C. Feng, T.J. Zhou, A flow-batch manipulated AgNPs based SPR sensor for colorimetric detection of copper ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ) in water samples, *Talanta*, 167 (2017) 310-316.
- [59] G.M. Patel, J.V. Rohit, R.K. Singhal, S.K. Kailasa, Recognition of carbendazim fungicide in environmental samples by using 4-aminobenzenethiol functionalized silver nanoparticles as a colorimetric sensor, *Sens. Actuator B-Chem.*, 206 (2015) 684-691.
- [60] S. Chaiyo, W. Siangproh, A. Apilux, O. Chailapakul, Highly selective and sensitive paper-based colorimetric sensor using thiosulfate catalytic etching of silver nanoplates for trace determination of copper ions, *Anal. Chim. Acta*, 866 (2015) 75-83.
- [61] K.J. Lee, P.D. Nallathamby, L.M. Browning, C.J. Osgood, X.H.N. Xu, In vivo imaging of transport and biocompatibility of single silver nanoparticles in early development of zebrafish embryos, *ACS Nano*, 1 (2007) 133-143.
- [62] V. Kravets, Z. Almemar, K. Jiang, K. Culhane, R. Machado, G. Hagen, A. Kotko, I. Dmytruk, K. Spendier, A. Pinchuk, Imaging of biological cells using luminescent silver nanoparticles, *Nanoscale Res. Lett.*, 11 (2016) 9.
- [63] S.P. Tai, Y. Wu, D.B. Shieh, L.J. Chen, K.J. Lin, C.H. Yu, S.W. Chu, C.H. Chang, X.Y. Shi, Y.C. Wen, K.H. Lin, T.M. Liu, C.K. Sun, Molecular imaging of cancer cells using plasmon-resonant-enhanced third-harmonic-generation in silver nanoparticles, *Adv. Mater.*, 19 (2007) 4520-4523.

- [64] L. Wu, X.Y. Xiao, K. Chen, W.M. Yin, Q. Li, P. Wang, Z.C. Lu, J. Ma, H.Y. Han, Ultrasensitive SERS detection of *Bacillus thuringiensis* special gene based on Au@AgNRs and magnetic beads, *Biosens. Bioelectron.*, 92 (2017) 321-327.
- [65] C.H. Zhu, X.J. Wang, X.F. Sho, F. Yang, G.W. Meng, Q.H. Xiong, Y. Ke, H. Wang, Y.L. Lu, N.Q. Wu, Detection of dithiocarbamate pesticides with a spongelike surface-enhanced Raman scattering substrate made of reduced graphene oxide-wrapped silver nanocubes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 39618-39625.
- [66] A. Alyami, A.J. Quinn, D. Iacopino, Flexible and transparent Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)-Active AgNPs/PDMS composites for in-situ detection of food contaminants, *Talanta*, 201 (2019) 58-64.
- [67] S. Chernousova, M. Epple, Silver as antibacterial agent: ion, nanoparticle, and metal, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 52 (2013) 1636-1653.
- [68] X.F. Zhang, Z.G. Liu, W. Shen, S. Gurunathan, Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches, *Int. J. Mol. Sci.*, 17 (2016) 1-34.
- [69] J.W. Alexander, History of the medical use of silver, *Surg. Infect.*, 10 (2009) 289-292.
- [70] M. Rai, A. Yadav, A. Gade, Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnol. Adv.*, 27 (2009) 76-83.
- [71] V. Pareek, R. Gupta, J. Panwar, Do physico-chemical properties of silver nanoparticles decide their interaction with biological media and bactericidal action? A review, *Mater. Sci. Eng. C*, 90 (2018) 739-749.
- [72] A. Panacek, L. Kvitek, M. Smekalova, R. Vecerova, M. Kolar, M. Roderova, F. Dycka, M. Sebel, R. Prucek, O. Tomanec, R. Zboril, Bacterial resistance to silver nanoparticles and how to overcome it, *Nat. Nanotechnol.*, 13 (2018) 65-71.
- [73] B. Molleman, T. Hiemstra, Surface structure of silver nanoparticles as a model for understanding the oxidative dissolution of silver ions, *Langmuir*, 31 (2015) 13361-13372.
- [74] J.Y. Liu, R.H. Hurt, Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids, *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 2169-2175.
- [75] S.K. Misra, A. Dybowska, D. Berhanu, S.N. Luoma, E. Valsami-Jones, The complexity of nanoparticle dissolution and its importance in nanotoxicological studies, *Sci. Total Environ.*, 438 (2012) 225-232.
- [76] J.Y. Liu, D.A. Sonshine, S. Shervani, R.H. Hurt, Controlled release of biologically active silver from nanosilver surfaces, *ACS Nano*, 4 (2010) 6903-6913.
- [77] R. Ma, C. Levard, S.M. Marinakos, Y. Cheng, J. Liu, F.M. Michel, G.E. Brown, G.V. Lowry, Size-controlled dissolution of organic-coated silver nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.*, 46 (2012) 752-759.
- [78] Y.M. Long, L.G. Hu, X.T. Yan, X.C. Zhao, Q.F. Zhou, Y. Cai, G.B. Jiang, Surface ligand controls silver ion release of nanosilver and its antibacterial activity against *Escherichia coli*, *Int. J. Nanomed.*, 12 (2017) 3193-3206.
- [79] M.A. Raza, Z. Kanwal, A. Rauf, A.N. Sabri, S. Riaz, S. Naseem, Size- and shape-dependent antibacterial studies of silver nanoparticles synthesized by wet chemical routes, *Nanomaterials*, 6 (2016) 1-15.
- [80] A.M. Mittelman, A. Taghavy, Y.G. Wang, L.M. Abriola, K.D. Pennell, Influence of dissolved oxygen on silver nanoparticle mobility and dissolution in water-saturated quartz sand, *J. Nanopart. Res.*, 15 (2013) 1-13.
- [81] T.S. Peretyazhko, Q.B. Zhang, V.L. Colvin, Size-controlled dissolution of silver nanoparticles at neutral and acidic pH conditions: kinetics and size changes, *Environ. Sci. Technol.*, 48 (2014) 11954-11961.

- [82] C.M. Ho, C.K. Wong, S.K.W. Yau, C.N. Lok, C.M. Che, Oxidative dissolution of silver nanoparticles by dioxygen: a kinetic and mechanistic study, *Chem.-Asian J.*, 6 (2011) 2506-2511.
- [83] L.X. Ran, Y.N. Zou, J.W. Cheng, F. Lu, Silver nanoparticles in situ synthesized by polysaccharides from *Sanghuangporus sanghuang* and composites with chitosan to prepare scaffolds for the regeneration of infected full-thickness skin defects, *Int. J. Biol. Macromol.*, 125 (2019) 392-403.
- [84] S.S.D. Kumar, N.K. Rajendran, N.N. Houreld, H. Abrahamse, Recent advances on silver nanoparticle and biopolymer-based biomaterials for wound healing applications, *Int. J. Biol. Macromol.*, 115 (2018) 165-175.
- [85] A. Bhargava, V. Pareek, S.R. Choudhury, J. Panwar, S. Karmakar, Superior bactericidal efficacy of fucose-functionalized silver nanoparticles against *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 and prevention of its colonization on urinary catheters, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018) 29325-29337.
- [86] D.M. Eby, H.R. Luckarift, G.R. Johnson, Hybrid antimicrobial enzyme and silver nanoparticle coatings for medical instruments, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1 (2009) 1553-1560.
- [87] E. Smiechowicz, B. Niekraszewicz, P. Kulpinski, K. Dzitko, Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica, *Cellulose*, 25 (2018) 3499-3517.
- [88] S.N. Aboutorabi, M. Nasiriboroumand, P. Mohammadi, H. Sheibani, H. Barani, Biosynthesis of silver nanoparticles using safflower flower: structural characterization, and its antibacterial activity on applied wool fabric, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 28 (2018) 2525-2532.
- [89] S. Srisod, K. Motina, T. Inprasit, P. Pisitsak, A green and facile approach to durable antimicrobial coating of cotton with silver nanoparticles, whey protein, and natural tannin, *Prog. Org. Coat.*, 120 (2018) 123-131.
- [90] M. Akter, M.T. Sikder, M.M. Rahman, A. Ullah, K.F.B. Hossain, S. Banik, T. Hosokawa, T. Saito, M. Kurasaki, A systematic review on silver nanoparticles-induced cytotoxicity: Physicochemical properties and perspectives, *J. Adv. Res.*, 9 (2018) 1-16.
- [91] K.A. Johnston, L.M. Stabryla, A.M. Smith, X.Y. Gan, L.M. Gilbertson, J.E. Millstone, Impacts of broth chemistry on silver ion release, surface chemistry composition, and bacterial cytotoxicity of silver nanoparticles, *Environ.-Sci. Nano*, 5 (2018) 304-312.
- [92] T. Soares, D. Ribeiro, C. Proenca, R.C. Chiste, E. Fernandes, M. Freitas, Size-dependent cytotoxicity of silver nanoparticles in human neutrophils assessed by multiple analytical approaches, *Life Sci.*, 145 (2016) 247-254.
- [93] L. Zhang, L.L. Wu, Y.B. Si, K.H. Shu, Size-dependent cytotoxicity of silver nanoparticles to *Azotobacter vinelandii*: Growth inhibition, cell injury, oxidative stress and internalization, *PLoS One*, 13 (2018) 1-18.
- [94] V. De Matteis, M. Cascione, C.C. Toma, S. Leporatti, Silver nanoparticles: synthetic routes, in vitro toxicity and theranostic applications for cancer disease, *Nanomaterials*, 8 (2018) 1-23.
- [95] M.M. Hossein, S.A. Potash, M. Takikawa, R.D. Shubhra, T. Saha, Z. Islam, S. Hossein, M.A. Hasan, S. Takeoka, S.R. Sarker, Investigation of the antibacterial activity and in vivo cytotoxicity of biogenic silver nanoparticles as potent therapeutics, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 7 (2019) 1-14.
- [96] A. Haase, S. Rott, A. Manton, P. Graf, J. Plendl, A.F. Thunemann, W.P. Meier, A. Taubert, A. Luch, G. Reiser, Effects of silver nanoparticles on primary mixed neural cell cultures: uptake, oxidative stress and acute calcium responses, *Toxicol. Sci.*, 126 (2012) 457-468.



- [97] R. van Aerle, A. Lange, A. Moorhouse, K. Paszkiewicz, K. Ball, B.D. Johnston, E. de-Bastos, T. Booth, C.R. Tyler, E.M. Santos, Molecular mechanisms of toxicity of silver nanoparticles in zebrafish embryos, *Environ. Sci. Technol.*, 47 (2013) 8005-8014.
- [98] M. Waqas, A. Zulfiqar, H.B. Ahmad, N. Akhtar, M. Hussain, Z. Shafiq, Y. Abbas, K. Mehmood, M. Ajmal, M.H. Yang, Fabrication of highly stable silver nanoparticles with shape-dependent electrochemical efficacy, *Electrochim. Acta*, 271 (2018) 641-651.
- [99] M. Gholami, B. Koivisto, A flexible and highly selective non-enzymatic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor based on silver nanoparticles embedded into Nafion, *Appl. Surf. Sci.*, 467 (2019) 112-118.
- [100] E. Aparicio-Martinez, A. Ibarra, I.A. Estrada-Moreno, V. Osuna, R.B. Dominguez, Flexible electrochemical sensor based on laser scribed Graphene/Ag nanoparticles for non-enzymatic hydrogen peroxide detection, *Sens. Actuator B-Chem.*, 301 (2019) 8.
- [101] M. Baghayeri, B. Mahdavi, Z.H.M. Abadi, S. Farhadi, Green synthesis of silver nanoparticles using water extract of *Salvia leriifolia*: Antibacterial studies and applications as catalysts in the electrochemical detection of nitrite, *Appl. Organomet. Chem.*, 32 (2018) 9.
- [102] X.M. Zhao, N. Li, M.L. Jing, Y.F. Zhang, W. Wang, L.S. Liu, Z.W. Xu, L.Y. Liu, F.Y. Li, N. Wu, Monodispersed and spherical silver nanoparticles/graphene nanocomposites from gamma-ray assisted in-situ synthesis for nitrite electrochemical sensing, *Electrochim. Acta*, 295 (2019) 434-443.
- [103] A.P. Reverberi, N.T. Kuznetsov, V.P. Meshalkin, M. Salerno, B. Fabiano, Systematical analysis of chemical methods in metal nanoparticles synthesis, *Theor. Found. Chem. Eng.*, 50 (2016) 59-66.
- [104] P. Samaddar, Y.S. Ok, K.H. Kim, E.E. Kwon, D.C.W. Tsang, Synthesis of nanomaterials from various wastes and their new age applications, *J. Clean Prod.*, 197 (2018) 1190-1209.
- [105] A. Letzel, M. Santoro, J. Frohleiks, A.R. Ziefuss, S. Reich, A. Plech, E. Fazio, F. Neri, S. Barcikowski, B. Gokce, How the re-irradiation of a single ablation spot affects cavitation bubble dynamics and nanoparticles properties in laser ablation in liquids, *Appl. Surf. Sci.*, 473 (2019) 828-837.
- [106] N. Abbas, M.R. Shad, M. Hussain, S.M.Z. Mehdi, U. Sajjad, Fabrication and characterization of silver thin films using physical vapor deposition, and the investigation of annealing effects on their structures, *Mater. Res. Express*, 6 (2019) 1-25.
- [107] L.M. Hoyos-Palacio, D.P.C. Castro, I.C. Ortiz-Trujillo, L.E.B. Palacio, B.J.G. Upegui, N.J.E. Mora, J.A.C. Cornelio, Compounds of carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles via in-situ by chemical vapor deposition (CVD), *J. Mater. Res. Technol.*, 8 (2019) 5893-5898.
- [108] B. Khodashenas, H.R. Ghorbani, Synthesis of silver nanoparticles with different shapes, *Arab. J. Chem.*, 12 (2019) 1823-1838.
- [109] J. Helmlinger, M. Heise, M. Heggen, M. Ruck, M. Epple, A rapid, high-yield and large-scale synthesis of uniform spherical silver nanoparticles by a microwave-assisted polyol process, *RSC Adv.*, 5 (2015) 92144-92150.
- [110] B.J. Wiley, S.H. Im, Z.Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen, Y.N. Xia, Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 15666-15675.
- [111] A. Pourjavadi, R. Soleyman, Novel silver nano-wedges for killing microorganisms, *Mater. Res. Bull.*, 46 (2011) 1860-1865.
- [112] B.J. Wiley, Y.C. Chen, J.M. McLellan, Y.J. Xiong, Z.Y. Li, D. Ginger, Y.N. Xia, Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice, *Nano Lett.*, 7 (2007) 1032-1036.
- [113] Z.H. Wu, S.L. Yang, W. Wu, Shape control of inorganic nanoparticles from solution, *Nanoscale*, 8 (2016) 1237-1259.

- [114] J. Garcia-Barrasa, J.M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications, *Cent. Eur. J. Chem*, 9 (2011) 7-19.
- [115] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.*, 11 (1951) 55-75.
- [116] M. Khalil, B.M. Jan, C.W. Tong, M.A. Berawi, Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges, *Appl. Energy*, 191 (2017) 287-310.
- [117] P.C. Lee, D. Meisel, Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 3391-3395.
- [118] Z.L. Zhang, W.Y. Zhu, Controllable synthesis and sintering of silver nanoparticles for inkjet-printed flexible electronics, *J. Alloy. Compd.*, 649 (2015) 687-693.
- [119] S. Murthy, T.P. Bigioni, Z.L. Wang, J.T. Khoury, R.L. Whetten, Liquid-phase synthesis of thiol-derivatized silver nanocrystals, *Mater. Lett.*, 30 (1997) 321-325.
- [120] S. Mukherji, S. Bharti, G. Shukla, S. Mukherji, Synthesis and characterization of size- and shape-controlled silver nanoparticles, *Phys. Sci. Rev.*, 4 (2019), 1-79.
- [121] N.L. Pacioni, C.D. Borsarelli, V. Rey, A.V. Veglia, Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles, in: E.I. Alarcon, M. Griffith, K.I. Udekwu (Eds.) *Silver Nanoparticle Applications: In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices*, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 13-46.
- [122] J.A. Creighton, C.G. Blatchford, M.G. Albrecht, Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 75 (1979) 790-798.
- [123] I. Sondi, D.V. Goia, E. Matijevic, Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, 260 (2003) 75-81.
- [124] Y.D. Yin, Z.Y. Li, Z.Y. Zhong, B. Gates, Y.N. Xia, S. Venkateswaran, Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 522-527.
- [125] D.B. Yu, V.W.W. Yam, Controlled synthesis of monodisperse silver nanocubes in water, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 13200-13201.
- [126] R. Dondi, W. Su, G.A. Griffith, G. Clark, G.A. Burley, Highly Size- and Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles via a Templated Tollens Reaction, *Small*, 8 (2012) 770-776.
- [127] Y.G. Sun, Y.N. Xia, Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles, *Science*, 298 (2002) 2176-2179.
- [128] C. Luo, Y. Zhang, X. Zeng, Y. Zeng, Y. Wang, The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, 288 (2005) 444-448.
- [129] M. Paul, V.Y. Londhe, *Pongamia pinnata* seed extract-mediated green synthesis of silver nanoparticles: Preparation, formulation and evaluation of bactericidal and wound healing potential, *Appl. Organomet. Chem.*, 33 (2019) 1-9.
- [130] M.I. Said, A.A. Othman, Fast green synthesis of silver nanoparticles using grape leaves extract, *Mater. Res. Express*, 6 (2019) 1-11.
- [131] S. Dangi, A. Gupta, D.K. Gupta, S. Singh, N. Parajuli, Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous root extract of *Berberis asiatica* and evaluation of their antibacterial activity, *Chem. Data Collect.*, 28 (2020) 100411.
- [132] S. Gharpure, S. Kirtiwar, S. Palwe, A. Akash, B. Ankamwar, Non-antibacterial as well as non-anticancer activity of flower extract and its biogenous silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 30 (2019) 1-10.
- [133] K.M. Soto, C.T. Quezada-Cervantes, M. Hernandez-Iturriaga, G. Luna-Barcenas, R. Vazquez-Duhalt, S. Mendoza, Fruit peels waste for the green synthesis of silver nanoparticles

with antimicrobial activity against foodborne pathogens, *LWT-Food Sci. Technol.*, 103 (2019) 293-300.

[134] M.A. Khalilzadeh, M. Borzoo, Green synthesis of silver nanoparticles using onion extract and their application for the preparation of a modified electrode for determination of ascorbic acid, *J. Food Drug Anal.*, 24 (2016) 796-803.

[135] N.Y. Yin, R. Gao, B. Knowles, J.S. Wang, P.F. Wang, G.X. Sun, Y.S. Cui, Formation of silver nanoparticles by human gut microbiota, *Sci. Total Environ.*, 651 (2019) 1489-1494.

[136] A.U. Khan, N. Malik, M. Khan, M. Cho, M.M.M. Khan, Fungi-assisted silver nanoparticle synthesis and their applications, *Bioprocess. Biosyst. Eng.*, 41 (2018) 1-20.

[137] J.G. Fernandez, M.A. Fernandez-Baldo, E. Berni, G. Cami, N. Duran, J. Raba, M.I. Sanz, Production of silver nano-particles using yeasts and evaluation of their antifungal activity against phytopathogenic fungi, *Process Biochem.*, 51 (2016) 1306-1313.

[138] F.T. Minhas, G. Arslan, I.H. Gubbuk, C. Akkoz, B.Y. Ozturk, B. Asikkutlu, U. Arslan, M. Ersoz, Evaluation of antibacterial properties on polysulfone composite membranes using synthesized biogenic silver nanoparticles with *Ulva compressa* (L.) Kutz. and *Cladophora glomerata* (L.) Kutz. extracts, *Int. J. Biol. Macromol.*, 107 (2018) 157-165.

[139] G. Schmid, *Clusters and colloids: from theory to applications*, John Wiley & Sons, 2008.

[140] A.V. Delgado, F. Gonzalez-Caballero, R.J. Hunter, L.K. Koopal, J. Lyklema, Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena, *J. Colloid Interface Sci.*, 309 (2007) 194-224.

[141] D.H. Lin, S. Ma, K.J. Zhou, F.C. Wu, K. Yang, The effect of water chemistry on homoaggregations of various nanoparticles: Specific role of Cl<sup>-</sup> ions, *J. Colloid Interface Sci.*, 450 (2015) 272-278.

[142] J. Haber, K. Sokolov, Synthesis of Stable Citrate-Capped Silver Nanoprisms, *Langmuir*, 33 (2017) 10525-10530.

[143] A. Kyrychenko, M.M. Blazhynska, M.V. Slavgorodska, O.N. Kalugin, Stimuli-responsive adsorption of poly(acrylic acid) onto silver nanoparticles: Role of polymer chain length and degree of ionization, *J. Mol. Liq.*, 276 (2019) 243-254.

[144] D. Spadaro, E. Barletta, F. Barreca, G. Currò, F. Neri, Synthesis of PMA stabilized silver nanoparticles by chemical reduction process under a two-step UV irradiation, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 3812-3816.

[145] S.A. Al-Thabaiti, A.Y. Obaid, S. Hussain, Z. Khan, Shape-directing role of cetyltrimethylammonium bromide on the morphology of extracellular synthesis of silver nanoparticles, *Arab. J. Chem.*, 8 (2015) 538-544.

[146] B. Derjaguin, N. Churaev, V. Muller, The Derjaguin—Landau—Verwey—Overbeek (DLVO) theory of stability of lyophobic colloids, in: *Surface Forces*, Springer, 1987, pp. 293-310.

[147] J.H. Adair, E. Suvaci, J. Sindel, *Surface and Colloid Chemistry*, in: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilschner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veysière (Eds.) *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Oxford, 2001, pp. 1-10.

[148] C. Lourenco, M. Teixeira, S. Simoes, R. Gaspar, Steric stabilization of nanoparticles: Size and surface properties, *Int. J. Pharm.*, 138 (1996) 1-12.

[149] A.J. Babchin, L.L. Schramm, Osmotic repulsion force due to adsorbed surfactants, *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, 91 (2012) 137-143.

[150] K.M. Koczur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak, Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 17883-17905.

[151] A. Kamyshny, S. Magdassi, *Conductive Nanomaterials for Printed Electronics*, *Small*, 10 (2014) 3515-3535.

- [152] S. Förster, M. Schmidt, Polyelectrolytes in Solution, in: Physical Properties of Polymers, Springer, 1995, pp. 51-133.
- [153] G. Maurer, S. Lammertz, L.N. Schäfer, Aqueous Solutions of Polyelectrolytes: Vapor–Liquid Equilibrium and Some Related Properties, in: B.A. Wolf, S. Enders (Eds.) Polymer Thermodynamics: Liquid Polymer-Containing Mixtures, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, pp. 67-136.
- [154] A.V. Dobrynin, M. Rubinstein, Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces, *Prog. Polym. Sci.*, 30 (2005) 1049-1118.
- [155] A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva, V.N. Kestel'man, Macromolecular metal carboxylates and their nanocomposites, Springer Science & Business Media, 2010.
- [156] T. Swift, L. Swanson, M. Geoghegan, S. Rimmer, The pH-responsive behaviour of poly(acrylic acid) in aqueous solution is dependent on molar mass, *Soft Matter*, 12 (2016) 2542-2549.
- [157] A.K. Gupta, U. Natarajan, Structure and dynamics of atactic Na<sup>+</sup>-poly(acrylic acid) (PAA) polyelectrolyte in aqueous solution in dilute, semi-dilute and concentrated regimes, *Mol. Simul.*, 45 (2019) 876-895.
- [158] L. Ruiz-Perez, A. Pryke, M. Sommer, G. Battaglia, I. Soutar, L. Swanson, M. Geoghegan, Conformation of poly(methacrylic acid) chains in dilute aqueous solution, *Macromolecules*, 41 (2008) 2203-2211.
- [159] G. Cummins, M.P.Y. Desmulliez, Inkjet printing of conductive materials: a review, *Circuit World*, 38 (2012) 193-213.
- [160] Z.P. Yin, Y.A. Huang, N.B. Bu, X.M. Wang, Y.L. Xiong, Inkjet printing for flexible electronics: Materials, processes and equipments, *Chin. Sci. Bull.*, 55 (2010) 3383-3407.
- [161] S. Magdassi, Ink requirements and formulations guidelines, in: S. Magdassi (Eds.), The chemistry of inkjet inks, World Scientific, Jerusalem, 2010, pp. 19-42.
- [162] H. Siringhaus, T. Shimoda, Inkjet printing of functional materials, *MRS Bull.*, 28 (2003) 802-803.
- [163] J. Bonsak, J. Mayandi, A. Thøgersen, E. Stensrud Marstein, U. Mahalingam, Chemical synthesis of silver nanoparticles for solar cell applications, *Phys. Status Solidi C*, 8 (2011) 924-927.
- [164] D. Kim, S. Jeong, S. Lee, B.K. Park, J. Moon, Organic thin film transistor using silver electrodes by the ink-jet printing technology, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 7692-7696.
- [165] F.M. Wolf, J. Perelaer, S. Stumpf, D. Bollen, F. Kriebel, U.S. Schubert, Rapid low-pressure plasma sintering of inkjet-printed silver nanoparticles for RFID antennas, *J. Mater. Res.*, 28 (2013) 1254-1261.
- [166] M.A. Ameer, A.M. Fekry, S.M. Azab, M. Shehata, Synthesis of a simply modified electrochemical nicotine sensor based on silver nanoparticles, *Can. J. Chem.*, 96 (2018) 821-827.
- [167] H.P. Le, Progress and trends in ink-jet printing technology, *J. Imaging Sci. Technol.*, 42 (1998) 49-62.
- [168] G.I. Taylor, Electrically driven jets, *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 313 (1969) 453-475.
- [169] H. Kipphan, Handbook of print media: technologies and production methods, Springer Science & Business Media, 2001.
- [170] K.K.B. Hon, L. Li, I.M. Hutchings, Direct writing technology - Advances and developments, *CIRP Ann-Manuf. Technol.*, 57 (2008) 601-620.
- [171] S.M. Bidoki, D.M. Lewis, M. Clark, A. Vakorov, P.A. Millner, D. McGorman, Ink-jet fabrication of electronic components, *J. Micromech. Microeng.*, 17 (2007) 967-974.
- [172] P.J. Smith, D.Y. Shin, J.E. Stringer, B. Derby, N. Reis, Direct ink-jet printing and low temperature conversion of conductive silver patterns, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 4153-4158.

- [173] L. Fedele, L. Colla, S. Bobbo, S. Barison, F. Agresti, Experimental stability analysis of different water-based nanofluids, *Nanoscale Res. Lett.*, 6 (2011) 1-8.
- [174] A. Kosmala, R. Wright, Q. Zhang, A. Kirby, Synthesis of silver nano particles and fabrication of aqueous Ag inks for inkjet printing, *Mater. Chem. Phys.*, 129 (2011) 1075-1080.
- [175] C. Cano-Raya, Z.Z. Denchev, S.F. Cruz, J.C. Viana, Chemistry of solid metal-based inks and pastes for printed electronics - A review, *Appl. Mater. Today*, 15 (2019) 416-430.
- [176] S.B. Fuller, E.J. Wilhelm, J.M. Jacobson, Ink-jet printed nanoparticle microelectromechanical systems, *J. Microelectromech. Syst.*, 11 (2002) 54-60.
- [177] K.J. Lee, B.H. Jun, T.H. Kim, J. Joung, Direct synthesis and inkjetting of silver nanocrystals toward printed electronics, *Nanotechnology*, 17 (2006) 2424-2428.
- [178] A.L. Dearden, P.J. Smith, D.Y. Shin, N. Reis, B. Derby, P. O'Brien, A low Curing temperature silver ink for use in ink-jet printing and subsequent production of conductive tracks, *Macromol. Rapid Commun.*, 26 (2005) 315-318.
- [179] S. Jeong, H.C. Song, W.W. Lee, Y. Choi, B.-H. Ryu, Preparation of aqueous Ag Ink with long-term dispersion stability and its inkjet printing for fabricating conductive tracks on a polyimide film, *J. Appl. Phys.*, 108 (2010) 1-6.
- [180] B.J. Park, B.O. Park, B.H. Ryu, Y.M. Choi, K.S. Kwon, H.J. Choi, Rheological properties of Ag suspended fluid for inkjet printing, *J. Appl. Phys.*, 108 (2010) 1-5.
- [181] Chapter 2 - Viscosity, in: H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters (Eds.) *Rheology Series*, Elsevier, 1989, pp. 11-35.
- [182] Chapter 7 - Rheology of Suspensions, in: H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters (Eds.) *Rheology Series*, Elsevier, 1989, pp. 115-139.
- [183] H.H. Lee, K.S. Chou, K.C. Huang, Inkjet printing of nanosized silver colloids, *Nanotechnology*, 16 (2005) 2436-2441.
- [184] E. Menard, M.A. Meitl, Y.G. Sun, J.U. Park, D.J.L. Shir, Y.S. Nam, S. Jeon, J.A. Rogers, Micro- and nanopatterning techniques for organic electronic and optoelectronic systems, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 1117-1160.
- [185] R.M. Meixner, D. Cibis, K. Krueger, H. Goebel, Characterization of polymer inks for drop-on-demand printing systems, *Microsyst. Technol.*, 14 (2008) 1137-1142.
- [186] M. Grouchko, A. Kamyshny, S. Magdassi, Formation of air-stable copper-silver core-shell nanoparticles for inkjet printing, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 3057-3062.
- [187] V. Bergeron, D. Bonn, J.Y. Martin, L. Vovelle, Controlling droplet deposition with polymer additives, *Nature*, 405 (2000) 772-775.
- [188] N. Reis, B. Derby, Ink jet deposition of ceramic suspensions: Modeling and experiments of droplet formation, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 625 (2000) 117-122.
- [189] G.D. Martin, S.D. Hoath, I.M. Hutchings, Inkjet printing - the physics of manipulating liquid jets and drops, *J. Phys. Conf. Ser.*, 105 (2008) 1-14.
- [190] J. Perelaer, M. Klokkenburg, C.E. Hendriks, U.S. Schubert, Microwave Flash Sintering of Inkjet-Printed Silver Tracks on Polymer Substrates, *Adv. Mater.*, 21 (2009) 4830-4834.
- [191] D. Jang, D. Kim, B. Lee, S. Kim, M. Kang, D. Min, J. Moon, Nanosized glass frit as an adhesion promoter for ink-jet printed conductive patterns on glass substrates annealed at high temperatures, *Adv. Funct. Mater.*, 18 (2008) 2862-2868.
- [192] E.N. Peters, R.K. Arisman, Engineering thermoplastics, in: C.D. Craver, C.E. Carraher (Eds.) *Applied Polymer Science: 21st Century*, Pergamon, Oxford, 2000, pp. 177-196.
- [193] J.S. He, J.Z. Chen, K.H. Hellwich, M. Hess, K. Horie, R.G. Jones, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kratochvil, S.V. Meille, I. Mita, C. dos Santos, M. Vert, J. Vohlidal, Abbreviations of polymer names and guidelines for abbreviating polymer names (IUPAC Recommendations 2014), *Pure Appl. Chem.*, 86 (2014) 1003-1015.

- [194] F.L. Wang, P. Mao, H. He, Dispensing of high concentration Ag nano-particles ink for ultra-low resistivity paper-based writing electronics, *Sci. Rep.*, 6 (2016) 1-8.
- [195] E. Balliu, H. Andersson, M. Engholm, T. Ohlund, H.E. Nilsson, H. Olin, Selective laser sintering of inkjet-printed silver nanoparticle inks on paper substrates to achieve highly conductive patterns, *Sci. Rep.*, 8 (2018) 1-9.
- [196] D. Tobjörk, R. Österbacka, Paper Electronics, *Adv. Mater.*, 23 (2011) 1935-1961.
- [197] A. Kamyshny, J. Steinke, S. Magdassi, Metal-based inkjet inks for printed electronics, *Open Appl. Phys. J.*, 4 (2011) 19-36.
- [198] B. Derby, Additive Manufacture of Ceramics Components by Inkjet Printing, *Engineering*, 1 (2015) 113-123.
- [199] A.L. Yarin, Drop impact dynamics: Splashing, spreading, receding, bouncing, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 38 (2006) 159-192.
- [200] J. Alaman, R. Alicante, J.I. Pena, C. Sanchez-Somolinos, Inkjet printing of functional materials for optical and photonic applications, *Materials*, 9 (2016) 1-47.
- [201] B. Derby, Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution, in: D.R. Clarke, M. Ruhle, F. Zok (Eds.) *Annual Review of Materials Research*, Vol. 40, Annual Reviews, Palo Alto, 2010, pp. 395-414.
- [202] D. Soltman, V. Subramanian, Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect, *Langmuir*, 24 (2008) 2224-2231.
- [203] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature*, 389 (1997) 827-829.
- [204] Z.L. Zhang, X.Y. Zhang, Z.Q. Xin, M.M. Deng, Y.Q. Wen, Y.L. Song, Controlled inkjetting of a conductive pattern of silver nanoparticles based on the coffee-ring effect, *Adv. Mater.*, 25 (2013) 6714-6718.
- [205] S.H. Lee, K.Y. Shin, J.Y. Hwang, K.T. Kang, H.S. Kang, Silver inkjet printing with control of surface energy and substrate temperature, *J. Micromech. Microeng.*, 18 (2008) 1-7.
- [206] J. Perelaer, P.J. Smith, D. Mager, D. Soltman, S.K. Volkman, V. Subramanian, J.G. Korvink, U.S. Schubert, Printed electronics: the challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 8446-8453.
- [207] M. Vaseem, K.M. Lee, A.R. Hong, Y.-B. Hahn, Inkjet printed fractal-connected electrodes with silver nanoparticle ink, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 3300-3307.
- [208] W.F. Shen, X.P. Zhang, Q.J. Huang, Q.S. Xu, W.J. Song, Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity, *Nanoscale*, 6 (2014) 1622-1628.
- [209] C.H. Choi, E. Allan-Cole, C.H. Chang, Room temperature fabrication and patterning of highly conductive silver features using in situ reactive inks by microreactor-assisted printing, *J. Mater. Chem. C*, 3 (2015) 7262-7266.
- [210] J.S. Kang, J. Ryu, H.S. Kim, H.T. Hahn, Sintering of inkjet-printed silver nanoparticles at room temperature using intense pulsed light, *J. Electron. Mater.*, 40 (2011) 2268-2277.
- [211] J. Perelaer, R. Jani, M. Grouchko, A. Kamyshny, S. Magdassi, U.S. Schubert, Plasma and microwave flash sintering of a tailored silver nanoparticle ink, yielding 60% bulk conductivity on cost-effective polymer foils, *Adv. Mater.*, 24 (2012) 3993-3998.
- [212] M.L. Allen, M. Aronniemi, T. Mattila, A. Alastalo, K. Ojanpera, M. Suhonen, H. Seppa, Electrical sintering of nanoparticle structures, *Nanotechnology*, 19 (2008) 1-4.
- [213] Y. Farraj, M. Biemann, S. Magdassi, Inkjet printing and rapid ebeam sintering enable formation of highly conductive patterns in roll to roll process, *RSC Adv.*, 7 (2017) 15463-15467.

- [214] J. Niittynen, R. Abbel, M. Mantysalo, J. Perelaer, U.S. Schubert, D. Lupo, Alternative sintering methods compared to conventional thermal sintering for inkjet printed silver nanoparticle ink, *Thin Solid Films*, 556 (2014) 452-459.
- [215] M. Grouchko, A. Kamyshny, C.F. Mihailescu, D.F. Anghel, S. Magdassi, Conductive Inks with a “Built-In” Mechanism That Enables Sintering at Room Temperature, *ACS Nano*, 5 (2011) 3354-3359.
- [216] Y. Tang, W. He, S.X. Wang, Z.H. Tao, L.J. Cheng, New insight into the size-controlled synthesis of silver nanoparticles and its superiority in room temperature sintering, *CrystEngComm*, 16 (2014) 4431-4440.
- [217] T. Ohlund, A. Schuppert, B. Andres, H. Andersson, S. Forsberg, W. Schmidt, H.E. Nilsson, M. Andersson, R.Y. Zhang, H. Olin, Assisted sintering of silver nanoparticle inkjet ink on paper with active coatings, *RSC Adv.*, 5 (2015) 64841-64849.
- [218] Y. Xiao, Z.H. Zhang, M. Yang, H.F. Yang, M.Y. Li, Y. Cao, The effect of NaOH on room-temperature sintering of Ag nanoparticles for high-performance flexible electronic application, *Mater. Lett.*, 222 (2018) 16-20.
- [219] L.B. Shi, M. Layani, X. Cai, H.L. Zhao, S. Magdassi, M.B. Lan, An inkjet printed Ag electrode fabricated on plastic substrate with a chemical sintering approach for the electrochemical sensing of hydrogen peroxide, *Sens. Actuator B-Chem.*, 256 (2018) 938-945.
- [220] M.P. Gutiérrez, H. Li, J. Patton, Thin film surface resistivity, *Mater. Eng.*, (2002) 1-24.
- [221] Y. Singh, Electrical resistivity measurements: a review, in: *International journal of modern physics: Conference series*, World Scientific, 2013, pp. 745-756.
- [222] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, S.M. Roopan, Nanoparticle characterization techniques, in: A.K. Shukla, S. Irvani (Eds.) *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, Elsevier, 2019, pp. 303-319.
- [223] L. Reiner, Kohl, H., *Transmission Electron Microscopy, Physic of Image Formation*, Springer New York, 2008.
- [224] Z.X. Xie, W.C. Tzeng, C.L. Huang, One-pot synthesis of icosahedral silver nanoparticles by using a photoassisted tartrate reduction method under UV Light with a wavelength of 310 nm, *ChemPhysChem*, 17 (2016) 2551-2557.
- [225] S. Ramanathan, S.C.B. Gopinath, Potentials in synthesizing nanostructured silver particles, *Microsyst. Technol.*, 23 (2017) 4345-4357.
- [226] J.A. Creighton, D.G. Eadon, Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 3881-3891.
- [227] L. Mulfinger, S.D. Solomon, M. Bahadory, A.V. Jeyarajasingam, S.A. Rutkowsky, C. Boritz, Synthesis and study of silver nanoparticles, *J. Chem. Educ.*, 84 (2007) 322-325.
- [228] A. Torres-Carbajal, S. Herrera-Velarde, R. Castaneda-Priego, Brownian motion of a nano-colloidal particle: the role of the solvent, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015) 19557-19568.
- [229] N.M. Kovalchuk, V.M. Starov, Aggregation in colloidal suspensions: Effect of colloidal forces and hydrodynamic interactions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 179 (2012) 99-106.
- [230] S. Bhattacharjee, DLS and zeta potential - What they are and what they are not?, *J. Control. Release*, 235 (2016) 337-351.
- [231] R. Dzakpasu, D. Axelrod, Dynamic light scattering microscopy. A novel optical technique to image submicroscopic motions. I: Theory, *Biophys. J.*, 87 (2004) 1279-1287.
- [232] M. Kaszuba, J. Corbett, F.M. Watson, A. Jones, High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques, *Philos. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.*, 368 (2010) 4439-4451.
- [233] L. Rodriguez-Sanchez, M.C. Blanco, M.A. Lopez-Quintela, Electrochemical synthesis of silver nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 9683-9688.

- [234] M. Starowicz, B. Stypula, J. Banas, Electrochemical synthesis of silver nanoparticles, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 227-230.
- [235] G.R. Nasretdinova, R.R. Fazleeva, R.K. Mukhitova, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, A.Y. Ziganshina, V.V. Yanilkin, Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solution, *Electrochem. Commun.*, 50 (2015) 69-72.
- [236] G.R. Nasretdinova, R.R. Fazleeva, R.K. Mukhitova, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, A.Y. Ziganshina, V.V. Yanilkin, Electrochemical mediated synthesis of silver nanoparticles in solution, *Russ. J. Electrochem.*, 51 (2015) 1029-1040.
- [237] M. Hanko, L. Svorc, A. Plankova, P. Mikus, Overview and recent advances in electrochemical sensing of glutathione - A review, *Anal. Chim. Acta*, 1062 (2019) 1-27.
- [238] D.H. Evans, K.M. O'Connell, R.A. Petersen, M.J. Kelly, Cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.*, 60 (1983) 290-293.
- [239] J. Heinze, Cyclic voltammetry — “electrochemical spectroscopy”, *Angew. Chem.-Int. Ed.*, 23 (1984) 831-847.
- [240] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.*, 95 (2018) 197-206.
- [241] J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy, *Ann. Biomed. Eng.*, 20 (1992) 289-305.
- [242] F. Lisdat, D. Schafer, The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing, *Anal. Bioanal. Chem.*, 391 (2008) 1555-1567.
- [243] D.R. Rodrigues, A.C. Olivieri, W.D. Fragoso, S.G. Lemos, Complex numbers-partial least-squares applied to the treatment of electrochemical impedance spectroscopy data, *Anal. Chim. Acta*, 1080 (2019) 1-11.
- [244] M.E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet, Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) B129-B136.
- [245] W. Choi, H.-C. Shin, J.M. Kim, J.-Y. Choi, W.-S. Yoon, Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 11 (2020) 1-13.
- [246] I. Ivanisevic, V. Rukavina, P. Kassal, S. Milardovic, Impact of weak organic acids on precipitation of poly(acrylic acid) stabilized silver nanoparticles; an electrochemical approach, *Croat. Chem. Acta*, 91 (2018) 491-499.
- [247] I.J. Fernandes, A.F. Aroche, A. Schuck, P. Lamberty, C.R. Peter, W. Hasenkamp, T.L. Rocha, Silver nanoparticle conductive inks: synthesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flexible electrodes, *Sci. Rep.*, 10 (2020) 1-11.
- [248] L. Nayak, S. Mohanty, S.K. Nayak, A. Ramadoss, A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics, *J. Mater. Chem. C*, 7 (2019) 8771-8795.
- [249] C.J. James, D.E. Mulcahy, B.J. Steel, Viscometer calibration standards: viscosities of water between 0 and 60 °C and of selected aqueous sucrose solutions at 25 °C from measurements with a flared capillary viscometer, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 17 (1984) 225-230.
- [250] S. Milardovic, I. Ivanisevic, A. Rogina, P. Kassal, Synthesis and electrochemical characterization of AgNP ink suitable for inkjet printing, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 11136-11149.
- [251] J.L. Fu, L.X. Mo, Y.L. Li, W.W. Li, W.B. Li, J. Ran, X.M. Fan, X.Z. Zhao, L.H. Li, Ieee, Highly conductive nanosilver ink treated at mild temperatures by reducing the amount of PVP, *IEEE*, New York, 2013, pp. 619-622.
- [252] Z.L. Zhang, X.Y. Zhang, Z.Q. Xin, M.M. Deng, Y.Q. Wen, Y.L. Song, Synthesis of monodisperse silver nanoparticles for ink-jet printed flexible electronics, *Nanotechnology*, 22 (2011) 1-8.



- [253] K.H. Nguyen, Y.Q. Hao, W.S. Chen, Y.T. Zhang, M.T. Xu, M.H. Yang, Y.N. Liu, Recent progress in the development of fluorescent probes for hydrazine, *Luminescence*, 33 (2018) 816-836.
- [254] S. Ulrich, M. Seijo, A. Laguecir, S. Stoll, Nanoparticle adsorption on a weak polyelectrolyte. Stiffness, pH, charge mobility, and ionic concentration effects investigated by Monte Carlo Simulations, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 20954-20964.
- [255] D. Kim, S. Jeong, J. Moon, Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection, *Nanotechnology*, 17 (2006) 4019-4024.
- [256] B.H. Ryu, Y. Choi, H.S. Park, J.H. Byun, K. Kong, J.O. Lee, H. Chang, Synthesis of highly concentrated silver nanosol and its application to inkjet printing, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 270 (2005) 345-351.
- [257] D.V. Goia, Preparation and formation mechanisms of uniform metallic particles in homogeneous solutions, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 451-458.
- [258] A. Sadeghpour, A. Vaccaro, S. Rentsch, M. Borkovec, Influence of alkali metal counterions on the charging behavior of poly(acrylic acid), *Polymer*, 50 (2009) 3950-3954.
- [259] B. Dermeik, H. Lorenz, A. Bonet, N. Travitzky, Highly filled papers, on their manufacturing, processing, and applications, *Adv. Eng. Mater.*, 21 (2019) 1-49.
- [260] R. Cai, G. Tao, H.W. He, K. Song, H. Zuo, W.C. Jiang, Y.J. Wang, One-step synthesis of silver nanoparticles on polydopamine-coated sericin/polyvinyl alcohol composite films for potential antimicrobial applications, *Molecules*, 22 (2017) 1-14.
- [261] Q. Shi, N. Vitichuli, J. Nowak, J. Noar, J.M. Caldwell, F. Breidt, M. Bourham, M. McCord, X.W. Zhang, One-step synthesis of silver nanoparticle-filled nylon 6 nanofibers and their antibacterial properties, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 10330-10335.
- [262] K.J. Lee, Y.I. Lee, I.K. Shim, B.H. Jun, H.J. Cho, J.W. Joung, Large-scale synthesis of polymer-stabilized silver nanoparticles, in: B.T. Ahn, H. Jeon, B.Y. Hur, K. Kim, J.W. Park (Eds.) *Advances in Nanomaterials and Processing*, Pts 1 and 2, Trans Tech Publications Ltd, Durnten-Zurich, 2007, pp. 1189-1192.
- [263] S.W. Cranford, M.J. Buehler, Critical cross-linking to mechanically couple polyelectrolytes and flexible molecules, *Soft Matter*, 9 (2013) 1076-1090.
- [264] A. Laguecir, S. Ulrich, J. Labille, N. Fatin-Rouge, S. Stoll, J. Buffle, Size and pH effect on electrical and conformational behavior of poly(acrylic acid): Simulation and experiment, *Eur. Polym. J.*, 42 (2006) 1135-1144.
- [265] Q.J. Huang, W.F. Shen, Q.S. Xu, R.Q. Tan, W.J. Song, Properties of polyacrylic acid-coated silver nanoparticle ink for inkjet printing conductive tracks on paper with high conductivity, *Mater. Chem. Phys.*, 147 (2014) 550-556.
- [266] R.L. Xu, Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta potential measurement, *Particuology*, 6 (2008) 112-115.
- [267] G. Suriati, M. Mariatti, A. Azizan, Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method: Effect of reducing agent and surfactant concentration, *Int. J. Automot. Mech. Eng.*, 10 (2014) 1920-1927.
- [268] Y.Q. Qin, X.H. Ji, J. Jing, H. Liu, H.L. Wu, W.S. Yang, Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 372 (2010) 172-176.
- [269] B.Y. Ahn, J.A. Lewis, Amphiphilic silver particles for conductive inks with controlled wetting behavior, *Mater. Chem. Phys.*, 148 (2014) 686-691.
- [270] V. Beedasy, P.J. Smith, Printed electronics as prepared by inkjet printing, *Materials*, 13 (2020) 1-23.
- [271] A. Mavuri, A.G. Mayes, M.S. Alexander, Inkjet printing of polyacrylic acid-coated silver nanoparticle ink onto paper with Sub-100 micron pixel size, *Materials*, 12 (2019) 1-10.

- [272] C.M. Dang, K.K. Huynh, D.M.T. Dang, Synthesis of silver nanoparticles using poly (acrylic acid) as a capping agent for conductive ink in inkjet printing application, *Biol. Chem. Res.*, 6 (2019) 111-119.
- [273] B.Y. Ahn, D.J. Lorang, J.A. Lewis, Transparent conductive grids via direct writing of silver nanoparticle inks, *Nanoscale*, 3 (2011) 2700-2702.
- [274] G. Cardenas, C. Munoz, H. Carbacho, Thermal properties and TGA-FTIR studies of polyacrylic and polymethacrylic acid doped with metal clusters, *Eur. Polym. J.*, 36 (2000) 1091-1099.
- [275] C. Cannilla, G. Bonura, F. Frusteri, D. Spadaro, S. Trocino, G. Neri, Development of an ammonia sensor based on silver nanoparticles in a poly-methacrylic acid matrix, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 5778-5786.
- [276] S.K. Bajpai, N. Chand, M. Mahendra, In situ formation of silver nanoparticles in poly(methacrylic acid) hydrogel for antibacterial applications, *Polym. Eng. Sci.*, 53 (2013) 1751-1759.
- [277] M.M. Solomon, S.A. Umoren, Performance assessment of poly (methacrylic acid)/silver nanoparticles composite as corrosion inhibitor for aluminium in acidic environment, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 29 (2015) 2311-2333.
- [278] A. Katchalsky, P. Spitnik, Potentiometric titrations of polymethacrylic acid, *J. Polym. Sci.*, 2 (1947) 432-446.
- [279] B.N. Dickhaus, R. Priefer, Determination of polyelectrolyte pKa values using surface-to-air tension measurements, *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 488 (2016) 15-19.
- [280] S.T. Dubas, P. Kumlangdudsana, P. Potiyaraj, Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 289 (2006) 105-109.
- [281] M.C. Dang, T.M.D. Dang, E. Fribourg-Blanc, Silver nanoparticles ink synthesis for conductive patterns fabrication using inkjet printing technology, *Adv. Nat. Sci.-Nanosci Nanotechnol.*, 6 (2015) 1-8.
- [282] J. Perelaer, A.W.M. de Laat, C.E. Hendriks, U.S. Schubert, Inkjet-printed silver tracks: low temperature curing and thermal stability investigation, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 3209-3215.
- [283] I. Ivanisevic, P. Kassal, A. Milinkovic, A. Rogina, S. Milardovic, Combined chemical and thermal sintering for high conductivity inkjet-printed silver nanoink on flexible substrates, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 33 (2019) 377-384.
- [284] Q.J. Huang, W.F. Shen, Q.S. Xu, R.Q. Tan, W.J. Song, Room-temperature sintering of conductive Ag films on paper, *Mater. Lett.*, 123 (2014) 124-127.

## 7. PRILOZI

### 7.1. Popis kratica

- 2-AMP – 2-amino-2-metil-1-propanol, **engl.** *2-amino-2-methyl-1-propanol*
- AgNPs – nanočestice srebra, **engl.** *silver nanoparticles*
- BR – Britton-Robinson pufer, **engl.** *Britton-Robinson buffer solutions*
- CIJ – kontinuirani način ispisa tintnog pisača, **engl.** *continuous inkjet*
- CV – ciklička voltometrija, **engl.** *cyclic voltammetry*
- DLS – dinamičko raspršenje svjetlosti, **engl.** *dynamic light scattering*
- DLVO – *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek* teorija stabilnosti koloidne suspenzije
- DoD – kapljevina na zahtjev tehnika ispisa tintnog pisača, **engl.** *drop on demand inkjet*
- EEC – električni ekvivalentni krug, **engl.** *electrical equivalent circuit*
- EG – etilen glikol, **engl.** *ethylene glycol*
- EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija, **engl.** *electrochemical impedance spectroscopy*
- FCC – kubična kristalna rešetka, **engl.** *face centered cubic*
- GC – disk elektroda od staklastog ugljika, **engl.** *glassy carbon electrode*
- HCP – heksagonska kristalna rešetka, **engl.** *hexagonal close packed*
- HTAB – heksadecil trimetil amonijev bromid, **engl.** *hexadecyl trimethyl ammonium bromide*
- IUPAC – međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju, **engl.** *international union of pure and applied chemistry*
- PAA – poli(akrilna kiselina), **engl.** *poly(acrylic acid)*
- PAA-AgNP – nanočestice srebra stabilizirane poli(akrilnom kiselinom)
- PC – polikarbonat, **engl.** *polycarbonate*
- PDAC – poli(dialil-dimetil-amonijev-klorid), **engl.** *poly(diallyldimethylammonium chloride)*
- PEG – polietilen glikog, **engl.** *poly(ethylene glycol)*
- PEEK – poli(etereter-keton), **engl.** *poly(ether ether ketone)*
- PEN – poli(etilen-naftalat), **engl.** *poly(ethylene naphthalate)*
- PES – poli(eter-sulfon), **engl.** *poly(ether sulfone)*
- PET – poli(etilen-tereftalat), **engl.** *poly(ethylene terephthalate)*
- PI – poliimid, **engl.** *polyimide*
- PMAA – poli(metakrilna kiselina), **engl.** *poly(methacrylic acid)*
- PMAA-AgNP – nanočestice srebra stabilizirane poli(metakrilnom kiselinom)
- PVC – poli(vinil-klorid), **engl.** *poly(vinyl chloride)*
- PVP – poli(*N*-vinil-pirolidon), **engl.** *polyvinylpyrrolidone*
- RFID – radiofrekvencijski identifikacijski uređaj, **engl.** *radiofrequency identification device*
- ROS – reaktivne kisikove vrste, **engl.** *reactive oxygen species*
- SEAD – elektronska difrakcija u odabranom području, **engl.** *selected area electron diffraction*
- SPR – rezonancija površinskih plazmona, **engl.** *surface plasmon resonance*
- SEM – pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija, **engl.** *scanning electron microscopy*
- TEM – transmisijska elektronska mikroskopija, **engl.** *transmission electron microscopy*
- UV – ultraljubičasti dio elektromagnetskog spektra, **engl.** *ultraviolet*
- VIS – vidljivi dio elektromagnetskog spektra, **engl.** *visible*

## 7.2. Popis simbola

- $a$  – duljina brida kubične jedinične ćelije  
 $A$  – apsorbancija  
 $c$  – množinska koncentracija ( $\text{mol dm}^{-3}$ )  
 $C^0$  – koncentracija elektroaktivne tvari u masi otopine ( $\text{mol dm}^{-3}$ )  
 $C_{DL}$  – kapacitet dvosloja ( $\mu\text{F}$ )  
 $d$  – promjer mirujuće kapi nanosene na podlogu (mm)  
 $d_0$  – početni promjer istisnute kapi (mm)  
 $D$  – translacijski difuzijski koeficijent ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )  
 $D_0$  – difuzijski koeficijent oksidirane vrste ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )  
 $E$  – elektrodni potencijal pri danim uvjetima (V)  
 $E^\circ$  – standardni elektrodni potencijal (V)  
 $f$  – frekvencija (Hz)  
 $F$  – Faradayeva konstanta ( $\text{C mol}^{-1}$ )  
 $h$  – poprečni presjek (debljina) ispisanog metalnog vodiča (nm)  
 $I$  – struja ( $\mu\text{A}$ )  
 $I_p$  – maksimalna visina vrha strujnog vala ( $\mu\text{A}$ )  
 $j$  – ukupna gustoća struje izmjene ( $\text{A cm}^{-2}$ )  
 $k^0$  – konstanta brzine heterogenog prijenosa elektrona ( $\text{cm s}^{-1}$ )  
 $k_B$  – Boltzmannova konstanta ( $\text{J K}^{-1}$ )  
 $K$  – konstanta viskozimetra ( $\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$ )  
 $l$  – duljina ispisanog metalnog vodiča (cm)  
 $n$  – refrakcijski indeks srebra  
 $Oh$  – Ohnesorgeov broj  
 $Oh^{-1}$  (Z parametar) – mogućnost tintnog ispisa suspenzije  
 $pH$  – logaritam aktiviteta oksonijevih iona  
 $pK_a$  – logaritam konstante disocijacije (polimerne) kiseline  
 $r$  – područje udaljenosti (razmak) među česticama  
 $R$  – otpor ispisanog metalnog vodiča ( $\Omega$ )  
 $R^2$  – koeficijent determinacije  
 $Re$  – Reynoldsov broj  
 $R_H$  – hidrodinamički radijus (nm)  
 $R_p$  – polarizacijski otpor ( $\Omega$ )  
 $R_\Omega$  – omski (nekompenzirani) otpor ( $\Omega$ )  
 $t$  – vrijeme (min)  
 $T$  – termodinamička temperatura (K)  
 $T_m$  – talište ( $^\circ\text{C}$ )  
 $T_g$  – staklište polimera ( $^\circ\text{C}$ )  
 $U_E$  – elektroforetska pokretljivost ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )  
 $V_A$  – Van der Waalsova sila privlačenja ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
 $V_R$  – elektrostatska sila odbijanja ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
 $V_T$  – ukupna interakcijska potencijalna energija (J)  
 $w$  – širina ispisanog metalnog vodiča (mm)

$We$  – Weberov broj  
 $z$  – broj izmijenjenih elektrona  
 $Z$  – impedancija ( $\Omega$ )  
 $Z_I$  – imaginarna komponenta impedancije ( $\Omega$ )  
 $Z_R$  – realna komponenta impedancije ( $\Omega$ )

### 7.3. Popis grčkih znakova

$\alpha$  – stupanj disocijacije ionizirajuće skupine  
 $\gamma$  – površinska napetost otapala ( $\text{mN m}^{-1}$ )  
 $\Gamma$  – površinska napetost suspenzije nanosrebra ( $\text{mN m}^{-1}$ )  
 $\Delta G^\circ$  – promjena standardne Gibbsove energije (J)  
 $\varepsilon$  – molarni apsorpcijski koeficijent ( $\text{cm}^{-1}$ )  
 $\zeta$  – elektrokinetički (zeta) potencijal (mV)  
 $\eta$  – dinamička viskoznost (Pa s)  
 $\theta$  – kontaktni kut ( $^\circ$ )  
 $\lambda$  – valna duljina (nm)  
 $v$  – brzina promjene potencijala ( $\text{mV s}^{-1}$ )  
 $\nu$  – kinematička viskoznost ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )  
 $\rho$  – električna otpornost ( $\Omega \text{ m}$ )  
 $\sigma$  – električna provodnost ( $\text{S m}^{-1}$ )  
 $v$  – temperatura ( $^\circ\text{C}$ )  
 $\varphi$  – fazni pomak ( $^\circ$ )  
 $\varphi_v$  – volumno razrjeđenje  
 $\Phi$  – volumni udio čvrste tvari u suspenziji

### 7.4. Popis slika

**Slika 1.** Broj objavljenih znanstvenih članaka vezanih uz nanočestice srebra. Preuzeto s *Web of Science* platforme, 22.06.2020.

**Slika 2.** Skala za klasifikaciju nanomaterijala, adaptirano iz reference [19].

**Slika 3.** Jednostavan model koji objašnjava odnos površine i volumena nanočestica [19].

**Slika 4.** Likurgov kalež promatran u refleksiji (**lijevo**) i transmisiji svjetlosti (**desno**).

**Slika 5. (a)** FCC jedinična ćelija; **(b)** nanočestica od 13 atoma unutar FCC jedinične ćelije; **(c)** gusto pakirani kuboektaedar.

**Slika 6.** Shematski prikaz  $3C$ ,  $4H$  i  $2H$  politipnih vrsta nanosrebra, praćen porastom udaljenosti između međumrežnih ravnina (mjereno u Å). Adaptirano iz [35].

**Slika 7.** Grafička ilustracija rezonancije površinskih plazmona na površini nanočestice [52].

**Slika 8.** Koloidno srebro čestica veličine  $\sim 10$  nm; suspenzije različitih volumnih razrjeđenja.

**Slika 9.** Batokromni pomak apsorpcijskog maksimuma za nanočestice srebra različitih dimenzija. Adaptirano iz reference [55].

**Slika 10.** Shematski prikaz *bottom-up* i *top-down* pristupa sintezi nanočestica srebra.

**Slika 11.** TEM i SEM mikrografije: **(a)** sfernih [109]; **(b)** kubičnih [110]; **(c)** zvjezdastih [111]; **(d)** pravokutnih [112] i **(e)** piramidalnih [110] nanočestica srebra priređenih *bottom-up* sintezom. Slika nastala adaptacijom referenci [109-112].

**Slika 12.** Shematski prikaz nastanka nanočestice srebra redukcijom vodene otopine srebrova(I) nitrata. Preuzeto i adaptirano iz reference [114].

**Slika 13.** Shematski prikaz sinteze metalnih nanočestica redukcijom u otopini [116].

**Slika 14.** TEM mikrografije različitih oblika nanočestica srebra priređenih *Tollensovom metodom* s množinskim omjerima HTAB/[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> iznosa: **(a)** 1; **(b)** 1,5; **(c)** 2,5; **(d)** 3. Adaptirano iz reference [125].

**Slika 15.** Shematski prikaz prostorne i elektrostatske stabilizacije nanočestica.

**Slika 16.** Shematski prikaz elektrostatske stabilizacije čestice negativnog naboja površine.

**Slika 17.** Interakcijski profil u ovisnosti o udaljenosti među česticama. Adaptirano iz [147].

**Slika 18.** Strukturni prikaz **(lijevo)** poli(akrilne kiseline) i **(desno)** poli(metakrilne kiseline).

**Slika 19.** Shematski princip rada kontinuiranog tintnog ispisa. Adaptirano iz reference [169].

**Slika 20.** Osnovni princip rada termalnog **(lijevo)** i piezo **(desno)** tintnog pisača. Preuzeto i adaptirano iz reference [169].

**Slika 21.** Nastanak satelitskih kapljica u *DoD* tehnologiji ispisa [189].

**Slika 22.** Shematski prikaz ispisa vodljive suspenzije *DoD* tintnom tehnologijom [197].

**Slika 23.** Kvašenje podloge i kontaktni kut kapljevine s podlogom. Adaptirano iz [200].

**Slika 24.** Shematski prikaz morfologije ispisanih uzoraka smanjenjem razmaka među kapljicama s lijeva na desno: **(a)** nedovoljna udaljenost između kapljica za formiranje kontinuirane linije; **(b)** periodično djelomično preklapanje kapi; **(c)** homogeni metalni film; **(d)** premala udaljenost među kapljicama. Adaptirano iz reference [202].

**Slika 25.** Shematski prikaz formacije vodljive linije srebra uslijed *coffee ring* efekta [204].

**Slika 26.** Shematski prikaz mehanizma kemijskog odvajanja poli(akrilne kiseline) s površine nanočestice srebra dodatkom Cl<sup>-</sup> iona [215].

**Slika 27.** **a)** TEM mikrografija; **b)** SEAD uzorak; **c)** određivanje međumrežnih ravnina pomoću SEAD uzorka nanočestice srebra morfologije ikozaedra, dobivene metodom kemijske redukcije potpomognute UVB zračenjem. Adaptirano iz reference [224].

**Slika 28.** Praćenje promjene morfoloških karakteristika otisnutih AgNP filmova na poliiimidnom supstratu tijekom procesa sinteriranja pri temperaturama od: **(a)** 100 °C; **(b)** 140 °C; **(c)** 200 °C i **(d)** 300 °C, uporabom pretražnog elektronskog mikroskopa [38].

**Slika 29.** Obojenje koloidnih suspenzija nanočestica srebra ovisno o stupnju njihove agregacije [227].

**Slika 30.** Signal pobude **(lijevo)** i odziva **(desno)** u cikličkoj voltametrijii.

**Slika 31.** Naponski odziv *V* sinusoidnoj strujnoj pobudi *I* **(lijevo)**, te prikaz impedancije kao vektorske veličine **(desno)**. Adaptirano iz reference [242].

**Slika 32.** Shematski prikaz Randlesove ćelije.

**Slika 33.** Nyquistov **(lijevo)** i Bodeov **(desno)** prikaz za jednostavan elektrokemijski sustav [245].

**Slika 34.** Prikaz aparatura korištenih za karakterizaciju i ispis suspenzije nanočestica srebra (vodljive tinte) i karakterizaciju otisnutog metalnog filma: **(a)** potenciozat/galvanostat povezan s osobnim računalom i s; **(b)** pripadajućom troelektrodnom elektrokemijskom ćelijom za CV mjerenja; **(c)** Ostwaldov viskozimetar (viskoznost) i Traubeov stalagmometar

(površinska napetost); **(d)** Epson D92 piezo *DoD* tintni pisač te **(e)** digitalni multimeter (mjerenje otpora s četiri sonde).

**Slika 35.** Reakcijska smjesa tijekom sinteze nanočestica srebra.

**Slika 36.** Karakterističan metalni sjaj nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom).

**Slika 37.** Suhi talog nanočestica srebra stabiliziranih poli(metakrilnom kiselinom).

**Slika 38.** Različiti predlošci elektroda i linija za ispis vodljive tinte na bazi nanosrebra uporabom tintnog pisača. *Notirano od vrha prema dnu:* tanke srebrne linije širine 3 mm korištene za SEM studiju morfoloških struktura i određivanja debljine linije, manje elektrode za mjerenje otpora (širine 1 mm i 2 mm) te planarne veće elektrode za elektrokemijska potenciostatska mjerenja.

**Slika 39.** Odziv elektrode od staklastog ugljika u otopini srebrova nitrata.

**Slika 40.** Krivulje strujnih odziva dobivenih tijekom preliminarnih istraživanja: **(1)** voltamogram čistog BR pufera (pH = 10,00); **(2)** dodatak 200  $\mu\text{M}$  otopine  $\text{AgNO}_3$ ; **(3)** dodatak 77  $\mu\text{M}$  otopine hidrazina.

**Slika 41.** Ciklički voltamogrami snimljeni u otopini primarnog elektrolita (BR pufer pH = 10,00). Krivulje označene brojevima **6-2** predstavljaju smanjenje koncentracije neizreagirane  $\text{Ag}^+$  vrste, dok voltamogram **1** označava čisti pufer.

**Slika 42.** Odzivne krivulje suspenzije PAA-stabiliziranih nanočestica srebra na kraju sinteze.

**Slika 43.** Vrijednosti vršnih struja očitanih s voltamograma prikazanih prethodnom slikom, u ovisnosti o pH-vrijednosti medija. *Umetak* predstavlja prvu derivaciju krivulje dobivene interpolacijom podataka.

**Slika 44.** Taloženje nanočestica srebra u kiselom mediju.

**Slika 45.** Apsorpcijski spektar PAA-stabiliziranih nanočestica srebra na kraju reakcije sinteze.

**Slika 46.** Raspodjela veličine poli(akrilnom kiselinom) stabiliziranih nanočestica srebra na kraju sinteze.

**Slika 47.** Hidrodinamički voltamogrami poli(akrilnom kiselinom) stabiliziranih nanočestica srebra,  $w(\text{PAA-AgNP}) = 3,46\%$ , za uzorak čestica prije taloženja, i vodljivih tinta formuliranih redisperzijom čestica nakon taloženja organskim kiselinama. Odzivi snimljeni dodatkom 75  $\mu\text{L}$  uzorka u 10 mL odabranog pufera.

**Slika 48.** Maksimalne vršne struje, očitane s prethodne slike, za uzorak nanočestica prije taloženja, i vodljivih tinta formuliranih redisperzijom čestica nakon taloženja organskim kiselinama. *Umetak:* prve derivacije Gaussovih krivulja dobivenih interpolacijom eksperimentalnih podataka.

**Slika 49.** Strujni odzivi nanotinte,  $w(\text{PAA-AgNP}) = 3,46\%$ , u BR puferu pH = 6,00.

**Slika 50.** Usporedba postignutih strujnih maksimuma kod uzorka reakcijske smjese prije taloženja i formulacija tinti dobivenih redispergiranjem nanočestica srebra precipitiranih organskim kiselinama.

**Slika 51.** Nyquist-ov dijagram suspenzije nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom),  $w(\text{PAA-AgNP}) = 3,46\%$ .

**Slika 52.** Prikaz maksimalnih vrijednosti impedancije na difuzijskom krugu za uzorke nanočestica srebra prije i nakon taloženja organskim kiselina. Vrijednosti očitane s Nyquistovih dijagrama na prethodnoj slici.

**Slika 53.** Raspodjela veličina PAA-stabiliziranih nanočestica srebra (**a**) prije taloženja i nakon taloženja: (**b**) oksalnom; (**c**) limunskom; (**d**) askorbinskom; (**e**) octenom i (**f**) jantarnom kiselinom.

**Slika 54.** Hidrodinamički voltamogrami formulacija na bazi nanočestica srebra taloženih 0,1 M anorganskim kiselinama. Prikaz CV dobivenih u rasponu pH vrijednosti 10,00 – 6,00 (**lijevo**) te pripadajući  $I_{\max}$  vs pH prikazi (**desno**) i to redom za: **a**) perklornu kiselinu, **b**) sumpornu kiselinu, **c**) fosforu kiselinu.

**Slika 55.** UV-vidljivi apsorpcijski (**lijevo**) spektri uz pripadajuću  $A$  vs pH ovisnost (**desno**) za uzorke vodljive tinte temeljene na nanočesticama srebra taloženim 0,1 M anorganskim kiselinama: **a**) perklornom; **b**) sumpornom; **c**) fosforom.

**Slika 56.** Hidrodinamički CV formulacija vodljive tinte priređene od nanočestica srebra istaloženih 0,01 M anorganskim kiselinama. Snimano u BR puferima lužnatih, neutralnih i kiselih pH-vrijednosti (**lijevo**); uz pripadajuće  $I_{\max}$  vs pH prikaze (**desno**) i to redom za: **a**) perklornu kiselinu, **b**) sumpornu kiselinu, **c**) fosforu kiselinu.

**Slika 57.** UV-vidljivi apsorpcijski spektri (**lijevo**) uz danu ovisnost maksimalne apsorpcije o pH-vrijednosti medija (**desno**) za uzorke vodljive tinte formirane od nanočestica srebra taloženih 0,01 M anorganskim kiselinama: **a**) perklornom; **b**) sumpornom; **c**) fosforom.

**Slika 58.** Prikaz maksimalnih strujnih odziva formulacija tinte na bazi nanočestica srebra taloženih anorganskim kiselinama koncentracija  $c = 0,01$  M i  $c = 0,1$  M.

**Slika 59.** Spektrofotometrijsko praćenje homogenizacije uzorka PAA-AgNP tinte (**lijevo**) i PMAA-AgNP tinte (**desno**) u vremenu provedenom na ultrazvučnoj kupelji. Maseni udio nanosrebra u obje tinte iznosi 20 %.

**Slika 60.** Ciklički voltamogrami snimljeni u BR puferima pH vrijednosti 10,00 – 6,00 (**lijevo**), te 5,50 – 4,50 (**desno**). Odzivi su snimljeni dodatkom 150  $\mu$ L formulacije tinte u 10 mL pufera.

**Slika 61.** Ovisnost vršne struje o pH-vrijednosti medija za voltamograme prikazane prethodnom slikom. Formulacija vodljive tinte masenog udjela nanosrebra  $w(\text{PAA-AgNP}) = 20$  %. *Umetak*: prva derivacija interpolirane Gaussove krivulje.

**Slika 62.** Impedancijski spektri snimljeni u puferskim otopinama različitih pH-vrijednosti uz dodatak nanočestica srebra.

**Slika 63.** Nyquistov prikaz impedancije vodljive tinte na bazi nanočestica srebra u kiselom mediju.

**Slika 64.** Prikaz maksimalne vrijednosti impedancije u ovisnosti o pH-vrijednosti medija; *umetak* prikazuje prvu derivaciju eksperimentalnih podataka.

**Slika 65.** Krivulja pH-titracije uzorka nanočestica srebra stabiliziranih poli(akrilnom kiselinom). *Umetak*: prva derivacija titracijske krivulje.

**Slika 66.** UV-vidljivi apsorpcijski spektri formulacije vodljive tinte masenog udjela nanosrebra  $w(\text{PAA-AgNP}) = 20$  %, praćeni tijekom perioda od 7 mjeseci.

**Slika 67.** TEM mikrografija suspenzije PAA-stabiliziranih čestica srebra. Snimano pri povećanju 2500 $\times$ ; duljina skale iznosi 0,5  $\mu$ m.

**Slika 68.** Ciklički voltamogrami formulacija nanosrebra stabiliziranog poli(metilakrilnom kiselinom) snimljeni u nizu puferskih otopina raspona pH-vrijednosti 10,00 – 6,00 (**lijevo**), te 5,50 – 4,50 (**desno**). Odzivi snimljeni dodatkom 50  $\mu$ L formulacije tinte u 10 mL odabranog pufera.



**Slika 69.** Ovisnost vršne struje o pH-vrijednosti pufera za formulaciju vodljive tinte masenog udjela nanosrebra  $w(\text{PMAA-AgNP}) = 20 \%$ . *Umetak:* prva derivacija prikazane krivulje po pH jedinicama.

**Slika 70.** pH titracija suspenzije PMAA-stabiliziranih nanočestica srebra.

**Slika 71.** Apsorpcijski maksimumi suspenzije PMAA-stabiliziranih nanočestica srebra u puferima različitih pH-vrijednosti. *Umetak:* prva derivacija krivulje.

**Slika 72.** Distribucija veličine PMAA-stabiliziranih nanočestica srebra.

**Slika 73.** Srebrove elektrode dobivene tehnologijom tintnog ispisa suspenzije PAA-zaštićenih nanočestica srebra na savitljivoj podlozi.

**Slika 74.** SEM mikrografije poprečnog presjeka nanosrebrove elektrode otisnute na fleksibilnoj podlozi. Sinterirano 20 min pri temperaturama: **(a)** 20 °C; **(b)** 60 °C; **(c)** 80 °C; **(d)** 105 °C; **(e)** 120 °C; **(f)** 140 °C.

**Slika 75.** Grafički prikaz otpornosti nanosrebrnih elektroda širina 1 mm (**lijevo**) te 2 mm (**desno**) o temperaturi sinteriranja u trajanju od 20 min, prema podacima iz **tablice 9**. *Umetak:* uvećani dio početnog dijela grafičkog prikaza.

**Slika 76.** SEM mikrografija površine PAA-AgNP ispisane elektrode nakon sinteriranja u vremenu od 20 min pri sobnoj temperaturi (**lijevo**) i pri 140 °C (**desno**).

**Slika 77.** Ovisnost otpornosti o vremenu sinteriranja pri 120 °C za elektrode dobivene ispisom PAA-AgNP vodljive tinte širine 1 mm (**lijevo**) i 2 mm (**desno**), temeljene na mjerenom otporu metodama 2 i 4 šiljka.

**Slika 78.** SEM prikaz poprečnog presjeka ispisanih nanosrebrnih elektroda sinteriranih pri 120 °C u trajanju od: **(a)** 30 min; **(b)** 60 min; **(c)** 90 min; **(d)** 120 min; **(e)** 150 min; **(f)** 180 min.

**Slika 79.** Određene vrste elektroda priređene tintnim ispisom PMAA-AgNP vodljive tinte.

**Slika 80.** SEM mikrografija promjene debljine tankog filma srebra nakon 20 minuta sinteriranja pri: sobnoj temperaturi (**lijevo**), te pri 105 °C (**desno**).

**Slika 81.** Temperaturno ovisno sinteriranje za elektrode ispisane PMAA-AgNP vodljivom tintom širine 1 mm (**lijevo**) i 2 mm (**desno**), prema podacima iz **tablice 11**.

**Slika 82.** Ovisnost otpornosti o vremenu sinteriranja pri 120 °C za elektrode dobivene ispisom PMAA-AgNP vodljive tinte širine 1 mm (**lijevo**) i 2 mm (**desno**), temeljene na mjerenom otporu metodama 2 i 4 šiljka.

**Slika 83.** Ispisane PMAA-AgNP elektrode različitih širina (**gore**) uz odgovarajući mikroskopski prikaz (**dolje**). Snimano pri povećanju 200 puta.

**Slika 84.** Promjene električne otpornosti PAA-AgNP i PMAA-AgNP ispisanih srebrovih elektroda nakon termalnog sinteriranja pri različitim temperaturama u trajanju od 20 min (**lijevo**) i termalnog sinteriranja pri 120 °C u različitim vremenima (**desno**).

**Slika 85.** SEM mikrografija površine elektroda ispisanih PAA-AgNP i PMAA-AgNP vodljivim tintama nakon najkraćeg (30 min) i najdužeg (180 min) vremenskog trajanja sinteriranja pri temperaturi od 120 °C.

**Slika 86.** Grafički prikaz anodnog otapanja srebrove elektrode dobivene ispisom PMAA-AgNP tinte (**a, b**), te PAA-AgNP tinte (**c, d**) pri potencijalu od 0,6 V.

## 7.5. Popis tablica

**Tablica 1.** Kratki prikaz kristalografskih podataka za različite politipne strukture. Preuzeto i adaptirano iz reference [35].

**Tablica 2.** Prednosti i nedostaci nekih tehnologija ispisa. Adaptirano iz [160, 161].

**Tablica 3.** Temperature staklastog prijelaza odabranih polimernih podloga [192, 193].

**Tablica 4.** Popis korištenih kemikalija te njihovih proizvođača.

**Tablica 5.** Prikaz eksperimentalno određenih strujnih i impedancijskih parametara formulacija vodljivih tinti na bazi PAA-stabiliziranih nanočestica srebra.

**Tablica 6.** Prosječna veličina nanočestica s pripadajućim vrijednostima elektrokinetičkog potencijala za uzorak suspenzije nanosrebra prije taloženja čestica, te formulacije vodljive tinte pripravljene nakon taloženja čestica slabim organskim kiselinama.

**Tablica 7.**  $pK_a$  vrijednosti polikiseline određene voltametrijski i spektrofotometrijski.

**Tablica 8.** Usporedba  $pK_a$  vrijednosti formulacije na bazi PAA-stabiliziranog nanosrebra nakon taloženja 0,01 M anorganskim kiselinama.

**Tablica 9.** Mjerene vrijednosti električnog otpora uporabom različitih metoda za planarne srebrove elektrode, širine 1 mm i 2 mm, o temperaturi sinteriranja.

**Tablica 10.** Mjerene vrijednosti električnog otpora za PAA-AgNP elektrode sinterirane pri različitim vremenima.

**Tablica 11.** Mjerene vrijednosti električnog otpora uporabom različitih metoda za 2 planarne srebrove elektrode, širine 1 mm i 2 mm, o temperaturi sinteriranja.

**Tablica 12.** Mjerene vrijednosti električnog otpora za PMAA-AgNP elektrode sinterirane pri različitim vremenima.

**Tablica 13.** Otpori PMAA-AgNP ispisanih elektroda različitih širina, mjereni nakon sinteriranja pri 105 °C 30 minuta.

**Tablica 14.** Debljine PAA-AgNP i PMAA-AgNP tintom ispisanih elektroda izračunate na temelju potenciostatskih mjerenja.

## ŽIVOTOPIS

Irena Ivanišević rođena je 15. veljače 1986. u Splitu, gdje završava II. Gimnaziju i Glazbenu školu Josip Hatze. 2004. godine upisuje dvopredmetni studij Biologija i kemija na Biološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Paralelno na Kemijskom odsjeku matičnog fakulteta upisuje studij Kemija. Oba studija završava pod mentorstvom prof. dr. sc. Dubravke Matković-Čalogović, 2011. odnosno 2012. godine. Dobitnica je medalje Kemijskog odsjeka PMF-a za izvrstan uspjeh u studiju. Nakon završetka studija zapošljava se kao profesorica kemije, a daljnje radno iskustvo stječe u Glavnom vodnogospodarskom laboratoriju Hrvatskih voda u Zagrebu, te kao asistentica u Zavodu za fizikalnu kemiju Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Od 2016. godine zaposlena je na radnom mjestu asistenta na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije gdje upisuje doktorski studij pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Stjepana Milardovića. Sudjelovala je na međunarodnim i domaćim stručnim skupovima s pet posterskih priopćenja, te u popularizaciji znanosti na Europskoj noći istraživača 2018./2019. Koautorica je 4 znanstvena rada citirana u *Current Contents* bazi podataka, od čega su 3 publikacije iz teme područja doktorata.

**Znanstvene publikacije:**

1. **I. Ivanišević**, P. Kassal; A. Milinković; A. Rogina, S. Milardović; Combined chemical and thermal sintering for high conductivity inkjet-printed silver nanoink on flexible substrates, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 3 (2019) 377-384.
2. **I. Ivanišević**, V. Rukavina, P. Kassal, S. Milardović, Impact of weak organic acids on precipitation of poly(acrylic acid) stabilized silver nanoparticles; an electrochemical approach, *Croat. Chem. Acta* 91 (2018) 491-499.
3. S. Milardović, **I. Ivanišević**, A. Rogina, P. Kassal, Synthesis and electrochemical characterization of AgNP ink suitable for inkjet printing, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 11136-11149.
4. I. Fabijanić, D. Matković-Čalogović, V. Pilepić, **I. Ivanišević**, V. Mohaček-Grošev, K. Sanković, New investigation of the guanine trichloro cuprate(II) complex crystal, *J. Mol. Struct.* 1128 (2017) 317-324.

**Sudjelovanje na konferencijama:**

1. **I. Ivanišević**, S. Milardović, Synthesis and characterization of silver-protected copper nanoparticles, *18<sup>th</sup> Ružička Days "Today Science – Tomorrow Industry"*, September 16-18, 2020, Vukovar (Croatia).
2. **I. Ivanišević**, M. Zlatar, P. Kassal, S. Milardović, Influence of inorganic acids during precipitation on stabilization of poly(acrylic acid) coated silver nanoparticles, *71<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, August 31-September 4, 2020, Belgrade (online).
3. **I. Ivanišević**, P. Kassal, A. Milinković, A. Rogina, S. Milardović, Sintering of silver nanoink deposited on flexible substrate by conventional thermal method, *26<sup>th</sup> Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers*, April 9-12, 2019, Šibenik (Croatia).
4. **I. Ivanišević**, V. Rukavina, S. Milardović, Influence of weak organic acids during precipitation on stabilization of silver nanoparticles, *17<sup>th</sup> Ružička Days "Today Science – Tomorrow Industry"*, September 19-21, 2018, Vukovar (Croatia).
5. **I. Ivanišević**, S. Milardović, H. Ivanković, P. Kassal, Electrochemical and spectroscopic characterization of poly(acrylic acid) stabilized silver nanoparticles, *5<sup>th</sup> Electrochemistry day and 8<sup>th</sup> ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry*, May 25<sup>th</sup>, 2018, Zagreb (Croatia).